



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I457287 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21) 申請案號：101115148

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 27 日

(51) Int. Cl. : C01G51/00 (2006.01)

H01L21/34 (2006.01)

H01L27/16 (2006.01)

H01L31/0328(2006.01)

(30) 優先權：2011/04/28 南韓

10-2011-0040401

2012/04/26 南韓

10-2012-0043839

(71) 申請人：L G 化學公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72) 發明人：朴哲熙 PARK, CHEOL-HEE (KR) ; 金兌訓 KIM, TAE-HOON (KR)

(74) 代理人：蘇建太

(56) 參考文獻：

CN 101036240A

KR 10-2009-0026665A

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 0 頁

(54) 名稱

新穎的化合物半導體及其應用

NEW COMPOUND SEMICONDUCTORS AND THEIR APPLICATION

(57) 摘要

本發明係關於一種新穎的化合物半導體及其應用，此化合物半導體可用於太陽能電池或作為熱電材料。上述化合物半導體可由下列化學式所表示之： $\text{In}_x \text{Co}_4 \text{Sb}_{12-z} \text{Te}_z$ ，其中  $0 < x \leq 0.5$  且  $0.8 < z \leq 2$ 。

Disclosed are new compound semiconductors which may be used for solar cells or as thermoelectric materials, and their application. The compound semiconductor may be represented by a chemical formula:  $\text{In}_x \text{Co}_4 \text{Sb}_{12-z} \text{Te}_z$ , where  $0 < x \leq 0.5$  and  $0.8 < z \leq 2$ .

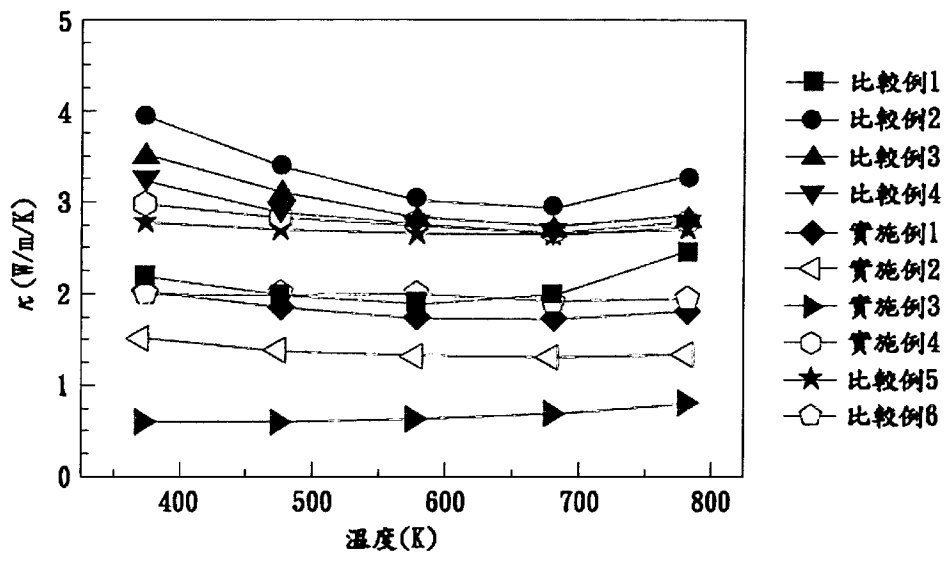


圖 1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101115148

※ 申請日：101.4.27

※IPC 分類：

C01G 51/60 (2006.01)

H01L 27/16 (2006.01)

31/0328 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

新穎的化合物半導體及其應用 / NEW COMPOUND  
SEMICONDUCTORS AND THEIR APPLICATION

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種新穎的化合物半導體及其應用，此化合物半導體可用於太陽能電池或作為熱電材料。上述化合物半導體可由下列化學式所表示之： $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12-z}\text{Te}_z$ ，其中  $0 < x \leq 0.5$  且  $0.8 < z \leq 2$ 。

三、英文發明摘要：

Disclosed are new compound semiconductors which may be used for solar cells or as thermoelectric materials, and their application. The compound semiconductor may be represented by a chemical formula:  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12-z}\text{Te}_z$ , where  $0 < x \leq 0.5$  and  $0.8 < z \leq 2$ .

#### 四、指定代表圖：

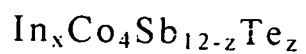
(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

#### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化學式 1]



其中，x及z如下文說明書所定義。

## 六、發明說明：

本發明係主張於2011年4月28日所提出之韓國專利申請第10-2011-0040401號、以及於2012年4月26日所提出之韓國專利申請第10-2012-0043839號之優先權，並且將其所揭示之內容均納入本發明以供參考。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可用於太陽能電池或作為熱電材料之新穎的化合物半導體材料、其製備方法、以及其應用。

### 【先前技術】

化合物半導體並非像是矽和鎵等的單一元素，而是作為半導體之具有兩種以上的組合元素。在許多領域中已進行各種不同的化合物半導體之發展與利用。例如，化合物半導體可用於利用皮爾特效應(Peltier effect)的熱電轉換裝置、利用光電轉換效應的發光裝置譬如發光二極體及雷射二極體等、太陽能電池，或諸如此類等。

其中，上述熱電轉換裝置可應用於熱電轉換發電、熱電轉換冷卻、或諸如此類等。此處，在上述熱電轉換發電中，將藉由提供溫差給該熱電轉換裝置所產生之熱電驅動力用於將熱能轉換成電能。

該熱電轉換裝置的能量轉換效率取決於熱電轉換材料的效能指數 $ZT$ 。在本說明書中， $ZT$ 係依據塞貝克係數(Seebeck coefficient)、導電性、導熱性、或諸如此類等而

定。進一步詳細說明，ZT係與塞貝克係數(Seebeck coefficient)的平方及導電性成正比，並且與導熱性成反比。因此，為了加強該熱電轉換裝置的能量轉換效率，亟需發展具有高塞貝克係數(Seebeck coefficient)、高導電性、或低導熱性的熱電轉換材料。

同時，由於太陽能電池不需要太陽輻射以外的能源而符合環保的需求，因此成為作為替代性未來能源的熱門研究對象。太陽能電池可廣義地分類成：使用單一矽元素的矽太陽能電池、使用化合物半導體的化合物半導體太陽能電池、以及其中至少兩個具有不同能帶間隙之太陽能電池堆疊而成的串接太陽能電池。

其中，化合物半導體太陽能電池將化合物半導體用於一吸收太陽輻射並產生電子電洞對的光吸收層，尤其是使用在III-V族中的化合物半導體(例如GaAs、InP、GaAlAs、以及GaInAs)、在II-VI族中的化合物半導體(例如CdS、CdTe、以及ZnS)、以及在I-III-VI族中以CuInSe<sub>2</sub>表示之化合物半導體。

太陽能電池的光吸收層需要良好長期的電及光穩定性、高光電轉換效率、以及易於藉由組成物的改變或摻雜來控制能帶間隙或導電性。此外，像是製造成本以產率等條件亦應符合實際的利用。然而，許多轉換之化合物半導體未能同時符合所有上述這些條件。

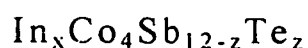
#### 【發明內容】

本發明旨在解決先前技術的問題，因此本發明的目的在於提供一種新穎的化合物半導體材料、其製備方法、以及利用其之熱電轉換裝置或太陽能電池，該化合物半導體材料可以各種不同的方式利用於熱電轉換裝置、太陽能電池、或諸如此類等的熱電轉換材料中。

以下係藉由具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地了解本發明之其他優點與功效。此外，本發明亦可藉由本發明之申請專利範圍所界定之成份或其組合加以施行或應用。

在一態樣中，多次研究化合物半導體後，本發明人成功地合成了一種由化學式1所表示之化合物半導體，並且發現此化合物可用於熱電轉換裝置的熱電轉換材料、或太陽能電池的光吸收層。

[化學式1]



在化學式1中， $0 < x \leq 0.5$  且  $0.8 < z \leq 2$ 。

較佳地，在化學式1中， $0 < x \leq 0.4$ 。

又較佳地，在化學式1中， $0.9 < z \leq 2$ 。

又較佳地，在化學式1中， $0.9 < z \leq 1.75$ 。

更佳地，在化學式1中， $1.0 \leq z \leq 1.5$ 。

在另一態樣中，本發明亦提供一種化合物半導體的製備方法，包括：形成一混合物，其包含In、Co、Sb及Te；以及熱處理該混合物，以便製備上述化合物半導體。

較佳地，在上述化合物半導體的製備方法中，該熱處理步驟係於400°C至800°C的溫度下進行。

又較佳地，該熱處理步驟包括至少兩個熱處理階段。

在另一態樣中，本發明亦提供一種熱電轉換裝置，其包括上述化合物半導體。

在另一態樣中，本發明亦提供一種太陽能電池，其包括上述化合物半導體。

### 有利功效

依據本發明，提供一種新穎的化合物半導體材料。

在一態樣中，該新穎的化合物半導體可用來替換習知的化合物半導體或用來作為除了習知的化合物半導體以外的其他材料。

此外，在本發明之一態樣中，由於該化合物半導體具有良好的熱電轉換效能，因此可用於熱電轉換裝置。

此外，在本發明之另一態樣中，該化合物半導體可用於太陽能電池。尤其是，本發明之化合物半導體可用來作為一太陽能電池的光吸收層。

此外，在本發明之另一態樣中，該化合物半導體可用於一選擇性通過IR的IR視窗或IR感測器、一磁性裝置、一記憶體、或諸如此類等。

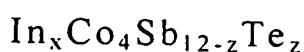
### 【實施方式】

下文中，將以實施例並配合圖式詳細說明本發明。值得注意的是，這些實施例提供許多可行之發明概念並可實施於各種特定情況。然而，在此所討論之這些特定實施例僅用於舉例說明本發明之製造及使用方法，而非用於限定本發明之範圍。

本發明說明書之描述與圖式亦僅僅作為說明之用而非用來限定本發明。應可瞭解，本發明的實施例可利用各種其他組合和環境，並且在不脫離本發明之精神和範圍內，亦可作任意之更動與潤飾。

本發明提供一種新穎的化合物半導體，由下列化學式1所表示：

[化學式1]



其中，在化學式1中， $0 < x \leq 0.5$  且  $0.8 < z \leq 2$ 。

較佳地，在化學式1中， $x$  滿足下列條件： $0 < x \leq 0.4$ 。

更佳地，在化學式1中， $x$  滿足下列條件： $0 < x \leq 0.25$ 。

此處， $x$  可為 0.25。在此情況下，化學式1可由  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-z}\text{Te}_z$  所表示。此處， $0.8 < z \leq 2$ 。

又較佳地，在化學式1中， $z$  滿足下列條件： $0.9 < z \leq 2$ 。

更佳地，在化學式1中， $z$  滿足下列條件： $0.9 < z \leq 1.75$ 。

更佳地，在化學式1中， $z$  滿足下列條件： $1.0 \leq z \leq 1.5$ 。

尤其是，在化學式1中， $z$  可為 1.5。

同時，由化學式1所表示之化合物半導體可部分包括一二次相位，且該二次相位的含量可依據熱處理條件而改變。

依據本發明之由化學式1所表示之化合物半導體的製備方法可包括：形成一混合物，其包含In、Co、Sb及Te；以及熱處理該混合物。

此處，用於該混合物形成步驟中的各個材料可為粉末型式，但本發明並不限於此特定形式的材料。

較佳地，該熱處理步驟可在真空中或在像是Ar、He、以及N<sub>2</sub>等部分包含氫或不包含氫的氣體中進行。

此處，該熱處理溫度可為400°C至800°C。較佳地，該熱處理溫度可為450°C至700°C。更佳地，該熱處理溫度可為500°C至650°C。

同時，該熱處理步驟可包括至少兩個熱處理階段。例如，於第一溫度下對得自於上述混合物形成步驟(亦即所謂的材料之混合步驟)中的該混合物進行一第一熱處理，以及在第二溫度下對該混合物進行一第二熱處理。

此處，一些熱處理階段可進行於該混合物形成步驟執行期間，在該混合物形成步驟中，將材料進行混合。

例如，該熱處理步驟可包括三個熱處理階段：一第一熱處理階段、一第二熱處理階段、以及一第三熱處理(燒結)階段。此外，該第一熱處理階段可於400°C至600°C的溫度範圍下進行，且該第二及第三熱處理階段可於600°C至800°C的溫度範圍下進行。該第一熱處理階段可於該混合物形成步驟期間進行，以及該第二及第三熱處理階段可於該混合物形成步驟之後依序進行。

依據本發明之熱電轉換裝置可包括上述化合物半導體。換句話說，該依據本發明之化合物半導體可用來作為該熱電轉換裝置的一熱電轉換材料。尤其是，依據本發明之化合物半導體具有大ZT值，其為該熱電轉換材料的一效能指標。此外，由於低導熱性、高塞貝克係數(Seebeck coefficient)、以及高導電性，該化合物半導體具有良好的熱電轉換效能。因此，依據本發明之化合物半導體可用來替換習知的熱電轉換材料，或除了習知的化合物半導體以外，用於一熱電轉換裝置之中。

此外，依據本發明之太陽能電池可包括上述化合物半導體。換句話說，依據本發明之化合物半導體可用於一太陽能電池，尤其是作為一太陽能電池的光吸收層。

上述太陽能電池之結構，可製造成自太陽輻射入射的一側依序層疊：一前表面透明電極、一緩衝層、一光吸收層、一後表面電極、以及一基板。位於最底部的基板可由玻璃所構成，且可藉由沉積像是Mo等的金屬來形成在整個表面上的該後表面電極。

接下來，可藉由電子束沉積法、溶膠凝膠法、或脈衝雷射沉積法(Pulsed Laser Deposition, PLD)層疊本發明之化合物半導體於該後表面電極上，以形成該光吸收層。在該光吸收層上，可存在一緩衝層，其係用來緩衝在作為該前表面透明電極之ZnO層以及該光吸收層之間的晶格常數與能帶間隙上的差異。藉由化學浴沉積(Chemical Bath Deposition, CDB)、或諸如此類等，來沉積如CdS材料，可

形成該緩衝層。接著，藉由濺鍍、或諸如此類等的方法可於該緩衝層上形成如一ZnO薄膜或一ZnO及ITO疊層之該前表面透明電極。

上述依據本發明之太陽能電池可以各種不同的方式進行修飾。例如，可製造一串接太陽能電池，其中將使用依據本發明之化合物半導體作為光吸收層之一太陽能電池進行層疊。此外，該如上述經層疊之太陽能電池利用使用矽或其他已知的化合物半導體之太陽能電池。

此外，可改變依據本發明之化合物半導體的能帶間隙，並且將使用具有不同能帶間隙的化合物半導體以作為光吸收層之複數個太陽能電池進行層疊。藉由改變該化合物的組成分(尤其是Te)之組成比例，可調整依據本發明之化合物半導體的能帶間隙。

此外，依據本發明之化合物半導體亦可適用於選擇性通過IR的IR視窗或IR感測器。

### 實施例

下文中，將詳述有關各實施例之製造和使用方式係如下。然而，值得注意的是，本發明所提供之各種可應用的發明概念係依具體內文的各種變化據以實施，且在此所討論的具體實施例僅是用來顯示具體使用和製造本發明的方法，不用以限制本發明的範圍。

### 實施例1

準備In、Co以及Sb作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 的組成物。將上述混合物於 $\text{H}_2$  (1.94%)及 $\text{N}_2$ 氣環境中以 $500^\circ\text{C}$ 加熱15小時。升溫至 $500^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘。

接著，將Te加入 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 作為一反應物以製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Te}_1$ 混合物。於填充有Ar的乙烯容器中製備該混合物。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於 $650^\circ\text{C}$ 下加熱36小時。升溫至 $650^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘，製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Te}_1$ 粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為4 mm且長為15 mm的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為10 mm且厚度為1 mm的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓(Cold Isostatic Pressing, CIP)對其施加一200 MPa的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結12小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該實施例1測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算ZT值。該實施例1計算所得之結果如圖2所示。

## 實施例2

準備In、Co、以及Sb作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}$ 及 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 的組成物。將上述混合物於 $\text{H}_2$  (1.94%)及 $\text{N}_2$ 氣環境中以 $500^\circ\text{C}$ 加熱15小時。升溫至 $500^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘。

接著，將Te加入 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}$ 作為一反應物以製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}\text{Te}_2$ 混合物。此外，此混合物適合與 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 混合以製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10.75}\text{Te}_{1.25}$ 混合物。該混合物係於填充有Ar的乙烯容器中製備。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於 $650^\circ\text{C}$ 下加熱36小時。升溫至 $650^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘，以及得到 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10.75}\text{Te}_{1.25}$ 粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為4 mm且長為15 mm的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為10 mm且厚度為1 mm的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓(Cold Isostatic Pressing, CIP)對其施加一200 MPa的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結12小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該實施例2測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算ZT值。該實施例2計算所得之結果如圖2所示。

### 實施例3

準備In、Co、以及Sb作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}$ 及 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 的組成物。將上述混合物於 $\text{H}_2$  (1.94%)及 $\text{N}_2$ 氣環境中以 $500^\circ\text{C}$ 加熱15小時。升溫至 $500^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘。

接著，將Te加入 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}$ 作為一反應物以製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}\text{Te}_2$ 混合物。此外，此混合物適合與 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 進行混合以製備 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10.5}\text{Te}_{1.5}$ 混合物。該混合於係於填充有Ar的乙烯容器中製備。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於 $650^\circ\text{C}$ 下加熱36小時。升溫至 $650^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘，製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10.5}\text{Te}_{1.5}$ 粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為4 mm且長為15 mm的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為10 mm且厚度為1 mm的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓(Cold Isostatic Pressing, CIP)對其施加一200 MPa的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結12小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該實施例3測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝

克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算ZT值。該實施例3計算所得之結果如圖2所示。

#### 實施例4

準備In、Co、以及Sb作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}$ 的組成物。將上述混合物於 $\text{H}_2$  (1.94%)及 $\text{N}_2$ 氣環境中以 $500^\circ\text{C}$ 加熱15小時。升溫至 $500^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘。

接著，將Te加入 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}$ 作為一反應物以製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}\text{Te}_2$ 混合物。該混合物係於填充有Ar的乙烯容器中製備。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於 $650^\circ\text{C}$ 下加熱36小時。升溫至 $650^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘，以及得到 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}\text{Te}_2$ 粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為4 mm且長為15 mm的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為10 mm且厚度為1 mm的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓(Cold Isostatic Pressing, CIP)對其施加一200 MPa的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結12小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該實施例4測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝

克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算ZT值。該實施例4計算所得之結果如圖2所示。

### 比較例1

準備In、Co、以及Sb作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的組成物。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於 $650^\circ\text{C}$ 下加熱36小時。升溫至 $650^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘，以及得到 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為4 mm且長為15 mm的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為10 mm且厚度為1 mm的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓(Cold Isostatic Pressing, CIP)對其施加一200 MPa的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結12小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該比較例1測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算ZT值。該比較例1計算所得之結果如圖2所示。

### 比較例2

準備In、Co、以及Sb作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 及 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 的組成物。將上述混合物於 $\text{H}_2$  (1.94%)及 $\text{N}_2$ 氣環境中以 $500^\circ\text{C}$ 加熱15小時。升溫至 $500^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘。

接著，將Te加入 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 作為一反應物以製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Te}_1$ 混合物。此外，此混合物適合與 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 進行混合以製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.75}\text{Te}_{0.25}$ 混合物。該混合物係於填充有Ar的乙烯容器中。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於 $650^\circ\text{C}$ 下加熱36小時。升溫至 $650^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘，製得 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.75}\text{Te}_{0.25}$ 粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為4 mm且長為15 mm的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為10 mm且厚度為1 mm的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓(Cold Isostatic Pressing, CIP)對其施加一200 MPa的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結12小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該比較例2測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算ZT值。該比較例2計算所得之結果如圖2所示。

### 比較例3

準備In、Co、以及Sb作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 及 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 的組成物。將上述混合物於 $\text{H}_2$  (1.94%)及 $\text{N}_2$ 氣環境中以 $500^\circ\text{C}$ 加熱15小時。升溫至 $500^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘。

接著，將Te加入 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 作為一反應物以製成 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Te}_1$ 混合物。此外，此混合物適合與 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 進行混合以製備 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 混合物。該化合物係於填充有Ar的乙烯容器中製備。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於 $650^\circ\text{C}$ 下加熱36小時。升溫至 $650^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘，以及得到 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為4 mm且長為15 mm的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為10 mm且厚度為1 mm的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓(Cold Isostatic Pressing, CIP)對其施加一200 MPa的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結12小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該比較例3測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝

克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算ZT值。該比較例3計算所得之結果如圖2所示。

#### 比較例4

準備In、Co、以及Sb作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 及 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 的組成物。將上述混合物於 $\text{H}_2$  (1.94%)及 $\text{N}_2$ 氣環境中以 $500^\circ\text{C}$ 加熱15小時。升溫至 $500^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘。

接著，將Te加入 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}$ 作為一反應物以製成 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Te}_1$ 混合物。此外，此混合物適合與 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 進行混合以製備 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.25}\text{Te}_{0.75}$ 混合物。於填充有Ar的乙烯容器中製備該混合物。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於 $650^\circ\text{C}$ 下加熱36小時。升溫至 $650^\circ\text{C}$ 所費時間為1小時又30分鐘，以及得到 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.25}\text{Te}_{0.75}$ 粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為4 mm且長為15 mm的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為10 mm且厚度為1 mm的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓(Cold Isostatic Pressing, CIP)對其施加一200 MPa的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結12小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc)以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該比較例4測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用 ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc) 以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝克係數 (Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算 ZT 值。該比較例 4 計算所得之結果如圖 2 所示。

### 比較例 5

準備 In、Co、以及 Sb 作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_9$  及  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}$  的組成物。將上述混合物於  $\text{H}_2$  (1.94%) 及  $\text{N}_2$  氣體環境中以  $500^\circ\text{C}$  加熱 15 小時。升溫至  $500^\circ\text{C}$  所費時間為 1 小時又 30 分鐘。

接著，將 Te 加入  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_9$  作為一反應物以製成  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_9\text{Te}_3$  混合物。此外，此混合物適合與  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{10}$  進行混合以製備  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{9.5}\text{Te}_{2.5}$  混合物。於填充有 Ar 的乙烯容器中製備該混合物。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於  $650^\circ\text{C}$  下加熱 36 小時。升溫至  $650^\circ\text{C}$  所費時間為 1 小時又 30 分鐘，以及得到  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{9.5}\text{Te}_{2.5}$  粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為 4 mm 且長為 15 mm 的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為 10 mm 且厚度為 1 mm 的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓 (Cold Isostatic Pressing, CIP) 對其施加一 200 MPa 的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結 12 小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用 TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc) 以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該比較例5測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用 ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc) 以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算 ZT 值。該比較例5計算所得之結果如圖2所示。

### 比較例6

準備 In、Co、以及 Sb 作為反應物，並且使用研鉢進行混合以製成一顆粒形式之混合物，其具有  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_9$  的組成物。將上述混合物於  $\text{H}_2$  (1.94%) 及  $\text{N}_2$  氣環境中以  $500^\circ\text{C}$  加熱 15 小時。升溫至  $500^\circ\text{C}$  所費時間為 1 小時又 30 分鐘。

接著，將 Te 加入  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_9$  作為一反應物以製得  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_9\text{Te}_3$  混合物。該混合物係於填充有 Ar 的乙烯容器中製備。

將該如上述混合之材料放入石英管中，並且真空密封然後於  $650^\circ\text{C}$  下加熱 36 小時。升溫至  $650^\circ\text{C}$  所費時間為 1 小時又 30 分鐘，以及得到  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_9\text{Te}_3$  粉末。

一部分如上述所製備的組成材料形成一直徑為 4 mm 且長為 15 mm 的圓柱體，而另一部分則形成一直徑為 10 mm 且厚度為 1 mm 的圓盤狀體。在此之後，藉由冷均壓 (Cold Isostatic Pressing, CIP) 對其施加一 200 MPa 的壓力。接著，將該所得結果放入石英管中並且進行真空燒結 12 小時。

關於該經燒結之圓盤狀體，利用 TC-7000 (Ulvac-Rico, Inc) 以特定溫度區間來測量如上述所製備之材料的導熱性( $\kappa$ )。該比較例6測量所得之結果如圖1所示。

關於該經燒結之圓柱體，利用 ZEM-3 (Ulvac-Rico, Inc) 以特定溫度區間來測量上述所製備之材料的導電性及塞貝克係數(Seebeck coefficient)。此外，藉由利用各個量測值來計算 ZT 值。該比較例6計算所得之結果如圖2所示。

首先，參見圖1所示結果，可以發現依據本發明實施例1至4的化合物半導體相較於比較例1至6的化合物半導體，在全部的溫度量測區域上具有較低的導熱性。

此外，在實施例1至3中可發現，當  $z$  的範圍介於  $1.0 \leq z \leq 1.5$  時，導熱性明顯降低，尤其在  $z=1.5$  的實施例3中，導熱性顯著地降低的。

此外，若上述製備之各個材料的 ZT 值係參照圖2所示之結果來看，即可了解依據本發明實施例1至4的化合物半導體相較於比較例1至6的化合物半導體，在全部的溫度量測區域上具有較好的 ZT 值。

此外，在實施例1至3中，ZT 值明顯的改善，尤其在  $z=1.5$  的實施例3中，ZT 值非常高。

若同時一起考量上述結果，依據本發明實施例1至4的化合物半導體相較於比較例1至6的化合物半導體，在全部的溫度量測區域上具有較低的導熱性以及較好的 ZT 值。因此，依據本發明實施例的化合物半導體可視為具有良好的熱電轉換，因此可成為很實用的熱電轉換材料。

雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

#### 【圖式簡單說明】

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，詳細說明如下：

圖1係依據本發明之一實施例及比較例，顯示依據化合物半導體之溫度變化的導熱值之示意圖。

圖2係依據本發明之實施例及比較例，顯示依據化合物半導體之溫度變化的ZT值之示意圖。

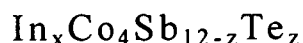
#### 【主要元件符號說明】

無。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種化合物半導體，由下列化學式1所表示：

[化學式1]



其中，在該化學式1中， $0 < x \leq 0.5$ 且 $0.9 < z \leq 1.75$ 。

2. 如申請專利範圍第1項所述之化合物半導體，其中，在該化學式1中， $0 < x \leq 0.4$ 。

3. 如申請專利範圍第1項所述之化合物半導體，其中，在該化學式1中， $0 < x \leq 0.25$ 。

4. 如申請專利範圍第1項所述之化合物半導體，其中，在該化學式1中， $1.0 \leq z \leq 1.5$ 。

5. 如申請專利範圍第1項所述之化合物半導體，其中，在該化學式1中， $z = 1.5$ 。

6. 一種化合物半導體的製備方法，包括：  
形成一混合物，其包含In、Co、Sb及Te；以及  
熱處理該混合物，以製備如申請專利範圍第1項所定義之化合物半導體。

7. 如申請專利範圍第6項所述之化合物半導體的製備方法，其中該熱處理步驟係於 $400^\circ\text{C}$ 至 $800^\circ\text{C}$ 的溫度下進行。

8. 如申請專利範圍第6項所述之化合物半導體的製備方法，其中該熱處理步驟包括至少兩個熱處理階段。

9. 一種熱電轉換裝置，其包括如申請專利範圍第1項至第5項之任何一項所定義之化合物半導體。

10. 一種太陽能電池，其包括如申請專利範圍第1項至第5項之任何一項所定義之化合物半導體。

八、圖式：

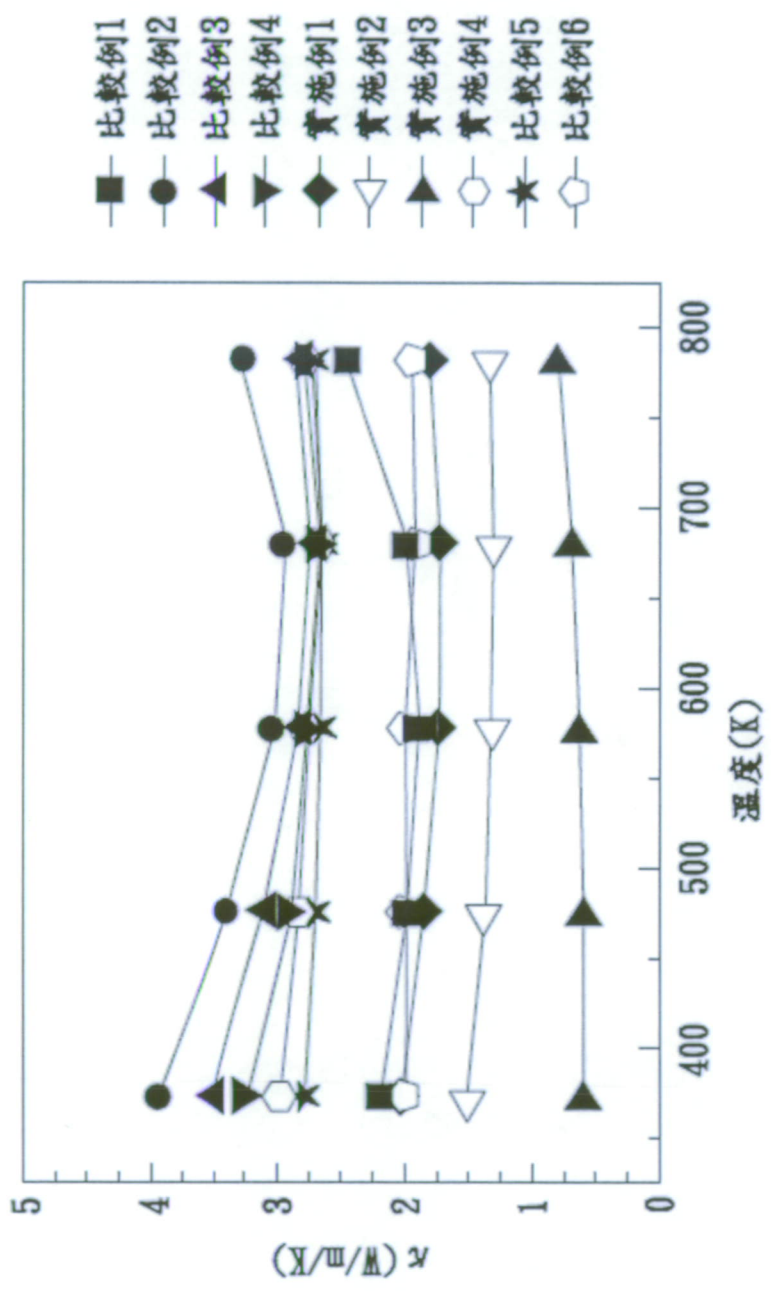


圖 1

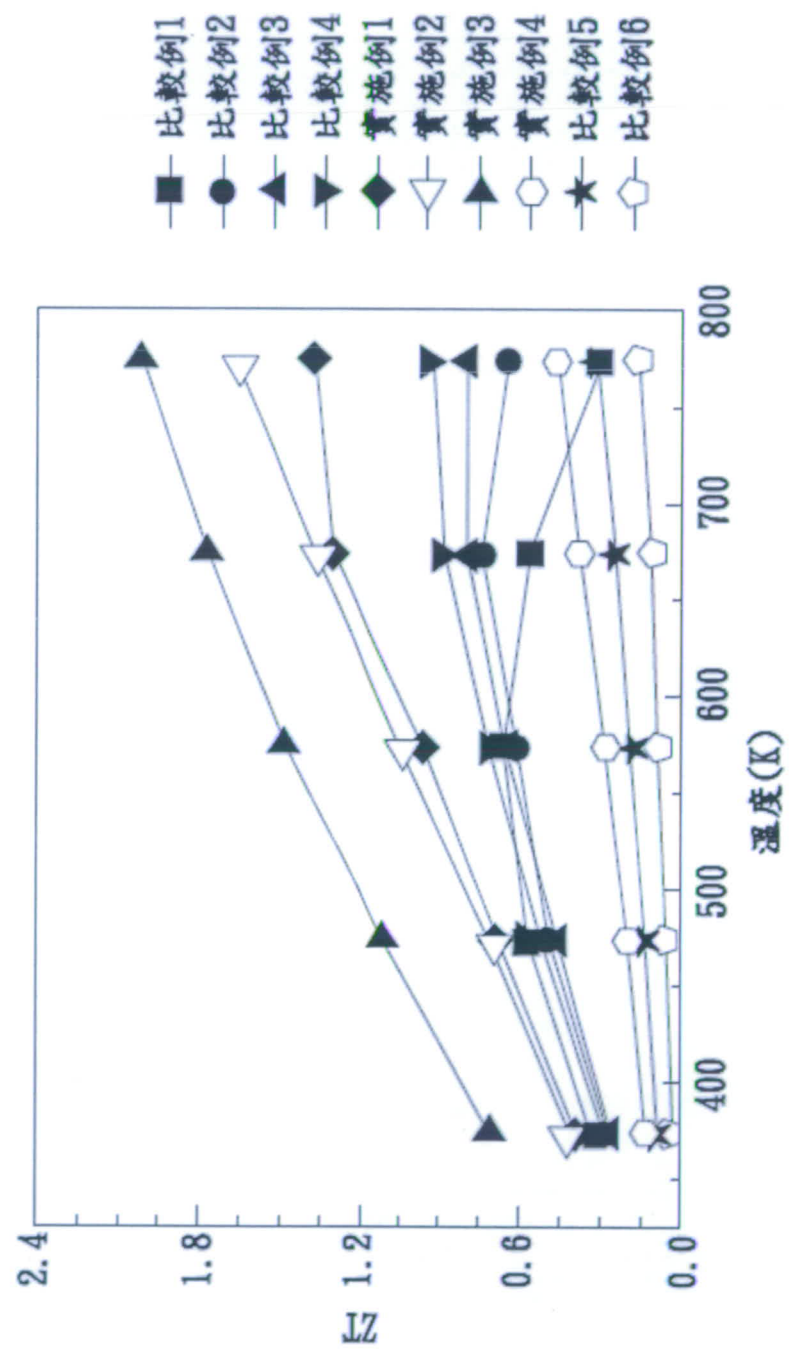


圖 2