



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977846 A

(43) 申请公布日 2011.02.16

(21) 申请号 200980110360.4

代理人 朱梅 徐琳

(22) 申请日 2009.08.31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

10-2008-0085240 2008.08.29 KR

10-2008-0097779 2008.10.06 KR

10-2008-0111557 2008.11.11 KR

C01G 29/00(2006.01)

C01B 19/00(2006.01)

H01L 35/16(2006.01)

H01L 35/18(2006.01)

H01B 1/02(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.09.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2009/004872 2009.08.31

(87) PCT申请的公布数据

WO2010/024637 KO 2010.03.04

(71) 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 朴哲灏 孙世姬 权元锺 金兑训

洪承泰

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

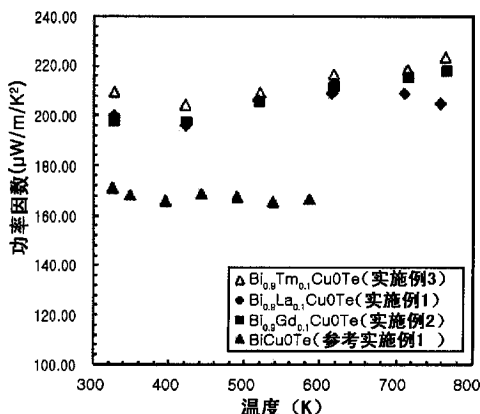
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

新型半导体化合物及其制备方法以及使用该半导体化合物的热电元件

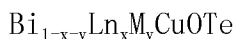
(57) 摘要

本发明公开了一种由下面化学式表示的新型化合物半导体:Bi<sub>1-x-y</sub>Ln<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Cu0Te,其中,Ln属于镧系元素,并且为选自La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb和Lu中的任意一种或多种元素,M为选自Ba,Sr,Ca,Mg,Cd,Hg,Sn,Pb,Mn,Ga,In,Tl,As和Sb中的任意一种或多种元素,以及0 < x < 1,0 ≤ y < 1且0 < x+y < 1。所述化合物半导体可以代替常规的化合物半导体或者可与常规的化合物半导体一起用作热电转换器件。



1. 一种由下面化学式 1 表示的化合物半导体：

< 化学式 1 >



其中, Ln 为选自 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的任意一种或多种元素,

M 为选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Cd、Hg、Sn、Pb、Mn、Ga、In、Tl、As 和 Sb 中的任意一种或多种元素, 以及

$0 < x < 1, 0 \leq y < 1$  且  $0 < x+y < 1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物半导体,

其中, 在化学式 1 中, Ln 为选自 La、Gd 和 Tm 中的任意一种。

3. 根据权利要求 2 所述的化合物半导体,

其中, 在化学式 1 中, M 为 Pb。

4. 根据权利要求 3 所述的化合物半导体,

其中, 在化学式 1 中, x 和 y 分别为  $0 < x \leq 0.5$  和  $0 \leq y \leq 0.5$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的化合物半导体,

其中, 在化学式 1 中, x 和 y 分别为  $0 < x < 0.2$  和  $0 \leq y < 0.1$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的化合物半导体,

其中, 在化学式 1 中, y 为 0。

7. 一种制备由权利要求 1 中的化学式 1 表示的化合物半导体的方法, 该方法包括如下步骤:

使  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、Bi、Cu 和 Te 各自的粉末与选自 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的任意一种或多种元素或其氧化物的粉末混合,

非必需地使该混合的材料与选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Cd、Hg、Sn、Pb、Mn、Ga、In、Tl、As 和 Sb 中的任意一种或多种元素或其氧化物的粉末混合, 和

烧结所得的材料以制备所述化合物半导体。

8. 根据权利要求 7 所述的制备化合物半导体的方法,

其中, 所述烧结温度为 400 至 570°C。

9. 一种热电转换器件, 其包括权利要求 1 至 6 中任意一项所限定的化合物半导体作为热电转换材料。

## 新型半导体化合物及其制备方法以及使用该半导体化合物的热电元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种化合物半导体及其制备方法,以及使用该化合物半导体的热电转换器件。

### 背景技术

[0002] 化合物半导体是由两种以上的不同元素、而非单一的元素(例如硅、锗等)组成的、并担当半导体的化合物。目前,已经开发了多种化合物半导体,并已经用于多个工业领域。例如,所述化合物半导体典型地用于使用光电转换效应的太阳能电池或包括发光二极管或激光二极管的发光器件、以及使用帕耳帖效应(Peltier effect)的热电转换器件等。

[0003] 其中,所述热电转换器件应用于热电发电、热电致冷等。例如,热电发电是一种使用由热电转换器件中的温差产生的热电动势将热能转换为电能的发电方式。

[0004] 所述热电转换器件的能量转换效率取决于热电转换材料的塞贝克系数、电导率和热导率。更具体而言,所述热电转换材料的能量转换效率与塞贝克系数的平方和电导率成正比,而与热导率成反比。因此,需要开发出具有高塞贝克系数或高电导率或低热导率的热电转换材料从而提高热电转换器件的能量转换效率。

### 发明内容

[0005] 本发明的一个目的是提供一种可用作热电转换器件的热电转换材料的新型化合物半导体。

[0006] 以及,本发明的一个目的是提供一种制备所述新型化合物半导体的方法。

[0007] 此外,本发明的一个目的是提供一种使用所述新型化合物半导体的热电转换器件。

[0008] 在经过反复研究之后,本发明人成功地合成了如下面化学式 1 表示的化合物半导体。并且,本发明人发现这种新型化合物可以用作热电转换器件的热电转换材料,从而完成了本发明。

[0009] <化学式 1>

[0010]  $\text{Bi}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{M}_y\text{CuOTe}$

[0011] 其中,Ln 属于镧系元素,且为选自 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的任意一种或多种元素,M 为选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Cd、Hg、Sn、Pb、Mn、Ga、In、Tl、As 和 Sb 中的任意一种或多种元素,以及, $0 < x < 1, 0 \leq y < 1$  且  $0 < x+y < 1$ 。

[0012] 在根据本发明的化合物半导体中,在上述化学式 1 中,Ln 可以为 La、Gd 或 Tm,以及 M 可以为 Pb。

[0013] 在所述化学式 1 中,x 和 y 优选分别为  $0 < x \leq 0.5$  和  $0 \leq y \leq 0.5$ ,更优选地,分别为  $0 < x < 0.2$  和  $0 \leq y < 0.1$ 。

[0014] 本发明也提供了制备所述由上述化学式 1 表示的化合物半导体的方法:使  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、

Bi、Cu 和 Te 各自的粉末与选自 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的任意一种或多种元素或其氧化物的粉末混合,非必需地使该混合的材料与选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Cd、Hg、Sn、Pb、Mn、Ga、In、Tl、As 和 Sb 中的任意一种或多种元素或其氧化物的粉末混合,并烧结所得的材料。

[0015] 在本发明的制备方法中,所述烧结温度优选为 400 ~ 570℃。

[0016] 有益效果

[0017] 根据本发明的新型化合物半导体可以代替常规的化合物半导体,或者可以用作与常规的化合物半导体一起使用的另一种材料。具体而言,根据本发明的化合物半导体具有良好的热电转换性能,而因此其可以有效地应用于热电转换器件。此外,根据本发明的化合物半导体可以应用于太阳能电池的吸光层、允许红外线选择性透过的 IR 窗或者红外线传感器。

### 附图说明

[0018] 附图图示了本发明优选的实施方式,包含的附图与本发明的详细说明一起提供对本发明的实质的进一步理解,因此,本发明不能解释成局限于附图中显示的内容。

[0019] 图 1 为图示通过比较 X 射线衍射图与结构模型的理论图得到的 BiCuOTe 的 Rietveld 精修谱图的图。

[0020] 图 2 为图示 BiCuOTe 的晶体结构的视图。

[0021] 图 3 为图示根据本发明的实施例 1 至 3 和 6 的化合物的 X 射线衍射图的图。

[0022] 图 4 为图示根据本发明的实施例 1 至 3 的化合物和根据参考实施例的化合物的功率因数的图。

[0023] 图 5 为图示根据本发明的实施例 1 和 4 至 6 的化合物和根据参考实施例 1 ~ 3 的化合物的功率因数的图。

### 具体实施方式

[0024] 根据本发明的化合物半导体由下面的化学式 1 表示。

[0025] <化学式 1>

[0026]  $\text{Bi}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{M}_y\text{CuOTe}$

[0027] 其中, Ln 属于镧系元素,且为选自 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的任意一种或多种元素, M 为选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Cd、Hg、Sn、Pb、Mn、Ga、In、Tl、As 和 Sb 中的任意一种或多种元素,以及,  $0 < x < 1, 0 \leq y < 1$  且  $0 < x+y < 1$ 。也就是说,在根据本发明的化合物半导体中,BiCuOTe 中的 Bi 部分地被镧系元素取代,并且可以进一步被具有比 Bi 更低的氧化值的元素(例如 Cd、Pb 等)取代。

[0028] 如上所述,塞贝克系数和电导率越高而热导率越低,则热电转换性能就越好。尽管下面将进行详细描述,但是 BiCuOTe 具有超晶格结构,其中  $\text{Cu}_2\text{Te}_2$  层和  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  层沿着 c-晶轴重复排列,因此,其具有比  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (典型的商业化热电转换材料)显著更低的热导率,并具有类似于或高于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的塞贝克系数。因此, BiCuOTe 作为热转换材料是非常有用的。

[0029] 同时,塞贝克系数与由载流子在材料中的迁移引起的熵增加直接相关。当材料中载流子可以占据的能级数或者材料中载流子可以存在的状态数变大时,熵增加并且塞贝克

系数可以相应增加。在原子轨道中,由于 f 亚壳层具有 7 个轨道,所以 f 亚壳层的状态数多于具有一个轨道的 s 亚壳层、具有 3 个轨道的 p 亚壳层和具有 5 个轨道的 d 亚壳层。因此,如果根据本发明用具有带有空轨道的 f 亚壳层的镧系元素部分地取代 BiCuOTe 中的 Bi,则熵增加,且由此塞贝克系数也增加,可能导致热电转换性能的提高。

[0030] 另外,当与 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 比较时,BiCuOTe 具有显著更低的热导率和类似的或更高的塞贝克系数,但是具有相对更低的电导率。为了提高电导率,需要增加载流子浓度。载流子浓度的增加可以通过如下方式实现:用具有相对较小氧化值的 pb<sup>2+</sup> 或 Cd<sup>2+</sup> 部分地取代 BiCuOTe 中的 Bi。然而,随着载流子浓度的增加,电导率也增加,但是塞贝克系数可能会减小,以及在一些情况下,热电转换性能可能会降低。如上所述,在通过用具有相对较小氧化值的元素部分地取代 Bi 来提高热电转换性能方面存在限制。此外,当电导率和塞贝克系数中的至少一项增大时,需要防止另一项降低。在本发明中,这可以通过用上述的镧系元素部分地取代 Bi 实现。也就是说,由用具有比 Bi 更低的氧化值的元素取代引起的塞贝克系数的降低被由用具有与 Bi 相同的氧化值的镧系元素取代引起的熵增加抵消。

[0031] 因此,根据本发明的化合物半导体具有优异的热电转换性能,而因此其可以代替常规的热电转换材料或者与常规的化合物半导体一起有效地应用于热电转换器件中。此外,根据本发明的化合物半导体可以应用于太阳能电池的吸光层、允许选择性透过红外线的 IR 窗或者红外线传感器。

[0032] 同时,在上述化学式 1 中, x 和 y 分别优选为  $0 < x \leq 0.5$  和  $0 \leq y \leq 0.5$ ,更优选,分别为  $0 < x < 0.2$  和  $0 \leq y < 0.1$ 。以及,在上述化学式 1 中的 y 可以为 0。也就是说, Bi 可以仅被镧系元素部分地取代。

[0033] 上述化学式 1 的化合物半导体可以通过如下方式制备:使 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi、Cu 和 Te 的各自的粉末与选自 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的任意一种或多种元素或其氧化物的粉末混合,选择性地使该混合材料与选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Cd、Hg、Sn、Pb、Mn、Ga、In、Tl、As 和 Sb 中的一种或多种元素或其氧化物的粉末混合,并烧结所得的材料,然而,本发明并不限于此方面。

[0034] 根据本发明的化合物半导体可以通过在真空中烧结或者在使部分包含氢或不包含氢的气体(例如 Ar、He、N<sub>2</sub> 等)流动的同时烧结。优选地,烧结温度为大约 400 至 750°C,更优选 400 至 570°C。

[0035] 同时,尽管上面的描述是在如下的基础上进行的:根据本发明的化合物半导体中的 Te 是以化学计量上的固定量使用的,但是 Te 可以被另一种元素(例如 S、Se、As、Sb 等)部分地取代。这种情况遵循本发明的理念:Bi 被镧系元素部分地取代而使得塞贝克系数增加。因此,应该理解到本发明的范围覆盖了除 Bi 外的元素被另一种元素部分地取代的情形。

[0036] 在下文中,将参考下面的实施例详细描述本发明。然而,可以对本发明的实施例作出各种修饰和变化,而不能解释成本发明的范围仅限于如下的实施例。提供的本发明的实施例是为了使本领域的技术人员更全面地理解本发明。

[0037] < 参考实施例 1 >

[0038] BiCuOTe 的合成

[0039] 首先,为了合成 BiCuOTe,使用玛瑙研钵将 1.1198g 的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, 99.9%, 100

目)、0.5022g 的 Bi(Aldrich,99.99%, < 10m)、0.4581g 的 Cu(Aldrich,99.7%,3m) 和 0.9199g 的 Te(Aldrich,99.99%, ~ 100 目) 充分混合。将该混合的材料置入二氧化硅管中,真空密封并在 510°C 下加热 15 小时,从而得到 BiCuO<sub>2</sub>Te 粉末。

[0040] 为了进行 X 射线衍射分析,将测试部分充分研磨,并放在 X 射线衍射分析仪(Bruker D8-Advance XRD)的试样架上,并通过扫描测量,其中,扫描间隔为 0.02 度,使用 Cu K $\alpha_1$ ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )X 射线辐射,施加的电压为 50KV,以及施加的电流为 40mA。

[0041] 使用 TOPAS 程序(R. W. Cheary, A. Coelho, J. Appl. Crystallogr. 25(1992)109-121;Bruker AXS, TOPAS 3, Karlsruhe, Germany (2000)) 分析所得材料的晶体结构,以及分析结果示于下表 1 和图 2 中。

[0042] 表 1< 经 Rietveld 精修得到的 BiCuO<sub>2</sub>Te 晶体学数据 >

[0043] [空间群 I4/nmm(No. 129),  $a = 4.04138(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5257(2) \text{ \AA}$ ]

[0044]

原子	位点	x	y	z	占有率 (Occup.)	热当量系 数(Beq)
Bi	2c	0.25	0.25	0.37257(5)	1	0.56(1)
Cu	2a	0.75	0.25	0	1	0.98(3)
O	2b	0.75	0.25	0.5	1	0.26(12)
Te	2c	0.25	0.25	0.81945(7)	1	0.35(1)

[0045] 图 1 为图示通过比较 X 射线衍射图与结构模型的理论图得到的 BiCuO<sub>2</sub>Te 的 Rietveld 精修谱图的图。参考图 1,发现测量的图形与根据表 1 结果计算的图形相一致。因此,根据参考实施例 1 得到的材料被确认为 BiCuO<sub>2</sub>Te。

[0046] 如图 2 所示,这种 BiCuO<sub>2</sub>Te 化合物半导体显示出 Cu<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> 层和 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 层沿着 c- 晶轴重复排列的天然超晶格结构。

[0047] < 实施例 1 至 3 >

[0048] Bi<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>CuO<sub>2</sub>Te 的合成

[0049] 除了使用镧系元素的氧化物(Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉末来部分地取代 Bi 之外,以与参考实施例 1 相同的方式合成 Bi<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>CuO<sub>2</sub>Te。在实施例 1 至 3 中使用的镧系元素分别为 La、Gd 和 Tm,以及用于合成的各种原料粉末的混合量如下(单位:g)。

[0050] 表 2

[0051]

分类	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi	Cu	Te	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
实施例 1(Ln = La)	0.9681	0.5108	0.4660	0.9357	0.1195
实施例 2(Ln = Gd)	0.9638	0.5085	0.4639	0.9315	0.1323
实施例 3(Ln = Tm)	0.9610	0.5071	0.4626	0.9289	0.1404

[0052] 以与参考实施例 1 相同的方式制备根据实施例 1 至 3 的化合物的测试部分,并进行 X 射线衍射分析,分析结果示于图 3 中。从图 3 中可以看出,实施例 1 至 3 中得到的各种材料被确认为 Bi<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>CuO<sub>2</sub>Te。

[0053] < 实施例 4 至 6 与参考实施例 2 和 3 >

[0054]  $\text{Bi}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Pb}_x\text{CuOTe}$  的合成

[0055] 除了使用 Pb (作为具有相对较小氧化值的元素 (M)) 的氧化物 (PbO) 粉末来部分地取代 Bi 之外, 以与实施例 1 相同的方式合成  $\text{Bi}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Pb}_x\text{CuOTe}$ 。然而, 在参考实施例 2 和 3 中, Bi 没有被镧系元素部分地取代。也就是说, 仅用 Pb 部分地取代 Bi 合成  $\text{Bi}_{0.995}\text{Pb}_{0.005}\text{CuOTe}$ , 以及在参考实施例 3 中, 也仅用 Pb 部分地取代 Bi 合成  $\text{Bi}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{CuOTe}$ 。此时, 在参考实施例 2 和 3 中, 以不同的量使用 Pb。用于合成的各种原料粉末的混合的量如下 (单位 :g)。

[0056] 表 3

[0057]

分类	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Bi	Cu	Te	$\text{La}_2\text{O}_3$	PbO
实施例 4 (x = 0.005)	1.4395	0.7663	0.6990	1.4037	0.1792	0.0123
实施例 5 (x = 0.01)	1.4269	0.7664	0.6991	1.4038	0.1792	0.0246
实施例 6 (x = 0.02)	1.4016	0.7666	0.6993	1.4042	0.1793	0.0491
参考实施例 2	1.6672	0.7534	0.6873	1.3800	0	0.0121
参考实施例 3	2.5356	1.1724	1.0695	2.1475	0	0.0751

[0058] 以与参考实施例 1 相同的方式制备根据实施例 6 的化合物的测试部分, 并进行 X 射线衍射分析, 分析结果示于图 3 中。如图 3 所示, 实施例 6 所得的材料被确认为  $\text{Bi}_{0.88}\text{La}_{0.1}\text{Pb}_{0.02}\text{CuOTe}$ 。

[0059] < 热电转换性能的评估 >

[0060] 将根据上述参考实施例和实施例得到的各个测试部分模压成直径为 4mm 以及长度为 15mm 的圆柱。使用 CIP (冷等静压机 (Cold Isostatic Press)) 向所述圆柱施加 200MPa 的压力。接着, 将所得的产物置入石英管中并在 510°C 下真空烧结 10 小时。

[0061] 使用 ZEM-2 (Ulvac-Rico, Inc) 在预定温度间隔下测量各个烧结的测试部分的电导率和塞贝克系数。计算功率因数, 其为热电转换性能的指标, 将其定义为塞贝克系数的平方乘以电导率。计算的功率因数示于图 4 和 5 中。如上所述, Bi 被另一元素部分地取代导致电功率的增加和塞贝克系数的降低。因此, 同时反映电导率和塞贝克系数的变化的功率因数在该实施方式中被用作性能指标。

[0062] 参照图 4, 发现与参考实施例 1 的  $\text{BiCuOTe}$  相比, 根据实施例 1 至 3 的  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{CuOTe}$  具有显著增大的功率因数。

[0063] 参照图 5, 发现与没有被取代的参考实施例 1 和仅被 Pb 部分地取代的参考实施例 2 和 3 相比, 同时被 La 和 Pb 部分地取代的实施例 4 至 6 显示出显著增大的功率因数。如图 5 所示, 仅被 Pb 取代的参考实施例 2 和 3 的功率因数随着温度的升高而急剧变小。特别是, 在 450K 以上的温度时, 与没有被取代的  $\text{BiCuOTe}$  相比, 参考实施例 2 的功率因数变小。因此, 根据本发明, Bi 同时被 La 和 Pb 部分地取代确实增大了功率因数, 并减小了功率因数随着温度升高的降低率。

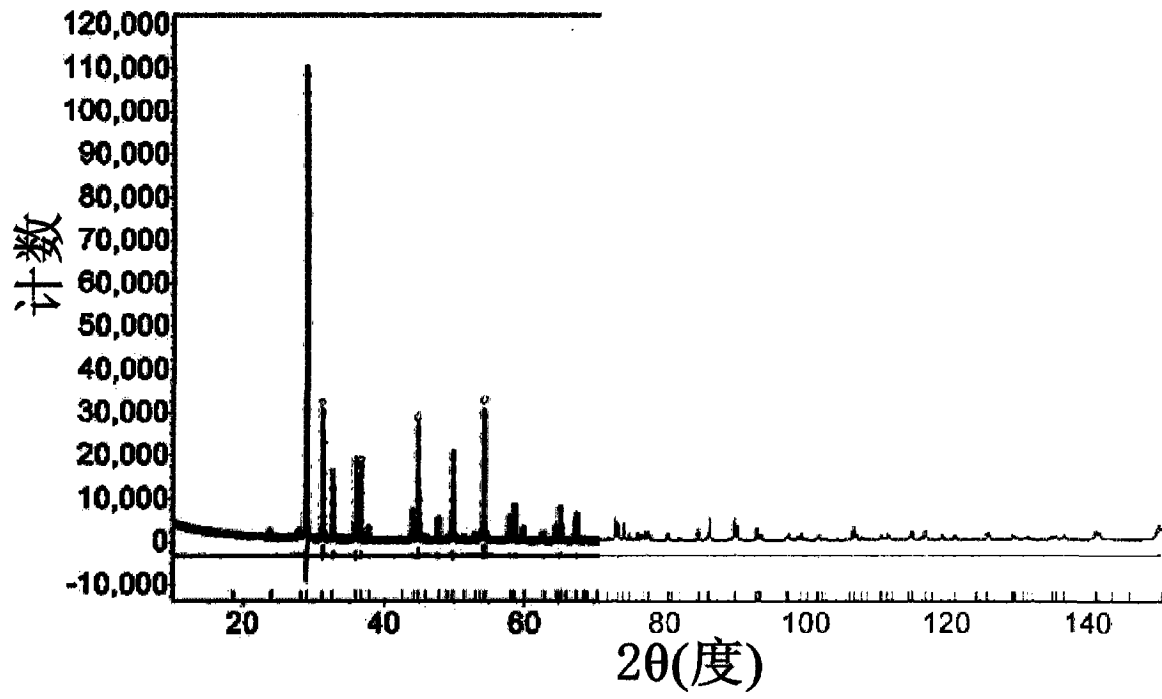


图 1

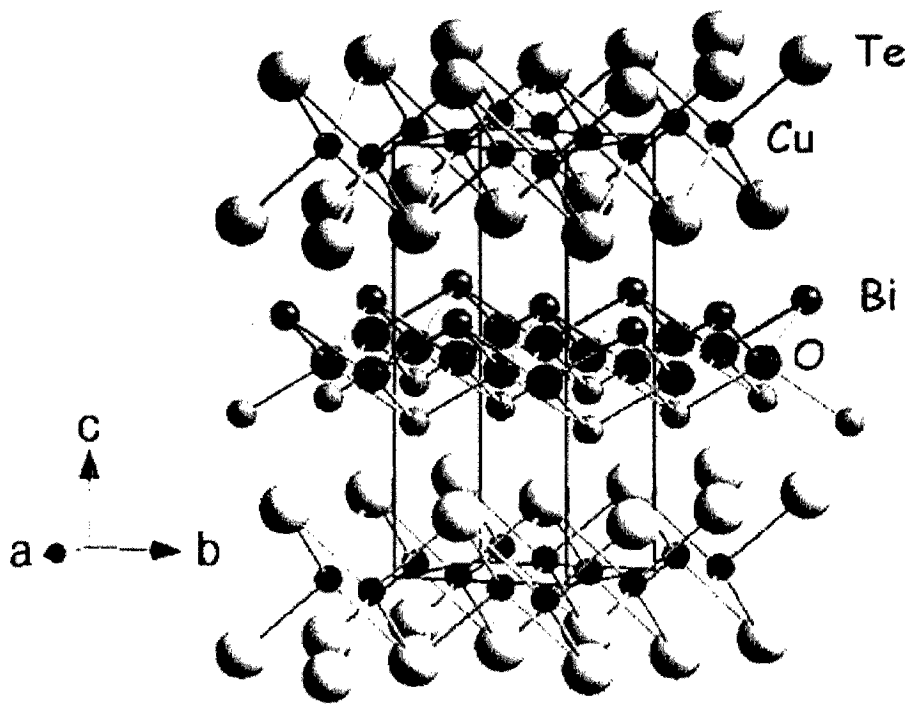


图 2



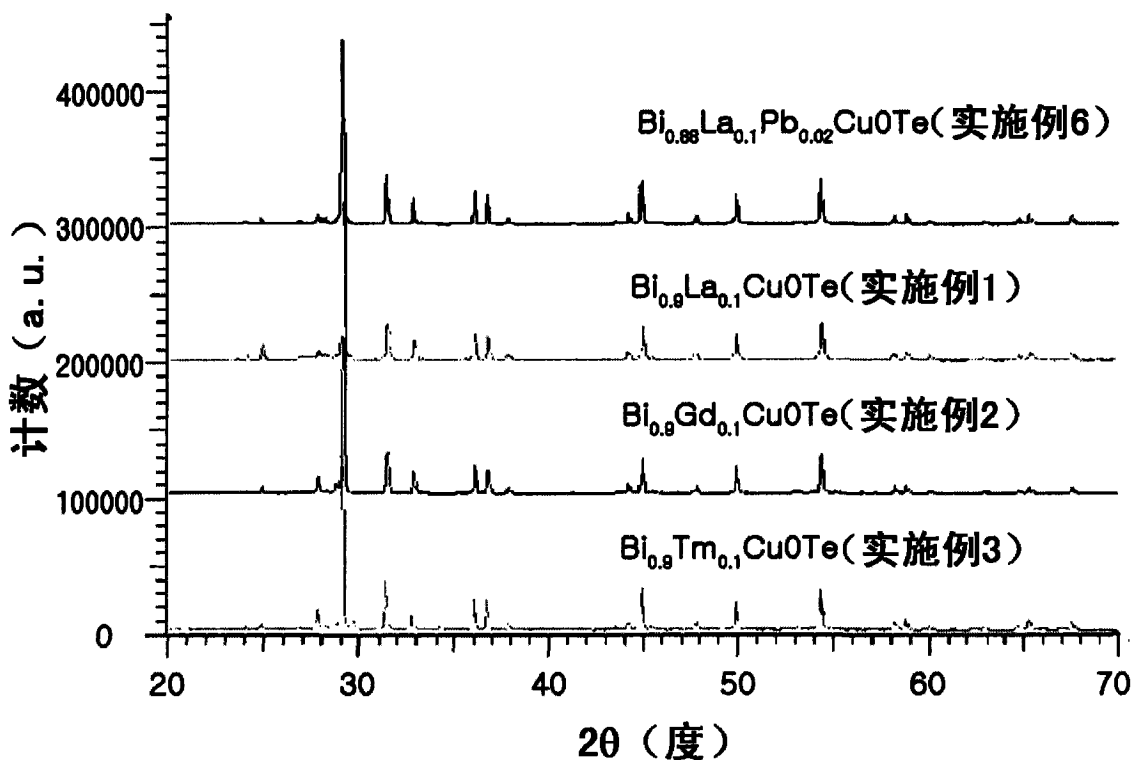


图 3

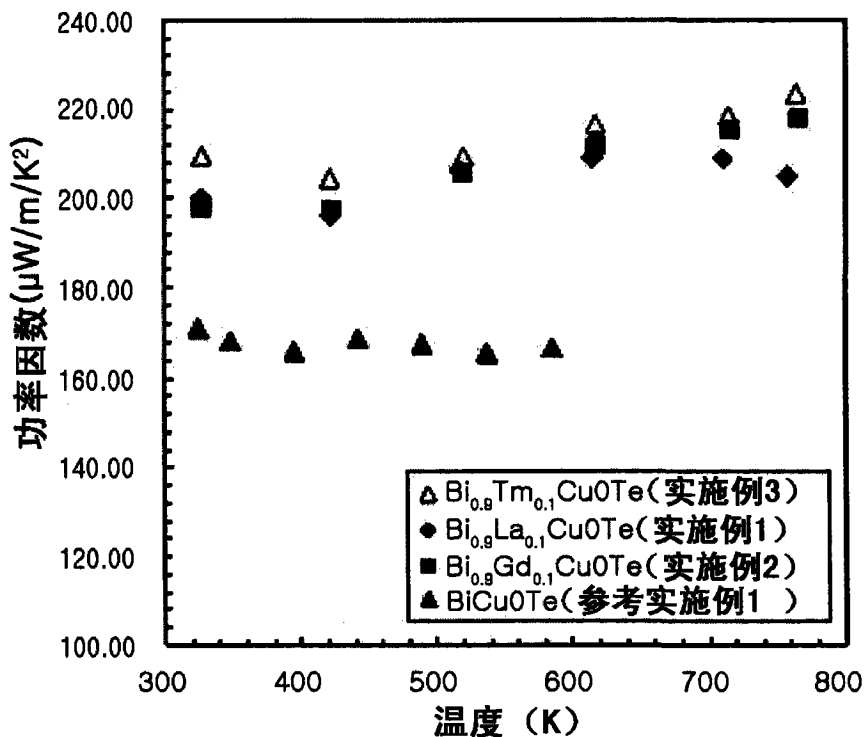


图 4

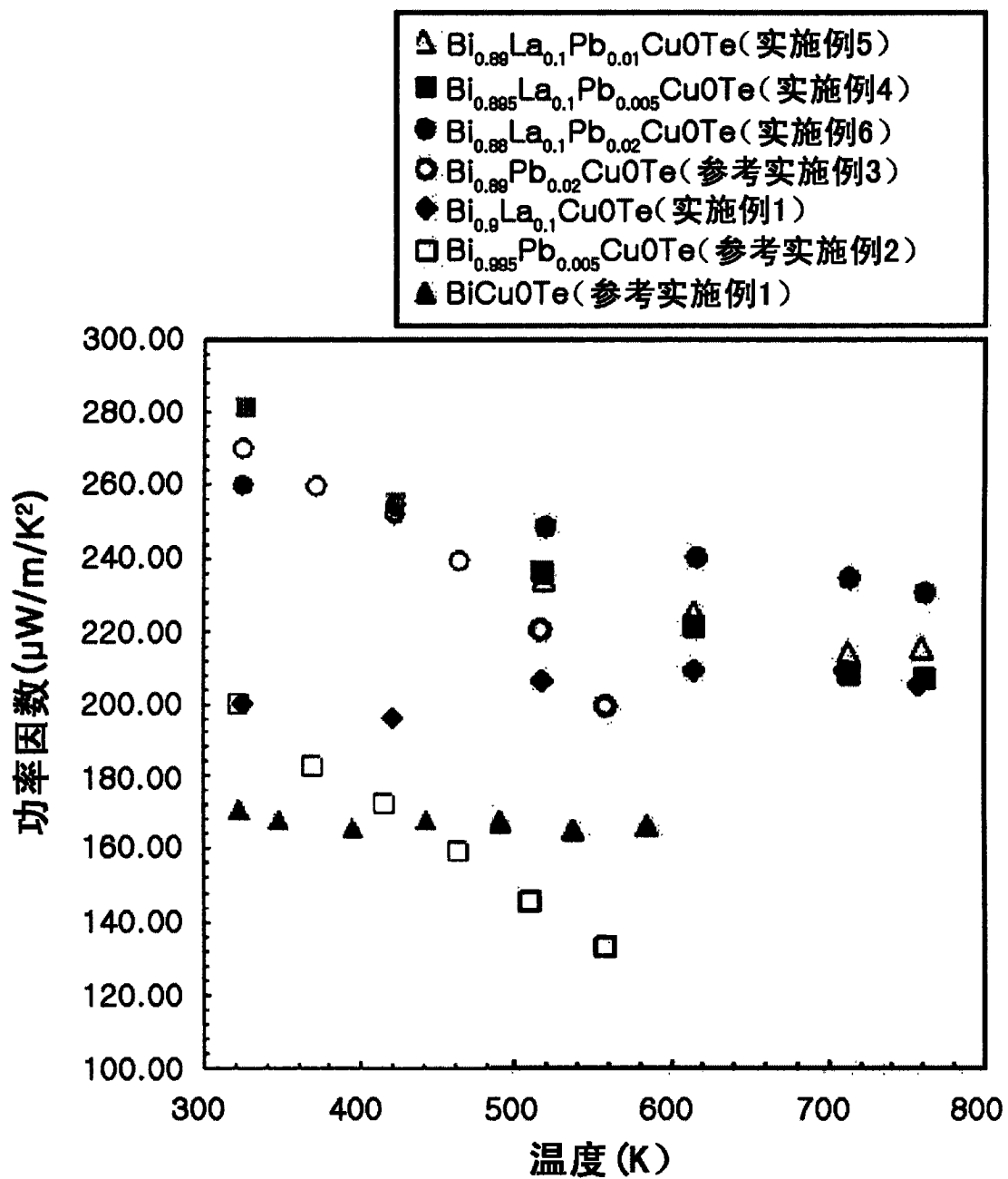


图 5