



공 학 석 사 학 위 논 문

SnSe₂의 도핑 기구 및 열전 특성에 대한 연구



부경대학교대학원

신소재시스템공학과

최 진 식

공학석사 학위논문

SnSe₂의 도핑 기구 및 열전 특성에 대한 연구

지도교수 임 영 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2019년 2월

부경대학교대학원

신소재시스템공학과

최 진 식

최진식의 공학석사 학위논문을 인준함.

2019년 2월



그림차례 ····································
표차례 vi
Abstract vii
제 1 장 서론 ··································
제 2 장 이론적 배경
2.1. 열전현상의 원리
2.1.1. Seebeck 효과
2.1.2. Peltier 효과
2.1.3. Thomson 효과6
2.2 열전파라메타의 정의
2.2.1. 열전 성능 지수의 정의 ······14
2.2.2. Seebeck 계수
2.2.3. 전기전도도
2.2.4. 열전도도
2.3. 열간 압축 소결법(Hot press)17
2.4. SnSe ₂ 의 특성
제 3 장 실험방법 및 특성평가
3.1 실험방법
3.1.1. SnSe ₂ , Sn _{0.96} Sb _{0.04} Se ₂ , Sn(Se _{0.96} Sb _{0.04}) ₂ 합성 및 분말 제조…26
3.1.2. 소결방법
3.2. SnSe ₂ 화합물의 특성 평가
3.2.1. X-선 회절 분석 (XRD)
3.2.2. 투과전자현미경 분석

차 례

3.2.3. 주사전자현미경 분석
3.2.4. 전기전도도, Seebeck 계수, 출력인자의 측정
3.2.5. 전기전도도, 캐리어 농도, 캐리어 이동도의 측정 30
제 4 장 Sb 도핑이 n-type 다결정 SnSe2의 열전성능에 미치는 영향 34
4.1 Sb의 도핑에 따른 SnSe ₂ 분말의 미세구조분석
4.2. XRD 분석
4.3. Sb 도핑에 따른 벌크 SnSe2의 미세구조분석 44
4.4. 출력인자의 특성
4.4.1. Sb도핑에 따른 SnSe2의 전기전도도, 캐리어농도, 이동도 변화
연구
4.4.2. Sb 도핑에 따른 SnSe2 화합물의 Seebeck 계수 변화 연구 60
4.4.3. Sb 도핑에 따른 SnSe ₂ 화 <mark>합물의 출력인자 변화 연구 64</mark>
4.4.4. Sn _{1-x} Sb _x Se ₂ 화합물의 열전 특성 변화 연구68
4.5. 결론
참고문헌
국문 요약
W ZO HI E
94

그림차례

Fig. 2–1. Basic concept of Seebeck effect in thermoelectric materials. \cdot 8
Fig. 2-2. The basic concept for the energy band in n-type and p-type
thermoelectric material9
Fig. 2-3. Schematic diagram of π -type thermoelectric generation
module 10
Fig. 2-4. The basic concept for the energy band in thermoelectric
cooling system; (a) p-type and (b) n-type11
Fig. 2-5. Schematic diagram of π -type thermoelectric cooling module.12
Fig. 2-6. Schematic diagram of Thomson effect
Fig. 2-7. scheme of Hot pressing
Fig. 2-8. Structure of SnSe ₂ . 22
Fig. 2-9. (a) The Brillouin zone of SnSe ₂ , (b) The band structure of
SnSe
Fig. 2-10. Phase diagram of Sn-Se
Fig. 3-1. Sealing experiment system
Fig. 3-2. ZEM-3 measurement equipment
Fig. 4-1. Bright-field TEM micrograph and high-resolution image of SnSe ₂ .
Inset is diffractogram
Fig. 4-2. Bright-field TEM micrograph and high-resolution image of
Sn _{0.96} Sb _{0.04} Se ₂ . Inset is diffractogram
Fig. 4-3. Bright-field TEM micrograph and high-resolution image of
Sn(Se _{0.96} Sb _{0.04}) ₂ . Inset is diffractogram
Fig. 4-4. Lattice $constant(a_0)$ of the undoped and Sb-doped $SnSe_2$

Fig. 4-5. Sintered body XRD patterns of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds. 42 Fig. 4–6. Lotgering factors(LF) and lattice $constant(c_0)$ of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds. 43 Fig. 4-9. SEM micrograph of Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂ bulk. ------ 47 Fig. 4–10. Temperature dependent electrical conductivity (σ) of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along perpendicular Fig. 4–11. Temperature dependent electrical conductivity (σ) of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along parallel direction Fig. 4–12. Electorn density map for (a) $Sn_{1-x}Sb_xSe_2$ (b) $Sn(Se_{1-x}Sb_x)_2$. The sign of the charge density is given by the color bar. 57 Fig. 4-13. Arrhenius plots of the $\sigma(T)$ $T^{5/2}$ for the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along perpendicular direction (ab-plane).

Fig. 4–17. Temperature dependent power factor $(S^2\sigma)$ of the undoped and
Sb-doped SnSe ₂ compounds along perpendicular direction (a-axis).65
Fig. 4–18. Temperature dependent power factor $(S^2\sigma)$ of the undoped and
Sb-doped SnSe ₂ compounds long parallel direction (c-axis)
Fig. 4–19. Temperature dependent the electrical conductivity (σ) of
$Sn_{1-x}Sb_xSe_2 \ (0 \le x \le 0.1).$ 69
Fig. 4–20. Temperature dependent Seebeck coefficient (S) of
$Sn_{1-x}Sb_xSe_2 \ (0 \le x \le 0.1).$ 70
Fig. 4-21. Temperature dependent power factor($S^2\sigma$) of Sn _{1-x} Sb _x Se ₂
(0≤ x≤ 0.1)71
Fig. 4-22. EPMA images for Sb distribution of Sn _{1-x} Sb _x Se ₂ (a) x=0.01 (b)
x=0.02. The sign of Sb distribution level is given by the color
bar

표차례

Table 2-1.	Properties of SnSe ₂ 2	:5
Table 4-1.	Hall measurement of sintered undoped and Sb-doped SnSe	2
2	at room-temperature	5
$T_{abla} = 1 - 0$	The coloristic not channed from Deden channel	



A Study on doping mechanism and thermoelectric transport properties of SnSe₂

Jin Sik Choi

Department of Materials System Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

SnSe₂ is an n-type semiconductor with an indirect bandgap (0.97 \sim 1.07 eV), and it has attracted wide attention for its electronic, optoelectronic and energy applications. SnSe₂ is a member of Group IV dichalcogenides having a CdI₂-type layered crystal structure. Sn atom is octahedrally surrounded by six Se atoms in a layer of SnSe₂ and each layer is loosely bonded together by weak van der Waals interactions. Therefore, this structural feature allows the exfoliation of 2-dimensional (2D) SnSe₂ layers materials like graphene, and this 2D layer has be intensively investigated as a building block for van der Waals heterostructures with other dichacogenides. Furthermore, SnSe₂ has also been attracting as a promising thermoelectric material because it effectively suppresses thermal transport across the van der Waals gap.

Like other semiconductors, controllable doping with a designed carrier concentration is crucially needed also in SnSe₂ depending on its applications. Kim et al. realized degenerately doped SnSe₂ through the doping of a shallow donor of Cl to Se-sites and also achieved significantly enhanced mobility thanks to the hybridized s-p orbital between Sn 5s and Se 4p. A similar donor role of halogen elements was also reported in F-doped SnSe₂ by another Kim et al., however, they claimed that the enhancement in mobility is mostly due to the lowering of the grain boundary barrier caused by F-passivated grain boundaries. This halogen doping has been adapted in thermoelectric study to optimize the carrier concentration for the enhancement of thermoelectric performance of SnSe₂, and considerably enhanced thermoelectric performances have been achieved in Br- and Cl-doped SnSe₂.

Furthermore, the charge transport mechanism in $SnSe_2$ is still controversial. Kim et al. observed the mixed charge transport without no clear temperature dependence affected by lattice vibration scattering and ionized impurity scattering in undoped and Cl-doped $SnSe_2$, while another Kim et al. reported a thermally activated mobility dominated by the grain boundary scattering in undoped and F-doped $SnSe_2$. Moreover, Wu et al. reported that the mobility in Br-doped $SnSe_2$ is determined dominantly by the acoustic phonon scattering with $T^{-3/2}$ -dependence, and Xu et al. observed the same temperature dependence in Cl-doped $SnSe_2$. Therefore, it is of great significance to understand the charge transport mechanism in $SnSe_2$ since this is a fundamental phenomenon determining the performances of its various applications.

Herein, I report the doping mechanism of Sb both at the cation and the anion sites and related charge transport mechanism. Because Sb is a group V element, I thought that it would act as a donor at the cation site of Sn and as an acceptor at the anion site of Se when I started this study. However, Sb was found to be an acceptor at the Sn-site and a donor at Se-site. These unexpected doping effects of Sb were explained in terms of net charge distribution between the bonds, and it could be elucidated by density functional theory (DFT) calculations. Furthermore, the charge transport in SnSe₂ was limited by optical phonon scattering with $T^{-5/2}$ -dependence and electrical bandgap was measured to be ~ 1.0 eV. My results will be useful to interpret the doping mechanism and also the charge transport properties in 2D dichalcogenide materials.



Key words : thermoelectric properties, SnSe₂, Sb doping effect, charge transport mechanism, HP

제1장서론

현재 전 세계 에너지 소비의 상당량이 폐열로 버려지고 있으며, 이러한 폐열 에너지를 전기 에너지로 직접적, 가역적으로 변환할 수 있는 열전 발 전 시스템이 최근 들어 주목을 끌고 있다[1]. 열전 발전 시스템은 화석 연 료를 사용하지 않고 전기 에너지를 생산할 수 있어 환경 문제를 일으키지 않고, 가동 부품이 존재하지 않기 때문에 부품의 이상으로 인한 고장이 발 생하지 않는다[2, 3]. 이런 장점에도 불구하고 열전 발전 시스템은 비용 대 비 낮은 효율로 인해서 아직까지 상용화의 진척이 열전 냉각에 비해 상대적 으로 더딘 실정이다. 열전 시스템의 낮은 효율은 열전 소재 자체의 열전 성 능에 영향을 받는다. 열전 소재의 성능은 무차원 열전 성능 지수인 ZT= $S^2 \sigma T / (\kappa_L + \kappa_E)$ 로 평가되며, 여기서 S, σ , κ_L , κ_E 와 T는 각각 Seebeck 계 수, 전기전도도, 격자 열전도도, 전자 열전도도와 절대온도를 의미한다. 따 라서, 열전 시스템의 효율을 높이기 위해서는 시스템을 구성하는 열전소재 가 높은 Seebeck 계수와 전기전도도 그리고 낮은 열전도도를 가져야 한다. 그러나 Seebeck 계수와 전기전도도, 열전도도는 서로 상보 관계를 가지고 있기 때문에 한 가지 인자를 개선했을 때 다른 인자들이 ZT에 악영향을 미 쳐 ZT를 개선하는 데는 어려움이 존재한다[4, 5]. 이로 인하여 고성능 열 전 재료에 대한 수십 년에 걸친 연구에도 불구하고, 현재의 열전 재료는 여 전히 열을 전기로 변환하는 작업에서 Carnot 효율에 필적할 만한 효율을 보 여주지 못하고 있다[6, 7, 8]. 따라서, 열전발전의 상용화를 위하여 에너지 변환효율이 우수한 고성능 열전 소재의 개발이 절실히 필요하다[9].

현재까지 800 K까지의 중온 열전 발전에 사용되는 가장 우수하고 안정 한 열전 재료는 PbTe계열의 화합물로, Wu 등은 PbTe계열 화합물에서 2.0 이상의 ZT를 보고하였다. 또한 500 K 이하의 온도에서 사용되는 Bi₂Te₃계 열전 소재에서도 열전 성능을 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 진행되어 왔으며, 특히 나노구조화는 열전 수송 특성을 제어하여 열전 성능 지수의 비약적인 향상을 가져왔다[10-18]. 하지만 좋은 열전 성능에도 불구하고, Pb의 독성과 Te의 희소성으로 인해서 PbTe계 및 Bi₂Te₃계 화합물을 대규 모로 사용하기에는 다소 제한이 따른다. 그러므로 기존의 열전 소재를 대체 할 수 있는 독성이 없고 지각 상에 풍부히 존재하는 원소로 구성된 열전 소 재의 개발에 대한 관심이 높아지고 있다[19, 20]. 그 중 BiCuSeO 및 SnSe 와 같은 많은 층상구조의 화합물들은 구조적 특성으로 인해 본질적으로 낮 은 격자 열전도도를 가지고, 이로 인해 우수한 열전 특성을 갖는 것으로 보 고되었으며, 특히 SnSe는 2.0을 넘는 높은 ZT가 최근에 보고된 바 있다[4, 21-33].

본 연구의 SnSe₂ 역시 2차원 층상구조를 가지는 소재로 SnSe와 유사한 구성 성분을 가지고 있다[26]. SnSe₂는 특유의 구조적 특성으로 인해 낮은 격자 열전도도를 가지고 있으며, 이는 SnSe₂가 유망한 열전재료가 될 수 있 는 가능성을 보여준다. Ding 등은 Boltzmann transport 방정식을 통해 SnSe₂의 열전 특성에 대해 계산하였고, 그 결과 800 K에서 10²⁰ cm⁻³의 전 자 농도를 가질 때 이론 ZT로 2.95의 값을 가질 수 있다고 보고하였다 [34]. 하지만 현재 실험적으로 보고된 연구는 진척이 느리며, SnSe₂에 대한 다른 원소의 도핑 효과는 실험적으로 더 많은 연구가 필요한 것으로 보인 다. 실험적으로 실제 ZT를 개선하기 위해서는 열전도도 뿐만 아니라 출력 인자에 대한 이해가 필요하다. 이때 SnSe₂의 전하 수송 메커니즘은 출력인 자를 결정하는데 중요한 요소일 뿐만 아니라, SnSe₂의 다양한 응용 분야에 있어서 성능을 결정하는 근본적인 현상이므로 이를 정확히 이해하는 것은 매우 중요하다. 하지만, SnSe₂의 전하 수송 메커니즘에 대해서 최근 발표된 보고마다 서로 다른 해석을 하고 있어서 아직까지 논란이 있는 것이 현 실 정이다[35-39].

본 연구에서는 SnSe₂ 화합물의 출력인자 향상을 위해 Sb를 도핑하는 연 구를 수행하였다. 이를 위하여 Sb를 Sn 및 Sb 자리에 치환을 시도하였으 며, 도핑 위치에 따른 Sb의 도핑 메커니즘과 열전 특성을 연구하였다. 실험 설계 과정에서 5족인 Sb을 4족인 Sn과 6족인 Se 대신 Sb를 도핑하여 각각 전자주개와 전자받개로 작용하도록 시도하였으나, 실험 결과는 설계한 것과 는 반대의 현상이 일어났다. 이러한 예기치 못한 도핑효과를 DFT(Density Functional Theory) 계산에 기반한 결합 사이의 순 전하 분포를 통해 해석 하였다. 뿐만 아니라 SnSe₂의 전하수송 메커니즘에 대해 고찰하여 광학적 포논 산란 (optical phonon scattering)이 주된 전하산란 기구임을 확인하였 다. 비록 SnSe₂에서 Sb 도핑을 통한 출력인자의 상승은 볼 수 없었지만, 이 번 연구의 결과는 앞으로 2차원 다이칼코게나이드 (dichalcogenide) 소재에 서의 도핑 메커니즘과 전하 수송 특성을 이해하는 데 유용할 것이라 기대한 다.

11 10

17

제 2 장 이론적 배경

2.1. 열전현상의 원리

열전현상은 Seebeck 효과와 Peltier효과, 추가적으로 Thomson 효과로 구 분되고, 1821년 *T.J. Seebeck*에 의해 처음 발견되었다. *Abram Loffe*가 도 핑된 반도체의 Seebeck 계수는 금속보다 약 100배가량 크고 에너지변환효 율은 약 4%에 이른다는 결과를 발표한 이후 본격적인 연구가 이루어지기 시작했다.

2.1.1. Seebeck 효과

Seebeck 효과는 서로 다른 이종의 물질 A와 B를 그림 2-1과 같이 접 합하여 한쪽을 가열하고 다른 한쪽을 냉각하여 유지하면, 접합부 양단간의 온도차에 의해 열기전력(thermoelectric power) V₀가 발생하게 되는 현상 이다[40]. 이러한 현상을 이용한 대표적인 예가 Cu/Constantan, Pt/Pt-Rh 등의 열전대이다. 열기전력 V₀는 접합부 양단의 온도차 ΔT에 비례하며, 양 단의 온도 1 K에 변화에 대한 기전력의 변화를 Seebeck 계수라고 한다. α ab는 물질 A, B에 대한 상대열전능, αa와 ab는 각각 물질 A, B의 Seebeck 계수 절대값으로 다음 식 2-1과 같이 표현할 수 있다.

$$S_{ab} = S_a - S_b = \frac{V_0}{\Delta T} \tag{2-1}$$

열전발전은 Seebeck 현상을 이용한 것으로 그림 2-1과 그림 2-2에 그 원리를 도식적으로 나타내었다. 그림 2-2(b)의 n형 반도체를 예를 들 면, 한 쪽을 실온으로 유지하고 다른 쪽을 가열할 경우 전자주개(donor) 레 벨중의 전자는 전도대로 여기되는데 그 밀도는 고온부에서 높고 저온부에서 낮다. 따라서 전도대 내에 전자의 밀도 구배가 생기면 고온부에서 저온부로 의 전자의 확산이 일어나게 된다. 이로 인해 저온부는 (-)전하로 고온부는 저온부로 확산된 전자의 양만큼의 양이온에 의해 (+)전하로 대전되어 열기 전력 V_N 이 발생하게 된다.

p형 반도체의 경우는 그림 2-2(a)와 같이 전자받개(acceptor) 레벨이 가전자대로부터 여기된 전자로 점유됨에 따라 정공이 발생하며 정공의 밀도 는 온도가 높을수록 커진다. 따라서 고온부와 저온부에 정공밀도의 구배가 발생하여 정공은 고온부에서 저온부로 확산한다. 즉 열에너지를 정공이 전 기에너지 형태로 운반하며, 그 결과로 고온부는 (-)전하로 저온부는 (+)전 하로 대전되어 열기전력 V_P 가 발생한다.

그림 2-3가 같이 p-n 접합 모듈을 구성하였을 때 양단에 온도차가 발 생하면 Seebeck효과에 의하여 기전력이 발생하여 전류가 흐르게 된다.

2.1.2. Peltier 효과

이종재료의 접합부에 전류가 흐를 때 일어나는 열의 방출 및 흡수현상 을 Peltier 효과라고 한다[41]. 이러한 현상은 각 재료의 에너지 준위를 이 용하여 설명이 가능하다. 그림 2-4(b)와 같이 금속과 n형 반도체간의 Ohmic 접촉을 거쳐서 전자가 금속에서 반도체로 흐를 때 금속의 Fermi 준 위에 있는 전자는 반도체의 전도대로 이동하여야 한다. 따라서 전자들은 평 균에너지가 eV_f 만큼 증가되어야 하며, 이를 위하여 주위로부터 열을 흡수하 여 그 열에너지만큼 전자의 평균에너지가 증가하여 전자가 이동하게 된다. 따라서 이 부분의 접합부는 흡열현상이 발생하며, 반대 부분의 접합부에서 는 전자들이 eV_f 만큼의 평균에너지를 내놓게 되어 발열현상이 나타난다. 금 속과 p형 반도체의 경우는 그림 2-4(a)에서 보는 것처럼 캐리어의 이동방 향이 반대이기 때문에 n형과는 반대의 흡열과 발열현상이 나타나게 된다.

그림 2-5는 한쌍의 p-n접합 π형 모듈로서 화살표 방향으로 전류 I를 인가시키면 Peltier 효과에 의해서 전극의 상단부는 열을 흡수하고 하단부 에서는 방출하게 되는데, p형과 n형의 캐리어의 이동방향이 서로 반대이므 로 직류전원을 공급하게 되면 같은 면에서 흡열과 발열 현상이 나타나게 된 다. 따라서 하단부(B)의 온도를 Th로 일정하게 유지한다면 상단부(A)의 온 도는 특정온도 *T*_c로 냉각된다.

2.1.3. Thomson 효과

조성이 균일한 물질에서 그림 2-6과 같이 좌측을 저온인 T_c , 우측을 고온인 T_h 로 하고 온도구배가 있는 길이 L 방향으로 직류가 흐를 때 온도 분포를 일정하게 유지하기 위해 열이 흡수되거나 발생하는 현상으로, 물질 의 절대열전능이 온도에 따라 다르기 때문에 발생하는데 이를 Thomson 효 과라고 한다. 온도구배를 dT/dL, 전류밀도를 J라고 하면 단위체적당 혹은 단위시간 내에 흡수 또는 발생하는 열량의 절대치 $|q_r|$ 는

$$\left| q_{\tau} \right| = \tau J \frac{dT}{dL}$$
 2-2

로 나타낼 수 있다. 이때 τ를 Thomson 계수라 하며, τ와 Seebeck 계수 절 대값 사이에는

$$\tau = T \frac{dS}{dT}$$
 2-3

의 관계가 있다. 열전능이 온도의 상승과 더불어 크게 되는 경우 *τ*는 양의 값을 가지며, 물질의 고온부로 전류가 흐르면 물질 내부에 열의 흡수가 있 고 Thomson계수 또는 전류의 방향이 반대이면 열이 발생하게 된다.





Fig. 2-1. Basic concept of Seebeck effect in thermoelectric materials.





Fig. 2-2. The basic concept for the energy band in n-type and p-type thermoelectric material.



Fig. 2-3. Schematic diagram of π -type thermoelectric generation module.



Fig. 2-4. The basic concept for the energy band in thermoelectric cooling system; (a) p-type and (b) n-type.



Fig. 2-5. Schematic diagram of π -type thermoelectric cooling module.



Fig. 2-6. Schematic diagram of Thomson effect.

2.2. 열전파라메타의 정의

2.2.1. 열전 성능 지수의 정의

열전재료의 성능평가는 일반적으로 무차원 열전 성능 지수(*ZT*, dimensionless thermoelectric figure of merit)가 이용되며, 열전 성능 지수 *ZT*는 Seebeck 계수(S), 전기전도도(σ), 열전도도(κ)의 관께를 나타내며, 다음 식으로 표현된다.

$$ZT = \left(\frac{S^2\sigma}{\kappa}\right)T$$

여기서 알 수 있는 바와 같이 성능 지수를 크게 하기 위해서는 *S*와 σ 를 크게, 역으로 κ는 작게 하는 조건을 동시에 만족해야 한다. 그러나 *S*, σ 및 κ는 캐리어농도에 의존한 재료의 물성이므로 상호 연관성이 있어 각각 을 독립적으로 제어하는 것은 불가능하다. 따라서 열전재료의 성능을 개선 시키기 위해 적절한 불순물 첨가를 통해 Seebeck 계수의 큰 감소 없이 전 기전도도를 향상시키고 나노구조화로 인한 열 캐리어(Heat carrier)의 산란 증가를 통해 열전도도를 감소시키는 기술이 요구된다[4, 8, 42, 43].

2.2.2. Seebeck 계수

Seebeck 계수(Seebeck coefficient, S)는 Seebeck효과에 의한 열기전 력과 온도차간의 비례상수로서 전기전도도나 열전도도와 마찬가지로 온도에 의존하는 값으로, 1821년 Thomas Seebeck에 의해 발견되었으며, Seebeck 효과는 식 2-5와 같이 기술 된다.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} (\frac{\mu V}{K})$$
 2-5

Seebeck 계수는 아래의 식 2-6과 같이 캐리어 농도와 이동도가 작을 수록 증가하고 반대로 캐리어 농도나 이동도의 에너지 의존성이 커질수록 Seebeck 계수가 증가한다.

$$S = \frac{\pi}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left[\frac{d \ln \sigma(E)}{dE}\right]_{E=E_F} = \frac{\pi}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left[\frac{1}{n} \frac{d n(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d \mu(E)}{dE}\right]_{E=E_F} \quad 2-6$$

또한, Seebeck 계수는 축퇴반도체일 때 식 2-7과 같이 유효질량에 관 한 식으로 표현 된다.

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m_d^* (\frac{\pi}{3n})^{2/3}$$
 2-7

캐리어 농도(n)가 낮을수록, 캐리어의 상태밀도 유효질량(m_d^*)이 클수록

높은 Seebeck 계수를 가진다. 하지만 낮은 캐리어 농도는 낮은 전기전도도 를 가진다[4, 8, 43].

2.2.3. 전기전도도

전기전도도(electrical conductivity, σ)는 물질 고유의 성질로서, 물질 내에서 전류가 잘 흐르는 정도를 나타내는 양으로 물체의 크기나 모양과 관 계없다. 전류가 흐를 수 있도록 물질의 양쪽 끝에 전압을 가했을 때 물질 내에 생기는 전기장에 의해 전하가 이동하여 전류를 흐르게 할 수 있는 정 도를 말한다. 전기전도도는 전기비저항(ρ)의 역수로 표현하고 식 2-8과 같 이 나타낸다[4, 43].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu$$

2 - 8

e는 캐리어의 전하량, n은 캐리어 농도, μ는 캐리어 이동도이고, 식 2-8을 통해 전자 또는 정공의 기본전하량, 농도 그리고 이동도에 따라 σ의 값이 변하는 것을 알 수 있다. 기본전하량은 ±1.60×10⁻¹⁹C이며, 캐리어 이 동도는 온도에 따른 포논(phonon) 및 이온화된 불순물(impurity)에 의한 산란과 불순물의 농도 등에 의해 큰 영향을 받고, 불순물과 재료의 조성이 일정하다면 전위, 결정립계, 공공 등 격자결함의 영향을 많이 받는다.

2.2.4. 열전도도

열전도도(thermal conductivity, κ)는 전자에 의해 전달되는 열(κ_{el})과 포 논에 의해 전달되는 열(κ_{ph})로 구성된다.

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{nh} \tag{2-9}$$

κ_{el}는 Wiedemann-Franz 법칙에 의해 식 2-10과 같이 표현되며, 전기
전도도와 연관되어 있다.

 $\kappa_{el} = L\sigma T = en\mu L T$

2 - 10

여기서 L은 Lorenz number로 2.44×10^{-8} WQK⁻²의 값을 가진다. 따라 서 κ_{el} 는 캐리어의 농도에 비례하지만 κ_{ph} 는 캐리어 농도에 의존하지 않는 다[4, 8, 42]. 따라서 전자에 대한 열전도도(κ_{el})는 전기전도도의 영향을 받 으나 포논에 대한 열전도도(κ_{ph})는 포논 산란의 영향을 받는다.

2.3 열간 압축 소결법(Hot press)

열간 압축 소결법은 현재 다양한 분야에서 쓰이며, 거의 모든 재료를 소결할 수 있다는 장점이 있다. 열간 압축 소결법은 분말입자를 성형 틀에 넣는 방법을 사용하며, 발열체를 이용해 챔버 내부의 온도를 올리고 가압하 여 소결한다. 열간 압축 소결법의 장점으로는 이론 밀도에 가까운 소결체 생성이 가능하고 기계적, 열적 성질이 우수하며 소결하기 어려운 재료도 소 결이 가능하다. 또한 저온에서 2,000 °C 이상의 고온 영역까지 온도 제어가 가능하고, 재료에 따라 진공 및 환원 분위기, 대기 중에서도 소결이 가능하 다. 그림 2-7는 열간 압축 소결법의 모식도이다.





Fig. 2-7. scheme of Hot pressing[44].

2.4. SnSe₂의 특성

SnSe₂의 구조는 그림 2-8과 같이 CdI₂형의 Hexagonal 결정구조를 가지 고 있고, 공간군(space group)으로는 *P*3*ml*을 가지며, 이런 구조 안을 4족 인 Sn과 6족인 Se원자가 채우고 있다. SnSe₂ 한 개의 층은 Sn 원자 주위 를 6개 Se 원자가 팔면체로 둘러싸고 있으며, 층과 층 사이는 약한 van der Waals 결합을 하고 있다. 상온에서 SnSe₂의 격자상수는 a₀ = 3.8108 A , c₀ = 6.1410A 의 값을 가진다. 또한, 각 원자의 전기음성도는 Sn 원자 는 1.96, Se 원자는 2.55로 다소 작은 차이를 보이며, 이들 Sn-Se 결합의 길이는 2.680A 이다.

한편, SnSe₂는 간접 밴드 갭(0.97 ~ 1.07 eV)를 갖는 n형 반도체로 multi-valley 밴드 구조를 가지고 있다. 그림 2-9는 SnSe₂의 밴드 구조를 나타낸다. SnSe₂의 밴드 구조에서 최소 전도대(CBM, Conduction Band Minimum)는 *L-M* 방향을 따라 위치하며, 최대 가전대(VBM, Valence Band Maximum)는 *K-Γ*방향을 따라 위치한다[45-58].

현재 SnSe₂는 전자, 광전 및 에너지 응용 분야 등에서 큰 주목을 받고 있다. 또한, SnSe₂는 특유의 층과 층 사이 약한 van der Waals 결합으로 인해 그래핀과 같은 2차원 SnSe₂ 물질의 박리를 가능하게 하며, 이런 2D 층은 다른 디칼코게나이드와의 van der Waals 헤테로 구조를 위한 빌딩 블 록으로서 집중적으로 연구되고 있다[59-66].

뿐만 아니라, SnSe₂ 특유의 구조로 인해서 van der Waals 갭을 가로지 를 때 열의 수송이 효과적으로 억제하기 때문에 낮은 열전도도를 가지는 유 망한 열전재료로 주목받고 있다. 하지만 SnSe₂ 화합물의 열전 특성 연구에

대하여 이론적인 연구와 달리 도핑을 통한 실험적 열전 특성에 대한 연구들 은 다소 진척이 느린 상황이다. 그 중 몇몇 연구에서 할로겐 원소의 도핑으 로 캐리어 농도를 최적화하여 열전 성능을 향상시켰다. 특히 Xu 등은 용매 열합성법을 통해 제조한 SnSe_{2-x}Cl_x 화합물의 열 안정성 및 이방성 수송 특 성을 연구하였으며, 600 K의 온도에서 가압방향과 평행한 방향으로 모든 시편은 0.8 W/mK 이하의 열전도도를 가졌고, 최솟값으로 0.4 W/mK의 열 전도도를 가졌다. 약한 van der Waals 힘으로 이어진 층상 구조의 특성으 로 인해 이와 같이 낮은 열전도도를 나타냈다. 그로 인해 SnSe_{1.88}Cl_{0.12} 조 성으로 673 K에서 0.4의 *ZT_*(c축 방향에서의 열전 성능 지수)를 보고하였 다. ZT_a(ab면에서의 열전 성능 지수)에 대해 상대적으로 높은 열전도도로 인해 같은 온도, 조성에서 0.3의 값을 보고하였다[38]. 또한 Wu 등은 Se 위치에 Br를 도핑하여 앞의 연구와 유사하게 600 K의 온도에서 가압방향 의 수직인 방향으로 0.4~0.8 W/mK의 열전도도를 얻었다. 그에 따라 750 K에서 SnBr_{0.05}Se_{1.95} 조성으로 0.6의 ZT_를 달성하였고, ZT_는 같은 온도, SnBr_{0.006}Se_{1.994}의 조성에서 0.4의 값을 가졌다[39]. 이와 같은 연구들을 통 해 SnSe2는 c방향에서 극도로 낮은 격자 열전도도의 영향으로 ab면보다 c 방향에서 더 높은 ZT를 보였다. 할로겐 원소의 도핑뿐만 아니라 Li 등은 Sn 원자의 위치에 Ag를 도핑하여 773 K에서 Sn_{0.99}Ag_{0.01}Se₂의 조성으로 0.4의 ZT_를 얻었고, 도핑하지 않은 SnSe2보다 좋은 고온안정성을 확인하 였다[35].

그림 2-9에는 Sn-Se의 상태도를 나타내었으며, SnSe₂의 일반적인 물 성을 정리하여 표 2-1로 나타내었다,



Fig. 2-8. Structure of SnSe₂[67].



Fig. 2-9. (a) The Brillouin zone of $SnSe_2[54]$, (b) The band structure of $SnSe_2[36]$.


Fig. 2-9. Phase diagram of Sn-Se[68].

Table 2-1. Properties of SnSe₂.



PROPERTY

제 3 장 실험방법 및 특성평가

3.1. 실험방법

3.1.1. SnSe₂, Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂ 합성 및 분말 제조

본 실험에서는 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb를 양이온 자리에 치환한 Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂, 음이온 자리에 치환한 Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂를 합성하기 위해 전 통적인 진공용융법을 이용해 ingot을 제작하였다. 원료 물질로 Sn(99.999%, shot, Alfa Aesar), Se(99.999%, shot, 5 N Plus)과 Sb(99.999%, shot, 5 N Plus)을 사용하였다. SnSe₂와 Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂의 조성에 맞게 칭량한 Sn, Se과 Sb를 쿼츠 앰플에 장입한 후 그림 3-1의 장비를 이용하여 약 1.5×10⁻² Torr 정도의 진공도를 유지 하면서 밀봉하였다. 이후 밀봉된 쿼츠 앰플을 전기로에 넣어 1073 K에서 4 시간동안 열처리하여 원료를 녹인 후 773 K까지 로냉시키고 10시간 유지 하여 SnSe₂ 상(JCPDS #89-3197)을 형성하고 상온의 물에 퀜칭하여 균일 한 조성을 갖는 ingot을 제조하였다.

분말로의 분쇄 공정은 제조한 ingot을 아게이트 막자사발과 막자를 사용 해 분말로 분쇄한 후 270 mesh (≤53 µm)에서 체가름 하였다.

3.1.2. 소결방법

본 연구에서는 Sb 도핑에 따른 SnSe₂ 화합물의 특성변화를 관찰하고자 3.1.1.의 방법으로 제조된 각 화합물의 분말을 열간 압축 소결법을 이용해 치밀화 시켰다.

직경 12.5mm Graphite die에 분말을 장입한 후, 챔버 내의 열전대를 이 용하여 소결 온도를 측정하였다. 소결 간에 1×10⁻⁴Torr 진공 분위기를 유 지하면서 약 773 K에서 60분간 소결하였다. 승온 속도는 분당 5 K 이며, 70MPa의 압력을 가하였다. 소결이 끝난 후 로냉을 시켜 소결체를 얻었으 며, 얻어진 소결체는 모두 95% 이상의 상대밀도를 나타내었다.

이상과 같은 방법으로 제작된 시료에 대한 연구 결과를 제 4장에서 설명 한다.





Fig. 3-1. Sealing experiment system.

3.2. SnSe2 화합물의 특성 평가

3.2.1. X-선 회절 분석 (XRD)

본 분석에서는 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb를 도핑한 SnSe₂ 화합물의 결 정구조와 상 분석을 위해 X-ray Diffractometer (XRD, X'Pert-MPD system, PHILIPS)를 이용해 10~90° 사이의 2*θ* 구간을 0.02626°간격으로 측정했다. 이 때, 광원은 Cu_{Ka} (λ=1.5406Å)로 하였고 가속전압 및 전류는 각각 40 kV, 30 mA 이다.

3.2.2. 투과전자현미경 분석

본 분석에서는 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb를 도핑한 SnSe₂ 분말의 미세 구조를 관찰하고자 200 kV의 가속전압을 가진 Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM, JEM-2100F, JEOL)를 이 용하였다.

3.2.3. 주사전자현미경 분석

본 분석에서는 열간 압축 소결법을 의해 제조된 소결체의 미세구조를 관 찰하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, MIRA 3, TESCAN)를 이용하였다. 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb를 도핑한 SnSe₂ 소결체의 파단면 관찰을 통해 Sb 도핑에 따른 변화를 관찰하였다.

3.2.4. 전기전도도, Seebeck 계수, 출력인자의 측정

출력인자는 Seebeck 계수인 S와 전기전도도인 *o* 와 관계되며, 출력인자 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

 $Powerfactor = S^2 \sigma$

3 - 1

본 연구에서는 이러한 열전 특성에 대하여 신뢰성 있는 데이터를 얻기 위해 four-point probe method (ZEM-3, ULVAC-RIKO)를 이용해 열전 특성을 측정하였고 그림 3-4에 측정 장비의 사진을 나타내었다.

열전 특성을 측정하기 위해 시편의 준비하는 과정은 다음과 같다. 먼저, 열간 압축 소결법으로 제조한 소결체를 저속 다이아몬드절단기를 이용하여 ~12 mm 크기의 직육면체 형태로 가공하고, 균일한 열전 특성을 얻어내기 위해 시편을 사포로 연마하여 준비했다.

측정 진행 상황을 보여주는 메인 화면에서 진행 상황을 확인할 수 있 고, 측정 결과를 온도에 대해 표시해주는 그래프도 확인할 수 있다.

3.2.5. 전기전도도, 캐리어 농도, 캐리어 이동도의 측정

본 분석에서는 Hall Measurement System (Hall, ResiTest 8400, Toyo Corporation)을 사용하여 초고순도 아르곤 가스 하에서 상온의 소결체의 전 하 수송 특성을 측정하였다.

먼저, 시편을 측정하기에 적절한 형태로 가공해야 한다. 이를 위해 시편 을 저속 다이아몬드 절단기로 적절한 두께를 가지도록 가공한 다음, 사포를 이용해 연마한다. 준비된 시편의 모서리 4곳을 측정장치의 백금 probe와 연 결하여 석영관 안에 고정시키고, 이를 0.57 T 크기의 영구자석 사이에 장 착한 다음, 아래와 같은 방법으로 측정한다.

시편에 100 mA의 전류를 자기장과 수직한 방향으로 흘려주고, 자기장 및 전류와 수직한 방향으로의 전압차(V_H)를 측정하여 식 3-2을 통해 홀 계수(R_H)를 계산한다. 계산된 홀 계수로부터 식 3-3와 식 3-4를 통해 캐 리어 농도(n)와 이동도(μ)를 계산한다.

$$R_H = \frac{V_H}{I} \times \frac{t}{B} \tag{3-2}$$

$$n = \frac{r_H}{e \cdot R_H} \tag{3-3}$$

$$\mu = \frac{R_H}{\rho \cdot r_H} \tag{3-4}$$

식 3-2에서 R_H은 홀계수, V_H은 홀전압, I는 전류, t는 시료의 두께, B

는 자기장을 의미하며, 식 3-3에서 n은 캐리어농도, r_H는 홀인자, e은 캐 리어 전하량을 의미한다. 또한, 식 3-4에서의 μ은 캐리어 이동도, ρ은 전 기비저항을 의미한다.





Fig. 3-2. ZEM-3 measurement equipment.

제 4 장 Sb 도핑이 n-type 다결정 SnSe2의 열전성능에 미치는 영향

4.1 Sb의 도핑에 따른 SnSe2 분말의 미세구조분석

각 화합물 분말의 미세구조를 투과전자현미경을 통해 관찰하였다. 그림 4-1, 4-2, 4-3에서는 각각 SnSe₂, Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂ 입자 의 투과전자현미경 상과 고분해능 투과전자현미경상, 그에 상응하는 Fourier transform으로 얻어진 diffractogram을 보여준다. 고분해능 투과전 자현미경상을 통해 SnSe₂, Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂에 대해 각각 3.67Å, 3.63Å, 3.42Å의 a방향 격자상수(a₀)를 얻었다. SnSe₂, Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂는 거의 유사한 격자상수를 가졌다. 하지만 Se보다 큰 원자반 경을 가지는 Sb가 Se의 자리를 차지했음에도 Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂의 격자상수 는 다른 화합물에 비해 작은 값을 가졌다. 이에 대해 추후 연구가 필요할 것으로 생각한다. 또한 각 입자의 diffractogram을 통해 Hexagonal 구조를 형성한 것을 확인하였다.



Fig. 4-1. Bright-field TEM micrograph and high-resolution image of SnSe₂. Inset is diffractogram.



Fig. 4-2. Bright-field TEM micrograph and high-resolution image of Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂. Inset is diffractogram.



Fig. 4-3. Bright-field TEM micrograph and high-resolution image of $Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})_2$. Inset is diffractogram.



Fig. 4-4. Lattice $constant(a_0)$ of the undoped and $Sb-doped SnSe_2$ compounds.

4.2. XRD 분석

그림 4-5는 열간 압축 소결법(Hot press)으로 소결한 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb를 도핑한 SnSe₂ 화합물들의 XRD 패턴이며, 모든 샘플은 열간 압축 소결법의 가압방향의 수직방향으로 절단하여 측정하였다. 음이온을 치 환한 Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂에서 소량의 Sn₄Sb₄Se₁₀ (JDPDS#36- 1207)의 2차 상 형성이 확인되었지만(*로 나타냄), 모든 화합물의 전체적인 회절 피크는 Hexagonal 구조를 가지는 SnSe₂(JCPDS #89-3197)의 XRD 패턴과 잘 일 치하였다. 모든 XRD 패턴에서 (001) 회절 피크가 주 피크였고 피크의 위 치이동은 관찰되지 않았다.

본 연구에서 사용된 모든 소결체는 95%이상의 상대밀도를 나타냈고, XRD 결과 (001) 방향으로 강한 우선 배향을 나타냈다. SnSe₂가 Se-Sn-Se의 3중 원자들이 한 층을 이루는 층상구조를 가지고 있으며, 이 들 층은 van der Waals의 상호 작용에 의해 약하게 결합되어 있기 때문에 외력에 쉽게 분리될 수 있다. 따라서 관찰된 우선 배향은 열간 압축 소결공 정에서 발생한 층의 미끄러짐에 의해 발생하였다. 화합물에서의 우선 배향 의 정도는 전하 수송 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있으므로, 이를 식 4-1 ~ 4-3으로 표현된 Lotgering factor(LF)를 사용하여 (001)방향의 우 선 배향 정도를 정량적으로 조사했다.

$$LF = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \tag{4-1}$$

$$p = \frac{\sum_{0}^{2\theta} I_{00l}}{\sum_{0}^{2\theta} I_{0,hkl}}$$
 4-2

$$p_0 = \frac{\sum_{0}^{2\theta} I_{0,00l}}{\sum_{0}^{2\theta} I_{0,hkl}}$$
 4-3

I와 Io는 각각 대응하는 면의 실험 및 분말 회절피크의 강도이다.

또한, Sb 도핑에 따른 격자상수의 변화를 알아보기 위해 (001) 피크들의 위치(20)와 브래그 법칙을 이용한 식 4-4를 통해 c축 격자상수(c₀)를 구 했다.

 $sin^{-1}\theta$

4 - 4

d는 면간 거리(c축 격자상수), *n*은 정수, λ는 XRD 측정에 사용한 Cu K_a X-ray의 파장이다.

위의 식들을 통해 얻은 Lotgering factor와 c축 격자상수를 그림 4-6에 나타냈다. (001) 방향으로의 LF는 SnSe₂, Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂ 에 대해 각각 0.81, 0.87, 0.81의 값을 나타냈다. 그러므로 다결정 화합물의 대부분의 ab면은 가압 방향과 수직을 이룬다. 또한 소결체 별로 LF가 80% 이상의 거의 유사한 값을 나타내므로, 각 소결체들의 배향 정도와 전하 수 송의 방향은 거의 유사하다. 또한, 그림 4-6에서 보듯이 모든 시편에서의 c₀는 6.12Å와 거의 유사한 값을 나타냈다. 이로 인해 Sb의 도핑으로 인한 격자상수의 변화는 거의 무시할 수 있으며, Sb가 van der Waals 갭 사이에 존재하지 않음을 보여준다. 할로겐 원소가 도핑된 SnSe₂에서도 비슷한 결과 가 보고되었다[36].





Fig. 4–5. Sintered body XRD patterns of the undoped and Sb-doped $SnSe_2$ compounds.



Fig. 4–6. Lotgering factors(LF) and lattice $constant(c_0)$ of the undoped and Sb-doped $SnSe_2$ compounds.

4.3. Sb 도핑에 따른 벌크 SnSe₂의 미세구조분석

그림 4-7, 4-8, 4-9는 각각 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb를 도핑한 SnSe₂ 소결체의 파단면을 관찰한 전계방사형 주사전자현미경 상이다. 모든 시편에서 가압방향의 수직방향으로 층상 구조가 관찰되며, 이를 통해 각 시 편이 유사한 배향성을 가지는 것을 확인하였다. 이는 앞서 XRD 분석을 통 해 얻은 결과와 일치한다.





Fig. 4–7. SEM micrograph of $SnSe_2$ bulk.



Fig. 4–8. SEM micrograph of $Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se_2$ bulk.



Fig. 4–9. SEM micrograph of $Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})_2$ bulk.

4.4.1. Sb도핑에 따른 SnSe₂의 전기전도도, 캐리어농도, 이동도 변화 연 구

그림 4-10, 4-11에서는 각각 ab면과 c방향에 대한 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb 도핑된 SnSe₂ 화합물의 온도에 따른 전기전도도를 나타낸다. 모든 화합물에서 방향과 관계없이 온도의 증가에 따라 전기전도도가 증가하 는 반도체 전도 특성을 나타냈다. 각각의 물질에 따라 가압방향에 대해 수 직인 방향(ab면)의 전기전도도가 가압방향에 대해 평행한 방향(c방향)에 비 해 높은 값을 나타낸다. 또한 각 방향에 대해 Sn 위치에 Sb를 도핑한 경우 (Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂) 도핑을 하지 않은 SnSe₂에 비해 낮은 전기전도도 값을 나 타냈고, Se 위치에 Sb를 도핑한 경우(Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂)에는 높은 전기전도 도 값을 나타냈다.

Sb 도핑에 따른 SnSe₂ 화합물에서의 전기전도도 특성에 대한 정확한 이 해를 위해, 상온에서 가압방향의 수직인 방향으로 Hall 측정을 수행하였고, 그 결과를 표 4-1에 나타냈다. 모든 시편에서 Hall 계수 값은 음의 값을 가졌으며, 그러므로 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb 도핑된 SnSe₂ 화합물은 주 요 캐리어가 전자인, n형 반도체의 특성을 가진다. 전기전도도는 ZEM-3 측정 결과와 유사한 값을 나타내었고, 캐리어 농도의 경우 Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂는 도핑하지 않은 SnSe₂에 비해 낮은 값을 나타내었으며, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂는 SnSe₂에 비해 높은 값을 나타냈다. Sb가 도핑된 SnSe₂의 전기전도도 변화 는 Hall 측정을 통해 각 화합물의 캐리어 농도 변화에 기인한다는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 Sb가 Sn 위치에 도핑되었을 때 전자를 내어주어 전 자주개의 역할을 하고, Se 위치에 도핑되었을 때 전자를 받아들여 전자 받 개의 역할을 할 것이라는 예측과 달리 실제로는 Sb가 Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂에서 전자받개로 작용하고, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂에서는 전자주개로 작용한다는 것을 나타낸다.

일반적으로 Sn과 Se 원자는 각각 +4와 -2의 산화수를 갖는다. 이온 결 합의 관점에서 Sn-Se 결합은 전자쌍을 갖는 이온성을 띄며, 결합의 수는 Se에 속하는 전자쌍으로 계산된다. 하지만 작은 전기음성도 차이를 갖는 화 합물에 대해 이런 해석은 잘못된 판단을 낳을 수 있다. SnSe2의 경우 전기 음성도의 차이가 다소 작기 때문에(전기음성도 Sn: 1.96, Se: 2.55) 공유 결합을 하거나 이온 결합과 공유 결합이 공존한다고 생각해야 한다. 그러므 로 SnSe2에서 Sb의 예기치 못한 도핑 효과를 이해하기 위해 Density Functional Theory(DFT) 계산에서 전하 이동이 순 원자 전하에 의해 정량 화되는 Bader method를 사용하여 원자의 순 전하 분포 분석을 수행하였다 [69, 70]. SnSe₂, Sn_{0.95}Sb_{0.05}Se₂ 및 Sn(Se_{0.95}Sb_{0.05})₂ (계산 상의 편의를 위 해 4 at% Sb 도핑이 아닌 5 at% Sb 도핑이라고 가정한다.)에 대한 Bader 분석은 DFT 계산을 기반으로 한 first principle에 의해 발생한 전하 밀도로 부터 얻어진다. 계산된 원자 순 전하량은 표 4-2에 요약되어있다. Bader 전하는 SnSe₂의 순 전하가 각각 Sn 및 Se 원자에 대해 +1.167e 및 -0.586e 임을 나타낸다. 또한, Sno 95Sbo 05Se2에서 Bader 전하는 Sb 원자의 순 전하가 +1.031e 이며, 이때의 Sb 순 전하는 도핑하지 않은 SnSe2에서 Sn 원자가 갖는 순 전하보다 낮은 값을 나타낸다. 이 결과로 우리는 Sno 95Sbo 05Se2에서 Sb 원자의 산화수는 4+보다 작아야한다고 가정할 수 있다. 비교를 위해 표 4-2에 Sb₂Se₃ (Sb³⁺, Se²⁻)의 Sb 및 Se 원자에 대 한 순 전하에 대해서도 나타나 있으며, Sb와 Se 원자의 계산된 Bader 전하 는 각각 +0.988e와 -0.659e의 값을 갖는다. Sn0.95Sb0.05Se2에서 Sb 원자의 Bader 전하는 SnSe2의 Sn(Sn⁴⁺) Bader 전하보다 Sb2Se3의 Sb(Sb³⁺) Bader 전하와 유사한 값을 가진다. 이 비교에 따르면 Sn0.95Sb0.05Se2에서 Sb 원자의 산화 상태는 Sb⁵⁺보다는 Sb³⁺로 생각되어야 한다. 위와 같은 계 산을 통해 Sn0.95Sb0.05Se2에서 Sb 원자는 전자받개로 작용할 것으로 기대된 다. 한편, SnSe2의 양이온 위치에 대한 Sb 도핑 메커니즘은 각기 다른 원자 가 상태(valence state)에 놓인 Sb 이온의 전기음성도로도 이해될 수 있다. 일반적으로 주어진 양이온에서 전기 음성도는 산화 상태가 증가함에 따라 증가하고, 배위수의 증가에 따라 감소한다. 이때, 예상된 전기음성도는 Sb³⁺ 와 Sb⁵⁺ 각각 1.476과 1.971의 값을 갖는다[71]. 작은 전기음성도를 가지 는 양이온은 전자를 쉽게 제공하기 때문에, Sb 원자가 SnSe2의 양이온 위 치에 도핑될 때 작은 전기음성도를 가지는 Sb³⁺가 더 선호된다. 이 결과는 앞의 실험적 관찰과 잘 일치한다.

또한, Bader 전하 분석에 의해 Sn(Se_{0.95}Sb_{0.05})₂에서 Sb는 0.03e의 전하 를 내어주며, 이때 전달된 전하가 매우 작더라도 양전하를 띄게 된다. 이 결과는 Sn(Se_{0.95}Sb_{0.05})₂의 Sb원자가 전자주개로 작용함을 의미한다. 한편, Linus Pauling scale로부터 Sn, Se 및 Sb의 전기음성도는 각각 1.96, 2.55 와 2.05의 값을 갖는다. Sn-Sb 결합에서 Sn과 Sb 사이의 전기 음성도 차 이는 전하의 이동을 무시할 수 있을 정도로 작다. 게다가 Sb와 Se의 공유 결합 반경은 각각 1.46과 1.14A 로, Sb-Sn의 결합이 Se-Sn 결합보다 더 긴 결합길이를 가진다. 전기 음성도 차이가 작고 결합 길이가 길기 때문에 Sb-Sn 결합에서는 전하 이동이 상대적으로 적게 일어나야 한다. 그러므로 Sn(Se_{0.95}Sb_{0.05})₂에서 Sb 원자의 산화수는 거의 0으로 간주되고, 그에 따라 Se 위치에 도핑된 Sb 원자는 전자주개로 작용해야 한다. 우리는 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb가 도핑된 SnSe₂ 시스템에 대한 전하 밀도 분포 분석을 수행하여 SnSe₂에서 Sb의 역할에 대해 밝혀냈다. 그림 4-12는 Sn_{0.95}Sb_{0.05}Se₂과 Sn(Se_{0.95}Sb_{0.05})₂의 계산된 상대 전하 밀도에 대 해 나타낸다. 그림에서 적색과 청색 음영은 양(전자 감소)과 음(전자 증가) 부호를 나타낸다. 양이온 위치에 도핑된 Sb 원자는 전자 밀도를 끌어내는 반면, 음이온 위치에 도핑된 Sb 원자는 전자 밀도를 내어주게 된다. 결론적 으로 SnSe₂의 양이온과 음이온 위치에 도핑된 Sb 원자는 각각 전자받개와 전자주개의 역할을 한다.

한편, 도핑 위치에 관계없이 Sb 도핑에 의해 상온의 이동도는 감소하였 다. 이는 S. I. Kim 등에 의해 보고된 바와 같이 실온에서 SnSe,의 전하 수 송이 ionized impurity scattering에 의해 영향을 받는다는 것을 보여준다 [36]. Fivaz와 Mooser는 고온에서 MoS₂, MoSe₂, WS₂ 및 WSe₂와 같은 n 형 단결정 층상 반도체에서의 이동도는 optical phonon scattering에 의해 제한된다고 보고했다[72]. SnSe2와 이들 칼코게나이드 화합물 사이의 구조 적 유사성으로 인해서, 우리는 optical phonon scattering의 관점에서 전하 수송 특성을 해석하려고 시도했다. optical phonon scattering에 의해 제한 된 이동도의 온도 의존성은 $\mu \propto T^{-5/2}$ 이기 때문에, 고온에서 ionized impurity scattering의 영향을 무시한다면 캐리어 농도는 n(T)α σ(T)· T^{5/2}로 추론 할 수 있다. 그림 4-13과 4-14는 ab면과 c방향 으로의 $\sigma(T)$ · $T^{5/2}$ 의 Arrhenius 플롯을 보여준다. 상대적으로 낮은 온도에 서 SnSe2와 Sn(Se0.96Sb0.04)2에 대한 기울기가 천천히 증가하고 500 K 이 상에서 가팔라졌다. 이는 500 K 근처의 온도에서 EIT(Extrinsic-Intrinsic Transition)가 일어남을 나타낸다. 또한 캐리어 농도가 10¹⁸/cm³를 초과할 때(SnSe₂, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂) SnSe₂가 축퇴 반도체가 되기 때문에, 낮은 온

도에서 기울기의 점진적 증가는 ionized impurity scattering의 영향이 비교 적 저온에서 점진적으로 증가하는 것을 암시할 수 있다. 한편, 양이온으로 치환된 SnSe₂(Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂)는 특히 500 K 이상에서 T⁻¹과 직선 관계를 나타낸다. 이 결과는 Sb가 전자받개로 작용하여 캐리어 농도가 감소함에 따 라 이 화합물이 거의 진성 반도체임을 나타낸다. 또한, 직선 관계의 기울기 에서 우리는 ab방향과 c방향에 대해 1.02, 1.03 eV의 밴드 갭을 측정할 수 있었고, 문헌에서 SnSe₂의 간접 밴드 갭의 보고된 값(0.97 ~ 1.07 eV)과 상당히 일치한다. 따라서 우리의 결과는 SnSe₂에서의 전하 수송은 상대적으 로 높은 온도에서 grain boundary scattering보다는 optical phonon scattering에 의해 지배되며, 약 500 K 이하에서는 ionized impurity scattering에 의해서도 영향을 받는다는 것을 증명했다.





Fig. 4-10. Temperature dependent electrical conductivity (σ) of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along perpendicular direction (ab-plane).



Fig. 4-11. Temperature dependent electrical conductivity (σ) of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along parallel direction (c-axis).

Table 4-1. Hall measurement of sintered undoped and Sb-doped $SnSe_2$ at room-temperature.

	SnSe ₂	Sn _{0.96} Sb _{0.04} Se ₂	Sn(Se _{0.96} Sb _{0.04}) ₂
Electrical conductivity [S/cm]	1.62	0.21	8.68
Carrier concentration [cm ⁻³]	7.4×10 ¹⁷	1.3×10 ¹⁷	1.5×10 ¹⁹
Mobility [cm²V ⁻¹ s ⁻¹]	14.3	13.1	4.9

Table 4-2. The calculated atomic net charges from Bader charge analysis.

Compound	Atom	Bader Charge	
	Sn	1.167	
ShSe2	Se	-0.586	
Sn _{0.95} Sb _{0.05} Se ₂	Sb	71.031	
Sn(Se _{0.95} Sb _{0.05})2	Sb	0.030	
Sh-Sa-	Sb	0.988	
502503	Se	-0.659	



Fig. 4-12. Electorn density map for (a) $Sn_{1-x}Sb_xSe_2$ (b) $Sn(Se_{1-x}Sb_x)_2$. The sign of the charge density is given by the color bar.



Fig. 4-13. Arrhenius plots of the $\sigma(T)$. $T^{5/2}$ for the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along perpendicular direction (ab-plane).



Fig. 4-14. Arrhenius plots of the $\sigma(T) \cdot T^{5/2}$ for the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along parallel direction (c-axis).
4.4.2. Sb 도핑에 따른 SnSe2 화합물의 Seebeck 계수 변화 연구

그림 4-15, 4-16는 각각 ab면과 c방향에 대한 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb 도핑된 SnSe₂ 화합물의 온도에 따른 Seebeck 계수를 나타낸다. 같은 방 향에 대해 Sn 위치에 Sb를 도핑한 경우(Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂)는 도핑을 하지 않 은 SnSe₂에 비해 높은 Seebeck 계수를 나타냈고, Se 위치에 Sb를 도핑한 경우(Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂)에는 낮은 Seebeck 계수를 나타냈다. 이는 Seebeck 계수가 식 4-5(Pisarenko 관계식)에 따라 주요 캐리어 농도의 증가에 따라 감소하기 때문이다.

$$S = \frac{8\pi^2 k^2 T}{3qh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$
 4-5

q는 캐리어의 전하량, k_B 는 Boltzmann 상수, h는 Planck 상수, 그리고 m_d^* 은 유효질량을 의미한다.

표 4-1과 식 4-5를 통해 Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂는 낮은 캐리어 농도로 인해서 높은 Seebeck 계수를 가지고, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂는 높은 캐리어 농도로 인해 서 낮은 Seebeck 계수를 가지는 것을 알 수 있다. 이 해석은 그림 4-15, 4-16의 결과와 일치한다. 또한, SnSe₂와 Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂는 500 K까지 Seebeck 계수가 선형적으로 증가하며, 이를 통해 해당 온도 범위에서 이 화합물들이 축퇴 반도체임을 알 수 있다. 반면 Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂의 경우 온도 에 따라 Seebeck 계수가 감소하는 경향을 보였다. 이는 Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂가 온도 증가에 따라 캐리어 농도가 기하급수적인 증가하는 진성 반도체임을 입증한다. 각 물질에 대해 ab면과 c방향의 Seebeck 계수는 거의 유사한 값 을 나타내었다. 이는 방향에 따라 이동도의 차이는 존재하지만 캐리어 농도 의 차이가 거의 없기 때문이다.





Fig. 4–15. Temperature dependent Seebeck coefficient (S) of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along perpendicular direction (ab-plane).



Fig. 4-16. Temperature dependent Seebeck coefficient (S) of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along parallel direction (c-axis).

4.4.3. Sb 도핑에 따른 SnSe2 화합물의 출력인자 변화 연구

그림 4-17, 4-18은 각 방향에 대한 도핑하지 않은 SnSe₂와 Sb 도핑된 SnSe₂ 화합물의 온도에 따른 출력인자를 나타낸다. 또한, 표 4-3은 각 방 향과 조성에서 최대 출력인자를 나타낸다. 이번 SnSe₂에 대한 Sb 도핑 실 험에서 도핑을 통한 출력인자의 상승은 볼 수 없었다. 한편, 모든 시편에서 출력인자는 온도의 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다. 각 시편에 대한 ab면의 출력인자는 c방향의 출력인자보다 높은 값을 가졌고, 이는 상대적으 로 ab면에서 높은 전기전도도를 가졌기 때문이다.





Fig. 4–17. Temperature dependent power factor $(S^2\sigma)$ of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds along perpendicular direction (ab-plane).



Fig. 4–18. Temperature dependent power factor $(S^2\sigma)$ of the undoped and Sb-doped SnSe₂ compounds long parallel direction (c-axis).

Table 4-3. The maximum power factor of the undoped and Sb-doped $SnSe_2$.

18	SnSe ₂	Sn _{0.96} Sb _{0.04} Se ₂	Sn(Se _{0.96} Sb _{0.04})
ab-plane power factor [×10 ⁻⁴ Wm ⁻¹ K ⁻²]	1.07 (at 700K)	0.55 (at 700K)	0.90 (at 700K)
c-axis power factor [×10 ⁻⁴ Wm ⁻¹ K ⁻²]	0.67 (at 700K)	0.29 (at 700K)	0.45 (at 700K)

4.4.4. Sn1-xSbxSe2 화합물의 열전 특성 변화 연구

또 다른 한편, 양이온 위치에 Sb가 도핑될 경우 SnSe₂의 열전 특성에 미치는 영향을 정확히 이해하기 위해 다양한 조성으로 Sb를 도핑해 보았다. 이번 실험 간에는 SPS을 통해 소결을 진행하였다. 그로 인해 도핑하지 않 은 SnSe₂의 특성에 있어서 앞서 진행한 실험과는 다소 차이를 보인다.

먼저 그림 4-19는 ab면에서 온도에 따른 Sn_{1-x}Sb_xSe₂ (x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1)화합물의 전기전도도를 나타낸다. Sb를 도핑한 화합물은 도핑하지 않은 SnSe₂에 비해 낮은 전기전도도를 가졌다. 이를 통해 앞선 실 험과 감소의 차이는 존재하지만, Sn의 위치에 Sb를 도핑할 경우 Sb가 전자 받개로 작용하는 경향은 일치하는 모습을 볼 수 있었다. 한편, 흥미롭게도 Sb의 조성에 따른 전기전도도의 차이가 없음을 관찰하였다.

그림 4-20, 4-21에서는 각각 ab면에서 Sn_{1-x}Sb_xSe₂ 화합물의 온도에 따른 Seebeck 계수와 출력인자를 나타낸다. Seebeck 계수와 출력인자 또한 Sb의 조성 증감에 따른 특성의 변화가 관찰되지 않았다. 이런 흥미로운 현 상을 해석하기 위해 Sn_{0.99}Sb_{0.01}Se₂, Sn_{0.98}Sb_{0.02}Se₂ 화합물에 대해 EPMA로 관찰하였다. 이를 통해 관찰한 Sb 원자의 분포를 그림 4-22에 나타냈다. Sn_{1-x}Sb_xSe₂ 화합물에서 Sb 원자는 Sb가 1 at%가 도핑되었을 때는 상대적 으로 넓은 영역에 골고루 분포되어 있지만, 2 at%가 도핑될 경우 Sb가 좁 은 구역에 집중적으로 편석이 되어 존재하는 모습을 관찰하였다. 편석의 존 재는 도핑의 정도에 한계가 있음을 의미하고, 그로 인해 Sb 도핑의 증가가 이들 화합물의 특성에 영향을 주지 않은 것이라 예상한다.



Fig. 4-19. Temperature dependent electrical conductivity (σ) of $Sn_{1-x}Sb_xSe_2$ (0 ≤ x ≤ 0.1).



Fig. 4–20. Temperature dependent Seebeck coefficient (S) of $Sn_{1-x}Sb_xSe_2$ (0s xs 0.1).



Fig. 4–21. Temperature dependent power factor($S^2\sigma$) of Sn_{1-x}Sb_xSe₂ (0 ≤ x ≤ 0.1).



Fig. 4-22. EPMA images for Sb distribution of Sn_{1-x}Sb_xSe₂ (a) x=0.01,
(b) x=0.02. The sign of Sb distribution level is given by the color bar.

4.5. 결론

본 실험을 통해 SnSe₂ 화합물의 열전 특성에 대한 Sb 도핑의 영향과 SnSe₂의 전하 수송 메커니즘에 대해 살펴보았다. SnSe₂와 Sn_{0.96}Sb_{0.04}Se₂는 Hexagonal 구조의 단일상의 피크를 나타냈고, Sn(Se_{0.96}Sb_{0.04})₂는 대부분 SnSe₂의 회절피크를 나타냈지만, 소량의 이차상 피크를 나타냈다. 전자현 미경을 통해 층상구조의 평행한 면들이 가압방향의 수직인 방향으로 배열되 어있는 모습을 확인하였다.

화합물의 특성은 다음과 같다. 모든 화합물 조성에서 ab면의 전기전도도 가 c방향의 전기전도도보다 높은 값을 나타내었다. Sno.96Sbo.04Se2는 도핑하 지 않은 SnSe2에 비해 전기전도도와 캐리어농도가 감소하였고 이때 Sb가 전자받개로 작용하였다. Sn(Seo 96 Sbo 04)2에서는 반대의 현상이 나타나 Sb가 전자주개로 작용하는 모습을 관찰하였다. 이러한 SnSe2에 대한 Sb 도핑 효 과를 순 전하 분포 분석을 통해 해석하였다. Sb를 도핑한 SnSe2 화합물들 은 상온에서 ionized impurity scattering에 의한 이동도의 감소를 나타냈다. 또한 고온에서 SnSe2의 전하수송이 온도의 -5/2승의 의존성을 가지는 optical phonon scattering에 의해 지배받는다는 사실을 규명하였다. 모든 온도 구간에서 음의 값을 가지는 Seebeck 계수를 통해 SnSe, 화합물이 n 형 반도체 특성을 나타냄을 알 수 있었다. SnSe2와 Sn(Se0 96Sb004)2의 경우 축퇴 반도체의 특성을 띄어 온도에 따라 Seebeck 계수가 선형적으로 증가 하였지만, Sno 96Sbo 04 Seo는 진성 반도체로 온도가 증가할수록 캐리어 농도 의 기하급수적인 증가에 따라 Seebeck 계수가 감소하였다. 출력인자의 측 면에서 Sb 도핑을 통해 값의 상승은 볼 수 없었고, 전기전도도의 차이로 인 해 ab면의 출력인자가 c방향보다 높게 측정되었다.

한편, 추가적인 실험을 통해 SnSe2에서 Sn 위치에 대한 Sb 도핑은 그

함량에 한계가 존재함을 관찰할 수 있었다.

이번 연구를 통해 SnSe₂에 대한 Sb의 예기치 못한 도핑효과를 관찰하였으며 이에 대해 해석하였다. 또한, 다른 층상구조의 IV-VI 반도체들에 대한 5족 원소의 도핑효과에 관한 추가적인 연구가 필요할 것이라 생각한다. 이 연구의 결과는 도핑 메커니즘과 2D 디칼코게나이드 물질의 전하 수송 특성을 해석하는 데 유용할 것이다.



참 고 문 헌

 X. Zhang, L.D. Zhao (2015), Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity, J. materiomics, 1, 92.
 L.E. Bell (2008), Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, Science, 321, 1457.

[3] F.J. DiSalvo (1999), Thermoelectric Cooling and Power generation, Science, 285, 703.

[4] G.J. Snyder, E.S. Toberer (2008), Complex thermoelectric materials, nat. mater., 7, 105.

[5] W. Liu, J. Hu, S. Zhang, M. Deng, C.G. Han, Y. Liu (2017), New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: A perspective, Mater. Today. Phys., 1, 50.

[6] B. Sothmann, R. Sánchez, A.N. Jordan (2015), Thermoelectric energy harvesting with quantum dots, Nanotechnology, 26, 032001.
[7] A.D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G.J. Snyder (2011) Lead telluride alloy thermoelectrics, mater. today, 14, 526.

[8] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis (2009), New and old concepts in thermoelectric materials, Angew. Chem. Int. Ed., 48, 8616.
[9] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis (2012), High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, Nature, 489, 414.

[10] Y.Z. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L.D. Chen, J.G. Snyder

(2011), Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectric. Nature, 473, 66

[11] D. Wu, L-D. Zhao, X. Tong et al. (2014), Broad temperature plateau for thermoelectric figure of merit ZT>2 in phase-separated PbTe_{0.7}S_{0.3}, Nat. Commun., 5, 4515

[12] W. Xie, D.A. Hithchcock, H.J. Kang, J. He, X. Tang, M. Laver, and B. Hammouda (2012), The microstructure network and thermoelectric properties of bulk (Bi, Sb)₂Te₃, Appl. Phys. Lett., 101, 113902.

[13] Y. Zheng, Q. Zhang, X. Su, H. Xie, S. Shu, T. Chen, G. Tan, Y. Yan, X. Tang, C. Uher, and G.J. Snyder (2015), Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: a case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials, Adv. Energy Mater., 5, 1401391.

[14] W. Liu, K.C. Lukas, K. McEnaney, S. Lee, Q. Zhang, C.P. Opeil,
G. Chen, and Z. Ren (2013), Studies on the Bi₂Te₃-Bi₂Se₃-Bi₂S₃ system
for mid-temperature thermoelectric energy conversion, Energy Environ.
Sci., 6, 552.

[15] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren (2008), Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks, Nano Lett., 8, 2580.

[16] 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 (2008), High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, Science, 320, 634.

[17] 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 (2015), Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics, Science, 348, 109.

[18] X. Ji, B. Zhang, T.M. Tritt, J.W. Kolis, and Kumbhar (2007), Solution-chemical syntheses of nano-structured Bi₂Te₃ and PbTe thermoelectric materials, J. electronic mater., 36, 721.

[19] F. Tseng, S.Y. Li, C.F. Wu, Y. Pan, L.L. Li (2016),Thermoelectric and mechanical properties of ZnSb/SiC nanocomposites.J. Mater. Sci., 51, 5271.

[20] R.D Schmidt, E.D. Case, L-D. Zhao, M.G. Kanatzidis (2015),
Mechanical properties of low-cost, earth-abundant chalcogenide
thermoelectric materials, PbSe and PbS, with additions of 0-4% CdS or
ZnS, J. Mater. Sci., 50, 1770.

[21] L-D. Zhao, J. He, D. Berardan, et al. (2014), BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials, Energy Environ. Sci., 7, 2900.

[22] J.L. Lan, Y.C. Liu, B. Zhan, et al. (2013), Enhanced
thermoelectric properties of Pb-doped BiCuSeO ceramics, Adv. Mater.,
25, 5086.

[23] L-D. Zhao, C. Chang, G. Tan, et al. (2016), SnSe: a remarkable

new thermoelectric material, Energy Environ. Sci., 9, 3044.

 [24] D.T. Morelli, V. Jovovic, J.P. Heremans (2008), Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I-V-VI₂ semiconductors, Phys. Rev. Lett., 101, 035901.

[25] W. Li, S. Lin, B. Ge, J. Yang, W. Zhang, Y. Pei (2016), Low sound velocity contributing to the high thermoelectric performance of Ag₈SnSe₆, Adv. Sci., 3, 1600196.

[26] L-D. Zhao, S. Lo, Y. Zhang et al. (2014), Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, Nature, 508, 373.

[27] E.K. Chere, Q. Zhang, K. Dahal, F. Cao, J. Mao, and Z. Ren (2016), Studies on thermoelectric figure of merit of Na-doped p-type polycrystalline SnSe, J. Mater. Chem. A, 4, 1848.

[28] J.C. Li, D. Li, X.Y. Qin, and J. Zhang (2017), Enhanced thermoelectric performance of p-type SnSe doped with Zn, Scripta Materialia, 126, 6.

[29] S. Sassi, C. Candolfi, J.-B. Vaney, V. Ohorodniichuk, P. Masschelein, A. Dauscher, and B. Lenoir (2014), Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p-type SnSe, Appl. Phys. Lett., 104, 212105.

[30] C.-L. Chen, H. Wang, Y.-Y. Chen, T. Day, and G.J. Snyder (2014), Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag, J. Mater. Chem. A, 2, 11171.

[31] Q. Zhang, E.K. Chere, J. Sun, F. Cao, K. Dahal, S. Chen, G. Chen,

and Z. Ren (2015), Studies on Thermoelectric Properties of n-type Polycrystalline SnSe_{1-x}S_xbyIodineDoping,Adv.EnergyMater,5,1500360.

[32] Y. Li, X. Shi, D. Ren, J. Chen, and L. Chen (2015), Investigation of the anisotropic thermoelectric properties of oriented polycrystalline SnSe, Energies, 8, 6275.

[33] Y.-M. Han, J. Zhao, M. Jhou, X.-X. Jiang, H.-Q. Leng, and L-F.
Li (2015), Thermoelectric performance of SnS and SnS-SnSe solid
solution, J. Mater. Chem. A, 3, 4555.

[34] Y. Ding, B. Xiao, G. Tang, J, Hong (2017), Transport Properties and High Thermopower of SnSe₂: A Full AbInitio Investigation, J. Phys. Chem. C, 121, 225.

[35] F. Li, Z. Zheng, Y. Li, W. Wang, J-F. Li, B. Li, A. Zhong, J. Luo, P. Fan (2017), Ag-doped SnSe₂ as a promising mid-temperature thermoelectric material, J. Mater. Sci., 52, 10506.
[36] S.I. Kim, S. Hwang, S.Y. Kim et al. (2016), Metallic conduction induced by direct anion site doping in layered SnSe₂, 6, 19733.
[37] J.T. Kim, D.S. Hyeon et al. (2018), Role of fluorine in two-dimensional dichalcogenide of SnSe₂, Sci. Rep., 8, 1645.
[38] P. Xu, T. Fu, J. Xin, Y. Liu et al. (2017), Anisotropic thermoelectric properties of layered compound SnSe₂, Sci. Bull., 62, 1663.

[39] Y. Wu, W. Li, A. Faghaninia, Z. Chen et al. (2017), Promising thermoelectric performance in van der Waals layered SnSe₂, Mater. Today Phys., 3, 127. [40] D.M. Rowe (1995), CRC Handbook of Themoelectrics, CRC press, New York, 226.

[41] H.J. Goldsmid (1964), Thermoelectric refrigeration, Plenum press, New York.

[42] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus (1993), Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, Phys. Rev. B, 47, 16631.

[43] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder (2008), Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states, Science, 321, 554.

[44] S. Hashmi, J.M. Torralba (2014), Comprehensive MaterialsProcessing, Elsevier.

[45] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannewurf (1965), FundamentalOptical Absorption in SnS₂ and SnSe₂, Phys. Rev., 143, 536.

[46] B.L. Evans, R.A. Hazelwood (1969), Optical and electrical properties of SnSe₂, 2, 11.

[47] R.L. Cohen, G.K. Wertheim, A. Rosencwaig, H.J. Guggenheim (1971), Multiplet Splitting of the 4s and Ss Electrons of the Rare Earths, Phys. Rev. B, 5, 1037.

[48] M. Schlüter, M.L. Cohen (1976), Valence-band density of states and chemical bonding for several non-transition-metal layer compounds; SnSe₂, PbI₂, BiI₃, and GaSe, Phys. Rev. B, 14, 424
[49] J. George, K.S. Joseph (1982), Absorption edge measurements in tin disulphide thin films, Appl. Phys., 15, 1109

[50] P. Manou, J.A. Kalomiros, A.N. Anagnostopoulos, K. Kambas
(1996), Optical properties of SnSe₂ single crystals, Mater. Res. Bull.,
31, 1407.

[51] R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann (1999), Band lineup of a SnS₂;SnSe₂;SnS₂ semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy, J. Appl. Phys., 85, 6550

[52] Z.V. Borges, C.M. Poffo, J.C. de Lima et al. (2016), Study of structural, optical and thermal properties of nanostructured SnSe₂ prepared by mechanical alloying, Mater. Chem. Phys., 169, 47.
[53] Y. Huang, X. Chen, D. Zhou et al. (2016), Stabilities, Electronic and Optical Properties of SnSe_{2(1-x)}S_{2x} Alloys; A First-Principles Study, J. Phys. Chem., 120, 5839

[54] J.M. Gonzalez, I.I. Oleynik (2016), Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ two-dimensional materials, Phys. Rev. B, 94, 125443.
[55] K. Saritha, A. Suryanarayana Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy (2017), Investigation on Optical Properties of SnSe₂ Thin Films Synthesized by Two-Stage Process, Mater. Today, 4, 12512.
[56] Y. Wang, L. Huang, B. Li et al. (2017), Composition-tunable 2D SnSe_{2(1-x)}S_{2x} alloys towards efficient bandgap engineering and high performance (opto)electronics, J. Mater. Chem. C, 5, 84.
[57] C. Cheng, Z. Li, N. Dong, J. Wang, F. Chen (2017), Tin diselenide as a new saturable absorber for generation of laser pulses at 1μm, Opt. Exp., 25, 6132.

[58] E.P. Mukhokosi, S.B. Krupanidhi, K.K. Nanda (2017), Band Gap Engineering of Hexagonal SnSe₂ Nanostructured Thin Films for Infra-Red Photodetection, Sci. Rep., 7, 15215.

[59] C.Y. Fong, M.L. Cohen (1974), Electronic charge densities for two layer semiconductors SnS₂ and SnSe₂, J. Phys. C: Solid State Phys., 7, 107.

[60] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al. (2005),

Two-dimensional atomic crystals, PNAS, 102, 10451.

[61] S.J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil et al. (2012), Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices, Nature Mater., 11, 764.

[62] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda et al. (2013), The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, Nature. Chem., 5, 263.

[63] A.K. Geim, I.V. Grigorieva (2013), Van der Waals heterostructures, Nature, 499, 419.

[64] A.A Tedstone, D.J. Lewis, P. O'Brien (2016), Synthesis, Properties, and Applications of Transition Metal-Doped Layered Transition Metal Dichalcogenides, 28, 1965.

[65] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto(2016), 2D materials and van der Waals heterostructures, Science, 353, 461.

[66] Z. Hu, Z. Wu, C. Han et al. (2018), Two-dimensional transition metal dichalcogenides; interface and defect engineering, Chem. Soc. Rev., 47, 3100.

[67] G.E. Davydyuk, O.Y. Khyzhun, A.H. Reshak et al. (2013),Photoelectrical properties and the electronic structure of

 $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 6965.

[68] R.C. Sharma, Y.A. Chang (1986), The Se-Sn (Selenium-Tin) system, J. Phase Equilib., 7, 68.

[69] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman (2009), A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, J. Phys.: Condens. Matter, 21, 84204.

[70] R.F.W. Bader (1990), Atoms in Molecules - A quantum theory,Oxford University Press, New York.

[71] K. Li, D. Xue (2006), Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States, J. Phys. Chem. A, 110, 11332.
[72] R. Fivaz, E. Mooser (1967), Mobility of Charge Carriers in Semiconducting Layer Structures, Phys. Rev., 163, 743.

a 4

SnSe2의 도핑 기구 및 열전 특성에 대한 연구

최 진 식

부경대학교 대학원 신소재시스템공학과

요 약

SnSe₂는 간접 밴드 갭(0.97 ~ 1.07 eV)을 갖는 n형 반도체로 전자, 광전자 및 에너지 응용 분야에서 주목을 받고 있다. SnSe₂는 CdI₂형의 층상 결정 구조를 갖는 IV족-디칼코게나이드 화합물이다. Sn 원자는 SnSe₂ 층에서 6개의 Se 원자 에 의해 팔면체로 둘러싸여 있으며, 각 층은 약한 van der Waals 힘에 의해 느 슨하게 결합되어있다. 따라서 이 구조적 특성으로 인해 그래핀과 같은 2D 층으 로 박리가 될 수 있으며, 이 2D 층은 다른 디칼코게나이드와의 van der Waals 헤테로 구조를 위한 빌딩 블록으로서 집중적으로 연구되고 있다. 또한 SnSe₂는 van der Waals 갭을 가로 지르는 열전달을 효과적으로 억제하기 때문에 유망한 열전 재료로 주목 받고 있다.

다른 반도체와 마찬가지로 SnSe2에서도 용도에 따라 설계된 캐리어 농도로 제어 가능한 도핑이 필요하다. Kim 등은 Cl의 도핑을 통해 축퇴 도핑된 SnSe2를 실현했으며 Sn의 5s와 Se의 4p 오비탈사이 혼성화된 s-p 궤도 덕분에 상당히 향상된 이동도를 달성했다. 또 다른 Kim 등은 또 다른 할로겐 원소인 F를 도핑 한 SnSe2에 대해 보고하였지만, 이동도의 향상은 주로 F 부동태 입계에 의해 야 기된 입계 장벽의 저하에 기인한다고 주장했다. 이 할로겐 도핑은 SnSe2의 열전 성능 향상을 위한 캐리어 농도를 최적화하기 위해 열전 연구에 적용되었으며, SnSe2에서 Br 및 Cl 도핑을 통해 열전 성능을 상당히 향상시켰다.

또한, SnSe₂의 전하 수송 메커니즘에 대해서 최근 발표된 보고마다 서로 다 른 해석을 하고 있어 아직까지 논란이 있는 것이 현 실정이다. Kim 등은 도핑하 지 않은 SnSe₂ 및 Cl 도핑한 SnSe₂에서 lattice vibration scattering 및 ionized impurity scattering에 의해 뚜렷한 온도 의존성 없는 혼합된 전하 수송을 관찰 한 반면, 또 다른 Kim 등은 도핑하지 않은 SnSe₂ 및 F 도핑한 SnSe₂에서 grain boundary scattering에 의해 지배되는 열적으로 활성화된 이동도를 보고했다. 또 한, Wu 등 Br 도핑한 SnSe₂의 이동도는 T^{-3/2}의존성을 갖는 acoustic phonon scattering에 의해 지배적으로 결정되며, Xu 등은 Cl 도핑한 SnSe₂에서 동일한 온도 의존성을 관찰했다. 이때, SnSe₂의 전하 수송 메커니즘은 다양한 응용 분야 에 있어서 성능을 결정하는 근본적인 현상이기 때문에 이를 정확히 이해하는 것 은 매우 중요하다.

본 연구는 SnSe₂에서의 양이온 및 음이온 위치에 대한 Sb의 도핑 메커니즘 및 전하 수송 메커니즘에 대해 연구를 수행하였다. 이 연구를 시작했을 때, Sb는 V족 원소이기 때문에 Sn의 양이온 자리에서 전자주개 역할을 하고 Se의 음이온 자리에서 전자받개 역할을 한다고 생각했다. 하지만 실험 결과 Sb는 Sn 위치에 서 전자받개 및 Se 위치에서 전자주개의 역할을 하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 예기치 않은 Sb의 도핑 효과는 결합 사이의 순 전하 분포를 통해 해석할 수 있으며, 이는 밀도 함수 이론(DFT) 계산으로 설명할 수 있다. 또한, SnSe₂에서의 전하 수송은 T^{-5/2}의존성을 갖는 optical phonon scattering에 의해 제한되었고 전기적 밴드갭은 ~1.0 eV로 측정되었다. 이 연구의 결과는 도핑 메커니즘과 2D 디칼코게나이드 물질의 전하 수송 특성을 해석하는데 유용할 것이다.

핵심 되는 말 : 열전 특성, SnSe₂, Sb 도핑 효과, 전하 수송 메커니즘, HP