

열전도도 저감 기반의 열전소재 성능 증대 전략 수립을 위한 수식적 이해

피지희¹ · 최명식^{2,†} · 이규형^{1,†}

¹연세대학교 신소재공학과

²경북대학교 에너지 신소재·화학공학부,

Formulaic Understanding to Make a Strategy of Thermal Conductivity Reduction for Enhancing the Performance of Thermoelectric Materials

Ji-Hee Pi¹, Myung Sik Choi^{2,†}, and Kyu Hyoung Lee^{1,†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seoul 03722, South Korea

²School of Energy Materials and Chemical Engineering, Kyungpook National University, 2559 Gyeongsang-daero, Sangju 37224, South Korea

(Received December 23, 2022; Revised December 29, 2022; Accepted December 30, 2022)

초 록: 고체상태에서 열에너지와 전기에너지를 직접적이고 가역적으로 변환할 수 있는 열전소재는 전기전도특성인 전기전도도 및 제벡계수와 열전도특성인 열전도도에 의해 그 성능이 결정된다. 하지만 전기전도도, 제벡계수, 열전도도는 소재의 조성, 결정구조 및 전자구조에 의해 결정되며, 서로 상관관계를 나타내기 때문에 성능 증대를 위한 효과적인 전략수립에 어려움이 있다. 본 논문에서는 열전소재의 성능과 관련한 수식에 대한 이해를 바탕으로 실험 결과와 연계하여 열전도도 저감 관점에서 효과적인 결함제어 기반 열전소재 성능 증대 전략을 수립할 수 있는 방법론을 제공하고자 한다.

Abstract: Thermoelectric materials can directly convert a temperature gradient to an electrical energy and vice-versa, and their performance is determined by the electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity. However, it is difficult to establish an effective strategy for enhancing performance since electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity are strongly dependent on the composition, crystal structure, and electronic structure of the material, and show a correlation with each other. Herein, based on the understanding of the formulas related to the performance of thermoelectric materials, we provide a methodology to establish feasible defect engineering strategies of thermal conductivity reduction for improving the performance of thermoelectric materials in connection with the experimental results.

Keywords: Thermoelectric, Formulaic understanding, Thermal conductivity, Defect engineering

1. 서 론

열전 (thermoelectric)은 고체상태의 소재를 통한 열에너지와 전기에너지의 직접적이고 가역적인 변환 현상으로 Fig. 1(a)에 나타낸 펠티에효과(Peltier effect, 전기적 에너지 인가로 열에너지의 이동 유도)에 의한 열전냉각과 Fig. 1(b)에 나타낸 제벡효과(Seebeck effect, 온도차를 형성하여 전자와 홀의 이동 유도)를 이용한 열전발전에 응용된다.¹⁾

하지만 현재 열전냉각 및 열전발전 시스템의 효율 한

계로 상용화에 대한 경제성 확보가 어려워 소형냉각, 고밀도냉각, 정밀온도제어, 특수용도 발전 등으로 그 응용에 한계가 있다. 열전기술의 응용확대는 시스템 효율 향상이 핵심이며, 이를 위해서는 열전소재(Fig. 1에 나타낸 *p*-type 및 *n*-type 전도특성 소재)의 성능을 증대하는 것이 필수적으로 요구된다. 열전소재의 성능은 다음 식(1)과 같이 정의되는 무차원성능지수(dimensionless figure of merit)인 zT 로 나타낸다.

$$zT = \sigma S^2 T / \kappa \quad (1)$$

[†]Corresponding author

E-mail: ms.choi@knu.ac.kr; khlee2018@yonsei.ac.kr

© 2022, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

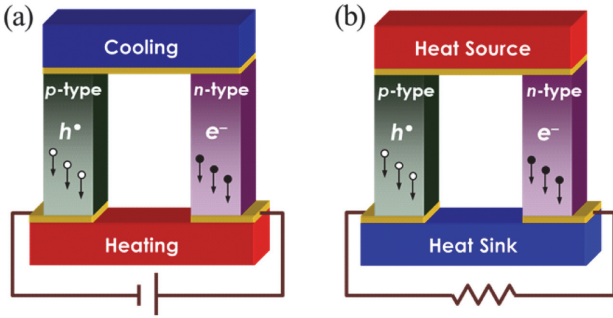


Fig. 1. Schematic illustrations of (a) Peltier effect and (b) Seebeck effect.

식(1)에서 σ , S , κ 는 각각 주어진 절대온도(T)에서 전기 전도도(electrical conductivity), 제벡계수(Seebeck coefficient) 및 열전도도(thermal conductivity)이며, 전기전도특성인 전기전도도와 제벡계수가 높을수록 열전도특성인 열전도도가 낮을수록 높은 zT 값을 나타낸다. 식(1)의 분자에 포함된 σS^2 는 열전소재의 전기전도특성을 나타내며 파워팩터(power factor)라 한다. 식(1)에 따르면 (1) 전기전도도 증가와 (2) 제벡계수 증대에 의한 파워팩터 향상 및 (3) 열전도도 저감을 열전소재의 zT 값 증대를 위한 주요 전략으로 활용할 수 있으나, Fig. 2에 나타난 바와 같이 전하밀도(carrier concentration)에 따른 높은 전기전도도와 높은 제벡계수의 상쇄관계(trade-off) 및 높은 전기전도도와 낮은 열전도도의 상쇄관계로 zT 증가를 위해서는 이 두 가지 상쇄관계를 극복할 수 있는 소재개발 전략이 요구된다.

본 논문에서는 임의로 설정한 열전소재의 전기전도도, 제벡계수, 열전도도의 온도의존성을 이용하여 zT 증대를 위한 열전도도 저감 전략 수립에 필요한 수식적 이해를 제공하고자 한다. 이는 열전소재를 연구를 시작하는 연구자들에게 필수적인 요소기술로 활용될 것이다.

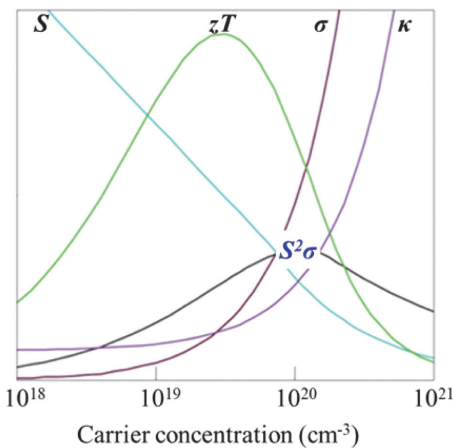


Fig. 2. Trade-off relationship among three thermoelectric transport parameters(σ , S , and κ) according to carrier concentration.

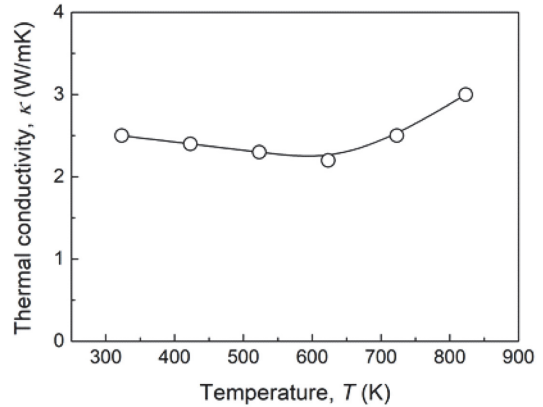


Fig. 3. Example data(set to arbitrary value) of temperature-dependent thermal conductivity.

2. 열전도도 저감에 의한 zT 증대 전략 수립을 위한 수식적 이해

Fig. 3에 임의로 설정한 열전소재의 열전도도 온도의존성을 나타내었다.

이는 실험적으로 열확산율, 열용량 및 밀도를 측정하여 산출할 수 있는 값으로 전자열전도도(electronic thermal conductivity, κ_{ele})와 격자열전도도(lattice thermal conductivity, κ_{lat})를 포함하며, 경우에 따라 소수 캐리어(minority carrier)에 의한 양극성 열전도도(bipolar thermal conductivity, κ_{bp})를 포함하여 다음 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\kappa = \kappa_{ele} + \kappa_{lat} + \kappa_{bp} \tag{2}$$

전자열전도도는 Wiedemann-Franz law에 따라 다음 식(3)에 의해 계산할 수 있다.

$$\kappa_{ele} = L\sigma T \tag{3}$$

식(3)에서 L 은 Lorenz number이며, 금속의 경우 $2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 의 값을 가진다. 하지만 반도체 특성의 열전소재의 경우에는 통상적으로 $1.0 - 2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 범위의 값을 나타내며 이는 Fig. 4(a)에 나타난 실험적으로 측정할 수 있는 제벡계수와 다음 식(4)를 이용하여 산출할 수 있다.²⁾

$$L = 1.5 + \exp[-|S|/116] \tag{4}$$

식(4)에서 L 의 단위는 $10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 이고, S 의 단위는 $\mu\text{V}/\text{K}$ 을 사용하면 된다. Fig. 4(b)에 이와 같은 과정으로 산출한 L 의 온도의존성을 나타내었다.

Fig. 5(a)에는 임의로 설정한 전기전도도의 온도의존성을 나타내었으며, Fig. 4(b)에 나타난 온도에 따른 L 값과

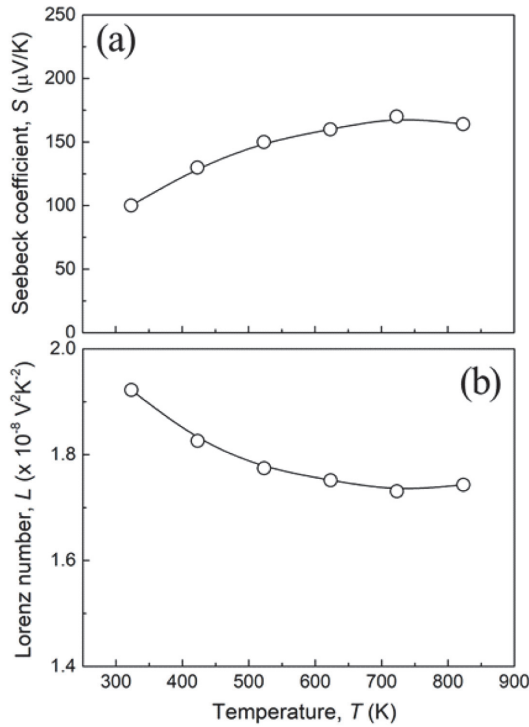


Fig. 4. (a) Example data(set to arbitrary value) of temperature-dependent Seebeck coefficient for thermoelectric materials. (b) Calculated temperature-dependent Lorenz number by using Eq. (4).

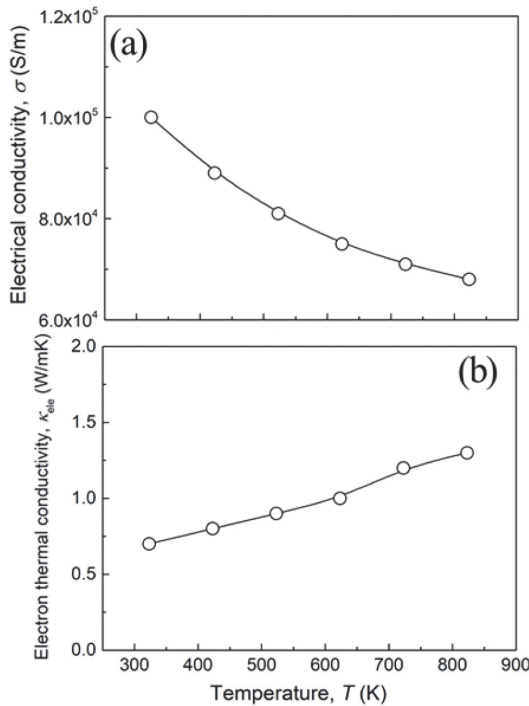


Fig. 5. (a) Example data(set to arbitrary value) of temperature-dependent electrical conductivity for thermoelectric materials. (b) Calculated temperature-dependent electronic thermal conductivity by using Eq. (3).

함께 식(3)에 대입하면 Fig. 5(b)에 나타난 것과 같은 전자열전도도의 온도 의존성을 구할 수 있다.

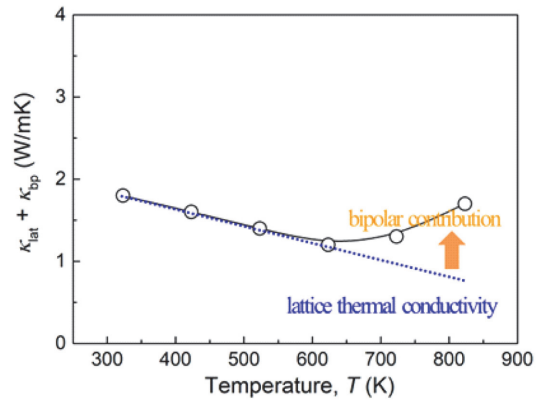


Fig. 6. Calculated temperature-dependent lattice and bipolar thermal conductivity.

식(1)에 나타난 zT 는 열전도도를 작게 하면 증가하기 때문에 전자열전도도를 감소함에 의해 zT 를 증가하는 것이 가능한 것으로 판단할 수 있으나, 전자열전도도의 감소는 식(3)에 나타난 바와 같이 전기전도도의 감소와 직접적으로 연계되기 때문에 전자열전도도 저감은 zT 증대를 위한 전략으로 활용할 수 없다. 따라서 zT 증대를 위한 열전도도 저감 전략 수립을 위해서는 격자열전도도와 양극성 열전도도 값을 산출하는 것이 필수적이다. Fig. 3에 나타난 열전도도 측정값에서 Fig. 5(b)에 나타난 전자열전도도 값을 빼면 Fig. 6에 나타난 바와 같이 격자열전도도와 양극성 열전도도의 합을 산출할 수 있다. 양극성 열전도도의 계산과 관련한 상세 과정은 최근 출판된 논문을 통해 확인할 수 있다.³⁾

대부분의 열전소재는 좁은 밴드갭 반도체 특성을 나타내기 때문에 Fig. 6에 나타난 바와 같이 양극성 열전도를 포함하며 온도 증가에 따라 그 기여가 증가하는 경향을 많이 나타낸다. 따라서 600 K 이하의 온도에서는 격자열전도도 저감을 600 K 이상의 온도에서는 격자열전도도 저감 및 양극성 열전도도 저감을 동시에 구현하는 것이 zT 증대에 효과적인 것을 알 수 있다.

3. 양극성 열전도도 및 격자열전도도 저감을 위한 소재 개발 전략

양극성 열전도는 소수 캐리어에 의한 열전달이기 때문에 이를 저감하기 위해서는 다수 캐리어(majority carrier)의 농도를 증가하는 방법이 있다. 하지만 Fig. 2에 나타난 바와 같이 zT 를 결정하는 전기전도도와 제벡계수가 캐리어 농도에 매우 민감하게 변화하기 때문에 적용에 한계가 있다. 최근 캐리어 농도를 최적의 범위로 유지하면서 양극성 열전도를 저감할 수 있는 이론적 해석 결과가 보고되었다.⁴⁾ Two-band model을 이용한 열전물성 분석으로 소수 캐리어의 weighted mobility에 대한 다수 캐리어의 weighted mobility의 비율인 weighted mobility ratio($A = (\mu_{w,ac,maj}) / (\mu_{w,ac,min})$)가 매우 중요한 인자임을 도출하였다.

Weighted mobility(μ_w)는 전자상태의 밀도에 의해 가중되는 전자의 이동도를 의미하며, 일반적으로 drift mobility(μ)에 $(m^*/m_e)^{3/2}$ 를 곱한 값으로 나타낸다. 여기서 m^* 는 전자상태밀도(density of states) 유효질량(effective mass)이고 m_e 는 전자의 질량이다. 나노그레인 구조 형성을 통한 열전도도 저감으로 Bi-Sb-Te계 소재의 zT 를 증대한 메커니즘을 weighted mobility ratio 관점에서 설명할 수 있다.⁵⁾ 이러한 결과는 열전소재의 입계제어가 양극성 열전도도를 저감할 수 있는 효과적인 전략이 될 수 있음을 의미한다. 아직 이론적으로 검증된 바 없으나 1차원 결함인 전위(dislocation), 2차원 결함인 계면(boundary) 및 3차원 결함인 개재물(inclusion) 형성 및 결함 크기, 밀도 등 특성제어가 양극성 열전도도와 관련이 있을 것으로 판단된다.

양극성 열전도와 비교하여 격자열전도는 열전달 메커니즘이 잘 규명되어 있기 때문에 격자열전도도 저감은 가장 많이 활용되고 있는 zT 증대 전략 중 하나이나, 실험적인 전략 수립을 위해서는 실험적으로 산출한 격자열전도도와 이론적인 격자열전도도 최소값 계산이 필요하다. 실험적으로 산출한 격자열전도도는 Fig. 6에 나타난 격자열전도도와 양극성 열전도도의 합으로부터 다음 식(5)를 이용하여 계산한 양극성 열전도도 값을 빼면 구할 수 있다.

$$\kappa_{bp} = (S_p^2 \sigma_p + S_n^2 \sigma_n - S_{total}^2 \sigma_{total})T \quad (5)$$

식(5)에서 p 와 n 은 홀에 의한 p 형 전도와 전자에 의한 n 형 전도를 의미하며, σ_{total} 은 $\sigma_p + \sigma_n$ 이고 S_{total} 은 $(\sigma_p S_p - \sigma_n S_n)/(\sigma_p + \sigma_n)$ 이다. 이론적인 격자열전도도 최소값은 다음 식(6)을 이용하여 계산할 수 있다.⁶⁾

$$\kappa_{lat} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau \quad (6)$$

식(6)에서 k_B , v , \hbar , θ_D , τ_{tot} 와 z 는 각각 Boltzmann constant, 평균 phonon group velocity, reduced Planck's constant, Debye temperature, total relaxation time 및 $\hbar\omega/k_B T$ (ω 는 phonon frequency)이다. 이러한 과정을 통하여 실험적으로 산출한 격자열전도도로부터 이론적인 격자열전도도 최소값을 빼면 격자열전도도 저감에 의해 증대할 수 있는 최대 zT 를 예상할 수 있다.

격자열전도도 저감에 의해 실험적으로 구현 가능한 최대 zT 구현 전략을 수립하기 위해서는 다음 식(7)에 나타난 phonon relaxation time(τ)에 대한 이해가 필요하다.

$$\tau_{tot}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_{PD}^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_B^{-1} + \tau_P^{-1} + \tau_S^{-1} + \tau_{BP}^{-1} \quad (7)$$

식(7)에서 N과 U는 각각 Normal 및 Umklapp process이고, PD는 0차원 점결함인 point defect,⁷⁾ D는 1차원 선결함인 dislocation,⁸⁾ B는 2차원 면결함인 boundary,⁹⁾ P는 3차원 벌크결함인 precipitate,¹⁰⁾ S는 다양한 결함구조와 연계되어 발생할 수 있는 strain, BP는 bipolaron을 의미한다.

0-D PD(point defect)

$$\tau_{PD}^{-1} = \frac{V\omega^4}{4\pi v^3} \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \frac{2}{9} \left\{ (G+6.4\gamma) \frac{1+r}{1-r} \right\}^2 \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2 \right] f(1-f) \alpha \omega^4$$

$$\tau_{PD}^{-1} = P f(1-f) \omega^4$$

1-D DC(dislocation core) & DS(dislocation strain)

$$\tau_{DC}^{-1} = N_D \frac{V^{4/3}}{l^2} \omega^3 \alpha \omega^3$$

$$\tau_{DS}^{-1} = 0.6 \times B_{D,eff}^2 N_D (\gamma + \gamma_1)^2 \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{24} \left(\frac{1-2r}{1-r} \right)^2 \left\{ 1 + \sqrt{2} \left(\frac{v_L}{v_T} \right)^2 \right\}^2 \right] \alpha \omega^4$$

2-D B(boundary)

$$\tau_B^{-1} = \frac{v}{\alpha_t d} \alpha \omega^0$$

3-D P(precipitate)

$$\tau_{NP}^{-1} = v \cdot c \cdot \rho, \quad (c = c_{geometrical} \text{ OR } c_{Rayleigh})$$

$$c_{geometrical} = 2\pi R_{NP}^2$$

$$c_{Rayleigh} = \pi R_{NP}^2 \left[\left(\frac{\Delta D}{D} \right)^2 + 12 \left(\frac{\Delta K}{K} \right)^2 \right] (\omega R_{NP}/v)^4$$

Fig. 7. Equations of phonon relaxation time related with defect structures.

따라서 특정 조성과 결정구조를 가지는 열전소재의 격자열전도도 저감을 위해서는 결함구조를 제어하는 것이 핵심임을 알 수 있다. 결함구조와 phonon relaxation time과의 상관관계를 수식으로 잘 확립되어 있기 때문에 격자열전도도 저감을 위한 개별 결함구조를 설계하는 것은 Fig. 7에 나타난 수식을 이용하여 용이하게 진행할 수 있다.

τ_{PD}^{-1} 식에서 V 는 atomic volume, γ 는 Grüneisen parameter, M 은 atomic mass, ΔM 은 원래 격자 원소와 점결함 형성 원소 간 mass difference, G 는 $(\Delta K/K)(R/\Delta R)$ (ΔK 와 ΔR 은 bulk modulus 및 local bond length의 차이), a 는 격자상수, Δa 는 점결함 형성에 따른 격자상수 변화, r 은 Poisson's ratio, f 는 점결함 형성 비율이다.⁷⁾ 따라서 점결함 형성에 의해 격자열전도도를 저감하기 위해서는 원래 격자의 원소와 중량 차이가 크고 격자상수 변화를 유발할 수 있는 첨가원소를 다량 도입하는 것이 효과적이다.

τ_D^{-1} 관련 수식에서 $B_{D,eff}$ 는 effective Burgers vector의 크기, N_D 는 전위 밀도, γ_1 은 Grüneisen parameter의 변화, v_L 과 v_T 는 longitudinal 및 transverse phonon velocity이다.¹¹⁻¹²⁾ 따라서 선결함 형성에 의해 격자열전도도를 저감하기 위해서는 전위밀도를 증가하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

τ_B^{-1} 관련 수식에서 α_t 는 grain boundary transmission coefficient, d 는 grain size이다.⁵⁾ 따라서 면결함 형성에 의해 격자열전도도를 저감하기 위해서는 grain size를 감소하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

τ_{NP}^{-1} 관련 수식에서 NP는 nano 크기의 precipitate, ρ 는 NP의 분율, R_{NP} 는 NP의 반경, $c_{geometrical}$ 및 $c_{Rayleigh}$ 는 geometrical과 Rayleigh 산란에 대한 cross-section limit, ΔD 는 기지 소재와 NP의 밀도 차이, D 는 기지 소재의 밀도이다.³⁾ 따라서 벌크결함 형성에 의해 격자열전도도를 저감하기 열전소재의 밀도와 차이가 크고 크기가 작은 precipitate를 다량 도입하는 것이 효과적이다.

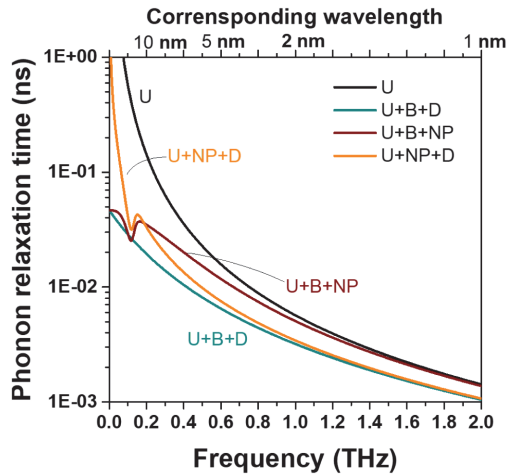


Fig. 8. Estimated phonon relaxation time of thermoelectric materials with complex defect structures. Data are taken from Ref. [13].

이와 같이 개별 결함구조에 대해서는 격자열전도도 저감 전략 수립이 가능하나, 실질적인 효과 구현을 위해서는 몇 가지 사항을 필수적으로 고려해야만 한다. 우선 열전소재의 carrier mean free path(CMFP)와 phonon mean free path(PMFP)에 대한 정보가 중요하다. 결함구조는 phonon 뿐 아니라 carrier의 산란을 유발할 수 있기 때문에 결함구조 설계 시 carrier 산란을 최소화함과 동시에 phonon 산란을 극대화할 수 있는 전략을 수립해야 한다. 예를 들어 CMFP가 100 nm이고, PMFP가 1 nm인 경우에는 특성 크기가 1 nm 수준인 점결함 및 선결함 형성으로 전기전도도를 유지하면서 격자열전도도를 저감하는 방법을 사용하는 것이 효과적이다.

또한 격자열전도도 최소화를 위해서는 여러 종류의 결함구조 형성이 필요한데, 이 경우 개별 결함 간 격자열전도도 저감 상쇄효과를 반드시 고려해야 한다. 개별 결함구조에 의한 격자열전도도 저감 효과의 단순 조합은 상쇄효과를 반영할 수 없으므로 Fig. 8에 나타난 바와 같이 복합결함 구조에 의한 phonon relaxation time 계산이 필요하다.¹³⁾

실험적으로 도입할 수 있는 결함구조의 특성을 반영하여 Fig. 8의 phonon relaxation time을 산출하면 실험적으로 구현 가능한 최소 격자열전도도를 계산할 수 있고 이로부터 실험적으로 얻을 수 있는 최대 zT 를 도출할 수 있다. 본 연구는 임의로 설정한 열전소재의 물성을 이용하여 열전도도 저감에 의해 효과적으로 zT 를 향상할 수 있는 수식적 이해를 제공하여 Bi-Te계, Pb-Te계, skutterudite계, hlf-Heusler계, silicide 등 다양한 열전소재에 적용 가능한 소재 설계 지침을 제공할 수 있다.

3. 결 론

격자열전도도와 양극성 열전도도의 저감은 열전소재의

성능 증대를 위한 중요한 전략으로 인식되고 있다. 본 연구에서는 열전도도 저감 기반의 열전성능 증대 전략 수립을 위해 필요한 기본적인 수식을 정리하였으며, 실험 결과를 이용하여 다양한 열전물성을 산출할 수 있는 방법론을 제공하였다. 이러한 이론적 고찰에 two band model을 접목하여 양극성 열전도를 이해하고 이를 효과적으로 제어하기 위한 weighted mobility ratio의 중요성을 고찰하였다. 또한 열전소재의 실질적인 향상을 가능하게 하는 복합 결함구조 설계에 필요한 요소들을 제안하였다. 본 논문은 열전소재 연구를 시작하는 연구자들이 소재 개발 전략을 수립하는데 필요한 기초 정보를 제공할 것으로 기대된다.

감사의 글

This work was supported by Korea Institute for Advancement of Technology(KIAT) grant funded by the Korea Government(MOTIE) (P0002019, Human Resource Development Program for Industrial Innovation). This research was also supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (NRF-2019R1A6A1A11055660).

References

1. Goldsmid, H. Julian, "Introduction to thermoelectricity", Vol. 121, p 46, Springer-Verlag, Berlin Germany (2010).
2. H.-S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G. J. Snyder, "Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement", *APL Mater.*, 3, 041506 (2015).
3. K. H. Lee, H.-S. Kim, W. H. Shin, S. Y. Kim, J.-H. Lim, S. W. Kim, S.-i. Kim, "Nanoparticles in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$: A prerequisite defect structure to scatter the mid-wavelength phonons between Rayleigh and geometry scatterings", *Acta Mater.*, 185, 271-278 (2020).
4. M. Kim, S.-i. Kim, S. W. Kim, H.-S. Kim, K. H. Lee, "Weighted Mobility Ratio Engineering for High-Performance Bi-Te-Based Thermoelectric Materials via Suppression of Minority Carrier Transport", *Adv. Mater.*, 33, 2005931 (2021).
5. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, "High-Thermoelectric Performance of Nano structured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys", *Science*, 320, 634 (2008).
6. J. Callaway, "Model for lattice thermal conductivity at low temperatures", *Phys. Rev.*, 113, 1046 (1959).
7. K. Kim, G. Kim, H. Lee, K. H. Lee, W. Lee, "Band engineering and tuning thermoelectric transport properties of p-type $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ by Pb doping for low-temperature power generation", *Scr. Mater.*, 145, 41 (2018).
8. S.-i. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder, S. W. Kim, "Dense dislocation arrays embedded in

- grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics” *Science*, 348, 109 (2015).
9. Y. Liu, Y. Zhang, S. Ortega, M. Ibáñez, K. H. Lim, A. Grau-Carbonell, S. Martí-Sánchez, K. M. Ng, J. Arbiol, M. V. Kovalenko, D. Cadavid, A. Cabot, “Crystallographically textured nanomaterials produced from the liquid phase sintering of $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ nanocrystal building blocks”, *Nano Lett.*, 18, 2557 (2018).
 10. G. Yang, R. Niu, L. Sang, X. Liao, D. R. G. Mitchell, N. Ye, J. Pei, J. F. Li, X. Wang, “Ultra-High Thermoelectric Performance in Bulk BiSbTe /Amorphous Boron Composites with Nano-Defect Architectures”, *Adv. Energy Mater.*, 10, 2000757 (2020).
 11. H.-S. Kim, K. H. Lee, J. Yoo, J. Youn, J. W. Roh, S.-i. Kim, S. W. Kim, “Effect of substitutional Pb doping on bipolar and lattice thermal conductivity in p-type $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ ”, *Materials* 10, 763 (2017).
 12. H.-S. Kim, S.-i. Kim, K. H. Lee, S. W. Kim, G. J. Snyder, “Phonon scattering by dislocations at grain boundaries in polycrystalline $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ”, *Phys. Stat. Sol. B*, 254, 1600103 (2017).
 13. K. H. Lee, Y.-M. Kim, C. O. Park, W. H. Shin, S. W. Kim, H.-S. Kim, S.-i. Kim, “Cumulative defect structures for experimentally attainable low thermal conductivity in thermoelectric $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ alloys”, *Mater. Today Energy*, 21, 100795 (2021).