

In, Cr 동시 도핑에 따른 BiSbTe₃ 소재의 열전성능지수 증대

이창우* · 김준수* · 허민수 · 김상일[†] · 김현식[†]

서울시립대학교 신소재공학과

Thermoelectric Properties of In and Cr Co-Doped BiSbTe₃

Changwoo Lee*, Junsu Kim*, Minsu Heo, Sang-il Kim[†], and Hyun-Sik Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Republic of Korea

(Received August 29, 2024 : Revised August 29, 2024 : Accepted September 19, 2024)

Abstract We conducted a study on excessive doping of the Cr and In elements in Bi-Sb-Te materials satisfying the Hume-Rothery rule, and investigated the resulting electrical and thermal properties. From X-ray diffraction (XRD) results, we confirmed the formation of a single phase even with excessive doping. Through analysis of electrical properties, we observed the highest enhancement in electrical characteristics at $y = 0.2$, suggesting that the appropriate ratio of Bi-Sb significantly influences this enhancement. Using the Callaway-von Baeyer (CvB) model to assess scattering due to point defects, we calculated the experimental point defect scattering factor ($I_{CvB,exp}^*$), which was notably high due to the substantial differences in volume and atomic weight between the substituted (Cr, In) and original (Bi, Sb) elements. Additionally, we conducted a single parabolic band (SPB) modeling analysis of materials with compositions $y = 0.1$ and 0.2 , where, despite a decrease in density-of-states effective mass (m_d^*) during the enhancement process from $y = 0.1$ to 0.2 , a sharp increase in non-degenerate mobility (μ_0) led to an 88 % increase in weighted mobility (μ_w). Furthermore, analyzing zT with respect to n_H revealed a 51 % increase in zT at a composition of $y = 0.2$. This study confirmed a significant reduction in lattice thermal conductivity with the co-doping strategy, and with further compositional studies to improve electrical properties, we anticipate achieving high zT .

Key words thermoelectric, single parabolic band model, Callaway-von Baeyer model, lattice thermal conductivity, BiSbTe₃.

1. 서 론

열전현상은 열 에너지를 전기 에너지로 직접 변환할 수 있어 폐열을 이용한 발전 등의 응용에서 친환경 에너지 기술로 각광받고 있다.¹⁾ 열전발전에 사용되는 열전소재의 효율은 소자 내 사용된 소재의 열전성능과 밀접하게 관련되어 있으므로, 효율 증대를 위해서는 다양한 열전소재의 열전성능을 향상시키는 것이 필수적이다. 소재의 열전성능은 무차원 성능 지수인 zT 로 표현되고, $zT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_l)$ 수식 내 S 는 제백계수, σ 는 전기전도도, T 는 절대 온도, κ_e 는 전체 열전도도 중 전하의 기여분, 그리고 κ_l 는 격자열

전도도를 나타낸다.²⁾ 열전소재의 열전성능을 향상시키기 위한 zT 증대 전략은 주로 $S^2 \sigma$ 로 표현되는 파워팩터(PF)를 증가시키는 전략과 열전도도(κ)의 감소를 목표로 하는 두 가지 경로로 구분되는데, 파워팩터를 높이기 위해서 σ 와 S 사이의 상충 관계를 해결할 수 있는 밴드 중첩(band convergence) 등의 밴드 제어(band engineering) 기술을 활용하는 방법이 제시된 바 있다.³⁻⁵⁾ 한편, κ 를 줄이는 전략 역시 활발히 연구되고 있는데, 구체적으로 κ 는 전하에 의한 열전도도 기여분(κ_e)과 격자 진동에 의한 열전도도 기여분(κ_l)으로 구분되며, κ_e 는 Wiedemann-Franz 법칙에 따라 σ 와 비례하여 증가하기 때문에, zT 증가를 위해 직접적으로 영향

[†]Corresponding author

E-Mail : sang1.kim@uos.ac.kr (S.-i. Kim, Univ. Seoul)

hyunsik.kim@uos.ac.kr (H.-S. Kim, Univ. Seoul)

*These two authors are equally contributed as first authors.

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

을 주지 않는 κ_T 을 줄이는 전략이 중요하다.⁶⁾ 이에 따라 소재 내에 점 결함, 전위, 입계, 나노입자와 같은 결함구조를 도입함으로써 κ_T 을 감소시킬 수 있고, 이는 곧 zT 의 증대로 이어진다.⁷⁻⁹⁾ 격자 내 이중 원소에 의한 격자 뒤틀림(lattice distortion) 역시 κ_T 을 감소시켜 재료의 열전성능 개선에 도움을 준다. Bi₂Te₃ 계열은 비교적 저온(300~400 K)에서 높은 zT 를 기록하는 열전재료이고,^{10,11)} 400 °C 미만의 산업 폐열이 전체의 70 %를 차지하고 있기에 잠재력이 높은 열전재료이다.¹²⁾ Bi-Sb-Te계의 Cr과 In을 도핑한 열전소재의 전기전도도와 열전도도, 제베크수를 측정하였고, 제베크수로부터 계산된 로렌츠 상수와, 전기전도도, 열전도도로부터 격자열전도도를 산출하였다. 또한, 격자열전도도의 정량적인 분석을 위해 Callaway-von Baeyer (CvB) 모델을 이용한 분석을 수행했다.¹³⁾ CvB 모델을 이용하여 κ_T 의 감소량을 나타낼 수 있는, 점 결함 산란 인자(Γ)를 계산하였다. zT 가 높게 계산된 조성에 대해서 single parabolic band (SPB) 모델링을 진행하였다. SPB 모델링은 전하 농도에 따라 변하지 않고 소재 고유의 특성을 반영하여 물질의 특성을 더 명확하게 판단할 수 있다. SPB 모델링을 이용해서 300 K에서 상태밀도 유효질량(m_d^*), 비축퇴 이동도(μ_0), 가중 이동도(μ_w), B -factor 등을 계산하였다.^{14,15)} 또한, 더 높은 zT 를 얻을 수 있는 전하 농도를 제시하였다.

2. 실험 방법

전통적인 용융-응고 공정을 통해 BiSbTe₃, BiSb_{1-2x}In_xCr_yTe₃ ($x = 0.1, 0.2$), Bi_{1-2y}SbIn_yCr_yTe₃ ($y = 0.1, 0.2$) 잉곳을 합성하였다. Shot 형태의 Bi (99.999 %, 5N Plus), Sb, Te (99.999 %, KRTLlab), In (99.99 %, KRTLlab)과 powder 형태의 Cr (99.99 %, Alfa Aesar)을 조성비에 맞게 칭량해 직경 15 mm의 석영관에 넣고 진공($\sim 10^{-4}$ Torr) 봉합하였다. 이를 800 °C에서 16시간 동안 용융 후 상온까지 자연 냉각하여 잉곳 형태의 원재료를 제조하였다. 얻어진 잉곳을 고에너지 불밀(SPEX 8000D, SPEX SamplePrep)을 이용해 분말로 분쇄하였다. 분말을 300 °C에서 65 MPa의 압력 하에 5분 간 진공 상태에서($\sim 10^{-5}$ Torr) 가압소결(spark plasma sintering, SPS-1030, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd.)하여 직경 12.5 mm, 높이 10 mm의 원기둥 모양의 소결체를 제조하였다. X선 회절(X-ray diffraction, XRD; D8 Discover, Bruker) 분석을 통해 상형성 거동 및 이차상 존재 여부를 확인한 이후 특성 회절각도로부터 격자상수를 계산하였다. 가공된 소결체(3 mm × 3 mm × 10 mm)에 대한 열전특성을 분석하기 위해 범용 측정장비(ZEM-3, Advanced-Rico)를 이용해 제베크수와 전기전도도를 측정하였다. 열전도도의

경우 각 샘플의 밀도, 비열, 열확산계수를 통해 계산하였는데(열전도도 = 밀도 × 비열 × 열확산계수), 밀도는 각 샘플의 질량과 부피를 측정해 산출하고, 비열은 BiSbTe₃의 비열을 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC 300, Netzsch)를 통해 측정해 적용하였다. 열확산계수는 레이저 플래시 분석 장비(laser flash analysis, LFA 467, Netzsch)를 이용하여 측정하였다(각 시편을 직경 12.5 mm, 두께 1 mm 혹은 8 mm × 8 mm × 1 mm의 규격으로 가공하여 측정). 샘플의 전기적 특성을 파악하기 위해서 홀 효과 측정 시스템(HMS-5500, Ecopia)을 이용해 각 샘플의 홀 비저항을 측정하였다. (8 mm × 8 mm × 0.5 mm의 규격으로 가공하여 측정). 측정된 열전특성으로부터 온도에 따른 격자 열전도도(κ_l)를 계산한 뒤 CvB 모델을 이용하여 분석하였다. 또한 300 K, $y = 0.1, 0.2$ 조성에 대하여 SPB 모델링을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 BiSbTe₃, Bi_{1-2x}SbIn_xCr_yTe₃ ($x = 0\sim 0.2$), BiSb_{1-2y}In_yCr_yTe₃ ($y = 0\sim 0.2$)의 XRD 측정결과를 나타낸다. 순수 BiSbTe₃의 XRD 패턴(JCPDs No. 01-072-1835)과 비교해 보았을 때, 모든 조성에 대해 In 및 Cr 첨가와 관련된 이차상이 존재하지 않았다. 상태도에 관한 문헌에서 In과 Cr은 모두 Te와 삼방정계에 속한 2:3 비율 이온 결합 합금을 형성하는 것으로 알려져 있고,^{16,17)} 흡-로더리 규칙 또한 만족한다. 본 실험에서 합성한 조성의 경우 용매 원자인 Bi, Sb의 원자반지름은 각각 145, 160 pm이고, 용질 원자인 In, Cr의 원자반지름은 140, 155 pm로, 모두 15 %보다 작은 차이를 보인다. 또한 전기음성도 역시 Bi, Sb, In, Cr이 각각 2.02, 2.05, 1.66, 1.78로 금속간 화합물을 만들 때에는 차이가 작다. 각 금속의 단일 물질로 존재할 때의 결정구조는 다르지만 전술했듯이 각 금속이 Te과 이루는 2:3 비율의 합금은 모두 삼방정계에 속한다. 이러한 다양한 이유로 In과 Cr이 Bi/Sb 자리에 치환 혹은 층간 삽입되어 성공적으로 단일상이 형성되었을 것이다.

Fig. 1(b)는 XRD 결과로부터 산출된 각 샘플의 a 축, c 축 격자상수를 나타낸다. 모든 조성에서 전반적으로 a 축보다는 c 축에서의 변화가 더 눈에 띄었다. a 축의 경우 BiSbTe₃에 비해 $y = 0.2$ 에서 최대 0.3 % 정도의 감소만 보였다. c 축의 경우 특히 Bi 자리에 In, Cr을 치환한 조성의 경우 치환한 양이 늘어남에 따라 비교적 크게 감소하였는데, 이는 Bi³⁺의 이온반경(117 pm)과 치환된 In³⁺ 및 Cr³⁺의 이온반경(각 94, 75.5 pm) 차이에서 기인한 것이다. BiSbTe₃에 비해 $y = 0.1, 0.2$ 에서 c 축의 격자상수가 각각 2.85 %, 4.55 %

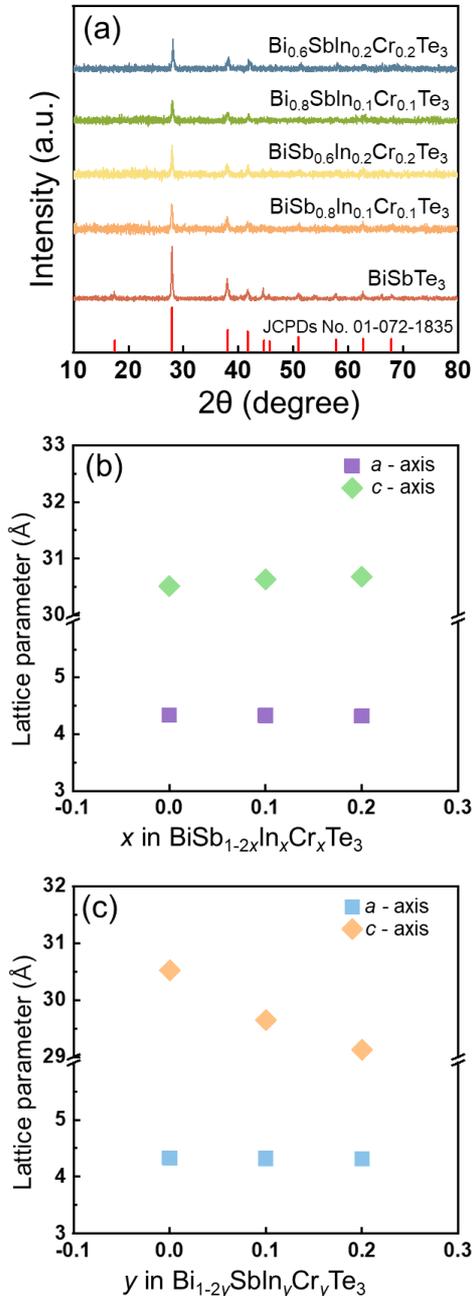


Fig. 1. (a) XRD patterns, (b) calculated lattice parameters a -axis, c -axis of $\text{BiSb}_{1-2x}\text{In}_x\text{Cr}_x\text{Te}_3$ ($x = 0\sim 0.2$) and (c) of $\text{Bi}_{1-2y}\text{SbIn}_y\text{Cr}_y\text{Te}_3$ ($y = 0\sim 0.2$) respectively.

감소한 것을 통해 이를 확인할 수 있었다. Sb 자리에 In, Cr 을 치환한 조성의 경우는 $x = 0.1, 0.2$ 조성에서 각각 a 축 방향으로는 0.07 %, 0.25 % 감소가, c 축 방향으로는 0.36 %, 0.45 % 증가가 있었는데, 두 방향 모두 Sb^{3+} 의 이온반경(90 pm)이 치환된 원소들과 Bi^{3+} 만큼의 차이가 없기 때문에 그만큼 유의미한 영향을 미치지 않은 것으로 보인다.

Fig. 2는 $\text{BiSb}_{1-2x}\text{In}_x\text{Cr}_x\text{Te}_3$ ($x = 0\sim 0.2$), $\text{Bi}_{1-2y}\text{SbIn}_y\text{Cr}_y\text{Te}_3$ ($y = 0\sim 0.2$)의 조성 변화에 따른 전기전도도, 제벡계수 그

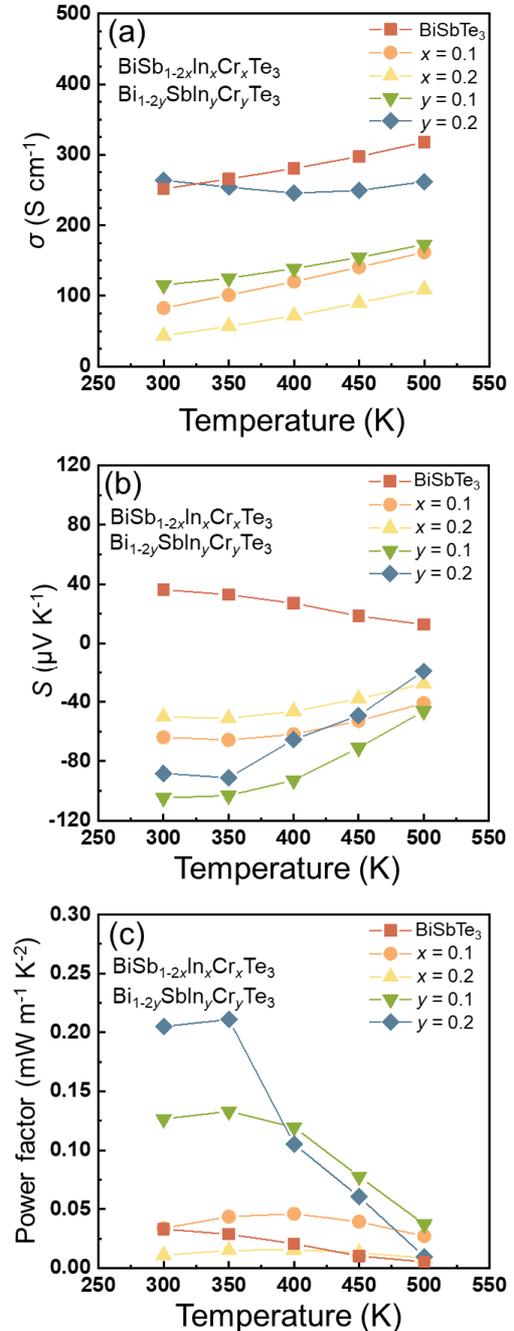


Fig. 2. (a) σ (b) S (c) Power factor of temperature at $\text{BiSb}_{1-2x}\text{In}_x\text{Cr}_x\text{Te}_3$ ($x = 0\sim 0.2$) and $\text{Bi}_{1-2y}\text{SbIn}_y\text{Cr}_y\text{Te}_3$ ($y = 0\sim 0.2$).

리고 파워팩터의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. 먼저 Sb 자리에 In과 Cr을 치환한 조성의 경우 300 K에서 $x = 0$ 부터 0.1, 0.2로 치환 원소 조성이 증가함에 따라 전기전도도가 251.7, 82.8, 43.5 S cm^{-1} 로 감소하였고, 반대로 Bi 자리에 치환한 경우에는 $y = 0$ 부터 0.1, 0.2로 치환 원소 조성이 증가함에 따라 전기전도도가 115.5, 263.9 S cm^{-1} 로 감소 후 증가하였다. 반대로 제벡계수의 경우 전기전도도와 제벡계수의 상쇄 관계에 의해 반대의 경향을 보였는데, $x = 0$

(혹은 $y = 0$) 조성에서는 양수의 제벡계수를 나타냈지만, 원소를 치환함에 따라 n -타입으로 변환되어 제벡계수의 절댓값이 증가하는 결과를 나타냈다. 전기전도도는 상온에서 최댓값을 보인 $y = 0.2$ 조성을 제외하면 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였고, 제벡계수는 모든 조성에서 전체적으로 온도가 증가함에 따라 절댓값이 감소하였다. 결론적으로 300 K 및 350 K 부근에서는 $y = 0.2$ 에서의 각각 2.05, 2.11 $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 가장 높은 파워팩터를 보였고, 온도가 증가함에 따라 크게 감소해 이후 온도 범위에서는 $y = 0.1$ 조성에서 가장 높은 파워팩터를 관찰할 수 있었다.

Fig. 3(a)는 측정된 전체 열전도도(κ_{tot})를 나타낸다. Fig. 3(b)는 전체 열전도도에서 전자와 정공에 의한 열전도도(κ_e)를 제외한 격자에 의한 기여분(κ_l)을 나타내었다. κ_e 은 Wiedemann-Franz law 식 (1)을 이용해서 계산하였다.

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (1)$$

이때 σ 는 전기전도도, T 는 절대 온도로 실험값을 이용하였다. L 은 로런츠 넘버로 식 (2)를 통해 계산하였다.

$$L = 1.5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \quad (2)$$

식 (2)를 이용하면 제벡계수로부터 로런츠 넘버를 근사적으로 계산할 수 있다.¹⁸⁾ Fig. 3(a)에 나타나 있는 κ_{tot} 의 경우 Sb 자리에 In 및 Cr을 치환한 조성들의 경우 $x = 0$ 부터 $x = 0.1, 0.2$ 로 증가함에 따라 300 K에서 각각 1.21, 0.78, 0.69 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 로 $x = 0$ 에 비해 각각 35.5 %, 43.0 % 감소했다. 특히 500 K에서는 1.43 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ($x = 0$)에서 0.69 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ($x = 0.2$)로 51.7 %의 가장 큰 감소폭을 보였다. 이는 앞서 격자상수의 변화를 통해 살펴본 격자의 뒤틀림에 대한 영향이 크고, 작아진 전기전도도로 인한 운반자의 열전도도 기여 감소 역시 다른 조성에 비해 큰 것으로 보인다. Bi 자리에 원소들을 치환한 경우에는 $y = 0$ 부터 0.1, 0.2로 증가함에 따라 300 K에서 각각 1.21, 0.93, 0.87 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 로 Sb 자리를 치환한 경우보다는 비교적 적게 감소했는데, 이 역시 격자 뒤틀림과 운반자의 열전도도에 대한 기여가 모두 적기 때문인 것으로 보인다. 그에 따라 Fig. 3(b)에 나타나는 κ_l 는 κ_{tot} 보다 적은 차이를 보인다. Fig. 3(c)는 온도에 따른 zT 를 나타낸다. 기존의 Bi-Sb-Te 계와 비슷하게 저온 구간(300~350 K)에서 높은 zT 가 관측되었다. 가장 zT 가 높은 경우는 350 K에서 $y = 0.2$ 일 때 0.086이다. 300 K에서는 $y = 0.2$ 일 때 0.070으로 측정되었다.

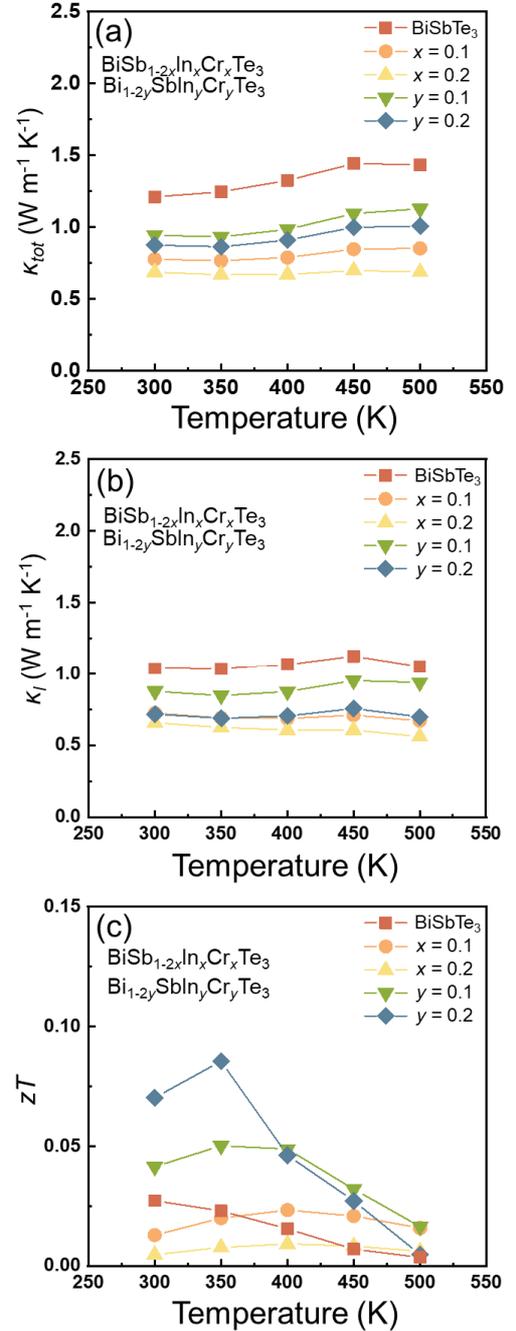


Fig. 3. (a) κ_{tot} (b) κ_l (c) zT of temperature at $\text{BiSb}_{1-2x}\text{In}_x\text{Cr}_x\text{Te}_3$ ($x = 0\sim 0.2$) and $\text{Bi}_{1-2y}\text{SbIn}_y\text{Cr}_y\text{Te}_3$ ($y = 0\sim 0.2$).

Fig. 4(a, b)는 온도에 따른 κ_l/κ_l^p 와 $\Gamma_{\text{CvB.exp}}$ 를 나타내었다. 전체 κ_l 은 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_{total}(z) z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz \quad (3)$$

식 (3)에서 k_B 는 볼츠만 상수, \hbar 는 환산 플랑크 상수, ν 는 포논 속도, τ_{total} 은 완화시간의 총합, θ_D 는 드바이 온도, z 는

$\hbar\omega/k_B T$ (ω 는 포논 진동수)이다. 이때 포논의 완화시간에 영향을 주는 요소는 포논과 포논 간의 산란, 점 결함에 의한 산란, 결정 경계에 의한 산란 등이 존재한다. 많은 양을 치환한 조성에서는 점 결함에 의한 산란의 변화가 다른 요소들보다 크다.¹⁹⁾ 따라서 점 결함에 의한 산란의 변화를 확인할 수 있는 CvB 모델을 사용하여 조성에 따라 분석하였다. 어쿠스틱 포논 산란이 우세하다고 가정하고 CvB 모델을 사용하였다. 점 결함에 대한 산란 인자를 나타내는 Γ 는 질량에 의한 변화와 부피에 의한 변화를 각각 구하여 더하는 방식으로 계산할 수도 있다. 하지만, 이번 연구에서는 두 가지를 나눠서 계산하지 않고, 실험 결과와 식 (4), (5)를 이용하여 계산했다. 이때 양극성 전도에 의한 열전도도인 κ_{bp} 는 고려하지 않고 κ_l 에 포함시켜서 계산하였다. 저온에서 κ_{bp} 는 크지 않기 때문에, 큰 오차 없이 계산할 수 있다.

$$\frac{\kappa_l}{\kappa_l^P} = \frac{\tan^{-1}(u)}{u} \quad (4)$$

x 에 변화에 따른 κ_l 의 변화를 CvB 모델로 해석하기 위해서 κ_l 과 κ_l^P 의 비율을 계산하였다. κ_l^P 는 모상의 κ_l 로 BiSbTe₃의 κ_l 를 사용하였다. Fig. 4(a)는 κ_l 과 κ_l^P 의 비율을 나타낸다. 점 결함이 증가하면서 κ_l 이 감소하게 되고 따라서 κ_l/κ_l^P 가 감소하였다. κ_l/κ_l^P 는 300 K에서 $x=0.2$ 일 때, $x=0$ 과 비교하면 37% 감소하여 0.63이 되었다. 이에 따라 u 는 1.60로 계산되었다. 계산된 u 와 식 (5)를 이용하면, 점 결함의 증가로 인한 κ_l 의 감소량을 의미하는 점 결함 산란 인자 $\Gamma_{CvB.exp}$ 를 구할 수 있다. 또한 온도에 증가에 따라 κ_l/κ_l^P 가 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있다. 특히 500 K에서 $x=0.2$ 일 때 κ_l/κ_l^P 가 47% 감소하여 0.53이 되었다. 이때 u 는 2.12로 계산되었다.

$$u^2 = \frac{\pi^2 \theta_D V}{h v^2} \kappa_l^P \Gamma_{CvB.exp} \quad (5)$$

식 (5)는 $\Gamma_{CvB.exp}$ 를 계산할 수 있는 식이다.²⁰⁾ 이때 V 는 평균 원자 부피, h 는 플랑크 상수를 의미한다. θ_D 와 v 는 문헌값으로 205.26 K와 2,906.12 m s⁻¹를 사용하였다.²¹⁾ 식 (5)를 통해 계산한 $\Gamma_{CvB.exp}$ 는 Fig. 4(b)에 나타내었다. $\Gamma_{CvB.exp}$ 는 $x=0.1, y=0.1$ 보다 $x=0.2, y=0.2$ 일 때 크게 나타났다. $\Gamma_{CvB.exp}$ 는 300 K에서 $x=0.1$ 일 때 0.150, $x=0.2$ 일 때 0.217로 45% 증가하였다. y 를 변화시킨 경우에는, $y=0.1$ 일 때 0.054 $y=0.2$ 일 때 0.155로 187% 증가하였다. 가장 $\Gamma_{CvB.exp}$ 가 높은 경우는 500 K, $x=0.2$ 일 때 0.377로 계산되었다. 이러한 $\Gamma_{CvB.exp}$ 의 증가는 원자량의 차이가 큰 원소로 치환되었기 때문이다. 재료의 특정 원소가 다른 원소로 치환될 경우, 점 결함이 증대되어서 κ_l 이 감소한다. 이러한 점 결함 포논 산란 증가는 치환된 원자의 부피와 질량 차이가 클 경우 증대된다. Bi의 원자량은 208.980 amu, Sb의 원자량은 121.760 amu이다. 하지만 이번 연구에서 치환형 불순물로 사용한 Cr의 원자량은 51.996 amu으로 상당히 큰 차이가 난다.

$$\tau_{PD}^{-1} = \frac{V \omega^4}{4\pi v^3} \Gamma \quad (6)$$

점 결함에 의한 점 결함 완화 시간(τ_{PD})는 식 (6)으로 표기할 수 있다.²⁰⁾ $\Gamma_{CvB.exp}$ 의 증가는 τ_{PD} 를 감소시키게 되고 이에 따라 식 (3)에 의하여 κ_l 가 감소할 것으로 예측된다.

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\eta - \frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} \right) \quad (7)$$

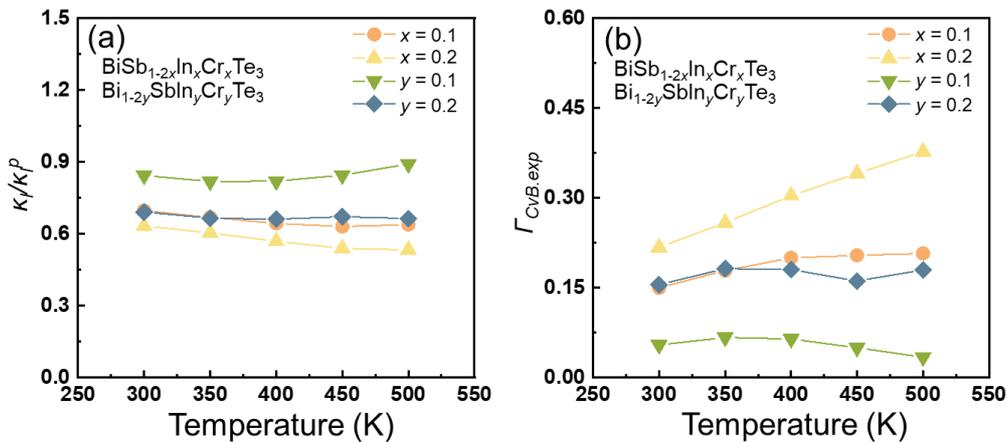


Fig. 4. (a) κ_l/κ_l^P (b) $\Gamma_{CvB.exp}$ of temperature at BiSb_{1-2x}In_xCr_xTe₃ ($x=0\sim 0.2$) and Bi_{1-2y}SbIn_yCr_yTe₃ ($y=0\sim 0.2$).

$$\mu_H = \mu_0 \frac{F_{-1/2}(\eta)}{2F_0(\eta)} \quad (8)$$

$$F_j(\eta) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^j}{1 + \exp(\epsilon - \eta)} d\epsilon \quad (10)$$

$$n_H = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{2m_d^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(F_0(\eta))^2}{F_{-1/2}(\eta)} \quad (9)$$

SPB 모델에 따르면 S 는 식 (7)로, μ_H 는 식 (8)로 n_H 는 식 (9)로 나타낼 수 있다. 차수 j 에 대한 페르미 적분인 $F_j(\eta)$ 는 식 (10)으로 나타낼 수 있다. 여기서 e 는 전하량, η 는 환산 화학 퍼텐셜이다. 실험 결과와 식 (7)~(10)을 이용하여 m_d^*

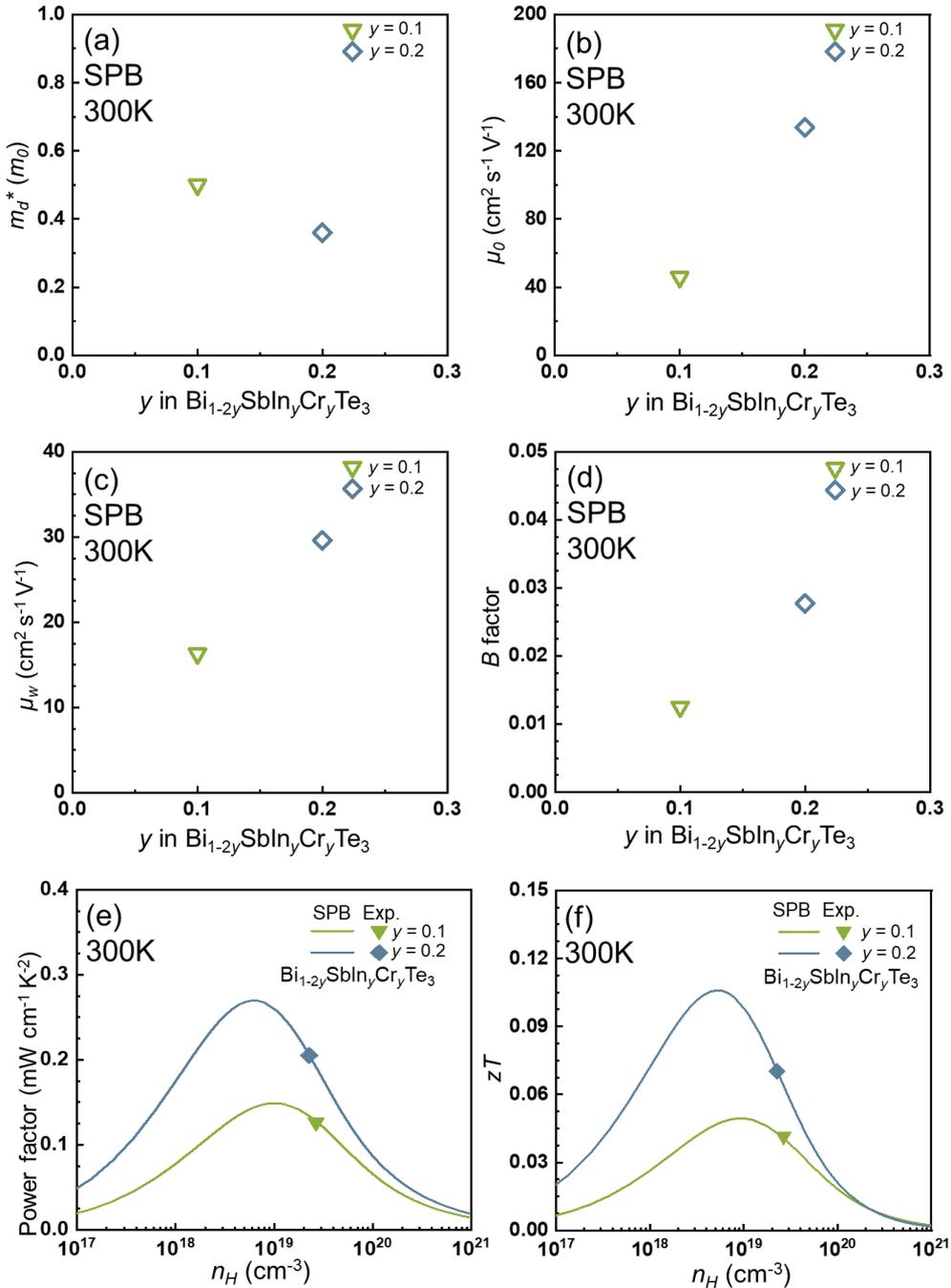


Fig. 5. (a) m_d^* (b) μ_0 (c) μ_w (d) B -factor of composition at $\text{Bi}_{1-2y}\text{SbIn}_y\text{Cr}_y\text{Te}_3$ ($y = 0 \sim 0.2$) (e) Power factor (f) zT of n_H at $\text{Bi}_{1-2y}\text{SbIn}_y\text{Cr}_y\text{Te}_3$ ($y = 0 \sim 0.2$).

와 μ_0 를 계산하였다.^{15,22,23)} zT 가 높게 계산된 조성인 $y = 0.1, 0.2$ 조성에 대하여 300 K에서 홀 측정 및 실험 결과를 바탕으로 SPB 모델링을 진행하였다. Fig. 5(a)를 보면, $y = 0.1$ 에서 m_d^* 는 $0.50 m_0$ 으로, $y = 0.2$ 에서는 $0.37 m_0$ 으로 26 % 감소하는 것으로 계산되었다. 이때 m_0 은 정지한 전하의 질량이다. 반면, Fig. 5(b)를 보면, μ_0 는 $y = 0.1$ 에서 $46 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 으로, $y = 0.2$ 에서 $134 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 191 %로 크게 증가하였다.

$$\mu_w = \mu_0 \left(\frac{m_d^*}{m_0} \right)^{3/2} \quad (11)$$

μ_w 는 식 (11)로 나타낼 수 있다.²⁴⁾ Fig. 5(c)는 식 (11)과 앞서 계산한 m_d^* 와 μ_0 를 이용하여 μ_w 를 계산하여 나타내었다. m_d^* 의 감소(26 %)보다 μ_0 의 증가(191 %)가 더 급격하여 μ_w 는 $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 에서 $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 으로 88 % 만큼 증가했다. μ_w 는 이론적인 파워팩터의 최대값과 비례하기에, $y = 0.1$ 보다 $y = 0.2$ 일 때 더 높은 파워팩터를 기대할 수 있다. 하지만 이런 파워팩터의 증가의 원인은 원소의 과한 도핑보다는 Bi와 Sb의 비율에서 기인했을 것이라고 예상된다. Fig. 5(e)는 n_H 에 따른 파워팩터를 나타내고 있다. 이때 실선은 이론값, 색칠된 심볼은 실험값을 나타낸다. 300 K에서 $y = 0.2$ 일 때 n_H 에 대한 파워팩터 그래프의 경향성을 살펴보면, n_H 를 $6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 으로 조절한다면 파워팩터를 2.05에서 $2.70 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 로 32 % 증가시킬 수 있을 것이다.

$$B = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{8\pi e (2m_0 k_B)^{3/2}}{3h^3} \frac{\mu_w T^{5/2}}{\kappa_l} \quad (12)$$

B -factor는 식 (12)로 나타낼 수 있다. Fig. 5(d)를 보면, B -factor는 $y = 0.1$ 일 때는 0.013으로 계산되었고, $y = 0.2$ 일 때는 0.028로 계산되어, 115 % 증가하였다. B -factor는 이론적인 zT 최대값과 비례하기 때문에, $y = 0.1$ 보다 $y = 0.2$ 일 때 더 높은 zT 를 가질 것임을 예상할 수 있다.

$$zT = \frac{\left(\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right)^2 BF_0(\eta)}{1 + \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \left(\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} \right)^2 \right] BF_0(\eta)} \quad (13)$$

η 에 따른 이론적인 zT 는 식 (13)으로 나타낼 수 있다. 앞서 계산한 밴드 인자를 이용해서 이론적인 zT 를 계산하였

다. Fig. 5(f)는 n_H 에 따른 zT 를 나타내었고, 실선은 이론값과 색칠된 심볼은 실험값을 의미한다. η 에 따른 zT 를 계산한 결과를 보면, $y = 0.2$ 에서 n_H 를 $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 으로 조절할 경우 zT 가 0.070에서 0.106으로 51 % 증가할 것으로 예상된다.

4. 결 론

Bi-Sb-Te계 재료에서 홈-로더리 규칙을 만족하는 원소인 Cr과 In의 도핑에 따른 전기적 특성과 열적 특성에 대한 연구를 진행하였다. XRD 결과로부터 많은 양의 도핑에도 단일상이 형성되는 것을 확인하였다. 전기적 특성 분석을 통하여 $y = 0.2$ 에서 전기적 특성이 가장 많이 증대되는 것을 확인할 수 있었고, 이러한 증대의 원인은 Bi-Sb의 비율이 적절했던 것에 큰 영향을 받았을 것이라 예상된다. 또한 많은 양의 도핑으로 인해서 격자열전도도가 급격히 감소하였다. 격자열전도도 감소의 가장 큰 원인은 점 결함에 의한 산란 증가이다. 점 결함에 의한 산란 정도를 분석할 수 있는 CvB 모델을 이용해서, 실험적 점 결함 산란 인자 $\Gamma_{\text{CvB,exp}}$ 를 계산하였다. 점 결함에 의한 산란 정도가 높은 이유는 치환된 원소(Cr)와 기존의 원소(Bi, Sb)간의 원자량 차이가 크기 때문이다. 또한 zT 가 높게 계산된 $y = 0.1, 0.2$ 합금에 대한 SPB 모델링 분석을 진행하였다. SPB 분석 결과 $y = 0.1$ 를 $y = 0.2$ 로 증가하는 과정에서 상태밀도 유효질량(m_d^*)가 감소했음에도, 비축퇴 이동도(μ_0)가 급격하게 증가하면서 가중 이동도(μ_w)가 88 % 증가했고 이는 파워팩터의 큰 증가로 이어졌다. 또한 홀 전하농도(n_H)에 따른 zT 를 분석한 결과 n_H 를 $y = 0.2$ 에서 zT 를 51 % 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 이번 연구에서 급격한 열전도도 감소를 확인하였고, 추가적으로 전기적 특성을 발전시킬 수 있는 조성을 연구함으로써, 높은 zT 를 발현할 수 있을 것이라 예상된다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (RS-2023-00212959).

References

1. L. E. Bell, Science, **321**, 1457 (2008).
2. G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **93**, 7436 (1996).

3. Y. Pei, H. Wang and G. J. Snyder, *Adv. Mater.*, **24**, 6125 (2012).
4. Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen and G. J. Snyder, *Nature*, **473**, 66 (2011).
5. K. H. Lee, S. Kim, H. S. Kim and S. W. Kim, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 2214 (2020).
6. C. Wan, Y. Wang, N. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki and K. Koumoto, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 044306 (2010).
7. T. Xing, C. Zhu, Q. Song, H. Huang, J. Xiao, D. Ren, M. Shi, P. Qiu, X. Shi, F. Xu and L. Chen, *Adv. Mater.*, **33**, 2008773 (2021).
8. K. H. Lee, Y. M. Kim, C. O. Park, W. H. Shin, S. W. Kim, H. S. Kim and S. I. Kim, *Mater. Today Energy*, **21**, 100795 (2021).
9. P. Y. Deng, K. K. Wang, J. Y. Du and H. J. Wu, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2005479 (2020).
10. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial and P. Gogna, *Adv. Mater.*, **19**, 1043 (2007).
11. 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 and S. W. Kim, *Science*, **348**, 109 (2015).
12. R. Funahashi, T. Barbier and E. Combe, *J. Mater. Res.*, **30**, 2544 (2015).
13. S. H. Kwon, S. I. Kim, M. Heo, W. S. Seo, J. W. Roh, H. Yang and H. S. Kim, *Korean J. Met. Mater.*, **61**, 198 (2023).
14. H. S. Kim, N. A. Heinz, Z. M. Gibbs, Y. Tang, S. D. Kang and G. J. Snyder, *Mater. Today*, **20**, 452 (2017).
15. M. Kim, S. I. Kim, S. W. Kim, H. S. Kim and K. H. Lee, *Adv. Mater.*, **33**, 2005931 (2021).
16. V. P. Zlomanov, M. S. Sheiman and B. Legendre, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **22**, 339 (2001).
17. G. Chattopadhyay, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **15**, 431 (1994).
18. H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang and G. J. Snyder, *APL Mater.*, **3**, 041506 (2015).
19. R. Chen, Q. Jiang, L. Jiang, R. Min, H. Kang, Z. Chen, E. Guo, X. Yang and T. Wang, *Chem. Eng. J.*, **455**, 140676 (2023).
20. J. Callaway and H. C. von Baeyer, *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 1149 (1960).
21. T. Li, J. Pu, T. Yu, Z. Hu and X. Shao, *New J. Chem.*, **47**, 13309 (2023).
22. G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7**, 105 (2008).
23. M. Heo, S. H. Kwon, S. I. Kim, H. Park, K. H. Lee and H. S. Kim, *J. Alloys Compd.*, **954**, 170144 (2023).
24. G. J. Snyder, A. H. Snyder, M. Wood, R. Gurunathan, B. H. Snyder and C. Niu, *Adv. Mater.*, **32**, 2001537 (2020).

<저자소개>

이창우

서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

김준수

서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

허민수

서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

김상일

서울시립대학교 신소재공학과 교수

김현식

서울시립대학교 신소재공학과 교수