



SnSe₂ 결합 도입으로 인한 SnSe의 고온 열전성능 증대 메커니즘

김준수^{1,a} · 황성미^{1,a} · 박현진¹ · Yinglu Tang² · 서원선³ · 류채우⁴ · 양희선⁴ · 신원호^{5,*} · 김현식^{1,*}

¹서울시립대학교 신소재공학과

²델프트대학교 항공우주학과

³연세대학교 신소재공학과

⁴홍익대학교 신소재공학과

⁵광운대학교 전자재료공학과

The Mechanism Behind the High zT of SnSe₂ Added SnSe at High Temperatures

JunSu Kim^{1,a}, Seong-Mee Hwang^{1,a}, Hyunjin Park¹, Yinglu Tang², Won-Seon Seo³, Chae Woo Ryu⁴, Heesun Yang⁴, Weon Ho Shin^{5,*}, and Hyun-Sik Kim^{1,*}

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

²Department of Aerospace Engineering, TU Delft, Delft 2628, Netherlands.

³Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Republic of Korea.

⁴Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul 04066, Republic of Korea.

⁵Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Republic of Korea.

Abstract: SnSe is a promising thermoelectric material due to its low toxicity, low thermal conductivity, and multiple valence band structures, which are ideal for high electronic transport properties. The multiple valence band structure has attracted many attempts to engineer the carrier concentration of the SnSe via doping, to place its fermi level at a position where the maximum number of valence bands can participate in the electronic transport. Up until now, $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ was the highest carrier concentration achieved in SnSe via doping. Recently, introducing SnSe₂ into SnSe was found to effectively increase the carrier concentration as high as $\sim 6.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (at 300 K) due to the generated Sn vacancies. This high carrier concentration at 300 K, combined with the reduction in lattice thermal conductivity due to SnSe₂ micro-domains formed within the SnSe lattice, improved the thermoelectric performance (zT) of SnSe – x SnSe₂ as high as ~ 2.2 at 773 K. Here, we analyzed the changes in the electronic band parameters of SnSe as a function of temperature with varying SnSe₂ content using the Single Parabolic Band (SPB) model. According to the SPB model, the calculated density-of-states effective mass and the fermi level are changed with temperature in such a way that the Hall carrier concentration (n_H) of the SnSe – x SnSe₂ samples at 773 K coincides with the optimum n_H where the theoretically maximum zT is predicted. To optimize the n_H at high temperatures for the highest zT , it is essential to tune the 300 K n_H and the rate of n_H change with increasing temperature via doping.

(Received 24 July, 2023; Accepted 6 September, 2023)

Keywords: SnSe, Single Parabolic Band model, Carrier concentration, High-temperature zT , Power factor

1. 서 론

에너지는 우리의 삶을 편리하고 풍요롭게 만드는 데 필수적인 요소이다 [1]. 지구 온난화와 같은 환경 문제로 인해 기존의 화석연료를 사용하는 발전 방법 대신 친환경적인 방법으로 에너지를 생산할 수 있는 기술에 많은 관심이 쏠리고 있다. 현재 가장 대중적으로 활용되고 있는 전기 발전 방식인 화석연료를 연소하여 발전하는 화력발전은 생

- 김준수, 박현진: 학부과정, 황성미: 석사과정, 서원선: 연구교수, Yinglu Tang · 류채우 · 양희선 · 신원호 · 김현식: 교수

^aEqual contribution

*Corresponding Author: Weon Ho Shin

[Tel: +82-2-940-5213, E-mail: weonho@kw.ac.kr]

*Corresponding Author: Hyun-Sik Kim

[Tel: +82-2-6490-2406, E-mail: hyunsik.kim@uos.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

산되는 에너지의 약 60 % 이상을 폐열로 낭비하고 있다 [2]. 때문에 폐열로부터 유용한 전기 에너지를 발전할 수 있는 유일한 친환경 발전 방법으로 열전 발전 기술이 더욱 주목을 받고 있다. 열전 발전에 사용되는 열전 소자의 효율은 소자 내 사용된 소재의 열전성능과 밀접하게 연관되어 있다. 따라서, 열전 소자의 발전효율 증대를 위해 다양한 열전소재의 열전성능을 높이는 것이 필수적이며 소재의 열전성능을 높이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 소재의 열전 성능은 무차원 열전성능지수인 zT 로 표현할 수 있다. $zT (= S^2\sigma T / (\kappa_e + \kappa_l))$ 수식 내 S 는 제백계수, σ 는 전기전도도, T 는 절대 온도, κ_e 는 전체 열전도도 중 전자/홀 등 전하의 기여분, 그리고 κ_l 는 격자열전도도를 나타낸다 [3]. 소재의 zT 가 높을수록 동일한 열 에너지(온도 차)를 더 큰 전기 에너지로 변환할 수 있다. zT 와 밀접한 관련이 있는 $S^2\sigma$ (파워팩터) 내 S 와 σ 가 상충 관계(trade-off)에 있어 파워팩터의 증가에 의한 zT 증가는 간단하지 않다 [4]. 따라서, 많은 연구자들은 resonant state를 형성하거나, 에너지 차이가 작은 두 개의 밴드들을 수렴함으로써 (band convergence) S 와 σ 간의 상충 관계를 극복하기 위한 다양한 시도들을 해왔다 [5-8]

파워팩터 증대 대비 상대적으로 직관적인 zT 증대 방법으로 κ_l 를 감소시키는 전략이 있다. κ_l 는 격자 내 포논의 전달과 직접적으로 연결되어 있는데, 다양한 방법(defect engineering, nanostructuring)으로 포논을 산란하여 열전소재의 κ_l 를 감소시키면 zT 를 확실히 개선할 수 있다[9-11]. κ_l 는 zT 수식 내 다른 변수들과 어떤 연관도 없기 때문에 κ_l 의 감소는 zT 증대를 보장한다.

여러 열전소재 중, SnSe는 높은 열전 성능을 가질 수 있는 소재임이 다양한 연구를 통해 이미 보고되었다 [12,13]. 또한, SnSe는 열전 성능이 높을 뿐만 아니라 독성이 적어서 실제 열전소자에 적용하기도 적합한 물질이다 [14]. SnSe의 열전 성능을 높이기 위해서 다양한 연구가 계속해서 진행되고 있다. SnSe의 나노 구조화를 통해 κ_l 를 크게 감소시킴으로써 우수한 열전 성능을 얻은 연구가 보고된 바 있다 [15,16]. SPS(spark plasma sintering)와 같은 가압 소결 방법을 통해 소재 내 이방성을 강화하여 열전 성능을 향상시킨 사례도 보고되었다 [17,18]. 또한, band convergence 전략을 이용하여 파워팩터를 향상시킨 결과도 문헌에 보고되었다 [19]. SnSe에 Bi, Na, 혹은 Ag를 도핑함으로써 높은 zT 를 얻은 연구도 보고되었다 [20-22]. 그 외에도, SnSe 2D 나노시트를 사용한 경우, 벌크 SnSe 분말을 사용한 경우 대비 열전 성능이 개선될 수 있다 [23]. 최근 Qin *et al.*은 SnSe에 SnSe₂를 주입하여

773 K에서 $zT \sim 2.2$ 를 보고하였다 [24]. SnSe는 제일원리법을 통해 본질적인 결함이 존재함이 알려져 있다 [25]. 이러한 결함은 전하 농도 조절을 어렵게 하기 때문에 기존 도핑 혹은 결정 구조 제어를 통해 도달할 수 있었던 최대 전하농도는 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이었다 [26]. 하지만 Qin *et al.*은 SnSe₂를 SnSe에 주입함으로써 $6.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이상의 전하 농도를 달성하였다. SnSe₂를 주입하면서 생기는 추가적인 Sn 공공이 이러한 문제를 해결할 수 있도록 했기 때문이다. 이를 통해 최대 파워팩터가 기대되는 전하농도까지 전하농도를 증가시킬 수 있었다. 그 결과 파워팩터가 순수 SnSe 대비 약 35 % 증가하는 것을 보고하였다 ($40 \rightarrow 54 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$). 그뿐만 아니라, SnSe 격자 내 생성된 SnSe₂ 마이크로 도메인은 κ_l 를 감소시키는데 중요한 역할을 하였다 [24, 27]. 하지만, SnSe₂ 주입에 따른 SnSe의 밴드 구조 변화에 대해서는 고찰된 바가 없다. 여러 밴드 인자 중, density-of-states effective mass (m_d^*)에 대한 분석 결과를 보고하였지만, Single Parabolic Band (SPB) 모델을 이용하지 않고 축퇴 영역(degenerate regime)에서만 정확한 것으로 알려져 있는 아래의 근사식을 사용하였기 때문에 계산된 m_d^* 내 오류가 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 SPB 모델을 이용하여 SnSe 내 SnSe₂의 주입량 변화에 따른 주요 밴드 인자의 변화를 탐구하였다. SPB 모델을 사용하여 m_d^* [28], non-degenerate mobility (μ_0), weighted mobility (μ_w) [29], B-factor와 같은 밴드 인자를 SnSe₂ 주입량(x , SnSe + xSnSe₂, ($x = 1, 2, 3, 5$))과 온도에 따라 계산하였다 [30-32]. SPB 모델 계산 결과, m_d^* , μ_0 , μ_w , 그리고 B-factor에서 모두 x 의 증가에 따라 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 파워 팩터와 비례하는 μ_w 는 감소하지만 zT 와 비례하는 B-factor는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 전기적 특성이 감소하였지만, 열적 특성인 κ_l 의 급격한 감소로 인한 보상이 원인이다. B-factor는 zT 와 비례하기 때문에 전하농도를 조절할 경우 높은 zT 를 얻을 수 있는 지점을 추론할 수 있다. SPB 모델 계산 결과에 따르면 300 K의 경우, $x=2$ 일 때, 약 14%의 zT 증대가 예상된다 ($0.93 \rightarrow 1.08$). 하지만, 고온으로 갈수록 실험 zT 와 SPB 모델 예측 최대 zT 가 일치하는 것을 볼 수 있다. 이는 고온으로 갈수록 전하농도가 SPB 모델 예측 최적의 전하농도로 수렴하기 때문이다.

2. 실험 방법

m_d^* 계산을 위해 SPB 모델 대신 SPB 모델과 최대

10 % 미만의 오차 내 동일한 결과를 계산하는 아래의 간단한 수식을 사용하였다 (식 (1)) [28].

$$\log_{10} \left(\frac{m_d^* T}{300} \right) = \frac{2}{3} \log_{10} (n) - \frac{2}{3} [20.3 - (0.00508 \times |S|) + (1.58 \times 0.967^{|S|})] \quad (1)$$

위 식 (1)에서 n 은 chemical 전하 농도이다. 하지만, n 을 직접적으로 측정하기 어렵다. 대신 홀 전하농도 (Hall carrier concentration, n_H)를 n 으로 변환하여 식 (1)에 대입해야 한다.

n 과 n_H 간의 비율은 r_H (Hall factor)로 표현될 수 있는데 이를 S 측정값을 이용하여 간단하게 계산할 수 있다 (식 (2)) [33].

$$r_H = \frac{n}{n_H} = 1.17 - \left[\frac{0.216}{1 + \exp\left(\frac{|S| - 101}{67.1}\right)} \right] \quad (2)$$

r_H 는 reduced fermi level(η)에 대한 함수이다. SPB 모델에서 S 또한 수학적으로 η 에만 의존하여 결정된다. 그러므로 r_H 는 η 대신에 S 에 대한 함수로 표현할 수 있다.

논문에서 추출한 실험값인 n_H 와 S , 온도를 이용하면 m_d^* 를 계산할 수 있다. m_d^* 는 전자의 정지 질량인 m_0 을 단위로 표현한다. n_H 를 식(1)에 넣어서 계산하면 부정확하기에 n_H 를 n 으로 바꾸는 것은 필수적이다 [34].

온도에 따른 μ_0 는 각각의 온도에서 SPB 모델로 얻을 수 있다. n_H 에 의존하는 μ_H 도 SPB모델을 이용해 계산할 수 있다.

$$\mu_H = \mu_0 \frac{F_{-1/2}(\eta)}{2F_0(\eta)} \quad (3)$$

$$n_H = \frac{16\pi(2m_d^*k_B T)}{3} \frac{(F_0(\eta))}{h^2 F_{-1/2}(\eta)} \quad (4)$$

위 식에서 h 와 F_n 은 플랑크 상수와 n 차수의 Fermi integral을 나타낸다 (아래 식 (5)).

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n}{1 + \exp(\varepsilon - \eta)} d\varepsilon \quad (5)$$

n_H 는 식 (4)로 표현될 수 있고, 이는 m_d^* 와 η 에 의존한다. μ_0 를 계산하기 위해서는 식 (3-5)를 사용해야 하고 n_H 에 의존하는 μ_H 가 필요하다. SPB 모델에 따르면 식 (1)로 얻은 m_d^* 를 이용할 수 있다. n_H 에 의존하는 μ_H 를 계산하기 위해선, μ_0 와 m_d^* 가 필요하다.

$$\mu_w = \frac{3h^3\sigma}{8\pi e(2m_e k_B T)^{3/2}} \left[\frac{\exp\left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2\right]}{1 + \exp\left[-5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} \frac{3|S|}{\pi^2 k_B/e} \frac{1}{1 + \exp\left[5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} \right] \quad (6)$$

S , σ , 및 T 에 의존하는 μ_w 는 식 (6)으로 표현할 수 있다 [35]. 식 (6)에서 e , k_B 는 각각 전자의 전하량, 그리고 볼츠만 상수를 의미한다.

$$\mu_w = \mu_0 \left(\frac{m_d^*}{m_e} \right)^{3/2} \quad (7)$$

물리학적으로 μ_w 는 μ_0 와 $(m_d^*/m_e)^{3/2}$ 의 곱으로 나타낼 수 있다.

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

B -factor는 식 (8)로 나타낼 수 있다. 식 (6)에서 얻은 μ_w 와 실험에서 측정된 열전도도로부터 얻은 κ_i 를 이용해 계산할 수 있다 [36,37].

3. 결과 및 고찰

3.1 상태밀도 유효질량(m_d^*) 계산

그림 1(a)는 SnSe + x SnSe₂ ($x = 1, 2, 3, 5$)에서 x 변화에 따른 S 및 $\log_{10}(n)$ 의 변화를 보여주고 있다. 300 K에서의 S 및 n_H 측정값을 식 (1)을 이용하여 $\log_{10}(n)$ 대 S 의 그래프에 filled 심볼로 표시하였다. 식 (1) 내 m_d^* 피팅을 통해 filled 심볼로 나타낸 측정값을 관통하는 계산값 또한 실선으로 표시하였다. 기존의 Seebeck pisarenko 그래프에서 흔히 사용하는 S 대 n_H 그래프 대신 $\log_{10}(n)$ 대 S 그래프를 사용한 이유는 m_d^* 계산에 기존에 사용하던 SPB 모델이 아닌 식 (1)를 사용하였기 때문이다. 모든 degeneracy 영역에서 SPB 모델 계산결과와 동일한 결과를 낼 수 있는 식 (1)는 SPB 모델 내 복잡한 Fermi integral 계산을 거치지 않아도 된다는 장점이 있다. 또한 x -축에 S 를 표현하는 경우, 샘플의 fermi level (η)을 더욱 더 직관적으로 파악할 수 있다는 장점이 있다. 300K일 때, S 가 가장 높은 경우는 SnSe+SnSe₂ ($x = 1$)일 때이다 (192 $\mu V K^{-1}$). x 가 증가함에 따라, 전반적으로 S 가 감소하는데 ($x = 3$ 일 때 제외), 이는 x 의 증가가 η 의 증가를 동반하기

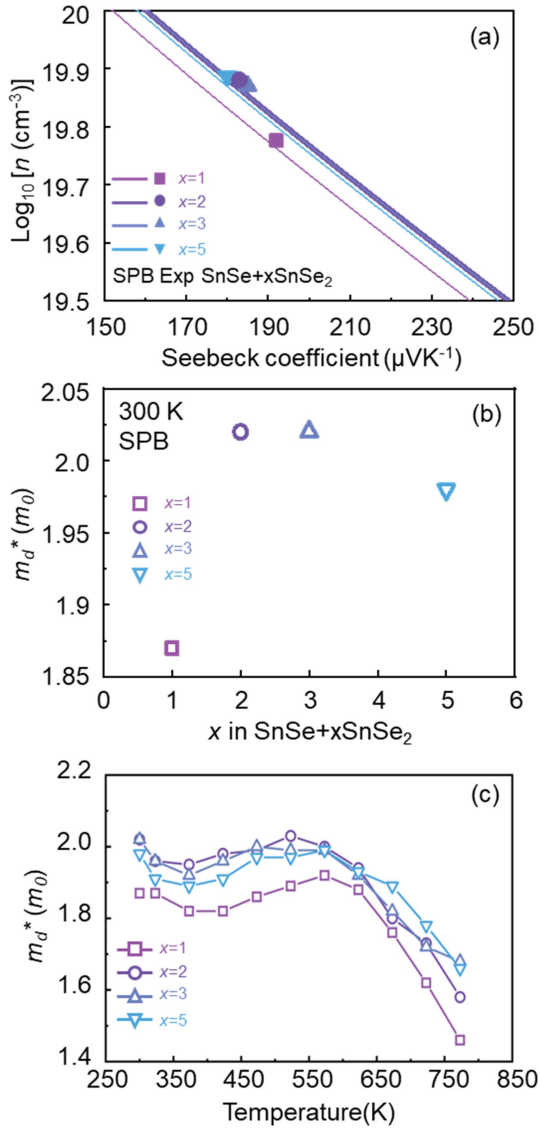


Fig. 1. (a) Experimental (symbols) and calculated (lines) S -dependent $\log_{10}(n)$ at 300K [24]. (b) Calculated m_d^* as a function of SnSe₂ content (x) at 300K. (c) Calculated m_d^* as a function of T .

때문이다. 그림 1(a)에 따르면 x 의 증가는 n 의 증가 또한 야기하는데 n 의 증가는 m_d^* 및 η 변화를 동시 고려해야 한다.

그림 1(b)는 그림 1(a)에서 도출한 x 변화에 따른 m_d^* 변화를 보여준다. m_d^* 는 $x=3$ 일 때 최댓값(2.02 m_0)을 갖고 $x > 3$ 영역에서 다시 감소하는 것으로 계산되었다. $x=3$ 샘플의 m_d^* (2.02 m_0)가 $x=5$ 샘플의 m_d^* (1.98 m_0) 대비 높음에도 불구하고 $x=3$ 샘플의 n ($7.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)이 $x=5$ 샘플의 n ($7.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 보다 낮은 이유는 $x=3$ 샘플의 η 가 $x=5$ 샘플의 η 보다 작기 때문이다.

그림 1(c)는 온도에 따른 m_d^* 의 변화를 보여주고 있다.

모든 x 샘플들에 대해서 고온 영역($T > 650 \text{ K}$)에서 m_d^* 가 크게 감소하는 것을 관찰할 수 있다. Qin *et al.*은 상온에서부터 700 K 부근까지 증가하던 S 는 700 K 이상의 온도에서 감소하고, 700 K까지 감소하던 n_H 는 700 K 이상의 온도에서 다시 증가하는 결과를 모든 x 샘플에서 관찰할 수 있다고 보고하였다 [24]. 그러면서 그 이유를 고온에서 더 많은 밴드(valence band)가 전기적 수송특성에 기여하기 때문이라고 하였다. 동일하게 그림 1(c)에서 고온에서의 m_d^* 감소 또한 전기적 수송특성에 기여하는 밴드 수의 변화로 이해될 수 있다.

Qin *et al.*에 따르면 $x=2$ 샘플의 상온 m_d^* 는 약 1.9 m_0 로 계산되었다. 이 때 사용된 근사식은 아래와 같다.

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_d^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (9)$$

위 수식은 축퇴 영역에서만 정확한 m_d^* 를 계산할 수 있는 수식으로 알려져 있다. S 측정값으로 얘기한다면 S 가 150 $\mu\text{V K}^{-1}$ 미만일 때 SPB 모델 계산 결과 대비 오류가 10 % 미만인 m_d^* 를 계산할 수 있다. 하지만, x 와 상관없이 상온 S 가 최소 180 $\mu\text{V K}^{-1}$ 이상인 경우 (그림 1(a)), 식 (9)를 이용하여 계산한 m_d^* 와 SPB 모델을 이용하여 계산한 m_d^* 간 차이가 클 수 있다. 그림 1(b)에서와 같이 SPB 모델 결과와 모든 축퇴 영역에서 유사한 m_d^* (오류 10 % 미만)를 계산할 수 있는 식 (1)를 사용하여 계산한 결과, $x=2$ 샘플의 상온 m_d^* 는 약 2.02 m_0 로 식 (9)로 계산한 1.9 m_0 대비 약 6 % 더 크게 계산되었다. 고온으로 갈수록 S 측정값이 커지면서 식 (9)를 사용하여 계산한 m_d^* 의 오류는 더욱 커지게 된다. 따라서 식 (9)를 이용하여 계산한 고온 $x=2$ 샘플의 m_d^* 는 약 700 K까지 $m_d^* \sim 1.9 m_0$ 를 유지하는 반면, 실제 식 (1)를 이용하여 정확하게 계산한 $x=2$ 샘플의 m_d^* 는 525 K에서 최대 m_d^* 인 $\sim 2.0 m_0$ 에 도달한 후 773 K에서 1.6 m_0 까지 감소하는 것으로 계산되었다. 따라서, 보다 정확한 식 (1)로 계산하였을 때, 고온에서의 m_d^* 가 Qin *et al.*이 보고한 m_d^* 대비 가벼운 것을 알 수 있다.

3.2 비축퇴 이동도(μ_0) 계산

그림 2(a)는 SnSe + x SnSe₂ ($x=1, 2, 3, 5$)에서 x 변화에 따른 μ_H 및 n_H 의 변화를 나타낸다. Filled 심볼의 경우, Qin *et al.*이 문헌에서 보고한 측정값을 나타낸다 [24]. 실선의 경우, 식 (3,4) 내 m_d^* 에 그림 2(b)의 결과를 대입하고, 나머지 μ_0 를 측정값(filled 심볼)에 피팅하여 얻었다. 각 x 에 대응하는 실선들이 측정값(filled 심볼) 위에

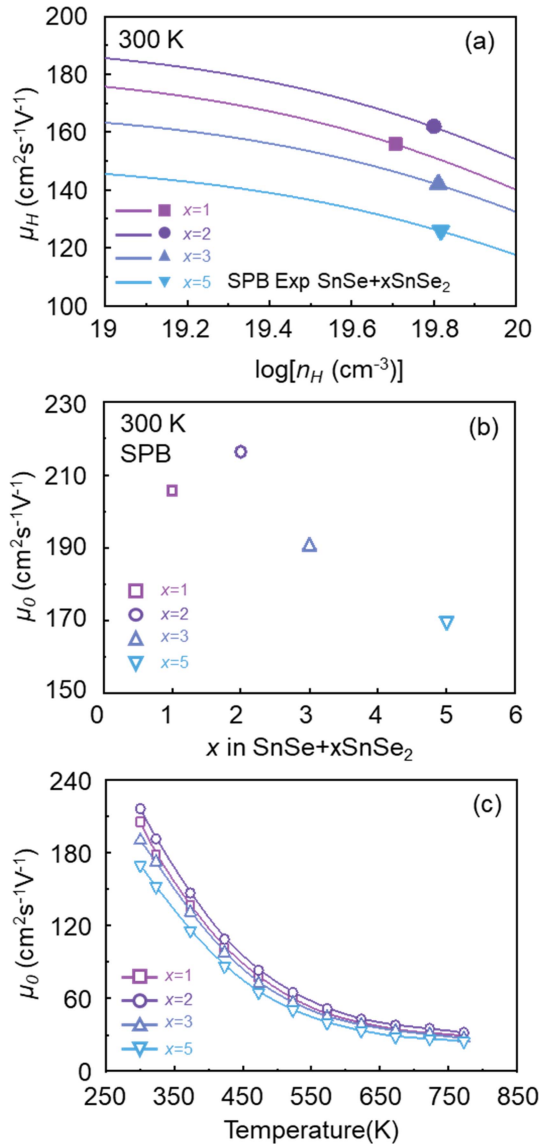


Fig. 2. (a) Experimental (symbols) and calculated (lines) n_H -dependent μ_H at 300K [24]. (b) Calculated μ_0 as a function of SnSe₂ content (x) at 300K. (c) Calculated μ_0 as a function of T .

정확하게 위치한다는 것은 피팅하여 얻은 μ_0 가 실제 소재의 밴드 구조를 잘 반영한다는 것을 의미한다. 우선, x 의 증가에 따라 n_H 가 증가하는 것을 filled 심볼의 위치 변화를 통해 알 수 있다. μ_H 의 경우, $x=2$ 샘플까지는 증가하지만 $x > 2$ 의 경우, SnSe₂ 도입량이 증가할수록 μ_H 가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 예를 들어, x 가 1에서 2로 증가하면서 μ_H 는 4% 증가하지만 (156 → 162 cm² V⁻¹ s⁻¹), x 가 2에서 5로 증가할 때 μ_H 는 22 % 감소하였다 (162 → 126 cm² V⁻¹ s⁻¹). SnSe 내 도입된 SnSe₂는 다양한 스케일(나노 스케일부터 마이크로 스케일)의 결함을

만들기 때문에 x 가 증가할수록 μ_H 는 감소하게 된다.

그림 2(b)는 그림 2(a)에서 실선과 filled 심볼 간의 피팅 시 사용된 μ_0 계산값을 x 에 대해 표시한 것이다. μ_0 는 비축퇴 상태에서 전하의 이동도를 의미한다. 즉, 전하 간 산란이 최소일 때 소재 내 결함과 전하간의 본질적인 상호작용을 반영하는 밴드 인자이다. 300K에서 $x=2$ 샘플의 μ_0 가 다른 x 대비 가장 높은 것을 확인할 수 있다 (216.4 cm² V⁻¹ s⁻¹). μ_H 와 마찬가지로 x 가 커질수록 μ_0 가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보인다. 최저점인 $x=2$ 샘플과 비교하면 최저점인 $x=5$ 샘플 일때 μ_0 가 약 25 % 감소하였다 (216.4 → 169.9 cm² V⁻¹ s⁻¹). μ_0 는 전하와 포논 간의 상호작용을 나타내는 deformation 포텐셜(\mathcal{E})에 반비례하는데 $x \geq 2$ 영역에서 μ_0 가 급격하게 감소하는 것은 \mathcal{E} 의 급격한 증가와 연관되어 있다. \mathcal{E} 가 클 경우, 전하와 포논간의 상호작용이 커서 전하의 이동을 포논이 방해하는 것이기 때문에 μ_0 는 감소하게 된다. 따라서, SnSe₂의 주입량이 증가할수록 전하-포논 상호작용이 강해지는 것을 확인할 수 있다.

그림 2(c)는 온도 증가에 따른 μ_0 의 변화를 보여준다. 온도 증가에 따라 μ_0 가 감소하는 이유는 μ_0 가 $T^{3/2}$ 에 반비례하기 때문이다. 773 K에서도 $x=2$ 샘플의 μ_0 가 가장 높고 (31.9cm² V⁻¹ s⁻¹), $x=5$ 샘플의 μ_0 가 가장 낮은 것을 확인할 수 있다 (24.7cm² V⁻¹ s⁻¹). 이를 통해 고온에서 \mathcal{E} 또한 상온에서의 \mathcal{E} 와 유사하게 $x=5$ 샘플의 \mathcal{E} 가 다른 샘플 대비 가장 낮음을 유추할 수 있다.

3.3 가중 이동도(μ_w) 계산

그림 3(a)는 SnSe + x SnSe₂ ($x=1, 2, 3, 5$)에서 x 변화에 따른 상온 μ_w 의 변화를 나타낸다. μ_w 는 두 가지 방법으로 계산할 수 있다. 첫번째 방법은 m_d^* 와 μ_0 를 각각 구한 후, 식 (7)을 이용하여 계산하는 방법이다. 이 경우, m_d^* 와 μ_0 를 각각 구하고 이를 다시 식 (7)에 대입해야 하는 번거로움이 있다. 두 번째 방법은 S 및 σ 측정값을 식 (6)에 대입하여 직접적으로 μ_w 를 계산하는 방법이다. 측정값으로부터 μ_w 를 바로 계산할 수 있기 때문에 첫번째 방법 대비 편리하다는 이점이 있다. 정확도 측면에서는 첫번째 방법으로 계산한 μ_w 가 더욱 정확하겠지만, 두 번째 방법으로 도출한 μ_w 또한 첫 번째 방법 대비 오류가 크지 않은 것으로 알려져 있다 [35].

그림 3(a)에 나타낸 μ_w 는 위에서 언급한 두번째 방법을 이용하여 계산하였다. Qin *et al.*이 보고한 온도에 따른 S 및 σ 측정값을 식 (6)에 대입하여 μ_w 를 계산하였다. 그 결과, $x=2$ 일 때 다른 x 대비 가장 높은 μ_w 를 보였다

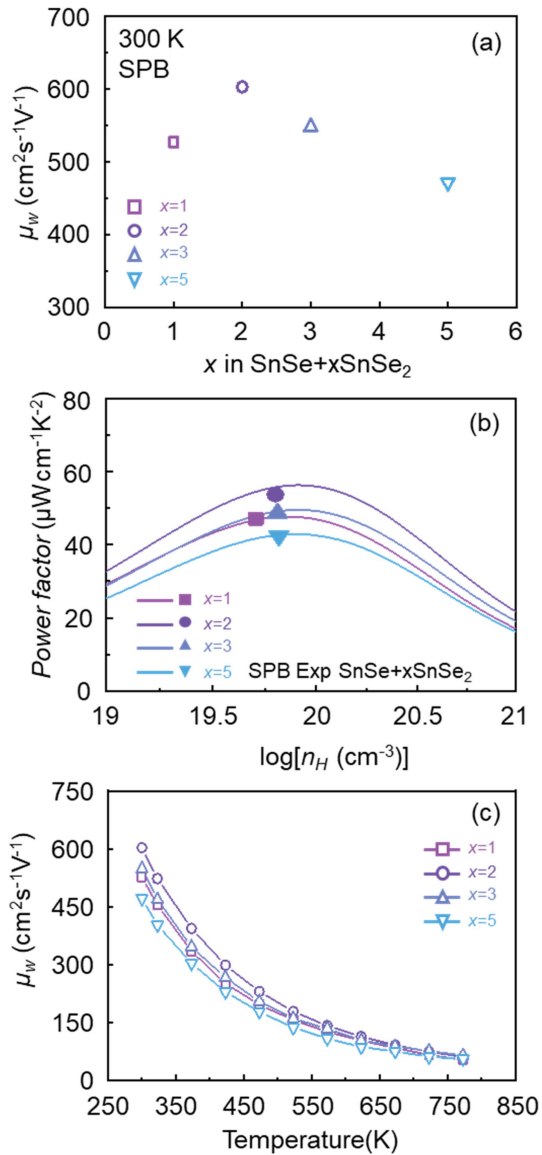


Fig. 3 (a) calculated μ_w at 300 K. (b) Experimental (symbols) and calculated (lines) n_H -dependent power factor (PF) at 300K [24]. (c) Temperature-dependent μ_w varying with different x .

($603 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). $x=2$ 일 때 μ_w 가 최고점에 도달한 후 x 가 증가함에 따라 μ_w 가 감소하는 경향은 그림 2(b)에서 관찰한 x 증가에 따른 μ_0 변화 개형과 유사하다. 식 (7)에서와 같이 μ_w 는 μ_0 와 $m_d^{*3/2}$ 의 곱으로 정의될 수 있는데, $x \geq 2$ 구간에서 x 증가에 따른 m_d^* 의 변화가 μ_0 변화 대비 크지 않기 때문에 μ_w 는 μ_0 경향에 더욱 밀접하게 영향을 받는 것으로 분석된다. μ_w 는 이론 파워팩터 최댓값에 직접적으로 비례하기 때문에 n_H 가 최적으로 맞춰진 상황에서 $x=2$ 의 이론 최대 파워팩터가 다른 샘플 대비 가장 높을 것으로 예측된다.

그림 3(b)는 그림 3(a)에서 계산한 μ_w 를 이용하여 n_H 에 대해 계산한 이론 파워팩터(실선) 및 Qin *et al.*이 보고한 파워팩터 측정값(filled 심볼)을 나타낸다 [24]. 그림 3(a)에서 보인 x 에 따른 μ_w 변화 개형과 동일하게 그림 3(b) 내 파워팩터 측정값 역시 $x=2$ 샘플에서 가장 높은 파워팩터 측정값($53.7 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$)을 보였다. 그 후 $x > 2$ 영역에서 x 가 증가할수록 파워팩터 측정값이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 앞서 언급한 것처럼, μ_w 는 이론 최대 파워팩터와 비례한다. 따라서 가장 높은 μ_w 를 갖는 $x=2$ 샘플(그림 3(a) 참조)의 이론 최대 파워팩터($56.5 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$) 또한 다른 샘플들의 이론 최대 파워팩터 대비 높은 것을 확인할 수 있다. 그림 3(b)에 따르면 현재 $x=2$ 샘플의 n_H 를 $7.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 제어할 경우, 약 5%의 파워팩터 개선효과를 기대할 수 있다 ($53.7 \rightarrow 56.5 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$). 파워팩터는 열전소재의 전기적 특성을 대변하는데 SnSe 소재의 경우, $x=2$ 만큼의 SnSe_2 를 도입할 경우, m_d^* 와 μ_0 의 극대화로 인한 파워팩터의 증가가 관찰되었다. SnSe_2 가 $x=2$ 보다 많이 도입된 경우, 여러 스케일의 결함으로 인해 μ_0 가 감소했고 이는 다시 파워팩터의 감소로 연결되었다.

3.4 B-factor 계산

그림 4(a)는 그림 3(a)에서 계산한 $\text{SnSe} + x\text{SnSe}_2$ ($x=1, 2, 3, 5$) 샘플들의 μ_w 계산값 및 300 K κ_l 측정값(그림 4(b)을 식 (8)에 대입하여 도출한 B -factor를 나타낸다. 식 (8)에 의하면, B -factor는 μ_w/κ_l 비율에 비례하는 것을 알 수 있다. 그림 4(b)는 Qin *et al.*이 보고한 온도에 따른 κ_l 측정값을 나타낸다 [24]. 300 K의 경우, x 가 증가할수록 SnSe_2 도입에 의한 다양한 스케일의 결함 증가로 κ_l 가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 300 K에서는 $x=1$ ($1.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) $x=2$ 샘플($0.97 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 간의 κ_l 차이가 크지만 300 K 보다 높은 온도에서 $x=1$ 과 $x=2$ 샘플들 간의 κ_l 차이는 크지 않는 것을 볼 수 있다. 유사하게 $x=3$ 과 $x=5$ 샘플들 간의 κ_l 차이 또한 전 측정 온도 영역에서 크지 않았다. 하지만 $x=1, 2$ 샘플들과 $x=3, 5$ 샘플들 간의 κ_l 차이는 고온($T > 650 \text{ K}$)을 제외하고 모든 온도영역에서 유의미한 차이를 보였다. 이는 $x > 2$ 샘플에서 $x \leq 2$ 샘플에서 관찰된 Sn 결함 및 SnSe_2 마이크로 도메인 농도가 크게 증가하기 때문인 것으로 예상된다 [24]. 그림 4(b)에서와 같이 300 K에서 x 증가에 따라 κ_l 가 계속적으로 감소하지만, x 증가에 따른 κ_l 감소분 대비 x 증가에 따른 μ_w 의 감소분이 상대적으로 더 크기 때문에 B -factor의 x 변화에 따른 개형(그림 4(a)) 또한 μ_w 의 x 변화에 따른 개형(그림 3(a))과 유사한 것을 확인할

수 있다. 예를 들어, 가장 높은 B -factor 값을 갖는 $x=2$ 샘플의 경우, B -factor는 1.25로 다른 샘플들 대비 가장 높았다.

그림 4(c)는 그림 4(a)에서 계산한 B -factor를 기반으로 예측한 300 K에서의 n_H 에 따른 이론 zT 변화를 보여준다 (실선). 더불어 Qin et al.이 보고한 zT 측정값을 filled 심볼로 표시하였다. 그림 4(c)에 따르면, $x=2$ 샘플의 zT 측정값(~ 0.93) 과 $x=3$ 샘플의 zT 측정값(~ 0.92)이 유사한 것을 볼 수 있다. 하지만, SPB 모델을 이용하여 계산한 이론 최대 zT 는 $x=2$ 샘플의 이론 최대 zT (~ 1.08) 가

$x=3$ 샘플의 이론 최대 zT (~ 1.02) 대비 약 5.9 % 높은 것으로 계산되었다. 따라서, $x=3$ 샘플의 n_H 를 $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 제어한다면 약 5.9 %의 zT 증대가 가능할 것으로 예상된다.

3.5 고온 zT 예측

그림 5(a)는 온도에 따른 $\text{SnSe} + x\text{SnSe}_2$ ($x=1, 2, 3, 5$) 샘플들의 B -factor를 보여준다. B -factor는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 이는 B -factor가 $T^{5/2}$ 에 비례하기 때문이다 (식 (8)). 773 K에서는 300 K에서와 달리 $x=3$ 샘플의 B -factor(4.08)가 $x=2$ 샘플(3.85) 대비 높은 것을 볼 수 있다. 온도 증가에 따른 B -factor 증가는 온도 증가에 따른 이론 최대 zT 증가로 이어진다. 그림 5(b-e)는 $x=1 - 5$ 샘플들의 T 및 n_H 에 따른 이론 zT (실선)를 나타낸다 (측정값은 심볼로 표시하였다). 그림 5(a)의 온도 증가에 따라 B -factor 증가와 마찬가지로 그림 5(b-e)의 이론 최대 zT 가 x 와 무관하게 T 증가에 따라 항상 증가하는 것을 볼 수 있다. 773 K에서 가장 높은 B -factor를 갖는 $x=3$ 샘플(4.08)의 773 K에서의 이론 최대 zT 는 ~ 2.2 다. 773 K에서의 실험 zT 값 역시 ~ 2.2 인것을 볼 때, 추가 도핑 없이 온도 증가에 따른 m_d^* 및 η 변화로 최대 zT 를 구현하는 최적의 n_H 로 n_H 가 변화되었음을 확인할 수 있다. 예를 들어, $x=2$ 샘플의 온도에 따른 실험값의 n_H 변화를 살펴보면 300 K에서 $6.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이었던 n_H 가 773 K에서는 $4.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 약 35% 감소한다. 그런데 이 때, 이론 최대 zT 를 얻을 수 있는 최적의 n_H 또한 773 K에서 $3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 예측되었기 때문에 최대 이론 zT 와 유사한 실험 zT 를 추가적인 도핑 없이 얻을 수 있었다.

Qin et al.은 SnSe_2 도입을 통해 Sn 결함의 농도를 증가시킴으로써 SnSe 의 300 K n_H 를 $\sim 6.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 수준까지 증가시킨 것이 $\text{SnSe} + x\text{SnSe}_2$ 소재에서 $zT \sim 2.2$ (773 K)의 높은 열전성능을 얻는 중요한 이유 중 하나라고 주장하였다. 하지만, SPB 모델 계산 결과, 773 K에서 높은 zT 를 얻을 수 있었던 이유 중 하나는 773 K에서 이론 최대 zT 를 구현하는 최적 n_H 를 실험적으로 얻었기 때문이다. 300 K에서 773 K으로 온도가 증가하면서 변화하는 n_H 의 온도 증가에 따른 감소분은 도핑 원소 혹은 도입하는 결함의 종류에 따라 달라질 것으로 예상된다. Qin et al.의 경우, SnSe_2 결함 도입에 따른 300 K에서의 n_H 증가, 밴드 인자의 변화 및 SnSe_2 결함이 도입된 상태에서 결정된 온도 증가에 따른 m_d^* 및 η 변화 정도(= n_H 변화)가 773 K에서 이론 최대 zT 를 실험적으로 얻을

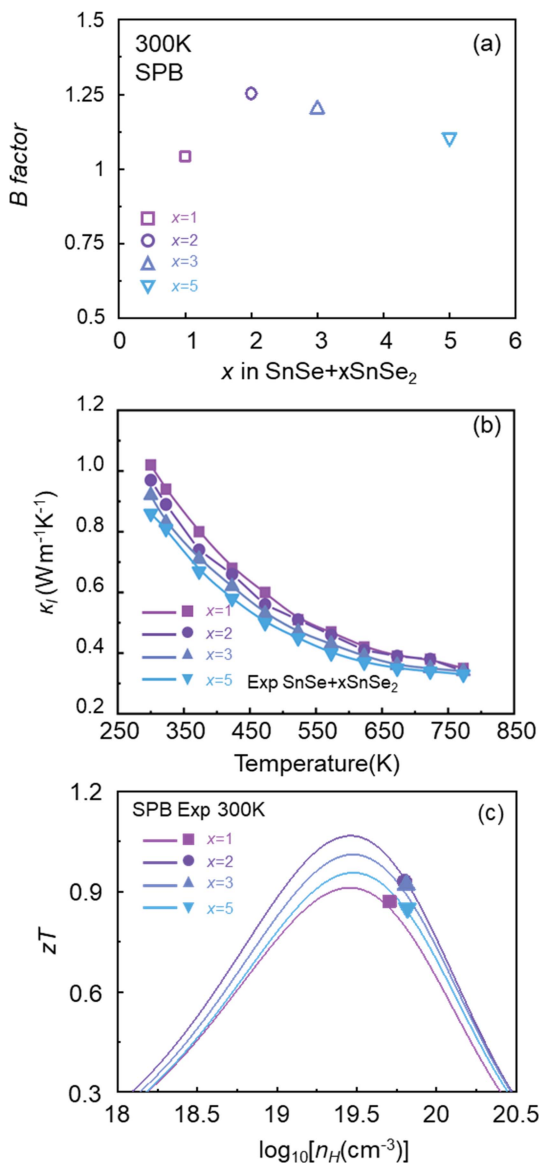


Fig. 4 (a) Calculated B -factor (b) experimental temperature-dependent κ_l [24] and (c) experimental (filled symbol) and calculated (solid lines) zT all at 300K

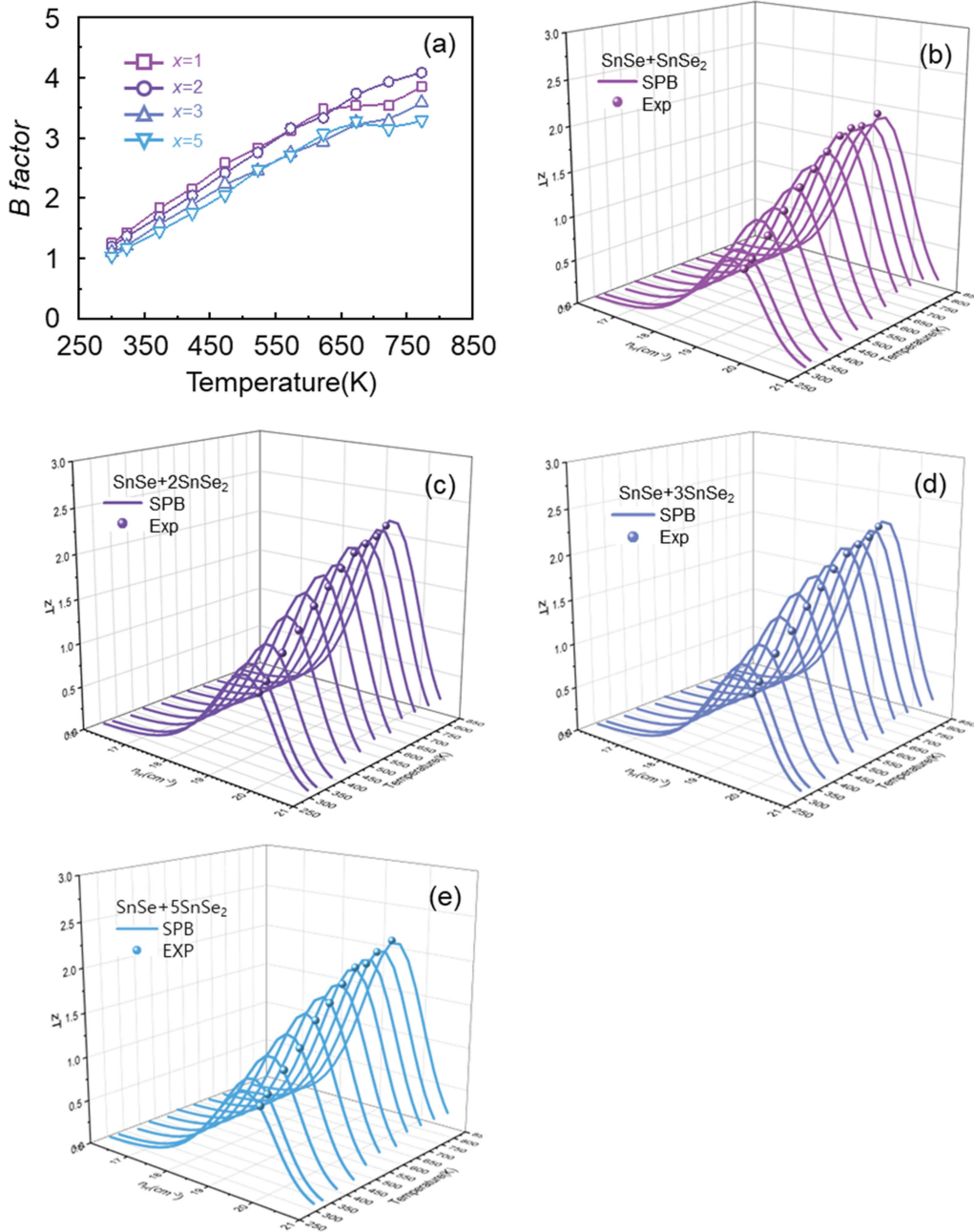


Fig. 5. (a) Calculated temperature-dependent B -factor. Experimental (symbol) [24], and calculated zT (solid line) as functions of n_H and T for (b) $x = 1$, (c) $x = 2$, (d) $x = 3$, (e) $x = 5$.

수 있었던 요인으로 분석된다.

5. 결 론

SnSe 내 SnSe₂를 도핑할 경우, Sn 결함 및 SnSe₂ 마이크로 결함 생성으로 인해 전하농도가 높아지고, 격자 열전도도(κ_l)가 감소됨으로써 773 K에서 최대 $zT \sim 2.2$ 를

얻었다는 문헌의 결과가 있었다. 본 연구에서는 SnSe₂ 도입에 따른 SnSe의 상태밀도 유효질량(m_d^*), 비축퇴 이동도 (μ_0), 가중 이동도(μ_w) 및 B -factor 변화를 SPB 모델과 SPB 모델에 기반한 간단한 수식을 이용하여 계산하였다. 열전소재의 전기적 특성을 대변하는 μ_w 및 이론 최대 zT 와 밀접한 연관이 있는 B -factor 모두 300 K에서 SnSe - 2SnSe₂ ($x = 2$) 샘플이 가장 높았다. 하지만, 773 K에서

는 고온 μ_w 및 κ_l 영향으로 SnSe - 3SnSe₂ ($x=3$) 샘플의 B -factor가 가장 높은 것으로 계산되었다 (4.08). $x=3$ 샘플의 B -factor로 계산된 이론 최대 zT 와 실험 zT 는 모두 ~ 2.2 이다. 300 K의 경우, $x=3$ 샘플의 이론 최대 zT 와 실험 zT 는 각각 ~ 1.02 및 ~ 0.92 로 전하농도(n_H)를 $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 감소시킬 경우, 약 11 %의 zT 증대가 가능할 것으로 계산되었다. 하지만 773 K의 경우, $x=3$ 샘플의 n_H 측정값이 이미 이론 최대 zT 가 구현되는 n_H 와 일치하기 때문에 최대 $zT \sim 2.2$ 를 실험적으로 얻을 수 있었다. 실험적으로 온도가 올라갈수록 n_H 가 감소하는 정도는 SnSe 소재 내 도핑 원소/소재의 종류 및 도핑량에 따라 달라질 것으로 예상된다. SnSe₂ 도입에 따른 300 K에서의 n_H 증가 및 SnSe₂ 도입으로 인한 온도에 따른 n_H 변화 정도 (온도에 따른 m_d^* 및 페르미 준위 변화 정도)가 SnSe - x SnSe₂ 소재가 773 K에서 높은 zT 를 가질 수 있었던 원인으로 분석된다.

감사의 글

This work was supported by the Basic Study and Interdisciplinary R&D Foundation Fund of the University of Seoul (2022) for Hyun-Sik Kim. This work was also financially supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (NRF-2019R1A6A1A11055660, NRF-2015R1A6A1A03031833) for Won-Seon Seo and Heesun Yang. This work was also supported by the Technology Innovation Program RS-2022-00154720 funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea) for Weon Ho Shin.

REFERENCES

1. B. Zohuri and P. McDaniel, *Application of Compact Heat Exchangers For Combined Cycle Driven Efficiency In Next Generation Nuclear Power Plants: A Novel Approach*, pp.17-35, Springer, Cham. (2016).
2. C. Formann, I. K. Muritala, R. Pardemann and B. Meyer, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **57**, 1568 (2016).
3. G. D. Mahan and J. O. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **93**, 7436 (1996).
4. G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
5. M. Heo, S. H. Kwon, S. I. Kim, H. Park, K. H. Lee and H. S. Kim, *J. Alloys Compd.* **954**, 170144 (2023).
6. W. Li, L. Zheng, B. Ge, S. Lin, X. Zhang, Z. Chen, Y. Chang and Y. Pei, *Adv. Mater.* **29**, 1605887 (2017).
7. M. Hong, Z. G. Chen, Y. Pei, L. Yang and J. Zou, *Phys. Rev. B.* **94**, 161201 (2016).
8. U. S. Shenoy and D. K. Bhat, *J. mater. Chem. C.* **8**, 2036 (2020).
9. Y. Wang, W. D. Liu, H. Gao, L. J. Wang, M. Li, X. L. Shi, M. Hong, H. Wang, J. Zou and Z. G. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **11**, 31237 (2019).
10. 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).
11. Z. Ding, Q. X. Pei, J. W. Jiang and Y. W. Zhang, *J. Phys. Chem. C.* **119**, 16358 (2015).
12. L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, *Nature.* **508**, 373 (2014).
13. L. D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu and M. G. Kanatzidis, *Science.* **351**, 141 (2015).
14. N. K. Singh, S. Bathula, B. Gahtori, K. Tyagi, D. Haranath and A. Dhar, *J. Alloys Compd.* **668**, 152 (2016).
15. C. Lin, W. Cheng, Z. Guo, G. Chai and H. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 23247 (2017).
16. S. Chandra, U. Bhat, P. Dutta, A. Bhardwaj, R. Datta and K. Biswas, *Adv. Mater.* **34**(40), 2203725 (2022).
17. M. J. Jung and B. J. Choi, *J. Powder Mater.* **29**(2), 152 (2022).
18. K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, *Nature.* **489**, 414 (2012).
19. S. Siddique, Y. Gong, G. Abbas, M. M. Yaqoob, S. Li, S. Zulkifal, Q. Zhang, Y. Hou, G. Chen and G. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **14**, 4091 (2022).
20. A. T. Duong, V. Q. Nguyen, G. Duvjir, V. T. Duong, S. Kwon, J. Y. Song, J. K. Lee, J. E. Lee, S. D. Park, T. Min, J. Lee, J. Kim and S. Cho, *Nat. Commun.* **7**, 13713 (2016).
21. Z. H. Ge, D. Song, X. Chong, F. Zheng, L. Jin, X. Qian, L. Zheng, R. E. Dunin-Borkowski, P. Qin, J. Feng and L. D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9714 (2017).
22. C. L. Chen, H. Wang, Y. Y. Chen, T. Daya and G. J. Snyder, *J. Mater. Chem. A.* **2**, 11171 (2014).
23. F. Q. Wang, Shunhong Zhang, Jiabing Yuc and Qian Wang, *Nanoscale.* **7**, 15962 (2015).
24. B. Qin, Y. Zhang, D. Wang, Q. Zhao, B. Gu, H. Wu, H. Zhang, B. Ye, S. J. Pennycook and L. D. Zhao, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **142**, 5901 (2020).
25. Y. Huang, C. Wang, X. Chen, D. Zhou, J. Du, S. Wanga and L. Ning, *RSC Adv.* **7**, 27612 (2017).
26. B. Qin, D. Wang, W. He, Y. Zhang, H. Wu, S. J. Pennycook and L. D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 1141 (2019).
27. Z. Wang, C. Fan, Z. Shen, C. Hua, Q. Hu, F. Sheng, Y. Lu, H. Fang, Z. Qiu, J. Lu, Z. Liu, W. Liu, Y. Huang, Z. A. Xu, D. W. Shen and Y. Zheng, *Nat. Commun.* **9**, 47 (2018).
28. K. H. Lee, S. I. Kim, J. C. Lim, J. Y. Cho, H. Yang and H. S. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2203852 (2022).
29. M. Kim, S. I. Kim, S. W. Kim, H. S. Kim and K. H. Lee, *Adv. Mater.* **33**, 2005931 (2021).
30. H. Park, S. I. Kim, K. Lee, W. S. Seo and H. S. Kim, *ChemNanoMat.* **8**, e202200370 (2022).
31. S. W. Lee, O. Park, H. S. Kim, W. S. Seo and S. I. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 919 (2022).
32. S. Y. Bae, S. W. Lee, H. S. Kim, O. Park, H. Park, W. S. Seo and S. I. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 912 (2022).
33. J. C. Lim, S. Y. Kim, W. H. Shin, S. I. Kim, J. W. Roh, H. Yang and H. S. Kim, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 4036 (2022).
34. A. F. May and G. J. Snyder, *In Thermoelectrics and Its Energy, Harvesting Volume 1*(eds. D.M. Rowe), pp.1–18, CRC Press, London, UK (2012).
35. G. J. Snyder, A. H. Snyder, M. Wood, R. Gurunathan, B. H. Snyder and C. Niu, *Adv. Mater.* **25**, 2001537 (2020).
36. H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde and G.J. Snyder, *In Thermoelectric Nanomaterials*(eds. K. Kumoto, T. Mori), pp.1–32, Springer, Berlin, Germany (2013).
37. X. Zhang, Z. Bu, X. Shi, Z. Chen, S. Lin, B. Shan, M. Wood, A. H. Snyder, L. Chen, G.J. Snyder and Y. Pei, *Sci. Adv.* **6**, eabc0726 (2020).