



# 결함제어를 통한 열전 반도체 연구 동향

민유호 

경북대학교 신소재공학부 금속신소재공학전공

## Defect Engineering for High-Performance Thermoelectric Semiconductors

Yuho Min

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, School of Materials Science and Engineering,  
 Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received June 21, 2022; Revised June 27, 2022; Accepted June 27, 2022)

**Abstract:** Defects in solids play a vital role on thermoelectric properties through the direct impacts of electronic band structure and electron/phonon transports, which can improve the electronic and thermal properties of a given thermoelectric semiconductor. Defects in semiconductors can be divided into four different types depending on their geometric dimensions, and thus understanding the effects on thermoelectric properties of each type is of a vital importance. This paper reviews the recent advances in the various thermoelectric semiconductors through defect engineering focusing on the charge carrier and phonon behaviors. First, we clarify and summarize each type of defects in thermoelectric semiconductors. Then, we review the recent achievements in thermoelectric properties by applying defect engineering when introducing defects into semiconductor lattices. This paper ends with a brief discussion on the challenges and future directions of defect engineering in the thermoelectric field.

**Keywords:** Defect engineering, Thermoelectrics, Semiconductor, Thermal transport, Electrical transport

### 1. 서론

열전(thermoelectric, TE) 에너지 변환기술은 그 이름에서 알 수 있듯이, 열에너지와 전기에너지 간의 상호 전환이 가능한 것으로, 버려지는 폐열을 활용하여 전기에너지를 생산하거나 전기를 가해 냉각을 시킬 수 있는 매우 유용한 기술이라 할 수 있다 [1]. 특히, 화석 연료의 고갈과 더불어 지속가능한 친환경적인 에너지 생산의 필요성이 점차 증가하고 있고, 전 세계적으로 생산된 에너지의 약 60%가 폐열의 형태로 낭비된다는 측면에서 열전 에너지 변환

기술의 중요도는 점차 증가하고 있다 [2]. 열전성능을 나타내는 가장 대표적인 척도는 열 변환 효율( $\eta$ )이라 할 수 있으며 아래 수식과 같이 표현된다.

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \left[ \frac{\sqrt{1 + ZT_{ave}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{ave}} + \frac{T_C}{T_H}} \right] \quad (1)$$

$$ZT = \frac{s^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2)$$

여기서,  $T_H$ 는 열전소자의 뜨거운 쪽의 온도를  $T_C$ 는 반대쪽 차가운 온도를 나타내며,  $ZT_{ave}$ 는  $T_H$ 와  $T_C$  사이에서의 평균 무차원 성능지수(thermoelectric figure of merit)을 의미한다. 열 변환 효율( $\eta$ )은 카르노 효율( $\frac{T_H - T_C}{T_H}$ )

✉ Yuho Min; yuhomin@knu.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.  
 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.

과 재료의 의한 효율( $\frac{\sqrt{1+ZT_{ave}}-1}{\sqrt{1+ZT_{ave}}+T_H}$ )의 곱으로 표현되며, 여기서, 재료에 의한 효율 즉,  $ZT$ 는 재료의 전기전도도( $\sigma$ , electrical conductivity), 제벡계수( $S$ , Seebeck coefficient), 열전도도( $\kappa$ , thermal conductivity) 및 온도( $T$ )로 표현될 수 있다. 결국, 열전소자의 효율을 극대화하기 위해선 재료적인 측면에서 높은 전기전도도, 제벡계수 및 낮은 열전도도를 갖도록 하는 것이 중요하다 [3]. 하지만, 불행하게도 이 세가지 물리적 변수들( $\sigma$ ,  $S$ ,  $\kappa$ )은 캐리어(charge carrier) 농도에 의해 상호 연관성을 지니고 있어 이들을 독립적으로 제어하는 것이 매우 어렵다. 캐리어 농도가 낮은 반도체 및 부도체는 높은 제벡계수를 갖으나, 캐리어 농도가 높은 금속의 경우 매우 낮은 제벡계수를 보이며, 대신 전기전도도는 반대의 경향을 보인다. 제벡계수와 전기전도도의 상반된 추세로 인해, 특정 캐리어 농도에서( $\sim 10^{19} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ ) 제벡계수의 제곱과 전기전도도의 곱으로 표현되는 출력인자( $PF=S^2\sigma$ )가 가장 높은 값을 보인다. 열전도도 측면에서는 두가지 중요한 열전도 매커니즘이 있으며, 캐리어에 의한 열전도도( $\kappa_e$ )와 격자진동(lattice vibration) 혹은 포논(phonon)에 의한 열전도도( $\kappa_L$ )가 바로 그것이다. 여기서, 금속이나 캐리어 농도가 비교적 높은 반도체의 경우, 캐리어에 의한 열전도도( $\kappa_e$ ) 역시 전기전도도( $\sigma$ )와 비례관계를 가지며, 이러한 물리적 상호연관성으로 인해 재료의  $ZT$ 값을 높이는데 어려움을 갖는다 [4].

그럼에도 불구하고, 다양한 전략들을 활용해서 추가적인  $ZT$ 의 향상을 보여주는 연구들이 지속적으로 발표되고 있으며, 이들은 크게 2가지로 구분된다: (I) 나노구조체 [5], 나노계면형성 [6], cage-like 미세구조 형성 [7,8] 등을 통한 포논 산란 극대화 및 격자열전도도 감소( $\kappa_L$ ); (II) 전자밴드구조 제어 [9], 양자 구속(quantum confinement) [10,11], 및 캐리어 필터링(carrier filtering) [12] 등을 통한 출력인자( $PF$ ) 향상.  $ZT$ 값에 연관된 이러한 물리적 변수들은 결국 캐리어의 흐름, 포논의 이동 및 이들의 상호 커플링에 의해 영향을 받는다. 이러한 측면에서 재료 내부의 결함(defect)의 제어가 매우 중요한 인자로 작용할 수 있는데, 이는 결함들이 재료 본래의 캐리어 농도 및 포논 산란에 막대한 영향을 줄 수 있기 때문이며, 즉 재료 내부의 결함을 잘 제어하면 열전 성능지수인  $ZT$ 값을 향상시킬 수 있다. 결함엔지니어링(defect engineering)을 바탕으로 결함의 종류, 분포, 농도, 크기 등을 조절하면 재료 고유의 전하 캐리어 및 포논 거동뿐만 아니라 전자밴드구조 변화 등을 가져올 수 있다 [13] (그림 1).

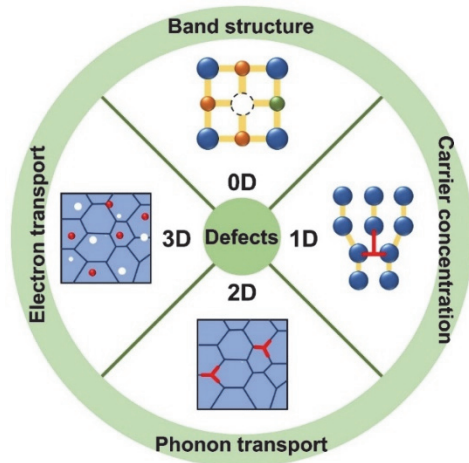


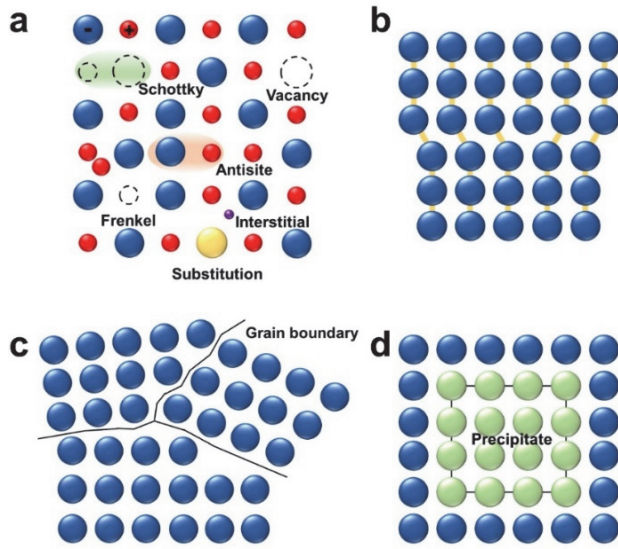
Fig. 1. The schematic drawing of various defects in solids and related effects on electronic and thermal properties.

재료내부의 결함은 그들의 기하학적인 치수(geometric dimension)에 따라 0차원(0D), 1차원(1D), 2차원(2D), 및 3차원(3D)으로 분류할 수 있다. 재료내부의 결함들은 포논 및 전하 캐리어와의 상호작용으로 전자밴드 제어를 통한 출력인자를 상승시키거나 [9,14], 다양한 주파수의 포논 산란을 통해 열전도도를 낮추거나 [15-19], 적은 에너지를 지닌 전하 캐리어의 필터링(low-energy carrier filtering)으로 제벡계수 및 출력인자를 상승시켜 [20] 결과적으로 재료의  $ZT$ 값을 보다 향상시키는 역할을 할 수 있다.

본 논문에서는 재료내부의 결함들이 열전 반도체의 전기적, 열적 거동에 미치는 영향을 살펴보고, 최근 연구 동향으로부터 결함엔지니어링의 미래 전망에 대해 간략히 고찰해보고자 한다. 먼저 기하학적인 치수에 따라 재료내부의 형성될 수 있는 결함들의 종류에 대해 간략히 살펴보고, 이후 각 결함들이 실제로 열전반도체의 물성향상을 위해 적용된 사례들을 소개하고자 한다. 마지막으로는 결함엔지니어링이 효과적으로 활용되기 위해 직면하고 있는 몇 가지 도전적 과제 및 나아갈 연구 방향에 대해 간략히 논의해 보고자 한다.

## 2. 열전 반도체 내부의 결함 및 그 역할

열전반도체 내부의 결함은 기하학적인 치수(geometric dimension)에 따라 점결함(point defect, 0D), 선결함(line defect, 1D), 면결함(planar defect, 2D), 그리고 부피결함(volume defect, 3D)으로 구분할 수 있다 (그림 2). 먼저 점결함(point defect)은 열전반도체 격자구조내에



**Fig. 2.** Illustration of representative defects depending on their geometric dimensions. (a) Common point defects, (b) one-dimensional edge dislocation, (c) two-dimensional planar defects, and (d) three-dimensional volume defect.

도핑(doping) 및 합금화(alloying) 등을 통해 쉽게 생성될 수 있기 때문에, 역사적으로도 가장 오래전부터 열전 물성 향상을 위해 활용되어 왔다 [21]. 격자내부에 존재하는 점결함의 종류로는 공공(vacancy), 침입형 고용체(interstitial), 치환형 고용체(substitutional), 프렌켈 결함(Frenkel defect), 쇼트키 결함(Shottky defect), 및 antisite 결함(antisite defect) 등이 있다. 점결함들은 본래의 주기적 배열을 하고 있는 원자들 자리 혹은 그 사이에 위치하기 때문에, 점결함 주위로 인장 및 압축 응력을 발생시켜 격자의 뒤틀림(distortion)을 유발할 수 있으며, 따라서 전하 캐리어 및 포논의 산란을 일으키는 역할을 하게 된다. 또한, 점결함은 전하 캐리어를 생성시킬 수 있으므로 전기적 거동 역시 변화시킬 수 있다. 공공은 결정 격자내부의 원자들이 본래 위치에서 제거되어 비어 있는 원자 위치에 해당한다. 열역학적으로 공공은 엔트로피증가와 더불어 전체 시스템의 자유에너지를 낮추기 때문에 모든 결정격자 내부에 존재하는 것이 안정하며, 온도에 따라 다른 평형 공공 농도를 갖게 된다. 공공은 양이온과 음이온 어느 쪽에서도 존재할 수 있다. 하지만, 침입형 결함은 일반적으로 양이온에서 주로 존재하는데, 이는 침입형 자리에 비해 음이온의 반경이 크기 때문이다. 쇼트키 결함은 양이온과 음이온자리의 공공 쌍이 형성되면 생성되는 결함으로 양이온과 음이온의 화학양론비로 인해 전체 시스템의 전기적 중성도는 변화시키지 않는다. 프렌켈 결함은 양이온 공공과 양이온 침입

형이 짝을 이룰 때 생성된다. 마지막으로 antisite 결함은 두 성분원자간 격자 내 위치를 서로 변경할 경우에 생성되며, 주로 약한 이온성 혹은 공유결합성 결정에서 관찰된다. 대표적인 저온용 열전소재인  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 경우 Bi자리에 Sb를 일부 치환하면, Te과 전기음성도차이가 Bi 보다 적은 Sb로 인해 antisite 결함 생성이 용이할 수 있으며 [22], 또한 중고온용 ZrNiSn half-Heusler 합금에서도 Zr/Sn antisite 결함이 일반적으로 관찰된다 [23].

1차원 선결함은 일반적으로 결정격자에 소성변형(plastic deformation)을 통해 형성되는 원자들의 정렬이 어긋난 선결함이라 할 수 있다. 특히, 전위(dislocation)는 점결함들이 1차원적인 배열을 지닐 경우에도 생성될 수 있으며, 이러한 전위들의 움직임으로 인해 결정면(crystal plane)간에 슬립(slip)이 발행하며, 영구적인 변형을 일으키게 된다. 전위는 크게 칼날전위, 나선형전위, 이들의 혼합전위로 구분될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 열전반도체 내부에서는 주로 칼날 전위가 관찰된다. 비교적 쉽게 고농도로 형성될 수 있는 점결함과 달리, 고밀도의 전위를 열전반도체 내부에 형성하는 것은 상대적으로 쉽지 않다. 하지만  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$  소재에 의도적으로 양이온 공공을 형성시키고, 열처리 과정을 통해서 고밀도의 전위가 형성될 수 있음이 최근에 밝혀졌다 [24]. 열처리 과정에서 공공들은 확산을 통해 공공 클러스터(vacancy cluster)를 형성하고, 전체적으로 낮은 에너지를 유지하기 위해서, 공공 클러스터가 붕괴되면서 칼날 전위가 형성된다. 한편, 공공의 농도가 열역학적 평형 농도보다 훨씬 큰 값을 가지면, 역시 1차원적인 배열을 통해 고밀도의 전위가 형성될 수 있다 [25]. 액상소결공정 방법 역시 전위를 생성하는데 활용될 수 있는데, 예를 들면, Te의 비화학양론적으로 초과함량이 존재할 때, Bi-Sb-Te 결정립사이에 여분의 Te이 위치하면서 소결 시 액상이 되면서 낮은 에너지의 결정립계(grain boundary)에서 고밀도의 전위가 형성된 연구 역시 최근에 보고되었다 [16]. 전위는 주변에 응력장을 형성시켜서 전하 캐리어를 산란시킬 수 있으며, 캐리어의 모빌리티 역시 감소시킬 수 있다. 특히, 밴드갭이 작은 열전반도체의 경우 소수캐리어(minority carrier)들은 고온영역에서 전도되어 제백계수의 감소와 열전도도의 증가를 가져오므로 열전특성에 악영향을 줄 수 있는데 전위를 통해 이들의 이동을 제어한 연구 결과가 최근 보고되었다 [26]. 열적 특성 측면에서도, 점결함이 주로 높은 주파수의 포논을 산란시키는 것과 달리 전위는 중간정도의 주파수를 지닌 포논을 강하게 산란시킬 수 있으며, 격자열전도도를 추가적으로 감소시킬 수 있다 [27].

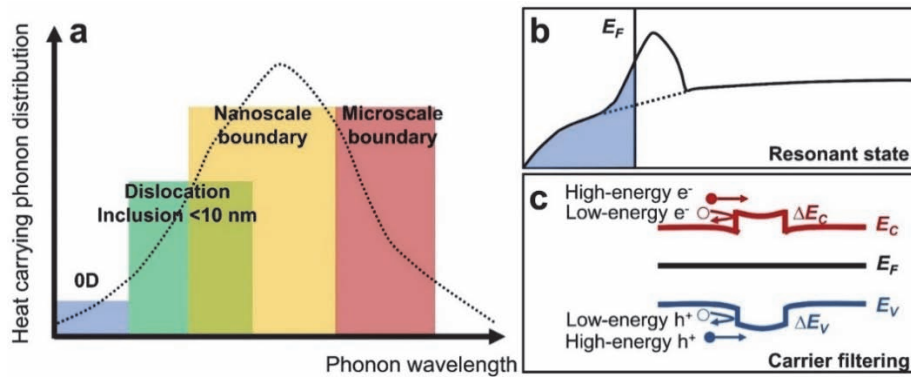
2차원 면결함은 몇 개의 원자층 두께를 지닌 2차원 구역

으로 원자들의 배열 혹은 화학적 조성이 결정 내부와 다르며, 결정립계(grain boundary), 상경계(phase boundary), 및 적층결함(stacking fault) 등의 3가지 타입으로 크게 구분할 수 있다. 대부분의 열전반도체들은 다수의 결정립(grain)을 포함하며, 결정립들 사이에서 결정학적인 방위(crystallographic orientation)가 다르면 결정립사이에 결정립계가 존재하게 되며, 결정립계의 원자들은 그들의 본래의 평형 위치에서 조금 벗어나 있어서 격자의 뒤틀림이나 다른 성분들의 편석들이 결정립계에서 쉽게 관찰된다. 이로 인해 결정립계는 주로 짧은 주파수를 지닌 포논들을 산란시켜 격자열전도도를 낮추는 데 큰 역할을 하며, 마찬가지로 전하 캐리어의 산란 및 모빌리티의 감소 역시 일으킬 수 있다. 따라서 포논산란을 극대화하면서 전하 캐리어의 산란을 최소화할 수 있는 전략들이 무엇보다도 필요하다 [28]. 직관적으로 생각해보면, 결정립의 크기는 포논산란과 전하 캐리어 산란에 큰 영향을 줄 수 있다. 결정립 미세화(grain refinement) 전략은 결정립 크기를 줄이고, 결정립계의 밀도를 증가시켜 포논산란을 크게 일으킬 수 있어서, 격자열전도도의 큰 감소를 가져올 수 있는 반면, 전하 캐리어의 산란과 모빌리티의 감소로 인해 전기전도도의 감소 역시 일으키는 trade-off 관계를 가진다. 따라서, 일반적으로 결정 내 전자의 유효질량(effective mass)이 크고, 본래 재료의 격자열전도도가 크며, 캐리어 모빌리티가 낮은 열전반도체들의 경우에는 포논의 평균이동경로(mean free path)가 크고 전하캐리어의 평균이동경로가 짧기 때문에 결정립 미세화 전략이 열전특성을 향상시키는데 효과적이며, 반대로 유효질량이 작고, 본래 낮은 열전도도를 지니며, 캐리어 모빌리티가 큰 열전반도체의 경우에는 결정립 크기를 키우는 것이 열전특성을 향상시키는데 보다 효과적이라 할 수 있다 [29]. 결정립 미세화는 공정 변수를 제어함으로써 비교적 쉽게 적용할 수 있는데, 대표적인 방식들은 melt-spinning [30], 볼밀링(ball-milling) [31] 및 용액공정을 통한 나노크기의 소재합성이라 할 수 있다 [5]. 상경계는 구조와 조성이 다른 두 상사이에서 형성되는 계면이며, 구조적 특징에 따라서 정합(coherent), 반정합(semicoherent), 및 부정합(noncoherent)으로 크게 구분된다. 이는 두 상간의 격자 불일치(lattice misfit) 정도에 따라 다양한 상경계가 형성될 수 있으며, 결정립계와 마찬가지로 상경계 역시 포논 산란을 통한 격자열전도도 감소효과를 보인다 [32]. 마지막으로 적층결함은 대표적인 열전반도체에서 관찰되는 2차원 결함 중 하나로 적층결함면 사이로 주기적인 원자들의 배열순서가 잘못되는 결정결함이다. 적층결함은 정상적인 원자들의 적층 순서가 국부적으로 파괴되거나, 적층결함 외의 다른 부분에서는 결

정면을 따라서 원자들의 배열 변화에 영향을 주지 않고 계면에서 여전히 동일한 결정 격자 구조를 유지하게 된다. 적층결함은 주로 조밀격자에서 나타나기 쉬운 면심입방구조(face-centered-cubic)와 조밀육방격자(hexagonal close-packed lattice)는 유사한 구조를 가지고 있으나 적층순서가 다른 경우라 할 수 있다. 적층결함은 격자의 뒤틀림을 발생시켜 포논산란을 통한 격자열전도도를 감소시킬 수 있으며, 특히 중간 주파수를 지닌 포논산란에 효과적인 것으로 알려져 있다 [3].

3차원 부피결함은 3축 모두 비교적 큰 스케일을 지닌 결함으로 석출물(precipitates), 이차상(secondary phases), 및 기공구조(porous structures) 등이 대표적인 3차원 부피결함이라 할 수 있다. 냉각과정에서 과포화로 인해 석출물이 매트릭스 내부에서 형성될 수 있는데, 국부적으로 이종의 접합면(heterojunction)과 변형장(strain field)을 형성하게 되므로, 전하 캐리어 및 포논 산란을 유발하여 본래 재료의 열전특성을 변화시킬 수 있다. 또한, 석출물 자체의 전기적, 열적 특성이 매트릭스의 열전물성에 영향을 줄 수 있기 때문에, 석출물의 종류, 크기, 형상, 분포 등을 잘 설계하는 것이 전체 시스템의 열전특성을 제어하는데 매우 중요하다. 특히, 나노스케일의 함유물(inclusion)이 매트릭스와 정합관계를 지니면 캐리어 이동에는 큰 영향 없이 포논의 산란만을 유도할 수 있기 때문에 열전도도를 낮추면서  $ZT$  값을 높이는 데 매우 효과적이라 할 수 있다 [33]. 본질적으로 낮은 전기전도도를 갖는 열전반도체의 경우에는 전기전도도가 높은 이차상의 첨가가 전체 시스템의 전기전도도를 향상시키는데 활용될 수 있다. 대표적인 저열전도도 열전소재인 BiCuSeO의 경우에, Cu<sub>2</sub>Se의 이차상이 상호 네트워킹을 형성(percolation)하게 되면 전하농도의 증가와 함께 급격한 전기전도도의 증가를 가져오는 것으로 확인되었다 [34]. 기공(pores)은 전하를 가지고 있지 않지만, 전기적 특성 및 열적 특성을 제어하는데 활용될 수 있다. 일반적으로 열전소재들은 높은 이론밀도를 지니도록 소결과정을 거치지만, 의도적으로 나노스케일의 기공을 형성해서 열전특성을 향상시킨 연구결과들이 보고되었다 [35]. 특히, 기공은 전하들을 흡착시켜 약간의 전기전도도를 감소시키거나 제벡계수를 상당히 증가시키고 더불어 열전도도를 감소시켜 CoSb<sub>3</sub> 열전소재의 물성 향상을 가져왔다. 물론 SiGe 합금에서 보이듯이 기공들이 항상 열전특성을 향상시키는 결과를 가져오는 것은 아니지만 [36], 여전히 캐리어와 포논의 이동을 제어할 수 있는 하나의 대안이라는 점은 분명하며, 보다 많은 실험적, 이론적 연구결과들이 수행되어야 할 것이다.

앞서 살펴보았듯이, 열적 특성측면에서 다양한 파장(혹



**Fig. 3.** Effect of defects on thermoelectric properties. (a) Wavelength-dependent phonon scattering mechanism according to the defects with different scales, (b, c) schematic illustrations for improving the Seebeck coefficient through, (b) resonant state band engineering, and (c) carrier filtering.

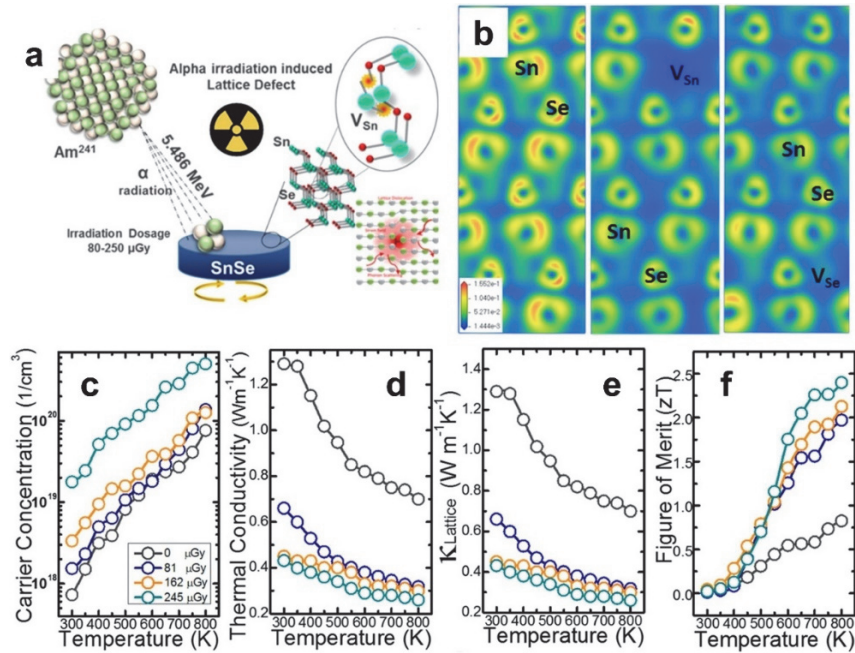
은 주파수)을 지니는 포논을 산란시키기 위해서는 멀티스케일(multi-scales) 결함들을 소재내부에 발생시키는 전략이 필요하다. 점결함은 주로 작은 파장(높은 주파수)의 포논을 산란시키며, 2차원 결정립계 혹은 마이크로스케일의 결함은 큰 파장(낮은 주파수)의 포논 산란에 유리하며, 1차원 선결함 및 3차원의 나노함유물들은 중간정도 파장(주파수)의 포논 산란에 적합하다 (그림 3(a)). 전기적 특성 측면에서 도핑을 통한 전자 밴드 구조의 제어 역시 가능하다. 만약 도핑을 통해 페르미 준위부근(Fermi level)에 전자들이 가질 수 있는 에너지준위 밀도(density of state, DOS)를 증가시키거나 (그림 3(b)), 계면에서 형성된 적정 수준의 에너지장벽(energy barrier)을 통해 낮은 에너지를 지닌 전하 캐리어의 이동을 선택적으로 방해(carrier filtering)하여 제벡계수를 증가시킬 수 있다 (그림 3(c)) [37]. 뒤에서는 결함엔지니어링을 적용해서 열전물성을 향상시킨 최근 몇 가지 연구결과들에 대해 살펴보려고 한다.

### 2.1 0차원 점결함(0D point defects)을 통한 열전물성 향상

일반적으로 규칙적인 원자배열의 주기성이 떨어지는 비정질(amorphous) 고체의 경우 낮은 열전도도를 보이는데, 이러한 측면에서 0차원 점결함을 매트릭스 내부로 도입하면 포논 산란에 매우 효과적인 것이라 직관적으로 생각할 수 있다. Callaway의 모델에 의하면 (i) 도핑농도가 높을수록; (ii) 매트릭스 원자들과 질량차이가 클수록; (iii) 격자 불일치 정도가 커질수록 포논 산란에 효과적인 것으로 알려져 있다 [38]. Pb기반의 열전반도체에서 Pb자리에 Bi와 Sb를 도핑할 경우, Sb도핑이 Bi도핑 대비 훨씬 더 큰

포논산란을 일으키는데, 이는 Sb가 Bi대비 Pb와 질량 및 원자반경 차이가 더 크기 때문이다 [39,40]. 본질적으로 결정구조내에 두 개의 큰 빈 공간(voids)를 지니고 있는 CoSb<sub>3</sub> 열전소재의 경우, 빈 공간을 다른 원자들인 필러(fillers)로 부분적 혹은 전부 다 채우게 되면 빈 공간 대비 질량차이가 거의 100%가 발생하므로, 포논산란에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다 [41]. 전기적 특성 측면에서 살펴보면, 만약 점결함을 도입하여 페르미에너지 준위부근에서 전자에너지밀도(DOS)의 도함수가 증가한다면 제벡계수가 증가할 수 있으며, 따라서 출력인자의 향상을 가져올 수 있다 [42]. 대표적인 방법 중 하나는 매트릭스 재료의 에너지 밴드와 도핑원자의 전자 캐리어들사이의 커플링 효과로 resonant state를 페르미에너지 준위 부근에만 크게 형성하는 것이다. 이러한 resonant state형성에 의한 제벡계수의 증가는 TI이 도핑된 PbTe [43], Sn이 도핑된 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [44], 및 In이 도핑된 SnTe에서 [45] 그 효과가 확인되었다. 하지만, resonant state를 형성하기 위해선 도핑원소의 종류, 농도, 그리고 에너지 준위에 대한 정확한 정보를 바탕으로 정밀한 실험과 이론적 계산이 동시에 필요하다.

최근 흥미롭게도, 도핑없이 단순히 이온화된 알파선을 샘플에 조사하면(alpha irradiation) 샘플 내부에서 공공이 형성되며, 조사량에 따라 이의 농도 제어가 가능한 연구 결과가 발표되었다 (그림 4) [46]. 다결정 SnSe에 알파선이 조사되면, 조사량에 따라서 전하를 띄는 Sn자리 공공의 농도가 증가하였는데, 이는 전자구조 갭 내부에 Sn자리 공공의 에너지 준위를 새롭게 형성하면서 홀 캐리어 농도 역시 증가시켰다. 또한 이렇게 형성된 갭 내부의 에너지 준위 형성으로 인해서 낮은 에너지의 홀 캐리어들의 이동을 선택적으로 억제하면서(carrier filtering), 홀 캐리어 증가



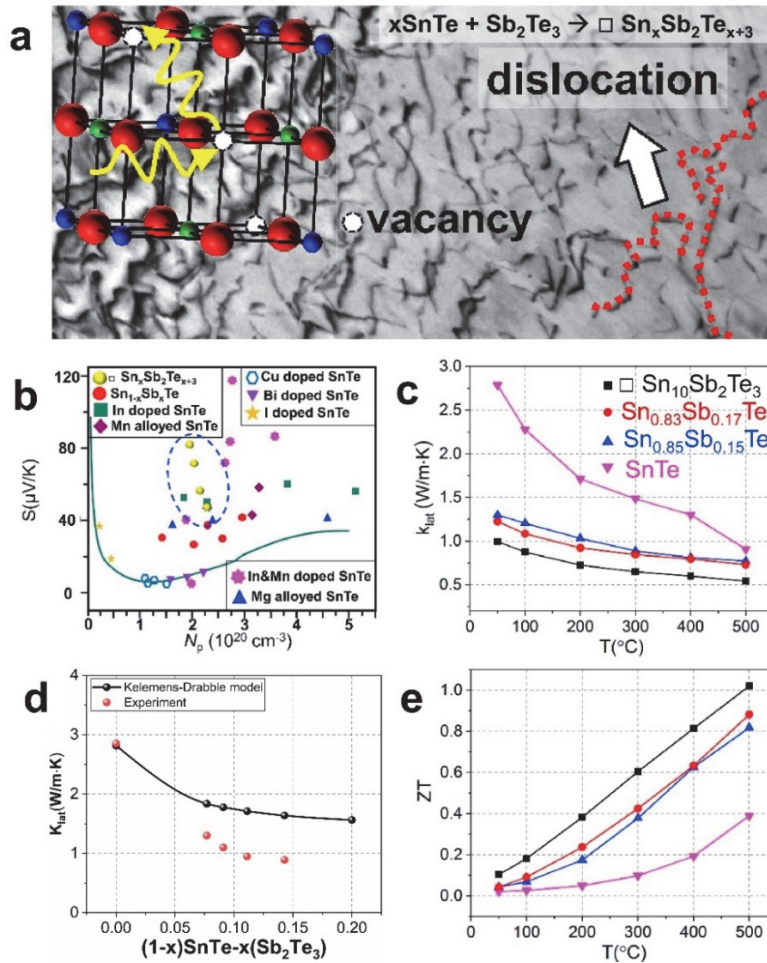
**Fig. 4.** Vacancy engineering of SnSe thermoelectric semiconductor. (a) Schematic illustration of alpha irradiation-induced lattice defects, (b) the electronic charge density of SnSe in the presence of vacancies, (c-f) temperature-dependent carrier concentrations (c), total thermal conductivities (d), lattice thermal conductivities (e), and figure of merits (f) with different alpha irradiation dosages. Reproduced with permission from American Chemical Society (2021) Ref. [46].

에 따른 제백계수의 큰 감소없이 전기전도도를 향상시켜 결과적으로 출력인자의 향상을 가져왔다. 뿐만 아니라, 형성된 공공들로 인해 포논산란을 증대시켜 격자열전도도를 감소시킬 수 있었으며, 결과적으로 823 K에서 약 2.4배 정도의 높은 ZT값을 얻을 수 있었다. 이는 단결정 수준에 버금가는 결과를 도출할 수 없어도 단순히 알파선 조사만을 제어해서 다결정 SnSe 재료에서 구현하였다는 점에서 큰 의미가 있다고 할 수 있다. 이러한 본래의 공공 결함을 알파선 조사만을 통해 제어하는 전략은 여타 열전소재의 공공을 제어하기 위해 동일하게 적용할 수 있을 것이며, 그 확장성이 크다고 할 수 있다.

## 2.2 1차원 선결함(1D line defect)을 통한 열전물성 향상

앞서 살펴보았듯이, 1차원 전위는 중간 주파수를 지닌 포논 산란에 매우 효과적이다. 특히, 고밀도의 전위 배열을 유도하여 p형 반도체인 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 다결정 열전재료에서 격자열전도도를 매우 낮은 수준인 0.33 W/m·K (at 320 K)까지 낮추는 결과가 science저널에 발표되었다 [16]. 만일 고밀도 전위 배열구조가 낮은 에너지의 정합 계면에서 형성되면, 부정합의 결정립계 혹은 상경계를 포

함하는 벌크 소재 대비 전하 캐리어의 산란은 줄어들면서 높은 전하이동도를 유지할 수 있기 때문에 전기적 물성 역시 향상시킬 수 있다. Pb<sub>1-x</sub>Sb<sub>2x/3</sub>Se 열전반도체의 경우 재료 내부에 의도적으로 주입된 0차원 결함인 공공들로부터 고밀도 전위 네트워크가 형성될 수 있음이 최근 보고되었다 [24]. x값이 5일때 전위의 밀도는 약  $4\sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 를 보였으며, 이는 Kelemen의 이론에서 보여준 중간 주파수의 포논 산란을 위해 필요한 전위의 밀도와 동일한 차수 (order)를 보여주었으며 [47], 결과적으로 0.4 W/m·K at 850 K의 매우 낮은 수준의 격자열전도도 값을 나타내었다. 액상 소결공정 역시 고밀도 전위 배열을 형성하는데 매우 유용하게 활용될 수 있다. Yb이 filling 된 CoSb<sub>3</sub> (Yb-filled CoSb<sub>3</sub>) 열전반도체를 melt-spinning 공정으로 제조하는 과정에서 Yb와 여분의 Sb이 반응하여 YbSb<sub>2</sub> 불순물을 일부 형성하고, Sb과 YbSb<sub>2</sub>의 공정상이(eutectic phase) 약 1,023 K의 열간 프레스 과정에서 액상으로 빠져나와 고밀도 전위가 결정립계에 형성되는 결과를 보여주었다 [48]. 제백계수는 에너지 필터링효과로 향상되었으며, 동시에 전하이동도의 큰 감소가 없어서 출력인자 역시 증가하였다. 한편, 고밀도 전위로부터 포논 산란을 통해 격자열전도도를 감소시켰으며, 결과적으로 300~850 K에서 약 1.08의 높은 수준의 평균 ZT값을 보였다.



**Fig. 5.** Vacancy-induced dislocation in SnTe rock-salt thermoelectric materials. (a) TEM image of highly dense dislocations with Illustration of rock-salt structured SnTe with cationic vacancies, (b) room temperature Seebeck coefficient concerning carrier concentration, (c) temperature-dependent lattice thermal conductivities of various samples, (d) variation in lattice thermal conductivity as a function of the amounts of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in SnTe matrix with the prediction by Kelemens-Drabble theory (black), and (e) a comparison for the figure of merit (ZT) of materials with different compositions. Reproduced with permission from Elsevier (2020) Ref. [25].

1차원 결함인 전위와 다른 차수의 결함을 조합하면 보다 효과적으로 포논 산란을 유도하여 격자열전도도를 감소시킬 뿐만 아니라, 전기적 물성 변화 역시 제어할 수 있다. 최근 p형 SnTe 열전반도체에  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  합금화를 통해 체계적으로 공공농도를 조절하고, 동시에 공공으로부터 고밀도의 1차원 전위를 생성한 연구결과가 발표되었다 (그림 5) [25]. 그림 5(a)에 보여지듯이, 공공농도를 조절하는 원리는 매우 간단하다. SnTe는 Sn과 Te이 1대1로 결합하는 rock-salt 구조를 갖는데 거기에  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 를 합금화하면, rock-salt 결정구조가 유지되는 용해도 내에서 전하중성도를 만족하기 위해서 공공이  $1/(x+3)$ 만큼 이론상 형성되게 된다. 이렇게 형성된 공공의 농도가 급속 냉각 등을 통해 평형농도 이상으로 존재할 경우, 1차원 배열로 공공이

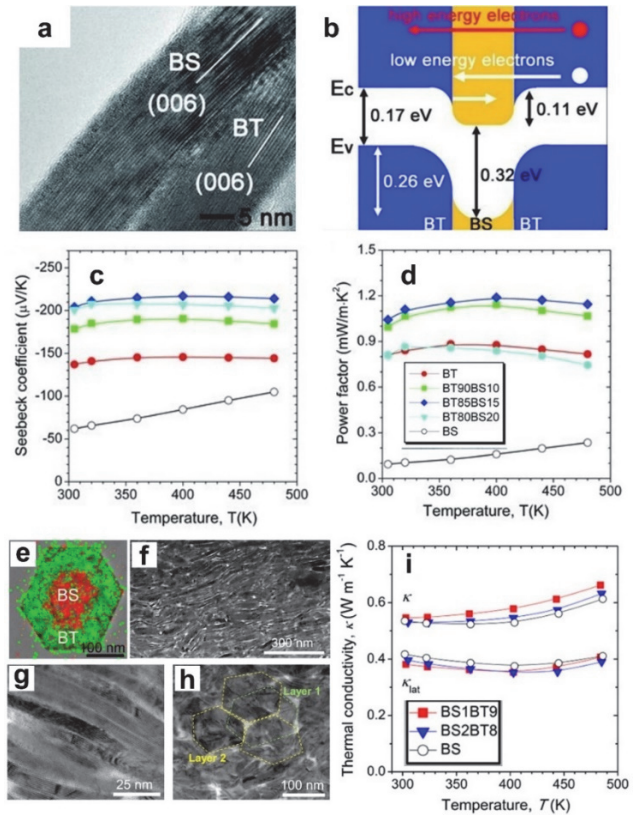
모여서 결정립 내부에 매우 높은 농도의 전위를 형성하였다. 이는 단순히 Sb만 Sn자리에 일부 도핑하여 유사한 홀농도를 가지나 공공의 농도가 매우 적은 동일 성분의 열전반도체들보다, 공공이 설계된 열전반도체에서 다양한 결함들로 인해 보다 효과적으로 포논을 산란시켜고 결국 매우 낮은 격자열전도도를 보고하는 결과를 가져왔다. 동시에 Pisarenko plot으로 나타난 홀농도에 따른 이론적인 제베크계수보다 공공과 전위를 포함하는 열전반도체에서 월등히 높은 제베크계수를 보였다 (그림 5(b)). 이는 의도적으로 도입된 결함들로 인해 홀 캐리어의 유효질량의 증가로 인한 것으로 추정되었으며, Kelemens-Drabble model에서 예측된 격자열전도도보다 훨씬 낮은 격자열전도도를 보였는데, 이는 공공 뿐만 아니라 전위에 의한 포논 산란 메

커니즘이 추가적으로 작용하였음을 나타낸다 (그림 5(c), 5(d)). 결과적으로 단순 Sb도핑된 SnTe대비 동일한 성분 원소들로 구성되고, 동일한 수준의 홀 농도를 지니지만, 의도적으로 주입된 공공과 전위를 포함하는 소재에서 더 높은  $ZT$ 값을 나타내었다 (그림 5(d)).

### 2.3 2차원 면결함(2D planar defect)을 통한 열전 물성 향상

다결정 열전 반도체에 가장 많이 관찰할 수 있는 면결함은 바로 결정립계이며, 이는 낮은 주파수의 포논을 산란시키는데 효과적이다. 따라서, 결정립미세화를 통해 결정립계 밀도를 높여 포논 산란을 통한 격자열전도를 감소시키는 전략이 널리 활용되어 왔으며, 이를 보다 효과적으로 적용하기 위해서는 결정립의 크기가 포논 평균이동거리보다 작은 크기를 지니도록 해야 한다. 결정립미세화와 마찬가지로 나노복합체를 제조하면 동일한 원리로 격자열전도를 크게 낮출 수 있다. 이러한 나노복합체 전략은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [49],  $\text{PbTe}$  [19], skutterudite [50],  $\text{BiCuSeO}$  [31], half-Heusler [51], 및 Si-Ge based [52] 합금들에서 그 효과가 입증되었다. 현재까지 2차원 결함을 유도하기 위해서 널리 사용된 공정 방식은 melt-spinning, ball-milling, 및 용액상 나노재료합성 등이 대표적이며, 그중 용액상 나노재료를 bottom-up으로 합성하는 방식은 고상방식 대비 몇 가지 장점을 지니고 있다. 예를 들면, 반응온도가 상대적으로 낮으며, 나노구조체의 형상제어가 보다 용이하고, 불순물의 혼입 가능성이 낮고, 비교적 균일한 크기로 나노스케일의 열전반도체 재료의 합성이 가능하다 [53-55]. 무엇보다도 고상의 소결공정과 연계하여 벌크열전재료를 제조하게 되면 고밀도의 결정립계와 상경계를 유도할 수 있어서 격자열전도도를 낮추는데 유리하다. 상경계나 결정립은 선택적으로 낮은 에너지를 지닌 전자 캐리어를 필터링하는데 활용될 수 있으므로 격자열전도도를 낮추는 역할뿐만 아니라 제벡계수를 향상시키는 역할을 할 수 있다.

저온에서 우수한 열전물성을 보이는 대표적인 n형 반도체 소재 중 하나는  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 로 일부 Se이 Te자리에 고용된 형태인데, 정확한 조성을 제어해서 균일하게 나노구조체를 형성하는 것은 매우 어렵다. 놀랍게도, 용액상에서  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  나노구조체를 각각 제조하고, 원하는 비율대로 용액상에서 혼합하여 나노복합체형태로 소결하면 정확한 조성을 맞추어야 하는 문제를 좀 더 유연하게 해결할 수 있다 (그림 6(a)~(d)) [5]. 용액상에서는 비교적 조성이 서로 다른 나노구조체들이 균일하게 혼합될 수 있기 때



**Fig. 6.** Solution-based synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric nanomaterials. (a) Cross-section transmission electron microscopy (TEM) image of the interface between  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BS) and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (BT) nanoflakes, (b) band alignment at the interface between BT and BS, (c,d) temperature-dependent Seebeck coefficient (c) and power factor (d) of nanocomposites. Reproduced with permission from Elsevier (2013) Ref. [5], (e) energy dispersive X-ray (EDS) mapping of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3@/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  core-shell nanoplate, (f-h) TEM images of sintered pellets showing a large area cross-section (f), a magnified cross-section, and (h) in-plane of the sample, and (i) comparison of thermal conductivities of sintered pellets prepared with  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (black) and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3@/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  synthesized at a molar ratio of [BS]:[BT] = 1:9 (BS1BT9, red) and [BS]:[BT] = 2:8 (BS2BT8, blue). Reproduced with permission from American Chemical Society (2015) Ref. [58].

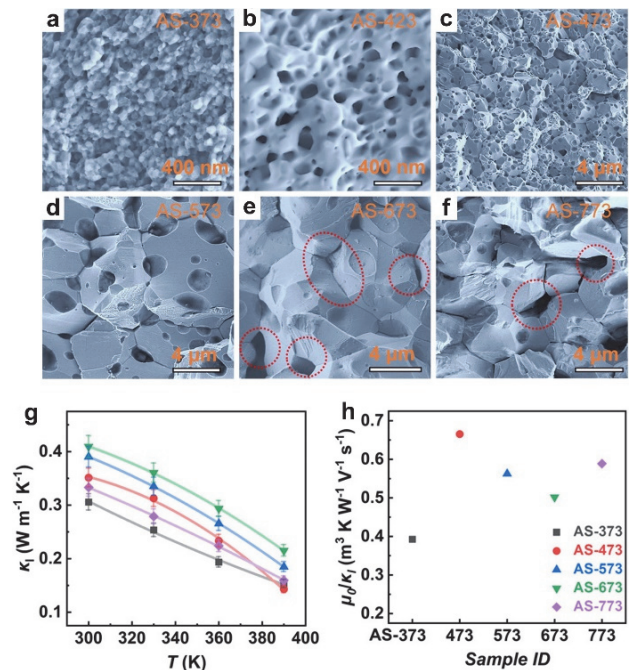
문에, 소결 후 나노복합체 벌크 소재내부에는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  나노구조체들이 균일하게 분포하였으며, 이렇게 형성된 계면들은 낮은 에너지의 전자 캐리어에 대한 에너지 장벽으로 작용하여 각각  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 로 이루어진 소결체들 대비 우수한 제벡계수 및 출력인자 값을 보였다 (그림 6(c), 6(d)). 포논 산란을 효과적으로 일으키기 위해선 고밀도의 계면을 균일하게 분포하는 것이 매우 중요하다 [56]. 비록 용액상 혼합공정이 고상 공정 대비 서로 다른 나노구조체들을 보다 균일하게 혼합하는데 유리하지만, 건조 과정에서 국부적으로 불균일 응집을 유도할 수 있으므로 완

벽하게 제어하는 데 어려움이 있다. 이러한 측면에서, 나노스케일의 계면을 나노복합체 벌크 샘플 내부에 고밀도로 균일하게 분포시킬 수 있는 가장 좋은 방법은 core-shell과 같은 이중계면을 지닌 나노구조체를 합성하고 이를 그대로 소결하여 나노복합체를 만드는 방법이라 할 수 있다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 는 동일한 결정구조, 유사한 격자 일치도 및 전자친화도를 지녔기 때문에 상호간에 epitaxial 성장이 가능하다 [57,58]. 이를 기반으로  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  core에  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  shell을 성장시켜 2차원 형상의 나노플레이트를 용액상에서 합성한 결과가 발표되었다 (그림 6(e)~6(h)) [58]. 연구팀은 core-shell 구조뿐만 아니라, 연속적으로 공정을 반복시켜  $\text{Bi}_2\text{Se}_3@Bi_2Te_3@Bi_2Se_3$  double-shell 및  $\text{Bi}_2Se_3@Bi_2Te_3@Bi_2Se_3@Bi_2Te_3$  multi-shell 나노구조체 역시 합성하였다. 뿐만 아니라, 넣어주는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  전구체 함량을 제어하면 동일한  $\text{Bi}_2Se_3@Bi_2Te_3$  core-shell 구조에서도 shell의 측면 거리가 조절 가능하였으며, 실제로  $[\text{Bi}_2\text{Se}_3]:[\text{Bi}_2\text{Te}_3]$  몰비를 1:9 및 2:8 등 변화시켜서 측면 크기가 다른 두가지 core-shell 나노플레이트를 제조하였다. 이렇게 합성한 나노구조체를 가압소결하여 나노복합체 벌크 시편을 만들었으며, 계면에서의 포논 산란을 통해 격자 열전도도가 감소하는 것을 확인하였다. 또한, 전기전도도가  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  보다 상대적으로 우수한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 가 많이 포함된 나노복합체에서 열전도도의 큰 증가 없이 전기전도도 및 출력인자가 향상되는 결과를 보고하였다.

### 2.4 3차원 부피결함(3D volume defect)을 통한 열전 물성 향상

3차원의 대표적인 부피결함은 나노스케일의 석출물, 첨가물, 및 기공 등이 있다. 매트릭스 내부에서 형성된 나노스케일의 석출물은 포논 산란을 강하게 일으킬 수 있어 재료의 열전도도를 낮출 뿐만 아니라, 만약 매트릭스와 정합의 계면을 형성하고 밴드구조가 매트릭스와 잘 매칭되는 경우, 비교적 전하 캐리어의 이동을 덜 방해하여 전기적 물성을 감소시키지 않을 수 있다. 나노스케일의 석출물을 균일하게 분포시킬 수 있는 가장 쉬운 방법은 온도에 따른 석출물의 용해도가 다른 현상을 이용하는 것으로, 온도 감소 시 과포화된 석출물이 매트릭스 내부에 핵생성과 성장을 통해 열역학적으로 형성된다. SrTe 나노석출물이  $\text{Na}_2\text{Te}$ 가 도핑된 PbTe 매트릭스에서 온도 감소로 과포화에 따라 핵생성과 성장을 통해 형성되면 정합계면을 형성해서 홀 캐리어 이동도는 크게 영향을 주지 않으면서 열전도도를 낮출 수 있다 [19]. 석출물과 달리 첨가물의 경우는 물리적 방법을 통해 매트릭스와 혼합하는 것으로 첨가물의 크기,

종류, 분포 및 농도에 따라서 전기적, 열적 물성이 크게 영향을 받는다. 첨가물의 경우에 일반적으로 매트릭스와 반응하지 않도록 높은 화학적, 열적 특성을 지녀야 하며, 응집이 일어나지 않고 매트릭스 내부에서 균일하게 분포되어야 한다. 따라서 현재까지 주로 탄소기반 소재, SiC, TiN, 및 산화물 계열 등이 첨가제로 활용되었다 [3]. 최근 나노다이아몬드를 다결정 Bi-Sb-Te 열전반도체에 주입하여 첨가제 주위로 응력장을 유도하고 동시에 점결함의 클러스터를 형성해서, 격자열전도도를 낮추는 동시에 공공으로부터 유도된 홀 전하량을 증가시켜 전기적 특성을 독립적으로 제어하는 연구 결과가 발표되었다 [59]. 기공은 또 다른 3차원 결함이라 할 수 있으며, 일반적으로 높은 소결 밀도를 구현하기 위해선 기공을 줄여야 하기 때문에, 의도적으로 기공을 통해 열전물성을 제어하는 연구는 아직까지 다른 결함에 비해 활발히 진행되지 못했다. 한편, 기공은 낮은 주파수의 포논을 산란시키는 데 효과적이거나 마찬가지로 전하의 이동도 역시 낮출 수 있으므로 전기적 특성의 저하를 가져올 수 있다. 따라서 기공의 효과를 통한 열전물성을 향상시키기 위해선 기공의 크기와 분포를 잘 제



**Fig. 7.** The porous structure of  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ . (a-f) scanning electron microscopy (SEM) images of  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  samples sintered at 373 K (a), 423 K (b), 473 K (c), 573 K (d), 673 K (e), and 773 K (f), (g) temperature-dependent lattice thermal conductivity, and (h) sintering temperature-dependent ratio between carrier mobility and lattice thermal conductivity at room temperature. Reproduced with permission from American Chemical Society (2020) Ref. [60]

어해서 전하 이동도 감소효과 대비 포논 산란효과가 더 커지도록 재료를 설계하는 것이 중요하다.

기공은 포논 산란을 유도할 수 있는 다양한 결함들과 함께 존재할 때, 그 효과가 더욱 극대화될 수 있다. 예를 들면, 고밀도의 기공, 준안정상의 존재, 나노크기의 결정립, 반정합 계면 및 고밀도 전위를 유도해서  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$  열전재료에서  $0.35 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  (at 300 K)의 매우 낮은 격자 열전도도를 구현한 연구 결과가 발표되었다 (그림 7) [60]. 소결 온도가 증가할수록 결정립의 크기가 증가하면서 기공 역시 점차 커졌으며 (그림 7(a)~7(f)) 소결 밀도의 감소를 가져왔다. 이러한 기공들은 빠른 소결공정에 따른 높은 표면에 에너지를 지닌  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$  나노 분말의 성장 중에 발생하였으며, 이들은 주로 결정립계에 위치하였고, 이는 고농도의 기공구조이지만 상대적으로 높은 밀도를 가질 수 있는 원인으로 판명되었다. 준안정상의  $\text{Ag}_2\text{Se}$  영역, 고밀도의 전위 그리고 나노크기의 결정립 역시 TEM 분석으로 확인하였다. 이러한 다차원 결함들로 인해 매우 낮은 격자열전도도를 보였으며 (그림 7(g)), 전하 이동도와 격자열전도도의 비를 비교했을 때, 473 K에서 소결한 샘플에서 전하 캐리어와 포논 이동 거동에 대한 분리가 가장 확실하게 나타났다. 이는 473 K에서 소결한 샘플이 최적화된 기공구조를 가진다고 볼 수 있다.

### 3. 결론

본 논문에서는 결함 엔지니어링을 통한 열전반도체들의 물성을 향상시킨 연구 결과들을 소개하였다. 또한 결함들을 기하학적인 치수로 구분하여 각각이 전기적, 열적 물성에 미치는 효과들을 살펴보았다. 공공, 침입형, 치환형, 프렌켈 결함, 쇼트키 결함, antisite 결함 등 0차원 점결함들은 전하캐리어를 형성시켜 전기적 거동을 제어할 수 있으며, 주로 높은 주파수를 지닌 포논을 강하게 산란시킬 수 있다. 전위와 같은 1차원 결함은 중간정도의 주파수를 지닌 포논 산란에 유리하며, 특히 소수 캐리어들의 이동을 억제해서 고온 영역에서 열전특성을 보다 향상시키는 데 활용될 수 있다. 결정립계, 상경계 및 적층결함 등의 2차원 면결함은 주로 짧은 주파수를 지닌 포논을 산란시켜 격자 열전도도를 낮추는 데 큰 역할을 하며, 나노크기의 석출물, 첨가제, 이차상 및 기공들은 3차원 부피결함으로 큰 변형장을 유발하여 전하 캐리어 및 포논의 이동 현상을 제어할 수 있다. 특히 나노스케일의 석출물이 매트릭스와 정합관계를 가지면 전하 캐리어의 이동에는 큰 영향없이 포논의 산란만을 선택적으로 유도할 수 있으므로, 열전도도를 낮

추면서  $ZT$ 값을 높이는데 매우 효과적이다.

결함엔지니어링을 통한 열전반도체 물성 향상에도 불구하고, 앞으로 보다 이를 활용해서 열전물성을 잘 제어하고 최적화된 소재를 설계하기 위해선 결함과 관련해서 해결해야 할 도전적인 과제들이 여전히 존재한다. 먼저 열전재료를 포함하는 열전소자는 필수적으로 반복적인 heating cycle을 받게 되며, 이 과정에서 인위적으로 도입된 다양한 결함들의 안정성이 확보되어야 한다. 결함들은 높은 에너지를 받으면 재료의 미세구조의 변화와 함께 소멸되거나 혹은 더 증진될 수 있으므로, 결함으로 의도한 물성들이 점차 악화될 수 있다. 따라서 결함에 대한 열적 안정성에 대해 보다 체계적으로 평가되어야 할 것이다. 또한 우리가 인위적으로 결함을 주입하기 위해선 보다 명확하게 결함형성에 대한 메커니즘 분석이 필요하다. 이를 위해선 다양한 in-situ 분석법을 통한 각 결함들의 형성과 소멸 과정의 정확한 메커니즘이 밝혀져야 할 것이다. 한 편, 결함의 존재는 열전 물성 이외에도 소재의 기계적특성에 큰 영향을 줄 수 있다. 아무리 좋은 열전재료라 하더라도 기계적 물성이 나쁘면 실제로 활용되기 어렵기 때문에, 열전물성 분석과 함께 결함과 연관된 다양한 기계적 물성 분석이 수반되어야 할 것이다.

### ORCID

Yuhoo Min

<https://orcid.org/0000-0002-0784-4818>

### 감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. NRF-2022R1F1A1064493).

### REFERENCES

- [1] F. J. Disalvo, *Science*, **285**, 703 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.703>]
- [2] F. R. Ovik, B. D. Long, M. C. Barma, M. Riaz, M. F. M. Sabri, S. M. Said, and R. Saidur, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **64**, 635 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.035>]
- [3] Y. Zheng, T. J. Slade, L. Hu, X. Y. Tan, Y. Luo, Z. Z. Luo, J. Xu, Q. Yan, and M. G. Kanatzidis, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 9022 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1039/d1cs00347j>]
- [4] Z. Li, C. Xiao, H. Zhu, and Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**,

- 14810 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08748>]
- [5] Y. Min, J. W. Roh, H. Yang, M. Park, S. I. Kim, S. Hwang, S. M. Lee, K. H. Lee, and U. Jeong, *Adv. Mater.*, **25**, 1425 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201203764>]
- [6] D. Ding, D. Wang, M. Zhao, J. Lv, H. Jiang, C. Lu, and Z. Tang, *Adv. Mater.*, **29**, 1603444 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201603444>]
- [7] Y. Tang, Z. M. Gibbs, L. A. Agapito, G. Li, H. S. Kim, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, and G. J. Snyder, *Nat. Mater.*, **14**, 1223 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4430>]
- [8] J.-A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, J. V. Zaikina, and K. Kovnir, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **108**, 1 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2016.08.001>]
- [9] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, *Nature*, **473**, 66 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature09996>]
- [10] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47**, 12727 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.12727>]
- [11] E. Shapria, A. Holtzman, D. Marchak, and Y. Selzer, *Nano Lett.*, **12**, 808 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl2038425>]
- [12] Y. Zhang and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **26**, 837 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm402150j>]
- [13] Y. Yu, C. Zhou, S. Zhang, M. Zhu, M. Wuttig, C. Scheu, D. Raabe, G. J. Snyder, B. Gault, and O. Cojocaru-Mirédin, *Mater. Today*, **32**, 260 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.11.010>]
- [14] 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). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aad3749>]
- [15] D. Wu, L. Wu, D. He, L. D. Zhao, W. Li, M. Wu, M. Jin, J. Xu, J. Jiang, L. H. Y. Zhu, M. G. Kanatzidis, and J. He, *Nano Energy*, **35**, 321 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.004>]
- [16] 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). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>]
- [17] 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, and Z. Ren, *Science*, **320**, 634 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1156446>]
- [18] R. Nunna, P. Qiu, M. Yin, H. Chen, R. Hanus, Q. Song, T. Zhang, M. Y. Chou, M. T. Agne, J. He, G. J. Snyder, X. Shi, and L. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 1928 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7EE01737E>]
- [19] K. Biswas, J. He, Q. Zhang, G. Wang, C. Uher, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, *Nat. Chem.*, **3**, 160 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.955>]
- [20] H. Cho, S. Y. Back, J. H. Yun, S. Byon, H. Jin, and J. S. Rhyee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 38076 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c09529>]
- [21] Q. Zhao, B. Qin, D. Wang, Y. Qiu, and L. D. Zhao, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 2049 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01475>]
- [22] L. P. Hu, T. J. Zhu, Y. G. Wang, H. H. Xie, Z. J. Xu, and X. B. Zhao, *NPG Asia Mater.*, **6**, e88 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2013.86>]
- [23] P. Qiu, J. Yang, X. Huang, X. Chen, and L. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 152105 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3396981>]
- [24] Z. Chen, B. Ge, W. Li, S. Lin, J. Shen, Y. Chang, R. Hanus, G. J. Snyder, and Y. Pei, *Nat. Commun.*, **8**, 13828 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms13828>]
- [25] Y. Min, M. Kim, G. T. Hwang, C. W. Ahn, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, G. D. Moon, C. S. Park, and C. H. Park, *Nano Energy*, **78**, 105198 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105198>]
- [26] J. Y. Hwang, J. Kim, H.-S. Kim, S.-I. Kim, K. H. Lee, and S. W. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800065 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201800065>]
- [27] J. Xin, H. Wu, X. Liu, T. Zhu, G. Yu, and X. Zhao, *Nano Energy*, **34**, 428 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.012>]
- [28] C. Hu, K. Xia, C. Fu, X. Zhao, and T. Zhu, *Energy Environ. Sci.*, **15**, 1406 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D1EE03802H>]
- [29] K. Xia, C. Hu, C. Fu, X. Zhao, and T. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 140503 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0043552>]
- [30] G. Tan, Y. Zheng, and X. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 183904 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4827555>]
- [31] F. Li, J. F. Li, L. D. Zhao, K. Xiang, Y. Liu, B. P. Zhang, Y. H. Lin, C. W. Nan, and H.-M. Zhu, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7188 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE21274A>]
- [32] G. Tang, W. Wei, J. Zhang, Y. Li, X. Wang, G. Xu, C. Chang, Z. Wang, Y. Du, and L. D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 13647 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07010>]
- [33] H. Wu, C. Chang, D. Feng, Y. Xiao, X. Zhang, Y. Pei, L. Zheng, D. Wu, S. Gong, Y. Chen, J. He, M. G. Kanatzidis, and L.-D. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 3298 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE02423D>]
- [34] Y. Liu, Y. Zhou, J. Lan, C. Zeng, Y. Zheng, B. Zhan, B. Zhang, Y. Lin, and C.-W. Nan, *J. Alloys Compd.*, **662**, 320 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.087>]
- [35] Q. He, S. Hu, X. Tang, Y. Lan, J. Yang, X. Wang, Z. Ren, Q. Hao, and G. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 042108 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2963476>]
- [36] H. Lee, D. Vashaee, D. Z. Wang, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, *J. Appl. Phys.*, **107**, 094308 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3388076>]
- [37] K. H. Lee, S. I. Kim, H. S. Kim, and S. W. Kim, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 2214 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02131>]
- [38] J. Callaway and H. C. von Baeyer, *Phys. Rev.*, **120**, 1149 (1960). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.1149>]
- [39] J. He, J. R. Sootsman, S. N. Girard, J. C. Zheng, J. Wen, Y. Zhu,

- M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8669 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja1010948>]
- [40] Y. Lee, S. H. Lo, C. Chen, H. Sun, D. Y. Chung, T. C. Chasapis, C. Uher, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, *Nat. Commun.*, **5**, 3640 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms4640>]
- [41] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang, and C. Uher, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3551 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.3551>]
- [42] K. H. Lee and S. W. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **54**, 75 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.2.10>]
- [43] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Jurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yananaka, and G. J. Snyder, *Science*, **321**, 554 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1159725>]
- [44] C. M. Jaworski, V. Kulbachinskii, and J. P. Heremans, *Phys. Rev. B*, **80**, 233201 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.233201>]
- [45] Q. Zhang, B. Liao, Y. Lan, K. Lukas, W. Liu, K. Esfarjani, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, and Z. Ren, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **110**, 13261 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1305735110>]
- [46] V. Karthikeyan, S. L. Oo, J. U. Surjadi, X. Li, V. C. S. Theja, V. Kannan, S. C. Lau, Y. Lu, K. H. Lam, and V. A. L. Roy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 58701 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c18194>]
- [47] P. G. Klemens, *Proc. Phys. Soc. A*, **68**, 1113, (1955). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0370-1298/68/12/303>]
- [48] X. Meng, Z. Liu, B. Cui, D. Qin, H. Geng, W. Cai, L. Fu, J. He, Z. Ren, and J. Shi, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602582 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201602582>]
- [49] X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W. S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y. Lan, D. Wang, G. Chen, and Z. F. Ren, *Nano Lett.*, **10**, 3373 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl101156v>]
- [50] H. Li, X. Tang, X. Su, and Q. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202114 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2936277>]
- [51] X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J. W. Simonson, S. J. Poon, T. M. Tritt, G. Chen, and Z. F. Ren, *Nano Lett.*, **11**, 556 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl104138t>]
- [52] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Lett.*, **8**, 4670 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl8026795>]
- [53] Y. Min, G. D. Moon, B. S. Kim, B. Lim, J. S. Kim, C. Y. Kang, and U. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2872 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja209991z>]
- [54] Y. Min, G. D. Moon, C. E. Kim, J. H. Lee, H. Yang, A. Soon, and U. Jeong, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 6222 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TC00586D>]
- [55] Y. Min, J. Kwak, A. Soon, and U. Jeong, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 2887 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ar500133w>]
- [56] X. Yang, J. Carrete, and Z. Wang, *J. Appl. Phys.*, **118**, 085701 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4928811>]
- [57] Y. Min, E. Im, G. T. Hwang, J. W. Kim, C. W. Ahn, J. J. Choi, B. D. Hahn, J. H. Choi, W. H. Yoon, D. S. Park, D. C. Hyun, and G. D. Moon, *Nano Res.*, **12**, 1750 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2432-6>]
- [58] Y. Min, G. Park, B. Kim, A. Giri, J. Zeng, J. W. Roh, S. I. Kim, K. H. Lee, and U. Jeong, *ACS Nano*, **9**, 6843 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn507250r>]
- [59] K. T. Kim, T. S. Min, S. D. Kim, E. A. Choi, D. W. Kim, and S. Y. Kim, *Nano Energy*, **55**, 486 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.069>]
- [60] J. Chen, Q. Sun, D. Bao, T. Liu, W. D. Liu, C. Liu, J. Tang, D. Zhou, L. Yang, and Z. G. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 51523 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15341>]