

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

新穎硒化物 $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 與 $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 的合成
與特性分析

Synthesis and Characterizations of New
Selenides $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ and $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$

指導教授：李積琛 博士

研究生：李俊明

中華民國九十九年七月

新穎硒化物 $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 與 $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 的合成
與物性分析

研 究 生：李俊明

Student : Chun-Ming Lee

指 導 教 授：李積琛 博士

Advisor : Chi-Shen Lee

國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文



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

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

新穎硒化物 $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 與 $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 的合成 與物性分析

學生：李俊明

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

本論文成功以固態燒結法分別在 1023 和 1173K 的溫度下，合成一具有新穎結構和礦物 vikingite 結構之新穎硒化合物，晶系屬於單斜體，空間群分別為 $P2_1/m$ (No. 11) 和 $C2/m$ (No. 12)。 $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 晶體結構由兩層不同厚度的 NaCl (311) 結構單元平行 c 軸無限延伸，晶格常數為 $a=13.708(3)$, $b=4.1571(8)$ 、 $c=26.500(5)$ 、 $b=96.20(3)$, $V=1501.2(5) \text{ \AA}^3$ 、 $Z=2$ 、 $R_1=3.97\%$ 、 $wR_2=9.58\%$ 和 $GOF=1.042$ 。 $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 晶體結構分別由 NaCl-[100] 和 CdI_2 -type 兩種不同的結構單元組成，晶格常數為 $a=17.813(4)$, $b=4.0847(8)$ 、 $c=23.914(5)$ 、 $b=111.56(3)$, $V=1618.2(6) \text{ \AA}^3$ 、 $Z=2$ 、 $R_1=4.90\%$ 、 $wR_2=12.24\%$ 和 $GOF=1.035$ ，此結果經過比對 ICSD 資料庫及 SciFinder 資料庫確認為一新穎結構硒化物。

從導電度的測量得知， $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 的電阻率隨溫度上升而下降，屬於半導體行為，從 UV-VIS 漫反射式吸收光譜得知，半導體能隙約為 0.73 eV。 $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 化合物室溫的 Seebeck 量測值約 $100\mu\text{V/K}$ 到 $200\mu\text{V/K}$ 之間，屬於 P 型半導體，在磁性性質方面，為順磁性且過渡金屬為高自旋狀態。

Synthesis and Characterization of New Selenides

$\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ and $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$

Student : Chun-Ming Lee

Adviser : Dr. Chi-Shen Lee

Department of Applied Chemistry, National Chiao-Tung University

Hsinchu(300), Taiwan

Abstract

New selenides $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ and $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ were prepared by directly reacting the elements in stoichiometric ratios at 1023K and 1173K, respectively. These compounds crystallized in the monoclinic system with space group $C2/m$ (No.12) and $P2_1/m$ (No. 11), respectively. $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ is isostructural to the vikingite type that features three-dimensional framework with building units of NaCl (311) types units running parallel to the c -axis. $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ crystallizes in a monoclinic space group $C2/m$ with $a=13.708(3)$, $b=4.1571(8)$, $c=26.500(5)$, $V=1501.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $R_1=3.97\%$, $wR_2=9.58\%$ and $\text{GOF}=1.042$. The structure of $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ has a three-dimension framework assembled from two NaCl-[100] and CdI_2 -type modular units running along the b -axis. $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ crystallize in the monoclinic space group $P2_1/m$ with $a=17.813(4)$, $b=4.0847(8)$, $c=23.914(5)$, $V=1618.2(6) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $R_1=4.90\%$, $wR_2=12.24\%$ and $\text{GOF}=1.035$. The resistivity decrease with increasing temperature for $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$, indicative of semiconducting behaviors. Diffuse-reflectance spectra show that the band gaps of $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ are about 0.73 eV. According to the Seebeck coefficient measurements, $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ is p-type semiconductor. Temperature dependence susceptibilities measurements indicate paramagnetic property for $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ and high-spin for Mn.

誌謝

首先誠摯的感謝指導教授李積琛 博士，老師悉心的教導使我得以一窺固態化學領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這些年中獲益匪淺。老師對學問的嚴謹更是我們學習的典範。

本論文的完成另外亦得感謝口試委員陳登銘老師、裘性天老師及所有固態組學長大力協助。因為有你們的指導，使得本論文能夠更完整而嚴謹。

兩年裡的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的鬼扯、讓人又愛又怕的黃色笑話、因為睡太晚而遮遮掩掩閃進實驗室.....，感謝眾位學長、同學、學弟妹的共同砥礪，你們的陪伴讓兩年的研究生生活變得絢麗多彩。

特別感謝師兄、阿北和阿明學長們不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，最後也感謝我的眾多酒友們，總是在我心情不好的時候挺肝而出，有你們在總是能有笑容。

最後，謹以此文獻給我摯愛的雙親。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1. 熱電材料.....	2
1-2. 磁性概論.....	11
1-3. L-series 簡介.....	13
第二章 實驗儀器與方法.....	19
2-1 反應試劑.....	19
2-2 合成.....	19
2-2-1 初始反應.....	19
2-2-2 純化反應.....	20
2-3 產物鑑定.....	20
2-3-1 粉末 X-ray 繞射分析.....	21
2-3-2 單晶 X-ray 繞射分析.....	21
2-3-3 元素分析.....	22
2-3-4 漫反射吸收光譜.....	22
2-4 磁化率測量.....	23
2-5 物理性質量測.....	23
2-5-1 導電度.....	23
2-5-2 Seebeck 係數.....	24

2-6	電子結構理論計算.....	24
第三章 新穎硒化物 $Mn_2Sn_7Bi_4Se_{15}$ 的合成與特性分析		25
3-1	合成.....	25
3-2	晶體結構解析與純相合成.....	28
3-3	$Mn_2Sn_7Bi_4Se_{15}$ 結構描述.....	36
3-4	相寬的範圍判定.....	39
3-5	Seebeck 係數.....	41
3-6	導電度量測.....	42
3-7	磁性測量.....	43
3-8	漫反射吸收光譜.....	46
3-9	結論.....	47
第四章 新穎結構硒化物 $In_{3.87}Pb_{4.44}Sb_{4.52}Se_{17}$ 的合成與特性分析		48
4-1	合成.....	48
4-2	晶體結構解析.....	49
4-3	$In_{3.87}Pb_{4.44}Sb_{4.52}Se_{17}$ 純相合成.....	55
4-4	$In_{3.87}Pb_{4.44}Sb_{4.52}Se_{17}$ 結構描述.....	59
4-5	導電度.....	61
4-6	漫反射吸收光譜.....	62
4-6	電子結構分析.....	63
4-7	$In_{3.87}Pb_{4.44}Sb_{4.52}Se_{17}$ 與 $Pb_{12.92}Sb_{2.08}Bi_2Se_{19}$ 結構比較.....	67
4-8	結論.....	69
參考文獻.....		70

表目錄

表 1-1	L-series 化學式規則對應表.....	17
表 3-1	L-series 各層數之化合物.....	26
表 3-2	(Mn/Sn) ₉ Bi ₄ Se ₁₅ 可能之原子填佔模型.....	29
表 3-3	Mn ₂ Sn ₇ Bi ₄ Se ₁₅ 的晶體結構資料表.....	33
表 3-4	Mn ₂ Sn ₇ Bi ₄ Se ₁₅ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)...	34
表 3-5	Mn ₂ Sn ₇ Bi ₄ Se ₁₅ 化合物中各原子的非均向熱參數值 ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).....	34
表 3-6	Mn ₂ Sn ₇ Bi ₄ Se ₁₅ 化合物中各陰陽離子間距(\AA).....	35
表 3-7	Mn ₂ Sn ₇ Bi ₄ Se ₁₅ 由 Origin 8.0 逼近出之結果.....	44
表 4-1	In _{3.87} Pb _{4.44} Sb _{4.52} Se ₁₇ 的晶體結構資料表.....	51
表 4-2	In _{3.87} Pb _{4.44} Sb _{4.52} Se ₁₇ 化合物的原子位置與熱參數值 ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).....	52
表 4-3	In _{3.87} Pb _{4.44} Sb _{4.52} Se ₁₇ 化合物中各原子的非均向熱參數值 ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).....	53
表 4-4	In _{3.87} Pb _{4.44} Sb _{4.52} Se ₁₇ 化合物中各陰陽離子間距(\AA).....	54
表 4-5	各個模型之填佔原子.....	64

圖目錄

圖 1-1	據不同的重組所展示過去 2000 年的平均地表溫度。每十年找一個平均值。.....	1
圖 1-2	(a) NASA 太空動力計畫 SP-100，熱源為放射性鈾元素；(b)雷射冷卻模組；(c)SEIKO 在 1998 年所發行的熱電手錶，以超過 1000 對 Bi_2Te_3 熱電電池做為電力，在溫差約 1°C 時可產生約 0.2V 的電動勢。.....	3
圖 1-3	Seebeck 效應示意圖。.....	4
圖 1-4	(a)Peltier 效應；(b) Thomson 效應示意圖。.....	5
圖 1-5	左圖為熱電發電機裝置示意圖，右圖為熱電製冷裝置示意圖。.....	6
圖 1-6	(a)power factor 與載子濃度關係知示意圖；(b)不同介質與晶格熱傳導與和電子熱傳導的關係。.....	7
圖 1-7	(a) $\text{AgPb}_m\text{MTe}_{2+m}$ 之晶體結構示意圖，(b) $\text{AgPb}_{18}\text{MTe}_{20}$ 的 TEM 圖，白色線條為繞區域為 Ag-Sb-rich 的奈米微結構。.....	8
圖 1-8	(a) 方砷鈷礦之晶體結構示意圖，(b) 晶格熱傳導率對溫度之作圖，圖形曲線由上而下分別代表 IrSb_3 、 $\text{Ir}_4\text{LaGe}_3\text{Sb}_9$ 、 $\text{Ir}_4\text{SmGe}_3\text{Sb}_9$ 和 $\text{Ir}_4\text{NdGe}_3\text{Sb}_9$ 。.....	9
圖 1-9	(a) 熱電優質與卡諾熱機效率，(b)主要的熱電材料與溫度的分布。.....	11
圖 1-10	各種磁性物質內部磁矩之示意圖(a)順磁性無外加磁場(b)順磁性外加磁場下之磁化(c)鐵磁性(d)亞鐵磁性。.....	12
圖 1-11	沿著 $\text{NaCl}(311)$ 平面的方向做鏡面對稱操作會得到 twin 的情形，黑色直線為 Trochochemical cell twinning-plane。.....	13

圖 1-12	為 G.Kanatzidis 教授所發表之 L(7,7)化合物的結構示意圖，白色數字標示結構所含層數。.....	14
圖 1-13	為 $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ 沿著 c 軸投影到 ab 平面的晶體結構示意圖。.....	15
圖 1-14	Cannizzarite 之晶體結構，為 variable-fit homologous series 其中之一的例子。.....	17
圖 3-1	$\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 沿 b 軸投影晶體結構，黑色粗實線所圍範圍為單位晶胞。.....	29
圖 3-2	黑色實線為以 GSAS 軟體做理論計算獲得的 PXRD 圖，紅色部分為以實驗比例 $\text{Mn}:\text{Sn}:\text{Bi}:\text{Se}=3:8:4:17$ 所得到的結果，*：雜相繞射峰。.....	30
圖 3-3	由下而上分別為實驗比例 $\text{Mn}_{1.5+0.25x}\text{Sn}_{7.5-0.25x}\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ ； $X=5\sim 9$ ，陰影部分為主產物與 MnSe 雜相繞射峰重疊處。	32
圖 3-4	由下而上分別為實驗比例 $\text{Mn}_{1.5+0.25x}\text{Sn}_{7.5-0.25x}\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ ； $X=0\sim 4$ ，陰影部分為主產物與 MnSe 雜相繞射峰重疊處。	32
圖 3-5	$\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 沿 b 軸投影之晶體結構，黑色粗實線為 Tropochemical cell-twinning plane。.....	36
圖 3-6	(a) M2 的配位環境；(b) M6 的配位環境。.....	37
圖 3-7	M7 的配位環境，虛線代表未鍵結。.....	38
圖 3-8	由下到上為化合物 $\text{Mn}_{0.25y}\text{Sn}_{9-0.25y}\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ ； $y=0\sim 9$ ，最頂端為理論計算 PXRD 圖譜。.....	39
圖 3-9	$\text{Mn}_{0.25y}\text{Sn}_{9-0.25y}\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ ($y=5\sim 9$) 反應產物 y 與單位晶胞體積圖。.....	40
圖 3-10	Seebeck 係數對溫度之分布圖.....	41
圖 3-11	$\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 電阻率對溫度作圖.....	42

圖 3-12	化合物 $\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 在外加磁場下 1000 高斯下，溫度範圍 2 K~50 K 區間內每 2K 取一點，50 K~300 K 每 5 K 取一點做記錄測量之結果。	43
圖 3-13	$\text{Mn}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ 漫反射吸收光譜測量結果。	46
圖 4-1	紅色繞射峰為實驗比例 $\text{In}_4\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{Se}_{17}$ 之 PXRD 圖譜，黑色繞射峰為 $\text{In}_{4.86}\text{Pb}_{4.19}\text{Sb}_{3.96}\text{Se}_{17}$ 之理論計算 PXRD 圖譜，*：副產物繞射峰。	55
圖 4-2	由上而下依序分別為 $\text{In}_{4.86}\text{Pb}_{4.19}\text{Sb}_{3.96}\text{Se}_{17}$ 理論 PXRD 圖譜、管狀爐分離之副產物、經過兩次管狀爐分離之主產物、經過一次管狀爐分離之主產物、實驗比例 $\text{In}_4\text{Pb}_{4.125}\text{Sb}_{4.875}\text{Se}_{17}$ 之主產物的 PXRD 圖譜，副產物之繞射峰 *： β' - In_2Se_3 ， Δ ： Sb_2Se_3 。	56
圖 4-3	實驗比例 $\text{In}_4\text{Pb}_{4.125}\text{Sb}_{4.875}\text{Se}_{17}$ 副產物之元素分析圖表。	57
圖 4-4	由下而上依序分別為實驗比例 $\text{In}_{3.94}\text{Pb}_{4.28}\text{Sb}_{4.56}\text{Se}_{17}$ 、 $\text{In}_{3.91}\text{Pb}_{4.36}\text{Sb}_{4.54}\text{Se}_{17}$ 、 $\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 和 $\text{In}_{4.86}\text{Pb}_{4.19}\text{Sb}_{3.96}\text{Se}_{17}$ 之理論 PXRD 圖譜。	58
圖 4-5	由下而上依序分別為實驗比例 $\text{In}_{3.83}\text{Pb}_{4.52}\text{Sb}_{4.5}\text{Se}_{17}$ 、 $\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{4.61}\text{Sb}_{4.47}\text{Se}_{17}$ 、 $\text{In}_{3.76}\text{Pb}_{4.71}\text{Sb}_{4.45}\text{Se}_{17}$ 和 $\text{In}_{4.86}\text{Pb}_{4.19}\text{Sb}_{3.96}\text{Se}_{17}$ 之理論 PXRD 圖譜，陰影部分為角度 $27.4^\circ \sim 28^\circ$ 。	59
圖 4-6	$\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 沿著 b 軸投影之晶體結構示意圖，藍色和黑色陰影部分為不同方向之 $[\text{M}_8\text{Se}_{10}]$ 結構單元；紅色陰影部分為 CdI_2 -type，紅色圓球代表 In 原子；藍色圓球代表 Pb 原子；綠色圓球代表 Sb 原子；粉紅色圓球代表 Pb/Sb 混和填佔。	59

圖 4-7	(a) M7 的配位環境；(b) M12 的配位環境；(c) Sb6 的配位環境，M4、M5、M8、M10、M11 和 M13 為相似的配位環境；(d) In1 的配位環境，M2、M3 和 M9 為相似的配位環境。.....	60
圖 4-8	$\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 之電阻率對絕對溫度之變化，右上方插入圖為電阻率之自然對數對絕對溫度的倒數的變化，範圍為 30 到 330 K。.....	61
圖 4-9	$\text{In}_{3.87}\text{Pb}_{4.44}\text{Sb}_{4.52}\text{Se}_{17}$ 之漫反射吸收光譜。.....	62
圖 4-10	以先前單晶解出之模型做為 LMTO 理論計算之參考模型。.....	63
圖 4-11	左圖為模型 16 $\text{In}_4\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{Se}_{17}$ 之 DOS/PDOS，右圖為分別為 Sb-Se、Pb-Se 和 In-Se 之 COHP 圖。.....	65
圖 4-12	(a) 為 $\text{Pb}_{12.92}\text{Sb}_{2.08}\text{Bi}_2\text{Se}_{19}$ 沿著 b 軸投影到 ac 平面之結構示意圖(b)採用不同顏色之八面體鍊狀形式表示出 Slab I 和 Slab II 相異之厚度。.....	67