Cu 첨가에 따른 p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 합금의 양극성 전도 저감 효과

조현준^{1,a} · 김현식^{2,a} · 손웅희¹ · 김상일^{1,*}

¹ 서울시립대학교, 신소재공학과

² 홍익대학교, 신소재공학과

Influence of Cu Doping on Bipolar Conduction Suppression for p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ Alloys

Hyun-Jun Cho^{1,a}, Hyun-Sik Kim^{2,a}, Woong-hee Sohn¹, and Sang-il Kim^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul 04066, Republic of Korea

Abstract: In this study, we report how Cu doping can modify the thermoelectric performance of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ thermoelectric alloys, including their electronic and thermal transport properties. For electronic transport, the power factors of both $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ compositions were increased by Cu doping. The origins of the enhanced power factors were examined using a single parabolic band model, by estimating the changes in deformation potential, effective mass, nondegenerate mobility and weighted mobility in both valence and conduction bands. The weighted mobility of the valence band was increased by Cu doping and increased Sb ratio, while the weighted mobility of the conduction band decreased, suggesting bipolar conduction was greatly reduced. For thermal transport, $\text{Cu}_{0.0075}\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ had a lower lattice thermal conductivity than $\text{Cu}_{0.0075}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, respectively, due to an increase in Umklapp scattering. In addition, Cu doping suppressed bipolar thermal conductivity at high temperatures, by increasing hole concentration. It was also confirmed that Cu-doped samples had a lower lattice thermal conductivity than undoped samples due to additional point defect scattering. As a result, the thermoelectric figure of merit (zT) was greatly enhanced by 0.0075 mol of Cu doping, from 0.80 to 1.11 in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, while the zT is increased from 1.0 to 1.05 for $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$.

(Received May 4, 2020; Accepted May 14, 2020)

Keywords: Bi_2Te_3 , Cu doping, thermoelectric properties, density-of-states effective mass, thermal conductivity

1. 서 론

열전소재는 형성된 온도차를 직접적으로 전기에너지로 변환할 수 있는 소재로 최근 수 십 년 사이 많은 주목을 받아오고 있다. 여러 열전소재들 중 p-형 Bi-Sb-Te와 n-형 Bi-Te-Se 같은 Bi-Te 계 합금은 상온 근처에서 높은 열전 성능을 보이는 소재로 고상 냉각 기술인 열전냉각 및 폐열을 통한 발전 등에 응용되고 있다 [1,2]. 열전재료의 열전

성능은 무차원 성능지수, zT 로 표현되는데 zT 는 파워팩터 (전기전도도(σ) × 제벡계수(S)²)에 비례하고, 전체 열전도도 (κ_{tot})에 반비례하는 아래식으로 표현된다 [3].

$$zT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_{\text{tot}}} T \quad (1)$$

재생 에너지 발전에 대한 연구는 한정된 기존 에너지 자원으로 인해 점점 주목을 받고 있다. 또한, 에너지 생성 및 소비 과정에서 전체 에너지의 거의 60%가 폐열로 손실되기 때문에 열전 발전은 효율적인 에너지 사용을 위한 발전 기술로 매우 유리하다 [4]. Bi-Te 계 합금은 상온 범위에서 가장 높은 zT 를 나타내며 발전 및 열전냉각 용으

- 조현준: 연구원, 손웅희: 학부과정, 김현식·김상일: 교수

^aEqual contribution

*Corresponding Author: Sang-il Kim

[Tel: +82-2-6490-2414, E-mail: sang1.kim@uos.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

로 상용화되었다. 그러나 Bi-Te 계 합금은 100 °C 이상의 온도 범위에서는 낮은 zT 값을 가지므로 발전에 적용하는데 제한된다. 그러므로, 100 °C 이상의 넓은 온도 범위에서도 높은 zT 값을 보일 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

열전소재의 성능을 향상시키기 위해 다양한 소재 개발 전략이 사용되고 있다. 그중 많은 접근 방법이 이뤄지고 있는 것은 결함 구조를 다루는 전략이다 [4]. 그중 도핑을 통한 방법을 통해 효과적으로 Bi-Te 계 합금의 내부에 점 결함을 형성하여 열전도도를 낮추고 전기적 물성을 튜닝하여 zT 를 향상시킬 수 있다 [5-7]. p-형 Bi-Te 계 합금에 Cu를 첨가하여 효과적으로 점 결함을 형성하여 열전 성능을 향상시킨 결과가 보고된 바 있다 [8-10]. Cu는 Bi-Te 계 합금의 격자구조 중간 삽입 및 Sb 자리에 치환 도핑되어 점 결함을 형성하여 정공 농도를 증대하였다. 이를 통해 전하밀도 튜닝 효과를 통해 전기전도도 증대로 파워팩터가 향상되는 결과를 보였다. 동시에 소수 전하수송자인 전자의 영향력을 감소시켜 양극성전도를 억제하였다. 추가로 Cu가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 내부에서 효과적으로 포논 산란을 일으켜 격자 열전도도를 감소시켰다. 결과적으로 파워팩터의 증대, 열전도도의 감소가 함께 나타나 효과적으로 zT 가 증대된 결과를 보였다. 그러나, 소량의 Cu 첨가만으로도 전하밀도가 크게 변화하여 전기전도도 및 열전도도 등 물성의 변화가 일어나 성능의 차이가 크게 일어나게 된다. 따라서 본 실험에서는 Bi와 Sb의 조성비 변경을 통해 Cu가 첨가된 p-형 Bi-Te 계 합금에 대해 전하밀도의 조절과 추가적인 점 결함 형성으로 열전 성능을 증대시키려 한다. 따라서 본 연구에서는 Bi와 Sb의 조성비 변화와 함께 Cu의 첨가가 이뤄졌을 때의 전기전도도 및 열전도도 거동 변화와 열전특성을 규명하고자 하였다. 이를 위해 제백계수와 전하밀도를 통해 전자상태밀도 유효질량을 산출했고, 로렌츠 넘버 계산을 통해 격자 열전도도의 변화를 측정하였다.

2. 실험 방법

표준공정인 용융-응고(melt-solidification) 공정을 적용하여 원료 잉곳을 합성하는 방법으로 진행했다. Shot 형태의 고순도 Bi, Sb, Te (5N Plus, 99,999%) 및 Cu (Alfar Aesar, 99.99%)를 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.0075, y=0.4, 0.5$)의 조성비에 맞게 칭량하였다. 그리고 공정 중 발생하는 Te의 휘발로 인해 야기되는 조성 변화를 최소화하기 위해 Te를 추가로 첨가하였다. 그다음 석영관 (직경 15 mm)에 넣고 진공($\sim 10^{-4}$ torr) 상태가 유지될 수 있도록 봉합하였다. 1150 °C에서 10시간 동안 용융 시킨 후, 상온 냉각

하여 잉곳 형태의 원료 소재를 제조하였다. 고에너지 볼밀 (SPEX 8000D)을 이용하여 얻은 잉곳을 평균 30 μm 크기의 분말로 분쇄 (SUS Ball 직경: 5 mm, 개수: 8개, 분쇄 시간: 5분) 하였다. 최종적으로 분말의 가압소결 (Spark Plasma Sintering, 조건: 60 MPa, 430 °C, 5분)을 진행하여 직경 10 mm, 높이 10 mm의 디스크 형태의 벌크 샘플을 제조했다. 그리고, 범용 측정설비 (ZEM-3, Advanced-Rico)를 이용하여 샘플의 제백계수와 전기전도도 분석을 진행했다 (가공된 디스크 형태, 측정된 샘플 규격: $3 \times 3 \times 8 \text{ mm}^3$). 샘플이 산화되지 않도록 Helium 분위기 하에서 측정이 이루어졌다.

상형성 거동 파악을 위해 X선 회절 (X-ray Diffraction: XRD, D8 Discover, Bruker) 분석을 진행하였고, 그에 따라 이차상의 존재 여부를 확인한 후 Cu 첨가 및 Bi:Sb 조성비에 따른 격자상수의 변화를 산출하였다. 전체 열전도도는 각 측정 샘플의 밀도, 열용량, 열확산계수의 결과값을 이용하여 산출되었다 (동일한 디스크 형태 샘플을 직경 10 mm, 두께 1 mm로 가공하여 측정, 열전도도 = 밀도 $\times$ 열용량 $\times$ 열확산계수). 샘플의 질량과 부피를 각각 측정하여 밀도를 계산하였고, 열용량은 PPMS (Physical Properties Measurement System, Quantum Design) 장비를 이용하여 410 K 범위까지 측정하였다. 그리고, 410 K 이상 구간에서의 열용량은 Dulong-Petit 피팅을 이용하여 근사값을 적용하였다. 레이저 플래시 설비 (Laser Flash Analysis, LFA 467, Netzsch)를 이용하여 열확산계수를 측정하였다. 또한 장비 (Hall Effect Measurements System, HMS-5500, Ecopia)를 이용하여 측정된 홀 비저항 (Hall resistivity) 값을 바탕으로, 샘플의 전하밀도와 이동도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a), (b)은 본 연구에서 합성한 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.0075, y=0.4, 0.5$) 소결체의 XRD 분석 결과를 나타낸다. Cu를 첨가한 조성 및 Bi와 Sb의 조성비를 변경한 샘플들 전체의 XRD 패턴을 순수 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 XRD 패턴(#49-1713)과 비교해 보았을 때 Cu의 첨가와 관련된 이차상이 존재하지 않았기에 첨가한 Cu가 Bi/Sb 자리에 치환 또는 층간 삽입되어 단일상을 형성하였음을 확인하였다. 소결 후 샘플들의 배향도를 확인하기 위해 (015)와 (0015)의 회절 세기의 비율, $I_{(0015)}/I_{(015)}$ 을 통해 비교하였으며, 각 샘플에 대해 그림 1(a), (b)에 표시하였다 [11]. 모든 샘플들에 대해 배향도가 형성된 것을 확인할 수 있으며, 모든 샘플의 $I_{(0015)}/I_{(015)}$ 는 30 % 이내의 값을 가진다.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ and (b) $\text{Cu}_{0.0075}\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ with $y=0.4, 0.5$. (c) Calculated lattice parameters a and c of $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ with $x=0, 0.0075, y=0.4, 0.5$.

Fig. 2. (a) (b) the measured electrical conductivity σ , (c) (d) Seebeck coefficient S , and (e) (f) power factor σS^2 of the samples as a function of temperature for the $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ with $x=0, 0.0075, y=0.4, 0.5$.

따라서 Bi와 Sb의 조성비 변화 및 Cu 첨가에 따른 배향도는 차이가 없다는 것을 확인했다.

그림 1(c)에 XRD 패턴으로부터 계산한 격자상수 변화를 보면 Bi의 조성이 $y=0.4$ 에서 $y=0.5$ 로 증가함에 따라 a 축, c 축 모두 증가하였다. 이는 Bi^{3+} 의 이온반경(117 pm)이 Sb^{3+} 의 이온반경(90 pm)보다 크기 때문이다.

그림 2에서 Bi와 Sb의 조성비 변화와 Cu의 첨가에 따른 전기전도도, 제백계수 그리고 파워팩터의 온도에 따른

변화가 나타나있다. 먼저 Cu를 첨가하지 않은 그룹에서 $(x, y)=(0, 0.4)$ 에서 $(x, y)=(0, 0.5)$ 로 Bi 조성이 증가함에 따라 전기전도도의 감소가 일어난다(그림 2(a)). 300 K에서 $(x, y)=(0, 0.4)$ 일 때 전기전도도가 961 S/cm에서 $(x, y)=(0, 0.5)$ 로 변했을 때 552 S/cm로 감소하였다. 반대로 제백계수의 경우 전기전도도와 제백계수의 상쇄 관계에 의해 $(x, y)=(0, 0.5)$ 조성에서 229 $\mu\text{V/K}$ 의 최고값을 나타내고 $(x, y)=(0, 0.4)$ 는 보다 낮은 200 $\mu\text{V/K}$ 을 나타냈다. $(x, y)=(0, 0.4)$ 에 비해 $(x, y)=(0, 0.5)$ 조성은 band convergence 효과로 인해 제백계수가 증가하였지만[12], 제백계수 증가분 대비 전기전도도의 감소분이 커서 300 K에서 파워팩터는 $(x, y)=(0, 0.4)$ 일 때 3.84 $\text{mW/m}\cdot\text{K}^2$ 에서 2.89 $\text{mW/m}\cdot\text{K}^2$ 로 약 25% 감소하였다.

Cu를 첨가한 그룹에 대해서 보면, $(x, y)=(0.0075, 0.4)$, $(0.0075, 0.5)$ 모두 Cu 첨가 전에 비해 전기전도도 값이 더욱 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다(각각 약 102%, 193% 증가). 반면에 제백계수는 Cu 첨가 전에 비해 감소하였다. 온도 의존성 측면에서는 온도가 증가함에 따라 제백계수가 점차 증가하는 형태로 제백계수의 거동이 달라졌다. 전기전도도의 증대와 제백계수의 변화로 인해 Cu를 첨가한 조성은 300 K에서 4.0 $\text{mW/m}\cdot\text{K}^2$ 이상의 파워팩터를 보였으며, Cu 첨가 전에 비해 온도 증가에 따른 파워팩터의 감소폭이 줄어들었다.

위와 같은 전기전도 거동이 나타내는 원인을 파악하기 위해 그림 3에 전하밀도 및 이동도와 함께 나타냈다. 그림 3(a)에 나타낸 바와 같이 Cu를 첨가하지 않은 그룹에서 전하밀도는 $(x, y)=(0, 0.4)$ 에서 $(x, y)=(0, 0.5)$ 로 변함에 따라 감소하였고, 이동도는 거의 변하지 않았다. 이는 Bi와 Sb가 Te 자리에 반자리 결함(anti-site defect)을 형성하여 정공을 생성하는데 Te와 Bi/Sb의 전기음성도 차이에 의해 Bi보다 Sb에 의해 형성되는 정공이 더 많기 때문이다.

Fig. 3. (a) (b) Estimated carrier concentrations and mobilities from the Hall measurement for the $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ with $x=0, 0.0075$, $y=0.4, 0.5$.

[13] 그림 3(b)에 Cu를 첨가한 그룹의 전하밀도와 이동을 확인해보면 Cu 첨가에 의해 $(x, y)=(0.0075, 0.4)$, $(0.0075, 0.5)$ 모두 전하밀도가 크게 증가하였다. 이는 첨가한 Cu가 Bi/Sb 자리에 치환되어 정공을 생성하였기 때문이다 ($\text{Cu}_{\text{Bi/Sb}}' + h^+$) [10]. 이동도는 $(x, y)=(0.0075, 0.4)$ 의 경우 크게 증가한 전하밀도에 의해 다소 감소하였고 $(x, y)=(0.0075, 0.5)$ 의 경우 거의 변하지 않으며, Cu의 첨가로 인한 전하밀도의 변화에 비해 작은 변화를 보였다.

추가적으로 그림 4와 표 1에 Single parabolic band (SPB) 모델을 적용하여 Cu 첨가 및 Bi와 Sb 조성비 변화에 따른 열전 캐리어 수송능력(Thermoelectric transport)을 분석한 결과를 나타냈다 [8,14]. 먼저, 그림 4(a), (b)에 나타난 변형 포텐셜(Deformation potential, E_{def})은 포논에 의해 발생하는 전하운반자와 포논 간의 상호작용, 즉 포논에 의해 유도된 전하운반자의 산란 정도를 의미하며

Fig. 4. (a) (b) Deformation potential, (c) (d) effective mass for valence and conduction band (VB and CB) of the $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ with $x=0, 0.0075$, $y=0.4, 0.5$.

E_{def} 가 커질수록 낮은 이동을 갖는다 [15]. 주 전하인 정공에 관여하는 가전자대(VB)의 E_{def} 를 확인해보면 Cu가 첨가될수록, Bi의 조성이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있으며, 이와 같은 조성의 변화를 통해 포논에 의해 발생하는 정공의 산란을 줄일 수 있다.

다음으로 반도체 소재의 전기전도 특성이 페르미 준위에서 전자상태밀도와 높은 연관성이 있다는 점에 착안하여, 전자상태밀도 유효질량을 통해 Bi와 Sb 조성비 변화와 Cu

Table 1. Band parameters obtained using the two-band model.

Band parameter		$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	$\text{Cu}_{0.0075}\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	$\text{Cu}_{0.0075}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$
Valence band (VB)	VB E_{def} (eV)	13.8	15.9	13.1	13.9
	VB m^* (in m_0)	1.20	1.10	1.24	1.12
	VB μ_0 (cm^2/Vs)	277	260	289	333
	U_{VB} (cm^2/Vs)	365	300	399	393
Conduction band (CB)	Hole conc. (cm^{-3})	2.74×10^{19}	1.61×10^{19}	5.97×10^{19}	4.17×10^{19}
	CB E_{def} (eV)	13.0	12.4	12.2	11.9
	CB m^* (in m_0)	0.83	0.83	0.83	0.83
	CB μ_0 (cm^2/Vs)	127	138	145	155
		U_{CB} (cm^2/Vs)	104	110	117
Electron conc. (cm^{-3})		8.55×10^{16}	1.42×10^{16}	2.96×10^{16}	3.76×10^{16}
A ($U_{\text{VB}}/U_{\text{CB}}$)		3.8	2.9	3.6	3.34

E_{def} = deformation potential

m^* = density-of-states effective mass (m_0 = electron mass)

μ_0 = nondegenerate mobility

U = weighted mobility

A = weighted mobility ratio

Fig. 5. (a) The total thermal conductivity κ_{tot} , (b) the electronic thermal conductivity κ_{elec} , (c) the bipolar thermal conductivity κ_{bp} , and (d) the lattice thermal conductivity κ_{latt} of the $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ with $x=0, 0.0075, y=0.4, 0.5$.

첨가에 따른 전자구조의 변화 원인을 파악하고자 하였다. 그림 4(c), (d)에 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.0075, y=0.4, 0.5$) 전체 샘플들의 전자상태밀도 유효질량을 나타냈다. VB의 m^* 를 살펴보면 Cu를 첨가하지 않은 그룹에서 (x, y)=(0, 0.4) 조성($1.20 m_0$) 대비 (x, y)=(0, 0.5) 조성($1.10 m_0$)은 더 작은 m^* 값을 갖고 Cu를 첨가한 그룹($x=0.0075, y=0.4, 0.5$)에서는 Cu 첨가 후 두 조성 모두 m^* 값이 증가하여 각각 (x, y)=(0.0075, 0.4)가 $1.24 m_0$, (x, y)=(0.0075, 0.5)가 $1.12 m_0$ 로 증가하였다. m^* 값은 페르미 준위에서 전자상태밀도의 크기와 직접적으로 관련이 있는 물리인자이기 때문에 m^* 의 변화는 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ 의 전자구조가 Cu의 첨가 및 Bi와 Sb 조성비 변화에 의해 민감하게 변화함을 의미한다. 또한 Sb 비율의 증가와 Cu의 첨가가 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_3$ 소재 내에서 전자구조 변화에 있어 유사한 작용을 하는 것으로 보인다.

위와 같은 SPB 모델을 통한 분석에서 파워팩터는 가중 이동도(Weighted mobility, U)에 의존함을 확인할 수 있다. 가중이동도는 전자상태밀도 유효질량과 비축퇴이동도(non-degenerate mobility, μ_0)의 곱으로 아래의 식(2), (3)으로 표현된다 [16,17].

$$U = \mu_0 \times (m^*)^{3/2} \quad (2)$$

$$\mu_0 \propto \frac{1}{E_{\text{def}}^2 m^{*5/2} T^{3/2}} \quad (3)$$

위 식을 통해 최대 파워팩터가 m^* 와 E_{def} 의 제곱의 곱에 반비례하는 것을 알 수 있으며 표 1의 값을 통해 확

인할 수 있다. 결과적으로, (x, y)=(0.0075, 0.4), (0.0075, 0.5) 두 조성이 Cu의 첨가로 인해 높은 파워팩터를 나타내었다.

Cu의 첨가로 인해 점 결함이 형성되며, Bi와 Sb의 조성비 변화를 통해서도 격자구조 및 결함 변화에 의한 격자진동의 변화로 격자열전도도(κ_{lat})가 감소할 수 있다. 그 원인을 규명하기 위해, 측정된 전체 열전도도(κ_{tot} , 그림 5(a), (e))로부터 전자기여분(κ_{elec})과 양극성전도 기여분(κ_{bp})을 제외하여 κ_{lat} 를 산출하였다(그림 5(d), (h)). κ_{elec} 는 아래의 식(4)을 통해서 계산하였다.

$$\kappa_{\text{elec}} = L \sigma T \quad (4)$$

L 은 로렌츠 넘버로 제백계수와 L 간의 상관관계를 규정한 다음 식(5)를 통해 계산하였다 [18].

$$L = 1.5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \quad (5)$$

$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 합금이 0.16 eV 미만의 에너지갭을 가지는 narrow-gap 반도체인 것을 감안하면 낮은 온도에서도 열전도에 대한 양극성전도(bipolar conduction)의 기여(κ_{bp})가 존재할 수 있다 [19]. κ_{bp} 는 Cu가 첨가될수록, Sb 비율이 증가할수록 감소하였다. 이는 앞의 SPB 모델에서 확인하였듯이 다수 전하운반자인 정공의 영향력, 농도가 증가하고 소수운반자인 전자의 영향력과 농도가 감소하기 때문이다(그림 5(c), (g)).

그림 5(d), (h)에 조성변화에 따른 κ_{latt} 의 변화를 나타냈다. Cu가 첨가됨에 따라 격자 열전도도가 증가하는 것을

Table 2. Relaxation times considered in the Debye–Callaway model

	U (10^{-18} s)	P_{Cu} (10^{-41} s ³)	$f_{Cu} * P_{Cu}$ (10^{-41} s ³)
y=0.4	13.3	1320	9.87
y=0.5	12.7	1320	9.87

확인할 수 있었다. Cu 첨가에 의한 이와 같은 κ_{latt} 의 변화를 확인하기 위해 Debye–Callaway 모델을 통해 분석하였고 그 값을 표 2에 나타냈다 [20,21]. 포논과 포논 사이의 산란을 의미하는 반전산란인자(Umklapp scattering parameter, U)는 조성비 변화에 따른 질량의 변화와 결정 격자의 부피 변화가 격자의 진동 특성에 미치는 영향을 의미하는 Grünisen 상수의 감소로 인해 y=0.4일 때 1.33×10^{-17} s에서 y=0.5일 때 1.27×10^{-17} s로 감소하였다. Cu의 첨가에 의한 κ_{latt} 의 변화를 살펴보면, Cu의 점 결함 산란인자는 1320×10^{-41} s³로 Pb, In 등 다른 도핑 원소들에 비해 높은 값을 가져 효과적으로 κ_{latt} 의 저감이 나타났다 [22,23].

zT 의 온도 의존성을 그림 6(a), (b)에 나타냈고 전체 온도 범위에서의 평균 zT 를 그림 6(c)에 나타냈다. $Cu_{0.0075}Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 조성에서 1.11의 최대 zT 가 구현되었다 (400 K). 그리고 Cu 첨가에 의해 y=0.4, 0.5 조성 모두 평균 zT 가 증대되었다. 그리고 전체 온도 범위에서 0.8 이상의 zT 를 나타냈다. Cu가 첨가되지 않은 그룹에서는 y=0.4가 높은 파워팩터 값을 가져 y=0.5에 비해 평균 zT 가 39% 높은 값을 갖는다. 따라서 Cu 첨가에 의한 zT 상승은 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 조성에서 극대화되었으며, 이는 Cu의 첨가가 (1) 전하밀도의 최적화, (2) 양극성 전도의 감소, 및 (3) 격자열전도 감소의 복합적인 효과를 달성했기 때문으로 보인다. 이를 미루어보면, 연구가 활발히 되고 있지 않은 Bi의 함량이 과도하게 많은 조성의 경우에 Cu를 도핑 하여 최적화할 수

있는 여지를 제공한다. 본 연구에서는 $(Bi,Sb)_2Te_3$ 합금에 대한 Cu의 첨가가 미치는 전기적, 열적 물성의 변화를 확인하려 하였다. Bi:Sb 조성비 변화와 함께 Cu의 첨가를 통한 점 결함 증대, 그리고 전하밀도의 최적화로 zT 값을 증대시키려 하였으나, Bi와 Sb 조성비 변화에 따른 열전도도의 변화가 점 결함보다 포논-포논 간 산란에 의한 영향이 더 지배적으로 일어나 추가적인 격자 열전도도의 감소에는 한계가 있음을 확인하였다.

4. 결 론

p-형 상온 열전 소재인 $(Bi,Sb)_2Te_3$ 소재 중 가장 많이 연구되고 있는 조성인 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 및 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ 조성의 Cu 첨가에 따른 열전 물성의 변화를 고찰하였다. 전기적 물성 변화의 측면에서 Cu 첨가에 따라 전하밀도와 전자상태밀도 유효질량을 증가시킨다는 결과를 보였고, 이는 Single Parabolic Band 모델을 이용하여 가전자대의 가중 이동도가 증가하는 것을 확인하여 양극성 전도를 저감하는 것을 증명하였다. 또한, 열전도도의 측면에서 Cu의 첨가에 따라 격자 열전도도와 양극성 열전도도가 저감하는 것을 수 있음을 확인하였다. 격자 열전도도에 대해서, Bi와 Sb의 조성비가 1:1로 근접함에 따라 점 결함 산란인자의 영향이 증가하여 격자 열전도도의 감소가 일어날 것으로 기대하였으나 오히려 반전 산란인자의 영향력으로 인해 Bi 비율이 감소하는 방향으로 격자 열전도도의 감소가 일어났다. 이로써 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 및 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ 조성에서 Cu 첨가가 전기적 물성 및 열전도 물성에 악영향을 미치는 양극성 전도를 저감하는 효과적인 방법임을 실험적 결과를 바탕으로 이론적으로 제시하였다. 결론적으로 미량의 Cu 첨가를 통해 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 조성의 zT 를 0.8에서 1.1로 37%가량 증대하였으며, 1.0의 가장 높은 zT 를 나타내는

Fig. 6. Temperature dependence of the dimensionless figure of merit zT of (a) the $Cu_xBi_ySb_{2-y}Te_3$ with $x=0, 0.0075, y=0.4, 0.5$. (c) zT_{avg} of the $Cu_xBi_ySb_{2-y}Te_3$ with $x=0, 0.0075, y=0.4, 0.5$.

Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 조성의 경우에도 1.05로 상승 5% 상승시켰다.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Samsung Research Funding & Incubation Center of Samsung Electronics under Project Number SRFC-MA1701-05.

REFERENCES

1. M. Stordeur, *Phys. Status Solidi B* **161**, 831 (1990).
2. K. H. Lee, J.-Y. Kim, and S.-M. Choi, *J. Korean Ceram. Soc* **52**, 1 (2015).
3. G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
4. S. Kim and H. S. Lee, *Met. Mater. Int.* **25**, 528 (2019).
5. E. S. Toberer, L. L. Baranowski, and C. Dames, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 179 (2012).
6. E. S. Toberer, A. Zevalkink, and G. J. Snyder, *J. Mater. Chem.* **21**, 15843 (2011).
7. H. Mun, S.-M. Choi, K. H. Lee, and S. W. Kim, *ChemSusChem* **8**, 2312 (2015).
8. H.-J. Cho, H.-S. Kim, M. Kim, K. H. Lee, S. W. Kim, and S.-I. Kim, *J. Electro. Mater.* **49**, 2789 (2020).
9. J. S. Yoon, J. M. Song, J. U. Rahman, S. Lee, W. S. Seo, K. H. Lee, S. Kim, H.-S. Kim, S.-I. Kim, and W. H. Shin, *Acta. Mater.* **158**, 289 (2018).
10. Cho, H. S. Kim, and S. I. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 673 (2019).
11. F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem* **9**, 113123 (1959).
12. H.-S. Kim, N. A. Heinz, Z. M. Gibbs, Y. Tang, S. D. Kang, and G. J. Snyder, *Mater. Today* **20**, 452 (2017).
13. J. Horák, K. Čermák, and L. Koudelka, *J. Phys: Chm. Solids* **47**, 805 (1986).
14. A.F. May and G.J. Snyder, *Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectric, 1st ed.*, pp.11, CRC Press, Boca Raton (2012).
15. H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, and G. J. Snyder, *PNAS* **109**, 9705 (2012).
16. G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Ch. 34, CRC Press, Boca Raton (1995).
17. C. Herring and E. Vogt, *Phys. Rev.* **101**, 944 (1957).
18. H.-S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, and G. J. Snyder, *APL Materials* **3**, 041506 (2015).
19. Z. M. Gibbs, H.-S. Kim, H. Wang, and G. J. Snyder, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 022112 (2015).
20. J. Callaway, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
21. H.-S. Kim, S.-I. Kim, K. H. Lee, S. W. Kim, and G. J. Snyder, *Phys. Status solidi B.* **254**, 1600103 (2017).
22. H.-S. Kim, K. H. Lee, J. Yoo, J. Youn, J. W. Roh, S.-I. Kim, and S. W. Kim, *Materials.* **10**, 763 (2017).
23. H.-S. Kim, K. H. Lee, J. Yoo, W. H. Shin, J. W. Roh, J.-Y. Hwang, S. W. Kim, and S.-I. Kim, *J Alloys Compd.* **741**, 869 (2008).