

肆. 總結

第貳章中成功地以元素態粉末作為起始物並用高溫燒結合成純相的 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 、 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 以及 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ ，同時藉由X光單晶繞射儀鑑定其晶體結構，確定 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 結構中Ag與Sb的位置，以及當Ag被Cu取代時，由於結構中相同位置的空間變大而有了擾動的情形發生。雖然在 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 結構中由於晶體在CAD4 X光單晶繞射儀中的訊號太弱，而無法證實其與 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 和 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 均有超晶格的存在，但藉由之後實驗上較大顆晶體的養成與挑選， $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 結構中是否具有超級胞仍有很大的探討空間。

藉由線性原子球軌道模型 (linear muffin tin orbitals, LMTO) 計算能帶結構的變化以及電導係數的測量，當 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 結構中的S原子被Se原子取代成為 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 時，由於結構中電子密度增加相對地降低了能隙，導電度增加；量測 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 壓成塊材並經退火程序後於 180K-300K 之間導電度的變化，兩者的電阻均隨著溫度上升而降低，導電度則是隨著溫度的升高而增加。以LMTO所計算出來的電子密度能階圖可知能帶結構中的價電帶多由陰離子所貢獻，因此當 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 中的S原子被Se原子所取代時，結構中的電子密度增加，使得 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 導電性增加，由導電度的測量可知其大幅上升了兩個order。

第參章主要是探討在 $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ 系統中，由 SnSb_2Se_4 所延伸出來的 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元素的存在是構成晶體長成與產率的重要關鍵。

而相關系統的延伸反應，目前已經確定在反應比例為 $\text{SnIn}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_4$ ， $\text{SnIn}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$ ， $\text{SnIn}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_4$ ， $\text{PbIn}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_4$ ， $\text{PbIn}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$ ， $\text{PbIn}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_4$ ， $\text{PbGa}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_4$ ， $\text{PbGa}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$ 及 $\text{PbGa}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_4$ ，以X光粉末繞射儀量測後比對資料庫均有未知的繞射訊號存在，由此或許可以另外發展出另一系統。這些未知物雖然於融熔塊狀表面有些許針狀結晶的痕跡，但在以X光粉末繞射儀量測時發現其結晶性並不好，因此若要作進一步的結構鑑定或許需要更長反應時間的燒結，以利晶體形成作CAD4 X光單晶繞射儀的量測。

附錄 I . 其他相關未完成之反應

無論是在第貳章的 $\text{TMPbSb}_3\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{S}, \text{TM}=\text{Ag}; \text{X}=\text{Se}, \text{TM}=\text{Ag}, \text{Cu}$) 系統或是第參章的 $\text{Sn}(\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_4$ 系統，均曾嘗試以同族的不同元素與之進行替換，試圖去發現新的化合物，並對其整個物性作一系列的探討。但是在整個實驗的過程，以及後續物性測量的實驗中，產生與原先預期不同的產物，而這些產物並無法歸類到第貳章或是第參章的系統當中。本章節主要就是針對這些無法歸類的產物去進行簡單的分析與探討。

實驗步驟與流程：

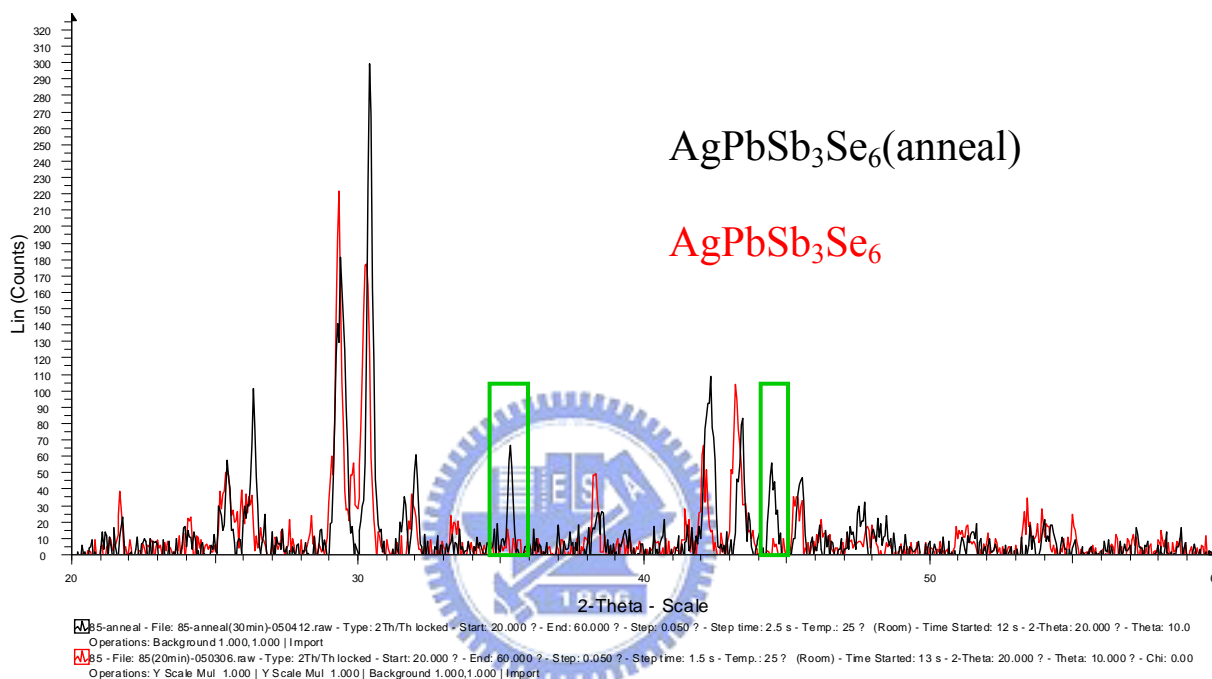
系統 I . $\text{AgPbSb}_3\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 系統之衍生物

在 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的長晶過程中，除了如第貳章所敘述地拉長降溫時間之外，也嘗試過將 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 壓成片狀後以石英管封管，於高溫爐內進行緩慢降溫。其反應溫度條件為 15 小時升至 950°C 以六天的時間降至 500°C 後自然降溫。其中在 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 的部分出現了叢生的針狀晶體以及厚片柱狀晶體。分別挑選兩種晶體數個，以 CAD4 X-ray 單晶繞射儀亂數偵測 25 個繞射點後計算個別的晶胞常數。與線上 ICSD 資料庫比對後，得知針狀晶體為已知的 Sb_2S_3 ，但厚片柱狀的晶體則為未知化合物，其於 CAD4 X-ray 單晶繞射儀計算所得的晶胞常數與 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 於 CAD4 X-ray 單晶繞射儀而得的晶胞常數如下表所示：

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α β γ	v(Å ³)
$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$	4.26(3)	13.05(4)	19.28(1)	90.00(1) 90.04(6) 90.02(4)	1073.22(4)
未知化合物	4.26(4)	6.84(9)	19.23(2)	90.00(8) 89.99(6) 108.08(3)	533.98(9)

將未知化合物的b軸長度與 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 相比較，並非剛好為 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 的一半，不屬於 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 超級結構中的副晶胞之一。然而其真正包含的元素與結構，需要進一步的實驗方能確定。

此外，於測量電導係數時發現 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 可能於退火過程中形成其他化合物，將融熔態的塊材磨碎後以粉末繞射儀量測可得到繞射圖譜如下：



融熔態的 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 塊材粉末繞射圖與原始的 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 粉末繞射圖相疊比較，在 35° 與 45° 均多一根繞射訊號，且整體而言較原始的 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 粉末繞射圖向低角度偏移。經退火後融熔態的 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 塊材是否形成其他位置化合物還需進一步的實驗加以證明。

系統 II. $\text{AuPbSb}_3\text{X}_6$ (X=S, Se)系統

在成功合成出 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 後，試圖以相同反應溫度重新燒結 $\text{AuPbSb}_3\text{X}_6$ (X=S, Se)，燒結後均得到融熔塊狀物，其中 $\text{AuPbSb}_3\text{Se}_6$ 在顯微鏡下可看見明顯針狀排列在塊狀物表面或是凹洞中，且較具有金屬光澤。以X光粉末繞

射儀量測後，AuPbSb₃S₆結晶性很差，比對資料庫無法明確判斷其為哪些化合物之混合物；AuPbSb₃Se₆的X光粉末繞射圖經資料庫比對後除有未反應完的金（Au）存在外，並沒比對到相同或相似的化合物。於是挑選數個細針狀晶體，目前以CAD4 X光繞射儀進行量測中。

系統Ⅲ. Sn(Ga_xSb_{1-x})₂Se₄系統之衍生物

為了將結構中的 Sn 與 Sb 原子的位置做出清楚的判別，除了以已知化合物的鍵長作為判斷依據之一外，於實驗上嘗試以同族元素進行替代進行反應。反應溫度如下表所示：

編號	反應組成	反應結果
1	SnIn _{0.25} Sb _{1.75} Se ₄	In ₂ Se ₃ ，SnSe，未知繞射訊號
2	SnIn _{0.4} Sb _{1.6} Se ₄	In ₂ Se ₃ ，SnSe，未知繞射訊號
3	SnIn _{0.75} Sb _{1.25} Se ₄	In ₂ Se ₃ ，SnSe，未知繞射訊號
4	PbIn _{0.25} Sb _{1.75} Se ₄	In ₆ Se ₇ ，PbSe，Sb ₂ Se ₃
5	PbIn _{0.4} Sb _{1.6} Se ₄	In ₂ Se ₃ ，PbSe，Sb ₂ Se ₃ ，未知繞射訊號
6	PbIn _{0.75} Sb _{1.25} Se ₄	Sb ₂ Se ₃ ，未知繞射訊號
7	PbGa _{0.25} Sb _{1.75} Se ₄	Ga ₂ Se ₃ ，PbSe，Sb ₂ Se ₃ ，未知繞射訊號
8	PbGa _{0.4} Sb _{1.6} Se ₄	GaSe，PbSe，Sb ₂ Se ₃ ，未知繞射訊號
9	PbGa _{0.75} Sb _{1.25} Se ₄	Sb ₂ Se ₃ ，未知繞射訊號

反應編號 1~6 的溫度條件為：12 小時升至 800°C 並停留 30 小時後，以 12 小時降至 645°C，最後緩慢地以 12 小時降至 600°C 後自然降溫。

反應編號 7~9 的溫度條件為：8 小時升至 800°C 並停留 1 小時後，以 60 小時降至 700°C，最後緩慢地以 60 小時降至 600°C 後自然降溫。

上述的九管反應產物均為具有金屬光澤之融熔塊狀物，表面有些微針柱狀痕跡，由 X-ray 粉末繞射圖譜的訊號強度可知其結晶性不好，或許需要

更長的反應時間以使晶體長成，以供 CAD4 X-ray 單晶繞射儀的晶胞常數量測計算及結構判定。



附錄 II. 反應列表

編號	實驗比例	反應溫度條件	XRD 結果 (M: 主產物 m: 次產物)
1	Sb ₂ S ₃	550°C 2d	Sb ₂ S ₃ (M) , S
2	Sb ₂ Se ₃	550°C 2d	Sb ₂ Se ₃ (M) , Se
3	Sb ₂ S ₃	550°C 2d	Sb ₂ S ₃ (M) , S
4	Sb ₂ Se ₃	550°C 2d	Sb ₂ Se ₃ (M) , Se
5	Sb ₂ Te ₃	550°C 2d	Sb ₂ Te ₃ (M) , Te
6	Zn ₄ Sb ₃	950°C 1.5d	Zn ₄ Sb ₃ (M) , ZnSb
7	Zn ₄ Sb ₃	950°C 1.5d	Zn ₄ Sb ₃ (M) , ZnSb
8	CrSbS ₃	757°C 3d	Sb ₂ S ₃ (M) , Cr ₂ S ₃ (m)
9	CrSbSe ₃	757°C 3d	CrSbSe ₃ (M)
10	CrSbTe ₃	850°C 2d	Sb ₂ Te ₃ (M) , Cr ₅ Te ₈ (m) , Te
11	Cr+Sb+S	757°C 3d	CrSbS ₃ (M) , Sb ₂ S ₃ (m)
12	Cr+Sb+Se	757°C 3d	CrSbSe ₃ (M)
13	Cr+Sb+S	757°C 3d	CrSbS ₃ (M) , Sb ₂ S ₃ (m)
14	Cr+Sb+Se	757°C 3d	CrSbSe ₃ (M)
15	Cr+Sb	680°C 2d	CrSb ₂ (M)
16	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉	900°C 3d	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ (M)
17	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉	757°C 5d	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ (M)
18	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉	650°C 3d	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ (M)
19	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉	650°C 3d	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ (M)
20	CoSbSe ₃	800°C 2d	Sb ₂ Se ₃ (M) , CoSe ₂ (m)
21	Hf+CrSbS ₃	750°C 3d	HfS ₂ (M) , unknown peak
22	Hf+CrSbSe ₃	750°C 3d	CrSe (M) , Hf _{1.35} Se ₂ (m)
23	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ + 4CrSbS ₃	750°C 2d	Sb ₂ S ₃ (M) , unknown peak
24	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ + 4CrSbSe ₃	750°C 2d	Sb ₂ Se ₃ (M) , CrSbSe ₃ (m)
25	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ + 4CrSbSe ₃	750°C 2d	Sb ₂ Se ₃ (M) , CrSbSe ₃ (m)
26	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉	750°C 3d	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ (M)
27	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉	750°C 3d	Sr ₃ Sb ₄ Se ₉ (M)
28	Hf _{0.5} Cr _{0.5} SbSe ₃	850°C 104hr	Sb ₂ Se ₃ (M) , HfSe ₂ (m) , Cr
29	Ti _{0.5} Cr _{0.5} SbSe ₃	850°C 104hr	Sb ₂ Se ₃ (M) , TiSe ₂ (m)
30	W _{0.5} Cr _{0.5} SbSe ₃	850°C 104hr	Sb ₂ Se ₃ (M) , WSe ₂ (m)
31	Zn _{0.5} Cr _{0.5} SbSe ₃	1d-920°C 1d-1dRT	Sb ₂ Se ₃ (M) , ZnCr ₂ Se ₄ (m)
32	Cu _{0.5} Cr _{0.5} SbSe ₃	1d-920°C 1d-1dRT	Sb ₂ Se ₃ (M) , CuCrSe ₂ (m) , Se
33	Co _{0.5} Cr _{0.5} SbSe ₃	1d-920°C 1d-1dRT	CrSbSe ₃ (M) , CoSe ₂ (m)
34	Gd ₆ ZnSb ₁₅	500°C - 6hr- 600°C 10hr	GdSb (M) , Sb , Zn
35	Gd ₆ NbSb ₁₅	500°C - 6hr- 600°C 10hr	GdSb (M) , Sb , Nb

36	$\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{SbSe}_3$	800°C 5hr→20hr→700°C	CrSbSe_3 (m) , Sb_2Se_3 (M) , Nb
37	CrSbSe_3 量産	800°C 1d	CrSbSe_3
38	$\text{Li}_3\text{CrSbSe}_3$	757°C 3d	$\text{LiCrO}_2/\text{LiO}_2$ (M) , Sb_2O_4 , SiO_2
39	$\text{Li}_3\text{CrSbSe}_3$	757°C 3d	爆開
40	$\text{Mg}_3(\text{CrSbSe}_3)_2$	757°C 3d	MgSe (M) , $\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3$, Sb
41	AgSnSe_3Sb	800°C 12hr→12hr→600°C	AgSbSe_2 (M) , SnSe (m)
42	CuSnS_3Sb	800°C 12hr→12hr→600°C	CuSbS_2 (M) , SnS (m)
43	CuPbSe_3Sb	800°C 12hr→12hr→600°C	PbSe , Unknown peak
44	$\text{Ag}_4\text{FeSb}_2\text{Se}_6$	800°C 12hr→12hr→600°C	Fe , AgSbSe_2 (M) , FeSe
45	$\text{Ag}_4\text{RuSb}_2\text{Se}_6$	800°C 12hr→12hr→600°C	RuSe_2 (m) , AgSbSe_2 (M)
46	$\text{Ag}_4\text{RuSb}_2\text{S}_6$	800°C 12hr→12hr→600°C	Ag_3SbS_3 (M) , RuS_2 (m)
47	$\text{Cu}_4\text{FeSb}_2\text{Se}_6$	800°C 12hr→12hr→600°C	CuFeSe_2 (M) , Cu_2Se (m) , FeSe
48	$\text{Cu}_4\text{RuSb}_2\text{Se}_6$	800°C 12hr→12hr→600°C	Cu_3SbSe_3 (M) , RuSe_2 (m) , Cu_2Se
49	$\text{Cu}_4\text{RuSb}_2\text{S}_6$	800°C 12hr→12hr→600°C	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (M) , RuS_2 (m)
50	$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$	800°C 30hr→24hr→700°C	$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$
51	$\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$	800°C 30hr→24hr→700°C	Unknown peak
52	CuPbSe_3Sb	800°C 16hr→24hr→600°C	Cu_3SbSe_3 (M) , PbSe
53	$\text{Cu}_4\text{RuSb}_2\text{Se}_6$	800°C 16hr→24hr→600°C	Unknown peak , RuSe_2 , Cu_3SbSe_3 , Ru
54	$\text{Ag}_2\text{InSbS}_4$	800°C 24hr→36hr→600°C	AgSbS_2 (M) , AgInS_2 (m)
55	$\text{Cu}_2\text{InSbS}_4$	800°C 24hr→36hr→600°C	CuSbS_2 (M) , CuInS_2 (m)
56	$\text{AgSn}_2\text{SbS}_4$	800°C 24hr→36hr→600°C	SnS (M) , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$
57	$\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ (flux)	800°C 24hr→36hr→600°C	Unknown peak
58	$\text{Ag}_2\text{GaSbS}_4$	750°C 1d→2d→500°C	AgGaS_2 (m) , AgSbS_2 (M)
59	$\text{Cu}_2\text{GaSbS}_4$	750°C 1d→2d→500°C	Cu_3SbS_4 (M) , CuSbS_2 (m)
60	AgZnSbS_4	750°C 1d→2d→500°C	AgSbS_2 , ZnS
61	$\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	Unknown peak
62	$\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	Unknown peak
63	$\text{SnGa}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	Unknown peak
64	$\text{SnGa}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	Unknown peak
65	$\text{SnGa}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	SnSb_2Se_4 (M) , Ga_2Se_3 (m) , Ga
66	$\text{AuPbSb}_3\text{S}_6$	800°C 40hr→36hr→700°C	Au , $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ (M)
67	$\text{AuPbSb}_3\text{Se}_6$	800°C 40hr→36hr→700°C	Au , Au_2Pb , unknown peak
68	$\text{AuPbSb}_3\text{Te}_6$	800°C 24hr→36hr→700°C	Au , PbTe , Sb
69	$\text{AgPbSb}_3\text{Te}_6$	800°C 24hr→36hr→700°C	Ag , PbTe , Sb
70	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$	700°C 31hr→12hr→645°C 12hr	SnSe (M) , SnSb_2Se_4
71	SnSb_2Se_4	700°C 31hr→12hr→645°C 12hr	SnSb_2Se_4
72	$\text{Sn}_9\text{Ga}_2\text{Sb}_4\text{Se}_{18}$	700°C 31hr→12hr→645°C 12hr	SnSe (M) , Unknown peak

73	$\text{Sn}_{36.5}\text{Ga}_{7.5}\text{Sb}_{16}\text{Se}_{72}$	700°C 31hr→12hr→645°C 12hr	SnSe (M) , Unknown peak
74	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$	700°C 31hr→12hr→645°C 12hr	SnSb_2Se_4
75	$\text{SnGa}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	Unknown peak
76	$\text{SnGa}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{S}_4$	850°C 8hr→72hr→480°C	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$, Ga_2Se_3
77	$\text{SnGa}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{S}_4$	850°C 8hr→72hr→480°C	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$, Ga_2Se_3
78	$\text{SnGa}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{S}_4$	850°C 8hr→72hr→480°C	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$, Ga_2Se_3
79	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$	850°C 8hr→72hr→480°C	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$
80	$\text{Sn}_3\text{Ga}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_6$	800°C 30hr→20hr→645°C 12hr	SnSe (M) , Unknown peak
81	$\text{Sn}_{2.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_2\text{Se}_6$	800°C 30hr→20hr→645°C 12hr	SnSe (M) , Unknown peak
82	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ (NaCl)	800°C 12hr→2d→600°C	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ (極少) , SnSe(M)
83	SnSb_2Se_4	800°C 12hr→2d→600°C	SnSb_2Se_4
84	$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$	800°C 12hr→2d→600°C	$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$
85	$\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$	800°C 12hr→2d→600°C	Unknown peak
86	$\text{SnIn}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	In_2Se_3 , SnSe , Unknown peak
87	$\text{SnIn}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	In_2Se_3 , SnSe , Unknown peak
88	$\text{SnIn}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	In_2Se_3 , SnSe , Unknown peak
89	$\text{PbIn}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	In_6Se_7 , PbSe , Sb_2Se_3
90	$\text{PbIn}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	In_2Se_3 , PbSe , Sb_2Se_3 , Unknown peak
91	$\text{PbIn}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_4$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	Sb_2Se_3 , Unknown peak
92	$\text{PbGa}_{0.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_4$	800°C 1hr→120hr→600°C	Ga_2Se_3 , PbSe , Sb_2Se_3 , Unknown peak
93	$\text{PbGa}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_4$	800°C 1hr→120hr→600°C	GaSe , PbSe , Sb_2Se_3 , Unknown peak
94	$\text{PbGa}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_4$	800°C 1hr→120hr→600°C	Sb_2Se_3 , Unknown peak
95	$\text{Sn}_{36}\text{Ga}_{2.09}\text{Sb}_{21.91}\text{Se}_{72}$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	大量 SnSe
96	$\text{Sn}_{36}\text{Ga}_{5.19}\text{Sb}_{18.81}\text{Se}_{72}$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	大量 SnSe
97	$\text{Sn}_{30.81}\text{Ga}_{5.19}\text{Sb}_{24}\text{Se}_{72}$	800°C 30hr→12hr→645°C 12hr	大量 SnSe
98	$\text{CuPbSb}_3\text{S}_6$	800°C 12hr→2dr→600°C	amorphous
99	$\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$	800°C 12hr→2dr→600°C	Unknown peak
100	$\text{Sn}_{36}\text{Ga}_{5.19}\text{Sb}_{18.81}\text{Se}_{72}$	12hr→800°C 1d→quench	SnSe (M) , Unknown peak
101	$\text{Sn}_{30.81}\text{Ga}_{5.19}\text{Sb}_{24}\text{Se}_{72}$	12hr→800°C 1d→quench	SnSe (M) , Unknown peak
102	$\text{AuPbSb}_3\text{S}_6$	800°C 12hr→2d→600°C	amorphous
103	$\text{AuPbSb}_3\text{Se}_6$	800°C 12hr→2d→600°C	Au , Unknown peak
104	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ (flux)	820°C 12hr→2d→600°C	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ (極少) , SnSe(M)
105	SnSb_2Se_4 (flux)	820°C 12hr→2d→600°C	SnSb_2Se_4 (極少) , SnSe(M)