

參. $\text{Sn}_3(\text{Ga,Sb})_2\text{Se}_6$ 之合成與物性探討

一、摘要：

由 SnSb_2Se_4 系統所延伸的 $\text{Sn}(\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_4$ 系統中，成功地合成了一個新的四元六A族化合物， $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ ，其晶體結構與Parise J. B.於1984年發表的 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ ^[1]結構相同，晶胞常數為斜方晶系 $a = 23.839(8) \text{ \AA}$ ， $b = 36.077(13) \text{ \AA}$ ， $c = 4.1002(14) \text{ \AA}$ ， $V = 3526(2) \text{ \AA}^3$ ， $R_1 / wR_2 = 0.0622 / 0.1180$ ，空間群為 $Pna2_1$ 。本章節除了探討Ga在 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 合成過程中的重要性，及藉由理論模型的計算去討論Ga的摻雜在能帶上的影響之外，亦利用X光吸收光譜EXAFS與Seebeck係數的測量探討Ga是否成功摻雜於 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 的結構中，形成 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的六A族化合物。

二、前言：

關於Sn-Sb-S系統的相平衡與晶體化學上的研究上最大的困難在於Sn與Sb的硫化酸鹽類(sulphosalts)很難得到大小足以用X光單晶繞射儀鑑定其結構的晶體。1984年，Smith在 $\text{SnS-Sb}_2\text{S}_3$ 這一系列的比例調控合成中合成 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ ，並利用高解析度的TEM定義出其結構^[2]；此結構之後由Parise, Smith & Howard^[1]在同年以中子粉末繞射儀重新測量。然而不管是在 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ 或是 SnSb_2X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}$)的研究上，在文獻中顯而易見於此類化合物最大的困難是在結構鑑定上。因此我們試圖由 $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ 的相平衡系統衍生出發，探討在加入微量的主族元素以及鹽類後，對其整個結構的影響，或是對晶體的養成是否所幫助。

在 $\text{Sn}(\text{In,Bi})_2\text{-Se}_4$ 的系統中發現，In與Bi在結構中會相互混合填佔，推測其起因於In與Bi的共價半徑相近之故，且此系統所合成的一系列化合物可用 $\text{Sn}(\text{In}_x\text{Bi}_{2-x})\text{Se}_4$ 來表示^[3]。此外試圖將其中的In與Bi以同族的Ga與Sb取代進行反應，以相同的溫度燒結後得到的產物卻和 $\text{SnIn}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_4$ 具有完全不一樣結

構的新化合物！將新化合物的結構與文獻資料比對之後，發現其與 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ 具有相同的結構。

本章論文主要是在探討在 $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ 相平衡系統中，由 SnSb_2Se_4 所衍生出來的 Sn-Ga-Sb-Se 化合物中微量Ga在結構中的存在與否；更進一步地，試著藉由線性原子球軌道模型（linear muffin tin orbitals, LMTO）^[4]計算能帶結構的變化、電導係數以及Seebeck的測量來瞭解這些化合物個別物性與相關性。

三、實驗步驟與流程：

3-1 化合物之合成

3-1-1 $\text{Sn (Ga,Sb)}_2\text{Se}_4$ 之反應比例

$\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的合成採用置於充滿氫氣、無水的手套箱的元素態錫（Sn, Silver, Alfa Aesar, 99.8%），鎩（Ga, Gallium, Alfa Aesar, 99.99%），銻（Sb, Antimony, Alfa Aesar, 99.5%）與硒（Se, Selenium, Alfa Aesar, 99.999%）粉末當起始物。本實驗之起始反應原為合成 $\text{SnSb}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_4$ 之化合物，依照莫爾數之比例不同(1/1.6/0.4/4)計算每種起始物之重量，混合成總重約 0.5 克的粉末後將其填裝至石英管中（長 10 公分，內徑 9 公釐）。從手套箱傳遞出來後，將管中之氫氣利用真空系統抽走，並用氫氧焰將石英管封住，使其內部真空達 10^{-4} Torr 以下。將封好之石英管置入高溫爐內，以 12 小時升溫至 800°C 並停留 30 小時後，再以 12 小時降至 645°C 後停留 12 小時，最後緩慢地以 12 小時降溫至 600°C 後自然降溫；破真空取出樣品為具有銀灰色金屬光澤之熔融塊狀物，表面以及孔洞附有大量針狀晶體。將 800°C 緩慢降溫至 645°C 的時間拉長為 20 小時，以及再放慢 645°C 降至 600°C 的時間為一天，可得到較大的具銀灰色金屬光澤之針狀晶體。

破真空取出之樣品各別磨成粉末後用X-ray粉末繞射儀測量(Bruker

AXS D8 Advance ; Leipzig, Germany) , 以JCPDS資料庫 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 鑑定比對發現其繞射圖譜與 SnSb_2Se_4 極為相似, 為確定生成物是否為 SnSb_2Se_4 抑或是有微量的Ga摻雜進去, 挑選數個銀灰色針狀晶體以CAD4 X-ray單晶繞射儀亂數偵測 25 個繞射點來計算晶體之晶胞, 經ICSD資料庫和各個記載文獻比對後發現確實為一未知化合物, 且其晶胞與 SnSb_2Se_4 的晶胞相差甚大, 但與ICSD資料資料庫中的 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ 晶胞相近; 由晶體解析結果可得到化學式 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$, 所合成的 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 可以在空氣中穩定的存放兩個禮拜以上。

3-1-2 $\text{Sn}_3(\text{Sb,Ga})_2\text{Se}_6$ 與 $\text{Sn}(\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_4$ 之比例微調反應

以晶體結構解析所得到的化學式 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的元素莫爾比例, 試著以元素態粉末作為起始物合成 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$, 在相同的反應溫度燒結之後, 卻是得到大量的SnSe與少量的針狀晶體。以遵守價電平衡的方式微調其比例, 進行Sn/Ga/Sb/Se莫爾比為 3/0.25/1.75/6 與 2.5/0.5/2/6 的反應, 相同的反應溫度條件下一樣得到大量的SnSe片狀晶體及少量的針狀叢生塊狀物, 顯示以 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的元素莫爾比例進行反應或是微調, 均無法得到同先前實驗結果的暗灰銀色針狀叢生塊狀化合物!

為瞭解Ga在整個反應中所需要的量的程度, Sn/Ga/Sb/Se重新以莫爾數比為 1/0.25/1.75/4, 1/0.4/1.6/4 及 1/0.75/1.25/4 的比例, 以元素態粉末在相同的反應溫度條件下高溫燒結。當反應比例分別為 $\text{SnGa}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_4$ 與 $\text{SnGa}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$ 時, 高溫燒結後均得到暗灰銀色針狀叢生塊狀物; 反應比例為 $\text{SnGa}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_4$ 時, 經由X光粉末繞射儀量測及比對JCPDS資料庫後, 此反應比例經高溫燒結所得的融熔塊狀物為Ga, Ga_2Se_3 與 $\text{Sn}_2\text{Sb}_4\text{Se}_8$ 的混合物。

3-1-3 Sn₃Sb₂Se₆之反應比例

由於所合成的Sn_{3.042}Ga_{0.625}Sb_{1.333}Se₆與ICSD中Sn₃Sb₂Se₆具有相同結構，因此嘗試是否能由元素態粉末合成Sn₃Sb₂Se₆三元相化合物。以莫爾比 3/2/6 的 Sn/Sb/Se 元素態粉末在相同的反應溫度條件高溫燒結，反應結果雖得到熔融塊狀物上有明顯的針狀晶體分佈，但在與同樣以元素態粉末合成的SnSb₂Se₄以及Sn_{3.042}Ga_{0.625}Sb_{1.333}Se₆ X光粉末繞射圖譜的比較上，並無明確的差異存在！

為求進一步精確的判別，分別挑取Sn₃Sb₂Se₆與SnSb₂Se₄生成物中的針狀晶體，試圖以CAD4 X-ray單晶繞射儀隨機偵測繞射點以計算出個別的晶胞，但由於針狀晶體過細(<0.01mm)導致沒有偵測到任何繞射訊號。將Sn₃Sb₂Se₆送至清華貴儀中心CCD X-ray單晶繞射儀，希冀其靈敏度極高之偵測器能收集較多的數據，但仍然沒有偵測到任何的繞射訊號；於是加入 0.2 克NaCl作為助融劑與元素態粉末一同反應，雖然仍得到大量的SnSe，但將其中非常少量的針狀晶體以CAD4 X-ray單晶繞射儀偵測出 25 個繞射訊號並計算晶體之晶胞後，得到晶胞常數為a = 4.09(2) Å，b = 23.82(2) Å，c = 36.02(3) Å，V=3512(2) Å³；顯示Sn₃Sb₂Se₆三元化合物確實可由元素態粉末以 3/2/6 的比例合成，然而以此反應條件進行所得到的產率極低。

3-1-4 Sn (Ga_xSb_{1-x})₂S₄之衍生反應比例

上述的實驗顯示出Ga在整個反應中具有決定Sn_{3.042}Ga_{0.625}Sb_{1.333}Se₆產量的重要性，且整體的實驗反應比例以Sn/Ga,Sb/Se = 1/2/4 時之產量為最高。於是將原始反應中的Se替換為S後，以SnGa_{0.25}Sb_{1.75}S₄，SnGa_{0.4}Sb_{1.6}S₄與SnGa_{0.75}Sb_{1.25}S₄之實驗反應比例進行高溫燒結，反應結果得到銀灰色熔融塊狀物，其中SnGa_{0.4}Sb_{1.6}S₄與SnGa_{0.75}Sb_{1.25}S₄於顯微鏡下可看見明顯的紅色透明晶體；磨成粉末後以X光粉末繞射儀量測，經JCPDS資料庫比對後三者均

為 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ 與 Ga_2Se_3 之混合物。

3-2 晶體結構解析

$\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 在比對各種資料庫確定為未知化合物後，經由CAD4 X-ray單晶繞射儀在不同的 θ 、 φ 、 ω 方向偵測出25個繞射訊號並計算晶體之晶胞($a = 23.82(5) \text{ \AA}$ ， $b = 36.07(6) \text{ \AA}$ ， $c = 4.10(3) \text{ \AA}$ ， $V = 3526.97(1) \text{ \AA}^3$)後進行結構分析。先以CAD4 X-ray單晶繞射儀收集數據，而其數據約化的部分則由電腦內建自行計算，而吸收校正之後之數據處理與結構模型之鑑定，吸收校正用WinGX^[5]軟體，結構模型上的選擇採用SHELXTL^[6]軟體。由於解出之模型的R值為0.1461($R_1/wR_2 = 0.1461/0.4678$)且無法確定Ga是否在某些位置上與Sb或是Sn混合填佔的情形發生，因此挑選一個較好的銀灰色針狀晶體以清華大學貴儀中心CCD X-ray單晶繞射儀收集半個球(1/2 hemisphere)的數據，共收集2070張照片，每張照片時間為60秒。數據分析的方式同上一章節所述，經由SHELXTL軟體所分析得到的 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 結構模型為斜方晶系的晶胞，空間群為 $Pna2_1$ 。詳細的晶體資料、原子於結構中的位置、鍵結長度與非等向性熱參數表如表一至表四所示。

利用Atoms軟體畫出 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 經SHELXTL軟體收集數據所分析出來的模型結構，判斷其各個原子間的鍵結、空間中的排列確實與文獻上 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ 的結構相同。由於Sb與Sn僅一個電子之差以致於無法明確地分辨兩者之間的差別，另外在SHELXTL軟體分析數據的過程中，發現在某些Sn或是Sb的位置均出現有原子未完全填滿的情形，亦即有Ga與之混合填佔的情形發生。考慮混合填佔以及利用已知二元化合物鍵長(SnSe 與 Sb_2Se_3)去分辨結構中Sn與Sb的位置，並考慮非等向性熱參數與價電平衡之後，可得到 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 這樣一個化學式，晶胞常數為 $a = 23.839(8) \text{ \AA}$ ， $b =$

$36.077(13) \text{ \AA}$, $c = 4.1002(14) \text{ \AA}$, $V=3526(2) \text{ \AA}^3$, $R_1 / wR_2/\text{GOF} = 0.0622 / 0.1180/0.989$ 。

3-3 表面元素分析 (EDS)

挑取樣品中銀灰色的針狀結晶，以掃描式電子顯微鏡(Hitachi SEM-S4700)確定樣品的位置以及選取一較光滑無雜質之平面(圖 3-1)，任意選取三個點 (spot) 以及一個面 (area) 利用配備的能量散佈分析儀 (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) (Hitachi H-7500) 來證明其化學組成。以 15kV 的量測電壓對 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的測定結果發現對整個面 (area) 進行偵測的結果發現確實有 Ga 元素的存在，但在作點 (spot) 的偵測分析時，三個點中僅一個點有偵測到 Ga 微量的存在。由於在磨碎生成物的過程中並未發現沒有反應完的 Ga，粉末繞射圖譜也沒有 Ga 金屬相的繞射峰，可是藉由 SEM 的結果我們合理懷疑：(1) 最初反應的 Ga 含量本身並不多，因此某些點沒有 Ga 訊號的產生是正常的，或(2) 少量 Ga 的存在成為雜質幫助 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 的晶體長成較大的單晶。若要進一步確定 Ga 在化合物中真正的情形，尚須送測化學分析影像能譜儀 (ESCA, Electron Spectroscopy for chemical Analysis System) 作更精密的量測。

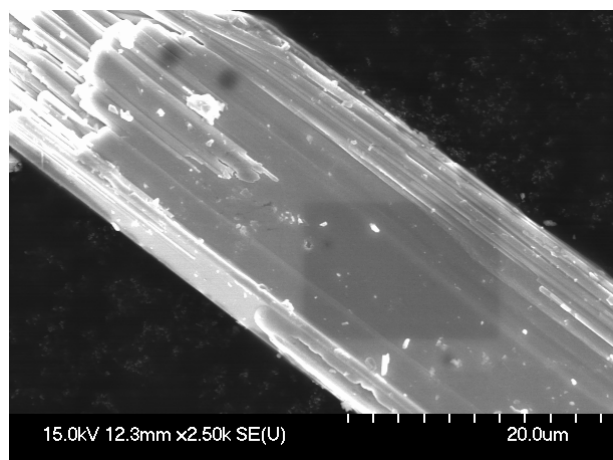


圖 3-1. $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 於 SEM 電子顯微鏡中選取區域以及點進行表面元素分析測定時之照片。

3-4 熱差質差分析 (TGDTA)

從熱差分析 (DTA) 的圖形 (圖 3-2) 我們可以看到 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 在 680°C 有能量變化產生，而比對質差分析圖 (TGA) (圖 3-3) 後發現在 680°C 左右亦有重量損失，推測在生成物中尚有少量未反應完的 Se 存在 (Se 沸點： 680°C)；利用沸點的差異，可將之前反應所得的產物重新置入石英管中後以管狀爐進行分離純化，但產物經由管狀爐反應後，管底 (最高溫處) 為大量的 Ga_2Se_3 而管頂 (接近室溫處) 則為幾乎不具結晶性的銀色塊狀物。

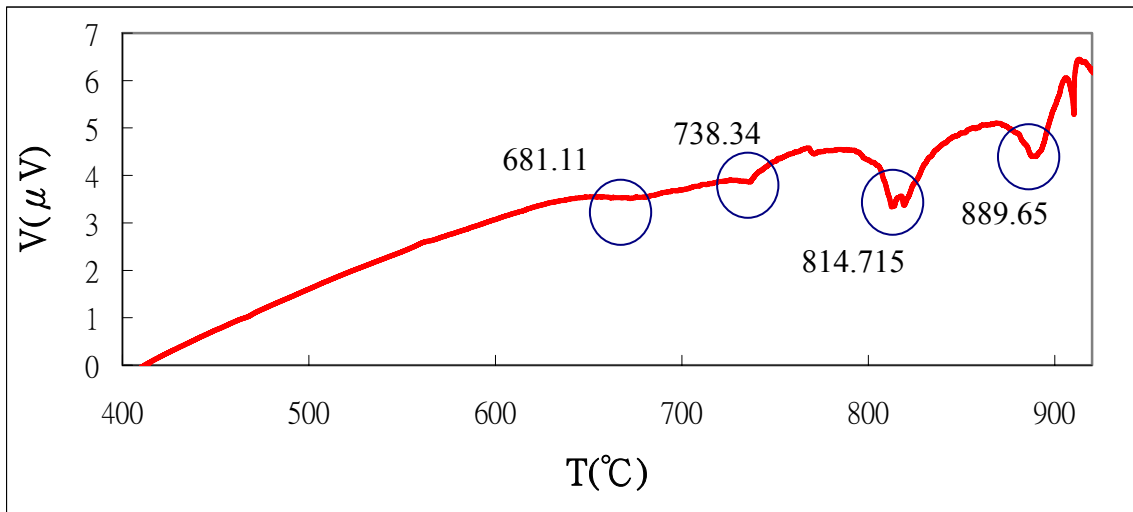


圖 3-2. $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 之 DTA 圖形。

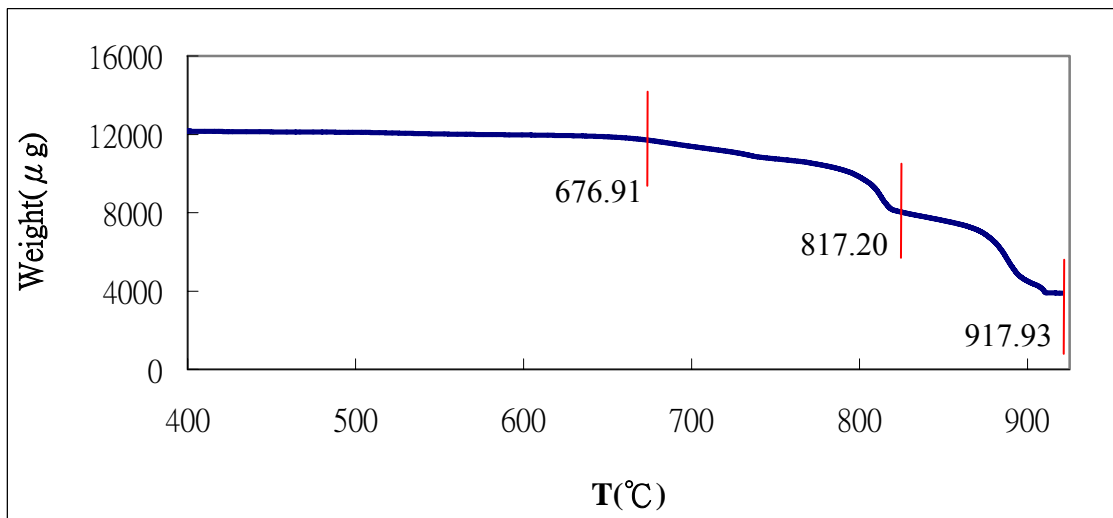


圖 3-3. $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 之 TGA 圖形

3-5 X 光吸收光譜 (EXAFS)

X 光吸收光譜的研究主要包括 X 光近緣結構(X-ray Absorption Near-Edge Structure, 簡稱為 XANES)及延伸 X 光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure, 簡稱為 EXAFS)。當材料所吸收的 X 光能量逐漸增強至材料中所含原子之吸收限 (Absorption Edge), 原子的內層電子開始吸收 X 光的光子, 躍遷至外層之空軌域, 造成吸收係數激增, 即形成所謂的 X 光近緣結構 (XANES); 當 X 光的能量繼續提高, 內層電子終於躍遷至連續層, 形成光電子。而離開原來之吸收原子, 若吸收原子的緊鄰另有原子存在, 則射出之光電子與之作用而折返, 因此出射的光電子與折返的光電子間即產生干擾現象 (Interference), 吸收係數的大小隨相差的改變而逐漸呈現週期性變化, 即為延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS)。因此 XANES 可以用來檢測材料中特定原子之電子組態, 而 EXAFS 可被用來測定原子之區域結構(Local Structure), 得知原子與其鄰近原子間之距離、種類及數目等。

在此借用國家同步輻射中心 17C1 之光束線作 EXAFS 檢測 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 中 Ga 的電子組態。實驗方式為先以純的金屬態 Ga 盡可能地均勻平鋪在膠帶上作 standard 後, 再將針狀叢生的小顆粒塊狀 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 盡量緊密黏附於膠帶上進行吸收光譜的測量。實驗數據的處理採用 AUTOBK^[7-9], ATOMS^[13], FEFF^[10-11] 與 FEFFIT^[7,12] 軟體, 詳細的數據分析由台大王瑜實驗室許益瑞學長協助處理與探討。

3-6 能帶結構計算

為了探討在 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 結構中 Ga 摻雜之後對其整體能帶結構的影響, 於 Linux 作業平台 (Suse) 上藉由線性原子球軌道模型 (linear muffin tin orbitals, LMTO) 的模擬計算, 可分別得到此化合物中 (1)Ga 與 Sb 混合填

佔、(2) Ga與Sn混合填佔，以及(3)Ga沒有摻雜進去時的理論能帶架構。其中關於Ga與Sb混合填佔的部分是假設Ga填佔Sb的位置，而被佔據位置的Sb則去佔據其他Sn的位置，亦即在(1)和(2)兩種情況下均是保持整體Sb的莫爾數不變去做能帶結構的理論模擬計算。根據(1)~(3)種模型的大小和對稱，其中模型(1)與(2)均為 $6 \times 6 \times 10$ 獨特k points在first Brillouin zone中有多於一百點以上 (i.e., 160 of 360 k points)；而模型(3)為 $8 \times 8 \times 12$ 獨特k points在first Brillouin zone中有多於兩百多點以上 (i.e., 300 of 768 k points)

四、結果與討論：

4-1 晶體結構

$\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的晶體結構空間群與 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 同為 $Pna2_1$ 。在 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 的結構是由Parise JB (1984) 以高解析度中子粉末繞射去解析其結構。文獻中，Sn與Sb所有的位置均以Sn:Sb=3:2的比例混合填佔。如圖 3-4 所示，實驗合成的 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 晶體結構是以菱形區塊狀交錯排列而成，每一個菱形區塊又分別由三條 $\text{NaCl}^{(100)}$ -type的長鍊沿著c軸延伸成帶狀所組成。

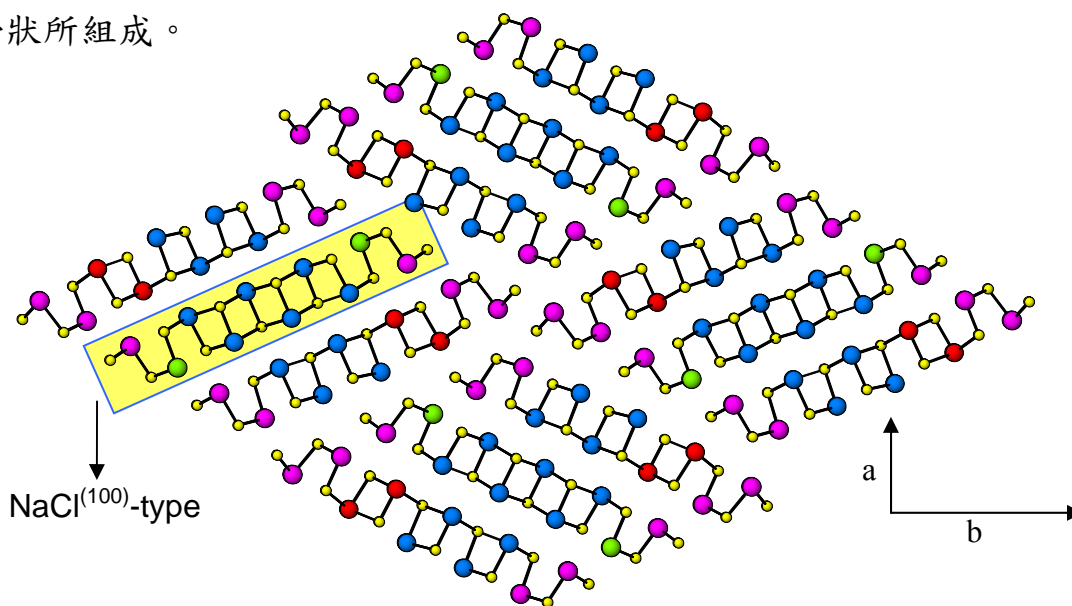


圖 3-4. $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的晶體結構

圖 3-4 中紅色為Sn原子，粉紅色為Sb原子，黃色為Se原子，綠色為Ga

與Sb混合填佔的位置而藍色則是由Ga與Sn混合填佔的位置。如同先前於SHELXTL軟體分析數據時所述，結構中的Sn與Sb原子無法單純地藉由CCD X-ray單晶繞射儀所得到的繞射數據去分辨，因此利用已知的二元化合物SnSe與Sb₂Se₃中Sn-Se與Sb-Se的平均鍵長，與以Atoms軟體畫出的Sn_{3.042}Ga_{0.625}Sb_{1.333}Se₆經SHELXTL收集數據所分析出來的模型結構中的Sn-Se與Sb-Se鍵長去做比較，如表 3-1 所示：

表 3- 1. Sn_{3.042}Ga_{0.625}Sb_{1.333}Se₆陽離子原子之鍵長判斷

原先位置原子	與周圍 Se 之平均鍵長(Å)
M1	2.667
M2	2.670
M3	2.703
M4	2.731
M5	2.769
M6	2.786
M7	2.836
M8	2.873
M9	2.873
M10	2.877
M11	2.881
M12	2.899
M13	2.907
M14	2.913
M15	2.954

Sb-Se(Sb₂Se₃)中 Sb-Se 平均鍵長：2.687 Å

Sn-Se(SnSe) 中 Sn-Se 平均鍵長：2.855 Å

經由鍵長的分析之後，可確定結構中的Sb(M1-M6)與Sn(M7-M15)大致的位置，此時再由SHELX軟體去分析每個位置的電子密度是否合理；結果發現在部分的位置其電子密度偏小，表示這些位置有Ga與之混合填佔的情形，將此列入計算的條件後再次精算，可得到Ga在這些位置中的填佔率如下表所示。在Sn7，Sn9，Sn10 與Sn12 的位置中，Ga的填佔率最高可達 0.322，