

亦即雖然反應中的Ga量並不多，但確實有摻雜入 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的結構當中。

位置	原始原子填佔率	Ga 填佔率
<b>Sb2</b>	0.888	0.112
<b>Sn7</b>	0.719	0.281
<b>Sn8</b>	0.844	0.156
<b>Sn9</b>	0.719	0.281
<b>Sn10</b>	0.775	0.225
<b>Sn12</b>	0.678	0.322
<b>Sn14</b>	0.882	0.118
<b>Sn15</b>	0.916	0.084

$\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的結構中Sb與Sn均位在distorted octahedral site，並與周圍的Se原子形成變形的八面體，鍵長分別為 $D_{\text{Sb-Se}} = 2.72(4) \text{ \AA}$ ，與 $D_{\text{Sn-Se}} = 2.89(3) \text{ \AA}$ 。圖 3-5 中標出個別的多面體群 $\text{SbSe}_5$ 與 $\text{SnSe}_5$ 。

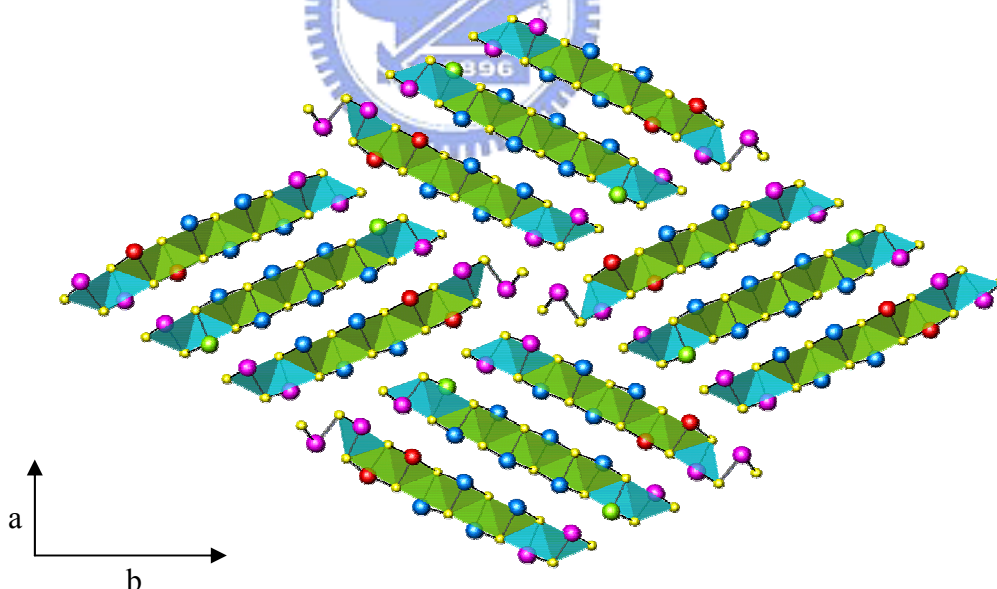


圖 3-5. 由 $\text{SnSe}_5$ 與 $\text{SbSe}_5$ 多面體群組成的 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$

$\text{SbSe}_5$ 與 $\text{SnSe}_5$ 多面體群以共用邊的方式串連成一波浪形的鍊狀，並沿著c軸延伸成帶狀的結構；明顯的看出 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的結構中Sb均分佈

在菱形區塊的最外圍，Sn則是構成菱形區塊的主要中心部分，而Ga如上表所示幾乎都是與Sn發生混合填佔的情形，因此在圖 3-5 當中Ga的分佈幾乎在菱形區塊中波浪鍊狀結構的中間。

## 4-2 晶體結構解析數據

以CCD X-ray單晶繞射儀收集數據，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 $Pna2_1$ ；同時利用已知二元化合物鍵長分辨結構中Sn與Sb的位置，解決Sb與Sn僅一個電子之差以致於無法明確地分辨兩者的問題。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 3-2 至 3-5 所示。



表 3- 2.  $\text{Sn}_{36.5}\text{Ga}_{7.5}\text{Sb}_{16}\text{Se}_{72}$  晶體數據資料

Empirical formula	$\text{Sn}_{36.5}\text{Ga}_{7.5}\text{Sb}_{16}\text{Se}_{72}$
Formula weight	657.22
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group , Z	$Pna2_1$ , 1
$a$ [Å]	23.839(8)
$b$ [Å]	36.077(13)
$c$ [Å]	4.1002(14)
Volume	3526(2) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	5.883 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	4480
Absorption coefficient	25.310 mm <sup>-1</sup>
Crystal size	0.4 x 0.05 x 0.033 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.02 to 28.29°
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 23, -34 ≤ k ≤ 48, -5 ≤ l ≤ 5
Independent reflections	8069 [R(int) = 0.1334]
Completeness to theta = 28.32°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8069 / 1 / 307
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.989
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0622, wR <sub>2</sub> = 0.1180
Largest diff. peak and hole	4.286 and -2.330 e.Å <sup>-3</sup>

$$R_1 = \frac{\sum || F_0 | - | F_c ||}{\sum | F_0 |} \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

表 3- 3. Positional Parameters and Equivalent Displacement Parameters

	x	y	z	U(eq)	Occp.
<b>M1A</b>	0.3099(1)	0.1754(1)	0.2370(20)	15(1)	0.888(15) ( <b>Sb2</b> )
<b>M1B</b>	0.3099(1)	0.1754(1)	0.2370(20)	15(1)	0.112(15) ( <b>Ga2</b> )
<b>M2A</b>	0.3887(1)	0.0664(1)	0.2260(20)	13(1)	0.719(14) ( <b>Sn7</b> )
<b>M2B</b>	0.3887(1)	0.0664(1)	0.2260(20)	13(1)	0.281(14) ( <b>Ga7</b> )
<b>M3A</b>	0.4600(1)	0.1558(1)	0.7330(20)	14(1)	0.844(15) ( <b>Sn8</b> )
<b>M3B</b>	0.4600(1)	0.1558(1)	0.7330(20)	14(1)	0.156(15) ( <b>Ga8</b> )
<b>M4A</b>	0.2609(1)	0.3906(1)	0.2310(20)	15(1)	0.719(15) ( <b>Sn9</b> )
<b>M4B</b>	0.2609(1)	0.3906(1)	0.2310(20)	15(1)	0.281(15) ( <b>Ga9</b> )
<b>M5A</b>	0.1092(1)	0.3653(1)	0.7320(20)	20(1)	0.775(15) ( <b>Sn10</b> )
<b>M5B</b>	0.1092(1)	0.3653(1)	0.7320(20)	20(1)	0.225(15) ( <b>Ga10</b> )
<b>M6A</b>	0.0373(1)	0.4558(1)	0.7310(20)	14(1)	0.678(12) ( <b>Sn12</b> )
<b>M6B</b>	0.0373(1)	0.4558(1)	0.7310(20)	14(1)	0.322(12) ( <b>Ga12</b> )
<b>M7A</b>	0.1848(1)	0.4769(1)	0.7380(20)	19(1)	0.882(14) ( <b>Sn14</b> )
<b>M7B</b>	0.1848(1)	0.4769(1)	0.7380(20)	19(1)	0.118(14) ( <b>Ga14</b> )
<b>M8A</b>	0.1903(1)	0.2787(1)	0.2320(20)	26(1)	0.916(17) ( <b>Sn15</b> )
<b>M8B</b>	0.1903(1)	0.2787(1)	0.2320(20)	26(1)	0.084(17) ( <b>Ga15</b> )
<b>Sb(1)</b>	0.3693(1)	0.2668(1)	0.7374(16)	12(1)	1
<b>Sb(3)</b>	0.2373(1)	0.0927(1)	0.2409(17)	13(1)	1
<b>Sb(4)</b>	0.1663(1)	0.0026(1)	0.7320(20)	22(1)	1
<b>Sb(5)</b>	0.4408(1)	0.3529(1)	0.7337(18)	14(1)	1
<b>Sb(6)</b>	0.4974(1)	0.4460(1)	0.2326(18)	17(1)	1
<b>Sn(11)</b>	0.0327(1)	0.2554(1)	0.7340(20)	23(1)	1
<b>Sn(13)</b>	0.0958(1)	0.1649(1)	0.2350(20)	18(1)	1
<b>Se(16)</b>	0.1301(1)	0.2236(1)	0.7420(30)	11(1)	1
<b>Se(17)</b>	0.2096(1)	0.3342(1)	0.7310(30)	13(1)	1
<b>Se(18)</b>	0.795(1)	0.3078(1)	0.2470(30)	12(1)	1
<b>Se(19)</b>	0.3616(1)	0.1197(1)	0.7360(30)	10(1)	1
<b>Se(20)</b>	0.4918(1)	0.0952(1)	0.2410(30)	11(1)	1
<b>Se(21)</b>	0.3273(1)	0.3063(1)	0.2380(30)	11(1)	1
<b>Se(22)</b>	0.2795(1)	0.2248(1)	0.7370(20)	10(1)	1
<b>Se(23)</b>	0.2002(1)	0.1347(1)	0.7420(30)	13(1)	1
<b>Se(24)</b>	0.1526(1)	0.4163(1)	0.2420(20)	12(1)	1
<b>Se(25)</b>	0.4350(1)	0.0127(1)	0.7370(30)	11(1)	1
<b>Se(26)</b>	0.2743(1)	0.0257(1)	0.7440(30)	10(1)	1
<b>Se(27)</b>	0.4145(1)	0.2031(1)	0.2400(30)	9(1)	1
<b>Se(28)</b>	0.4061(1)	0.3982(1)	0.2360(30)	9(1)	1

<b>Se(29)</b>	0.4966(1)	0.2955(1)	0.2370(30)	9(1)	1
<b>Se(30)</b>	0.1443(1)	0.0545(1)	0.2340(20)	10(1)	1
<b>Se(31)</b>	0.2852(1)	0.4443(1)	0.7410(20)	11(1)	1
<b>Se(32)</b>	0.0415(1)	0.1187(1)	0.7410(20)	9(1)	1
<b>Se(33)</b>	0.4409(1)	0.4778(1)	0.7400(30)	11(1)	1

---

$U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.



表 3- 4.  $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$  中各個鍵結長度(Å)

Sb(1)-Se(22)	2.622(2)	Sn(9)-Se(31)	2.852(10)
Sb(1)-Se(21)	2.689(10) ×2	Sn(9)-Se(31)	2.906(9) ×2
Sb(1)-Se(21)	2.691(9)	Sn(10)-Se(17)	2.646(3)
Sb(2)-Se(27)	2.684(2)	Sn(10)-Se(24)	2.919(10)
Sb(2)-Se(22)	2.809(10) ×2	Sn(10)-Se(18)	2.961(10)
Sb(2)-Se(22)	2.812(9)	Sn(10)-Se(24)	2.966(10) ×2
Sb(3)-Se(30)	2.610(2)	Sn(10)-Se(18)	3.042(10) ×2
Sb(3)-Se(23)	2.696(11) ×2	Sn(11)-Se(16)	2.590(3)
Sb(3)-Se(23)	2.702(10)	Sn(11)-Se(29)	2.875(10) ×2
Sb(4)-Se(26)	2.706(3)	Sn(11)-Se(29)	2.890(10)
Sb(4)-Se(30)	2.821(10) ×2	Sn(11)-Se(18)	2.965(9) ×2
Sb(4)-Se(30)	2.832(9)	Sn(11)-Se(18)	3.045(10)
Sb(5)-Se(32)	2.610(2)	Sn(12)-Se(25)	2.692(3)
Sb(5)-Se(28)	2.739(10)	Sn(12)-Se(20)	2.932(10)
Sb(5)-Se(28)	2.758(10) ×2	Sn(12)-Se(25)	2.960(10) ×2
Sb(6)-Se(33)	2.687(10) ×2	Sn(12)-Se(20)	2.989(10) ×2
Sb(6)-Se(33)	2.730(10)	Sn(12)-Se(25)	2.992(10) ×2
Sb(6)-Se(28)	2.778(3)	Sn(13)-Se(29)	2.764(3)
Sn(7)-Se(20)	2.669(3)	Sn(13)-Se(32)	2.926(9)
Sn(7)-Se(19)	2.859(10) ×2	Sn(13)-Se(32)	2.958(9) ×2
Sn(7)-Se(19)	2.912(10)	Sn(13)-Se(16)	3.043(9)
Sn(7)-Se(25)	2.999(10) ×2	Sn(14)-Se(31)	2.667(3)
Sn(7)-Se(25)	3.055(10)	Sn(14)-Se(26)	2.853(10)
Sn(8)-Se(19)	2.683(3)	Sn(14)-Se(26)	2.891(10) ×2
Sn(8)-Se(27)	2.857(10)	Sn(15)-Se(18)	2.843(3)
Sn(8)-Se(27)	2.901(10) ×2	Sn(15)-Se(17)	2.895(10)
Sn(8)-Se(20)	3.069(9)	Sn(15)-Se(17)	2.908(10) ×2
Sn(9)-Se(24)	2.745(3)		

表 3- 5.  $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$  非等向性熱參數值 ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>M1A</b>	16(1)	10(1)	19(1)	-5(3)	-3(3)	1(1)
<b>M1B</b>	16(1)	10(1)	19(1)	-5(3)	-3(3)	1(1)
<b>M2A</b>	14(1)	11(1)	12(1)	0(3)	5(3)	1(1)
<b>M2B</b>	14(1)	11(1)	12(1)	0(3)	5(3)	1(1)
<b>M3A</b>	12(1)	15(1)	14(1)	2(4)	-1(3)	4(1)

<b>M3B</b>	12(1)	15(1)	14(1)	2(4)	-1(3)	4(1)
<b>M4A</b>	16(1)	18(1)	12(1)	0(3)	6(3)	1(1)
<b>M4B</b>	16(1)	18(1)	12(1)	0(3)	6(3)	1(1)
<b>M5A</b>	17(1)	24(1)	17(1)	1(4)	-1(4)	4(1)
<b>M5B</b>	17(1)	24(1)	17(1)	1(4)	-1(4)	4(1)
<b>M6A</b>	12(1)	15(1)	14(1)	1(4)	-2(3)	2(1)
<b>M6B</b>	12(1)	15(1)	14(1)	1(4)	-2(3)	2(1)
<b>M7A</b>	15(1)	23(1)	18(1)	2(4)	2(3)	1(1)
<b>M7B</b>	15(1)	23(1)	18(1)	2(4)	2(3)	1(1)
<b>M8A</b>	44(1)	22(1)	12(1)	4(4)	5(4)	12(1)
<b>M8B</b>	44(1)	22(1)	12(1)	4(4)	5(4)	12(1)
<b>Sb(1)</b>	16(1)	11(1)	10(1)	-11(3)	2(3)	-1(1)
<b>Sb(3)</b>	17(1)	11(1)	12(1)	11(3)	5(2)	0(1)
<b>Sb(4)</b>	20(1)	27(1)	20(1)	-2(4)	-8(3)	-2(1)
<b>Sb(5)</b>	17(1)	13(1)	14(1)	0(3)	3(3)	2(1)
<b>Sb(6)</b>	21(1)	21(1)	9(1)	1(3)	3(3)	-5(1)
<b>Sn(11)</b>	25(1)	25(1)	20(1)	0(4)	3(4)	10(1)
<b>Sn(13)</b>	20(1)	18(1)	17(1)	6(3)	2(3)	0(1)
<b>Se(16)</b>	13(1)	9(1)	12(1)	-6(4)	-7(4)	1(1)
<b>Se(17)</b>	17(1)	12(1)	10(1)	7(4)	2(4)	-1(1)
<b>Se(18)</b>	14(1)	13(1)	9(2)	-2(4)	-4(3)	1(1)
<b>Se(19)</b>	11(1)	7(1)	11(1)	-4(4)	1(4)	0(1)
<b>Se(20)</b>	11(1)	11(1)	11(1)	-9(4)	0(4)	0(1)
<b>Se(21)</b>	13(1)	6(1)	13(1)	-5(4)	-6(4)	0(1)
<b>Se(22)</b>	10(1)	8(1)	10(1)	-5(4)	-9(3)	2(1)
<b>Se(23)</b>	13(1)	10(1)	16(2)	9(4)	5(4)	-2(1)
<b>Se(24)</b>	13(1)	11(1)	11(1)	10(4)	-8(3)	1(1)
<b>Se(25)</b>	12(1)	10(1)	11(1)	6(4)	-4(4)	0(1)
<b>Se(26)</b>	12(1)	10(1)	9(1)	1(4)	-3(3)	1(1)
<b>Se(27)</b>	11(1)	8(1)	9(1)	-5(4)	-6(4)	1(1)
<b>Se(28)</b>	13(1)	4(1)	10(1)	-3(4)	-1(4)	-1(1)
<b>Se(29)</b>	10(1)	8(1)	8(1)	5(4)	-3(4)	-1(1)
<b>Se(30)</b>	10(1)	9(1)	12(1)	9(4)	2(4)	1(1)
<b>Se(31)</b>	11(1)	9(1)	11(1)	10(4)	0(4)	-1(1)
<b>Se(32)</b>	9(1)	8(1)	9(1)	7(4)	-1(4)	0(1)
<b>Se(33)</b>	11(1)	9(1)	13(1)	8(4)	-6(4)	-1(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

### 4-3 X 光吸收光譜 (EXAFS)

雖在SHLEXTL軟體分析CCD X光繞射儀所收集的數據過程中，可以判定某些Sb以及Sn的位置會與Ga產生混合填佔的情形，EDS元素分析也顯示出晶體上確實有微量的Ga存在，但仍須更有力的證據來證明實驗過程中所加入的少量Ga確實有摻雜入化合物的結構當中！因此利用X光吸收光譜研究中的延伸X光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure，簡稱為EXAFS)來測定Ga原子在樣品中與周圍原子的距離與配位環境；圖 3-6 為經傅氏轉換後的延伸X光吸收精細結構光譜圖，紅線為元素態Ga所做的標準品EXAFS圖譜，黑線為 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 中Ga的EXAFS圖譜。

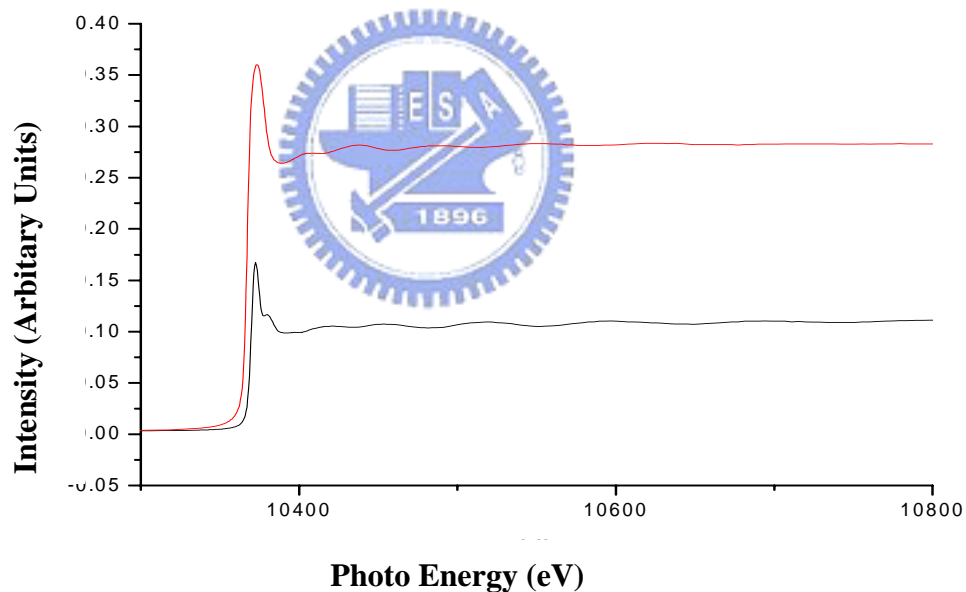


圖 3- 6. Ga標準品與 $\text{Sn}_{36.5}\text{Ga}_{7.5}\text{Sb}_{16}\text{Se}_{72}$ 的EXAFS吸收光譜。

將圖 3-6 中 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的實驗數據利用AUTOBK軟體扣除背景值與獲得歸一化(normalized)的 $\chi(k)$ 函數，之後進行曲線配適(curve fitting)以便從 $\chi(k)$ 萃取出所要的結構參數如與中心吸收原子之原子間距離與配位數。以ATOMS所建立的配適理論模型採用 $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 作為理論模型（詳細流程可見參考文獻 14-15）。



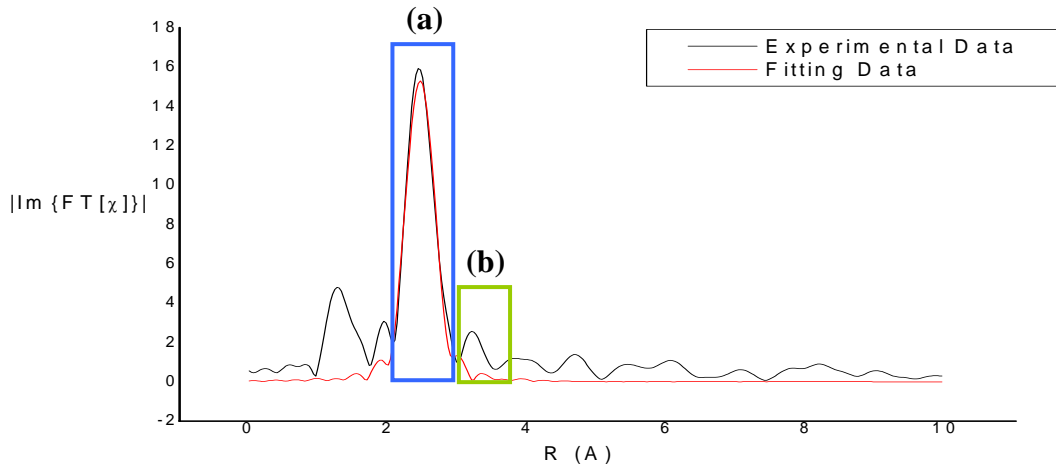


圖 3-7.  $\chi_{\text{data}}(R)$  在 R 空間之振幅配適結果。

在  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  的配適模型中，Ga 與周圍 Se 的鍵長在 2.6 ~ 2.8 Å，其配位環境為四配位；而在圖 3-7 可明顯看到實驗訊號與  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  理論配適模型訊號幾乎完全重疊（如畫框(a)所示），亦即在實驗樣品中 Ga 的環境與  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  相同為四配位環境，且鍵長在 2.6 ~ 2.8 Å 之間。雖然在 3.2 Å 的部分有一個實驗訊號（如畫框(b)所示）存在，然而由於訊號太弱不足以採信，因此無法證明在 Ga 與 Se 的更外層是否有其他陽離子的存在，即在現有的實驗數據中無法證明 Ga 是否成功摻雜入結構當中。

#### 4-4 電子結構（Electronic Structure）與導電度的量測

針對  $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$  結構中 Ga 摻雜之後對其整體能帶結構的影響，以  $\text{Sn}_3\text{Ga}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Se}_6$  ( $x=0.33$ ) 的化學式模擬三種情況(1) Ga 與 Sb 混合填佔 (Ga 填入 Sb2 的位置)、(2) Ga 與 Sn 混合填佔 (Ga 填入 Sn9 的位置)，以及(3) Ga 沒有摻雜進去時進行 LMTO 的模擬計算。在 4-1 的討論中可以知道 Ga 與 Sn 原子有發生混合填佔的位置多達 7 個，由於在 LMTO 的理論計算模型中無法模擬每個混合填佔位置中不同原子的電子密度，因此這部分的計算是將 Ga 視為完全佔據某個位置但維持整個化學式不變（即  $\text{Sn}_3\text{Ga}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Se}_6$ ， $x=0.33$ ）的情況下進行能帶結構的計算；詳細的比較上應該要 7 個位置均個別模擬

Ga填佔後的能帶結構情形，但因模型過於龐大導致所需要的計算時間相當長，所以在(2)的情況中僅取其中一個位置作理論計算的比較參考。

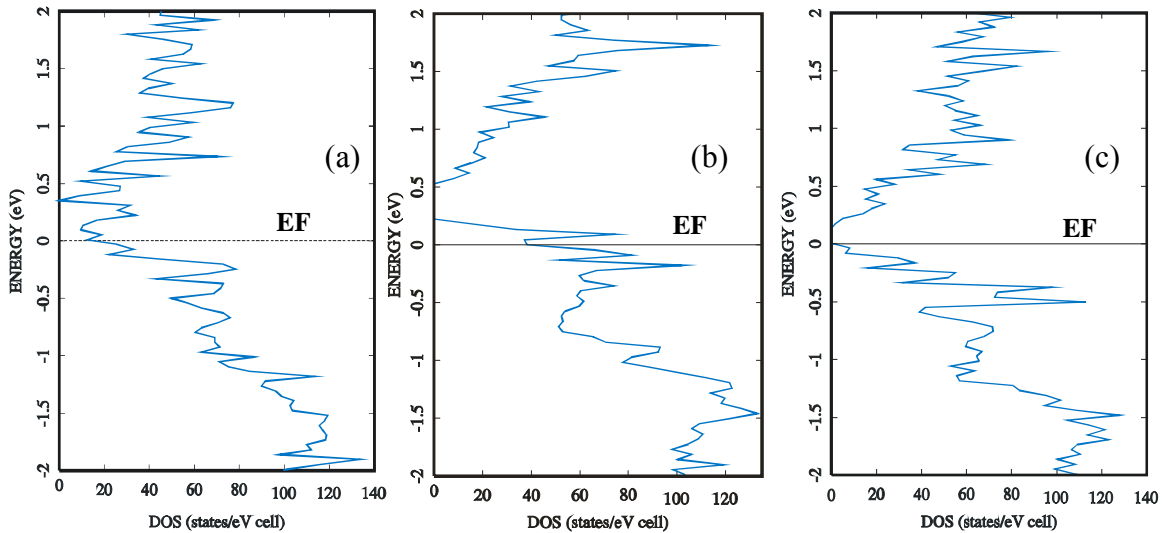


圖 3-8. (a)Sb/Ga 混合填佔、(b) Sn/Ga 混合填佔，(c)Ga 沒有摻雜之 DOS 圖形。

圖 3-8 為上述三種模擬 Ga 在  $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$  結構中摻雜情形所得到的能階密度圖。同為  $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$  結構的能帶結構計算，理論上圖 3-8(a)所模擬的情況(1)應該也要和圖 3-8(b)與圖 3-8(c)一樣有能隙 (band gap) 的存在；會導致圖 3-7(a)這樣的結果主因於先前假設在整個 Ga 填佔 Sb 位置的模型中，被佔據位置的 Sb 會去佔據其他 Sn 的位置，而在選擇被 Sb 佔據的 Sn 位置成了影響整個能帶結構模型與能階密度的關鍵。在情況(1)的理論計算模型中是將 Sb 填入到 Sn9 的位置，主要是 Sn9-Se 鍵長 (2.836Å) 與 Sb2-Se (2.769Å) 鍵長相差最少，所以作此選擇；由此結果也無法將圖 3-8(a) 與其另外兩種情況作比較。

當 Ga 與結構中的 Sb 或是 Sn 發生原子混合填佔，其能階密度圖應均如圖 3-8(b)所示為一 p-type 的半導體能階密度圖，會出現圖 3-8(a)的導體能階密度圖，顯示當初 Ga 填佔 Sb2 位置(如圖 3-9(a)所示)的假設是不合理的！因此利用高速電腦中心所提供的硬體資源，進行(4) Ga 填佔 Sb2 位置(如圖 3-9(a)所示)與(5) Ga 填佔 Sb5 位置(如圖 3-9(a)所示)的 LMTO 運算，其個別

的能階密度圖如圖 3-9(b)所示。

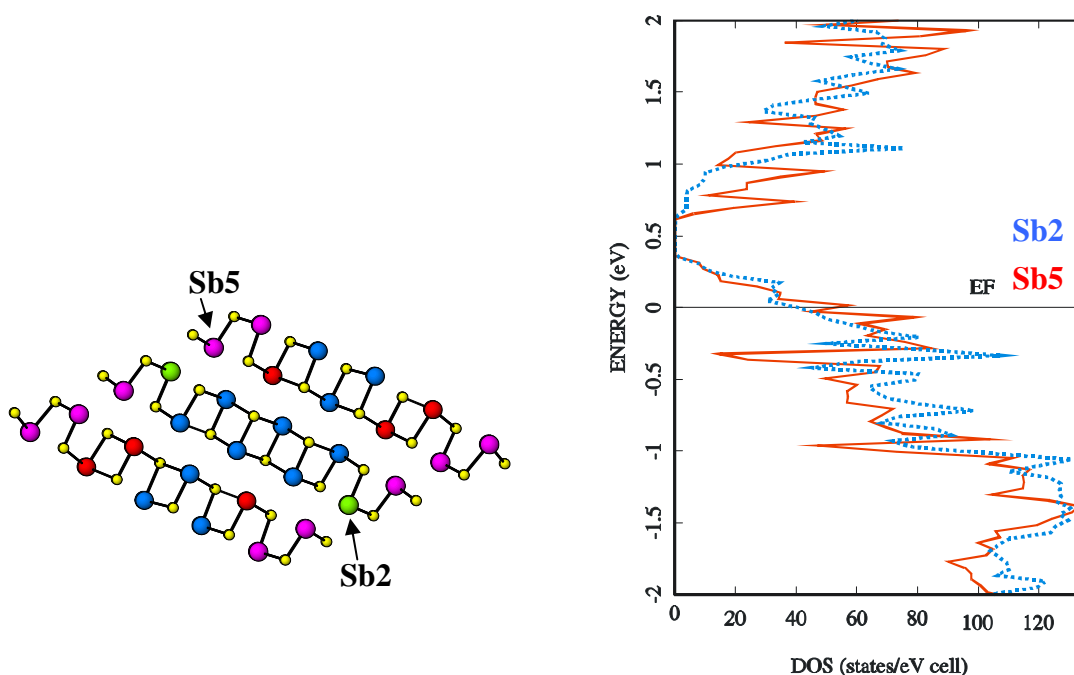


圖 3-9. (a)Sb2 與 Sb5 在結構中的位置；(b)Sb2 與 Sb5 之 DOS 圖。

由圖 3-9(b)的能階密度圖可以明顯看出，當Ga選擇填入SbX或SbX的位置時，其理論計算結果顯示出與圖 3-8(b)相同，均為一p-type的半導體能階密度圖，與當初所假設的結果相符！此結果也顯示當Ga摻雜入 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 的結構形成 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 時，Ga原子對Sb原子的混合填佔是具有選擇性的，而非隨機性的混合佔據；相同的情形相信也會發生在Ga對Sn的混合填佔上。

因此，由圖 3-8(b)(c)與圖 3-9(b)四種模型的計算結果可以大致地推論：當Ga摻雜入此化合物結構當中時，無論是與Sn或是Sb產生混合填佔，都應具有半導體的特性。為了探討 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 是否確實具有半導體的性質，我們先將融熔塊狀的產物以研鉢磨碎成細粉狀後，壓成 $5*1*1$  mm的長柱形塊材，並將塊材重新以石英管封好後用高溫爐進行 $400^\circ\text{C}$ ，12小時退火；退火後得到的塊材先以三用電表量測，得到電阻值約 $30\text{k}\Omega$ ，於是以導電度計進行更精密的測量。

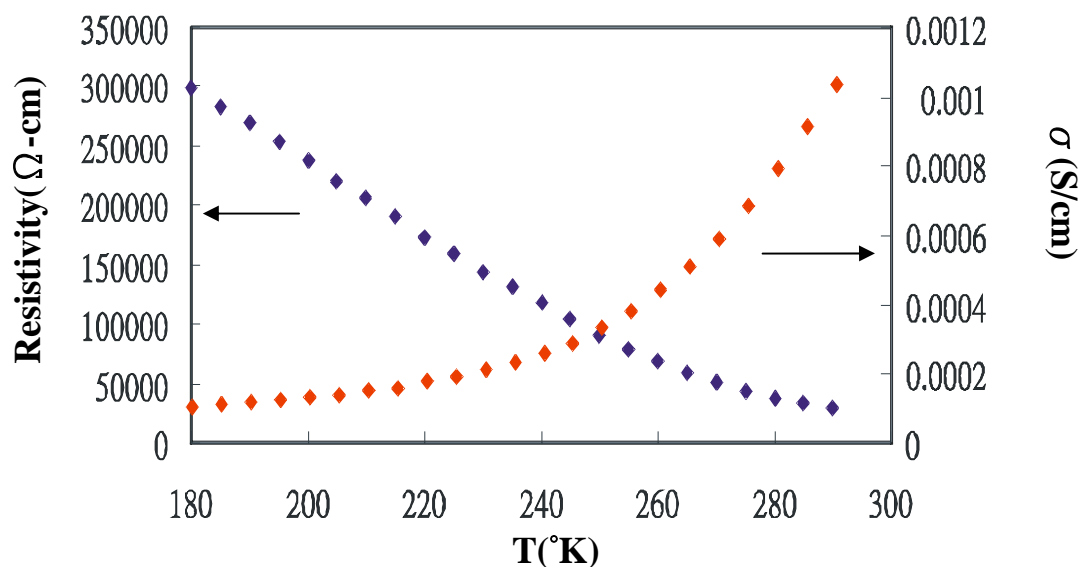


圖 3-10.  $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$  電阻( $\Omega$ )與導電度( $\sigma$ )對溫度的趨勢圖。

圖3-10為由180k到300k之間自然升溫的情況下，輸入電流為 $10^{-6}$ 安培時，將所量測到的電壓值轉換為電阻值對溫度（T）所做的趨勢圖（藍線），以及導電度對溫度的趨勢圖（紅線）。當溫度由180K開始自然升溫時，可以看到 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 其電阻值有由大變小的趨勢，且導電度也隨著溫度的上升而遞增，由此可看出 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的確為半導體。

#### 4-5 Seebeck 係數量測

由圖 3-7 與圖 3-8 的電子密度能階圖，可以看出不論是Sn或是Sb被Ga所與之混合填佔，都會因為Ga原子的價殼層電子數( $3e^-$ )比Sn( $4e^-$ )與Sb( $5e^-$ )原子來的少，而使合成的 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 傾向於為一p-type的半導體。將測量過導電度的同一個塊材進行Seebeck係數的測量，由 308K ~ 600K，以每 4K為一單位量測其Seebeck係數值。

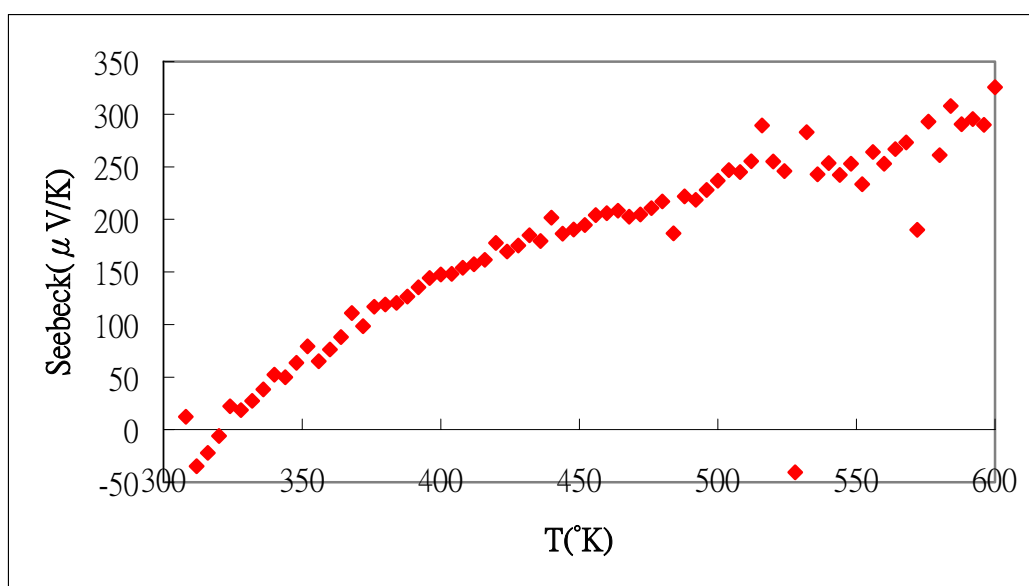


圖 3- 11.  $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 之Seebeck係數對溫度趨勢圖

$\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 之Seebeck值於 600K時最大可達約  $325 \mu\text{V/K}$ ，為一p-type的半導體，間接證明了Ga的確成功地摻雜入 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 的結構中與Sn及Sb原子產生混合填佔，並形成化合物 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 。

由熱差質差分析圖的結果可看出 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 在高於 923K以上的溫度容易裂解，又Seebeck係數的量測是在高真空的狀況下測量，因此為避免 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 塊材於測量的過程中裂解，在此僅作 300-600K的量測。


## 五、結論：

本章主要是在探討在 $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ 系統中，由 $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$ 所延伸出來的 $\text{Sn-Ga-Sb-Se}$ 化合物中微量Ga在結構中的存在與否以及反應過程中Ga對 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 生成產量的影響。

實驗過程中， $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 已經證明可由加入助融劑NaCl的元素態粉末，以莫爾數比 $\text{Sn/Sb/Se} = 3/2/6$ 的比例來合成。同時藉由SHELXTL軟體對CCD X-ray單晶繞射儀數據的分析與X光吸收光譜的EXAFS量測，推測Ga可能有摻雜入 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 結構中的部分位置。

由LMTO計算能帶結構變化的結果可以看出：當Ga摻雜入 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 的結構中並形成 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的六A族化合物時，由於其電子密度較低，對整個能帶結構中能隙大小的變化一定具有相當的影響力。電導係數的量測證明了 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 為半導體材料，而Seebeck係數的測量結果顯示其為p-type的半導體。對於Ga是否成功摻雜的探討，在EXAFS的數據分析上，尚須Sb，Sn與Se的量測數據以作更完善的模擬與分析，Seebeck係數的測量也需要 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 的量測數據方能作更完善的探討。然而，無論Ga的摻雜與否，在整個合成反應中Ga元素的存在是構成品體長成與產率的重要關鍵。

## 六、參考文獻：

- 
- [1] Parise, J. B., Smith, P. P. K.; Howard, C. J. *Mater. Res. Bull.* **1984**, 19, 503
  - [2] Parise, J. B.; Smith, P. P. K. *Acta Cryst.* **1984**, C40, 1772
  - [3] 王明芳，含鈹之新穎熱電材料的合成與分析，交通大學應化所碩士論文(92)
  - [4] (a) Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060.  
(b) Skriver, H. L. *The LMTO Method*; Springer : Berlin, **1984**.  
(c) Hedin, L.; Lundqvist, B. I. *J. Phys. C* **1971**, 4, 2064.
  - [5] Farrugia L. J., *J. Appl. Crystallogr.* , 32, 837.
  - [6] Sheldrick G. M., Madison, WI., **2000**.
  - [7] Newville M., Ph. D. thesis, **1995**.
  - [8] Newville M., P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr and E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **1993** , 47, 14126.
  - [9] Newville M., AUTOBK document, 1995.
  - [10] Zabinsky S. I., Rehr J. J., Ankudinov A., Albers R. C. and Eller M. J., *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, 2995
  - [11] Ankudinov A., FEFF7 document, **1996**.
  - [12] Newville M., FEFFIT document, **1996**.
  - [13] Ravel B., ATOMS document, **1995**.
  - [14] Asakura K., *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surface*, ed. By Iwasawa Y., World Scientific, Singapore, 34, **1996**.

- [15] Sayers D. E. and Bunker B. A., *X-Ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, ed. By Koningsberger D. C. and Prins R., John Wiley & Sons, New York, 211, **1988**.

