

圖 4.9 $\text{BiGaIn}_2\text{S}_6$ 之結構延 b 軸投影。其中 NaCl-type 中框起部分並非建結，在此將 Bi 與 Se 相連是用來表現出 NaCl-type。紅色原子為 Bi，黃色原子為 S，紫色原子為 In，綠色原子為 Ga。

圖 4-4 為 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 在單位晶胞內之原子排列。X-ray 繞射分析無法確切決定本化合物之化學式，從單晶數據精算的結果顯示在 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 晶體結構中 A、B 與 C 位置皆為混合佔據，因此由原子環境和結構可以來判定模型是否合理。

A、B 位置原子都位於接六個 Se 之八面體中心，依其單晶數據結果顯示可能為 Bi、In 或 Sn 混合佔據。雖 Bi、In、Sn 都可處於六配位位置，但 A 位置與 Se 鍵長範圍在 2.8-3.1 Å。在 Bi_2Se_3 之結構中 Bi-Se 鍵長範圍為(2.8-3.4 Å)，經比較 Bi-Se 鍵長後發現本化合物之 A 與 Se 之環境和 Bi_2Se_3 之 Bi-Se 鍵長較接近，因此認為此位置 Bi 含量較多。單晶繞射分析顯示 Bi 佔 64.4%，剩餘之 35.6% 則由 In 和 Sn 佔據。B 位置也是六個 Se 配位，但鍵長在 2.85-2.87 Å 範圍內，對於 Bi-Se 鍵長來說太短，比較接近 In-Se 或 Sn-Se 鍵長，因此認為此位置 Bi 含量較少。單晶繞射數據顯示 Bi 佔 44.7%，剩餘之 55.3% 則由 In 和 Sn 佔據，單晶數據所得結果與考慮原子環境和結構之猜測結果相符合。

而 C 的環境為與兩個 Se6 和一個 Se5 共接三個鍵結，在較遠距離 (3.2-3.6 Å) 還有四個 Se，此與 $\text{In}_6\text{Sn}_8\text{S}_{19}$ ⁴⁷ (圖 4-10a) 中之 Sn 和 $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ ⁴⁸ (圖

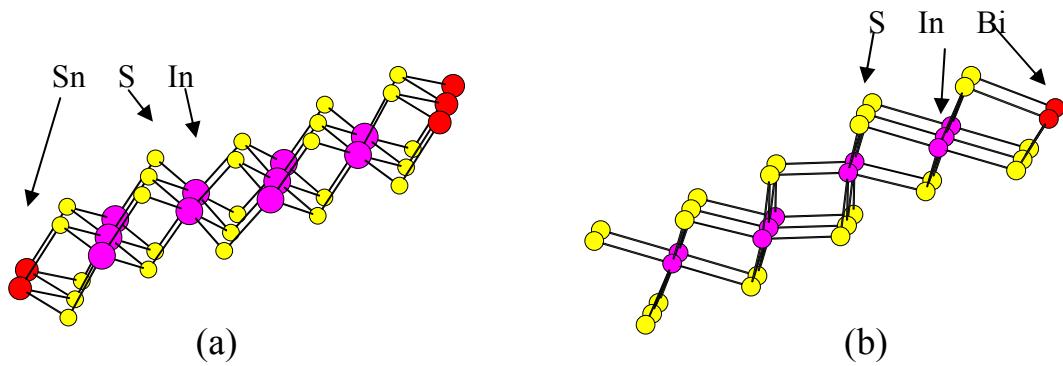


圖 4-10(a) $\text{In}_6\text{Sn}_8\text{S}_{19}$ 之部分區塊，其紅色、紫色、黃色原子分別為 Sn、In 和 S
 (b) $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ 之部分區塊，其紅色、紫色、黃色原子分別為 Bi、In 和 S

4-10b) 中之 Bi 環境相類似。

由此看來此位置放 Bi 或 Sn 都合理，這種結果與 X-ray 繞射分析得出結果相符，即此位置為 Bi 和 Sn 共同佔據，其比例為 Bi 佔 41% 而 In 和 Sn 共佔 59%。

而 D 位置不論由 In 或 Sn 填入，對於用 SHELLX 軟體做最小平方法之精算時，其 R-value 並沒有差別，由於此位置為六配位，其 D-Se 鍵長範圍在 $2.65\text{-}2.85\text{\AA}$ ，對於 In-Se 鍵來說合理，在 $\text{In}_6\text{Sn}_8\text{S}_{19}^{60}$ (圖 4-11)的結構亦有相似 In 的環境，在 $\text{In}_6\text{Sn}_8\text{S}_{19}$ 中央之六配位原子為 In 佔據，而且區塊兩端皆為 Sn，因此認為本化合物之 D 位置被 In 佔據。

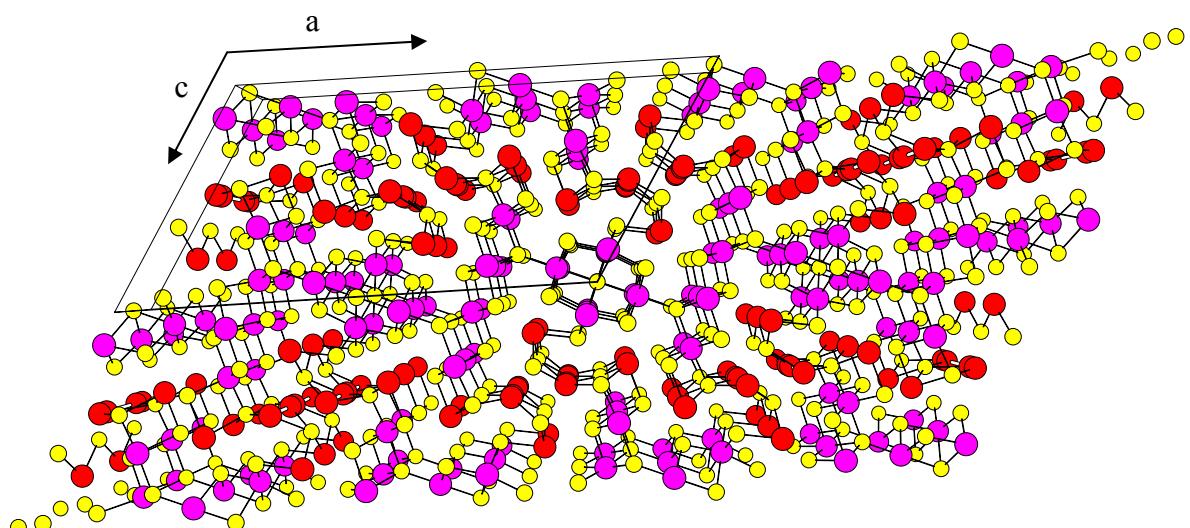


圖 4-11 $\text{In}_6\text{Sn}_8\text{S}_{19}$ 晶體結構圖，紅色原子為 Bi，紫色原子為 In 黃色原子為 S。

4-4 產物純化之研究

在使用單晶繞射分析得到 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 晶體結構後，利用 GSAS 軟體計算出 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 晶體理論之 PXRD 圖譜，將 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 實驗所得產物之 PXRD 圖譜與單晶數據所計算之 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ PXRD 圖譜(圖 4-12)做比較，可以發現 PXRD 圖譜中之主要繞射峰大致上已比對到，由此認為 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 為以 $\text{Pb}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 比例實驗之主產物，但

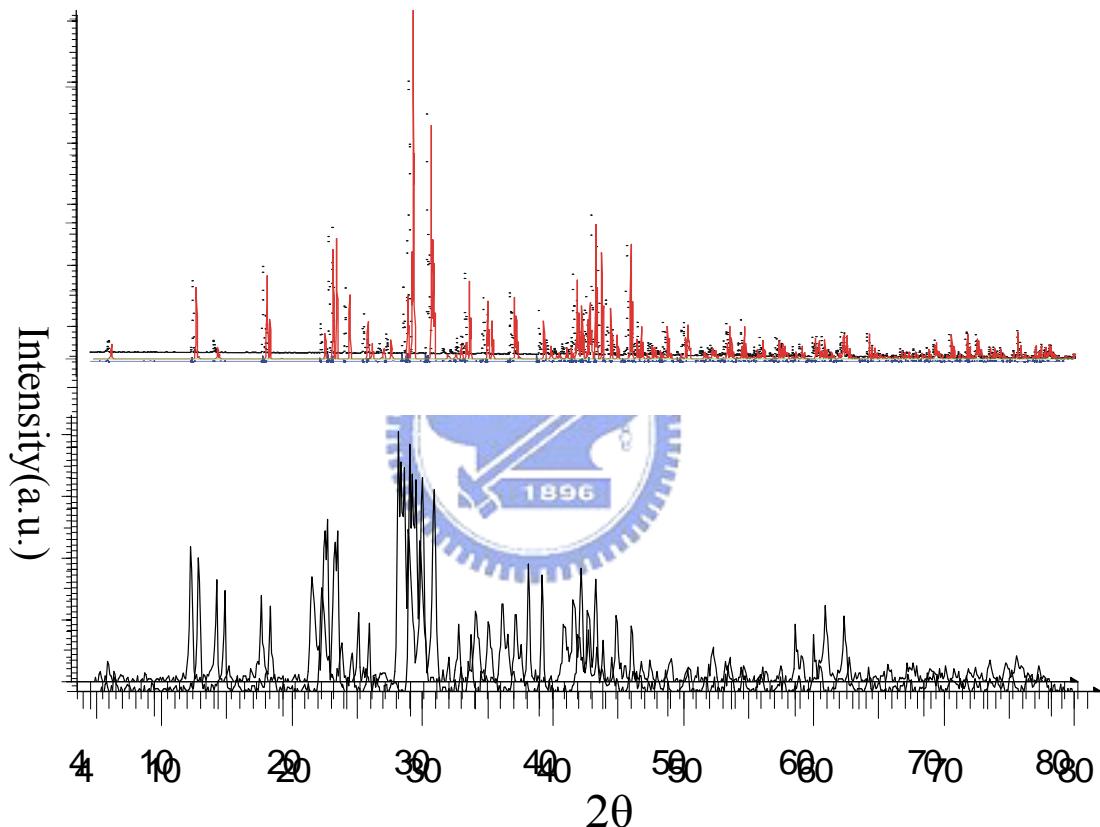


圖 4-12 理論計算 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之 PXRD 圖譜與 $\text{Pb}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 實驗所得產物之 PXRD 圖譜。

在嘗試比例方面，因為初始反應之溫度為 800°C ，因此以下反應溫度固定在 800°C 。圖 4-13、4-14 為數種不同之反應實驗比例所得產物之 PXRD 圖，其中 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 和 $\text{Sn}_{2.36}\text{In}_{4.53}\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 兩個實驗，為採用 Sn、In 做混合佔據之單晶數據精算結果所得之組成，但實驗結果顯示並未得到純相，目前認為可能是 Sn 和 In 之真實比例還無法掌握。

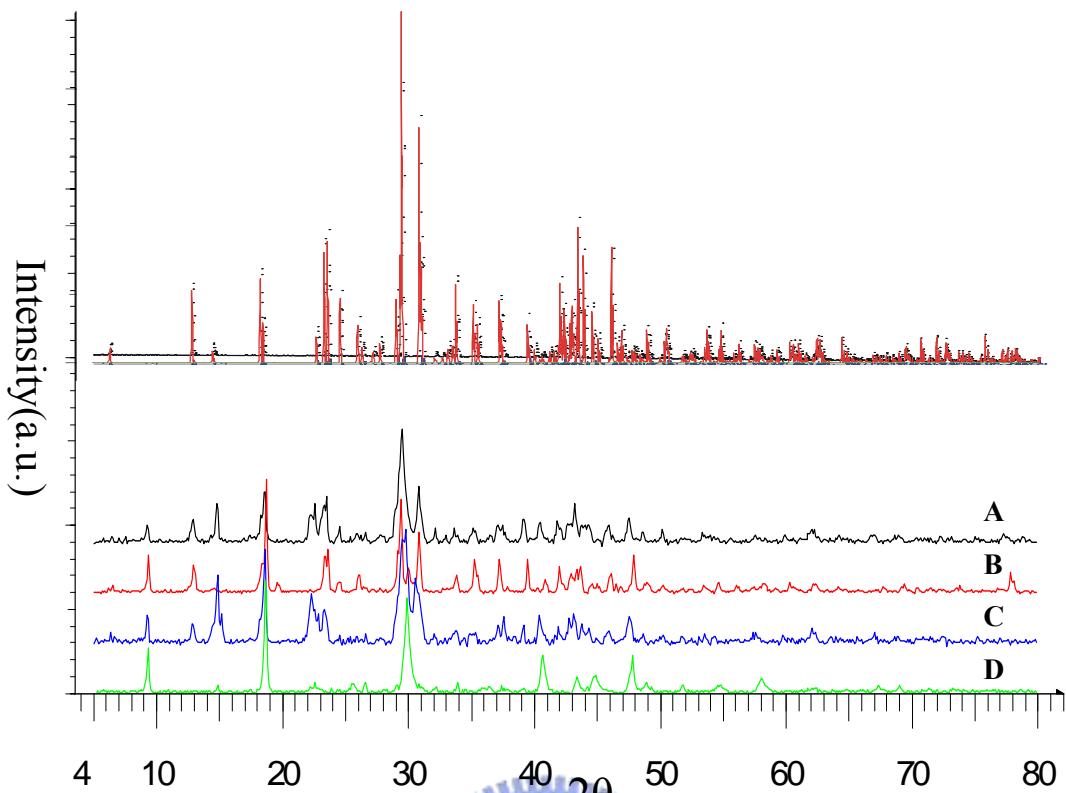


圖 4-13 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXRD 圖，下半段由上而下依序為
A: $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$ 、B: $\text{Sn}_3\text{In}_3\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$ 、C: $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 、D: $\text{Sn}_{2.36}\text{In}_{4.53}\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之
PXRD 圖。

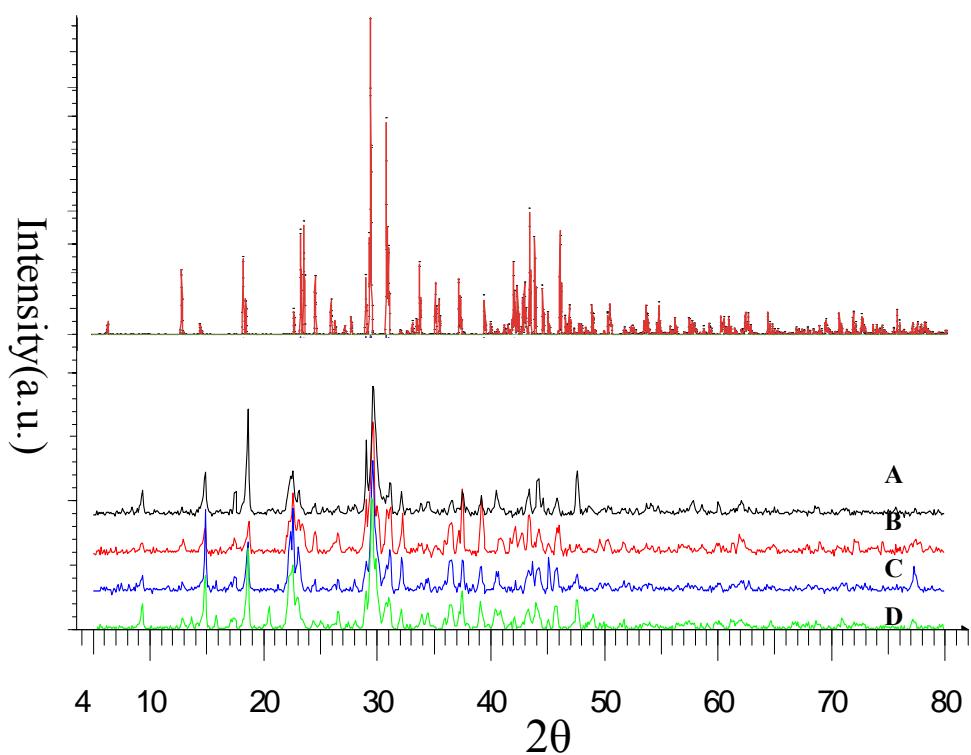


圖 4-14 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXRD 圖，下半段由
上而下依序為 A: $\text{Sn}_{3.579}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{16}$ 、B: $\text{Sn}_{3.368}\text{In}_{2.737}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{16}$ 、
C: $\text{Sn}_{3.368}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{16}$ 、D: $\text{Sn}_{3.556}\text{In}_{2.074}\text{Bi}_{6.2}\text{Se}_{16}$ 之
PXRD 圖。

其餘不同比例之反應大都能得相類似之 PXRD 圖譜，其中除了 $\text{Sn}_{2.36}\text{In}_{4.53}\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 得到不一樣之 PXRD 圖譜，此反應結果並沒有相似之 JCPDS 資料庫圖譜，可能為未知之新化合物。但以上所有的反應之產物都同時具有 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 、 SnSe_2 等二元雜項，目前的結果以 $\text{Sn}_4\text{In}_3\text{Bi}_7\text{Se}_{18}$ (圖 4-15)之反應所得為最純產物。

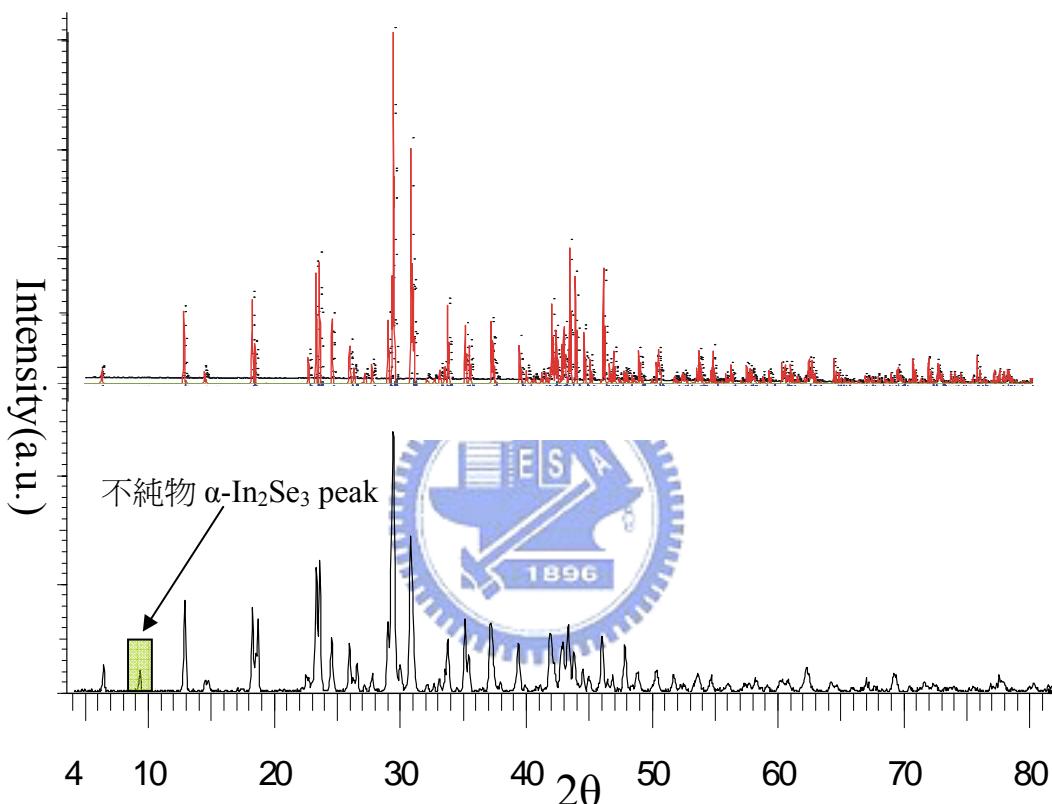


圖 4-15 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXRD 圖，下半段為 $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ PXRD 圖。

由於只以改變實驗比例並未得到純相，因此依據 DTA(Differential Thermal Analysis)(圖 4.16a)、TGA (Thermogravimetric Analysis)(圖 4.16b)作為改變反應條件之參考，由 DTA 圖看出 662.9°C 有一放熱峰，在 737°C 有吸熱峰，認為此二溫度可能發生相變化或熱裂解。

因此以目前能得最純產物之 $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ 比例分別做 600°C 和 700°C 急速冷卻實驗，看能否得到較純化合物， 700°C 急速冷卻所得產物

之 PXRD 圖譜並無不同，但 600°C 急速冷卻所得產物之 PXRD 圖則顯示得到不純之混合物（圖 4-17）。TGA 圖得知在 705°C 重量急速下降約 15%，目前尚不能確定此重量之損失為何物。

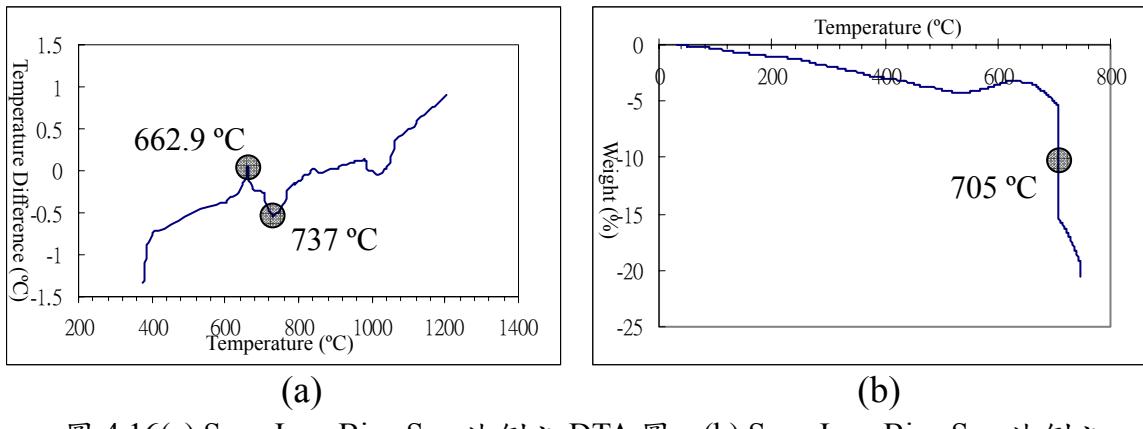


圖 4.16(a) $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ 比例之 DTA 圖。(b) $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ 比例之 TGA 圖。

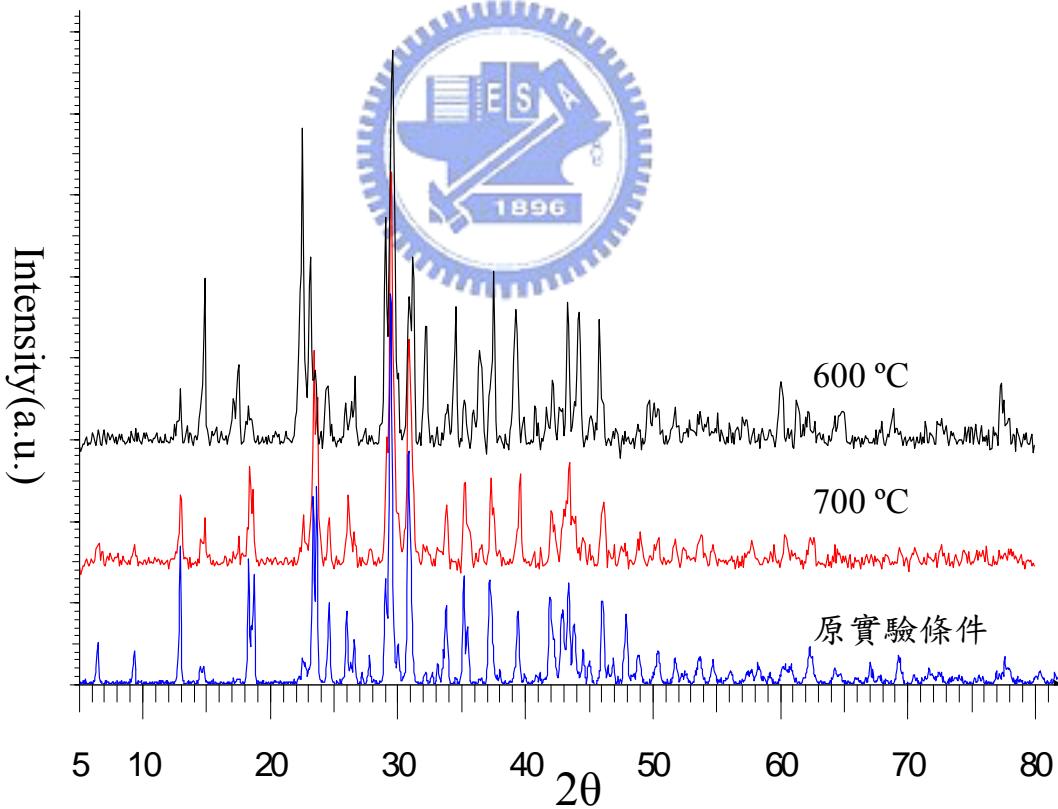


圖 4-17 急速冷卻實驗之 PXRD 圖，分別為 600°C 急速冷卻、 700°C 急速冷卻、依照原本實驗條件降溫。

4-5 實驗結果

此部份之實驗以參考理論計算的結果為依據，詳細的說明在下一個部分介紹，以下為各種不同元素比例合成產物之 PXRD 圖(圖 4-18)

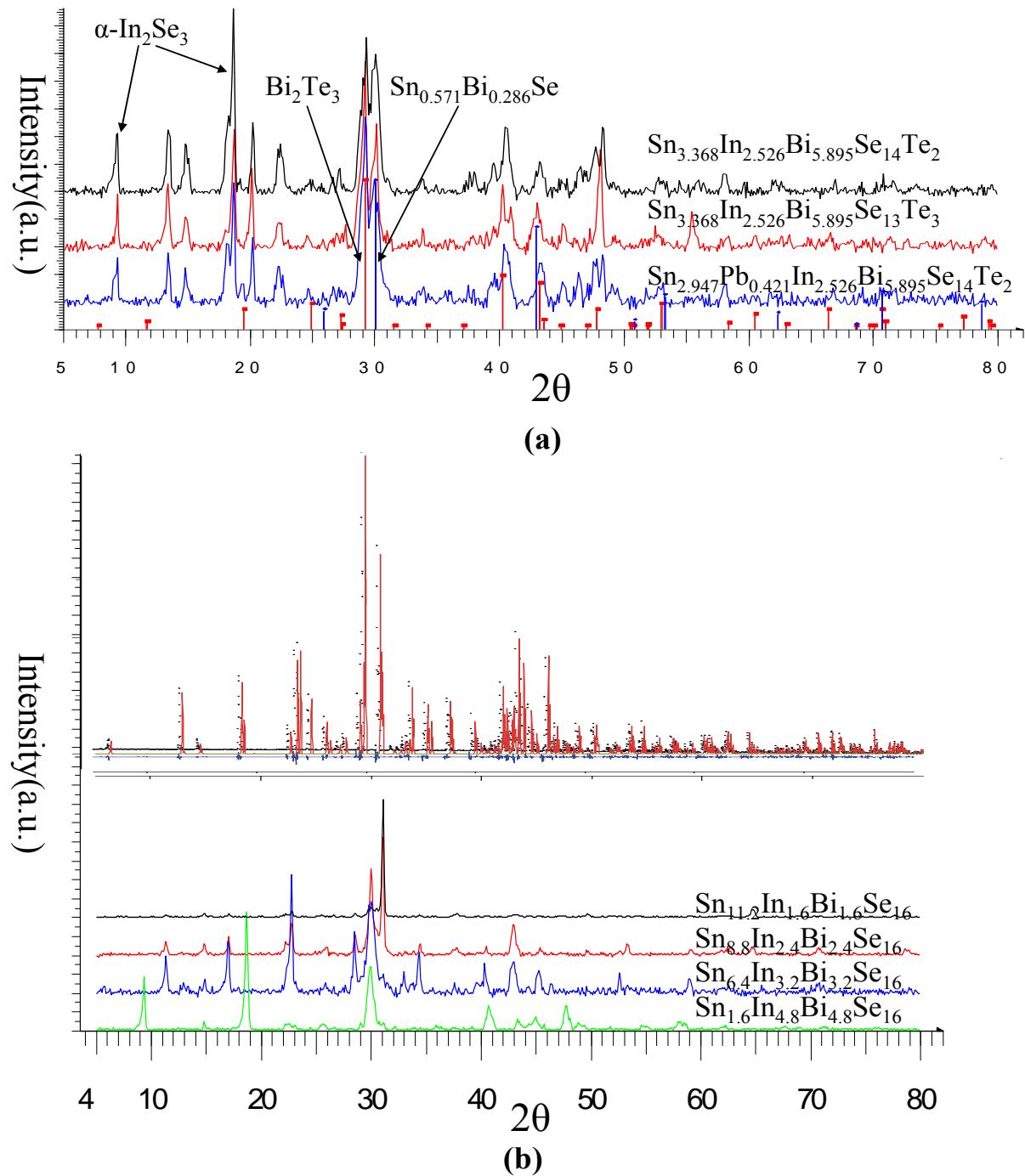


圖 4-18(a)為 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 用 GSAS 軟體理論計算、 $\text{Sn}_{3.368}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{14}\text{Te}_2$ 、 $\text{Sn}_{3.368}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{13}\text{Te}_3$ 和 $\text{Sn}_{2.947}\text{Pb}_{0.421}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{14}\text{Te}_2$ 之 PXRD 圖譜，其紅、藍、粉紅色之 data base 分別為 BiSe 、 $\text{Sn}_{0.517}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$ 和 In_2Se_3 。

(b)為 $\text{Sn}_{11.2}\text{In}_{1.6}\text{Bi}_{1.6}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_{8.8}\text{In}_{2.4}\text{Bi}_{2.4}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_{6.4}\text{In}_{3.2}\text{Bi}_{3.2}\text{Se}_{16}$ 和 $\text{Sn}_{1.6}\text{In}_{4.8}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_{16}$ 之 PXRD 圖譜。

從實驗的結果可看出三種比例產物 PXRD 圖結果類似圖 4.18(a)，皆生成混合物，其中主要包含 BiSe 、 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$ 等化合物。圖 4.18(b)，其反應產物 PXRD 圖與 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之 PXRD 圖並不相同，其中 $\text{Sn}_{8.8}\text{In}_{2.4}\text{Bi}_{2.4}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_{6.4}\text{In}_{3.2}\text{Bi}_{3.2}\text{Se}_{16}$ 兩個比例之反應所得 PXRD 圖之主要繞射峰相同，認為可能具有相同之成分，將其 PXRD 圖比對 JCPDS 資料庫，無法找到具有相似繞射位置之已知相，所以認為可能有未知新化合物。



4-6 物性測量

A. Seebeck 系數測量

在物性測量方面是將樣品壓成 5*1*1mm 大小，分別測量 Seebeck 系數和電阻質。以下為不同元素比例合成產物和市面商品化熱電片(致冷片)之 Seebeck 系數(圖 4-19)。商品化熱電片中 n-type 半導體，經 PXRD 分析結果為 Bi_2Te_3 ，其 Seebeck 值最大約-200($\mu\text{V} / \text{K}$)，而其 p-type 半導體部分由 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 組成，其 Seebeck 值最高達約 300($\mu\text{V} / \text{K}$)。

不同之 In-Sn-Bi-Se 四元反應比例所得產物，其 Seebeck 值範圍分布在-700~400($\mu\text{V} / \text{K}$)之中。

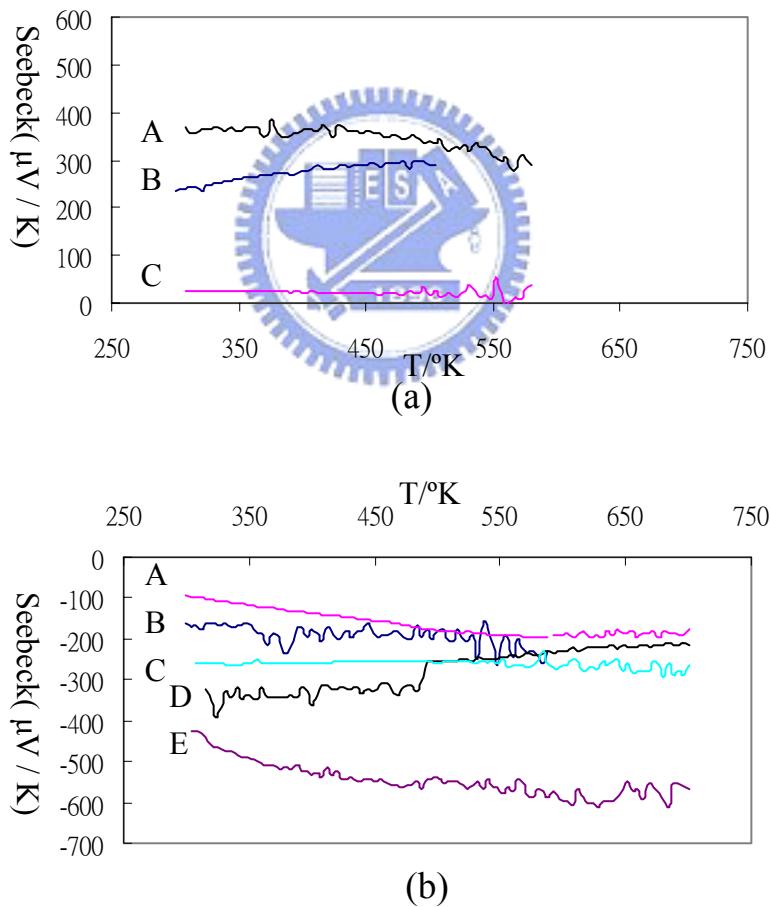


圖 4-19(a) 圖中 B 線為商品化熱電片(致冷片)中 p-type 半導體($\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$)之 Seebeck 系數，而 A、C 線分別為 $\text{Sn}_{8.8}\text{In}_{2.4}\text{Bi}_{2.4}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_{6.4}\text{In}_{3.2}\text{Bi}_{3.2}\text{Se}_{16}$ 之 Seebeck 系數。(b) 圖中 A 線為商品化熱電片(致冷片)中 n-type 半導體(Bi_2Te_3)之 Seebeck 系數，而 B、C、D、E 線分別為合成之 Bi_2Te_3 、 $\text{Sn}_{2.36}\text{In}_{4.53}\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 、 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_{2.15}\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之 Seebeck 系數。

隨著 Sn 比例的增加，Seebeck 值也由負值漸漸變成正值，也就是說此化合物從 N-type 半導體變成 P-type 半導體。對於這樣的結果，認為可能是 Sn 比 Bi 的價電子少，當增加 Sn 的比例會使得系統的電子數減少，因此產生電洞使得此化合物趨向 P-type 半導體。



B. 導電度測量

導電度的測量選擇之前得到最大 Seebeck 級數之 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 比例合成產物，結果顯示電阻值隨溫度上升而下降(圖 4-20)，此一區是與半導體的性質相同。

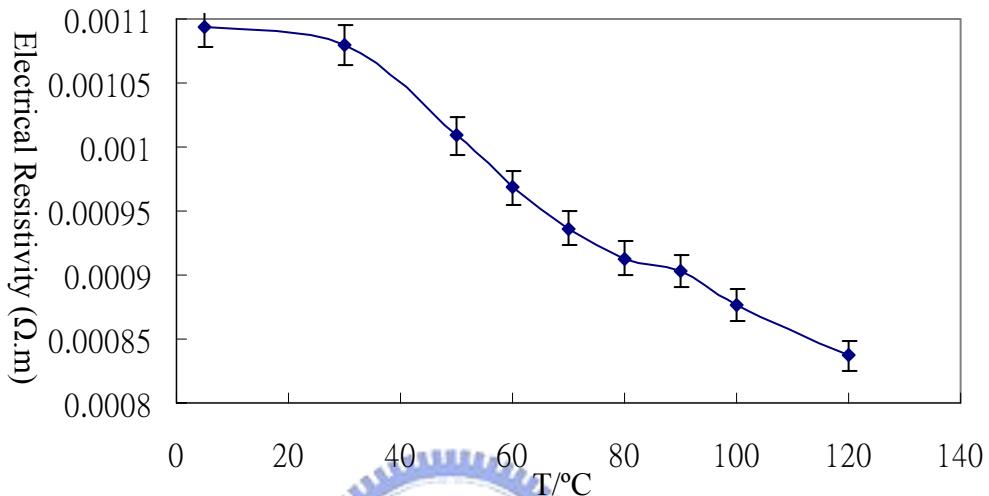


圖 4-20 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之電阻率隨溫度之變化，範圍為-5 到 120°C。

由四點電極測量 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之結果如圖 4-20，而室溫下 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 比例合成產物之導電度為 $9.375\text{S}/\text{cm}$ 、Seebeck 級數為 $-424\text{ }\mu\text{V/K}$ ，因此得到室溫下之 Power factor (σS^2)為 $1.6854\text{ }\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 。而相較於目前商品化材料常用之 Bi_2Te_3 在室溫下之 Power factor 可達 $30\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ ⁴⁹。 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之 Power factor 雖低於 Bi_2Te_3 ，但是本實驗之導電度(σ)測量，是將 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 粉末壓成片後測量，此方式所得導電度會比直接切割塊狀之 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 來的差，因此其真正的 Power factor 應該大於 $1.6854\text{ }\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 。而代表熱電轉換效率之熱電優質為 $ZT = (\sigma\text{S}^2/\kappa)\text{T}$ ，因此還須考慮導熱度(κ)，導熱度目前尚未測量，待此 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 化合物能完全純化後即會進行測量。

4-7 理論計算

能帶結構理論計算可以用來了解固態化合物之電子結構，進而幫助推論出可能的物理性質，本論文使用 LMTO 理論計算方法⁵⁰⁻⁵²對此 Sn-In-Bi-Se 化合物做電子結構的計算，計算得到 DOS(Density of state)、BAND (Band Structure)、COHP(Crystal Orbital Hamilton Population)的三種形式圖，用來表示此合物之電子結構、原子間作用力與物理性質。

此種計算需要由輸入原子位置來計算，所以對有混合佔據之系統做運算較困難，因此只以模擬的方式來計算，舉例來說如單位晶胞內有一個混合佔據之位置，分別由 A、B 原子各 50% 比例，則將單位晶胞變成兩倍或更多，然後依比例分別填入元素做運算。然而如果單位晶胞很大或混合佔據之位置不只一個時，用上述方式即不可行，因為會讓整個系統變的過大而無法運算，所以只能選取一種或以上之情況做個別計算，以之前例子而言，各別由 A 或 B 原子填入混合佔據位置，然後個別計算。

對於此 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 具混合佔據位置之結構，參考先前單晶數據解析結果，其中 A 和 B 位置 Bi 占較大比例，而 C 位置則以 Sn 佔據較多，所以 A 位置填入 Bi1、B 位置填入 Bi2、C 位置填入 Sn3，而 D 位置考慮配位環境為六配位因此放入 In4(圖 4-21)，並且假設 Bi、In 為三價而 Sn 為二價，填入結果符合價電平衡，因此將化學式改成 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$ ，

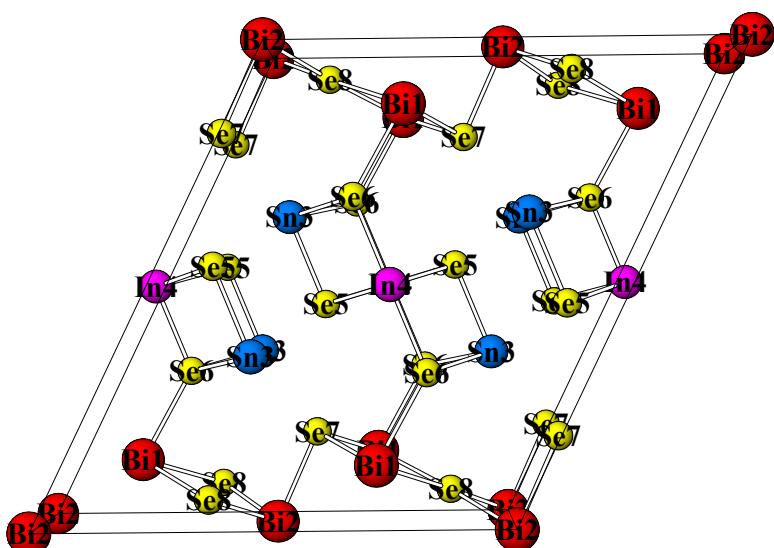


圖 4-21 參考先前單晶數據解析結果，和以價電平衡為考量，來做 LMTO 理論計算之晶體模型。

來做 LMTO 理論計算。

計算結果之 DOS 圖(圖 4-22)，顯示在電子填滿的最高能階(EF, Fermi Energy)之電子密度為零，而從圖 4-22(a)可看出 Valence band 和 Conduction band 之 gap 約為 0.2eV，由此模型的理論機算結果顯示此材料可能為半導體性質，而在之前的電阻率測量實驗結果亦為半導體性質。

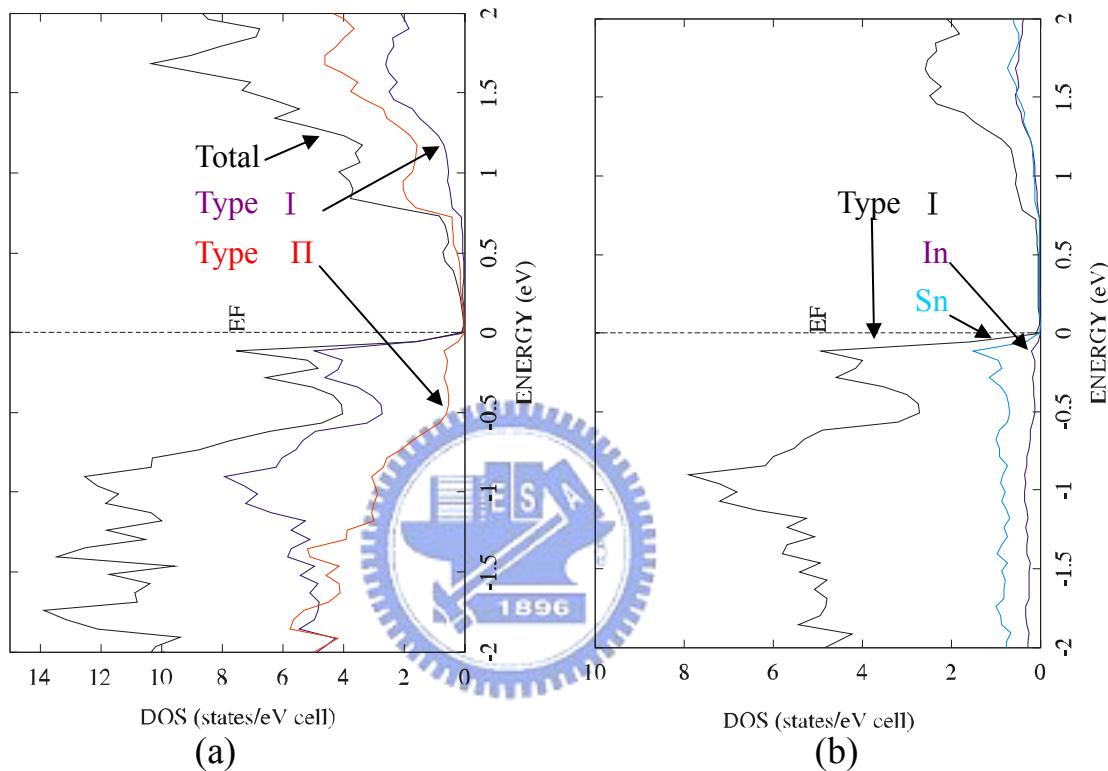


圖 4-22(a) 為 DOS 圖中 Total 線為 total DOS，而 Type I 線為結構中 Type One 之原子所提供之 Partial DOS，Type II 線為結構中 Type Two 之原子所提供之 Partial DOS。(b)為結構中 Type Two 之原子所提供之 Partial DOS，Sn 線為 Sn 原子所提供之 Partial DOS，In 線為 In 原子所提供之 Partial DOS。

從圖 4-22(a)可看出在 Valence band 之電子密度，主要由 Type I 部分原子軌域提供，而圖 4-22(b)顯示 Type I 部分中之陽離子提供之電子密度又以 Sn 為主，因此若要改變其電子結構，須從 Type I 部分之 Sn3、Se5、Se6 三個位置原子組成做改變。

COHP 圖可以看出原子間作用力，以下四個圖分別為 Bi1 與 Se6、Se7 和 Se8、Bi2 與 Se7 和 Se8、Sn3 與 Se5、Se6 和 Se7、In4 與 Se5 和 Se6 等

鍵結情況。

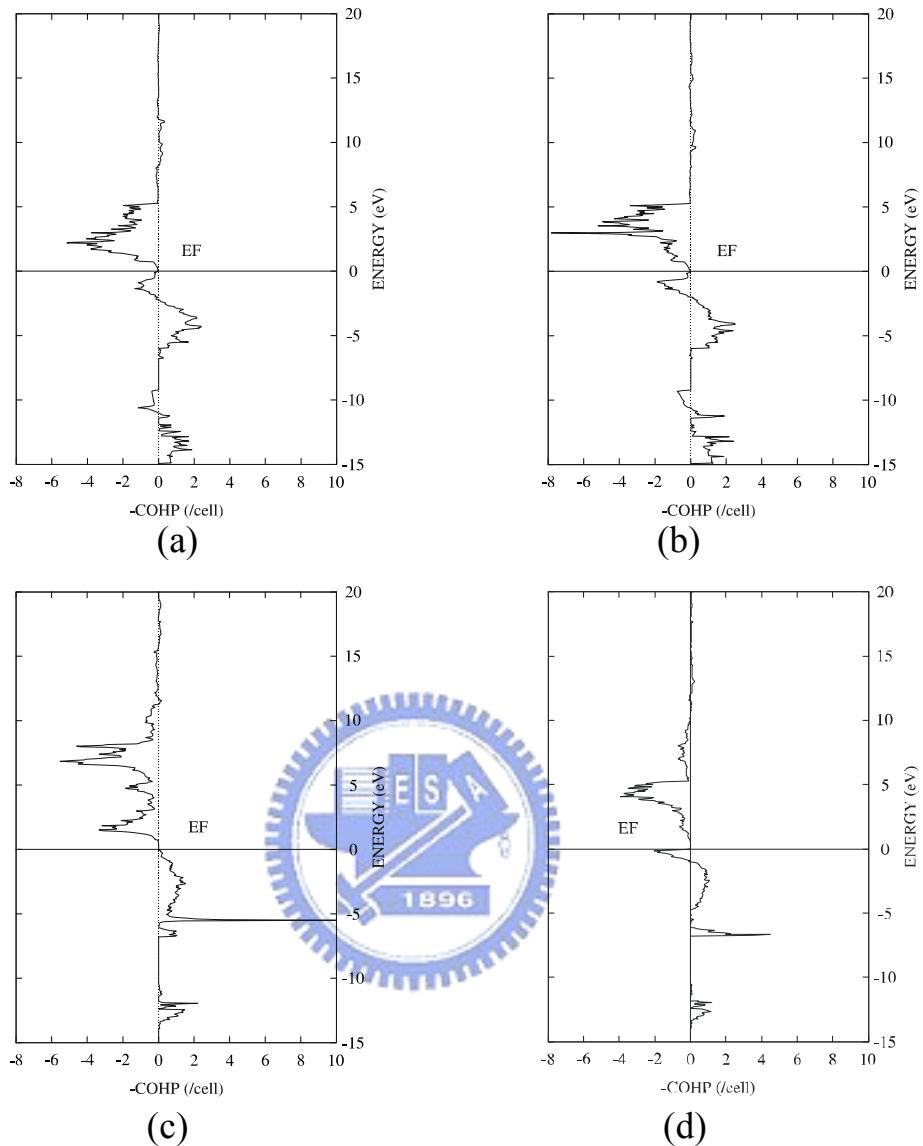


圖 4-23(a)Bi1 與 Se6、Se7 和 Se8 鍵結之 COHP 圖。(b)Bi2 與 Se7 和 Se8 鍵結之 COHP 圖。(c)In 與 Se5 和 Se6 鍵結之 COHP 圖。(d)Sn 與 Se5、Se6 和 Se7 鍵結之 COHP 圖。

圖 4-23 中零點線條之左邊為鍵結，而右邊則表示反鍵結，圖 4-23(a)、(b)和(d) 顯示有部分電子填入反鍵結軌域，圖 4-23(c) 顯示電子全填入鍵結軌域。這四種鍵結之 COHP 圖在電子填滿的最高能階(EF, Fermi Energy)附近都有一小部分為 nonbonding 狀態，而在 DOS 圖中顯示在這些能量上有可填入電子的能階，此結果顯示應該可對此系統做些微的電子數結構改變。

由 DOS、COHP 圖結果顯示此四元系統可能可以些微改變電子結構，所以藉由改變原子組成而讓電子結構發生變化，進而控制製造 n-type 半導體或 p-type 半導體。而最初合成比例($\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$)產物之 Seebeck 質為負值，是屬於 n-type 半導體，因此希望 n-type 半導體變成 p-type 半導體。

以下有兩種方式來改變，第一個方式為參考 DOS 圖結果，將 Type I 部分之 Sn、Se 換成 Pb 和 Te，因同族而大一週期之元素具有相同之價電子數，但其電子軌域能量較高，而使得整體能量些微上升，所以可看成 EF 些微下降，如此會讓 EF 上之電子能階不為零，因此會產生電洞而變成 p-type 半導體，並且因為 EF 上具有少量電子能階，可使其具有未填滿能階進而增加導電性。

另一個變成 p-type 半導體方法為改變原子組成比例，即為增加價電子數較少之元素比例，讓整體系統的電子數減少，亦可看成是 EF 些微下降，達到變成 p-type 半導體之目標。

將以上兩個理論計算結果來做為實驗之方向，從圖 4-19 發現，第一個方式以 Pb 取代部分 Sn、以 Te 取代部分 Se，結果皆生成 In_2S_3 、 BiSe 、 $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$ 等二、三元之混合物，無法到與 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 相同之結構，因此第一種方法不可行。第二方法是使價電子較數少之 Sn 含量增加，初步的物理性質測量顯示這些化合物為 p-type 半導體，這些反應物的 PXRD 圖(圖 4.19b)無法在資料庫找到具有相似繞射位置之已知相，可能為未知新化合物，其確實結構目前尚未測得。

此結果顯示理論計算所建議的方法還沒有辦法完全證實，但是其物理性質在不同的 Bi:Sn 的比例下，的確顯現由 n-type 半導體逐漸變為 p-type 半導體之傾向(圖 4-20)。

另外由理論計算之 BAND 圖可看出能帶在動量空間分佈，將晶體結

構中不同位置原子軌域之貢獻以粗線條表現，為 FAT BAND(圖 4-24)圖。下圖可看出 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$ 模型中 Type II 之 Bi1、Bi2 能帶集中在 Conduction band 上，而 Type I 之 Sn3、In4 能帶集中在 Valence band，此結果表示當

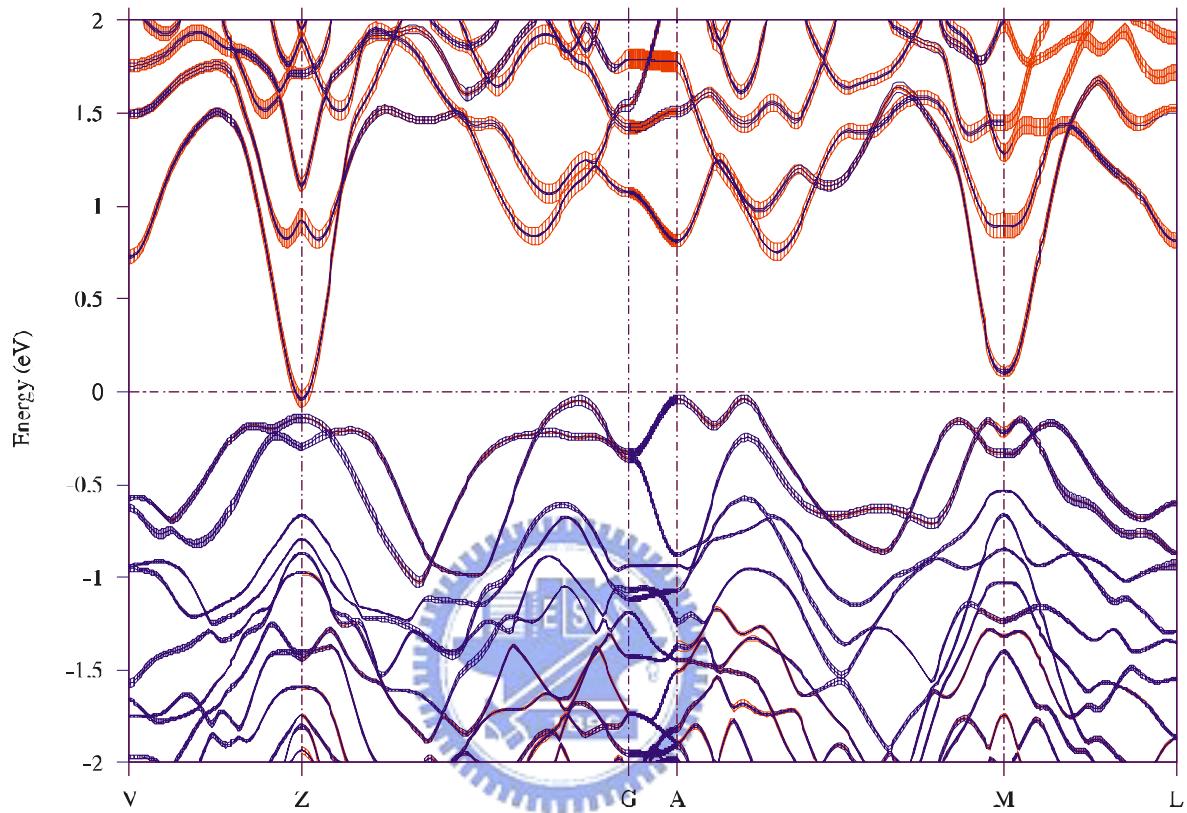


圖 4-24 由 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$ 模型計算出之 FAT BAND 圖，橘紅色線條為 Bi1、Bi2 兩原子位置提供之能帶，藍紫色線條為 Sn3、In4 兩原子位置提供之能帶。

對整個系統增加電子時，Bi1、Bi2 兩位置電子密度會增加，而實際上增加電子並非將電子放入系統，就實驗而言，是將組成元素中價電子較多之元素比例增加，而此結構中以 Bi 價電子數最多，因此當增加 Bi 比例時， $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 結構中 Bi1、Bi2 與 Sn3 三個混合佔據之位置，Bi1、Bi2 兩位置之電子密度增加比例應大於 Sn3 位置增加之比例，同理當減少電子密度時，Sn3 位置之電子密度減少比例應大於 Bi1、Bi2 兩位置減少之比例，因此不同 Bi、In 和 Sn 比例實驗之單晶數據結果，應可與此現象相合，但此結果為用理論計算對實驗之預測，尚未以實驗來證明，而且以

上理論計算對實驗之預測，須以當改變原子組成比例時，其結構並未發生變化為前提。

考慮到 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 結構中有混合佔據之位置，只用一個模型來做理論計算並不完整，在此另外用 Sn 放入 Bi1 之位置，而 Sn3 位置放入 Bi 做計算。另外再做用 In 放入 Bi2 之位置，而 In4 位置放入 Bi 做計算。兩者結果由 BAND 圖(圖 4-25)看出都為半導體性質。因此只要是保有此種 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 化合物結構，即使は不同組成比例，應能具備半導體性質。

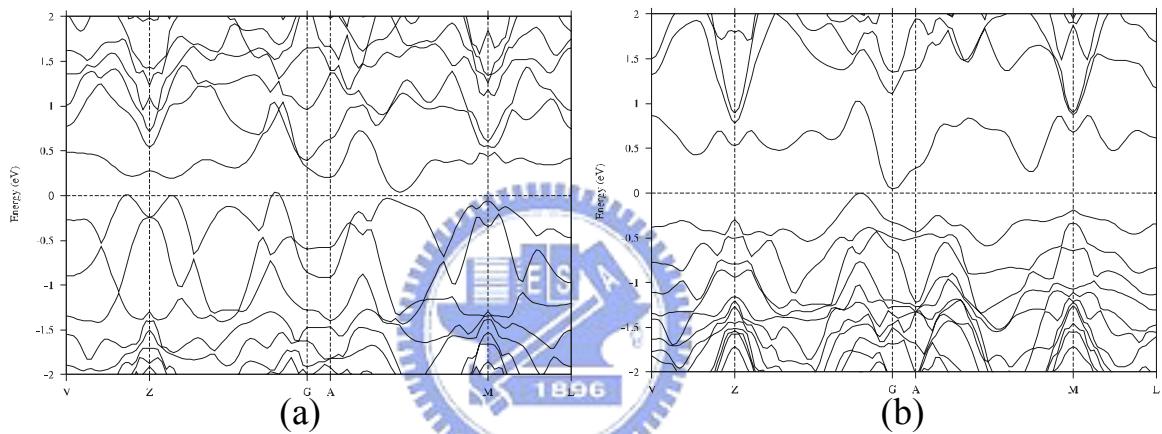


圖 4-25(a) 用 Sn 放入 Bi1 之位置，而 Sn3 位置放入 Bi 計算出之 BAND 圖。
 (b)用 In 放入 Bi2 之位置，而 In4 位置放入 Bi 計算出之 BAND 圖。

第五章 結論

本實驗之主要成果分兩部分，第一部分為 Sn-In-Bi-Se 系統化合物之合成研究，此種四元系統化合物，經過搜尋 Scifinder、ICSD、JCPDS、SCI 等資料庫，並未有任何的化合物被發現。這部分實驗所得之 PXRD 圖，經使用 EVA 程式比對 JCPDS 資料庫後，認為可能合成數個新化合物，其中使用 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 之初始比例合成之產物，經使用 CAD4 單晶繞射儀收集繞射數據，將繞射數據經 WINGX 軟體轉換，最後用 SHELXTL 程式解得單晶結果為 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ ，其 $R1/wR2 = 0.0437/0.1175$ ，其結構為兩個反方向之階梯型層狀結構相互交疊而成，層與層間有鍵結相連，此種晶體結構非常獨特，在已知結構中並未發現類似之結構，但結構中有三個電子密度認為是混合原子位置，其應填放之原子無法以單晶 X-ray 解出，只能從環境與配位鍵結判斷可能性與正確性，因此尚無法得到確實之化學式，在純化樣品方面還未能完全純化，目前以 $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ 實驗比例所得產物為最純。

第二部分為將理論計算與實驗和物理性質結果比對，用 Sn、Bi 做混合佔據計算所得單晶結果為 $\text{Bi}_{5.11}\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Se}_{16}$ ，依此比例反應所得產物測得之 Seebeck 值為此系列實驗中最大的，是屬於 n-type 半導體，從 LMTO 理論計算所得之 DOS、BAND、COHP 圖之結果，可得出兩個從化學觀點改變其物理性質的方向，希望從改變原子組成比例將 n-type 半導體變成 p-type 半導體：第一個方法為用同族但大一週期元素做部分替換，但結果只生成二、三元混合物；而第二個方式為增加價電子數較少原子之比例，所合成之產物 PXRD 圖與 $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ 之 PXRD 圖並不相似，應為不同結構，單晶結構尚待解決，而其 Seebeck 值為正值，是屬於 p-type 半導體，雖未能符合期望結果，但已能利用改變組成比例將 n-type 半導

體變成 p-type 半導體。而理論計算結果亦能作為結構解析之根據，從 DOS 圖可判斷出圖 4-4 中 D 位置放置 In 最合理，與從環境與鍵結結構來判斷結果符合，改變實驗元素組成比例，所得產物之單晶結構中混合佔據位置電子密度之變化，可從 FAT BAND 圖看出趨勢，此種推論可從往後實驗來做驗證比較。



第六章 附表

編號	實驗比例	反應溫度(°C)	結果
001	CaBi ₂ Se ₄	700	Bi ₂ Se ₃ (Major),Ca 和管壁反應
002	Ca ₄ Bi ₆ Se ₁₃	700	Bi ₂ Se ₃ (Major),Ca 和管壁反應
003	CaBi ₆ Se ₁₅	700	Bi ₂ Se ₃ (Major),Ca 和管壁反應
004	SrBi ₂ Se ₄	700	Bi ₂ Se ₃ (Major),SrSe
005	SrBi ₂ Se ₅	700	Bi ₂ Se ₃ (Major),SrSe
006	SrBi ₆ Se ₁₅	700	Bi ₂ Se ₃ (Major),SrSe
007	CaBi ₂ Se ₄	900	Bi ₂ Se ₃ (Major),Ca 和管壁反應
008	Ca ₄ Bi ₆ Se ₁₃	900	Bi ₂ Se ₃ (Major),Ca 和管壁反應
009	Ca ₆ Bi ₆ Se ₁₅	900	Bi ₂ Se ₃ (Major),Ca 和管壁反應
010	SrBi ₂ Se ₄	900	Bi ₂ Se ₃ (Major),SrSe
011	SrBi ₆ Se ₁₅	900	Bi ₂ Se ₃ (Major),SrSe
012	BaBi ₈ Te ₁₃	962	Bi ₂ Te ₃ (Major),BiTe,BaBiTe ₃
013	BaBi ₂ Te ₄	962	Bi ₂ Te ₃ (Major),BiTe,BaBiTe ₄
014	Ba ₄ Bi ₆ Te ₁₃	962	Bi ₂ Te ₃ (Major),Ba 和管壁反應
015	Ba ₃ Bi _{6.67} Se ₁₃	710	Bi ₂ Se ₃ (Major),Se,Ba 和管壁反應
016	BaBi _{6.67} S ₁₃	710	BaBi ₂ S ₄
017	Ba ₃ Bi _{6.67} Te ₁₃	710	Bi ₂ Te ₃ ,BaBiTe ₃ (Major)
018	BaBi ₈ Se ₁₃	710	Bi ₂ Se ₃ (Major),Se
019	BaBi ₈ S ₁₃	710	Bi ₂ S ₃ ,BaBi ₂ S ₄ (Major)
020	Ba ₄ Bi ₆ S ₁₃	710	Bi ₂ S ₃ ,BaBi ₂ S ₄ (Major)
021	Cr ₂ Te ₃	900	Cr ₂ Te ₃
022	Cr ₅ Te ₈	900	Cr ₅ Te ₈
023	Cr ₅ Te ₆	900	Cr ₂ Te ₃
024	CrSe	950	CrSe
025	Cr ₂ Se ₃	950	Cr ₂ Se ₃
026	MoSe ₂	950	MoSe ₂
027	MnBi ₄	950	Bi,Mn ₃ Bi ₂ (Major)
028	Bi ₂ Te ₂ Cr ₃ S ₁₆	1040	BiCrS ₃ ,Bi ₂ Te ₃ (Major)
029	Bi ₂ Te ₂ Cr ₃ Se ₁₆	1040	Cr ₂ Se ₃ (Major),Bi ₂ Se ₃
030	Bi ₂ Te ₂ Cr ₃ Te ₁₆	1040	Bi ₂ Te ₃ ,Cr ₅ Te ₈ (Major)
031	Bi ₂ Cr ₂ Te ₉	900	Bi ₂ Se ₃ ,Se,Cr ₂ Se ₃ (Major)
032	Bi ₂ Mo ₂ Te ₉	900	Bi ₂ Se ₃ ,Se,MoSe ₂ (Major)
033	Bi ₂ W ₂ Te ₉	900	Bi ₂ Se ₃ ,Se,WSe ₂ (Major)
034	BiTaCr ₂ Se ₁₀	950	Bi ₂ Se ₃ ,Se,unknow(Major)

Continue

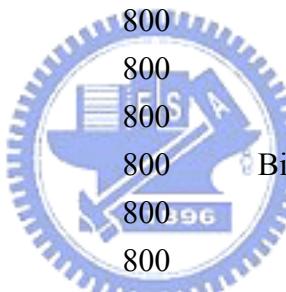
035	BiTaMo ₂ Se ₁₀	950	Bi ₂ Se ₃ ,Se,MoSe ₂ (Major)
036	BiTaW ₂ Se ₁₀	800	Bi ₂ Se ₃ ,Se,TaSe ₂ ,WSe ₂ (Major)
037	BiTaCr ₂ Te ₁₀	800	Te,Bi ₂ Te ₃ (Major),Cr
038	BiTaMo ₂ Te ₁₀	800	Te,Bi ₂ Te ₃ (Major),Mo
039	BiTaW ₂ Te ₁₀	950	Te,Bi ₂ Te ₃ (Major),W
040	BiNbS ₂	800	Bi _{0.67} NbS ₂
041	BiTaS ₂	800	Bi _{0.68} TaS ₂ (Major),Bi
042	BiVSe ₂	800	Bi ₃ Se ₄ (Major),V ₂ Se ₃
043	BiNbSe ₂	800	Bi ₂ Se ₃ (Major),NbSe ₂ ,Bi
044	BiTaSe ₂	800	TaSe ₂ (Major),Bi ₂ Se ₃
045	BiVTe ₂	800	BiTe(Major),V ₃ Te ₄
046	BiNbTe ₂	800	Bi ₄ Te ₃ (Major),NbTe ₂
047	BiTaTe ₂	800	TaTe ₂ (Major),Bi
048	BiVS ₄	850	BiVS ₃ (Major),S
049	BiNbS ₄	850	BiS,Bi ₂ S ₃ (Major),BiNbS ₃
050	BiTaS ₄	850	BiTaS ₃ (Major),S
051	BiVSe ₄	850	Bi ₂ Se ₃ (Major),VSe ₂
052	BiNbSe ₄	850	Bi ₂ Se ₃ (Major),Nb ₂ Se ₉
053	BiTaSe ₄	850	Bi ₂ Se ₃ (Major),TaSe ₂
054	BiVTe ₄	850	Bi ₂ Te ₃ (Major),VTe ₂
055	BiNbTe ₄	850	Bi ₂ Te ₃ (Major),NbTe ₄
056	BiTaTe ₄	850	Bi ₂ Te ₃ (Major),TaTe ₄ ,TaTe ₂
057	CuBiSe ₂	800	Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ ,unknow
058	CuBiTe ₂	800	Bi ₂ Te ₃ (Major),Cu ₇ Te ₅
059	BiZnS ₂	800	Bi ₂ S ₃ ,ZnS(Major)
060	BiZnSe ₂	800	Bi ₂ Se ₃ ,ZnSe(Major)
061	BiZnTe ₂	800	Bi ₂ Te ₃ ,ZnTe(Major)
062	NbBi ₃ Se ₅	800	NbBiSe ₃ ,BiSe(Major),Bi ₂ Se ₃
063	NbBi ₃ Te ₅	800	NbTe ₂ ,Bi ₂ Te ₃ (Major),BiTe
064	TaBi ₃ Se ₅	800	BiSe(Major),BiTaSe ₃
065	TaBi ₃ Te ₅	800	BiTe(Major),TaTe ₂
066	BiPb ₂ NbS ₆	790	Pb ₃ Bi ₂ S ₆ (Major),Bi _{0.94} Pb _{3.82} S _{5.24}
067	BiPb ₂ NbSe ₆	790	PbSe,Se,unknow(Major)
068	BiPb ₂ NbTe ₆	790	PbTe(Major),Te,NbTe ₄ ,PbBi ₂ Te ₄
069	FePb ₄ Bi ₆ S ₁₄	950	PbBi ₃ S ₆ (Major),Bi _{2.98} Pb _{1.27} S _{5.75}
070	FePb ₄ Bi ₆ Se ₁₄	950	Se,Bi ₃ Se ₄ ,unknow(Major)
071	FePb ₄ Bi ₆ Te ₁₄	950	Bi ₂ Te ₃ (Major),PbTe

Continue

072	$Ba_3Bi_6CrSe_{13}$	950	$Bi_2Se_3, Se, unkno(Major)$
073	$Ba_3Bi_6MoSe_{13}$	950	$MoSe_2, Bi_2Se_3, unkno(Major)$
074	$Ba_3Bi_6WSe_{13}$	950	WSe_2, Bi_2Se_3, Se, Ba 和管壁反應
075	$Ba_3Bi_{9.5}CrTe_{17.21}$	970	$Bi_2Te_3(Major), Ba$ 和管壁反應
076	$Ba_3Bi_6MoTe_{13}$	970	$Bi_2Te_3(Major), BaBiTe_3$
077	$Ba_3Bi_6WTe_{13}$	970	$Bi_2Te_3(Major), BaBiTe_3$
078	$Ba_3Bi_6CrS_{13}$	970	$BaBi_2S_4$
079	$Ba_3Bi_6MoS_{13}$	970	$BaBi_2S_4$
080	$Ba_3Bi_6WS_{13}$	970	$BaBi_2S_4$
081	$MnPb_4Bi_6S_{14}$	950	unknow $Bi_4Se_3, Bi_3Se_4, unkno(相似於 056) (Major)$
082	$MnPb_4Bi_6Se_{14}$	950	$Pb_{1.71}Bi_{6.86}Te_{12}$
083	$MnPb_4Bi_6Te_{14}$	950	unknow(相似於 056)
084	$SrPb_4Bi_6Se_{14}$	954	$SrTe, BiTe(Major), PbTe$
085	$SrPb_4Bi_6Te_{14}$	954	$Ba_2S_3(Major), Pb_3Bi_2S_6$
086	$BaPb_4Bi_6S_{14}$	750	unknow(相似於 056)
087	$BaPb_4Bi_6Se_{14}$	750	$Pb_{1.71}Bi_{6.86}Te_{12}$
088	$BaPb_4Bi_6Te_{14}$	750	unknow(相似於 056)
089	$CrPb_4Bi_6Se_{14}$	954	unknow(相似於 056)
090	$MoPb_4Bi_6Se_{14}$	954	unknow(相似於 056)
091	$WPb_4Bi_6Se_{14}$	954	unknow(相似於 056), WSe_2
092	$BiSn_2NbS_6$	750	$SnS_2(Major), BiNbS_3$
093	$BiSn_2NbSe_6$	750	$SnSe_2(Major), BiNbSe_3$
094	$BiSn_2NbTe_6$	750	$NbTe_4, SnTe, Bi_4Te_3, unkno(Major)$
095	$Ba_3Bi_5CrSe_{11}$	800	$BaBiSe_3??$
096	$Sn_4Bi_6Se_{14}$	800	unknow
097	$Ba_3Ta_2Bi_4Se_{12}$	850	$Bi_2Se_3(Major), TaSe_2, BaTaSe_3$
098	$Ba_3Ta_2Bi_4Te_{12}$	850	$Bi_2Te_3, TaTe_2(Major)$
099	$Ba_3Nb_2Bi_4Se_{12}$	850	$Nb_2Se_9, BaBiSe_3(Major)$
100	$Ba_3Nb_2Bi_4Te_{12}$	850	$NbTe_2, Bi_2Te_3(Major)$
101	$Ba_3Fe_2Bi_4Se_{12}$	850	$Fe_7Se_8, Bi_4Se_3, Bi_2Se_3??$
102	$Ba_3Fe_2Bi_4Te_{12}$	850	$FeTe_2(Major), BaTe_2, Bi_2Te_3$
103	$SrAgBi_3S_6$	700	$Ag_3Bi, SrS, AgBi_3S_5, unkno(Major)$
104	$SrAgBi_3Se_6$	700	$AuBiSe_2, SrBiSe_3, Bi_2Se_3(Major)$
105	$SrAgBi_3Te_6$	700	$Bi_2Te_3(Major), SrTe$
106	$SrCuBi_3S_6$	700	$CuBi_5S_8, unkno(相似於 124)$
107	$SrCuBi_3Se_6$	700	$Cu_{1.6}Bi_{4.8}Se_8, SrBiSe_3$

Continue

108	$\text{SrCuBi}_3\text{Te}_6$	700	Bi_2Te_3 (Major), SrTe
109	$\text{BaAgBi}_3\text{S}_6$	700	$\text{BaBi}_2\text{S}_4,\text{AgBiS}_2$ (Major)
110	$\text{BaAgBi}_3\text{Se}_6$	700	AgBiSe_2 ,unknow(Major)
111	$\text{BaAgBi}_3\text{Te}_6$	700	$\text{BaBiTe}_2,\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (Major)
112	$\text{BaCuBi}_3\text{S}_6$	750	BaBi_2S_4 (Major), CuBi_5S_8
113	$\text{BaCuBi}_3\text{Se}_6$	750	$\text{Cu}_{1.6}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_8$,unknow(Major)
114	$\text{BaCuBi}_3\text{Te}_6$	750	Bi_2Te_3
115	$\text{AgSnBi}_3\text{Se}_6$	800	unknow
116	$\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{Se}_{10}$	800	$\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$
117	CuSnBiSe_3	800	Bi_3Se_4 (Major), Cu_2Se
118	$\text{AgSn}_4\text{BiSe}_6$	800	$\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$
119	$\text{Ag}_3\text{Sn}_6\text{Bi}_{11}\text{Se}_{24}$	800	unknow(相似於 136)
120	$\text{CuSn}_{13}\text{Bi}_7\text{Se}_{24}$	800	$\text{CuSnSe}_4,\text{BiSe},\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{Se}_4$,unknow
121	$\text{AgSn}_{13}\text{Bi}_7\text{Se}_{24}$	800	$\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$
122	$\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$	800	unknow
123	$\text{Sn}_4\text{In}_3\text{Bi}_7\text{Se}_{18}$	800	unknow(相似於 143)
124	$\text{Cu}_3\text{Sn}_3\text{Bi}_7\text{Se}_{15}$	800	$\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se},\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (Major)
125	$\text{CuSnBi}_5\text{Se}_9$	800	Bi_2Se_3 (Major), Cu_2Se
126	$\text{Cu}_2\text{Sn}_6\text{Bi}_8\text{Se}_{19}$	800	$\text{BiSe},\text{SnSe},\text{Bi}_2\text{Se}_3,\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$
127	$\text{FeCu}_4\text{SnBiSe}_6$	800	$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4,\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$,unknow
128	$\text{FeAg}_4\text{SnBiSe}_6$	800	$\text{AgBiSe}_2??$,unknow(Major)
129	$\text{RuCu}_4\text{SnBiSe}_6$	800	$\text{RuSe}_2,\text{Bi}_3\text{Se}_4$ (Major), Cu_2Se
130	$\text{RuAg}_4\text{SnBiSe}_6$	800	$\text{RuSe}_2,\text{Bi}_3\text{Se}_4$ (Major), Bi
131	$\text{MnCu}_4\text{SnBiSe}_6$	800	$\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4,\text{Bi}_3\text{Se}_4,\text{SnSe},\text{MnSe}$
132	$\text{MnAg}_4\text{SnBiSe}_6$	800	$\text{AgSnSe}_2,\text{MnSe}_2$ (Major)
133	$\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ (Major), Bi_2Se_3
134	$\text{Sn}_6\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$	800	$\text{SnSe}_2,\text{Bi}_2\text{Se}_3$
135	$\text{In}_6\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$	800	$\text{In}_2\text{Se}_3,\text{Bi}_2\text{Se}_3$
136	$\text{Sn}_3\text{In}_3\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ (Major), Bi_2Se_3
137	$\text{Bi}_{5.11}\text{Sn}_{2.36}\text{In}_{4.53}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ (Major), Bi_2Se_3
138	$\text{Bi}_{5.11}\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ (Major), Bi_2Se_3
139	$\text{Sn}_{1.6}\text{In}_{4.8}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_{16}$	800	Unknown
140	$\text{Sn}_{6.4}\text{In}_{3.2}\text{Bi}_{3.2}\text{Se}_{16}$	800	Unknown
141	$\text{Sn}_{8.8}\text{In}_{2.4}\text{Bi}_{2.4}\text{Se}_{16}$	800	Unknown
142	$\text{Sn}_{11.2}\text{In}_{1.6}\text{Bi}_{1.6}\text{Se}_{16}$	800	Unknown
143	$\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.07}\text{Bi}_{6.2}\text{Se}_{16}$	800	目前最純 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 產物
144	$\text{Pb}_{3.56}\text{In}_{2.07}\text{Bi}_{6.2}\text{Se}_{16}$	800	$\text{In}_2\text{Se}_3,\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (Major), $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$



Continue

145	$\text{Sn}_{3.37}\text{In}_{2.5}\text{Bi}_{5.9}\text{Se}_{14}\text{Te}_2$	800	$\text{In}_2\text{Se}_3, \text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Major}), \text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$
146	$\text{Sn}_{3.37}\text{In}_{2.5}\text{Bi}_{5.9}\text{Se}_{13}\text{Te}_3$	800	$\text{In}_2\text{Se}_3, \text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Major}), \text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$
147	$\text{Sn}_{2.95}\text{Pb}_{0.42}\text{In}_{2.5}\text{Bi}_{5.9}\text{Se}_{14}\text{Te}_2$	800	$\text{In}_2\text{Se}_3, \text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Major}), \text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$
148	$\text{Sn}_{3.37}\text{In}_{2.53}\text{Bi}_{5.9}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{In}_2\text{Se}_3$
149	$\text{Sn}_{3.37}\text{In}_{2.74}\text{Bi}_{5.9}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{In}_2\text{Se}_3$
150	$\text{Sn}_{3.58}\text{In}_{2.53}\text{Bi}_{5.9}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{In}_2\text{Se}_3$
151	$\text{Sn}_{3.6}\text{In}_{2.57}\text{Bi}_{6.3}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{Bi}_2\text{Se}_3$
152	$\text{Sn}_{3.65}\text{In}_{2.46}\text{Bi}\text{Bi}_{6.38}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{Bi}_2\text{Se}_3$
153	$\text{Sn}_{3.74}\text{In}_{2.45}\text{Bi}_{6.55}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{Bi}_2\text{Se}_3$
154	$\text{Sn}_{3.6}\text{In}_{2.8}\text{Bi}_{5.54}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{In}_2\text{Se}_3$
155	$\text{Sn}_{3.34}\text{In}_{2.8}\text{Bi}_{5.86}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{In}_2\text{Se}_3$
156	$\text{Sn}_{2.2}\text{In}_{4.04}\text{Bi}_{5.76}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{In}_2\text{Se}_3$
157	$\text{Sn}_{4.27}\text{In}_2\text{Bi}_{5.73}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{SnSe}_2$
158	$\text{Sn}_{3.07}\text{In}_{3.2}\text{Bi}_{5.73}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{In}_2\text{Se}_3$
159	$\text{Sn}_{3.96}\text{In}_{3.1}\text{Bi}_{6.06}\text{Se}_{16}$	800	$\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}(\text{Major}), \text{In}_2\text{Se}_3$



參考文獻

- (1) Seebeck, T. J., *Abhandlungen der Deutschen Akademie Wissenschaften zu Berlin* **1823**, 265.
- (2) B. S. Gerald Mahan, and Jeff Sharp, *Physics Today* **1997**, 42.
- (3) C. Wood, *Energy Convers. Manage.*, 24, 1984.
- (4) E. T.Caillat, *EnergyConversion Engineering Conference* **1996**, 2, 905.
- (5) D. D. Pollock, *Ameriacan Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA* **1985**, 852.
- (6) T. J. Seebeck, *Methode, Platinatiegel auf ihr chemische.*
- (7) P. carier, *Sctbnort*, Joint Stock company, 109383 Moscow, Russia,, **1999**.
- (8) T. J. Seebeck, *Ann.Phys.* **1826**, 2, 1.
- (9) B. C. Sales, *Mrs Bulletin*, Electron crystals and phonon glasses: a new path to improved thermoelectric materials, , **1998**.
- (10) W. Thomson, *On a mechanical theory of thermo-electric currents, Vol. 3*, Philos. Mag., **1852**.
- (11) *Thermoelectricity: Science and Engineering*, Interscience, New York, **1961**.
- (12) G. C. Stock C, Reimers W, *Mater. Sci. Forum.* **2002**, 404-4, 13.
- (13) O. K. OHMASA M, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, 51, 87.
- (14) W. AJC, Z. *Kristallogr.* **1993**, 208, 199.
- (15) A. K. Suzuki H, Misawa H, *Mater. Sci. Res. Int.* **2000**, 6, 255.
- (16) H. P. K. a. L. E., Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, **1974**.
- (17) Z. H. Jansen J, *Ultramicroscopy* . **2002**, 90, 291.
- (18) T. D. Jansen J, Zandbergen HW, Schenk H, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1998**, 54, 91.
- (19) A. I. a. I. Furusato, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78, 225.
- (20) W. R. Blumenthal and D. S. Philips, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 1047.
- (21) I. M. Medina ME, Gutierrez-Puebla E, Monge MA, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 845.
- (22) H. H. Viertelhaus M, Anson CE, Powell AK, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 12, 2283.
- (23) D. Myers, *Surfactant Science and Tecnology*, VCH, New York, **1998**.
- (24) R. P. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 189.

- (25) B. S. Gerald Mahan, and Jeff Sharp, *Physics Today* **1997**, 42.
- (26) B. J. Kumar A, Muralidhar K, *J. Sci. Ind. Res.* **2002**, 61, 607.
- (27) H. M. Imanaka N, Tamura S, Adachi G, Dabkowska H, Dabkowski A, *J. Cryst. Growth.* **1999**, 200, 169.
- (28) Chen HB, X. H., Wang JH, Zhang JL, Zhang XM, Xu JY, Fan SJ, *Mater. Lett.* **2003**, 57, 1441-1444.
- (29) W. S. Yi ST, Le XH, *J. Inorg. Mater.* **2002**, 17, 1048.
- (30) L. J. Yang PZ, Shen BF, Shao PF, Ni HH, Yin ZW, *J. Cryst. Growth.* **2002**, 236, 589.
- (31) O. M. Okada S, Shishido T, Iizumi K, Kudou K, Kanari H, Nakajima K, Rogl P, *J. Cryst. Growth.* **2002**, 236, 617.
- (32) S. D. Gong SM, Zhou GE, Cai CB, Fu YX, Zhang H, *Physica C.* **1997**, 282, 469.
- (33) D. P. ROY SN, BASU RN, MAITI HS, *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, 13, 1582.
- (34) Sharma S, Sharma KS, Khan H, *Supercond. Sci. Technol.* **2004**, 17, 474-478.
- (35) Hoffmann, R. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*; VCH: New York, 1988.
- (36) Broniewski, Witold., *Rev. Metal* **1997**, 7, 341-367.
- (37) Sinani, S. S. Gordyakova, G. N., *Zhurnal Sakharnoi Promyshlennosti* **1956**, 26, 2398-2399
- (38) Lainer, D. I. Khavricheva, V. P., *Termoelektr. Svoistva Poluprov* **1963**, 130-137
- (39) Silberstein, R. P. Larson, D. J., Jr. Dressler, B., *Metall. Trans. A* **1984**, 15A, 2147-2154
- (40) Sabo, E. P. Shvangiradze, R. R., *Inorg. Mater.* **1997**, 33, 346-351
- (41) Hsu, Kuei-Fang, Kanatzidis, Mercouri G., *Materials Research Society Symposium Proceedings* **2004**, 793, 155-160
- (42) Duck-Young Chung, Kanatzidis, Mercouri G., *J. AM. CHEM. SOC.* **2004**, 126, 6414-6428
- (43) Mrotzek, A. K., M. G., *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 111-119.
- (44) Feutelais Y, L. B., Rodier N, Agafonov *Trudy Instituta Kristallografi, Akademiya Nauk SSSR* **1954**, 10, 76-83.
- (45) McCarthy T J, N. S.-P., Liao J - H, DeGroot D C, Hogan T, Kannewurf C R, Kanatzidis M G, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 331-340.
- (46) Kalpen H, Grin Y, Schnering H G Z., *Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1611-1616.
- (47) Adenis C, O.-F. J., Jumas J-C, Philippot E, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1988**, 25, 413-423.

- (48) V., K., *Acta Crystallographica B* **1982**, 24, 1968-1938.
- (49) Augustine S, Mathai E, *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, 18, 745-754.
- (50) Andersen, O. K., *Phys. Rev B* **1975**, 12, 3060.
- (51) Andersen, O. K., *Jepsen, O.Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2571-2574.
- (52) Jepsen, O. F., O. K. Z., *Phys. B Condens. Matter* **1995**, 97, 35-47.

