

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

新穎四元硒化合物的合成，結構與物性分析

$(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 、 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$



Synthesis and Characterization of New Quaternary Selenides :

$(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 、 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$

指導教授：李積琛 博士

研究生：楊朝翔

中華民國九十五年六月

新穎四元硒化合物的合成，結構與物性分析

$(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 、 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$

Synthesis and Characterization of New Quaternary Selenides :

$(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 、 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$

研究生：楊朝翔

Student : Chao - Shiang Yang

指導教授：李積琛 博士

Advisor : Chi - Shen Lee



A Dissertation

Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In

Applied Chemistry

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

新穎四元硒化合物的合成，結構與物性分析

$(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-8}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 、 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$

學生：楊朝翔

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所 碩士班

摘要

在本篇論文中，以固態燒結法合成三種新的化合物。(一)一系列新的四元化合物 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-8}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ ，在高溫(1023K)下可用固態燒結法所合成，這一系列四元化合物晶系為monoclinic，空間群為 $P2_1/m$ ，其中 $\text{Cr}_{1.13}\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{7.61}\text{Se}_{17}$ 的晶胞常數為 $a = 13.170(3)\text{\AA}$ ， $b = 4.0380(8)\text{\AA}$ ， $c = 28.356(6)\text{\AA}$ ， $\beta = 94.54(3)^\circ$ ， $V = 1503.3(5)\text{\AA}^3$ ， $R1/wR2 = 0.0409/0.0998$ ， $\text{GOF} = 1.075$ 。沿著b軸投影，結構的組成可分為二塊層狀區域，一塊為 $2^- [\text{CrInSe}_2]^{-1}$ (CdI_2 -型)，另一塊 $2^- [\text{Pb}_2\text{In}_4\text{Se}_6]^{+4}$ ($\text{NaCl}(100)$ -型)，此系統化合物都屬於半導體材料。在室溫下，由反射光譜得知能隙的變化由0.6eV到1.10eV。此系列化合物的磁性性質，在溫度100K以上皆遵守Curie - Weiss law有順磁現象且在室溫下由莫耳磁化率可推測Cr原子在化合物中為+3價。

(二)新的四元化合物 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 在高溫(1023K)下可用固態燒結法合成。 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 晶系為單斜晶系(monoclinic)，空間群為 $C2/m$ ， $a = 13.703(3)\text{\AA}$ ， $b = 4.1830(8)\text{\AA}$ ， $c = 15.466(3)\text{\AA}$ ， $\beta = 99.58(3)^\circ$ ， $V = 874.2(3)\text{\AA}^3$ ， $R1/wR2 = 0.0329/0.0768$ ， $\text{GOF} = 1.070$ 。此結構與 $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{0.48}\text{Bi}_6\text{S}_9$ 為同結構，由二種不同 NaCl -型的區塊所組成，不過目前 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 尚未純化，所以並沒有進行物理測量。

(三)新的四元化合物 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 晶系為hexagonal，空間群為 $\bar{R}3m$ ， $a = 4.1515(6)\text{\AA}$ ， $b = 4.1515(6)\text{\AA}$ ， $c = 38.756(8)\text{\AA}$ ， $\gamma = 120^\circ$ ， $V =$

$578.46(17) \text{ \AA}^3$ ， $R1/wR2 = 0.0272/0.0618$ ，與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 為同結構，具有層狀結構 (Bi_2Se_3 -型)，藉由 Thermopower 係數的測量可知 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 為n-型半導體。



Synthesis and Characterization of New Quaternary Selenides :



Student : Chao - Shiang Yang

Adviser : Dr. Chi - Shen Lee

Department of Applied Chemistry, Nation Chiao Tung University,
Hsinchu(300), Taiwan

Abstract

In this study, three new selenides were synthesized by solid state reactions. $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ crystallizes in monoclinic space group $P2_1/m$ and $\text{Cr}_{1.13}\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{7.61}\text{Se}_{17}$ is $a = 13.170(3)\text{\AA}$, $b = 4.0380(8)\text{\AA}$, $c = 28.356(6)\text{\AA}$, $\beta = 94.54(3)^\circ$, $V = 1503.3(5)\text{\AA}^3$, $R1/wR2 = 0.0409/0.0998$, $\text{GOF} = 1.075$. The structure features the combinations of CdI_2 - and $\text{NaCl} (100)$ -types of layer $\overset{\cdot\cdot}{2} [\text{CrInSe}_2]^{-1}$ and $\overset{\cdot\cdot}{2} [\text{Pb}_2\text{In}_4\text{Se}_6]^{+4}$ building units. Electric conductivity and thermopower measurements indicate that these compounds are semiconductors. Room temperature diffuse reflectance spectra absorption experiments for these compounds show band gaps varies from 0.6 to 1.10 eV. Magnetic susceptibility at $T > 100\text{ K}$ for these compounds obey Curie-Weiss law and show paramagnetic behaviors. Magnetic susceptibility data suggests that the oxidation state of Cr is +3. $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$: it is isostructural with $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{0.48}\text{Bi}_6\text{S}_9$ and crystallizes in monoclinic space group $C2/m$, $a = 13.703(3)\text{\AA}$, $b = 4.1830(8)\text{\AA}$, $c = 15.466(3)\text{\AA}$, $\beta = 99.58(3)^\circ$, $V = 874.2(3)\text{\AA}^3$, $R1/wR2=0.0329/0.0768$, $\text{GOF}=1.070$. $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$: it is isostructural with $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ and crystallizes in hexagonal space group $R\bar{3}m$, $a =$

$4.1515(6)\text{\AA}$, $b = 4.1515(6)\text{\AA}$, $c = 38.756(8)\text{\AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 578.46(17)\text{\AA}^3$, $R1/wR2=0.0272/0.0618$, $GOF=1.205$. The structure of $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ features combinations of two different blocks(NaCl – type). This compound can not obtain pure phase, so yet proceeds physic measure. The structure of $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ features layer blocks(Bi_2Se_3 – type). Thermopower data indicates that $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ is a n – type semiconductor and administers to formation of the crystal.



致謝

時間快得真快，轉眼間二年的碩班生活就結束。在這二年研究生活中，我其實過的還蠻快樂的，因為我遇到一群好的夥伴，在實驗研究及生活相處方面，都能給予我最大的幫助，使得自己能夠順利的畢業。

首先，我要感謝的人是我的指導老師 李積琛老師，他總是很細心的在指導我如何去做實驗，一起用心跟我討論實驗上所遇到的問題，而在老師的身上也讓自己學習到做研究的嚴謹，讓自己獲益良多。同時也謝謝參與我碩士口試的 陳登銘老師及 許火順老師，對此論文提出許多需要改進的地方，使得論文能夠更加完整。

而接下來我要感謝的四個博班學長，明芳、奎伯、文亨及明誠學長。這四位學長在實驗上給予我很大的幫助，當實驗遇到問題時，我向你們請教時，也都能犧牲你們的時間跟我一起討論，讓我更明確的知道實驗上所犯的錯誤，當然除了研究外，在吃喝玩樂方面，當然也少不了你們的存在，我想實驗室就是有你們這四個好學長的用心，實驗室才會有一股向心力的存在。再來則是我親愛的夥伴 偉印，感謝你二年的陪伴，陪我渡過做實驗時的苦悶，也常常跟我一起分享彼此間喜怒哀樂，當然在未來的日子中，希望我們能夠保持聯若，互相關心，不可以忘記我。而碩一的學弟，你們也要為實驗室好好的努力。

最後感謝我父母及陪伴在我身邊所有的朋友，我一路走來能夠如此順利，也是你們給我最大的鼓勵，謝謝大家，我愛你們。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VI
表目錄	X
圖目錄	XIII
第一章緒論	1
1. 參考文獻	4
第二章 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_{6.52}\text{Se}_{17}$ 的合成、結構與物性分析	6
2.1 摘要	6
2.2 緒論	7
2.3 實驗部分	8
2.3.1 反應試劑	8
2.3.2 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M = Ti、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ru) 的合成	8
2.3.3 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ 的合成	9
2.3.4 產物鑑定	10
a 粉末繞射分析	10

b 元素分析	10
2.3.5 晶體結構分析	11
2.3.6 熱分析	12
2.3.7 電子結構理論計算	12
2.3.8 電導係數及Thermopower係數測量	12
a 電導係數測量	12
b Thermopower係數測量	13
2.3.9 磁化率測量	13
2.3.10 UV-VIS反射式吸收光譜測量	13
2.4 結果與討論	14
2.4.1 合成與純化反應	14
2.4.2 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 晶體結構的解析過程	15
2.4.3 晶體結構描述	27
2.4.4 電導係數與Thermopower係數測量結果	33
2.4.5 熱分析測量結果	34
2.4.6 UV-VIS反射式吸收光譜測量	35
2.4.7 磁化率測量結果	36
2.4.8 電子結構分析	39
2.5 結論	44



2.6 參考文獻	45
第三章 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 、 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的合成、晶體結構與物性分析	46
3.1 摘要	46
3.2 緒論	47
3.3 實驗部分	48
3.3.1 反應試劑	48
3.3.2 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的合成	48
3.3.3 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的合成	48
3.3.4 產物鑑定	49
a 粉末繞射分析	49
b 元素分析	49
3.3.5 電導係數及Thermopower係數測量	49
3.3.6 單晶結構分析	50
3.4 結果與討論	51
3.4.1 晶體結構的解析過程	51
3.4.2 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 晶體結構描述	57
3.4.3 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 晶體結構描述	59

3.4.4 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 和 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 合成和純化反應	60
3.4.5 電導係數與Thermopower係數測量結果	61
3.5 結論	63
3.6 參考文獻	64
第四章 總結	65
附錄一 $(\text{M}_x\text{In}_{1-x})\text{Pb}_4\text{In}_8\text{X}_{17}$ ($\text{M} = \text{Mn}、\text{Fe}、\text{Au}、\text{Cu}、\text{Ag}、\text{Au}$ ， $\text{X} = \text{S}、\text{Se}$)系統的延伸	66
附錄二 反應列表	80



表目錄

表 2-1 $\text{MPb}_4\text{In}_8(\text{Se or S})_{17}$ 化合物中主要所得產物。	9
表 2-2 x 值在 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ 化合物中主要所得產物。	10
表 2-3 Cr原子在 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ 系統中，元素分析的重量百分比。	11
表 2-4 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物的晶體結構資料表。	17
表 2-5 $\text{Cr}_{0.49}\text{Pb}_{3.84}\text{In}_{8.28}\text{Se}_{17}$ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。	18
表 2-6 $\text{Cr}_{0.49}\text{Pb}_{3.84}\text{In}_{8.28}\text{Se}_{17}$ 中各原子的非均向熱參數值($U \times 10^3$)。	19
表 2-7 $\text{Cr}_{0.49}\text{Pb}_{3.84}\text{In}_{8.28}\text{Se}_{17}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(\AA)。	20
表 2-8 $\text{Cr}_{0.83}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{7.94}\text{Se}_{17}$ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。	21
表 2-9 $\text{Cr}_{0.83}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{7.94}\text{Se}_{17}$ 中各原子的非均向熱參數值($U \times 10^3$)。	22
表 2-10 $\text{Cr}_{0.83}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{7.94}\text{Se}_{17}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(\AA)。	23
表 2-11 $\text{Cr}_{1.13}\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{7.61}\text{Se}_{17}$ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。	24
表 2-12 $\text{Cr}_{1.13}\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{7.61}\text{Se}_{17}$ 中各原子的非均向熱參數值($U \times 10^3$)。	25
表 2-13 $\text{Cr}_{1.13}\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{7.61}\text{Se}_{17}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(\AA)。	26
表 2-14 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的晶體數據。	27
表 2-15 Cr原子在 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 中，單晶解析，元素分析及磁性測量的重量百分比。	38
表 2-16 Curie-Weiss Law計算 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的磁性測量結	

果。	39
表3-1 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 與 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 化合物的晶體結構資料表。	53
表3-2 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。	54
表3-3 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 中各原子的非均向熱參數值($U \times 10^3$)。	54
表3-4 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(\AA)。	55
表3-5 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。	56
表3-6 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 化合物各原子的非均向熱參數值($U \times 10^3$)	56
表3-7 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 化合物各陰陽離子的鍵長(\AA)。	56
附錄表一 $\text{Au}_{0.5}\text{In}_{8.5}\text{Pb}_4\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 和 $\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 化合物的晶體結構資料表。	70
附錄表二 $\text{Au}_{0.5}\text{In}_{8.5}\text{Pb}_4\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。	71
附錄表三 $\text{Au}_{0.5}\text{In}_{8.5}\text{Pb}_4\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 中各原子的非均向熱參數值($U \times 10^3$)。	72
附錄表四 $\text{Au}_{0.5}\text{In}_{8.5}\text{Pb}_4\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(\AA)。	73
附錄表五 $\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。	74
附錄表六 $\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 化合物中中各原子的非均向熱參數值($U \times 10^3$)。	75
附錄表七 $\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長	



圖目錄

圖 2-1 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 1.25$) 的粉末繞射圖。黑色代表理論計算圖，紅色代表實驗繞射圖。.....	14
圖 2-2 X-Ray 粉末繞射圖譜。紅色代表 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ 實驗繞射圖，黑色代表 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 1.25$) 實驗繞射圖。.....	15
圖 2-3 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 0.75、1.25、2$) 體積對 Pb3 及 M5 的電子密度圖。.....	16
圖 2-4 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的晶體結構。.....	29
圖 2-5 $\text{Cr}_{1.13}\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{7.61}\text{Se}_{17}$ 的 Pb, In 與 M5 原子配位環境。.....	30
圖 2-6 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ ($\text{Cr} = 0.49、0.83、1.13$) 在不同鉻含量 M5 位置的鍵長變化量。.....	31
圖 2-7 M/Pb/In/(S、Se) 系統中，所有過渡元素可填佔的位置 (M = 過渡金屬)。.....	32
圖 2-8 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的 $\ln\sigma$ 對 T 的曲線分佈圖，紫線 ($\text{Cr} = 0.49$)，紅線 ($\text{Cr} = 0.83$)，藍線 ($\text{Cr} = 1.13$)。.....	33
圖 2-9 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ ($\text{Cr} = 1.13$)，Seebeck 係數對溫度的曲線分佈圖。.....	34
圖 2-10 室溫下， $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物的 TGA 圖，紫線 ($\text{Cr} = 0.49$)，紅線 ($\text{Cr} = 0.83$)，藍線 ($\text{Cr} = 1.13$)。.....	34
圖 2-11 室溫下， $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物及 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ 的反射光譜圖，紫線 ($\text{Cr} = 0.49$)，紅線 ($\text{Cr} = 0.83$)，藍線 ($\text{Cr} = 1.13$)，綠線 ($\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$)。.....	35

圖 2-12 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 0.75, 1.25, 2$) 單位質量磁化率對溫度變化曲線圖(藍線)及單位質量磁化率倒數的倒數對溫度作圖(紅線)。	36
圖 2-13a $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 0, 1, 2$) total DOS比較圖。	40
圖 2-13b $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x=0, 1, 2$) partial DOS(site5, site7)比較圖。	40
圖 2-14a $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 0, 1, 2$) partial DOS(site5, site7)比較圖。	42
圖 2-14b $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 0, 1, 2$)COHP(site5, site7)比較圖。	42
圖 2-15 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 1$)的能帶結構圖。	43
圖 3-1a $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的晶體結構。	58
圖 3-1b $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的Bi1, M2, M3與M4配位環境。	58
圖 3-2a $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的晶體結構。	59
圖 3-2b $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的Bi1與M2配位環境。	59
圖 3-3 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的粉末繞射圖。黑色代表理論計算圖,紅色代表實驗繞射圖。	60
圖 3-4 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的粉末繞射圖;黑色代表理論計算圖,紅色代表實驗繞射圖。	61
圖 3-5 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 電導係數對溫度曲線圖。	61
圖 3-6 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的Seebeck係數對溫度的分佈曲線圖。	62

附錄圖一 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 晶體結構圖。.....77

附錄圖二 $\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 晶體結構圖。.....78



第一章

緒論

尋找新穎的熱電材料能夠實際運用在各種日常生活用品中，一直是科學家所追求的目標。何謂「熱電材料」¹⁻²? 熱電材料是一種可將熱能轉換成電能的材料，也是這樣的物理特性，使得熱電材料在運用時，不像其他能源再運用時會產生有毒的副產物，而去破壞我們所生活的環境。曾有研究報告指出，就算熱電材料僅僅將10%的廢熱轉換成電能，也是具有相當的經濟價值。¹

最早的熱電研究是在1821年，由物理學家Thomas Johann Seebeck所發現的熱電現象，首先他將二種不同的導體材料用外接線路連接成一迴路，當對此系統加熱時會有電壓差的現象產生³。隨後在1834年，物理學家Jean Peltier發現對二種不同導體連接成的迴路系統施於電流時，在導體的接合處會產生吸熱及放熱的現象⁴，這也與Thomas Johann Seebeck所發現的熱電效應為互補的。1851年，W.Thomson利用Seebeck及Peltier所提出的關係式，推測出第三個熱電關係式 ($TS_{ab} = \Pi_{ab}$) (S_{ab} : Seebeck coefficient, Π_{ab} : Peltier coefficient)⁵，即Thomson效應:對於一個有溫度梯度的均勻導體給予電流通過，會在導體內部產生熱含量的可逆改變量。而這些理論也為在熱電材料發展上扮演相當重要的角色。而決定熱電材料的優劣是根據熱電優值“ $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ ”⁶ (S : Seebeck係數、 T : 溫度、 σ : 導電度、 κ : 導熱度)。當熱電優值數值愈高代表此熱電材料愈好，所以說根據熱電優的關係式，尋找一個好的熱電材料必須有高導電性，低傳熱傳導率及高Seebeck係數，而研究發現理論上半導體可能最佳的熱電材料。所以在尋找好的熱電材料，半導體為第一考量且半導體的組成為較重的元素和能隙較狹 (0.16eV - 0.26eV)⁷。而目前已在產業上使用的熱電材料為 Bi_2Te_3 ⁸，在室溫時，最佳的ZT值可高達1，而在2004年， $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ⁹被發表，此化合物在高溫

800k，ZT可高達2.2(一般壓縮機的等效能轉換率為4)。

本論文研究方向主要是在Pb-In-S/Se系統中加入過渡元素合成出新穎的熱電材料。首先關於Pb-In-S/Se系統的三元化合物，在文獻中被發現有 $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ ¹⁰， PbIn_2S_4 ¹⁰， $\text{Pb}_3\text{In}_{6.67}\text{S}_{13}$ ¹¹， $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ ¹²， $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ ¹³。另外在文獻中，A/Pb/In/Se系統(A = 過渡元素)的四元化合物並不多，目前被發表的有本實驗室所合成 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M = Mn、Fe)¹⁴及 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M = Cu、Ag、Au)¹⁵及 $\text{Fe}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{22}$ ¹⁶，其中 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M = Mn、Fe)及 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M = Cu、Ag、Au)為同結構，最大不同的地方是過渡元素所填佔的位置會有所不同，也因為填佔的位置有所不同，造成其物理性質會有所不同，所以我們嘗試利用不同的過渡元素加入Pb-In-Se系統，經由實驗發現可得新的一系統 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ ，此化合物與 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M = Mn、Fe)及 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M = Cu、Ag、Au)為同結構，最大的不同是過渡金屬在結構中所填佔的位置有所不同且物性也有所不同，而這些性質在論文中會有詳細的描述。而另外一方面，我們的研究方向是放在過渡元素摻入Bi/Sn/Se系統中去進行實驗反應。因為在最近的熱電材料研究中，常以鹼金元素或鹼土元素摻入Bi/(S、Se、Te)為主的三元化合物或四元化合物去加以合成，而這一系列的化合物通常具有好的熱電性質，有較高的電導係數，低熱傳導係數和高Seebeck係數，例如： CsBi_4Te_6 ¹⁷， $\text{K}_{1.25}\text{Pb}_{3.5}\text{Bi}_{7.25}\text{Se}_{15}$ ¹⁸。然而在一些天然的礦物中，也可以發現許多含有過渡元素和Bi/(S、Se、Te)為主的三元化合物或四元化合物，而通常這些化合物會隨著過渡元素不同而呈現不同的物理性質，例如： AgBi_3Se_5 ¹⁹， $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ²⁰。綜合以上二點，我們將研究方向放在A/Bi/Sn/Se系統(A = 過渡元素)，而目前所發表的Bi/Sn/(S、Se)化合物，主要是與鹼金元素或鹼土元素所形成的四元化合物，而這一類化合物有許多已經被發表，例如： $\text{K}_{1+x}\text{Sn}_{3-2x}\text{Bi}_{7+x}\text{Se}_{14}$ ²¹， $\text{K}_{1+x}\text{Sn}_{4-2x}\text{Bi}_{7+x}\text{Se}_{15}$ ¹⁸， $\text{K}_{1-x}\text{Sn}_{4-x}\text{Bi}_{11+x}\text{Se}_{21}$ ²²，而以上一

系列化合物也有不錯的熱電效應。所以一開始的反應條件是根據 $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的化學比例為起始去做實驗，其中分別將元素Cu和Ag取代Mn，Sn取代Pb，Bi取代In以及改變其化學比例可得二個新的化合物 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.2}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ ， $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ ，這些化合物的結構在論文中也都會有詳細的描述。



參考文獻

1. Service, R. F. *Science* **2004**, *306*, 806.
2. DiSalvo, F. J. *Science* **1999**, *285*, 703.
3. Seekbeck, T.J. *Abhandlungen der Deutschen Akademie Wissenschaften ZuBerlin* **1823**, 365.
4. Pollock, D.D. *Ameriacan Socity for Testing and materials* **1985**, 852.
5. Carier, P. Sctbnord.; Joint Stock company: **1999**.
6. Wood, C., *Rep. Prog. Phys.* **1988**, *51*, 459.
7. Sofo, J.O.; Mahan, G. D., *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 4565.
8. Sinani, S. S.; Gordyakova, G. N., *Zhurnal Sakharnoi Promyshlennosti* **1956**, *26*, 1398.
9. Kanatzidis, M. G. *Science* **2004**, *303*, 818.
10. Kraemer, V. ; Berroth, K., *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 299.
11. GinDerow, D., *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *24*, 1968.
12. Avriortua, M. I.; Rius, J.; Solans, X.; Amigo, J. M., *Neues Jahrbuch Fuer Mineralogie.* **1983**, 343.
13. Eddike, D.; Ramdani, A.; Brun, G.; Liautard, B.; Tedenac, J. C.; Tillard, M.; Belinc, C., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 309.
14. 黃冠程，四元新化合物， $(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8X_{17}$ ($M = Mn, Fe, Cu, Ag, Au$; $X = S, Se$; $x = 0.5, 1$) 的合成、結構與物性分析，交通大學應化所碩士論文(93)
15. Wang, K. C.; Lee, C. S., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1415.
16. Matsushita, Y.; Ueda, Y., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2022.
17. Chung, D. Y.; Iordanidis, L.; Choi, K. S.; Kanatzidis, M. G., *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 1283.; Kanatzidis, M. G., *Semicond. Semimetals* **2001**, *69*, 51.
18. Choi, K. S.; Chung, D. Y.; Mrotzek, A.; Brazis, P.; Kannewurf, C. R.; Uher, C.; Chen, W.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 756.

19. Kim, J. H.; Chung, D.Y.; Bilc, D.; Loo, S.; Short, J.; Mahanti, S. D.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3606.
20. Matsushita, Y.; Ueda, Y., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7830.
21. Mrotzek, A.; Iordanidis, L.; Kanatzidis, M. G., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6204.
22. Mrotzek, A.; Chung, D. Y.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1667.



第二章

$(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的合成、結構與物性分析

2.1 摘要

一系列新的四元化合物 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ ，在高溫（1023K）下用固態燒結法合成。這一系列的四元化合物與已知物 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ （ $\text{M} = \text{Mn}、\text{Fe}$ ）¹， $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{17}$ （ $\text{M} = \text{Cu}、\text{Ag}、\text{Au}$ ）²具有相同結構，晶系為 monoclinic，空間群為 $\text{P}2_1/\text{m}$ ， $a = 13.170(3)\text{\AA}$ ， $b = 4.0380(8)\text{\AA}$ ， $c = 28.356(6)\text{\AA}$ ， $\beta = 94.54(3)^\circ$ ， $V = 1503.3(5)\text{\AA}^3$ ， $R1/wR2 = 0.0409/0.0998$ ， $\text{GOF} = 1.075$ 。而沿著 b 軸投影，結構的組成可分為二塊層狀區域，一塊為 $\overset{\cdot\cdot}{2}[\text{CrInSe}_2]^{-1}$ （ CdI_2 -type），另一塊為 $\overset{\cdot\cdot}{2}[\text{Pb}_2\text{In}_4\text{Se}_6]^{+4}$ （ $\text{NaCl}(100)$ -type）。此系統化合物都屬於半導體材料且導電係數及Thermopower係數會隨著Cr含量不同會有很大的變化。溫度為300k時，當Cr含量為1.13，導電係數為25.93S/cm，Thermopower係數為 $30\mu\text{V}/\text{K}$ 。在室溫下，由反射式吸收光譜得知能係由0.6eV變化到1.10eV。此系列化合物的磁性性質，在溫度100K以上皆遵守Curie-Weiss law有順磁現象且在室溫下由莫耳磁化率可推測Cr原子在化合物中為+3價。

2.2 緒論

尋找新穎的熱電材料能夠實際運用在各種日常生活用品中，一直是科學家所追求的目標。一個好的熱電材料必須有高導電性，低熱傳導率及高Seebeck係數，而理論上半導體是最佳的熱電材料。所以在尋找好的熱電材料，半導體為第一考量且半導體的組成為較重的元素和能隙較狹(0.16 eV - 0.26eV)³。

本論文研究方向主要是在Pb-In-S/Se系統中加入過渡元素合成出新穎的熱電材料。關於Pb-In-S/Se系統的化合物，在文獻中被發現有 $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ ⁴， PbIn_2S_4 ⁴， $\text{Pb}_3\text{In}_{6.67}\text{S}_{13}$ ⁵， $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ ⁶， $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ ⁷。而在最近的研究中，嘗試將過渡元素加入Pb-In-S/Se系統中，可得 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M = Mn、Fe)¹， $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M = Cu、Ag、Au)²及 $\text{Fe}_{1.5}\text{Pb}_{5.5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ ⁸。其中發現 $(\text{M}_x\text{In}_{1-x})\text{Pb}_4\text{In}_8(\text{Se or S})_{17}$ (M = 過渡元素) 此系統化合物，雖然具有相同的結構，但當有不同過渡金屬摻入時，在結構中所填佔的位置有所不同，就會有不同的物理性質，例如：導電性的不同，磁性現象的發生。所以我們針對 $\text{MPb}_4\text{In}_8(\text{S/Se})_{17}$ (M = 過渡元素) 這類系統化合物去做進一步的研究，嘗試用不同的過渡元素去做實驗。新的 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 被發現，它與 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M = Mn、Fe)， $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M = Cu、Ag、Au) 為同結構而最大不同的是過渡金屬 (Cr) 在結構的位置與前二者化合物有所不同且導電度，Thermopower係數，反射式吸收光譜及磁化率會隨著摻入過渡元素 (Cr) 的量而有所變化。

2.3 實驗部分

2.3.1 反應試劑

在本次實驗中，所使用的實驗藥品包括powder titanium (Ti) 99%，Alfa Aesar；vanadium (V) 99.5%，Alfa Aesar；chromium (Cr) 99.95%，Alfa Aesar；cobalt (Co) 99.5%，Alfa Aesar；nickel (Ni) 99.9%，Alfa Aesar；zinc (Zn) 99.9%，Alfa Aesar；Ruthenium (Ru) 99.9%，Alfa Aesar；lead (Pb) 99.90%，Alfa Aesar；selenium (Se) 100.00%，Alfa Aesar；block indium (In) 99.90%，Alfa Aesar。所有實驗藥品都儲存在充滿氮氣的手套箱中，以避免與空氣接觸發生氧化，使得實驗藥品遭受到變質。

2.3.2 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M = Ti、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ru) 的合成

本次實驗藥品配置工作都在無氧及無水的狀態下且充滿氮氣的手套箱中進行，起始反應的條件是根據 $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ，用其他過渡元素去取代Mn，這些過渡元素分別為Ti、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ru，再以M : Pb : In : Se = 1 : 4 : 8 : 17莫耳比例，分別配置成0.5g，再將配置好的初始反應物分別裝入石英管中（長12公分，內徑9公釐）進行抽氣使管內達到真空狀態（ 10^{-2} torr），隨後用氫氧焰快速地密封住石英管，此動作是避免反應物在進行反應時與空氣中的氧氣產生其他反應，將密封好的石英管放置入高溫爐中（Thermolyne Furnace 1300，Iowa，USA），設定反應溫度及時間，由室溫到750°C加熱36小時，且在750°C恆溫24小時，以36小時約 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率緩慢降溫到500°C，最後自然降溫到室溫。當完全完成反應過程後，將石英管分別由高溫爐拿出，可以發現大部分的產物在石英管的底部且少部分產物在管壁上，產物的顏色及外觀為銀色柱狀晶體。分別將產物經由粉末X-ray繞射鑑定後，只有摻入過渡元素Cr有新的化合物，其餘摻入過渡元素的反應所得到的主產物為已知三元化合物 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ (表2-1)。

表2-1 $\text{MPb}_4\text{In}_8(\text{S or Se})_{17}$ 化合物中主要所得產物。

$\text{MPb}_4\text{In}_8(\text{S or Se})_{17}$	主要所得產物
Ti/Se	A
V/Se	A
Cr/Se	B
Mn/Se	B
Fe/Se	B
Co/Se	A
Ni/Se	A
Zn/Se	A
Ru/Se	A
(Cu、Ag、Au)/S	B

(A: $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ ，B: M-Pb-In-S/Se，M = 過渡元素)

2.3.3 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ 的合成

本實驗藥品備置工作與上述的方法一樣，取 $x = 0.25、0.5、0.75、1、1.25、1.5、1.75、2、2.25、2.5$ 的粉末Cr與粉末Pb，塊狀In，粉末Se依不同莫耳比例混合後，分別置入石英管中，反應時間與條件與上述一樣，待完成燒結反應後，所得產物的外觀及顏色均為銀色柱狀晶體，分別將產物經由粉末X-ray繞射後，當 $x < 0.75$ 時，主要產物為已知三元化合物 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ ， $x > 2.5$ 時，可得另一化合物，然而在區間 $0.75 < x < 2.5$ ，可獲得此系統四元化合物(表2-2)。

表2-2 x值在 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ 化合物中主要所得產物。

x in $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$	主要所得產物
$x=0.25$	A
$x=0.50$	A+B
$x=0.75$	B
$x=1.00$	B
$x=1.25$	B
$x=1.50$	B
$x=1.75$	B
$x=2.00$	B
$x=2.25$	B
$x=2.50$	B
$x=2.75$	unknown compound

(A: $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$, B: $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$)

2.3.4 產物鑑定

a 粉末X-ray繞射鑑定

實驗使用的儀器為粉末 X-ray 繞射儀 (Bruker AXS D8 Advance Leipzig, Germany, Cu $K\alpha$ 輻射(40 mA, 40 kV))，將實驗所得產物 ($0.25 < x < 2.75$) 用研鉢磨成粉末後，放入粉末 X-ray 繞射儀，設定繞射角度及時間，繞射角度 (2θ) 由 5° 到 60° ，繞射時間一小時，經由鑑定分析後，將實驗繞射圖形與 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫作比對後，來判斷產物是否為已知化合物或新化合物，經由比對結果後， $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($0.5 < x < 2.75$) 發現有許多未知的繞射峰存在，所以可能有新產物。

b 元素分析

實驗使用的儀器為掃描式電子顯微鏡鏡 (Hitachi SEM-S4700 Tokyo, Japan) 所配置的元素分析儀，分別取 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 0.75$ 、 1.25 、 2.00) 的乾淨無雜質晶體，實驗方法為每個晶體打一個面及三個點的

方式去進行，目的是為了得到較好的平均值。可得Cr、Pb、In、Se四種元素分別存在晶體中，分析結果於表2-3。當 $x = 0.75$ ，元素Cr的量相當少，這樣的量似乎無法準確證實元素Cr是否存在於晶體中，而 $x = 1.25$ 、2都有明顯元素Cr存在於晶體中，不過三個晶體所測出的鉻含量比實驗所下的量明顯來的少，這樣的結果似乎說明有不純的含Cr化合物存在此反應過程中，且這樣的結果在單晶結構分析過程中，可更清楚被描述。

表 2-3 Cr 原子在 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ 系統中，元素分析的重量百分比。

x值	實驗(%)	元素分析(%)
0.75	1.24%	0.60%
1.25	2.10%	1.52%
2.00	3.42%	1.90%

2.3.5 單晶結構分析

(1) 單晶X-ray繞射儀 (CAD4)

實驗所使用的儀器為四環單晶繞射儀 (CAD4 Enraf Nonius FR590)，將挑選好的柱狀晶體，分別用AB膠黏在玻璃纖維的頂端，放入單晶繞射儀後，去收集繞射點數據，收集繞射點數據是以不同的 θ 、 ψ 與 ω 方向去進行，待完成繞射點數據 (25點)，可決定初始的晶胞常數，若所得晶體為未知的晶胞常數，可將晶體送到國立清華大學貴儀中心的單晶X-ray繞射儀 (BURKER SMART 1000 CCD Diff-ractometer System)，做進一步的晶體繞射點數據收集。

(2) 單晶X-ray繞射儀 (BURKER CCD Diff-ractometer System)

實驗所用的儀器為單晶X-ray繞射儀 (BURKER SMART 1000 CCD Diff-ractometer System)，可收集較完整的繞射點數據，共有四組2070張繞射點照片，每一張照片對晶體拍照時間為40秒/frame。利用SMART軟體對所得繞射點數據作篩選，篩選條件為 $I/\sigma = 30$ (訊雜比)，再index決定出晶胞

常數，之後再利用 SAINT 軟體去對繞射點數據作積分並以 SADABS 軟體進行吸收校正，最後利用 SHELX-97 軟體以直接法和最小平方法來進行結構解析。

在做晶體解析工作時，可利用 atom 軟體來判斷及修正結構模型中陰陽離子相對位置，鍵長以及鍵結方式是否合理，當數據結果 $R1$ ， $R2$ 降到可接受合理範圍 ($R1 < 0.05$ ， $wR2 \approx 3R1$)，可得化合物的結構。

2.3.6 熱分析

使用型號為 "TA/Q50" 的熱重及差式 300 型儀器進行熱分析實驗，將待測樣品放在白金坩鍋上紀錄待測樣品在升溫過程中重量的變化。實驗的環境在充滿氮氣的環境下進行，實驗條件為溫度在以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，由 25°C 升到 800°C 。

2.3.7 電子結構理論計算

實驗所使用的軟體為 LMTO (tight-binding linear muffin tin orbitals)^{9,10}，將化合物中的原子位置輸入軟體中進行理論計算，所得的理論計算結果，可用來探討化合物的電子結構，且可將結果分別畫成能態密度圖 (density of state)，能帶結構圖 (band structure) 與 COHP 圖 (crystal orbital Hamilton population curves)¹¹，進一步去探討。

2.3.8 電導係數及 Thermopower 係數測量

在進行電導係數及 Thermopower 係數實驗前，首先必須將產物粉末用壓片機壓成 $5 \times 1 \times 1 \text{mm}^3$ 長條狀的塊材，且用石英管真空封密，同時放入高溫爐中恆溫 650°C 24 小時，目的是利用高溫退火燒結 (annealing) 的方式，使得塊材更加緊密且減少晶界 (grain boundary)。

a 電導係數測量

電導係數測量實驗使用的儀器為自組裝的電阻測量儀(電壓計：KEITHLEY 181Nanovoltmeter，電流供應器：KEITHLEY 224 Programmable Current Source)，量測方式採四點探針法，首先將儀器上的四條銅線用銀膠黏附在待測塊材上（二條於塊材二端，二條於塊材中間），輸入一電流，在真空環境下量測塊材中間二端的電壓差，量測溫度在25K~320K，所得數據為電阻值，可利用公式(1)轉換可得電導係數。

$$\sigma = R * (A/L) \quad (1)$$

σ :電導係數，R:電阻，A:面積，L:長度

b Thermopower係數測量

Thermopower係數測量實驗使用的儀器為Seebeck測量儀(SB-100 MMR Technologies，inc)，將待測塊材用銀膠黏在陶瓷樣品台 (sample holder) 上，在真空環境下量測Seebeck 係數，量測溫度在300K ~ 700K。

2.3.9 磁化率測量

實驗使用儀器為超導量子干涉磁力儀(MPMS - 7 SQUID)，取適量的實驗樣品去做磁化率隨溫度的變化，測量溫度為2K-300K，外加磁場為1000Gauss下去進行實驗。

2.3.10 UV-VIS反射式吸收光譜測量

實驗使用儀器為UV-VIS反射式吸收光譜儀 (UV - 3101PC)。在進行實驗之前，先用粉末BaSO₄作背景校正，再將待測樣品放置在holder上，去進行UV-VIS反射光譜的測量，測量波長範圍為190nm - 2100nm。所得數據為反射值，可利用Kubelka - Munk function¹²去做反射值與吸收值的轉換，可得知band gap值。

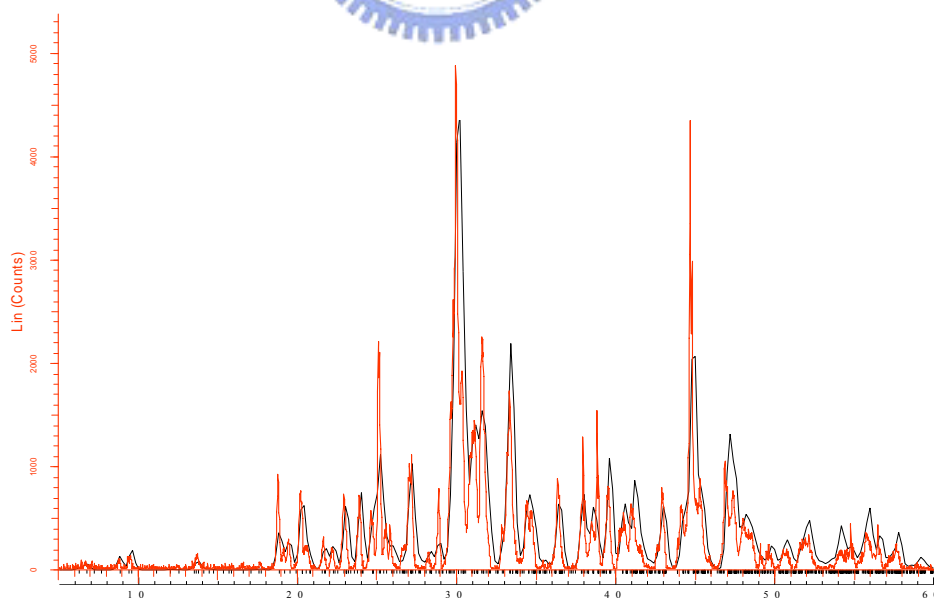
$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2)$$

R: 反射率， α : 吸收係數，S: 散射係數

2.4 結果與討論

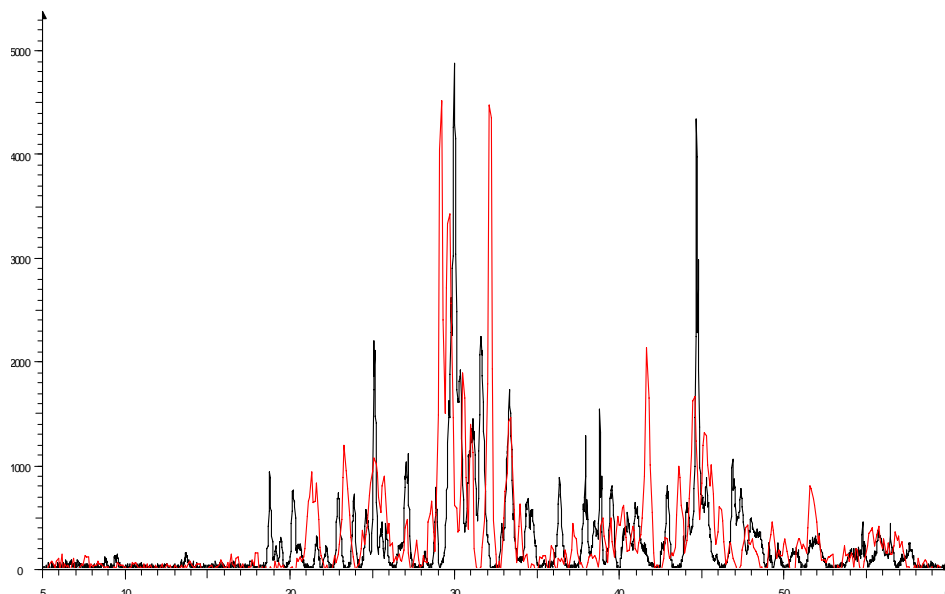
2.4.1 合成與純化反應

在合成 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 仍然必須在區間 $0.75 < x < 2.25$ (原本實驗所下的化學式 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ 的 x 值)，在 750°C 加熱36小時，且在 750°C 恆溫24小時，以36小時約 10°C 的速率緩慢降溫到 500°C ，最後自然降溫到室溫，可得此系列化合物。按照晶體解析出的結果，所得主要的產物為已知三元化合物 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ 。所以說由晶體解析出的結果來看，Cr量在 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 並沒有與摻入的量一樣多，不過在進行反應時，我們所摻入的Cr含量會比晶體解析的結果還多，這樣才可獲得我們所需要的晶體。圖2-1為 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ 的實驗粉末繞射圖與理論計算的繞射圖比對結果，可得 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物。由實驗粉末繞射圖，沒有觀察到不純的化合物（與多餘Cr原子反應）存在，也許可能不純的化合物跟 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物的繞射峰有重疊的部分，所以才無法看到。



20

圖 2-1 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}(x = 1.25)$ 的粉末繞射圖。黑色代表理論計算圖，紅色代表實驗繞射圖。



2θ

圖 2-2 X-Ray 粉末繞射圖譜。紅色代表 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ 實驗繞射圖，黑色代表 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 1.25$) 實驗繞射圖。

2.4.2 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 晶體結構的解析過程

將 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 0.75, 1.25, 2$) 三個晶體所得繞射點數據去做晶體分析，可得化合物的空間群為 $P2_1/m$ ，在利用 SHELXTL-97 軟體以直接法來做分析可得初始原子位置模型，在此系統化合物中分別有三個原子位置為部分填佔，分別 Pb3 位置，M5 位置，M7 位置。由於三個晶體為同結構，所以在晶體結構的解析過程中只舉 $x = 2$ 這個晶體做說明，經由最初的解析可得 $\text{Cr}_{0.505}\text{Pb}_{3.895}\text{In}_{8.495}\text{Se}_{17}$ ， $R1/wR2 = 0.0364/0.0887$ ，不過所得化學比例並不符合價電數平衡，有過多的陽離子價電數存在 (+0.79)，所以針對以上情況做二種假設，第一種假設是過多的陽離子價電數是由 Pb3 位置所提供的，所以我們假設 Pb3 空洞位置的電子密度必須由 89% 調為 50%，來符合價電數平衡，可得結果 $\text{Cr}_{0.465}\text{Pb}_{3.5}\text{In}_{8.535}\text{Se}_{17}$ ， $R1/wR2 = 0.0745/0.2274$ ，不過調整 Pb 的比例，會使得 R 值並不符合原本所預期的會比原先的 R1 值大一倍，且由圖 2 - 3 可觀察 Pb3 空洞位置與電子密度的變化空洞位置，當 x 值 (Cr 含量) 愈大，Pb3 空洞位置電子密度有愈大的傾向，所以根據此結果，認為

Pb3 空洞位置的電子密度變化量為84%到89%為合理的，並非是我們之前所考慮 Pb3 空洞位置為50%，所以必須在考慮其他方法來做嘗試。第二種假設是過多的陽離子價電數是由M5及M7位置所提供的，考慮M5及M7位置是由Cr原子和In原子空洞位置混合時，還有空隙位置存在使得整個化學比例維持價電數平衡，可得結果 $\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{8.72}\text{Se}_{17}$ ， $R1/wR2 = 0.0364/0.1123$ ，不過當有空隙位置存在時，可發現Cr位置在此模型會完全被空隙位置所取代，結果使得Cr位置完全不存在，所以說這假設模型似乎也有所矛盾存在，並無法合理建立。根據以上二種假設所得結果，這二種假設模型似乎都不合理，所以我們認為若此系列的化合物有多餘的陽離子存在且由Pb3 原子所提供，不過為了使得此系列化合物化學比例的價電數都呈現平衡的狀態，假設化學比例式為 $\text{Cr}_{0.505}\text{Pb}_{3.895}\text{In}_{8.232}\text{Se}_{17}(x = 2)$ ，最後定出此系列化合物的通用化學式為 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/38}\text{Pb}_{4.8}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 。另外可由圖2-3得知M5 空洞位置電子密度有愈小的傾向(M7 空洞位置也有相同情況)，這結果顯示Cr 原子填佔在這二個In 位置有變多的趨勢，也證明實驗所摻入Cr 含量多寡確實會影響到整個結構電子密度的變化，不過根據單晶結構分析所得Cr 含量與實驗所摻入Cr 含量還是有一段差距，所以我們根據元素分析和磁性量測所得鉻含量去調整M5 位置和M7 位置上Cr 原子和In 原子混合的比例，可得最後化學比例(表2-4)。

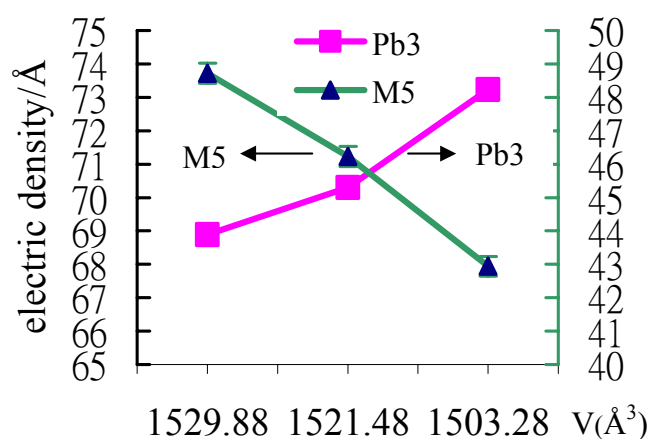


圖2-3($\text{Cr}_x\text{In}_{3-x}$) $\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 0.75, 1.25, 2$) 體積對Pb3及M5的電子密度圖。

表 2-4

(Cr_xIn_{1-x})_{1.67+2/3δ}Pb_{4-δ}In₇Se₁₇ 化合物的晶體結構資料表

Empirical formu	Cr _{0.49} Pb _{3.84} In _{8.28} Se ₁₇	Cr _{0.83} Pb _{3.85} In _{7.94} Se ₁₇	Cr _{1.13} Pb _{3.89} In _{7.61} Se ₁₇
Formula weight	3114.16	3094.87	3080.87
Starting molar ratio	Cr _{0.75} Pb _{3.85} In _{8.25} Se ₁₇	Cr _{1.25} Pb _{3.85} In _{7.75} Se ₁₇	Cr ₂ Pb _{3.85} In ₇ Se ₁₇
Wavelength(Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Temperature(K)	300(2)	300(2)	300(2)
Space group	P2 ₁ /m(No. 11)	P2 ₁ /m (No. 11)	P2 ₁ /m (No. 11)
<i>a</i> [Å]	13.286(3)	13.244(5)	13.170(3)
<i>b</i> [Å]	4.0663(8)	4.0581(15)	4.0380(8)
<i>c</i> [Å]	28.406(6)	28.400(10)	28.356(6)
β [°]	94.53(3)°	94.562(10)°	94.54(3)°
<i>V</i> [Å ³]	1529.9(5)	1521.5(10)	1503.3(5)
<i>Z</i>	2	2	2
Density (calculated)(g/cm ³)	6.820	6.858	6.858
F(000)	2621	2605	2594
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	48.382	48.649	49.238
Crystal size(mm ³)	0.02x0.02x0.07	0.02x0.02x0.04	0.02x0.02x0.05
θ range for data collection	0.72 to 28.32°	0.72 to 28.35°	0.72 to 28.35°
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Reflections collected	18336	18127	18016
Independent reflections	4341 [R(int) = 0.0508]	4317 [R(int) = 0.0660]	4283 [R(int) = 0.0437]
Data / restraints / parameters	4341/0/177	4317/0/177	4283/0/177
Goodness-of-fit on F ²	1.027	1.078	1.061
R ₁ /wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0458/0.1113	0.0525/0.1203	0.0453/0.1178
R ₁ /wR ₂ (all data)	0.0610/0.1213	0.0817/0.1334	0.0561/0.1252
Extinction coefficient	0.00048(4)	0.00012(3)	0.00067(5)
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	8.066 and -5.626	7.443 and -4.550	9.863 and -4.926

$$R1 = \frac{\sum F \parallel 0 \mid -F \mid c / \sum F \parallel \mid 0}{wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F0^2 - Fc^2)^2]}{\sum [w(F0^2)^2]} \right\}^{1/2}}$$

表 2-5

Cr_{0.49}Pb_{3.84}In_{8.28}Se₁₇ 化合物的原子位置與熱參數值(Å²x10³)。

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ.
Pb(1)	0.4676(1)	0.2500	0.6323(1)	31(1)	1
Pb(2)	0.5137(1)	0.2500	0.8620(1)	34(1)	1
Pb(3)	0.1460(1)	0.2500	0.6249(1)	36(1)	0.838(4)
Pb(4)	0.8500(1)	0.2500	0.8784(1)	36(1)	1
M(5)	0.3770(1)	0.2500	0.9945(1)	7	Cr/In=0.22/0.66
In(6)	0.1233(1)	0.2500	0.4862(1)	19(1)	1
M(7)	0.6231(1)	0.2500	0.5032(1)	7	Cr/In=0.21/0.67
In(8)	0.8740(1)	0.2500	0.0183(1)	21(1)	1
In(9)	0.9663(1)	0.2500	0.2553(1)	20(1)	1
In(10)	0.6230(1)	0.2500	0.2537(1)	18(1)	1
In(11)	0.2887(1)	0.2500	0.2406(1)	18(1)	1
In(12)	0.8096(1)	0.2500	0.6599(1)	11(1)	1
In(13)	0.1774(1)	0.2500	0.8371(1)	18(1)	1
Se(1)	0.4610(1)	0.2500	0.3408(1)	18(1)	1
Se(2)	0.6847(1)	0.2500	0.3419(1)	14(1)	1
Se(3)	0.8418(1)	0.2500	0.7591(1)	16(1)	1
Se(4)	0.4562(1)	0.2500	0.4443(1)	13(1)	1
Se(5)	0.9683(1)	0.2500	0.1640(1)	16(1)	1
Se(6)	0.6763(1)	0.2500	0.1684(1)	15(1)	1
Se(7)	0.1615(1)	0.2500	0.7397(1)	16(1)	1
Se(8)	0.7078(1)	0.2500	0.9576(1)	13(1)	1
Se(9)	0.5398(1)	0.2500	0.0558(1)	13(1)	1
Se(10)	0.7966(1)	0.2500	0.5632(1)	14(1)	1
Se(11)	0.9336(1)	0.2500	0.4516(1)	14(1)	1
Se(12)	0.2033(1)	0.2500	0.9323(1)	15(1)	1
Se(13)	0.3235(1)	0.2500	0.1536(1)	14(1)	1
Se(14)	0.0649(1)	0.2500	0.0478(1)	13(1)	1
Se(15)	0.5054(1)	0.2500	0.7512(1)	18(1)	1
Se(16)	0.2978(1)	0.2500	0.5466(1)	13(1)	1
Se(17)	0.3363(1)	0.2500	0.3307(1)	17(1)	1

表 2-6

Cr_{0.49}Pb_{3.84}In_{8.28}Se₁₇ 中各原子的非均向熱參數值(U*10³) 。

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	38(1)	23(1)	34(1)	0	13(1)	0
Pb(2)	46(1)	26(1)	30(1)	0	9(1)	0
Pb(3)	40(1)	35(1)	34(1)	0	0(1)	0
Pb(4)	53(1)	26(1)	29(1)	0	-2(1)	0
In(6)	12(1)	18(1)	26(1)	0	0(1)	0
In(8)	12(1)	22(1)	29(1)	0	-3(1)	0
In(9)	29(1)	16(1)	16(1)	0	-1(1)	0
In(10)	27(1)	15(1)	11(1)	0	3(1)	0
In(11)	26(1)	16(1)	11(1)	0	3(1)	0
In(12)	13(1)	10(1)	9(1)	0	1(1)	0
In(13)	21(1)	18(1)	16(1)	0	1(1)	0
Se(1)	23(1)	20(1)	11(1)	0	4(1)	0
Se(2)	15(1)	14(1)	12(1)	0	1(1)	0
Se(3)	17(1)	14(1)	18(1)	0	2(1)	0
Se(4)	14(1)	13(1)	10(1)	0	1(1)	0
Se(5)	16(1)	17(1)	15(1)	0	2(1)	0
Se(6)	18(1)	15(1)	11(1)	0	1(1)	0
Se(7)	19(1)	14(1)	15(1)	0	3(1)	0
Se(8)	13(1)	13(1)	13(1)	0	4(1)	0
Se(9)	14(1)	15(1)	11(1)	0	2(1)	0
Se(10)	12(1)	14(1)	15(1)	0	0(1)	0
Se(11)	12(1)	15(1)	14(1)	0	2(1)	0
Se(12)	14(1)	17(1)	14(1)	0	0(1)	0
Se(13)	16(1)	15(1)	11(1)	0	2(1)	0
Se(14)	10(1)	15(1)	15(1)	0	1(1)	0
Se(15)	21(1)	15(1)	19(1)	0	2(1)	0
Se(16)	12(1)	14(1)	14(1)	0	1(1)	0
Se(17)	19(1)	19(1)	12(1)	0	-3(1)	0

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$)

表 2-7

Cr_{0.49}Pb_{3.84}In_{8.28}Se₁₇ 化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)。

Pb(1)-Se(2)×2	3.0012(14)	M (7)-Se(16) ×2	2.7338(14)
Pb(1)-Se(16)	3.1391(19)	M (7)-Se(10)	2.757(2)
Pb(1)-Se(4) ×2	3.2000(15)	In(8)-Se(14)	2.607(2)
Pb(2)-Se(13) ×2	3.0262(14)	In(8)-Se(12) ×2	2.7174(15)
Pb(2)-Se(15)	3.139(2)	In(8)-Se(8)	2.692(2)
Pb(2)-Se(9) ×2	3.2190(15)	In(8)-Se(14) ×2	2.9254(16)
Pb(3)-Se(11) ×2	3.0994(15)	In(9)-Se(1)	2.572(2)
Pb(3)-Se(16)	3.118(2)	In(9)-Se(5)	2.595(2)
Pb(3)-Se(2) ×2	3.1225(15)	In(9)-Se(7) ×2	2.6603(14)
Pb(3)-Se(7)	3.252(2)	In(10)-Se(2)	2.572(2)
Pb(4)-Se(14) ×2	3.0175(14)	In(10)-Se(6)	2.578(2)
Pb(4)-Se(8)	3.050(2)	In(10)-Se(15) ×2	2.6502(14)
Pb(4)-Se(13) ×2	3.1532(15)	In(11)-Se(13)	2.551(2)
M(5)-Se(9)	2.666(2)	In(11)-Se(17)	2.586(2)
M (5)-Se(8) ×2	2.7380(14)	In(11)-Se(3) ×2	2.6723(14)
M (5)-Se(12)	2.793(2)	In(12)-Se(10)	2.740(2)
M (5)-Se(9) ×2	2.7775(13)	In(12)-Se(1) ×2	2.7963(2)
In (6)-Se(11)	2.631(2)	In(12)-Se(3)	2.816(2)
In (6)-Se(10) ×2	2.7338(13)	In(12)-Se(17) ×2	2.8360(14)
In (6)-Se(16)	2.773(2)	In(13)-Se(12)	2.700(2)
In (6)-Se(11) ×2	2.8353(15)	In(13)-Se(5) ×2	2.8057(14)
M (7)-Se(4)	2.670(2)	In(13)-Se(7)	2.758(2)
M (7)-Se(4) ×2	2.7776(14)	In(13)-Se(6) ×2	2.8257(14)

表 2-8

Cr_{0.83}Pb_{3.85}In_{7.94}Se₁₇ 化合物的原子位置與熱參數值(Å²x10³)。

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.4685(1)	0.2500	0.6320(1)	32(1)	1
Pb(2)	0.5139(1)	0.2500	0.8628(1)	35(1)	1
Pb(3)	0.1458(1)	0.2500	0.6252(1)	37(1)	0.850(4)
Pb(4)	0.8500(1)	0.2500	0.8779(1)	37(1)	1
M(5)	0.3769(1)	0.2500	0.9947(1)	7	Cr/In=0.37/0.52
In(6)	0.1237(1)	0.2500	0.4862(1)	20(1)	1
M(7)	0.6230(1)	0.2500	0.5031(1)	7	Cr/In=0.37/0.52
In(8)	0.8735(1)	0.2500	0.0177(1)	23(1)	1
In(9)	0.9669(1)	0.2500	0.2550(1)	21(1)	1
In(10)	0.6234(1)	0.2500	0.2537(1)	18(1)	1
In(11)	0.2899(1)	0.2500	0.2410(1)	19(1)	1
In(12)	0.8096(1)	0.2500	0.6595(1)	12(1)	1
In(13)	0.1779(1)	0.2500	0.8378(1)	20(1)	1
Se(1)	0.455(2)	0.2500	0.3408(1)	18(1)	1
Se(2)	0.6846(2)	0.2500	0.3420(1)	15(1)	1
Se(3)	0.8418(2)	0.2500	0.7588(1)	17(1)	1
Se(4)	0.4563(2)	0.2500	0.4452(1)	17(1)	1
Se(5)	0.9684(2)	0.2500	0.1636(1)	16(1)	1
Se(6)	0.6757(2)	0.2500	0.1680(1)	16(1)	1
Se(7)	0.1616(2)	0.2500	0.7400(1)	17(1)	1
Se(8)	0.7062(2)	0.2500	0.9575(1)	16(1)	1
Se(9)	0.5400(2)	0.2500	0.0550(1)	16(1)	1
Se(10)	0.7958(2)	0.2500	0.5630(1)	16(1)	1
Se(11)	0.9335(2)	0.2500	0.4518(1)	15(1)	1
Se(12)	0.2038(2)	0.2500	0.9330(1)	17(1)	1
Se(13)	0.3231(2)	0.2500	0.1536(1)	15(1)	1
Se(14)	0.652(1)	0.2500	0.0477(1)	14(1)	1
Se(15)	0.5058(2)	0.2500	0.7513(1)	19(1)	1
Se(16)	0.2989(2)	0.2500	0.5460(1)	16(1)	1
Se(17)	0.3362(2)	0.2500	0.3313(1)	17(1)	1

表 2-9

Cr_{0.83}Pb_{3.85}In_{7.94}Se₁₇ 中各原子的非均向熱參數值(U*10³) 。

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	38(1)	25(1)	34(1)	0	13(1)	0
Pb(2)	46(1)	28(1)	32(1)	0	9(1)	0
Pb(3)	41(1)	36(1)	34(1)	0	-1(1)	0
Pb(4)	52(1)	28(1)	31(1)	0	-3(1)	0
In(6)	14(1)	21(1)	26(1)	0	0(1)	0
In(8)	14(1)	24(1)	29(1)	0	-3(1)	0
In(9)	29(1)	18(1)	16(1)	0	-2(1)	0
In(10)	28(1)	15(1)	12(1)	0	3(1)	0
In(11)	28(1)	18(1)	12(1)	0	4(1)	0
In(12)	15(1)	12(1)	10(1)	0	1(1)	0
In(13)	22(1)	19(1)	20(1)	0	1(1)	0
Se(1)	22(1)	19(1)	13(1)	0	3(1)	0
Se(2)	16(1)	15(1)	14(1)	0	1(1)	0
Se(3)	18(1)	15(1)	18(1)	0	2(1)	0
Se(4)	17(1)	20(1)	13(1)	0	1(1)	0
Se(5)	17(1)	17(1)	15(1)	0	2(1)	0
Se(6)	20(1)	16(1)	12(1)	0	0(1)	0
Se(7)	19(1)	15(1)	16(1)	0	3(1)	0
Se(8)	14(1)	19(1)	14(1)	0	3(1)	0
Se(9)	17(1)	20(1)	12(1)	0	0(1)	0
Se(10)	14(1)	18(1)	15(1)	0	0(1)	0
Se(11)	13(1)	19(1)	14(1)	0	1(1)	0
Se(12)	17(1)	18(1)	16(1)	0	-1(1)	0
Se(13)	18(1)	16(1)	13(1)	0	3(1)	0
Se(14)	11(1)	17(1)	14(1)	0	-1(1)	0
Se(15)	19(1)	16(1)	20(1)	0	2(1)	0
Se(16)	14(1)	19(1)	15(1)	0	-1(1)	0
Se(17)	18(1)	17(1)	15(1)	0	-2(1)	0

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$)

表 2-10

Cr_{0.83}Pb_{3.85}In_{7.94}Se₁₇ 化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)。

Pb(1)-Se(2)×2	3.0016(18)	M (7)-Se(16) ×2	2.7139(17)
Pb(1)-Se(16)	3.184(2)	M (7)-Se(10)	2.740(3)
Pb(1)-Se(4) ×2	3.2031(18)	In(8)-Se(14)	2.613(3)
Pb(2)-Se(13) ×2	3.0263(18)	In(8)-Se(12) ×2	2.7110(18)
Pb(2)-Se(15)	3.161(2)	In(8)-Se(8)	2.690(3)
Pb(2)-Se(9) ×2	3.2151(18)	In(8)-Se(14) ×2	2.9108(18)
Pb(3)-Se(11) ×2	3.1031(19)	In(9)-Se(1)	2.574(3)
Pb(3)-Se(16)	3.144(2)	In(9)-Se(5)	2.597(3)
Pb(3)-Se(2) ×2	3.115(2)	In(9)-Se(7) ×2	2.6594(18)
Pb(3)-Se(7)	3.251(3)	In(10)-Se(2)	2.574(2)
Pb(4)-Se(14) ×2	3.0764(18)	In(10)-Se(6)	2.582(2)
Pb(4)-Se(8)	3.069(2)	In(10)-Se(15) ×2	2.6505(18)
Pb(4)-Se(13) ×2	3.138(2)	In(11)-Se(13)	2.552(2)
M(5)-Se(9)	2.647(3)	In(11)-Se(17)	2.590(3)
M (5)-Se(8) ×2	2.7218(17)	In(11)-Se(3) ×2	2.6760(18)
M (5)-Se(12)	2.773(3)	In(12)-Se(10)	2.731(2)
M (5)-Se(9) ×2	2.7512(17)	In(12)-Se(1) ×2	2.7925(19)
In (6)-Se(11)	2.627(3)	In(12)-Se(3)	2.818(3)
In (6)-Se(10) ×2	2.7279(17)	In(12)-Se(17) ×2	2.8360(14)
In (6)-Se(16)	2.766(3)	In(13)-Se(12)	2.700(3)
In (6)-Se(11) ×2	2.8300(18)	In(13)-Se(5) ×2	2.8032(19)
M (7)-Se(4)	2.638(3)	In(13)-Se(7)	2.769(3)
M (7)-Se(4) ×2	2.7611(17)	In(13)-Se(6) ×2	2.8207(19)

表 2-11

Cr_{1.13}Pb_{3.89}In_{7.61}Se₁₇ 化合物的原子位置與熱參數值(Å²x10³)。

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.4701(1)	0.2500	0.6319(1)	32(1)	1
Pb(2)	0.5152(1)	0.2500	0.8640(1)	33(1)	1
Pb(3)	0.1456(1)	0.2500	0.6251(1)	37(1)	0.888(3)
Pb(4)	0.8490(1)	0.2500	0.8775(1)	35(1)	1
M(5)	0.3768(1)	0.2500	0.9949(1)	7	Cr/In=0.50/0.39
In(6)	0.1244(1)	0.2500	0.4859(1)	21(1)	1
M(7)	0.6232(1)	0.2500	0.5034(1)	7	Cr/In=0.50/0.39
In(8)	0.8736(1)	0.2500	0.0170(1)	22(1)	1
In(9)	0.9687(1)	0.2500	0.2545(1)	22(1)	1
In(10)	0.6246(1)	0.2500	0.2537(1)	19(1)	1
In(11)	0.2916(1)	0.2500	0.2416(1)	22(1)	1
In(12)	0.8097(1)	0.2500	0.6591(1)	13(1)	1
In(13)	0.1786(1)	0.2500	0.8387(1)	18(1)	1
Se(1)	0.0446(1)	0.2500	0.3411(1)	16(1)	1
Se(2)	0.6847(1)	0.2500	0.3423(1)	14(1)	1
Se(3)	0.8422(1)	0.2500	0.7584(1)	16(1)	1
Se(4)	0.4570(1)	0.2500	0.4462(1)	17(1)	1
Se(5)	0.9680(1)	0.2500	0.1628(1)	16(1)	1
Se(6)	0.6749(1)	0.2500	0.1675(1)	15(1)	1
Se(7)	0.1616(1)	0.2500	0.7404(1)	17(1)	1
Se(8)	0.7038(1)	0.2500	0.9575(1)	16(1)	1
Se(9)	0.5405(1)	0.2500	0.0539(1)	18(1)	1
Se(10)	0.7948(1)	0.2500	0.5627(1)	16(1)	1
Se(11)	0.9337(1)	0.2500	0.4522(1)	15(1)	1
Se(12)	0.2047(1)	0.2500	0.9342(1)	18(1)	1
Se(13)	0.3228(1)	0.2500	0.1541(1)	14(1)	1
Se(14)	0.0654(1)	0.2500	0.0474(1)	14(1)	1
Se(15)	0.5057(1)	0.2500	0.7511(1)	18(1)	1
Se(16)	0.2997(1)	0.2500	0.5452(1)	17(1)	1
Se(17)	0.3361(1)	0.2500	0.3318(1)	16(1)	1

表 2-12

Cr_{1.13}Pb_{3.89}In_{7.61}Se₁₇ 中各原子的非均向熱參數值(U*10³) 。

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	39(1)	23(1)	35(1)	0	14(1)	0
Pb(2)	44(1)	25(1)	32(1)	0	10(1)	0
Pb(3)	42(1)	34(1)	33(1)	0	0(1)	0
Pb(4)	47(1)	26(1)	31(1)	0	-2(1)	0
In(6)	14(1)	22(1)	28(1)	0	1(1)	0
In(8)	13(1)	24(1)	29(1)	0	-1(1)	0
In(9)	31(1)	19(1)	15(1)	0	-3(1)	0
In(10)	28(1)	16(1)	13(1)	0	3(1)	0
In(11)	30(1)	21(1)	15(1)	0	5(1)	0
In(12)	15(1)	13(1)	13(1)	0	2(1)	0
In(13)	19(1)	16(1)	18(1)	0	1(1)	0
Se(1)	19(1)	18(1)	12(1)	0	2(1)	0
Se(2)	15(1)	14(1)	13(1)	0	1(1)	0
Se(3)	16(1)	14(1)	19(1)	0	2(1)	0
Se(4)	18(1)	21(1)	14(1)	0	3(1)	0
Se(5)	16(1)	17(1)	14(1)	0	4(1)	0
Se(6)	17(1)	16(1)	12(1)	0	1(1)	0
Se(7)	19(1)	15(1)	17(1)	0	1(1)	0
Se(8)	13(1)	22(1)	14(1)	0	3(1)	0
Se(9)	18(1)	22(1)	13(1)	0	2(1)	0
Se(10)	16(1)	17(1)	16(1)	0	0(1)	0
Se(11)	14(1)	18(1)	14(1)	0	1(1)	0
Se(12)	16(1)	20(1)	18(1)	0	0(1)	0
Se(13)	15(1)	14(1)	14(1)	0	2(1)	0
Se(14)	12(1)	18(1)	14(1)	0	0(1)	0
Se(15)	19(1)	15(1)	21(1)	0	3(1)	0
Se(16)	14(1)	23(1)	14(1)	0	0(1)	0
Se(17)	16(1)	17(1)	14(1)	0	-1(1)	0

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$)

表 2-13

Cr_{1.13}Pb_{3.89}In_{7.61}Se₁₇ 化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)。

Pb(1)-Se(2)×2	3.0006(13)	M (7)-Se(16) ×2	2.6889(14)
Pb(1)-Se(16)	3.1949(19)	M (7)-Se(10)	2.709(2)
Pb(1)-Se(4) ×2	3.1993(14)	In(8)-Se(14)	2.6044(19)
Pb(2)-Se(13) ×2	3.0107(13)	In(8)-Se(12) ×2	2.6979(14)
Pb(2)-Se(15)	3.1917(17)	In(8)-Se(8)	2.693(2)
Pb(2)-Se(9) ×2	3.2108(14)	In(8)-Se(14) ×2	2.8803(14)
Pb(3)-Se(11) ×2	3.1006(14)	In(9)-Se(1)	2.5756(19)
Pb(3)-Se(16)	3.160(2)	In(9)-Se(5)	2.6002(19)
Pb(3)-Se(2) ×2	3.0918(14)	In(9)-Se(7) ×2	2.6604(14)
Pb(3)-Se(7)	3.2575(19)	In(10)-Se(2)	2.5755(18)
Pb(4)-Se(14) ×2	3.0829(13)	In(10)-Se(6)	2.5819(19)
Pb(4)-Se(8)	3.0820(19)	In(10)-Se(15) ×2	2.6462(13)
Pb(4)-Se(13) ×2	3.1107(14)	In(11)-Se(13)	2.5465(19)
M(5)-Se(9)	2.622(2)	In(11)-Se(17)	2.5803(19)
M (5)-Se(8) ×2	2.6925(14)	In(11)-Se(3) ×2	2.6795(13)
M (5)-Se(12)	2.737(2)	In(12)-Se(10)	2.7232(18)
M (5)-Se(9) ×2	2.7232(14)	In(12)-Se(1) ×2	2.7857(13)
In (6)-Se(11)	2.6167(19)	In(12)-Se(3)	2.8149(19)
In (6)-Se(10) ×2	2.7101(14)	In(12)-Se(17) ×2	2.8123(13)
In (6)-Se(16)	2.745(2)	In(13)-Se(12)	2.7021(19)
In (6)-Se(11) ×2	2.8302(14)	In(13)-Se(5) ×2	2.7910(14)
M (7)-Se(4)	2.619(2)	In(13)-Se(7)	2.7788(19)
M (7)-Se(4) ×2	2.7333(14)	In(13)-Se(6) ×2	2.8082(14)

2.4.3 晶體結構描述

表 2-14 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的晶體數據。

	Cr = 0.49	Cr = 0.83	Cr = 1.13
a (Å)	13.286(3)	13.244(5)	13.170(3)
b (Å)	4.0663(8)	4.0581(15)	4.0380(8)
c (Å)	28.406(6)	28.400(10)	28.356(6)
V (Å ³)	1529.9(5)	1521.5(10)	1503.3(5)

首先可看到 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的單位晶格會隨著Cr值的遞增而有變小的趨勢(表 2-14)，且由表 2-14 可知，當Cr含量為1.13， a 軸的變化量比Cr含量為0.49，遞減0.87%，而在相同的範圍中， b 軸的變化量遞減0.69%， c 軸的變化量遞減0.18%。由此結果，當Cr的量愈多時，似乎對於 a 軸和 b 軸有較大變化，相對 c 軸的變化就沒有如此明顯。

$(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 晶系為 monoclinic，空間群為 $P2_1/m$ (圖 2-4)，而在此系列化合物結構相同，最大的不同是在於結構中的 Pb3 位置 M5，M7 位置電子密度會隨著實驗所摻入的Cr量而有所變化(圖 2-3)。所以我們用 $\text{Cr}_{1.13}\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{7.61}\text{Se}_{17}$ 為例子對結構組成加以說明，在結構方面，可以沿著 b 軸投影，結構的組成可分為二塊層狀區塊，一塊為 A 區塊 CdI_2 -type，另一塊為 B 區塊 $\text{NaCl}(100)$ -type，而 A 區塊和 B 區塊的相連，主要靠結構中原子 Pb，In 和 Se 原子互相連接起來，形成三維立體結構。首先可觀察 A 區塊中，每一個小單元區塊是由 InSe_6 及 MSe_6 所形成的八面體是以鄰邊共享的方式去相連而成，再沿著 a 軸延伸形成長條狀的層狀結構，此連接方式與 $\text{Cr}_2\text{Sn}_3\text{Se}_7^{13}$ 相同且 M 和 Se 的鍵長會隨著 x 值(Cr 含量)不同而有些微變化(圖 2-6)。圖 2-5 中，可以看到 $\text{In6}-\text{Se}$ 及 $\text{In8}-\text{Se}$ 的平均鍵長，並沒有隨著鉻含量增加，鍵長有明顯變化，平均鍵長都在 2.75Å 左右，不過由於 $\text{In6}-\text{Se}$ 及 $\text{In8}-\text{Se}$ 鍵長分佈相當廣泛(圖 2-5)也使得 In6 原子及 In8 原子所在的八面體位置有較大的變形扭曲。而 $\text{M5}-\text{Se}$ 和 $\text{M7}-\text{Se}$ 的平均鍵長會隨著 Cr 含量增加(圖 2-6)，平均鍵長有明顯變小的趨勢，由 2.74Å

變小到 2.69Å，不過鍵長的變化不足以讓此八面體有變形扭曲現象。

B區塊為NaCl (100) - type，但可發現此區塊為變形扭曲NaCl(100) - type，主要結構由Pb和Se形成bicapped trigonal prism與In和Se形成八面體以及In和Se四面體所相連構成。此區塊所有的Pb - Se鍵結環境皆為八配位環境，其中Pb3原子位置為部分填佔，鍵長可由3.10Å - 3.41Å（圖2-5），在文獻中，Pb - Se的鍵長在八配位環境中可從2.95Å - 3.50Å¹⁴，所以在此結構中，Pb - Se的鍵長3.48Å也可以說是合理的鍵結，由於Pb和Se鍵長分佈相當地廣，也使得Pb-Se多面體形成較大的變形扭曲，而造成Pb - Se的bicapped trigonal prism極大的變形扭曲主要影響原因是Pb原子軌域中6s²孤立電子對所造成 Inert pair effect¹⁵。而In9和Se的鍵結在四配位環境，鍵長可由2.58Å - 2.66Å（圖2-5）及In12和Se的鍵結在六配位環境鍵長可由2.72Å - 2.81Å（圖2-5），皆屬於正常的鍵結配位環境，沒有像Pb - Se的鍵結環境有極大的變形扭曲。



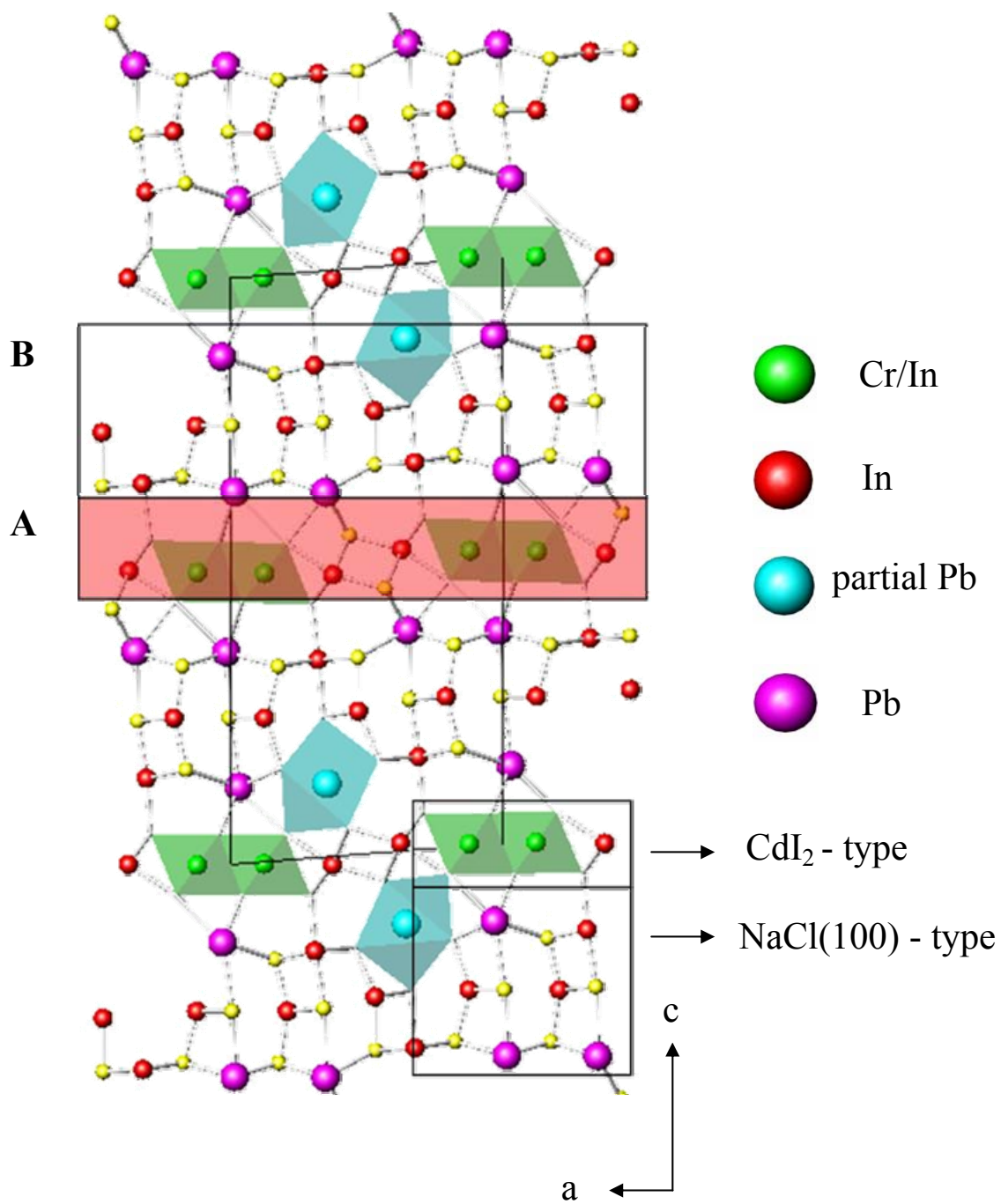
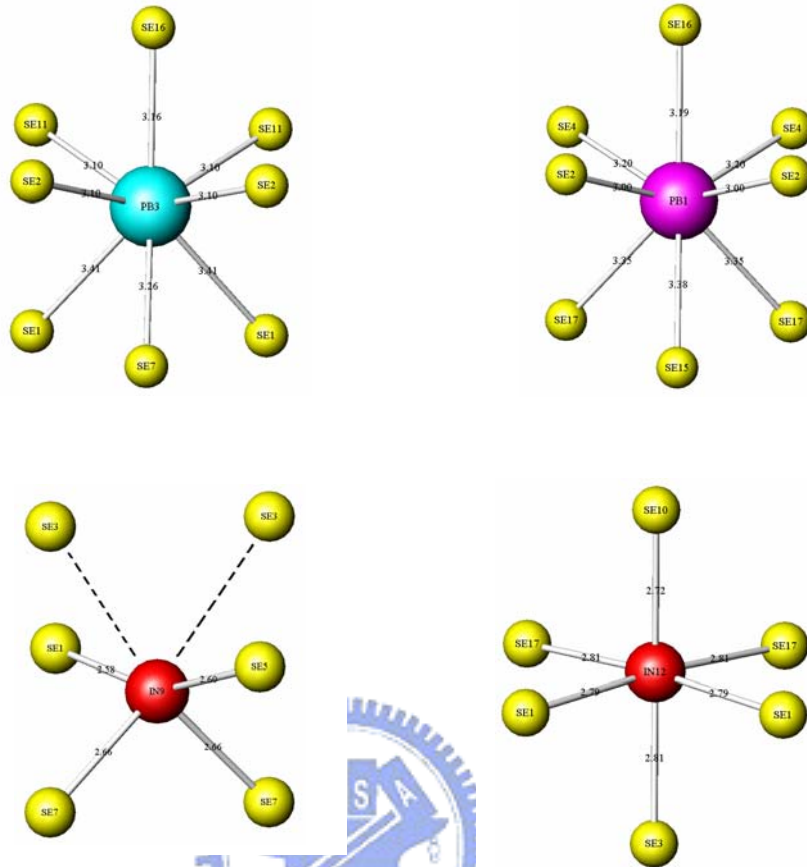


圖 2-4 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的晶體結構。

a



b

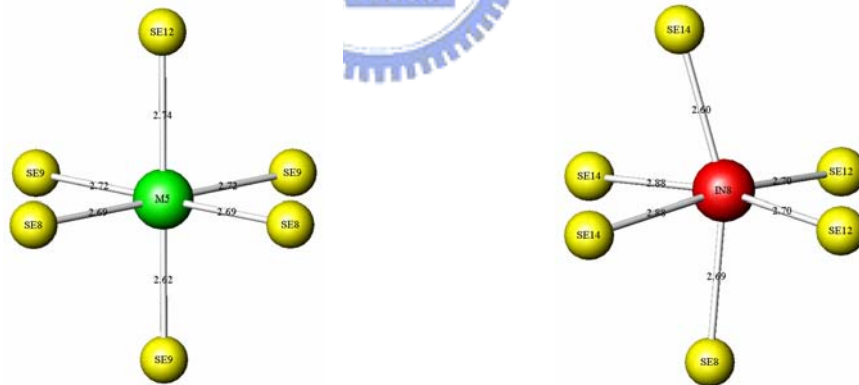


圖 2-5 $\text{Cr}_{1.13}\text{Pb}_{3.89}\text{In}_{7.61}\text{Se}_{17}$ 的 Pb, In 與 M5 原子配位環境。

a NaCl(100) - type 中的 Pb3, Pb4, In9 與 In12。

b CdI_2 - type 中的 M5 與 In8。

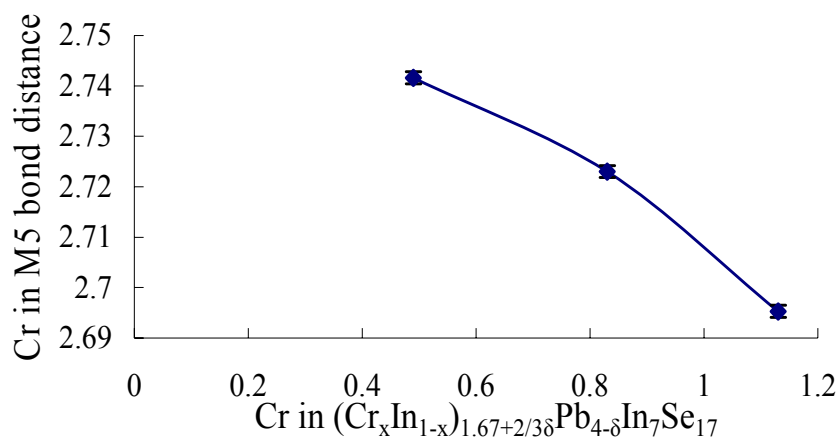


圖 2-6 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ (Cr = 0.49、0.83、1.13)

在不同鉻含量 M5 位置的鍵長變化量。

在目前已知的M-Pb-In-S/Se(M = 過渡金屬)系統中，有 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M = Mn、Fe)¹， $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M = Cu、Ag、Au)²及 $\text{Fe}_{1.5}\text{Pb}_{5.5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ ⁷，而此論文的結構與前面二者相同，而最大的不同處是過渡金屬原子在晶體結構所填佔的空洞位置是有所不同，在Cr-Pb-In-Se系統中，Cr原子是填佔區塊 CdI_2 -type且Pb3原子為部分填佔(圖2-7)，而M-Pb-In-Se系統(M = Mn、Fe)及M-Pb-In-S系統(M = Cu、Ag、Au)，過渡元素是填佔在區塊 $\text{NaCl}(100)$ -type(圖2-7)。若針對過渡元素填佔在結構不同的區塊去做探討的話，可以假設過渡元素填佔在d軌域不同的電子數去區分，因為Mn原子，Fe原子，Cu(Ag、Au)原子在實驗中d軌域的電子數分別為5，5，10，過渡元素Mn原子，Fe原子，Cu(Ag or Au)原子會填佔在結構中 $\text{NaCl}(100)$ -type，而Cr原子在實驗中d軌域的電子組態為3，過渡元素Cr原子會填佔在結構中 CdI_2 -type，所以說在週期表上，較後者的過渡元素似乎傾向填佔在 $\text{NaCl}(100)$ -type，較前者的過渡元素似乎傾向在填佔 CdI_2 -type。不過若能發現更多過渡金屬填佔在M-Pb-In-S/Se系統中的話，就可印證上述所假設是否正確。不過對於目前所發現結果還是讓人感到有趣，因為不同過渡金屬填佔在不同的位置，整個結構的物理性質會有不一樣的變化，這也值得進一

步探討。

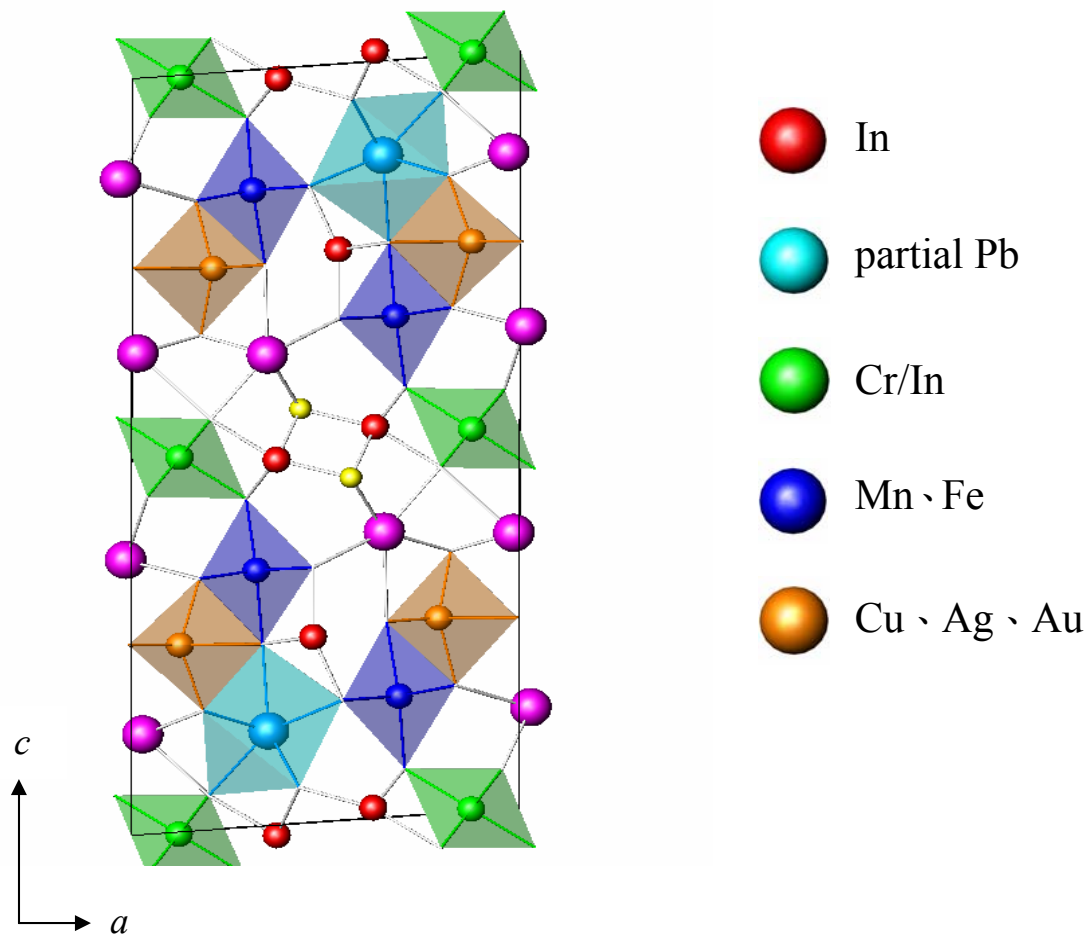


圖 2-7 M/Pb/In/(Se、S)系統中，所有過渡元素可填佔的位置(M = 過渡金屬)。

2.4.4 電導係數與 Thermopower 係數測量結果

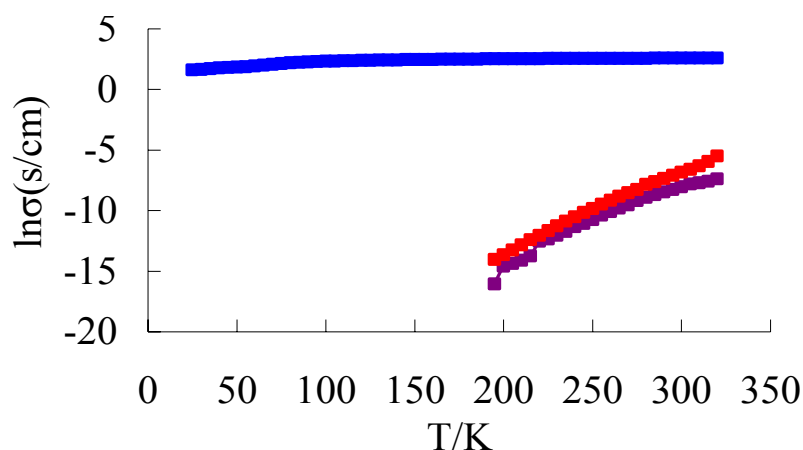


圖 2-8 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的 $\ln\sigma$ 對 T 的曲線分佈圖。紫線($\text{Cr} = 0.49$)，紅線($\text{Cr} = 0.83$)，藍線($\text{Cr} = 1.13$)。

圖 2-8 是 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的 $\ln\sigma$ ($\sigma =$ 電導係數) 對 T ($T =$ 溫度) 的曲線分佈圖，三者的電導係數都隨著溫度上升而增加，均屬於半導體的行為。300K 時，Cr 含量為 0.49， $\sigma = 3.25 \times 10^{-4}$ S/cm，Cr 含量為 0.83， $\sigma = 1.079 \times 10^{-4}$ S/cm，Cr 含量為 1.13， $\sigma = 25.93$ S/cm，電導係數隨著 Cr 含量增加而有極大的變化，可以說前面二者是屬於高電阻的半導體，後者是屬於低電阻的半導體，而彼此的相差值可達百萬等級，這樣的結果可以說明 Cr 值為在此系統化合物扮演一個相當重要的角色。另外我們可經由 Arrhenius equation 去算出電導係數與能隙的關係，可得 Cr 含量為 0.49，band gap = 0.66eV，Cr 含量為 0.83，band gap = 0.72eV，Cr 含量為 1.13，band gap = 0.06eV。

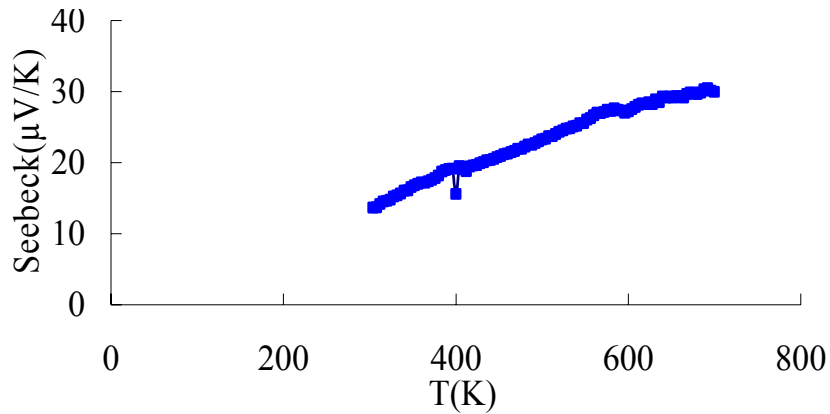


圖2-9 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ ($\text{Cr} = 1.13$)，Seebeck係數對溫度的曲線分佈圖。

圖2-9主要是 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})_{0.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_{6.52}\text{Se}_{17}$ ($\text{Cr} = 1.13$)，Seebeck係數對溫度的曲線分佈圖，測量溫度由300K到700K，Seebeck係數在高溫700K可達在30 $\mu\text{V}/\text{K}$ 左右，另外也將Cr含量為0.49，Cr含量為0.83的樣品去做Seebeck係數實驗，不過二者所測出的數據均在0左右上下震動且在溫度440K左右就無法繼續進行實驗，代表二者是屬於高電阻的半導體。表示說Cr值的多寡，會使得Seebeck值有明顯的變化。

2.4.5 熱分析測量結果

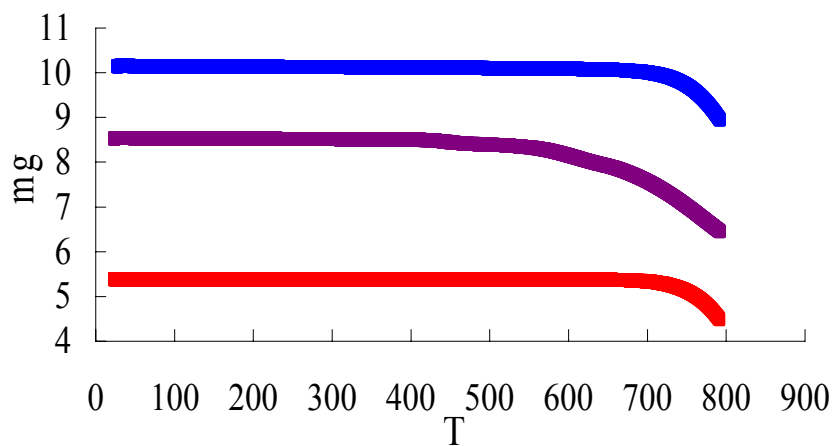


圖 2-10 室溫下， $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物的 TGA 圖，紫線($\text{Cr} = 0.49$)，紅線($\text{Cr} = 0.83$)，藍線($\text{Cr} = 1.13$)。

由圖2-10，可看到Cr含量為0.49時，在590°C，樣品的重量開始下降，而當Cr含量為0.83，Cr含量為1.13時，在690°C，樣品的重量開始下降，至於說何種化合物在二不同溫度下發生重量減少的現象，必須再進一步去做實驗來驗證。

2.4.6 UV - VIS反射式吸收光譜測量結果

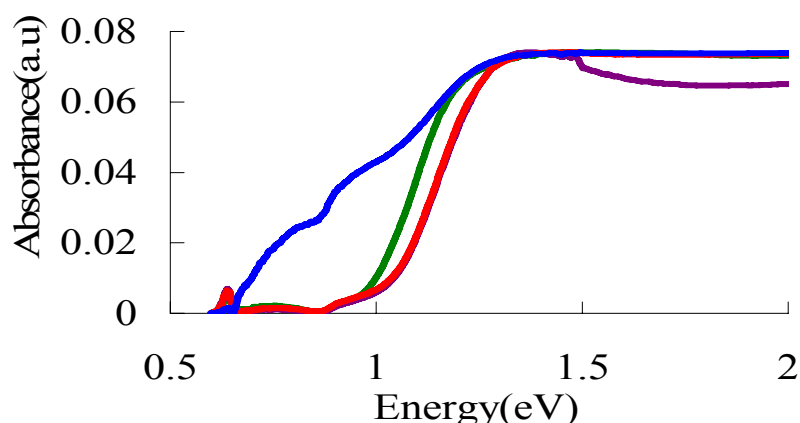


圖2-11 室溫下， $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物及 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ 的反射光譜圖，

紫線(Cr = 0.49)，紅線(Cr=0.83)，藍線(Cr=1.13)，綠線($\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$)。

由圖2-11可知當 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物系統中，當鉻含量增加，能隙會有變小的趨勢，首先看到Cr含量為0.49及Cr含量為0.83，二者的能隙在1.0eV，而Cr含量為1.13，能隙在0.6eV，且在圖2-11尚可觀察到曲線並非如此的平順，有一些小曲折，而這樣的現象是否為雜質所造成或者是本身材料在吸收光譜所產生的物理性質，要進一步去探討。另外若將Cr含量為0.49，Cr含量為0.83及Cr含量為1.13與 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ (0.95eV)三元化合物做一個比較，Cr含量為0.49，Cr含量為0.83與 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ 的能隙差異不大，但Cr含量為1.13時，能隙明顯比 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ 小，所以說 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 化合物的鉻含量多寡對能隙確實有影響。

若將UV - VIS反射式吸收光譜與導電係數做一個比較，可發現Cr含量為

0.49，Cr含量為0.83為高電阻的半導體材料，能隙也相對的比較高，而Cr含量為 1.13，為低電阻的半導體材料，能隙也相對比較低，這二者物理性質的關係，也相當的符合。

2.4.7 磁化率測量結果

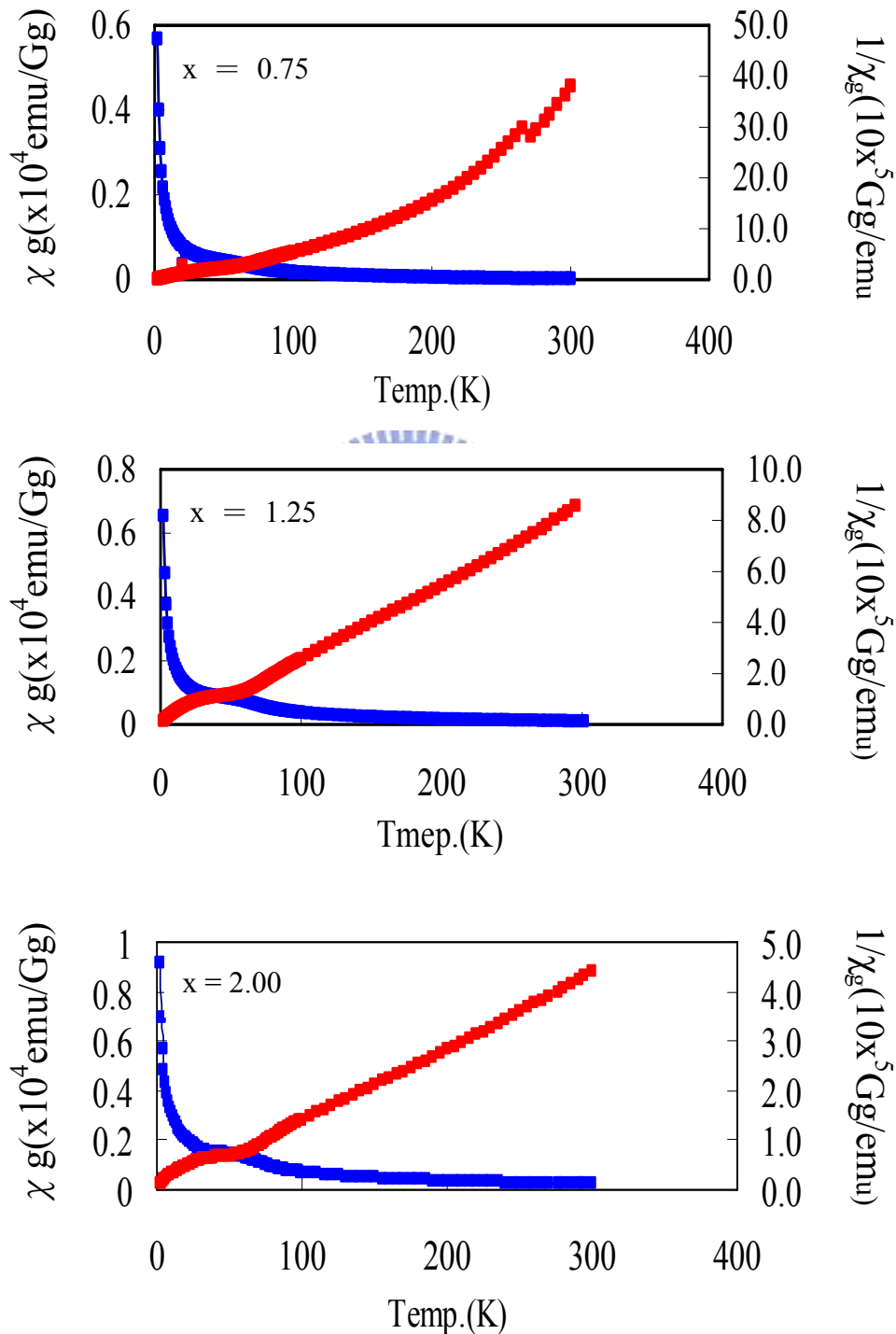


圖2-12 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 0.75、1.25、2$) 單位質量磁化率對溫度變化曲線圖(藍線)及單位質量磁化率倒數的倒數對溫度作圖(紅線)。

圖 2-12 是 $(\text{Cr}_x\text{In}_{3-x})\text{Pb}_{3.85}\text{In}_6\text{Se}_{17}$ ($x = 0.75, 1.25, 2$) 在外加磁場 1000 高斯下，樣品個別的單位質量磁化率 (χ_g) 對溫度 T 與單位質量磁化率倒數 ($1/\chi_g$) 曲線分佈圖，首先看到圖 2-12($x = 0.75$)，由圖 2-12 可觀察到在溫度 2-300K 區間，單位質量磁化率大致上是呈現出順磁性的狀態且隨著溫度的下降，磁化率會穩定地隨之上升。而圖 2-12($x = 1.25$)及圖 2-12($x = 2$)，可觀察到在 60K 左右都有一個曲折點，這是發生鐵磁性轉變成反鐵磁性的現象，所以說當 $x = 1.25$ 及 $x = 2$ 時，並非完全屬於線性的順磁現象，是在 100K - 300K 存在順磁性現象。而在一般文獻中，就會利用此線性順磁趨勢線代入 Curie-Weiss law¹⁶ 去做 curve fitting 就可得 C, θ, χ_0 。

$$\chi_M = \frac{C}{(T-\theta)} + \chi_0 \quad (3)$$

C : ($\text{emu} \cdot \text{K} / \text{g} \cdot \text{Oe}$) 為居里常數 (Curie constant)

θ : Weiss temperature

χ_0 : 常數項



再將 fitting 完的莫耳磁化率，代入公式(4)¹⁷ 可求得有效磁矩 μ_{eff} .

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{m \times T} \mu_B \quad (4)$$

m : 磁化率 ($\chi_M - \chi_0$, emu/mole)

T : 溫度 (K)

($\chi_m = \chi_g \times \text{formula unit mass (in g/mol)}$)

不過在此實驗中，我們並沒有採取這樣的方法去求得有效磁矩 μ_{eff} ，主要是我們無法得知真正的化學比例式，因為似乎由單晶分析中，無法準確得知 Cr 原子在個別晶體所真正佔有的含量(圖 2-3)，且由單晶結果來看的話 Cr 含量比真實的含量(元素分析)少許多，所以就利用公式(4)去反推出 Cr 原

子在化學比例式中所佔有的真正含量，首先假設化學比例式為 $(Cr_xIn_{3-x})_{0.67+2/3\delta}Pb_{4-\delta}In_{6.52}Se_{17}$ 就可求出所假設的分子量，另外我們猜測 Cr 為 $3+$ ，所以 Cr^{3+} 的 $\mu_{eff} = 3.87\mu_B(\text{per mole})$ ，將這二者的假設代入公式(4)，可得下列式子(5)

$$3.87 \times 1.67X = 2.878 \sqrt{\chi_g (Cr_x In_{1-x})_{1.67+2/3\delta} Pb_{4-\delta} In_7 Se_{17} \times T} \quad (5)$$

分別將三個不同 Cr 含量樣品的 $\chi_g(100K - 300K)$ 代入上式，可得 x 值就可知化學比例式，我們再將此結果與 EDS(元素分析)做一個比較，確實可由磁性量測得知 Cr 含量趨勢與 EDS 的結果是相同的且 Cr 含量值為相接近(表 2-15)。

表 2-15 Cr 原子在 $(Cr_xIn_{1-x})_{1.67+2/3\delta}Pb_{4-\delta}In_7Se_{17}$ 中，單晶解析，元素分析及磁性測量的重量百分比。

Cr/化學式	實驗(%)	單晶解析(%)	元素分析(%)	磁性量測(%)	Cr/化學式
0.75	1.24%	0.06%	0.60%	0.82%	0.49
1.25	2.10%	0.36%	1.52%	1.40%	0.83
2.00	3.42%	0.84%	1.90%	1.90%	1.13

最後在利用 Curie-Weiss law 去做 curve fitting 就可得 $C \cdot \theta \cdot \chi_0$ (表 2-16), 由表 2-16 的結果可得 $x = 0.75, 1.25, 2$ ，不同有效磁矩且有效磁矩會隨著 Cr 含量增加而上升，而將平均有效磁矩與理論值 $\mu_{eff} = 3.87\mu_B(Cr^{3+})^{17}$ 作比較，可發現三者平均有效磁矩相對於理論值有所不同，由於我們猜測 Cr 原子在此系統化合物所帶的價數為 $+3$ ，所以 Cr 原子屬於低自旋狀態 ($t_{2g}^3, S = 3/2$)，且將有效磁矩值跟理論磁矩值做一個比較，可以得知鉻原子在此系統化合物中的含量確實有所不同。

表 2-16 Curie-Weiss Law 計算($\text{Cr}_x\text{In}_{1-x}$) $_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 的磁性測量結果。

Cr	molecular weight (g/mol)	Temperature range (k)	C (emu Kmol ⁻¹)	θ (K)	x_0 (emu mol ⁻¹)	μ_{eff} (μ_B)
0.49	3114.16	100-300	0.70	4.46	-0.00052	2.41
0.83	3094.87	100-300	1.29	-2.45	0.00035	3.20
1.13	3080.87	100-300	2.48	-9.15	0.00012	4.35

2.4.8 電子結構分析

使用 LMTO (the tight-binding linear muffin tin orbitals) 去電子結構時，本身再進行理論計算時也有所限制，對於輸入每個原子的位置必須要百分之百填佔，原子位置不能以部分填佔或者與其他原子混合填佔的方式去做計算，若要對一個具有部分填佔或混合填佔的化合物去進行計算時，可以用加大單元晶胞的方式去進行，不過這樣的方式會使得運算時間變得更久且需要電腦的記憶體及硬碟更多。

在($\text{Cr}_x\text{In}_{1-x}$) $_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 系統化合物中，Pb3 位置均為部分填佔，M5 和 M7 位置分別為不同比例 Cr 與 In 做混合填佔，所以我們假設理論計算的化學比例為 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ，而 Cr 原子在 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ 系統中所填佔的量，分別為 $x = 0、1、2$ ，藉由三種結構模型去進行理論計算來了解 Cr 原子在此化合物系統中所填佔的量是否對於結構的穩定性及物理性質有所影響。以下是所建立的模型，模型 1: Pb3 位置為百分之百填佔，而 M5 和 M7 位置分別以 Cr 百分之百填佔，模型 2: Pb3 原子位置為百分之百填佔，而 M5 位置以 In 百分之百填佔，M7 原子位置以 Cr 百分之百填佔，模型 3: Pb3 原子位置為百分之百填佔，而 M5 及 M7 位置以 In 百分之百填佔，根據這三個模型的結果去做分析。

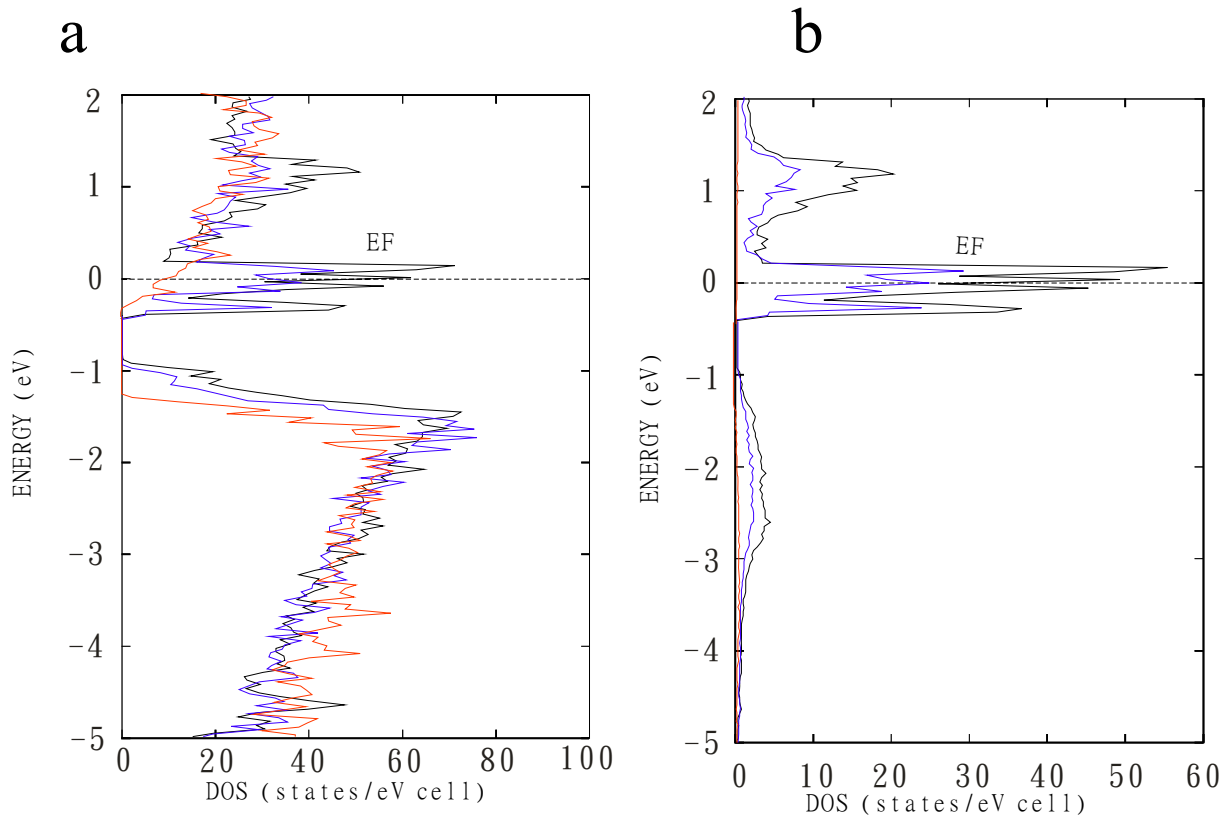


圖2-13 a $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x=0, 1, 2$) total DOS比較圖。

b $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x=0, 1, 2$) partial DOS(site5, site7)比較圖。

(紅色： $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{Se}_{17}$ ，藍色： $\text{CrPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ，黑色： $\text{Cr}_2\text{Pb}_4\text{In}_7\text{Se}_{17}$)

圖2-13a是 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x=0, 1, 2$) total DOS比較圖，首先可以觀察能量在EF (Fermi Energy) 附近 (-1eV到1eV分佈區間) 的能態密度變化，當 $x=0$ 時，在EF上，能態密度大概20左右，不過當 $x=2$ ，能態密度增加到70左右，所以說當有更多的Cr原子填入此系統化合物的話，對於在EF附近的能態密度會有增加的趨勢現象發生，且由EF能態密度的分佈，此系統化合物在EF附近都為連續的能態密度分布並沒有明顯能距現象，有所謂pseudogap，所以可以說此系統化合物具有導體行為。所以若針對EF附近 (-1eV到1eV分佈區間) 的能態密度變化去加以探討，可由partial DOS圖去觀察，當 $x=0$ 時，In5及In7的5p軌域的能態密度分佈在EF之下及少部分在EF之上幾乎趨近於0，在EF附近並沒有明顯的能態密度，不過當 $x=1$ ，Cr5的

3d軌域主要貢獻的態密度幾乎分佈在EF (-0.4eV到0.3eV分佈區間)附近且有部分在態密度在EF之上 (0.3eV到2eV分佈區間)，而此結果跟FePb₄In₈Se₁₇類似，不過在CrPb₄In₈Se₁₇系統中，Cr的d軌域態密度的分佈較為寬長，不像Fe的d軌域那麼狹長 (-0.4eV到0.1eV分佈區間)，似乎可以說Cr的3d軌域不像Fe的3d軌域有那樣強的定域化現象 (localized)，所以說在Cr_xPb₄In_{9-x}Se₁₇系統中，當Cr原子填入時，對於在EF附近的態密度有增加的趨勢，使得導電度更好，而這樣理論計算的結果也相當符合實驗結果，另外在電子傳遞也會比FePb₄In₈Se₁₇更加容易，實驗結果顯示說CrPb₄In₈Se₁₇的電導係數確實比FePb₄In₈Se₁₇大很多。另外當 x = 2時，態密度分佈與x = 1相似，不同的地方在於EF附近態密度分佈比x = 1大一倍，因為EF附近態密度分佈的貢獻為二個Cr原子的3d軌域所提供，這樣子的話似乎認為Cr的量在此系統化合物中愈多對整個系統化合物的貢獻度愈高，不過經由實驗結果並非如此，在((Cr_xIn_{1-x})_{1.67+2/3δ}Pb_{4-δ}In₇Se₁₇系統中，當Cr值 > 2.5時，會改變成另一化合物且目前所發現的(Cr_xIn_{1-x})_{1.67+2/3δ}Pb_{4-δ}In₇Se₁₇系統中，Cr值最高等於1.13 (實驗反應初始Cr值為2)，所以說經由理論計算所得的結果，在真實情況下是否真的存在，必須再去進行實驗加以驗證。

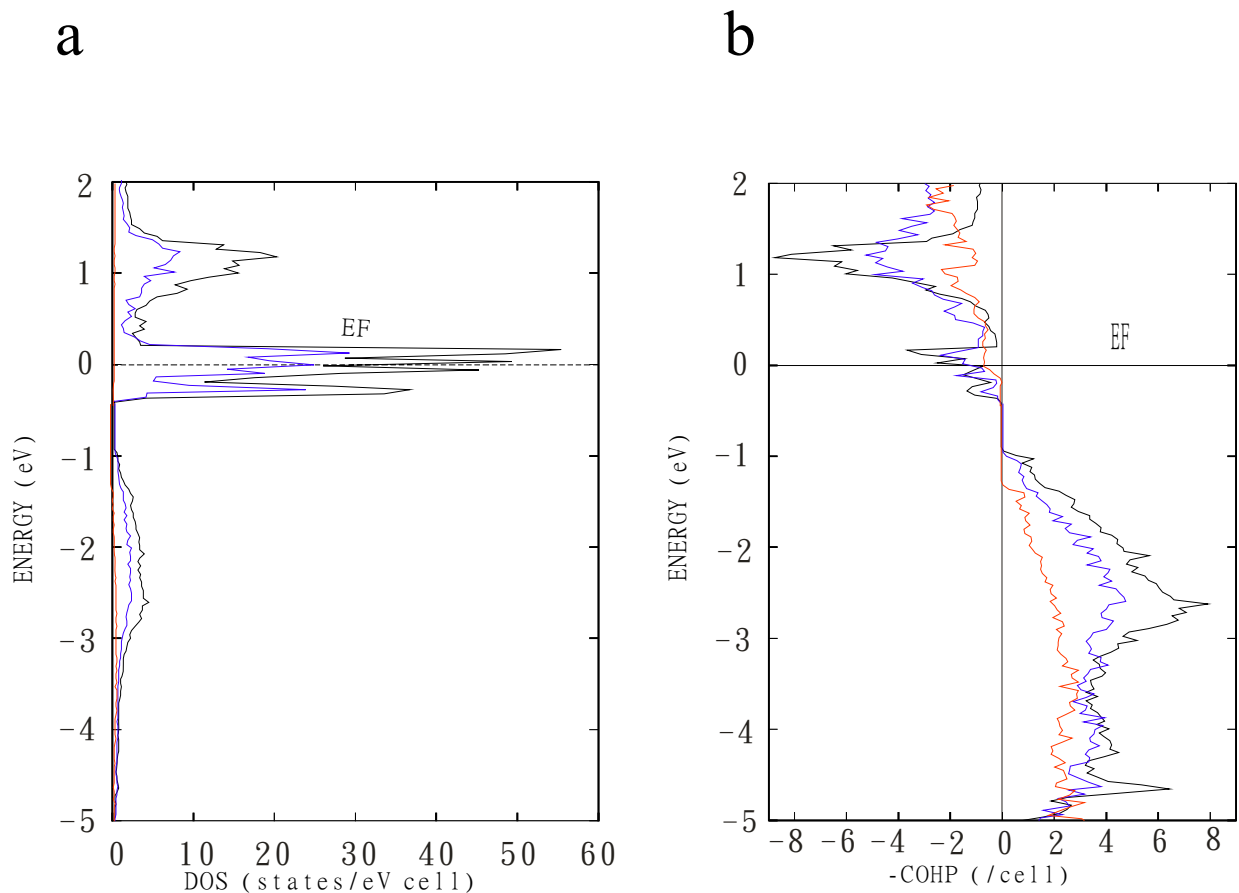


圖2-14 a $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($X = 0, 1, 2$) partial DOS(site5, site7)比較圖。

b $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($X = 0, 1, 2$) COHP(site5, site7)比較圖。

(紅線： $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{Se}_{17}$ ，藍線： $\text{CrPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ，黑線： $\text{Cr}_2\text{Pb}_4\text{In}_7\text{Se}_{17}$)

圖2-14b是 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x=0, 1, 2$) COHP比較圖，主要是比較在EF (附近的原子作用力，圖可以分二部分來討論，分別是EF之下及EF之上，當 $x = 0, 1, 2$ 時在EF之下 (-1eV到5eV分佈區間) 為鍵結作用且隨著 x 值 (Cr原子數) 的增加鍵結作用愈強，若與partial DOS圖(2-14a)互相比較，可發現在此區域的態密度貢獻度由原本In5及In7的p軌域所提供，不過隨著CR原子的填入此區域的態密度貢獻度變成Cr的d軌域所提供，這似乎說明CR原子的填入會使得整個系統化合物更加穩定，不過相對地在EF之上 (-1eV到5eV分佈區間) 卻為反鍵結作用且隨著 x 值 (Cr原子數) 的增加反鍵結作用愈強，若由partial DOS圖去看，確實在EF之上的態密度貢獻度，也與

EF之下有相同的情況，而且在能態密度的分佈會因為Cr原子的填入，使得能態密度更集中在EF附近，這也是為何在EF附近會有那麼強的反鍵結作用發生，所以說當有更多有Cr原子填入，使得在EF之下形成強鍵結作用，不過在EF附近同時也會有形成強反鍵結作用，對於強反鍵結作用形成並不會破壞整個系統化合物穩定，整個系統化合物還是維持合理的穩定度。

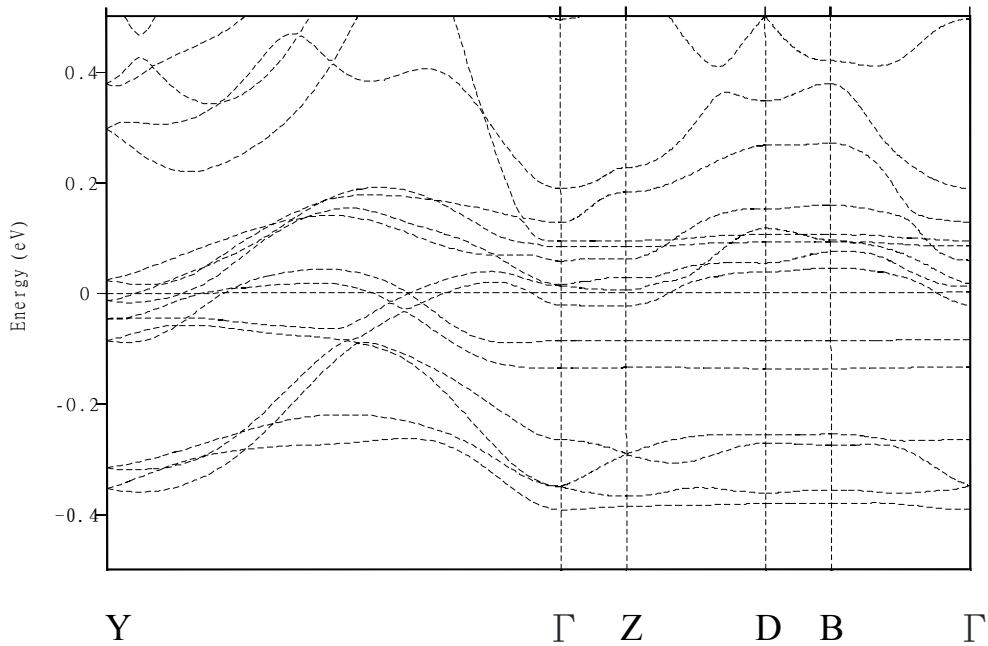


圖2-15 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 1$)的能帶結構圖。

圖 2-15 為 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 1$) 的能帶結構圖，由圖上可看到 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 1$) 的能帶並沒有明顯的能隙出現，導帶與價帶的區域重疊度非常多，電子傳導的能力較好，屬於導體的行為，若將此圖與 $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的能帶結構圖做比較，可發現 $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 導帶與價帶的區域重疊度並沒有 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 1$) 多，所以說這樣的結果可以說明 $\text{Cr}_x\text{Pb}_4\text{In}_{9-x}\text{Se}_{17}$ ($x = 1$) 的電導性會 $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 好的原因。

2.5 結論

在M-Pb-In-S/Se(M = 過渡元素)系統中,除了原先所發現的 $MPb_4In_8Se_{17}$ (M = Mn、Fe)及 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M = Cu、Ag、Au)二系統化合物,經由實驗可得一系列新的四元化合物 $(Cr_xIn_{1-x})_{1.67+2/3\delta}Pb_{4-\delta}In_7Se_{17}$,此系統化合物與前二者化合物為同結構,而結構的組成沿著**b**軸投影,可分為二層狀區塊,一塊為 $2[CrInSe_2](CdI_2\text{-type})$,另一塊為 $2[Pb_2In_4Se_6](NaCl(100)\text{-type})$,最大的不同在於Cr原子在結構所填佔的位置與上述二系統化合物有所不同。針對此現象,可知Mn、Fe、Cu、Ag、Au會填佔在NaCl(100)-type,而Cr會填佔在CdI₂-type,而這樣的結果會造成其物理性質有所不同。甚至在 $(Cr_xIn_{1-x})_{1.67+2/3\delta}Pb_{4-\delta}In_7Se_{17}$ 系統化合物中可以藉由調整Cr量改變本身的物理性質。在電導係數實驗,電導係數隨著Cr含量增加而增加,在反射光譜實驗,隨著Cr含量增加而能隙會有所遞減及磁化率實驗中,由不同有效磁矩值,可以得知鉻原子在此系統化合物中的含量確實有所不同。

總而言之,目前實驗至少可發現三種不同系統M-Pb-In-S/Se(M = Mn、Fe、Cu、Ag、Au、Cr)化合物,或許能經由實驗設計去調控或改善物理性質,這也值得進一步去做研究探討。

2.6 參考文獻

1. 王冠程, 四元新化合物, $(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8Se_{17}$ ($M = Mn, Fe, Cu, Ag, Au; X = S, Se; x = 0.5, 1$) 的合成、結構與物性分析, 交通大學應化所碩士論文(93)
2. Wang, K. C.; Lee, C. S., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1415.
3. Sofo, J.O.; Mahan, G. D., *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 4565.
4. Kraemer, V.; Berroth, K., *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 299.
5. GinDerow, D., *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *24*, 1968.
6. Avriortua, M. I.; Rius, J.; Solans, X.; Amigo, J. M., *Neues Jahrbuch Fuer Mineralogie.* **1983**, 343.
7. Eddike, D.; Ramdani, A.; Brun, G.; Liautard, B.; Tedenac, J. C.; Tillard, M.; Belinc, C., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 309.
8. Matsushita, Y.; Ueda, Y., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2022.
9. Andersen, O. K., *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060.
10. Hedin, L.; Lundqvist, B. I., *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1971**, *4*, 2064.
11. Dronskowski, R. B. c.; P. E., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.
12. Kortuem, G., *Reflectance Spectroscopy*. Springer-Verlag: New York, **1969**.
13. Jobic, S.; Le Boterf, P.; Brec, R.; Ourrard, G., *J. Alloys compd.* **1994**, *205*, 139.
14. Wang, Y. C.; DiSalvo, F. J., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1011.
15. Sons, J. W., *Basic Solid State Chemistry Second Edition*. LTD Chichester. New York.
16. Sons, J. W., *Theory and Applications of Molecular Diamagnetism*. A wiley-Interscience Publication: New York. London. Sydney. Toronto.
17. Figgis, B. N.; Hitchman, M. A., *Ligand Field Theory and Its Applications*. New York. Chichester. Weinheim. Brisbane. Singapore. Toronto.

第三章

$\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 和 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 合成與結構、物性分析

3.1 摘要

新的四元化合物 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 和 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 在高溫(1023K)下可用固態燒結法合成。 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 晶系為 monoclinic，空間群為 $C2/m$ ， $a = 13.703(3) \text{ \AA}$ ， $b = 4.1830(8) \text{ \AA}$ ， $c = 15.466(3) \text{ \AA}$ ， $\beta = 99.58(3)^\circ$ ， $V = 874.2(3) \text{ \AA}^3$ ， $R1/wR2 = 0.0329/0.0768$ ， $\text{GOF} = 1.070$ ，此結構與 $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{0.48}\text{Bi}_6\text{S}_9$ 為同結構。 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 晶系為 hexagonal，空間群為 $R\bar{3}m$ ， $a = 4.1515(6) \text{ \AA}$ ， $b = 4.1515(6) \text{ \AA}$ ， $c = 38.756(8) \text{ \AA}$ ， $\gamma = 120^\circ$ ， $V = 78.46(17) \text{ \AA}^3$ ， $R1/wR2 = 0.0272/0.0618$ ， $\text{GOF} = 1.205$ 與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 為同結構。

$\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的結構可由二種不同 NaCl - 型的區塊所組成，不過目前 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 尚未純化，所以並沒有進行物理測量。而 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 為同結構，屬於層狀結構(Bi_2Se_3 -型)。300k 時，電導係數 = 73 S/cm，在高溫 492K，Seebeck 係數可達 -99.4 $\mu\text{V/K}$ ，為 n-型半導體。

3.2 緒論

在最近的熱電材料研究中，常以鹼金元素或鹼土元素摻入 Bi/(S、Se、Te)為主的三元化合物或四元化合物去加以合成，而這一系列的化合物通常具有好的熱電性質，有較高的電導係數，低熱傳導係數和高 Seebeck 係數，例如： CsBi_4Te_6 ¹， $\text{K}_{1.25}\text{Pb}_{3.5}\text{Bi}_{7.25}\text{Se}_{15}$ ²。然而在一些天然的礦物中，也可以發現許多含有過渡元素和 Bi/(S、Se、Te)為主的三元化合物或四元化合物，而通常這些化合物會隨著過渡元素不同而呈現不同的物理性質，例如： AgBi_3Se_5 ³， $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ⁴。綜合以上二點，我們將研究方向放在 A/Bi/Sn/Se 系統（A = 過渡元素），而目前所發表的 Bi/Sn/(S、Se)化合物，主要是與鹼金元素或鹼土元素所形成的四元化合物，而這一類化合物有許多已經被發表，例如： $\text{K}_{1+x}\text{Sn}_{3-2x}\text{Bi}_{7+x}\text{Se}_{14}$ ⁵， $\text{K}_{1+x}\text{Sn}_{4-2x}\text{Bi}_{7+x}\text{Se}_{15}$ ²， $\text{K}_{1+x}\text{Sn}_{4-x}\text{Bi}_{11+x}\text{Se}_{21}$ ⁶。所以在合成新穎的熱電材料時，我們嘗試將過渡元素摻入 Bi/Sn/Se 系統中去進行實驗反應。經由實驗反應，可得 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 和 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 四元化合物。其中 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的結構與天然礦物 $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{0.48}\text{Bi}_6\text{S}_9$ ⁷ 為同結構，屬於 pavonite 系列。而 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ ⁸ 為同結構，不過 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 在文獻中並沒有單晶數據，而這樣的結果似乎說明若將 Ag 摻入 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 化合物中，一起進行反應時，可獲得晶體。而對於 Ag 是否有摻入 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ ，我們也會根據元素分析及一些物理性質的測量去加以證明。

3.3 實驗部分

3.3.1 反應試劑

在本次實驗中，所使用的實驗藥品包括powder copper (Cu) 99%，Alfa Aesar；powder silver (Ag) 95%，Alfa Aesar；powder bismuth(Bi)99.5%，Alfa Aesar；Tin (Sn)99.90%，Alfa Aesar；selenium (Se)100.00%，Alfa Aesar；selenium (Se)100.00%，Alfa Aesar。所有實驗藥品都儲存在充滿氮氣的手套箱中，以避免與空氣接觸發生氧化，使得實驗藥品遭受到變質。

3.3.2 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的合成

本次實驗藥品配置工作都在無氧及無水的狀態下且充滿氮氣的手套箱中進行，起始反應的條件是根據 $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ，用過渡元素Cu取代Mn，Sn取代Pb，In取代Bi，再以Cu：Sn：Bi：Se = 1：2：5：10莫耳比例去配置成0.5g，再將配置好的初始反應物分別裝入石英管中(長12公分，內徑9公釐)進行抽氣使管內達到真空狀態(10^{-2} torr)，隨後用氫氧焰快速地密封住石英管，此動作是避免反應物在進行反應時與空氣中的氧氣產生其他反應，將密封好的石英管放置入高溫爐中(Thermolyne Furnace 1300，Iowa，USA)，設定反應溫度及時間，由室溫到750°C加熱20小時，且在750°C恆溫10小時，以36小時約10°C/h的速率緩慢降溫到500°C，最後自然降溫到室溫。當完成反應過程後，將石英管分別由高溫爐拿出，可以發現大部分的產物在石英管的底部且少部分產物在管壁上，產物的外觀及顏色為銀色塊狀晶體。

3.3.3 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的合成

本實驗藥品備置工作與上述的方法一樣，起始反應的條件是根據 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ ，將Cu替換成Ag再以Ag：Sn：Bi：Se = 0.93：1.18：4.89：9莫耳比例配置成0.5g，再將配置好的初始反應物分別裝入石英管中(長12公

分，內徑9公釐)進行抽氣使管內達到真空狀態(10^{-2} torr)，放置入高溫爐中。設定反應溫度及時間，由室溫到750°C加熱12小時，且在750°C恆溫12小時，以36小時約10°C的速率緩慢降溫到500°C，最後自然降溫到室溫。當完全完成反應過程後，將石英管分別由高溫爐拿出，可以發現大部分的產物在石英管的底部，所得產物的外觀及顏色為銀色層狀晶體。

3.3.4 產物鑑定

a 粉末繞射分析

實驗使用的儀器為粉末X-ray繞射儀(Bruker AXS D8 Advance Leipzig, Germany, Cu K α 輻射)，將實驗所得產物用岩玻磨成粉末後，放入粉末X-ray繞射儀，設定繞射角度及時間，繞射角度(2θ)由5°到60°，繞射時間一小時。經由鑑定分析後，將實驗繞射圖形與Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)資料庫作比對後，來判斷產物是否為已知化合物或新化合物。



b 元素分析

實驗使用的儀器為掃描式電子顯微鏡鏡(Hitachi SEM-S4700 Tokyo, Japan)所配置的元素分析儀，分別取Cu_{0.8}Sn_{1.4}Bi_{4.8}Se₉及Ag_{0.375}Sn_{0.4375}Bi_{2.25}Se₄二化合物乾淨無雜質晶體，實驗方法為每個晶體打一個面及三個點的方式去進行，目的是為了得到較好的平均值。經由元素分析後，可知在Cu_{0.8}Sn_{1.4}Bi_{4.8}Se₉晶體中，可得Cu、Sn、Bi和Se元素存在此晶體中，化學比列為1 : 1.4 : 4.2 : 7.4。另外在Ag_{0.375}Sn_{0.4375}Bi_{2.25}Se₄晶體中可得Ag、Sn、Bi和Se元素存在此晶體中，化學比列為0.64 : 0.96 : 2.4 : 4。

3.3.5 電導係數及Thermopower係數測量

在進行電導係數及Thermopower係數實驗前，首先必須將產物粉末用壓片機壓成5×1×1 mm³長條狀的塊材，且用石英管真空封密，同時放入高溫爐

中恆溫650°C 24小時，目的是利用高溫退火燒結(annealing)的方式，使得塊材更加緊密且減少晶界(grain boundary)。

a 電導係數測量

電導係數測量實驗使用的儀器為自組裝的電阻測量儀(電壓計：KEITHLEY 181 Nanovoltmeter，電流供應器：KEITHLEY 224 Programmable Current Source)，量測方式採四點探針法，首先將儀器上的四條銅線用銀膠黏附在待測塊材上(二條於塊材二端，二條於塊材中間)，輸入一電流，在真空環境下量測塊材中間二端的電壓差，量測溫度在25K~320K，所得數據為電阻值，可利用公式轉換可得電導係數。

b Thermopower 係數測量

Thermopower 係數測量實驗使用的儀器為Seebeck 測量儀(SB-100 MMR Technologies, inc)，將待測塊材用銀膠黏在陶瓷樣品台(sample holder)上，在真空環境下量測Seebeck 係數，量測溫度在300k~700k。



3.3.6 單晶結構分析

(1) 單晶X-ray繞射儀(CAD4)

實驗所使用的儀器為四環單晶繞射儀(CAD4 Enraf Nonius FR590)，將挑選好的柱狀晶體，分別用AB膠黏在玻璃纖維的頂端，放入單晶繞射儀後，去收集繞射點數據，收集繞射點數據是以不同的 θ 、 ψ 與 ω 方向去進行，待完成繞射點數據(25點)，可決定初始的晶胞常數，若所得晶體為未知的晶胞常數，可將晶體送到國立清華大學貴儀中心的單晶X-ray繞射儀(BURKER SMART 1000 CCD Diff-ractometer System)，做進一步的晶體繞射點數據收集。

(2) 單晶X-ray繞射儀(BURKER CCD Diff-ractometer System)

實驗所用的儀器為單晶X-ray繞射儀(BURKER SMART 1000 CCD Diff-ractometer System)，可收集較完整的繞射點數據，共有四組2070張繞

射點照片，每一張照片對晶體拍照時間大概40秒/frame。利用SMART軟體對所得繞射點數據作篩選，篩選條件為 $I/\sigma = 30$ (訊雜比)，再index決定出晶胞常數，之後再利用SAINT軟體去對繞射點數據作積分並以SADABS軟體進行吸收校正，最後利用SHELX-97軟體以直接法和最小平方法來進行結構解析。

在做晶體解析工作時，可利用atom軟體來判斷及修正結構模型中陰陽離子相對位置，鍵長以及鍵結方式是否合理，當數據結果 $R1$ ， $wR2$ 降到可接受合理範圍 ($R1 < 0.05$ ， $wR2 \approx 3R1$)，可得化合物的結構。

3.4 結果與討論

3.4.1 晶體結構的解析過程

$\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$:

最初所獲得的晶體是由比例 $\text{Cu} : \text{Sn} : \text{Bi} : \text{Se} = 1 : 2 : 5 : 10$ 所挑選出來的，化合物的空間群為 $C2/m$ ，利用SHELXTL-97軟體以直接法來做分析，可得初始原子位置模型，其比例為 $\text{Cu}_{1.125}\text{Sn}_{1.18}\text{Bi}_{4.82}\text{Se}_9$ ， $R1/wR2 = 0.0329/0.0797$ 。雖然這樣的化學比例符合價電平衡，不過Cu原子位置的填佔為112%，超過百分之百是不合理的，所以應該有其他陽離子與Cu混合填佔，考慮的情況有二種，當考慮Bi與Cu混合填佔可得原子位置模型，其精算化學比例為 $\text{Cu}_{0.925}\text{Sn}_{1.18}\text{Bi}_{4.895}\text{Se}_9$ ， $R1/wR2 = 0.0329/0.0783$ ，當考慮Bi與Cu混合填佔可得原子位置模型，其精算化學比例為 $\text{Cu}_{0.805}\text{Sn}_{1.375}\text{Bi}_{4.82}\text{Se}_9$ ， $R1/wR2 = 0.0329/0.0783$ 。而這二種情況也都合理，所以可利用價電分析，以半經驗公式 $v(R) = \exp[(R-d/0.37)]$ (v :價電荷， d :結構中的陰陽離子距離， R :特定常數)，經過計算後所得結果，當Bi和Cu混合填佔時，價電數分別為7.39和0.8，當Sn和Cu混合填佔時，價電數為分別為4.30和0.8。所以說無法由以上結果去判斷是否與Sn和Cu混合填佔或是Bi和Cu混合填佔，而根據這二個不同化學比例去做實驗，均發現有不純物(Bi_2Se_3)且 $\text{Cu}_{0.805}\text{Sn}_{1.375}\text{Bi}_{4.82}\text{Se}_9$ 較接

近所得產物的理論繞射圖譜(圖3-3)。最後決定此化合物化學比列為 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 。

$\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$:

最初所獲得的晶體是由比例 $\text{Ag} : \text{Sn} : \text{Bi} : \text{Se} = 0.93 : 1.18 : 4.89 : 9$ 所挑選出來的，化合物的空間群為hexagonal，利用SHELXTL-97軟體以直接法來做分析，可得初始原子位置模型，其比例為 $\text{Sn}_{0.65}\text{Bi}_{3.5151}\text{Se}_4$ ， $R1/wR2 = 0.0272/0.0620$ ，所得化學比例不符合價電平衡，有過多的陽離子存在，而結構中Bi原子空洞位置為百分之百填佔，M1原子空洞位置為Sn原子和Bi原子所混合填佔。所以說結構中若存在Ag原子，應該是填佔在M1原子空洞位置，且根據EDX的結果，晶體中應該有Ag原子的存在，而結構中Bi的原子位置為百分之百填佔，所以M1應該具有Ag原子，Sn原子和Bi原子所混合填佔。再依照實驗結果去調控M1原子的元素比列，最後可得化學比列為 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 。



表3-1

Cu_{0.8}Sn_{1.4}Bi_{4.8}Se₉與Ag_{0.375}Sn_{0.4375}Bi_{2.25}Se₄化合物的晶體結構資料表。

Empirical formu	Cu _{0.8} Sn _{1.4} Bi _{4.8} Se ₉	Ag _{0.375} Sn _{0.4375} Bi _{2.25} Se ₄
Wavelengt(Å)	0.71073	0.71073
Temperature(K)	300(2)	300(2)
Space group , Z	C2/m, 1	R $\bar{3}$ m, 1
<i>a</i> [Å]	13.703(3)	4.1515(6)
<i>b</i> [Å]	4.1830(8)	4.1515(6)
<i>c</i> [Å]	15.466(3)	38.756(8)
β [°]	99.58(3)	
γ [°]		120°
<i>V</i> [Å ³]	874.2(3)	578.46(17)
Density (calculated) (g/cm ³)	4.056	2.486
F(000)	798	362
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	37.465	24.005
Crystal size(mm ³)	0.08X0.04X0.12	0.04X0.02X0.06
θ range for data collection	1.34 to 28.31°	3.15 to 28.26°.
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -51 ≤ <i>l</i> ≤ 48
Reflections collected	5243	1908
Independent reflections	1243 [R(int) = 0.0369]	227 [R(int) = 0.0815]
Data / restraints /parameters	1243/0/55	227/0/14
Goodness-of-fit on F ²	1.070	1.205
R ₁ /wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0329/0.0768	0.0272/0.0618
R ₁ / wR ₂ (alld ata)	0.0392/0.0785	0.0277/0.0620
Extinction coefficient	0.00066(6)	0.00012(3)
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	5.110 and -3.228	1.993 and -1.969

$$R1 = \frac{\sum F \parallel 0 \mid - F \mid c / \sum F \parallel \mid 0}{wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F0^2 - Fc^2)^2]}{\sum [w(F0^2)^2]} \right\}^{1/2}}$$

表3-2

Cu_{0.8}Sn_{1.4}Bi_{4.8}Se₉化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Bi(1)	0.7434(1)	0	0.1208(1)	33(1)	1
M(2)	0.5501(1)	0.5000	0.3084(1)	21(1)	Bi/Sn=0.72/0.28
M (3)	0.3485(1)	0	0.4334(1)	18(1)	Bi/Sn=0.69/0.31
M (4)	0.5000	0.5000	0	125(3)	Cu/Sn=0.8/0.2
Se(5)	0.5000	0.5000	0.5000	14(1)	1
Se(6)	0.2082(1)	0.5000	0.3736(1)	18(1)	1
Se(7)	0.4076(1)	0	0.2671(1)	15(1)	1
Se(8)	0.1368(1)	0.5000	0.9564(1)	16(1)	1
Se(9)	0.4014(1)	0.5000	0.8596(1)	23(1)	1

表3-3

Cu_{0.8}Sn_{1.4}Bi_{4.8}Se₉中各原子的非均向熱參數值($U \times 10^3$)。

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	35(1)	37(1)	22(1)	0	-8(1)	0
M(2)	18(1)	19(1)	24(1)	0	0(1)	0
M (2)	18(1)	19(1)	24(1)	0	0(1)	0
M (3)	15(1)	17(1)	21(1)	0	1(1)	0
M (3)	15(1)	17(1)	21(1)	0	1(1)	0
M (4)	56(3)	259(8)	48(3)	0	-25(2)	0
M (4)	56(3)	259(8)	48(3)	0	-25(2)	0
Se(5)	13(1)	14(1)	13(1)	0	-1(1)	0
Se(6)	11(1)	14(1)	27(1)	0	-3(1)	0
Se(7)	14(1)	17(1)	13(1)	0	-1(1)	0
Se(8)	16(1)	18(1)	13(1)	0	1(1)	0
Se(9)	24(1)	20(1)	27(1)	0	12(1)	0

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$)

表3-4

$\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)。

Bi(1)-Se(8)	2.7132(16)	M (2)-Se(5)	3.1510(9)
Bi(1)-Se(9) ×2	2.9331(11)	M (3)-Se(7)	2.8218(15)
Bi(1)-Se(8) ×2	3.0238(11)	M (3)-Se(6) ×2	2.8873(10)
M(2)-Se(9)	2.7877(16)	M (3)-Se(5)×2	3.0054(7)
M (2)-Se(7) ×2	2.8604(10)	M (3)-Se(6)	3.2068(17)
M (2)-Se(6) ×2	3.0585(11)	M (4)-Se(9) ×2	2.3586(17)



表3-5

Ag_{0.375}Sn_{0.4375}Bi_{2.25}Se₄化合物的原子位置與熱參數值(Å²×10³)

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Bi(1)	0.3333	0.6667	0.937(1)	17(1)	1
M(2)	0	0	0	18(1)	Ag/Sn/Bi=0.35/0.42/0.23
Se(3)	0.6667	0.3333	0.0434(1)	14(1)	1
Se(4)	0	0	0.1338(1)	14(1)	1

表3-6

Ag_{0.375}Sn_{0.4375}Bi_{2.25}Se₄化合物各原子的非均向熱參數值(U*10³)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	20(1)	20(1)	12(1)	0	0	10(1)
M(2)	23(1)	23(1)	9(1)	0	0	12(1)
M(2)	23(1)	23(1)	9(1)	0	0	12(1)
Se(3)	19(1)	19(1)	4(1)	0	0	9(1)
Se(4)	19(1)	19(1)	4(1)	0	0	9(1)

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$)

表3-7

Ag_{0.375}Sn_{0.4375}Bi_{2.25}Se₄化合物各陰陽離子的鍵長(Å)

Bi(1)-Se(4) ×3	2.8551(9)	M(2)-Se(3) ×6	2.9271(9)
Bi(1)-Se(3) ×3	3.0917(11)		

3.4.2 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 晶體結構描述

$\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 和 $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{0.48}\text{Bi}_6\text{S}_9$ ⁸ 為同結構， $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的結構可由二種不同 NaCl - type 的區塊所組成，區塊 A 為每一小塊 NaCl(1 0 0) - type 錯排組合而成，而區塊 B 為每一小塊 NaCl(1 1 1) - type 錯排組合而成。二區塊的連接主要由 Se9 原子所結合形成整個結構的架構(圖 3-1a)。區塊 A 的組成是由 M4 原子和 Se 原子形成六配位八面體以及二個 Bi1 原子和 Se 原子形成六配位八面體,結構中的排列有點類似三明治的方式沿著 a 軸延伸所構成，而 M4 原子和 Se 原子鍵長分佈由 2.35Å - 2.96Å(圖 3-1b)，Bi1 原子和 Se 原子鍵長分佈由 2.71Å - 3.02Å (圖 3-1b)。而區塊 B 的組成是由 2 個 M2 原子和 Se 原子及 2 個 M3 原子和 Se 原子形成六配位八面體以對角線的方式組合，結構排列方式與 PbBi_2Se_4 相似，M2 原子和 Se 原子鍵長分佈由 2.78Å - 3.15Å (圖 3-1b)，M3 原子和 Se 原子鍵長分佈由 2.82Å - 3.0Å (圖 3-1b)。而在此結構中，二區塊的連接主要是靠 Se9 原子且可發現 M4 - Se9 的鍵長和 M3 - Se9 的鍵長較其他鍵長短，這也使得 M4 原子處在較平坦變形八面體且為較大八面體空間，使得 M4 的熱震動參數較大(圖 3-1b，表 3-2)。

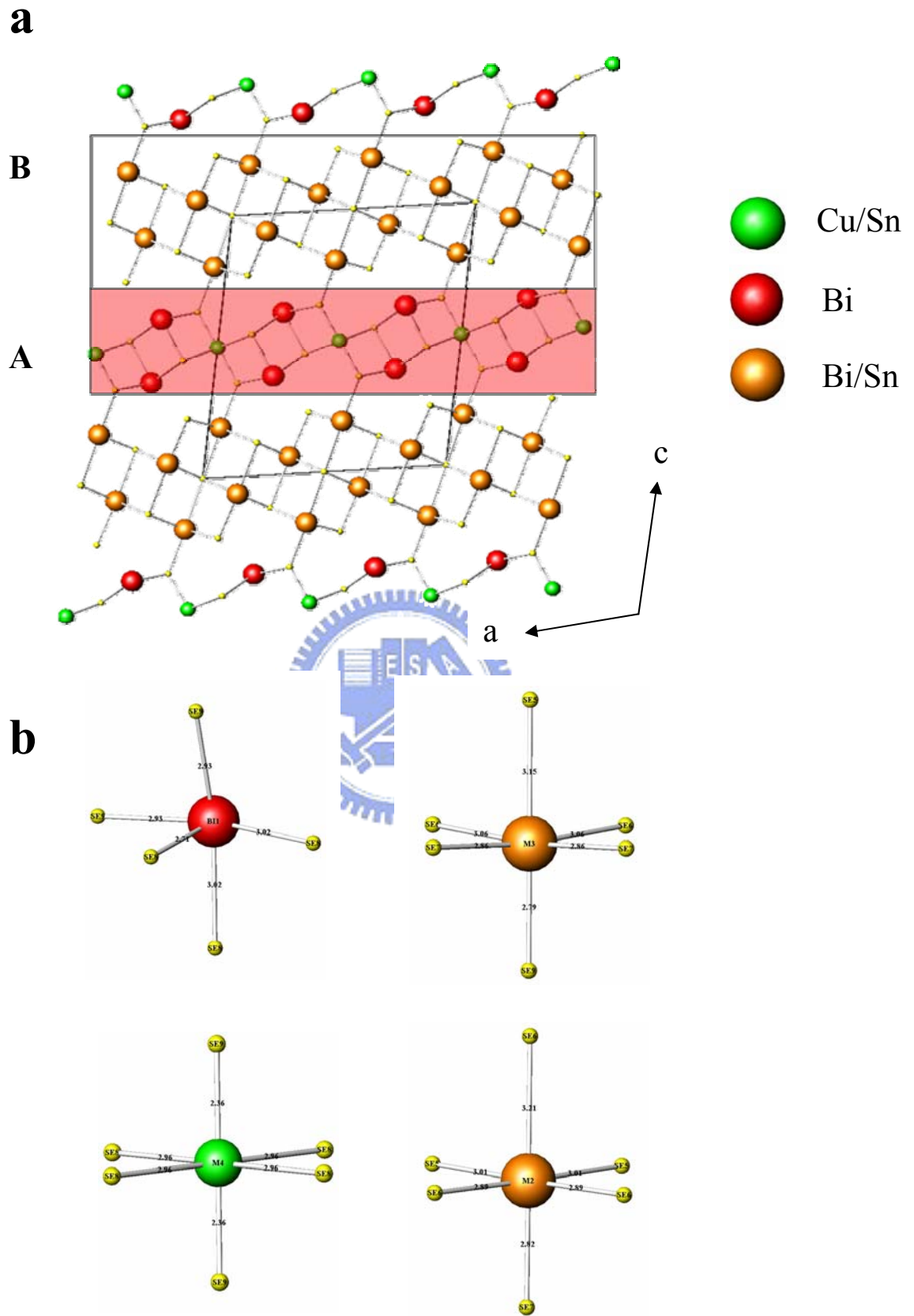


圖3-1 a $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的晶體結構。

b $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的 Bi1, M2, M3 與 M4 配位環境。

3.4.3 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 晶體結構描述

$\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ ⁹ 為同結構，結構是屬於層狀 (Bi_2Se_3 -type) 結構(圖 3-2a)，結構的組成主要由 M1 原子和 Se 原子形成六配位八面體以及二個 Bi 原子和 Se 原子形成六配位八面體，結構中的排列有點類似三明治的方式沿著 c 軸延伸，M1 原子和 Se 原子鍵長都為 2.92 Å(圖 3-2b)，Bi 原子和 Se 原子鍵長都為 2.85Å-3.09Å(圖 3-2b)。

雖然此結構與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 為同結構，不過在文獻中並沒有提及 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 單晶數據，結構的解析是藉由繞射數據去解出晶體結構。而 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 結構上最大的不同是 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 陽離子所填佔的位置皆有空隙存在，並非百分之百填佔($\text{Bi1} = 95.7\%$ ， $\text{M1} = 94.3\%$)。

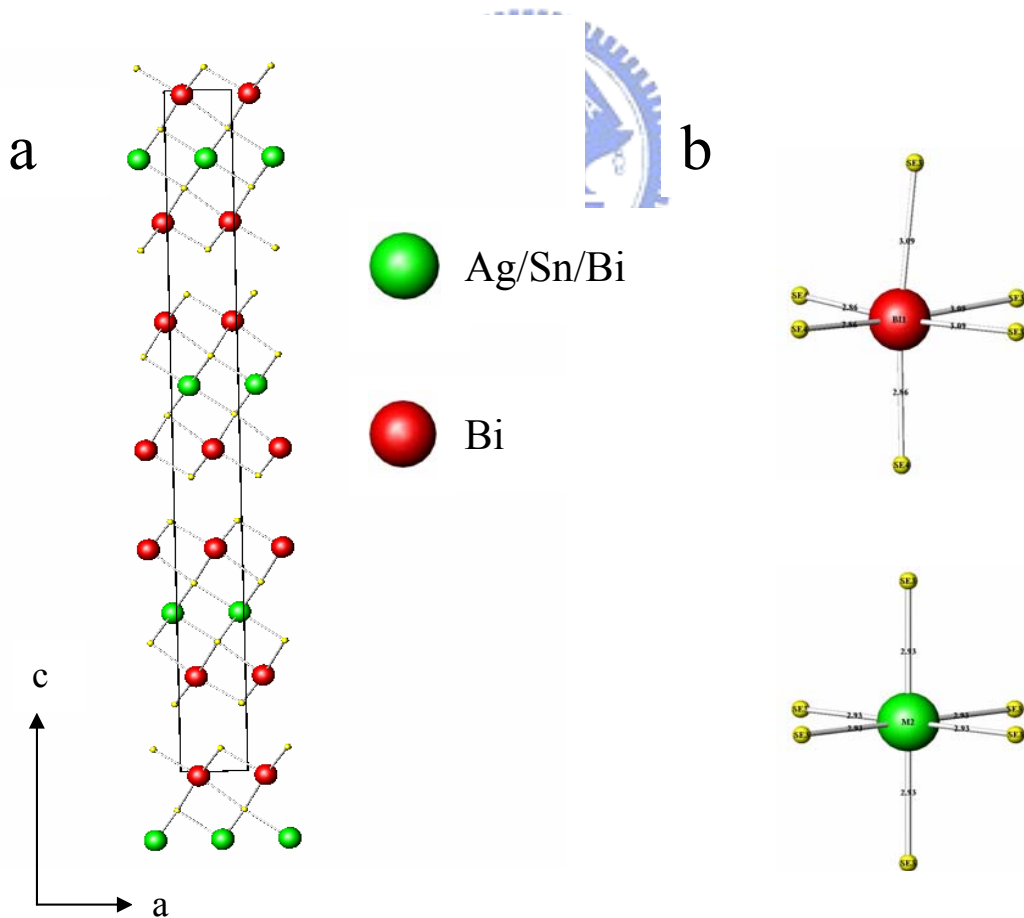


圖3-2a $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的晶體結構。

b $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的Bi1與M2配位環境。

3.4.4 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 和 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 合成和純化反應

$\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$:

在純化反應中，以 $\text{Cu} : \text{Sn} : \text{Bi} : \text{Se} = 0.8 : 1.4 : 4.8 : 9$ 的莫耳比例在溫度去進行燒結，可是這樣的反應條件似乎無法得到純相(圖3-3)，由圖中可觀察到實驗繞射圖譜與理論圖譜做比較，發現實驗繞射圖譜有多餘的繞射峰（不純物，而主要的不純物為 Bi_2Se_3 二元化合物，所以若要得到純相的化合物必須再去改變實驗反應條件（例如：反應時間，反應溫度，反應莫耳比例），或許可得到純相的化合物。

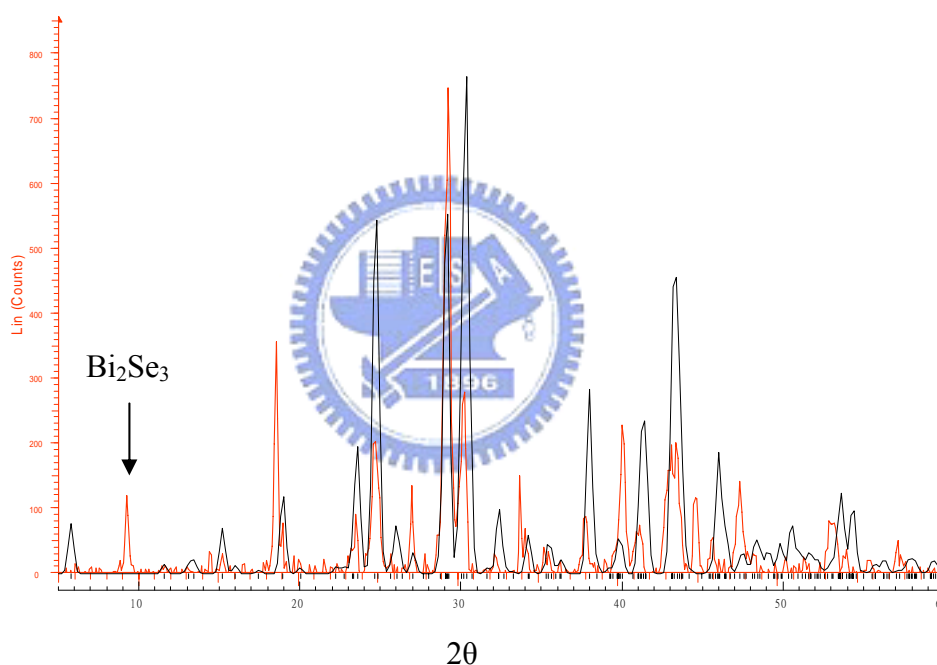


圖3-3 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的粉末繞射圖。黑色代表理論計算圖，紅色代表實驗繞射圖。

$\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$:

在純化反應中，以微調 $\text{Ag} : \text{Sn} : \text{Bi} : \text{Se} = 0.375 : 0.4375 : 2.25 : 4$ 的莫耳比例在溫度去進行燒結，可得到純相(圖 3-4)。

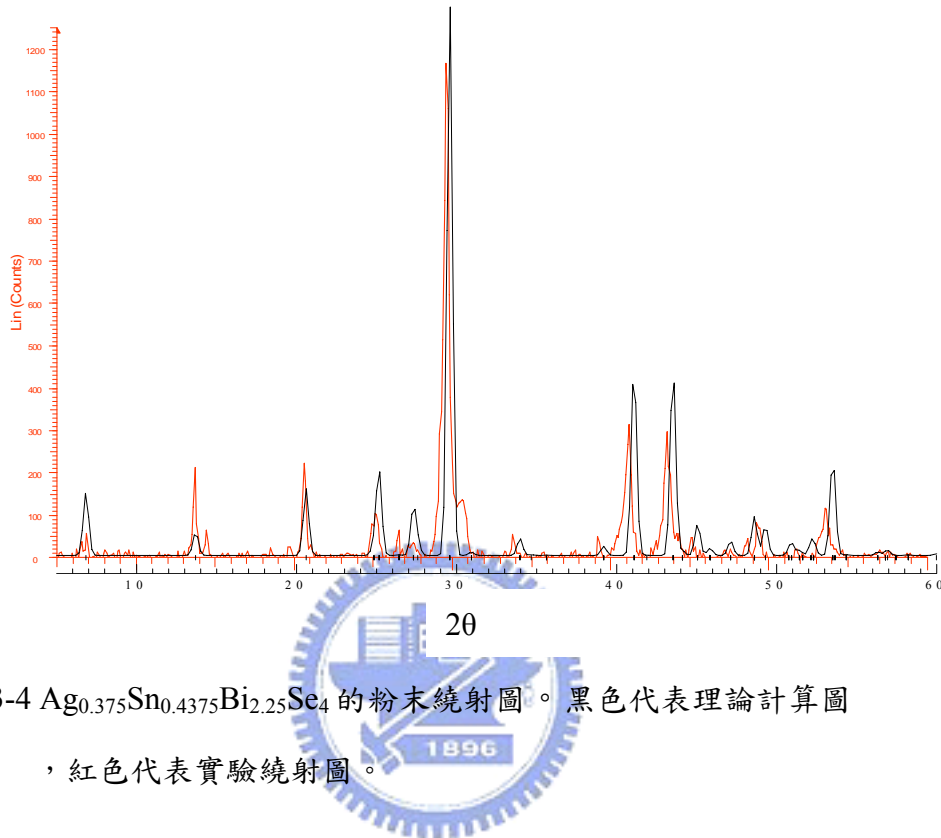


圖 3-4 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的粉末繞射圖。黑色代表理論計算圖，紅色代表實驗繞射圖。

3.4.5 電導係數與 Thermopower 係數測量結果

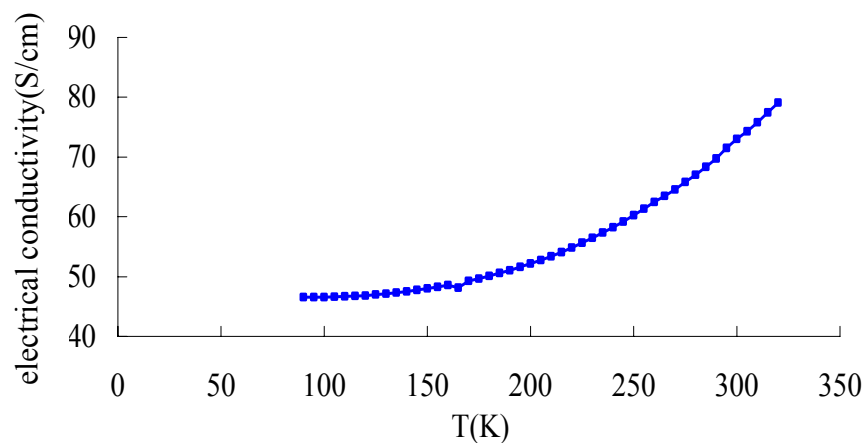


圖3-5 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 電導係數對溫度曲線圖。

圖 3-5 為 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 電導係數圖，電導係數隨著溫度上升而增加，屬於半導體的行為。在 90K 時，電導係數=46 S/cm，當 300k 時，電導係數上升到 73 S/cm。

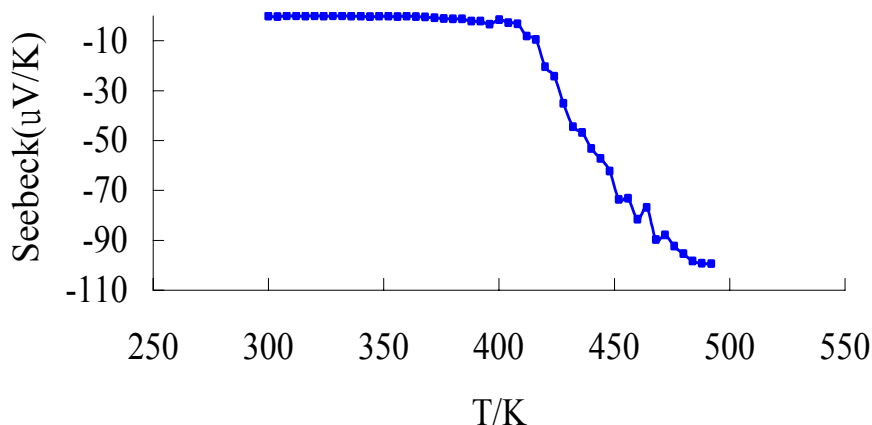


圖 3-6 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的 Seebeck 係數對溫度的曲線分佈圖。

圖 3-6 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 的 Seebeck 係數對溫度的曲線分佈圖，量測溫度由 300K 到 500K，在 400K 之前，Seebeck 係數幾乎趨近於 0，等過 400K 之後，Seebeck 係數才逐漸增加且 Seebeck 係數在高溫 492K 可達在 -100 $\mu\text{V/K}$ 左右，不過當溫度上升超過 500K 時，所測出的數據上下震動振幅非常大，所以說當樣品超過溫度 500K 時，可能發生熱分解就無法繼續進行實驗。另外與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 做比較，當 Ag 加 Sn/Bi/Se 系統中， $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 會由 P-型半導體變成 n-型半導體，所以說 Seebeck 係數，可以去證明 Ag 原子確實有加入 Sn/Bi/Se 系統中。

3.5 結論

二種新的四元化合物 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 和 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 可利用固態法被合成出來。首先 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的結構可由二種不同NaCl - type的區塊所組成，此結構與礦物 $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{0.48}\text{Bi}_6\text{S}_9$ 為同結構屬於pavonite系列。不過目前 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 尚未純化，所以並沒有進行物理測量。另外 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 為層狀結構(Bi_2Se_3 - type)，與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 為同結構且藉由導電係數，Thermopower 係數的測量可知Ag原子確實有摻入在晶體中，且Ag原子有助於晶體的成長。



3.6 参考文献

1. Chung, D. Y.; Iordanidis, L.; Choi, K. S.; Kanatzidis, M. G., *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 1283.; Kanatzidis, M. G., *Semicond. Semimetals* **2001**, *69*, 51.
2. Choi, K. S.; Chung, D. Y.; Mrotzek, A.; Brazis, P.; Kannewurf, C. R.; Uher, C.; Chen, W.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 756.
3. Kim, J. H.; Chung, D. Y.; Bilc, D.; Loo, S.; Short, J.; Mahanti, S. D.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3606.
4. Matsushita, Y.; Ueda, Y., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7830.
5. Mrotzek, A.; Iordanidis, L.; Kanatzidis, M. G., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6204.
6. Mrotzek, A.; Chung, D. Y.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1667.
7. Mumme, W. G., *Neues Jahrbuch Fuer Mineralogie.* **1990**, *5*, 193.
8. Vicente, C. P.; Tirado, J. L.; Adouby, K.; E. A., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2131.



第四章

總結

1 一系列新的四元化合物 $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ ，此系統化合物與 $\text{M}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$)及 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)為同結構，結構的組成沿著 b 軸投影，可分為二塊層狀區塊，一塊為 $2[\text{CrInSe}_2]^{-1}$ (CdI_2 - type)，另一塊為 $2[\text{Pb}_2\text{In}_4\text{Se}_6]^{+4}$ ($\text{NaCl}(100)$ - type)。最大的不同在於 Cr 原子在結構所填佔的位置與上述二系統化合物有所不同，針對此現象，可推知過渡元素 Mn 原子, Fe 原子, Cu(Ag, Au)原子會填佔在結構中 $\text{NaCl}(100)$ - type，過渡元素 Cr 原子會填佔在結構中 CdI_2 - type，所以說在週期表上, 較後者的過渡元素似乎傾向填佔在 $\text{NaCl}(100)$ - type，較前者的過渡元素似乎傾向在填佔 CdI_2 - type。

在熱電性質方面， $(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})_{1.67+2/3\delta}\text{Pb}_{4-\delta}\text{In}_7\text{Se}_{17}$ 系統化合物可以藉由調整 Cr 含量改變本身的物理性質。在電導係數實驗，電導係數隨著 Cr 含量增加而增加，在反射式吸收光譜實驗，隨著 Cr 含量增加而能隙會有所遞減及磁化率實驗中，由不同有效磁矩值，可以得知 Cr 原子在此系統化合物中的含量確實有所不同。

2 二種新的四元化合物 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 和 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 可利用固態法被合成出來。首先 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 的結構可由二種不同 NaCl - type 的區塊所組成，此結構與礦物 $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{0.48}\text{Bi}_6\text{S}_9$ 為同結構屬於 pavonite 系列。不過目前 $\text{Cu}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$ 尚未純化，所以並沒有進行物理測量。另外 $\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$ 為層狀結構 (Bi_2Se_3 - type)，與 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{2.286}\text{Se}_4$ 為同結構且藉由導電係數及 Thermopower 係數的測量可知 Ag 原子確實有摻入在晶體中，且 Ag 原子有助於晶體的成長。

附錄一

$(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8X_{17}$ ($M = Mn、Fe、Au、Cu、Ag、Au$ ， $x = Se、S$)系統的延伸

在M/Pb/In/S/Se系統化合物，由實驗結果發現 $MPb_4In_8Se_{17}$ ($M = Mn、Fe$)只存在Se原子環境中，在S原子環境中並不存在。相對地 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M = Cu、Ag、Au$)只存在S原子環境中，在Se原子環境中並不存在。所以我們就嘗試在此系統化合物以S及Se混合環境去做實驗，看是否可得相同結構的化合物。

1 $MnPb_4In_8Se_{8.5}S_{8.5}$ 的合成

以Mn : Pb : In : Se : S = 1 : 4 : 8 : 8.5 : 8.5莫耳比例配置成0.5g，再將配置好的初始反應物分別裝入石英管中室溫到750°C加熱36小時，且在750°C恆溫24小時，以24小時約10°C的速率緩慢降溫到500°C，最後自然降溫到室溫，所得產物為銀灰色塊狀晶體。

2 $Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}Se_{8.5}S_{8.5}$ 的合成

以Au : Pb : In : Se : S = 0.5 : 4 : 8.5 : 8.5:8.5莫耳比例配置成0.5g，再將配置好的初始反應物分別裝入石英管中室溫到900°C加熱36小時，且在900°C恆溫24小時，以36小時約10°C的速率緩慢降溫到700°C，最後自然降溫到室溫，所得產物為銀灰色塊狀晶體。

3 $Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb_4In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5}$ 的合成

將已合成的 $MnPb_4In_8Se_{17}$ 和 $Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ 各取重量0.25g配置成0.5g，再將配置好的初始反應物分別裝入石英管中室溫到900°C加熱36小時，且在900°C恆溫24小時，以36小時約10°C的速率緩慢降溫到700°C，最後自然降

溫到室溫，所得產物為銀灰色塊狀晶體。

將二者所得產物經由X光粉末繞射儀分析，經資料庫比較可得許多未知繞射峰，所以就進一步利用單晶X-ray繞射儀收集繞射點數據。在反應式 $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 中，可得新的化合物，晶系為monoclinic， $a = 14.90(3)\text{\AA}$ ， $b = 3.950(8)\text{\AA}$ ， $c = 15.98(3)\text{\AA}$ ， $\beta = 96.4(3)^\circ$ ， $V = 934.64(5)\text{\AA}^3$ ，對此化合物尚未進行繞射點的收集工作，所以無法對此化合物結構有更詳細的描述。而在 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 及 $\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.375}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ ，也可得新的化合物， $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 的晶系為monoclinic， $a = 27.819(13)\text{\AA}$ ， $b = 3.9449(19)\text{\AA}$ ， $c = 12.895(7)\text{\AA}$ ， $\beta = 94.283(13)^\circ$ ， $V = 1411.2(12)\text{\AA}^3$ ， $\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 的晶系為monoclinic， $a = 27.835(18)\text{\AA}$ ， $b = 3.967(2)\text{\AA}$ ， $c = 12.910(9)\text{\AA}$ ， $\beta = 94.41(3)^\circ$ ， $V = 1421.3(16)\text{\AA}^3$ ，所得晶體模型都與 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)相似，所以可利用另一台單晶X-ray繞射儀 (BURKER SMART 1000 CCD Diff-ractometer System) 收集較完整的繞射點數據晶體,去做晶體解析。

$\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 晶體結構的解析過程

將晶體 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 的繞射數據積分完後，由消光效應可初步決定化合物的空間群分別為 $P2_1/m$ 和 $C2/m$ 。首先晶體所採用的空間群 $P2_1/m$ ，然後利用SHELXTL-97軟體以直接法來做分析，因為在結構中有二種不同陰離子去填佔原子位置，若要在考慮陰離子(Se、S)填佔的電子密度百分比的話，會使得整個結構的變得相當複雜，所以就先好假設陰離子(Se、S)的電子密度分別以50%去填佔，不過經由精算後，再藉由atom軟體去觀察陰離子的原子位置，陰離子的原子位置相對於原來的的位置偏離許多，整個結構模型變形相當多且R值上升到 $R1/wR2 = 0.1014/0.2949$ ，所以若採用空間群 $P2_1/m$ 去做晶體解析，無法得到好的晶體模型。接下來，我們嘗試用空間群

C2/m去做晶體解析，相同的先假設陰離子(Se、S)的電子密度分別以50%去填佔，可得初始原子位置模型，其比例為 $Au_{0.245}Pb_4In_{8.755}Se_{8.5}S_{8.5}$ ， $R1/wR2 = 0.0530/0.1460$ ，其中有一個空洞位置M7為Au和In混合填佔，所得化學比例不合乎價電平衡，有過剩陽離子存在且根據 $Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ 結構描述，Au的莫耳比例為0.5，所以我們去調控結構Au的量達到價電平衡，可得化學比列為 $Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}Se_{8.5}S_{8.5}$ ， $R1/wR2 = 0.0536/0.1476$ ，所以最後化學式為 $Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}Se_{8.5}S_{8.5}$ 。(附錄表一)

$Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb_4In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5}$ 晶體結構的解析過程

將晶體($MnPb_4In_8Se_{17}/Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$)的繞射數據積分完後，由消光效應可初步決定化合物的空間群分別為 $P2_1/m$ 和 $C2/m$ 。而在晶體解析過程中，先假設陰離子(Se、S)的電子密度分別以50%去填佔，首先晶體所採用的空間群 $P2_1/m$ ，不過再進行精算時，陰離子的原子位置相對於原來的的位置偏離許多，整個結構模型變形相當多，無法得到好的晶體模型。所以我們採用空間群 $C2/m$ 去做晶體解析，相同的先假設陰離子(Se、S)的電子密度分別以50%去填佔，可得初始原子位置模型，其比例為 $Au_{1.37}Pb_4In_{6.87}Se_{8.5}S_{8.5}$ ， $R1/wR2 = 0.0531/0.1451$ ，其中有二個空洞位置為部分填佔分別為M3(93%)和M7(67%)，若根據 $MPb_4In_8Se_{17}$ ($M = M、Fe$)及 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M = Cu、Ag、Au$)結構來看過渡金屬所填佔的位置，我們認為M3應該是由Mn/In所混合填佔，而M7應該是由Au/In所混合填佔，所以我們去調控結構Au及Mn的量達到價電平衡，可得最後化學比列為 $Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb_4In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5}$ ， $R1/wR2 = 0.0532/0.1522$ ，所以最後化學式為 $Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb_4In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5}$ 。(附錄表一)

不過若將此結果與 $MPb_4In_8Se_{17}$ 做一個比較，可發現Mn原子在化學比例式 $Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb_4In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5}$ 所佔的比例比 $MPb_4In_8Se_{17}$ 所佔的比例少很多，且根據M3位置部分填佔的電子密度為93%，似乎有點高，因為在陰離子原子部分，我們以(Se、S)的電子密度分別以50%去填佔，而這樣的填佔方式是

否會影響到陽離子的電子密度，也就說Mn是否真的有與In在M3位置上有混合填佔，必須再經由實驗加以確認，例如:磁化率的測量來證明Mn的存在。



附錄表一

$\text{Au}_{0.5}\text{In}_{8.5}\text{Pb}_4\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 和 $\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 化合物的晶體結構資料表。

Empirical formula	$\text{Au}_{0.5}\text{In}_{8.5}\text{Pb}_4\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$	$\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$
Formula weight	2846.88	2754.79
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Temperature	300(2) K	300(2) K
Space group,Z	C2/m(No. 12), 1	C2/m(No. 12), 1
<i>a</i> [Å]	27.819(13)	27.835(18)
<i>b</i> [Å]	3.9449(19)	3.967(2)
<i>c</i> [Å]	12.895(7)Å	12.910(9)
β [°]	94.283(13)°	94.41(3)°
<i>V</i> [Å ³]	1411.2(12)	1421.3(16)
Density (calculated)	3.350	3.291
Mg/m ³		
F(000)	1209	1201
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	22.369	44.234
Crystal size	0.02x0.03x0.04	0.02x0.03x0.04
θ range for data collection	0.72 to 28.32°	1.47 to 28.33°
Index ranges	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	8433	5156
Independent reflections	2014 [R(int) = 0.0524]	2022[R(int)= 0.0391]
Data / restraints /parameters	2014/0/95	2022/0/96
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.059	1.101
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0536/0.1432	0.0532/0.1450
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0697/0.1519	0.0727/0.1522
Extinction coefficient	0.00001(4)	0.00015(6)
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	4.526 and -3.718	5.858and-6.308

$$R1 = \frac{\sum F}{\sum |F|} \quad \left| \quad \frac{c}{\sum F} \right| \quad \left| \quad \frac{0}{wR2} = \left\{ \frac{\sum \{ w(F0^2 - Fc^2)^2 \}}{\sum \{ w(F0^2)^2 \}} \right\}^{1/2} \right.$$

附錄表二

Au_{0.5}In_{8.5}Pb₄Se_{8.5}S_{8.5}化合物的原子位置與熱參數值(Å²x10³)。

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.1276(1)	0	0.3550(1)	31(1)	1
Pb(2)	0.1149(1)	0	0.0206(1)	36(1)	1
In(3)	0.892(1)	0	0.6812(1)	17(1)	1
In(4)	0.2547(1)	0.5000	0.1239(1)	13(1)	1
In(5)	0.2672(1)	0	0.3755(1)	16(1)	1
In(6)	0	0.5000	0.5000	41(1)	1
M(7)	0.9933(1)	0.5000	0.8301(3)	92(1)	Au/In=0.25/0.75
Se(8)	0.0819(1)	0.5000	0.8255(2)	12(1)	0.5
S(8)	0.0819(1)	0.5000	0.8255(2)	12(1)	0.5
Se(9)	0.0953(1)	0.5000	0.1846(2)	5(1)	0.5
S(9)	0.0953(1)	0.5000	0.1846(2)	5(1)	0.5
Se(10)	0.2065(1)	0	0.2068(2)	21(1)	0.5
S(10)	0.2065(1)	0	0.2068(2)	21(1)	0.5
Se(11)	0	0	0	18(1)	0.5
S(11)	0	0	0	18(1)	0.5
Se(12)	0.0909(1)	0.5000	0.5380(2)	17(1)	0.5
S(12)	0.0909(1)	0.5000	0.5380(2)	17(1)	0.5
Se(13)	0.1844(1)	0	0.7030(2)	21(1)	0.5
S(13)	0.1844(1)	0	0.7030(2)	21(1)	0.5
Se(14)	0.1947(1)	0.5000	0.9590(2)	22(1)	0.5
S(14)	0.1947(1)	0.5000	0.9590(2)	22(1)	0.5
Se(15)	0.2033(1)	0.5000	0.4343(2)	24(1)	0.5
S(15)	0.2033(1)	0.5000	0.4343(2)	24(1)	0.5
Se(16)	0.9924(1)	0	0.6518(3)	30(1)	0.5
S(16)	0.9924(1)	0	0.6518(3)	30(1)	0.5

附錄表三

Au_{0.5}In_{8.5}Pb₄Se_{8.5}S_{8.5}中各原子的非均向熱參數值(U*10³)。

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	32(1)	23(1)	36(1)	0	1(1)	0
Pb(2)	44(1)	24(1)	41(1)	0	13(1)	0
In(3)	17(1)	13(1)	20(1)	0	0(1)	0
In(4)	18(1)	12(1)	9(1)	0	-1(1)	0
In(5)	21(1)	15(1)	11(1)	0	-3(1)	0
In(6)	18(1)	23(1)	78(2)	0	-24(1)	0
M(7)	24(1)	31(1)	224(4)	0	33(2)	0
Se(8)	13(1)	7(1)	13(1)	0	-4(1)	0
S(8)	13(1)	7(1)	13(1)	0	-4(1)	0
Se(9)	6(1)	2(1)	8(1)	0	-2(1)	0
S(9)	6(1)	2(1)	8(1)	0	-2(1)	0
Se(10)	24(2)	20(2)	21(2)	0	5(1)	0
S(10)	24(2)	20(2)	21(2)	0	5(1)	0
Se(11)	8(2)	8(2)	38(2)	0	6(2)	0
S(11)	8(2)	8(2)	38(2)	0	6(2)	0
Se(12)	15(1)	15(1)	22(1)	0	2(1)	0
S(12)	15(1)	15(1)	22(1)	0	2(1)	0
Se(13)	20(2)	21(2)	22(2)	0	-1(1)	0
S(13)	20(2)	21(2)	22(2)	0	-1(1)	0
Se(14)	22(2)	22(2)	21(2)	0	-2(1)	0
S(14)	22(2)	22(2)	21(2)	0	-2(1)	0
Se(15)	26(2)	25(2)	20(2)	0	2(1)	0
S(15)	26(2)	25(2)	20(2)	0	2(1)	0
Se(16)	23(2)	24(2)	44(2)	0	0(2)	0
S(16)	23(2)	24(2)	44(2)	0	0(2)	0

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$)

附錄表四

Au_{0.5}In_{8.5}Pb₄Se_{8.5}S_{8.5}化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)。

Pb(1)-Se(15)×2	3.009(3)	In(4)-Se(14) ×2	2.691(3)
Pb(1)-S(15)	3.009(3)	In(4)-S(13)	2.699(4)
Pb(1)-Se(10)	3.017(4)	In(4)-Se(13)	2.699(4)
Pb(1)-S(9)	3.038(2)	In(5)-S(15)	2.527(4)
Pb(1)-Se(9) ×2	3.038(2)	In(5)-Se(15)	2.527(4)
Pb(2)-Se(9) ×2	2.972(2)	In(5)-S(13) ×2	2.632(2)
Pb(2)-S(9)	2.972(2)	In(5)-Se(13) ×2	2.632(2)
Pb(2)-S(14) ×2	3.117(3)	In(5)-Se(10)	2.653(4)
Pb(2)-Se(14) ×2	3.117(3)	In(5)-S(15)	2.797(3)
Pb(2)-Se(11)	3.1862(19)	In(5)-Se(15)×2	2.797(3)
In(3)-Se(13)	2.644(4)	In(6)-Se(12) ×2	2.539(3)
In(3)-S(16)	2.691(4)	In(6)-S(12)	2.539(3)
In(3)-Se(16)	2.691(4)	In(6)-S(16)×2	2.798(3)
In(3)-S(12)	2.705(3)	In(6)-Se(16) ×4	2.798(3)
In(3)-Se(12) ×2	2.705(3)	M(7)-S(9)	2.459(3)
In(3)-Se(8) ×2	2.729(2)	M (7)-Se(9)	2.459(3)
In(3)-S(8)	2.729(2)	M (7)-Se(8)	2.468(3)
In(4)-S(14)	2.604(4)	M (7)-S(8)	2.468(3)
In(4)-Se(14)	2.604(4)	M (7)-S(11)×2	2.944(3)
In(4)-S(10)	2.654(2)	M (7)-Se(11) ×2	2.944(3)
In(4)-Se(10) ×2	2.654(2)	M (7)-Se(16) ×2	3.028(4)
In(4)-S(14) ×2	2.691(3)		

附錄表五

Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb₄In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5}化合物的原子位置與熱參數值(Å²x10³)。

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.1270(1)	0	0.3559(1)	33(1)	1
Pb(2)	0.1149(1)	0	0.0194(1)	36(1)	1
M(3)	0.0890(1)	0	0.6821(1)	20(1)	Mn/In=0.1/0.9
In(4)	0.2544(1)	0.5000	0.1242(1)	15(1)	1
In(5)	0.2672(1)	0	0.3751(1)	19(1)	1
In(6)	0	0.5000	0.5000	61(1)	1
M(7)	0.9935(1)	0.5000	0.8305(3)	112(2)	Au/In=0.2/0.8
Se(8)	0.0820(1)	0.5000	0.8262(2)	15(1)	0.5
S(8)	0.0820(1)	0.5000	0.8262(2)	15(1)	0.5
Se(9)	0.0951(1)	0.5000	0.1837(2)	7(1)	0.5
S(9)	0.0951(1)	0.5000	0.1837(2)	7(1)	0.5
Se(10)	0.2061(1)	0	0.2068(2)	20(1)	0.5
S(10)	0.2061(1)	0	0.2068(2)	20(1)	0.5
Se(11)	0	0	0	17(1)	0.5
S(11)	0	0	0	17(1)	0.5
Se(12)	0.0902(1)	0.5000	0.5382(2)	18(1)	0.5
S(12)	0.0902(1)	0.5000	0.5382(2)	18(1)	0.5
Se(13)	0.1842(1)	0	0.7033(2)	18(1)	0.5
S(13)	0.1842(1)	0	0.7033(2)	18(1)	0.5
Se(14)	0.1944(1)	0.5000	0.9591(2)	19(1)	0.5
S(14)	0.1944(1)	0.5000	0.9591(2)	19(1)	0.5
Se(15)	0.2030(1)	0.5000	0.4340(2)	23(1)	0.5
S(15)	0.2030(1)	0.5000	0.4340(2)	23(1)	0.5
Se(16)	0.9920(1)	0	0.6549(3)	29(1)	0.5
S(16)	0.9920(1)	0	0.6549(3)	29(1)	0.5

附錄表六

Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb₄In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5}化合物中各原子的非均向熱參數值(U*10³)。

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	33(1)	23(1)	41(1)	0	2(1)	0
Pb(2)	42(1)	23(1)	44(1)	0	14(1)	0
M(3)	18(1)	18(1)	25(1)	0	2(1)	0
In(4)	19(1)	14(1)	12(1)	0	1(1)	0
In(5)	23(1)	18(1)	14(1)	0	-1(1)	0
In(6)	21(1)	24(1)	131(3)	0	-36(2)	0
M(7)	21(1)	31(1)	287(5)	0	40(2)	0
Se(8)	14(1)	12(1)	18(1)	0	0(1)	0
S(8)	14(1)	12(1)	18(1)	0	0(1)	0
Se(9)	7(1)	6(1)	9(1)	0	-1(1)	0
S(9)	7(1)	6(1)	9(1)	0	-1(1)	0
Se(10)	21(1)	16(2)	24(2)	0	6(1)	0
S(10)	21(1)	16(2)	24(2)	0	6(1)	0
Se(11)	10(2)	11(2)	31(2)	0	1(2)	0
S(11)	10(2)	11(2)	31(2)	0	1(2)	0
Se(12)	15(1)	16(1)	23(1)	0	5(1)	0
S(12)	15(1)	16(1)	23(1)	0	5(1)	0
Se(13)	18(1)	18(1)	18(1)	0	0(1)	0
S(13)	18(1)	18(1)	18(1)	0	0(1)	0
Se(14)	20(1)	19(2)	18(1)	0	2(1)	0
S(14)	20(1)	19(2)	18(1)	0	2(1)	0
Se(15)	24(2)	23(2)	21(2)	0	3(1)	0
S(15)	24(2)	23(2)	21(2)	0	3(1)	0
Se(16)	21(2)	25(2)	42(2)	0	4(1)	0
S(16)	21(2)	25(2)	42(2)	0	4(1)	0
Pb(1)	33(1)	23(1)	41(1)	0	2(1)	0
Pb(2)	42(1)	23(1)	44(1)	0	14(1)	0

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$)

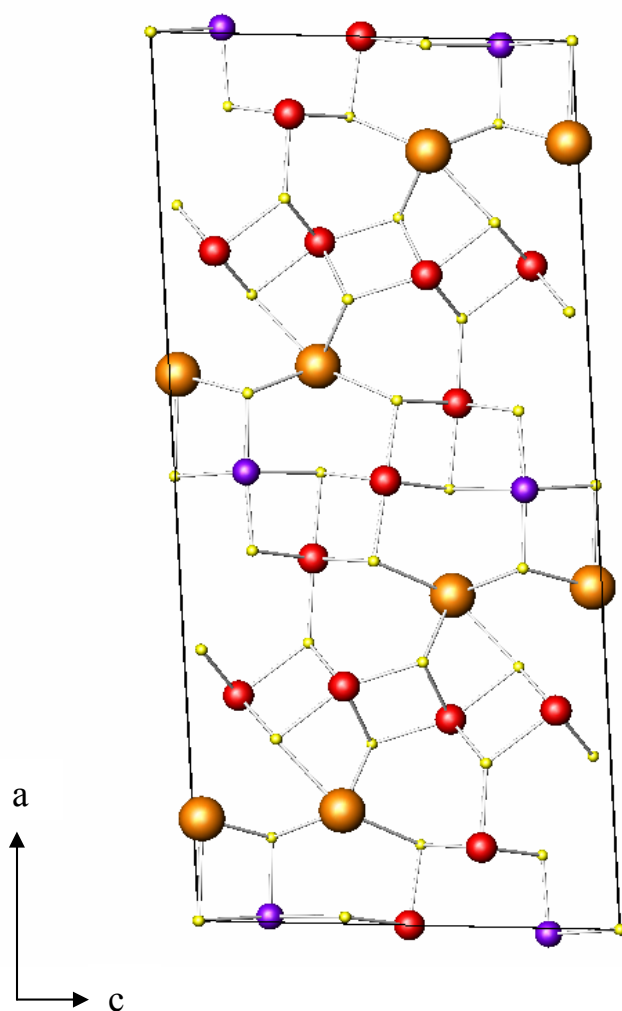
附錄表七

$\text{Mn}_{0.2}\text{Au}_{0.4}\text{Pb}_4\text{In}_{8.4}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)。

Pb(1)-Se(15)×2	3.017(3)	In(4)-Se(14) ×2	2.712(2)
Pb(1)-S(15)	3.017(3)	In(4)-S(13)	2.700(3)
Pb(1)-Se(10)	3.036(4)	In(4)-Se(13)	2.700(3)
Pb(1)-S(9)	3.060(2)	In(5)-S(15)	2.539(4)
Pb(1)-Se(9) ×2	3.060(2)	In(5)-Se(15)	2.539(4)
Pb(2)-Se(9) ×2	2.986(2)	In(5)-S(13) ×2	2.645(2)
Pb(2)-S(9)	2.986(2)	In(5)-Se(13) ×2	2.645(2)
Pb(2)-S(14) ×2	3.115(3)	In(5)-Se(10)	2.654(4)
Pb(2)-Se(14) ×2	3.115(3)	In(5)-S(15)	2.814(3)
Pb(2)-Se(11)	3.188(2)	In(5)-Se(15)×2	2.814(3)
Pb(2)-Se(8) ×2	3.262(3)	In(6)-Se(12) ×2	2.521(3)
In(3)-Se(13)	2.643(4)	In(6)-S(12)	2.521(3)
In(3)-S(16)	2.696(4)	In(6)-S(16)×2	2.837(3)
In(3)-Se(16)	2.696(4)	In(6)-Se(16) ×4	2.837(3)
In(3)-S(12)	2.719(3)	M(7)-S(9)	2.458(3)
In(3)-Se(12) ×2	2.719(3)	M (7)-Se(9)	2.458(3)
In(3)-Se(8) ×2	2.737(3)	M (7)-Se(8)	2.469(4)
In(3)-S(8)	2.737(3)	M (7)-S(8)	2.469(4)
In(4)-S(14)	2.605(4)	M (7)-S(11)×2	2.948(3)
In(4)-Se(14)	2.605(4)	M (7)-Se(11) ×2	2.948(3)
In(4)-S(10)	2.665(2)	M (7)-Se(16) ×2	3.011(4)
In(4)-Se(10) ×2	2.665(2)		
In(4)-S(14) ×2	2.712(2)		

$\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 晶體結構描述

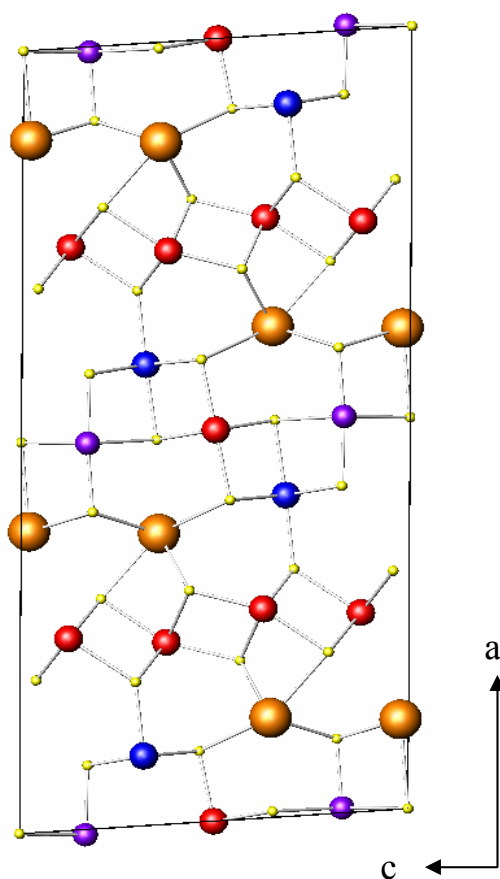
$\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 與 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 為同結構，晶系為 monoclinic，空間群為 $C2/m$ ， $a = 27.819(13)\text{\AA}$ ， $b = 3.9449(19)\text{\AA}$ ， $c = 12.895(7)\text{\AA}$ ， $\beta = 94.283(13)^\circ$ ， $V = 1411.2(12)\text{\AA}^3$ ， $R1/wR2 = 0.0536/0.1432$ ， $\text{GOF} = 1.059$ 。沿著 b 軸投影，結構的組成可分為二塊層狀區域，一塊為 $2[\text{InSe}_2]^{-1}$ (CdI_2 -type)，另一塊為 $2[\text{AuPb}_2\text{In}_3\text{Se}_6]^{+4}$ ($\text{NaCl}(100)$ -type)。



附錄圖一 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{8.5}\text{S}_{8.5}$ 晶體結構圖。

Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb₄In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5} 晶體結構描述

Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb₄In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5} 與 M_{0.5}Pb₄In_{8.5}S₁₇ (M = Cu、Ag、Au) 為同結構，晶系為 monoclinic，空間群 C2/m， $a = 27.835(18)\text{\AA}$ ， $b = 3.967(2)\text{\AA}$ ， $c = 12.910(9)\text{\AA}$ ， $\beta = 94.41(3)^\circ$ ， $V = 1421.3(16)\text{\AA}^3$ ， $R1/wR2 = 0.0532/0.1450$ ， $GOF = 1.101$ 。沿著 b 軸投影，結構的組成可分為二塊層狀區域，一塊為 $\frac{1}{2} [\text{InSe}_2]^{-1}$ (CdI₂ - type)，另一塊為 $\frac{1}{2} [\text{MnAuPb}_2\text{In}_2\text{Se}_6]^{+4}$ (NaCl(100) - type)。



附錄圖二 Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb₄In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5} 晶體結構圖。

經由以上實驗結果，對於過渡元素 Au 而言在 Se/S 混合環境下，可合成與 M_{0.5}Pb₄In_{8.5}S₁₇ (M = Cu、Ag、Au) 相同結構，若將 MnPb₄In₈Se₁₇ 和 Au_{0.5}Pb₄In_{8.5}S₁₇ 混合在一起的話，可得 Mn_{0.2}Au_{0.4}Pb₄In_{8.4}Se_{8.5}S_{8.5}，而對於 Mn 而言在 Se/S 混合環境下卻形成新的化合物，所以說對於其他過渡元素是否

可以在 Se/S 混合環境下合成出同結構的產物，必須再去進行實驗才可知道，這也是將來值得在進一步去研究的。



附錄二 反應列表

編號	比例式	反應過程	主(M),次產物(m)
1	$\text{MnIn}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	900°C, 32hr	$\text{MnIn}_2\text{Se}_4(\text{M})$
2	MnInBiSe_4	900°C, 32hr	$\text{MnIn}_2\text{Se}_4(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M})$
3	$\text{MnIn}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	900°C, 32hr	$\text{In}_6\text{Se}_7(\text{M}), \text{MnSe}(\text{m})$
4	$\text{MnIn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_4$	900°C, 32hr	unknown
5	MnInSbSe_4	900°C, 32hr	$\text{In}_6\text{Se}_7(\text{M})$
6	$\text{MnIn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_4$	900°C, 32hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{In}_6\text{Se}_7(\text{m})$
7	$\text{MnSb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	900°C, 32hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{BiSe}(\text{M}), \text{unknown}$
8	MnSbBiSe_4	900°C, 32hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{unknown}$
9	$\text{MnSb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	900°C, 32hr	$\text{Pb}_{3.58}\text{Sb}_{4.42}\text{Se}_{10}(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{m})$
10	$\text{PbIn}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 68hr	$\text{Pb}_{3.58}\text{Sb}_{4.42}\text{Se}_{10}(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{m})$
11	PbInBiSe_4	800°C, 68hr	$\text{In}_4\text{Se}_3(\text{M}), \text{In}_6\text{Se}_7(\text{M}), \text{InSe}(\text{m})$
12	$\text{PbIn}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	800°C, 68hr	$\text{Pb}_{3.58}\text{Sb}_{4.42}\text{Se}_{10}(\text{M})$
13	$\text{PbIn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 68hr	$\text{Pb}_{3.58}\text{Sb}_{4.42}\text{Se}_{10}(\text{M})$
14	PbInSbSe_4	800°C, 68hr	$\text{In}_6\text{Se}_7(\text{M})$
15	$\text{PbIn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_4$	800°C, 68hr	$\text{PbSb}_2\text{Se}_4(\text{M}), \text{Pb}_{3.58}\text{Sb}_{4.42}\text{Se}_{10}(\text{m})$
16	$\text{PbSb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 68hr	$\text{PbSb}_2\text{Se}_4(\text{M})$
17	PbSbBiSe_4	800°C, 68hr	$\text{PbSb}_2\text{Se}_4(\text{M}), \text{Pb}_{3.58}\text{Sb}_{4.42}\text{Se}_{10}(\text{m})$
18	$\text{PbSb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	800°C, 68hr	$\text{Pb}_{3.58}\text{Sb}_{4.42}\text{Se}_{10}(\text{M})$
19	$\text{FeIn}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	950°C, 84hr	$\text{FeIn}_2\text{Se}_4(\text{M}), \text{In}_2\text{Se}_3(\text{m})$
20	FeInBiSe_4	950°C, 84hr	$\text{FeIn}_2\text{Se}_4(\text{M}), \text{Bi}_3\text{In}_5(\text{m})$
21	$\text{FeIn}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	950°C, 84hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Bi}_3\text{In}_5(\text{m})$
22	$\text{FeIn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_4$	950°C, 84hr	$\text{FeIn}_2\text{Se}_4(\text{M})$
23	FeInSbSe_4	800°C, 56hr	$\text{FeIn}_2\text{Se}_4(\text{M}), \text{InSb}(\text{m})$
24	$\text{FeIn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_4$	800°C, 56hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{InSe}(\text{M}), \text{In}_2\text{Se}_3(\text{m})$
25	$\text{FeSb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 56hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m})$
26	FeSbBiSe_4	800°C, 56hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{BiSe}(\text{m})$
28	$\text{FeSb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	800°C, 56hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M})$
29	$\text{SnIn}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 54hr	unknown
30	SnInBiSe_4	800°C, 54hr	$\text{InSe}(\text{M}), \text{SnSe}(\text{m}), \text{unknown}$

31	$\text{SnIn}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	800°C, 54hr	unknown
32	$\text{SnIn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 56hr	$\text{In}_2\text{Se}_3(\text{M})$
33	SnInSbSe_4	800°C, 56hr	$\text{In}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{m})$
34	$\text{SnIn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_4$	800°C, 56hr	$\text{SnSbSe}_4(\text{M})$
35	$\text{SnSb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 54hr	$\text{SnSbSe}_4(\text{M})$
36	SnSbBiSe_4	800°C, 54hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{BiSnSe}_2(\text{m}), \text{SnSe}(\text{m})$
37	$\text{SnSb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	800°C, 54hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M})$
38	$\text{MoIn}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{In}_2\text{Se}_3(\text{m})$
39	MoInBiSe_4	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{m}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m}), \text{In}_2\text{Se}_3(\text{m})$
40	$\text{MoIn}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{BiSe}(\text{m}), \text{In}_2\text{Se}_3(\text{m})$
41	$\text{MoIn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_4$	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{In}_2\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}(\text{m})$
42	MoInSbSe_4	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{In}_2\text{Se}_3(\text{m})$
43	$\text{MoIn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_4$	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{In}_2\text{Se}_3(\text{m}), \text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{m})$
44	$\text{MoSb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m})$
45	MoSbBiSe_4	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m}), \text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{m})$
46	$\text{MoSb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	900°C, 90hr	$\text{MoSe}_2(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m})$
47	$\text{ZnPb}_4\text{In}_6\text{Se}_{14}$	900°C, 90hr	$\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(\text{M}), \text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}(\text{m})$
48	$\text{ZnPb}_3\text{In}_7\text{Se}_{14}$	900°C, 90hr	$\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(\text{M}), \text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}(\text{m})$
49	$\text{ZnPb}_5\text{In}_5\text{Se}_{14}$	900°C, 90hr	$\text{PbSe}(\text{M}), \text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}(\text{m})$
50	$\text{CrIn}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	600°C, 48hr	$\text{Cr}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{In}_6\text{Se}_7(\text{m})$
51	CrInBiSe_4	600°C, 48hr	$\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9(\text{M}), \text{In}_6\text{Se}_7(\text{m})$
52	$\text{CrIn}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	600°C, 48hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{In}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m})$
53	$\text{CrIn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_4$	600°C, 48hr	$\text{Cr}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{In}_6\text{Se}_7(\text{m})$
54	CrInSbSe_4	600°C, 48hr	$\text{In}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{unknown}$
55	$\text{CrIn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_4$	600°C, 48hr	$\text{SbCrSe}_3(\text{M})$
56	$\text{CrSb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	600°C, 48hr	$\text{SbCrSe}_3(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{m})$
57	CrSbBiSe_4	600°C, 48hr	$\text{SbCrSe}_3(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m})$
58	$\text{CrSb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Se}_4$	600°C, 48hr	$\text{SbCrSe}_3(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m})$
59	$\text{Mn}_{0.7}\text{Bi}_{2.2}\text{Se}_4$	700°C, 135hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m}), \text{unknown}$
60	$\text{Mn}_{0.8}\text{Bi}_{2.1}\text{Se}_4$	700°C, 135hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Bi}_2\text{Se}_2(\text{m}), \text{unknown}$

61	Mn _{0.9} Bi ₂ Se ₄	700°C, 135hr	Bi ₂ Se ₃ (M), Bi ₂ Se ₂ (m), unknown
62	MnPb ₄ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 96hr	Pb ₂ Bi ₂ Se ₅ (M), Bi ₂ Se ₃ (m), Bi ₂ Se ₂ (m), MnSe(m)
63	MnPb ₃ Bi ₇ Se ₁₇	750°C, 96hr	MnSe(M), Bi ₂ Se ₂ (m), Bi ₄ Se ₃ (m)
64	MnPb ₆ Bi ₆ Se ₁₇	750°C, 96hr	PbSe(M), Bi ₂ Se ₂ (m), Bi ₄ Se ₃ (m)
65	MnSn ₄ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 96hr	Bi ₂ Se ₃ (M)
66	MnSn ₅ Bi ₇ Se ₁₇	750°C, 96hr	Bi ₂ Se ₃ (M), SnSe ₂ (m)
67	MnSn ₆ Bi ₆ Se ₁₇	750°C, 96hr	Bi ₂ Se ₃ (M), SnSe(m)
68	MnSb ₄ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 96hr	Bi ₂ Se ₃ (M), SnSe ₂ (m)
69	MnSb ₅ Bi ₇ Se ₁₇	750°C, 96hr	Bi ₂ Se ₃ , Sb ₂ Se ₃ (m), BiSe(m)
70	MnSb ₆ Bi ₆ Se ₁₇	750°C, 96hr	Sb ₂ Se ₃ (M), Bi ₂ Se ₂ (m)
71	CuPb ₄ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 70hr	Cu _{0.5} Pb _{1.5} Bi _{2.5} Se _{5.5} (M), Bi ₂ Se ₂ (m), Bi ₄ Se ₃ (m), CuSe(m)
72	Cu ₂ Pb ₃ Bi ₁₀ Se ₂₀	750°C, 70hr	Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ (M)
73	Cu ₃ Pb ₂ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 70hr	Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ (M)
74	CuSn ₄ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 70hr	Cu _{6.25} Sn ₅ (M), Bi ₂ Se ₂ (m), unknown
75	Cu ₂ Sn ₃ Bi ₁₀ Se ₂₀	750°C, 70hr	Bi ₂ Se ₃ (M), SnSe(m), Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ (m), unknown
76	Cu ₃ Sn ₂ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 70hr	Bi ₂ Se ₃ (M), Cu ₂ Se(m)
77	CuSb ₄ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 70hr	Bi ₂ Se ₃ (M), Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ (m)
78	Cu ₂ Sb ₃ Bi ₁₀ Se ₂₀	750°C, 70hr	Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ (M)
79	Cu ₃ Sb ₂ Bi ₈ Se ₁₇	750°C, 70hr	Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ (M)
80	MnBi ₂ Se ₄	700°C, 20hr	Bi ₂ Se ₃ (M), unknown
81	MnBi ₂ Se ₃	700°C, 20hr	Mn ₃ Se ₄ , unknown
82	Mn ₂ Bi ₂ Se ₅	700°C, 20hr	Bi ₂ Se ₃ , MnSe, unknown
83	Mn ₂ Cu ₂ Bi ₄ Se ₉	700°C, 18hr	Cu ₆ Se _{4.5} (M), Bi ₂ Se ₃ (M), CuSe(m), MnSe(m)
84	Mn ₃ Cu ₃ Bi ₃ Se ₉	700°C, 18hr	Cu _{1.8} (M), Bi ₂ Se ₂ (M), CuSe(m), MnSe(m)
85	MnCu ₂ Bi ₄ Se ₉	700°C, 18hr	Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ (M), Cu ₆ Se _{4.5} (m)
86	Mn ₂ Ag ₂ Bi ₄ Se ₉	700°C, 18hr	unknown
87	Mn ₃ Ag ₃ Bi ₃ Se ₉	700°C, 18hr	MnSe(M), AgBi ₂ Se ₂ (m)
88	MnAg ₂ Bi ₄ Se ₉	700°C, 18hr	MnSe(M), AgBi ₂ Se ₂ (m)
89	Mn ₂ Au ₂ Bi ₄ Se ₉	700°C, 18hr	Bi ₂ Se ₃ (M), unknown
90	Mn ₃ Au ₃ Bi ₃ Se ₉	700°C, 18hr	Bi ₂ Se ₃ (M), Au(m)

91	MnAu ₂ Bi ₄ Se ₉	700°C, 18hr	Bi ₂ Se ₃ (M),Au(m)
92	CuPb ₄ Sb ₈ Se ₁₇	710°C, 70hr	PbSb ₂ Se ₄ (M)
93	CuPb ₄ Sn ₈ Se ₁₇	710°C, 70hr	Pb _{3.58} Sb _{4.42} Se ₁₀ (M)
94	Cu ₃ Pb ₈ Sb ₄ Se ₁₇	710°C, 70hr	PbSe(M),Cu ₃ (Sb)Se ₄
95	RuPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C, 96hr	Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M)
96	ZnPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C, 96hr	Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M),ZnSe(m)
97	VPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C, 96hr	Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M)
98	CrPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C, 96hr	unknown
99	MnPb ₄ In ₈ Se ₁₇ ⁺ Au _{0.5} Pb ₄ In _{8.5} S ₁₇	800°C, 90hr	unknown
100	MnPb ₄ In ₈ S _{8.5} Se _{8.5}	750°C, 84hr	unknown
101	Au _{0.5} Pb ₄ In ₈ S _{8.5} Se _{8.5}	900°C, 96hr	unknown
102	MoPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C, 66hr	Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M), unknown
103	TiPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C, 66hr	Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M),Ti ₃ Se ₄ (m),PbSe(m)
104	VPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C, 66hr	Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M),PbSe(m)
105	CoPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C,66hr	Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M),
106	NiPb ₄ In ₈ Se ₁₇	750°C, 66hr	Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M),Ni
107	CuSn ₂ Bi ₅ Se ₁₀	750°C, 66hr	Bi ₂ Se ₂ (M),Bi ₂ Se ₃ (M), unknown
108	MnSnBi ₂ Se ₅	750°C, 66hr	Bi ₂ Se ₂ (M),Bi ₂ Se ₃ (M),MnSe(m)
109	CrPb ₄ In _{7.7} S ₁₇	800°C,135hr	Pb ₄ In ₉ S ₁₇ (M)
110	Cr ₂ Pb ₄ In _{6.7} Se ₁₇	800°C,135hr	unknown
111	Cr ₃ Pb ₄ In _{5.7} Se ₁₇	800°C,135hr	unknown
112	Cr ₄ Pb ₄ In _{4.7} Se ₁₇	800°C,135hr	unknown
113	Cr ₅ Pb ₄ In _{3.7} Se ₁₇	800°C,135hr	unknown
114	Cr ₆ Pb ₄ In _{2.7} Se ₁₇	800°C,135hr	unknown
115	Cr ₇ Pb ₄ In _{1.7} Se ₁₇	800°C,135hr	unknown
116	Cr ₈ Pb ₄ In _{0.7} Se ₁₇	800°C,135hr	unknown
117	Cu _{0.93} Sn _{1.18} Bi _{4.89} Se ₉	800°C,60hr	Bi ₂ Se ₃ (m), unknown(M)
118	Cu _{0.81} Sn _{1.37} Bi _{4.82} Se ₉	800°C,60hr	Bi ₂ Se ₃ (m), unknown(M)
119	Ag _{0.93} Sn _{1.18} Bi _{4.89} Se ₉	800°C,60hr	unknown
120	Ag _{0.81} Sn _{1.37} Bi _{4.82} Se ₉	800°C,60hr	unknown

121	$\text{Au}_{0.93}\text{Sn}_{1.18}\text{Bi}_{4.89}\text{Se}_9$	800°C, 60hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{SnSe}(\text{m})$
122	$\text{Au}_{0.81}\text{Sn}_{1.37}\text{Bi}_{4.82}\text{Se}_9$	800°C, 60hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{SnSe}(\text{m})$
123	$\text{Cu}_{0.93}\text{Sn}_{1.18}\text{Bi}_{4.89}\text{S}_9$	750°C, 66hr	$\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{M})$
124	$\text{Ag}_{0.93}\text{Sn}_{1.18}\text{Bi}_{4.89}\text{S}_9$	750°C, 66hr	$\text{AgBi}_3\text{S}_5(\text{M})$
125	$\text{Cr}_{0.25}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{8.75}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	$\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}(\text{M})$
126	$\text{Cr}_{0.5}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{8.5}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
127	$\text{Cr}_{0.75}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{8.25}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
128	$\text{Cr}_1\text{Pb}_{3.85}\text{In}_8\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
129	$\text{Cr}_{1.25}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{7.75}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
130	$\text{Cr}_{1.5}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{7.5}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
131	$\text{Cr}_{1.75}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{7.25}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
132	$\text{Cr}_2\text{Pb}_{3.85}\text{In}_7\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
133	$\text{Cr}_{2.25}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{6.75}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
134	$\text{Cr}_{2.5}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{6.5}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
135	$\text{Cr}_{2.75}\text{Pb}_{3.85}\text{In}_{6.25}\text{Se}_{17}$	750°C, 96hr	unknown
136	$\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$	750°C, 64hr	$\text{Ag}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$

