

第三章 實驗方法

3-1 實驗藥品

編號	藥品	簡稱	純度	廠商
1	Magnesium	(Mg)	99.50%	Alfa Aesar
2	Calcium	(Ca)	99%	Alfa Aesar
3	Strontium	(Sr)	99%	Alfa Aesar
4	Barium	(Ba)	99%	Alfa Aesar
5	Titanium	(Ti)	99.50%	Alfa Aesar
6	Niobium	(Nb)	99.80%	Alfa Aesar
7	Tantalum	(Ta)	99.97%	Alfa Aesar
8	Chromium	(Cr)	99%	Alfa Aesar
9	Molybdenum	(Mo)	99.95%	Alfa Aesar
10	Tungsten	(W)	99.90%	Alfa Aesar
11	Manganese	(Mn)	99.60%	Alfa Aesar
12	Iron	(Fe)	99.9+%	Alfa Aesar
13	Ruthenium	(Ru)	99.80%	Alfa Aesar
14	Cobalt	(Co)	99.80%	Alfa Aesar
15	Nickel	(Ni)	99.90%	Alfa Aesar
16	Copper	(Cu)	99.90%	Alfa Aesar
17	Silver	(Ag)	95%	Alfa Aesar
18	Zinc	(Zn)	97.50%	Alfa Aesar
19	Aluminum	(Al)	99.97%	Alfa Aesar
20	Indium	(In)	99.99%	Alfa Aesar
21	Tin	(Sn)	99.80%	Alfa Aesar
22	Lead	(Pb)	99.90%	Alfa Aesar
23	Antimony	(Sb)	99.90%	Alfa Aesar
24	Bismuth	(Bi)	99.50%	Alfa Aesar
25	Sulfur	(S)	99.50%	Alfa Aesar
26	Selenium	(Se)	100.00%	Alfa Aesar

Continue

27	Tellurium	(Te)	99.90%	Alfa Aesar
28	Iodine	(I ₂)	99.50%	Alfa Aesar
29	Samarium	(Sm)	99.90%	Aldrich
30	Europium	(Eu)	99.90%	Alfa Aesar
31	Holmium	(Ho)	99.90%	Aldrich

3-2 儀器設備

1. 粉末繞射儀：Bruker AXS D8 Advance (Leipzig, Germany)
2. 單晶繞射儀：CAD4 Enraf Nonius FR590
3. 單晶繞射儀：Bruker D8 APEX
3. 掃描式電子顯微鏡：Hitachi S-4000 (Tokyo, Japan)
4. 高溫爐：Thermolyne furnace 1300 (Iowa, USA)
5. 管狀爐：Lindberg/Blue
6. 元素分析儀：Hitachi H-7500 (Japan)
7. 熱重分析儀：TA/Q50 TGA
8. Seebeck 測量儀：SB-100 MMR Technologies,inc
- 19.電壓計：KEITHLEY 181 NANOVOLTMETER
- 10.電流供應器：KEITHLEY 224 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE

3-3 實驗步驟

3-3-1 合成反應物

本實驗採用在無氧及水狀態下之手套箱內(充滿氫氣)，以元素或二元化合物當起始物，依實驗所需莫爾數比，混合取總量約 0.5 克，並且裝填在石英管套件中（長 15 公分，內徑 9 公釐），鎖緊之後從手套箱傳遞出來，使用真空系統將管中之氫氣抽走，使其內部真空達 2 Pa 左右，用氫

氧焰將石英管封住置入高溫爐，考慮反應物之特性(活性、熔點、沸點...等)或參考相關文獻來決定反應溫度與時間。

3-3-2 粉末分析

反應結束後切破真空之石英管，將生成物磨成粉末測 Powder X-ray 繞射，繞射角度(2θ)從 5° - 80° ，所得之繞射圖譜使用 EVA 軟體處理，並以 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫比對是否具有未知相，如可能具有未知化合物，則需要養晶以做單晶繞射結構分析。

3-3-3 養晶

養晶之方法有許多種，本實驗室使用大多使用以下三種方法：

1. Flux 法：加入鹽類(如 KCl、NaCl 等)或熔點較低之元素(如 Sn、Ge 等)，讓晶體可在溶熔狀態下養晶。
2. 加入傳輸劑(transport agent)：加入低沸點之元素(如 I_2)，此反應要在管狀爐內進行，利用碘蒸汽在石英管兩端有溫差的情況下，能幫助長晶的現象。
3. 調整反應溫度與時間：可由 DTA 獲得樣品之熔點後，在熔點附近長時間反應，最後以極緩慢的速度降溫過熔點則較能得到純相與達到養晶目的。
4. 電弧(arc)：對於熔點較高之化合物，再充滿惰性氣體(如 Ar)環境下，利用電弧之高壓放電產生高熱，此溫度可達兩千多度，可讓化合物在高溫溶熔狀態下長晶。

3-3-4 單晶結構分析

從具未知相化合物中挑出晶體，以 AB 膠黏在 fiber 上，將之固定在 CAD4 單晶繞射儀上，在設定角度範圍內，讓機器任意尋找繞射點，再得

到二十五個繞射點可計算出晶胞常數，再將此晶胞常數比對高速電腦中心之 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)、CRYSTMET 等資料庫，如為未知化合物，則可開始進行單晶繞射分析。

本實驗使用 CAD4 單晶繞射儀做繞射強度數據收集，取其中四個高角度之繞射點做吸收校正，將收集之數據以 WinGx⁵⁴(Version1.64.05)軟體處理後，用 SHELX⁵⁵ 軟體來做直接法和最小平方法之精算，而可得到一個初步結構模型。此模型是否合理除了可從最小平方法精算之 R 值判斷外，還可從原子之熱參數，或使用軟體(如 ATOMS)繪出 3D 結構圖，由其原子間之鍵結長短和空間中的排列是否合理來判斷，並由模型來計算理論的 powder X-ray 繞射圖譜，與實驗所得圖譜做比較，而可知所解出之晶體結構是否為反應產物。

最後如可得純的產物，可測長時間之 powder X-ray 繞射圖譜，利用其高解析度、高訊雜比圖譜，使用 GSAS⁵⁶ 軟體可做 Cell Refinement，而得到更準確之晶體結構，甚至對於不純之產物，也可再加入不純物之 powder X-ray 繞射圖譜來做計算計算

3-3-5 物性測量

當合成較純之產物後，即可進行物性的測量。本實驗期以能得到高熱電優值之化合物為目標，熱電優值受 Seebeck 係數、導電度和導熱度三參數控制，目前缺乏導熱度係數測量系統，而無法計算熱電優值，但可由上述兩係數做為實驗目標依據。

導電度的量測主要是利用四點探針法，用四條金屬線等距黏附於樣品上，兩端的兩條線通一電流，測量中間的兩條之電壓差而可得電阻值，再經計算算出導電度。

第四章 結果與討論

4-1 三元~五元含 II A 元素或過渡元素之新化合物合成之研究

本論文所有嘗試過的合成實驗比例、溫度與粉末繞射(PXRD)圖譜所得之結果，均已附於文後附表內，依照反應起始物做分類可分以下數個系統：

(1) A-Bi-X 三元系統：(於附表中編號 001-020 號)

這些實驗的組成均包含 Bi，添加 II A 族元素($A = \text{Mg}、\text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba}$)及 VIA 族元素($X = \text{S}、\text{Se}、\text{Te}$)。反應之組成是以參考文獻上記載的已知化合物，在考量化學式的價電平衡與嘗試更換同族元素之方式進行反應，期望能合成出新的化合物。

這些反應經過 PXRD 之分析後，實驗結果顯示所得產物大多為混合物，其組成包括 Bi_2X_3 、AX、 ABiX_3 等穩定相。主要可能的原因是因為 II A 族元素活性很高，如果反應溫度與時間之控制不當，容易造成 II A 族元素與石英管反應，或先與 VIA 族反應行成穩定相。為了解決此一問題，目前會先使用 IA 族、II A 族元素，與 VIA 族元素行成二元化合物當做前驅物，譬如使用 K_2Se 此法，既可提供 K 之來源又同時具有當助熔劑之效果，而可助於晶體之成長⁵⁷。

(2) TM-Bi-X 三、四元系統：(於附表中編號 028-065 號)

TM = 過渡元素($\text{V}、\text{Nb}、\text{Ta}、\text{Cr}、\text{Mo}、\text{W}、\text{Mn}、\text{Fe}、\text{Ru}、\text{Cu}、\text{Ag}、\text{Au}$)， $X = \text{S}、\text{Se}、\text{Te}$ 等 VIA 族元素。起始實驗之比例與 A-Bi-X 系統所用的方法相同，而使用過渡元素則是希望以較弱之還原劑來還原 Bi-X 系統。經過 PXRD 之分析，實驗結果顯示，大部分反應所得的產物為包含

Bi-X、TM-X 二元化合物之混合物，這些反應的結果顯示過渡元素不易使 Bi-X 系統還原而得到新化合物。

(3) M-TM-Bi-X 和四、五元系統：(於附表中編號 066-132 號)

TM = 過渡元素(V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Cu、Ag、Au)，M = II A 族元素或 IVA 族元素，X = S、Se、Te 等 VIA 族元素。這些反應的結果顯示，所有的反應之產物大部分為已知的二元或三元化合物之混合物，只有在 $\text{SrCuBi}_3\text{S}_6$ 、 $\text{BaAgBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{CuSn}_{13}\text{Bi}_7\text{Se}_{24}$ 、 $\text{FeAg}_4\text{SnBiSe}_6$ 的反應產物無法在 JCPDS 資料庫比對出已知物，因此這些反應產物可能包含未知相，再進一步對 $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ 、 $\text{Sn}_5\text{Bi}_6\text{Te}_{14}$ 的反應物做單晶繞射分析時，其晶胞常數無法在 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)與 SCI (Science Citation Index-Expanded)資料庫得到相似晶胞，因此認為可能是未知相化合物，以下列出目前得到之兩組晶胞常數結果：

(a) 反應比例: $\text{Sn}_4\text{Bi}_6\text{Te}_{14}$

$$a = 4.701(2)\text{\AA} \quad b = 62.437(1)\text{\AA} \quad c = 11.879(5)\text{\AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 97.690^\circ(8)$$

$$V = 3455(2) \text{\AA}^3$$

以上結果由 CAD4 單晶繞射儀測所得，由單晶繞射數據顯示，無法用所有繞射點納入一晶胞模型，以上結果是採用部分繞射點所得之模型，但由於解出晶體結構須有良好之單晶，因此尚只能得到晶胞常數。

(b) 反應比例: $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$

$$a = 16.05(2)\text{\AA} \quad b = 4.228(7)\text{\AA} \quad c = 21.571(2)\text{\AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 97.558^\circ(9)$$

$$V = 1447(2) \text{\AA}^3$$

此實驗最初反應比例為 $\text{FePb}_4\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ，實驗 PXRD 圖結果顯示可能具有未知相，因此挑選反應產物中之針狀晶體，使用 CAD4 四環單晶繞射儀收集數據，解得結構如圖 4-1，此結構可以視為為兩種層狀結構交疊，其中一層為 Pb 與 Se 組成之類似 NaCl 形式之層狀結構(圖 4-2)，但與 NaCl 結構不同的是，只以兩層為一個單位，並未無限延伸，而另一層則為類似 Bi_2Se_3 之層狀結構，以上兩層結構由 C 軸方向看可看出並非整齊排列，而是具有些微變形。此化合物雖未被正式發表，但在 2003 年 12 月被 Kanatzidis, Mercouri G. 在期刊中提及已在撰稿中⁴³(圖 4-1)，故本實驗因而中止。

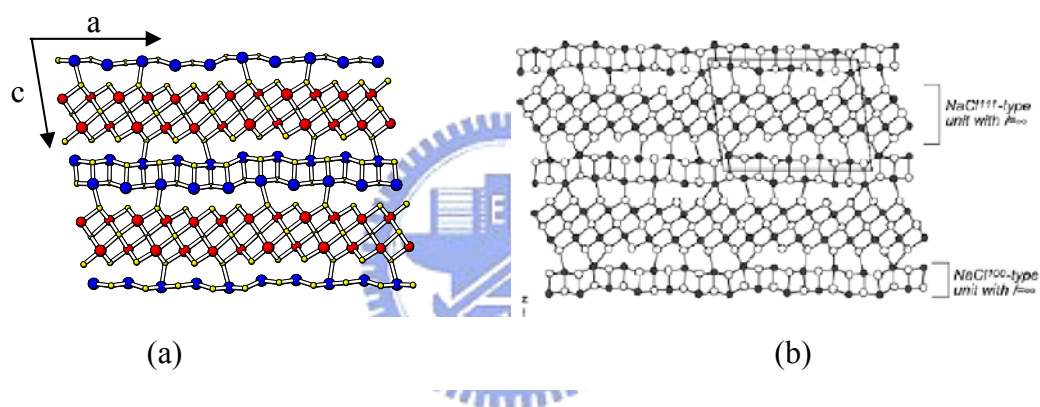


圖 4-1(a)為本實驗室解出之結構圖。(b)為 Kanatzidis 所提出之結構

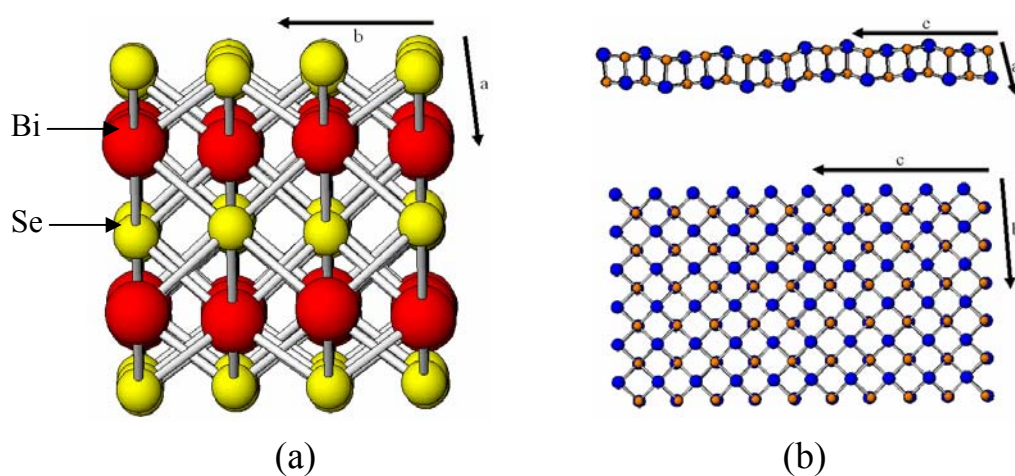


圖 4-2(a) 為似 Bi_2Se_3 之層狀結構，紅色原子為 Bi 黃色原子為 Se。(b) 似 NaCl 形式結構，藍色原子為 Pb 橘色原子為 Se。

4-2 四元 Sn-In-Bi-Se 系統之研究

4-2-1 起始參考化合物

$\text{Pb}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_{13}$ 為本實驗參考之化合物，希望經改變組成元素，來合成結構相似之新化合物，因此以 Sn 取代 Pb 而 Se 取代 S 來進行反應。因為到目前為止，並沒有任何四元 Sn-In-Bi-Se 化合物被發現。因此在研究此全新四元系統上，在實驗時用各種不同元素比例反應，期望得到全新之化合物。

4-2-2 合成與結構解析

用 $\text{Pb}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 比例在 800°C 反應一天，本實驗之產物為一大塊固體與無數個微小顆粒，所得產物之 PXRD 圖(圖 4-3)，經比對 JCPDS 資料庫後認為可能具有未知相。

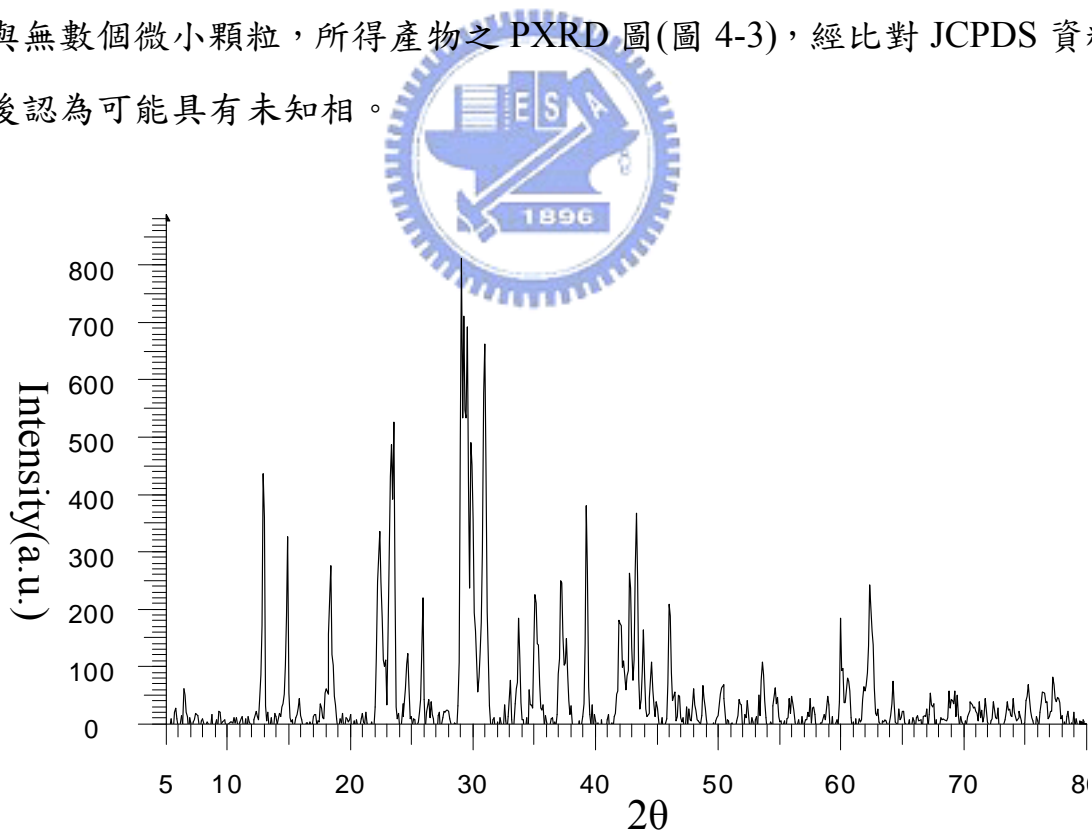


圖 4-3 為 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 實驗比例所得 PXRD 圖。

將反應產物放入研鉢敲碎，然後挑選具特殊規則形狀之晶體，此晶體其顏色為黑色，長寬高分別約為 $0.5 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ，使用 AB 膠將晶體沾黏於

玻璃纖維上，置入 CAD4 單晶繞射儀做晶胞常數測定，經繞射儀收 25 個繞射點，得到一組晶胞常數結果：

$$a=13.530(2)\text{\AA} \quad b=4.121(1)\text{\AA} \quad c=15.255(3)\text{\AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 115.70(1)^\circ$$

$$V = 766.4(3) \text{\AA}^3$$

將上述晶胞常數比對 ICSD 資料庫，結果依然比對不到已知物，由此認定所得產物為未知物。

然後使用 CAD4 四環單晶繞射儀收集繞射數據，然後將繞射數據使用 WinGX 轉檔，從消光效應來判斷其空間群為 $C2/m$ ，最後用 SHELXTL 以直接法解出晶胞中原子排列結構，再以最小平方法做精算，初步得到未知物之組成為 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ (圖 4-4)。最後搜尋 SCI、Scifinder 等資料庫，未發現任何相似結構或組成，因此認定為一新穎化合物。

結構解析方面，X-ray 繞射強度與原子之電子數相關，而在做四元 Sn-In-Bi-Se 新化合物分析時，Sn 與 In 電子數只差一個電子，在單晶繞射數據來看並不能有效分辨 Sn 與 In。在使用 SHELX 軟體來做最小平方法之精算時，可以發現晶胞內有三種原子位置並非為固定原子佔據(圖 4-4 中之 A、B、C 三位置)，而是由 Bi、Sn、In 混合佔據的，所以這三個位置暫定為 A、B、C，因此尚不能確定此新化合物之化學式，如果只以 Bi、Sn 做混合佔據之精算，其所得化學式為 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 。

CAD4 單晶 X-ray 分析最後精算結果，其 $R1/wR2 = 0.0437/0.1175$ ， $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 的晶胞常數、原子位置、熱震動參數與原子間鍵長等結果列於下表 1-4。

表 1. $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$. 單晶數據

Empirical formula	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$
Formula weight	3221.64
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/m
Unit cell dimensions	$a = 13.530(3) \text{ Å}$ $b = 4.1208(8) \text{ Å}$ $c = 15.255(3) \text{ Å}$
	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 115.70(3)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$766.4(3) \text{ Å}^3$
Z	1
Density (calculated)	6.980 Mg/m^3
Absorption coefficient	57.969 mm^{-1}
Reflections collected	1837
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit on F^2	1.101
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0437$, $wR2 = 0.1175$
R indices (all data)	$R1 = 0.0542$, $wR2 = 0.1236$
Extinction coefficient	0.00085(17)

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w} \right\}^{1/2}$$

表 2. 原子位置與熱參數 $U(eq)$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	occupence	$U(eq) 10^3$
Bi(1)	0.3517(1)	0	0.1329(1)	0.643(1)	19(1)
Sn(1)	0.3517(1)	0	0.1329(1)	0.357(1)	19(1)
Bi(2)	0.5	-0.5	0	0.447(1)	19(1)
Sn(2)	0.5	-0.5	0	0.553(1)	19(1)
Bi(3)	0.2159(1)	-0.5	0.3561(1)	0.410(1)	32(1)
Sn(3)	0.2159(1)	-0.5	0.3561(1)	0.590(1)	32(1)
In(4)	0.5	0	0.5	1	23(1)
Se(5)	0.1182(1)	0	0.4594(1)	1	17(1)
Se(6)	0.3390(2)	0	0.3206(1)	1	20(1)
Se(7)	0.5071(1)	-0.5	0.1896(1)	1	22(1)
Se(8)	0.1631(2)	-0.5	0.0657(1)	1	20(1)



表 3. 各原子之非均向熱參數

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	11(1)	19(1)	22(1)	0	4(1)	0
In(1)	11(1)	19(1)	22(1)	0	4(1)	0
Bi(2)	9(1)	20(1)	24(1)	0	5(1)	0
In(2)	9(1)	20(1)	24(1)	0	5(1)	0
Bi(3)	17(1)	28(1)	38(1)	0	-1(1)	0
Sn(3)	17(1)	28(1)	38(1)	0	-1(1)	0
In(4)	13(1)	27(1)	24(1)	0	2(1)	0
Se(5)	12(1)	20(1)	19(1)	0	6(1)	0
Se(6)	22(1)	20(1)	20(1)	0	10(1)	0
Se(7)	9(1)	21(1)	26(1)	0	-1(1)	0
Se(8)	13(1)	23(1)	22(1)	0	5(1)	0

表 4. M-Se鍵長(Å) (M=Bi,Sn,In)

Bi(1)-Se(7)	2.800(1)
Bi(1)-Se(6)	2.941(2)
Bi(1)-Se(8)	2.948(2)
Bi(1)-Se(8)	3.088(2)
Bi(2)-Se(7)	2.852(2)
Bi(2)-Se(7)	2.852(2)
Bi(2)-Se(8)	2.864(1)
Sn(3)-Se(5)	2.735(2)
Sn(3)-Se(6)	2.845(2)
Sn(3)-Se(5)	3.207(2)
Sn(3)-Se(5)	3.207(1)
In(4)-Se(6)	2.658(2)
In(4)-Se(5)	2.837(1)

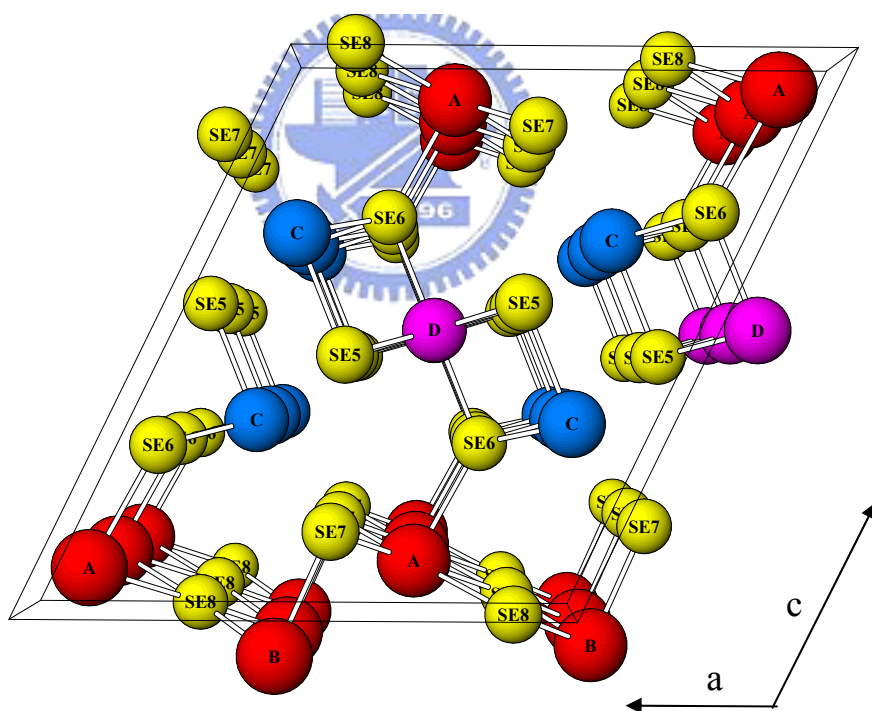


圖 4-4 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 由 b 軸投影之單位晶胞圖，A、B、C 三位置為 Sn/In/Bi 混合佔據位置。

4-3 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 晶體結構描述

如果將 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 單位晶胞延伸(圖 4-5a)，沿 b 軸看可將晶體結構分成兩部分，兩者都沿 b 軸無限延伸行成層狀結構，Type I 部分區塊沿 b 軸延伸，形成兩交錯摺板狀結構。

若將 Type I 之 Sn3 與 Se5 連接如(圖 4-6)，可清楚發現 Type II 和 Type I 都為類似階梯層狀排列，但 Type I 和 Type II 方向相反，其中 Type I 排列較為曲折，Type I 和 Type II 兩層之厚度分別約為 4.8\AA 和 5.1\AA 。整體結構可視為類似 NaCl-type 之塊狀單元組成。

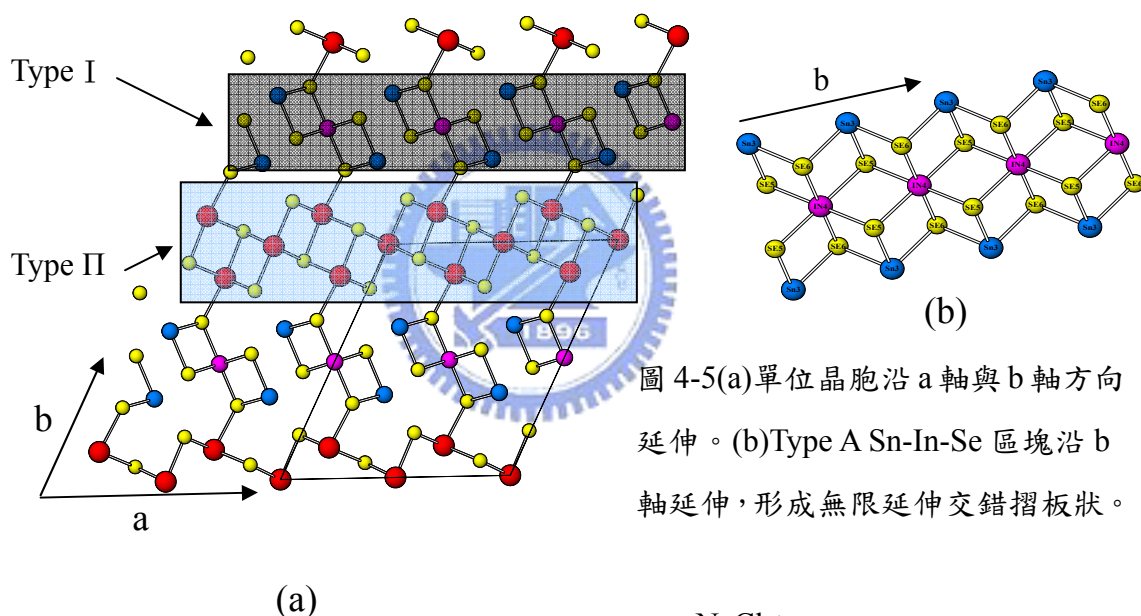


圖 4-5(a)單位晶胞沿 a 軸與 b 軸方向延伸。(b)Type A Sn-In-Se 區塊沿 b 軸延伸，形成無限延伸交錯摺板狀。

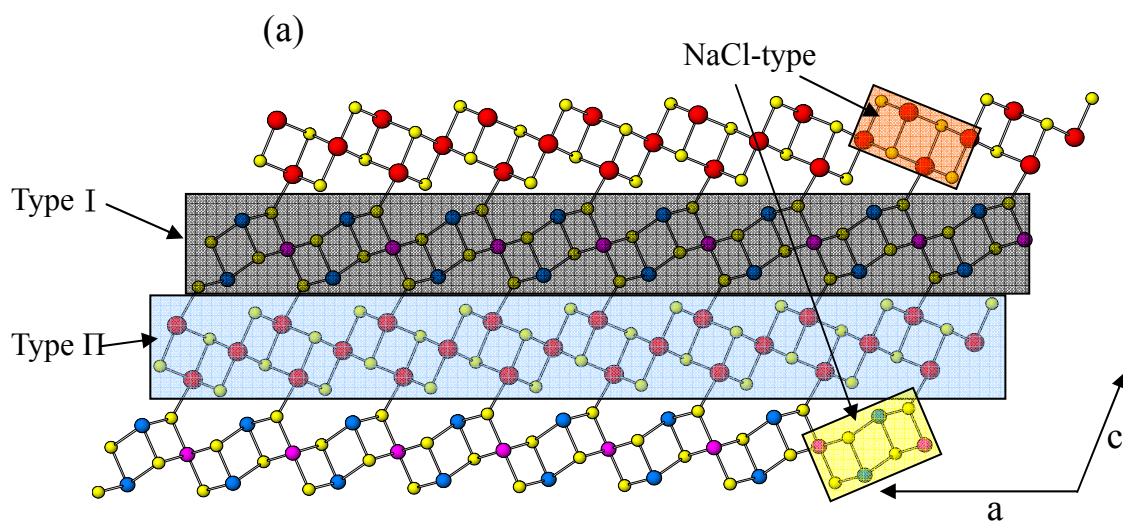


圖 4-6 將 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 晶體之 Sn3 與 Se5 連接，所繪出之層狀排列。

現今的固態化合物有些亦具有層狀結構，如 Bi_2Te_3 ⁴⁴，它的晶系為 Trigonal hexagonal，其層狀組成為三層的 Te 中間夾兩層 Bi，沿 a、b 軸無限延伸，然後再一層層沿著 c 軸疊起來(如圖 4-7)。

Bi_2Te_3 每一層厚度為 7.52\AA ，而層與層間相距 2.62\AA ，沿 a 軸來看每一個單位晶胞，Bi 和 Te 原子各重複排列一次，而相較於 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之 Type I 和 Type II 是由四層 Se 中間夾著三層陽離子，沿 a 軸每一個單位晶胞都重複排列兩次。而 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 與 Bi_2Te_3 結構最大不同處，再於 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 結構為兩方向相反之階梯層狀沿 c 軸交疊而成，而 Bi_2Te_3 只有一種層狀結構。

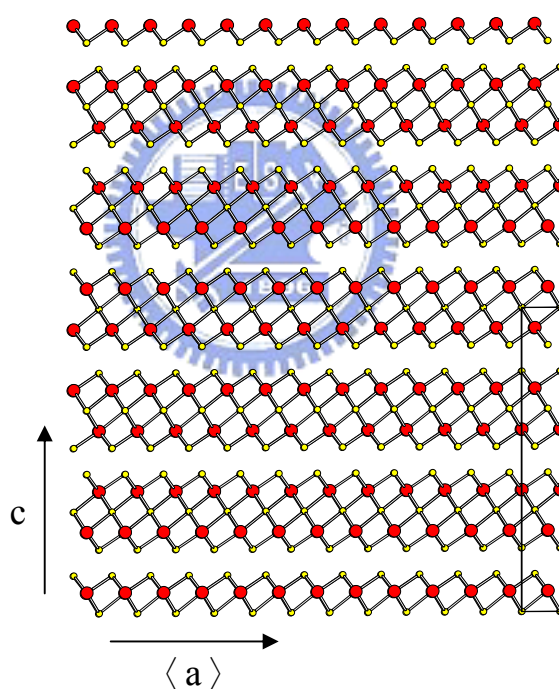


圖 4-7 Bi_2Te_3 沿 b 軸投影，紅色原子為 Bi，黃色原子為 Se。

$\alpha\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ ⁴⁵ 的晶體中也有存在相似的構造(圖 4-18a)，此化合物由類似一層層階梯層狀沿 b 軸堆疊，其結構可看成由 CdI_2 -type、 Sb_2Se_3 -type 和 Bi_2Te_3 -type 三種形式的構造單元組成。

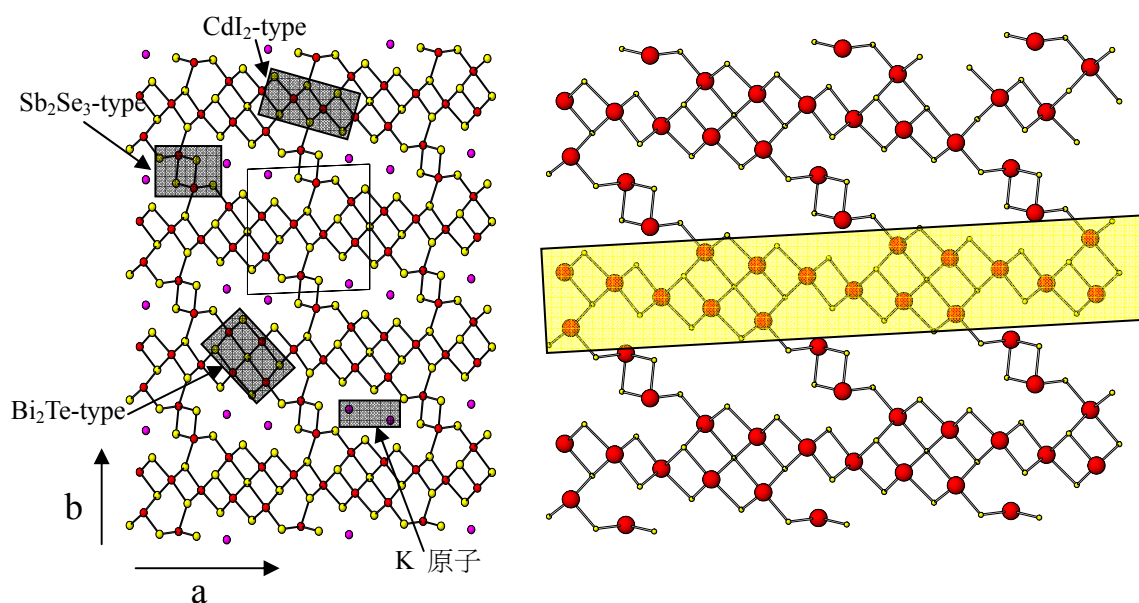


圖 4-8 (a) $\alpha\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ 結構由 c 軸投影。(b) $\alpha\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ 之 K 原子去掉，而可清楚看出類似摺疊狀之層狀結構。紅色原子為 Bi，黃色原子為 Se，紫色原子為 K。

在 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 結構則可視為由 NaCl-type 之構造單元沿不同的方向堆積組成，Type I 和 Type II 層與層間是由 Bi-Se 鍵來連接。若將 $\alpha\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ 之 K 原子忽略 (圖 4-18b)，可清楚看出類似摺疊狀之層狀結構， $\alpha\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ 層與層間之連接則是由 Sb_2Se_3 -type 來連結，層與層間之空隙填入 K 原子。

$\text{BiGaIn}_2\text{S}_6$ 之結構中(圖 4-9)⁴⁶，可以看成由類似 NaCl-type 和 CdI_2 -type 兩種構造單元連接成層狀結構，層與層間由 In-Se 鍵結連接。 $\text{BiGaIn}_2\text{S}_6$ 結構中之 NaCl-type 兩端原子皆為 6 配位之 In，中間部分之紅色原子為三配位，在 Bi-S 鍵長範圍外(3.12-3.26 Å)有四個 S 原子，此 $\text{BiGaIn}_2\text{S}_6$ 之 NaCl-type 部分的構造環境與 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 結構中 Type I 部分之 NaCl-type 單元結構相近。主要不同的地方在於 $\text{BiGaIn}_2\text{S}_6$ 之 NaCl-type 中紅色原子為 Bi 原子填入， $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 結構中 Type I 部分之 C 位置則由 Bi、In、Sn 混合佔據。