



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

산화물 환원 공정에 의한 Cu-Se계  
열전분말 제조 및 전기적 특성



2019年 2月

釜慶大學校 大學院

신소재시스템 공학과

申 知 恩

工學碩士 學位論文

산화물 환원 공정에 의한 Cu-Se계  
열전분말 제조 및 전기적 특성

指導教授 李 吉 根

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2019年 2月

釜慶大學校 大學院

신소재시스템 공학과

申 知 恩

申知恩의 工學碩士 學位論文을 認准함

2019年 2月 22日



主 審 工學博士 林 泳 秀 (印)

委 員 工學博士 金 星 圭 (印)

委 員 工學博士 李 吉 根 (印)

# 목 차

## Abstract

1. 서론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	3
2.1 열전현상 .....	3
2.1.1 Seebeck 효과 .....	3
2.1.2 Peltier 효과 .....	5
2.2 열전특성의 최적화 .....	7
2.2.1 성능지수(ZT) .....	7
2.2.2 Seebeck 계수 .....	8
2.2.3 전기전도도 .....	11
2.2.4 열전도도 .....	14
2.3 Cu-Se계 열전재료 .....	16
2.3.1 Cu-Se계 열전재료의 결정구조 .....	16
2.3.2 Cu-Se계 열전재료의 특성향상 방향 .....	21
3. 실험방법 .....	23
3.1 Cu-Se계 열전분말의 합성 및 소결 .....	23
3.2 Cu-Se계 소결체의 특성평가 .....	24
4. 결과 및 고찰 .....	26
4.1 Cu-Se계 분말 합성 공정기술 확립 .....	26
4.1.1 밀링이 Cu-Se계 열전분말 형성에 미치는 영향 .....	26
4.1.2 Cu-Se계 열전분말 형성에 미치는 합성 온도 영향 .....	33
4.2 Cu-Se계 Cu 조성 변화 실험 .....	35
4.2.1 Cu-Se계 조성에 따른 열전분말 합성 .....	35

4.2.2 Cu-Se계 소결체의 결정구조 및 미세조직 .....	36
4.2.3 Cu-Se계 소결체의 전하 거동 .....	43
4.2.4 Cu-Se계 소결체의 전기적 특성 평가 .....	46
5. 결론 .....	54
6. 참고문헌 .....	55



# Synthesis of Cu-Se system thermoelectric powder by the oxide-reduction process and electrical properties

Ji-Eun Shin

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

## Abstract

In this study, we studied the synthesis of the Cu-Se system thermoelectric powders by the oxide-reduction process and electrical properties. Through XRD analysis, it was confirmed that the powder was successfully synthesized in the Cu-Se system and powder pre-treatment was important in synthesis. The synthesized powder was sintered by the Hot press. The electrical properties of the sintered body were evaluated by Seebeck coefficient and electrical conductivity with ZEM-3 equipment. The sintered bodies showed p-type thermoelectric properties. Since sintering was performed at a high temperature, there was concern about the volatility of Se. So we analyzed the exact composition with EPMA equipment. In the Cu-Se system sintered bodies, the Seebeck coefficient increased and the electrical conductivity decreased with increasing Cu composition. This would be considered due to the decrease of the carrier concentration. The  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$  sintered body had the optimum carrier concentration ( $12.80 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) and the highest power factor ( $0.57 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$ ) at room temperature.

# 1. 서론

최근 환경 문제와 화석 연료 고갈 문제로 인해 에너지 절약 기술 및 화석 연료에 의존하지 않는 신재생에너지 기술이 중요한 이슈가 되고 있다. 그 중에서도 열전 반도체 재료는 전류를 흘려주면 전류의 방향에 따라 흡열과 발열이 발생하고, 온도차를 부여하면 전력을 얻을 수 있다. 이러한 원리로 발전과 냉각에 적용 가능하고, 에너지 재생이 가능한 신재생에너지 기술의 하나로서 주목받고 있다[1-2].

열전재료는 상온(300~500K) 영역에서 p형으로는 Bi-Te-Sb, n형으로는 Bi-Te-Se계가 우수한 열전 성능을 갖는 것으로 알려져 있다[3]. 하지만 Bi-Te 계 열전재료에 사용되는 Te은 최근 자원희소성 및 원자재의 가격 인상으로 인해 대체재의 필요성이 제시되고 있다[4-7]. 희유금속을 대체할 수 있는 상온용 열전 재료는 Cu-Se계[8], Ti-S계[9], La-Dy-Sr-Ti-O계[10], Mg-Si계[11] 등이 있다. 그 중에서도 상온에서 가장 특성이 좋고 무독성이며 원자재의 가격이 낮고 자원이 풍부한 Cu-Se계 열전재료가 대체재로서 주목 받고 있다.

Cu<sub>2</sub>Se는 저온에서  $\alpha$  상으로 존재하며, 온도가 410K 이상으로 상승하게 되면  $\beta$  상으로 상변태가 발생한다.  $\beta$  상은 Se의 부격자에 Cu 이온이 무질서하게 배열되어 있는 cubic 구조이며[12-15], 고온에서 높은 성능지수(ZT)=1.5를 가진 것으로 보고되었다. 이는 고온에서  $\beta$  상의 Cu<sub>2</sub>Se 열전재료가 초이온 전도체의 성질을 갖게 되어 액체와 같은 포논 거동으로 인해 낮은 격자열전도도를 나타내었기 때문이다[8]. 하지만 고온에서는 Cu 이온의 빠른 이동과 Se의 증발로 인하여 조성의 변화가 발생하여 표면에 Cu의 석출이 발생하게 된다[16-17]. 따라서 성능지수(ZT)가 초기에 비해 감소하여  $\beta$  상 Cu<sub>2</sub>Se의 실용화는 어려운 실정이다.

한편, 410K 이하에서의  $\alpha$  상의 Cu<sub>2</sub>Se는 Se의 격자에 Cu 이온이 질서 있게 배열되어 있으며 monoclinic, tetragonal, cubic 구조를 가진다[22]. 비극성 전도체이므로 Cu의 이온이 안정하지만  $\beta$  상에 비해 특성이 낮다는 문제점이 있다. 이는  $\alpha$  상 Cu<sub>2</sub>Se의 캐리어농도가  $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 으로 열전반도체에서 적정 캐리어농도인  $10^{19}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 보다 높기 때문이다. 따라서 상온용 열전재료인 Bi-Te계를 대체하기 위해서는 캐리어농도를 적정선으로 낮추어 상온영역에서의 특성을 높이는 연구가 필요하다[18]. 이에 따라 본 연구에서는 캐리어농도를 조절하기 위해 Cu의

조성을 변화시켜 이에 따른 전기적 특성의 차이를 관찰하고자 한다.

종래의 열전재료 제조 방법은 용융, 응고 과정의 단결정성장법[19]과 용해분쇄법[20]이 이용되었다. 이후 특성을 향상시키기 위하여 나노기술이 적용되어 기계적 합금화공정[21], 고에너지 밀링 공정[22] 등이 시도되고 있다. 하지만 이들 공정기술들은 초기원료로 고가의 순금속 또는 합금을 이용하며, 장시간, 고에너지가 요구되어 저비용으로 상용화되기에는 어려움이 있다. 따라서 단시간에 열전분말 제조 가능성이 보고된 산화물 환원 공정[23]을 적용하여 실험하고자 한다. 산화물 환원 공정은 다른 공정들에 비해 저가의 산화물 원료를 사용하며, 더 낮은 열역학적 에너지로 열전분말의 제조가 가능하다.

본 연구에서는 산화물 환원 공정으로 제조된 Cu-Se계 열전분말 제조 및 Cu의 조성을 변화시켜 캐리어농도에 따른 열전재료의 전기적 특성 변화를 관찰하고자 한다.



## 2. 이론적 배경

### 2.1 열전현상

#### 2.1.1 Seebeck 효과

서로 다른 2개의 물질을 접합하여 한쪽은 가열하고 다른 쪽은 냉각을 유지하면 온도구배가 발생하게 된다. 접합부 양단간의 온도차( $\Delta T = T_h - T_c$ )에 대한 열기전력(thermoelectric power)  $V_0$ 가 발생한다. 저온영역에 있는 전자에 비해 고온영역에 있는 전자는 에너지가 높으므로, 더 빠른 속도로 움직이게 된다. 따라서 고온에서는 저온영역으로 전자의 확산이 발생하고, 고온영역에서는 평형상태를 유지하기 위해 정공이 축적하게 된다. 따라서 온도구배( $\Delta T$ )에 의해 기전력( $\Delta V$ )이 생기는 것을 Seebeck 효과라고 한다[3, 24, 54]. 열기전력  $V_0$ 는 온도구배  $\Delta T$ 에 비례하며, 온도  $1^\circ\text{C}$  변화에 대한 열기전력( $V_0$ )의 변화를 Seebeck coefficient이라고 한다.

$$S_{ab} = S_a - S_b = \frac{V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

식 2.1은 Seebeck 효과를 정량화하기 위한 식이며,  $S_{ab}$ 는 a, b 물질에 대한 상대 Seebeck 계수,  $S_a$ 와  $S_b$ 는 각 물질에 대한 절대 Seebeck 계수,  $V$ 는 온도구배에 의해 발생된 열기전력이다.

그림 2.1과 같이 p형 반도체에서는 정공이 고온부에서 저온부로 확산하여 저온부는 고온부에 대해 양전하를 가지며 이때의 Seebeck 계수는 양(+)이다. 반면, n형 반도체에서는 전자가 고온에서 저온으로 확산하여 저온부는 고온부에 대해 음전하를 가지고 이때의 Seebeck 계수는 음(-)이다[3, 24].

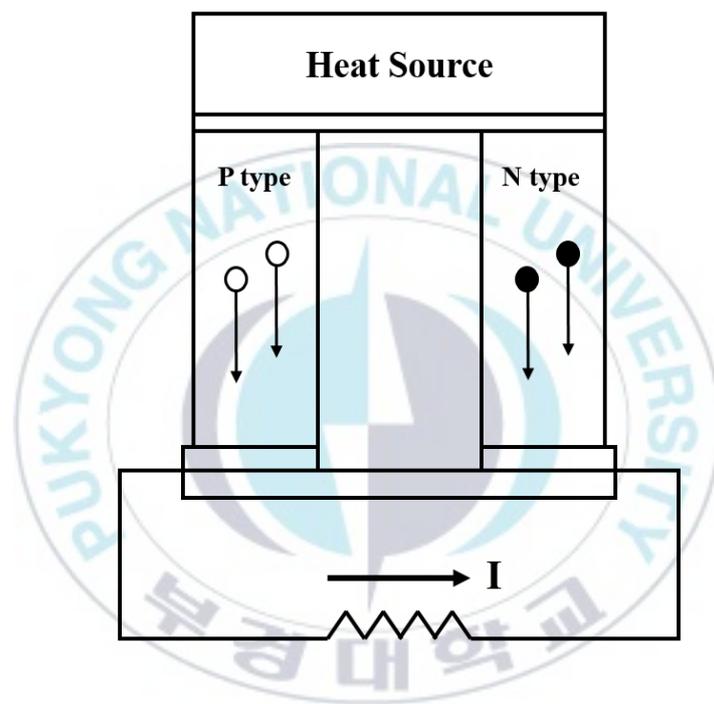


Fig. 2.1 A schematic diagram of the Seebeck effect.

## 2.1.2 Peltier 효과

서로 다른 2개의 금속을 연결한 회로에서 직류 전기를 가해주면 한쪽의 접합부에서는 흡열이 발생하고, 다른 쪽의 접합부에서는 발열이 발생하여 가열 및 냉각 효과가 발생하며 이를 Peltier 효과라고 한다[3, 25, 54-55]. 그림 2.2와 같이 p형 반도체와 n형 반도체가 각각 전압원에 연결되어 있다. 전자와 정공은 가전자대( $E_v$ )에서 전도대( $E_c$ )로 이동하기 위해 에너지 갭을 뛰어 넘어야 하며, 이때 충분한 에너지가 필요하다. 따라서 전자와 정공은 주위로부터 열을 흡수하여 이동하므로 냉각이 발생한다. 따라서 이 부분의 접합부는 흡열현상이 발생한다. 그리고 열 에너지를 가지고 이동한 전자와 정공이 낮은 에너지 준위로 이동하여 열을 방출하고 지속적인 가열이 발생하게 된다. 이 부분의 접합부는 발열현상이 나타난다. 이러한 현상이 열전냉각의 원리가 된다[56].

$$Q = \Pi j \quad (2.2)$$

식 2.2는 Peltier 효과를 정량화하기 위한 식이며,  $Q$ 는 열 유동 밀도이며  $\Pi$ 는 Peltier 상수이고  $j$ 는 전류밀도이다.

Peltier 계수와 Seebeck 계수는 절대온도  $T$ 에 비례관계가 있고 식 2.3으로 관계가 나타내어진다[56].

$$\Pi = \alpha T \quad (2.3)$$

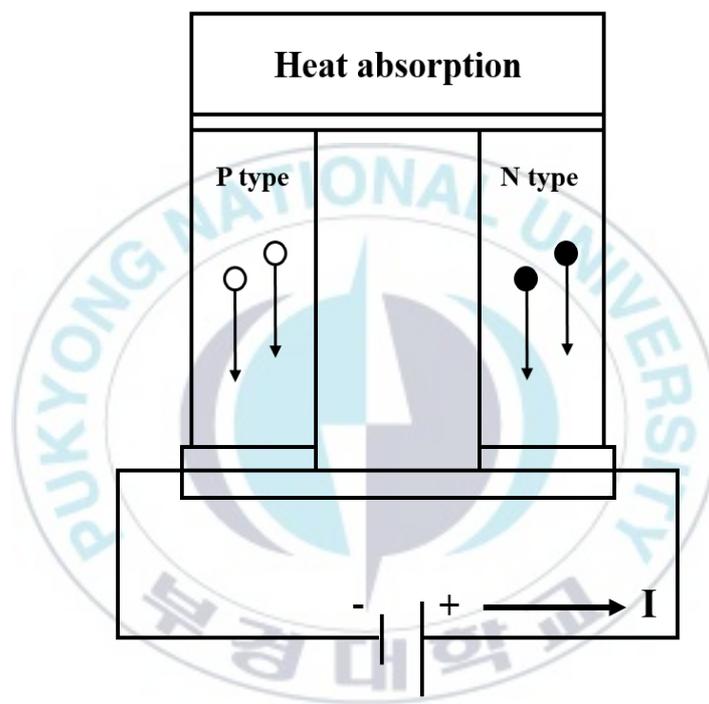


Fig. 2.2 A schematic diagram of the Peltier effect.

## 2.2 열전특성의 최적화

### 2.2.1 성능지수(ZT)

열전재료의 성능지수(ZT)는 다음의 식 2.4로 나타낼 수 있다[3, 24].

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.4)$$

$\alpha$ 는 Seebeck 계수,  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\kappa$ 는 열전도도이다. 열전 성능지수(ZT)는 크게 Seebeck 계수와 전기전도도로 이루어진 전기적 특성과 열전도도로 이루어진 열적 특성으로 나눌 수 있다. 식 2.4를 통해서 열전재료의 좋은 성능을 위해서는 전기적 특성인 Seebeck 계수와 전기전도도가 높아야하며, 열적 특성인 열전도도는 낮아야한다. 하지만, 벌크(bulk) 물질에서 이 3가지 인자는 각각 상호의존적인 관계에 있다[57]. 예를 들어 캐리어농도의 수가 증가할수록 전기전도도는 증가하지만 동시에 Seebeck 계수는 감소하고, 열전도도는 물질의 격자진동과 함께 전하의 영향을 동시에 받아 증가하게 된다. 이와 같은 종속적인 관계를 갖는 변수들로 인해 열전성능지수(ZT)가 뛰어난 고효율의 열전재료 개발이 어려웠지만 최근에는 상호의존적인 관계를 갖는 변수들의 제어를 통해 열전 성능을 향상시키는 다양한 연구들이 시도되고 있다[26-32].

## 2.2.2 Seebeck 계수

열전재료의 Seebeck 계수 거동은 진성 여기(intrinsic excitation)과 외인성 여기(extrinsic excitation)으로 나눌 수 있다. extrinsic excitation인 축퇴반도체(degenerated semiconductor)는 에너지 밴드 구조에 따라 n형과 p형으로 구분된다. 불순물의 농도가 높아지면 불순물 원자들 사이의 거리가 감소하게 되어 도너 전자들이 서로 간섭하게 된다. 이 때 donor level에서 독립적인 상태로 존재하던 도너 에너지는 불순물의 첨가로 인한 캐리어의 농도 상승으로 인해 상호 간섭이 발생하여 에너지 밴드를 형성하게 된다. 도너 농도의 증가로 밴드가 확장되어 전도대(conduction band)의 하단과 중첩되어  $E_f$ (fermi level)이 전도대 내부에 존재하게 된다. 이러한 에너지 밴드 구조를 갖는 반도체를 축퇴 n형 반도체[33]라 정의한다. 축퇴 p형 반도체[33]에서는 독립적인 상태로 존재하던 억셉터 에너지가 억셉터 도핑 농도의 증가로 인해 상호 간섭이 발생하여 에너지 밴드를 형성하게 된다. 억셉터 도핑 농도의 증가로 인해 밴드가 확장되어 가전자대(valance band)의 상단과 중첩되어  $E_f$ (fermi level)이 가전자대 내부에 존재하게 된다. 축퇴 반도체에서 Seebeck 계수는 식 2.5의 Mott 식[34]에 의해 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \pm \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right]_{E_f} = \pm \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{dn(E)}{ndE} + \frac{d\mu(E)}{\mu dE} \right]_{E_f} \quad (2.5)$$

여기서  $k_B$ ,  $T$ ,  $e$ ,  $\sigma(E)$ ,  $n(E)$ ,  $\mu(E)$ 는 각각 볼츠만상수, 절대온도, 전하량, 에너지의존 전기전도도, 캐리어농도, 이동도이다. Seebeck 계수의 부호는 전도에 기여하는 캐리어에 따라 결정되며, n-type의 경우 전자가 주요 캐리어이므로 음의 값을 가지며, p-type의 경우 정공이 주요 캐리어이므로 양의 값을 가진다[3].

식 2.5를 통해 Seebeck 계수는 절대온도( $T$ )에 의존하는 함수임을 알 수 있고, 온도의 변화에 따라 불순물 반도체 영역(extrinsic)과 진성 반도체 영역(intrinsic)으로 구분된다. P-type의 경우 extrinsic 영역에서는 가전자대(valance band)의 상단과 중첩되어  $E_f$ (fermi level)이 가전자대 내부에 존재하게 되며, 이 때 정공은 금속과 같은 거동을 나타낸다. 반면,  $E_f$ 가 band gap 내부에 존재하게 되면 반도체

와 같은 거동으로 intrinsic excitation을 나타낸다.

임의의 온도  $T_0$ 에서의  $E_f$ 는 식 2.6와 같이 나타낸다[35]. 여기서  $E_0$ 는 절대온도 0K에서의 페르미 에너지를 나타낸다.

$$E_f = E_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2 k_B^2 T_0^2}{12 E_0^2} \right] \quad (2.6)$$

식 2.5와 2.9를 이용하여 온도에 의존하는 Seebeck 계수 식을 2.7로 나타낼 수 있다[35].

$$\alpha = \pm \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e E_0} \left[ \frac{d \ln \sigma(E)}{d \ln E} \right]_{E_f} \left[ 1 - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{12 E_0^2} \right] = AT + BT^3 \quad (2.7 a)$$

$$A = \pm \frac{\pi^2 k_B^2}{3e E_0} \left[ \frac{d \ln \sigma(E)}{d \ln E} \right]_{E_f} \quad B = - \frac{\pi^2 k_B^2}{12 E_0^2} A \quad (2.7 b)$$

식 2.7에서 나온 변수 A와 B는 서로 반대의 부호를 가진다. 또한, A값이 B값보다 크기 때문에 ( $|A| \gg |B|$ ) Seebeck 계수가 최댓값을 가지는 온도( $T_{max}$ ) 이하의 온도인 저온영역( $T < T_{max}$ )에서는  $BT^3$ 가 무시되어 온도가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 선형적으로 증가하게 된다. 반대로 고온영역( $T > T_{max}$ )에서는  $BT^3$ 의 영향으로 인해 온도가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 감소한다[35].

위의 식들을 통해 Seebeck 계수는 온도뿐만 아니라 페르미 에너지에 영향을 받는다. 따라서  $E_f$ 를 간접적으로 나타내기 위해 single parabolic 밴드 구조로 가정하여 무차원의 감소된 페르미 에너지( $\eta$ )를 다음 식 2.8을 통해 계산할 수 있다[24].

$$|\alpha| = \frac{k_B}{e} \left( \frac{(2 + \lambda) F_{\lambda+1}(\eta)}{(1 + \lambda) F_{\lambda}(\eta)} - \eta \right) \quad (2.8 a)$$

$$F_j(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^j dx}{1 + \text{Exp}(x - \eta)} \quad (2.8 b)$$

여기서  $\alpha$ ,  $k_B$ ,  $e$ ,  $F_j(\eta)$ ,  $\lambda$ 는 Seebeck계수, 볼츠만상수, 전하량, 페르미 적분을 나타낸다.  $\lambda$ 는 산란 기구에 따라 변화하는 산란인자(scattering)으로, 이온 불순물 산란(ionized impurity scattering)은  $\lambda=3/2$ , optical 포논 산란(optical phonon scattering)은  $\lambda=1/2$ , 중성 불순물 산란은  $\lambda=0$ , acoustic 포논 산란(acoustic phonon scattering)은  $\lambda=-1/2$  등이 있다[36-37].



### 2.2.3 전기전도도

열전재료에서 전기적 특성을 구성하는 인자 중 전기전도도는 전기비저항의 역수로서 다음 식 2.9로 나타내어진다[3, 38].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (2.9)$$

$\sigma$ ,  $\rho$ ,  $n$ ,  $\mu$ 은 각각 전기전도도, 전기비저항, 캐리어농도와 이동도를 나타낸다. 위의 식을 통해 열전재료의 전기전도도는 전기비저항의 역수 관계임을 알 수 있다. 전기적 특성만을 따로 표기하기 위해 파워팩터(Power factor)라는 값을 사용하는데, 파워팩터(PF)는 Seebeck 계수의 제곱에 전기전도도를 곱한 값으로 식 2.10으로 표시된다[3].

$$PF = \alpha^2 \sigma \quad (2.10)$$

PF는 파워팩터(Power factor),  $\alpha$ 는 Seebeck 계수,  $\sigma$ 는 전기전도도이다.

다음 그림 2.3 은 캐리어농도에 따른 성능지수(ZT) 구성 인자의 경향을 모델화하여 나타내었다. 최대의 성능지수(ZT)의 값을 가지는 캐리어농도 구간은  $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 에서 존재하며, 최대의 파워팩터(PF)의 값을 가지는 캐리어농도 구간은  $7.5 \times 10^{19} \sim 2.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 이다[3]. 종래의 연구결과에 의하면 Cu-Se계 합금의 최대 성능지수(ZT) 값은 캐리어농도  $\sim 3.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  일 때 나타난다고 보고되었다[18].

높은 파워팩터(PF)를 얻기 위해서는 높은 Seebeck 계수와 높은 전기전도도를 가져야한다. 높은 전기전도도를 얻기 위해서는 높은 캐리어농도와 이동도를 가져야한다. 축퇴 반도체 열전재료의 경우 캐리어농도는 페르미 에너지와 유효질량 사이에 밀접한 연관성이 있으며, 관계식은 식 2.11로 표현된다[39].

$$n = 4\pi \left( \frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\eta) \quad (2.11)$$

$n$ ,  $h$ ,  $k_B$ ,  $T$ ,  $m^*$ ,  $F_{1/2}(\eta)$ 는 각각 캐리어농도, 플랑크상수, 볼츠만상수, 절대온도, 유효질량, Fermi dirac integral을 나타낸다.

유효질량은 캐리어농도와 비례관계를 가진다. 캐리어농도가 증가하면 캐리어의 유효질량이 증가하여 이동이 어려워지는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 식 2.9를 통해 캐리어농도가 높을수록 전기전도도가 향상되지만 최적의 열전특성을 위해서는 Seebeck 계수 등의 변수들의 영향을 고려하여 최적의 캐리어농도를 가져야 한다.

캐리어 이동도는 유효질량( $m^*$ )과 완화시간( $\tau$ )에 영향을 받으며, 식 2.12로 나타내어진다.

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (2.12)$$

유효질량은 밴드 구조, 전기음성도 차이와 산란인자들에 크게 영향을 받는다. 캐리어의 이동의 장애물로 작용되는 불순물, 미세조직, 결함 등의 제어를 통해 이동도를 향상시킬 수 있다[40]. 유효질량이 증가하게 되면 캐리어이동도가 감소하여 Seebeck 계수는 증가하게 된다. 하지만 전기전도도는 감소하므로 일반적으로 낮은 유효질량을 가지는 것이 높은 전기적 특성을 가진다고 알려져 있다[41].

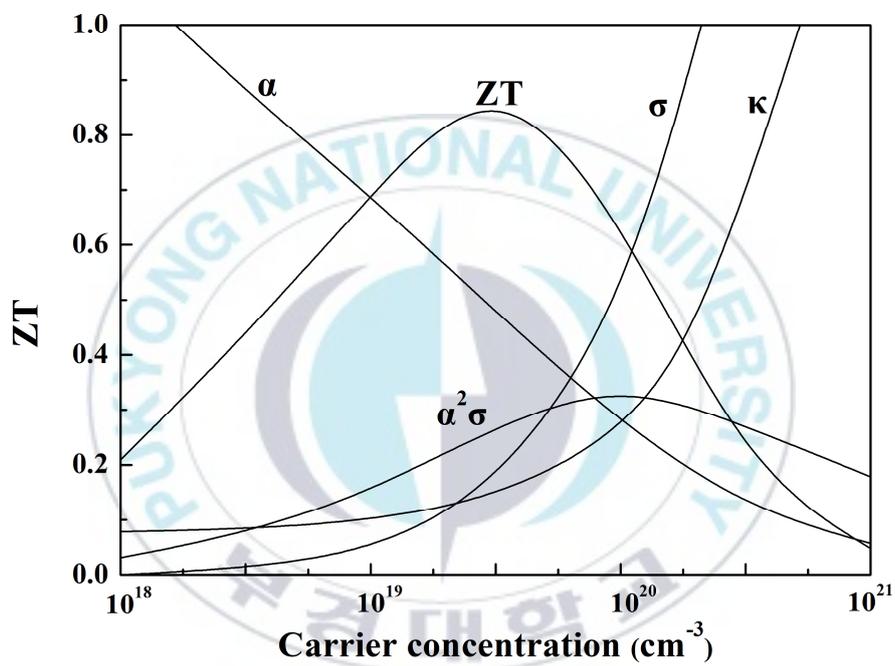


Fig. 2.3 Modeling the trend of ZT constituent factors with carrier concentration.

## 2.2.4 열전도도

열전재료의 열전도도는 주요 캐리어에 의한 열전도도와 격자진동(phonon)에 의한 열전도도 두 종류의 인자로 나눌 수 있으며, 식 2.13에 나타내었다[3, 24, 58-59].

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat} \quad (2.13)$$

주요 캐리어에 의한 열전도도( $\kappa_{el}$ )는 식 2.14인 Wiedmann-Franz 법칙에 따라 구할 수 있다[3, 60].

$$\kappa_{el} = L\sigma T \quad (2.14)$$

$L$ ,  $\sigma$ ,  $T$ 는 각각 로렌츠 상수, 전기전도도, 절대온도를 나타낸다.

캐리어에 의한 열전도도( $\kappa_{el}$ )는 식 2.14와 같이 전기전도도와 비례관계가 있어 전기전도도가 높을수록 높은 값을 나타내게 된다. 따라서 캐리어에 의한 열전도도( $\kappa_{el}$ )는 제어하기 쉽지 않다.

축퇴 반도체의 밴드 구조는 금속의 밴드 구조와 유사하기 때문에 열전재료의 로렌츠 상수는 금속의 로렌츠 상수인  $L=2.44 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$ 를 사용한다[3, 60]. 하지만 조성에 따른 페르미 에너지 변화, 산란기구 등에 영향을 받기 때문에 실제로는 금속의 로렌츠 상수보다 작은 값을 가지며, 식 2.15를 통해 계산할 수 있다 [61-62].

$$L = \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \left( \frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \left[ \frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} \right]^2 \right) \quad (2.15)$$

격자진동(phonon)에 의한 열전도도( $\kappa_{lat}$ )는 식 2.16으로 나타낼 수 있으며 온도에 의해 포논 인자인 격자진동 모드, 포논의 평균자유경로, 포논의 속도가 결정되어 진다[63].

$$k_{phonon} = 3.5 \left( \frac{k_B}{h} \right)^3 \frac{MV^{\frac{1}{3}} \theta_D^3}{\gamma^2 T} \quad (2.16)$$

$k_B$ ,  $h$ ,  $M$ ,  $V$ ,  $\gamma$ ,  $\theta_D$ ,  $T$ 는 각각 볼츠만상수, 플랑크상수, 원자의 평균질량, 원자의 평균부피, Gruneisen parameter, Debye 온도, 절대온도를 나타낸다. 격자 열전도도를 낮추기 위해서 결정립미세화[64], 격자변형[65]과 같이 포논의 이동을 감소시키는 방법으로 낮출 수 있다. 최근에는 합금 산란을 유발하여 포논을 더욱 활발히 산란시키는 합금 연구[66]가 이뤄지고 있으며, 복잡한 결정구조를 이용하여 전자의 거동을 갖는 결정구조를 가지며 비정질의 열전도도와 유사한 특성을 갖는 PGEC (Phonon-Glass-Electron-Crystal)의 재료에 관한 연구가 이뤄지고 있다[3, 67-69]. 또한, 내부 분산상 첨가, 얇은 막 형태의 초격자 등을 통하여 생성되는 계면을 이용한 연구를 통해 격자 열전도도의 감소가 보고되고 있다 [70-72].

## 2.3 Cu-Se계 열전재료

### 2.3.1 Cu-Se계 열전재료의 결정구조

그림 2.4는 Cu-Se계 상태도를 나타낸 그림이다[42]. Cu-Se계는 저온에서  $\alpha$  상으로 존재하지만 410K 이상에서는  $\beta$  상으로 상변태가 발생한다. 또한, 그림 2.5를 통해 Se이 33.3~34 at% 일 때  $\alpha$  상만 존재하며, 34~35.4 at% 일 때  $\alpha$  상과  $\beta$  상이 함께 존재하며, 35.4~36 at% 일 때  $\beta$  상만 존재하는 것을 알 수 있다 [42].

$\alpha$  상은 410K 이하에서 존재하며 monoclinic, tetragonal, cubic 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 그림 2.6은  $\alpha$  상의 대표구조인 monoclinic을 나타낸 것이다 [43]. 상온에서 monoclinic 결정구조의 격자상수는  $a=0.7138\text{nm}$ ,  $b=1.238\text{nm}$ ,  $c=2.739\text{nm}$ ,  $\beta=94.308^\circ$  이다.

410K 이상으로 온도가 올라가면  $\beta$  상으로 상변태가 일어나며, 그림 2.7은  $\beta$  상의 cubic 구조를 나타낸 것이다[43].  $\beta$  상은 FCC 구조이며, 격자상수는  $a=0.58\text{nm}$ 이다.  $\text{Cu}^+$  이온은 Se 원자가 형성하는 FCC 구조에서 {111} 면 내에서 액체와 같은 초이온 전도체와 같은 거동을 통해 높은 이동성을 가지며 8(c)와 32(f) 공극을 차지한다. 이러한 특성으로 낮은 격자열전도도를 가져  $\beta$  상은  $\alpha$  상보다 높은 성능지수(ZT)를 가지게 된다. 하지만 소결과 같이 고온에서 제조 및 사용할 경우 Cu 이온의 높은 이동성과 Se의 휘발성으로 인하여 표면에 Cu의 석출이 발생한다[16-17]. 따라서 조성의 변화가 발생하여 성능지수(ZT)가 초기에 비해 감소하는 문제점이 발생하여 열전재료로서  $\beta$  상은 실용화가 어렵다. 따라서 상온영역에 존재하며 비극성전도체로서  $\beta$  상에 비해 안정적인  $\alpha$  상의 특성을 높이는 연구가 필요하다[46].

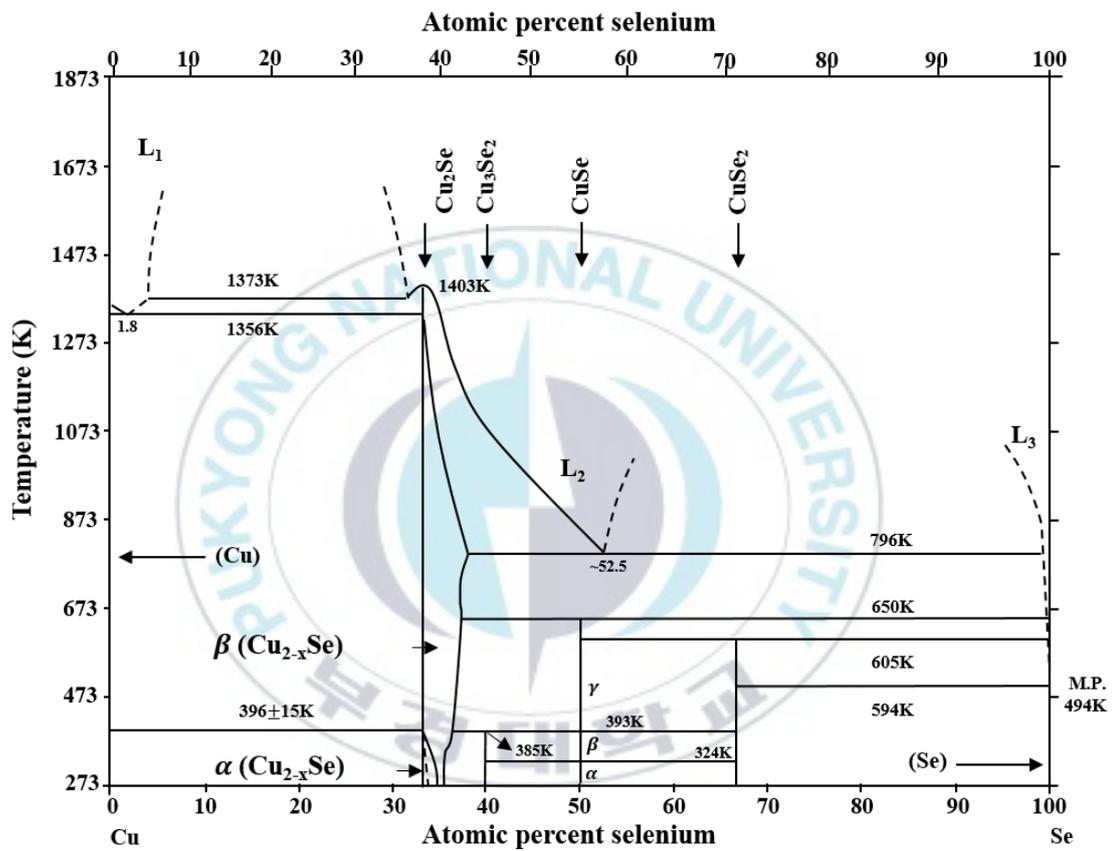


Fig. 2.4 Cu-Se system diagram.

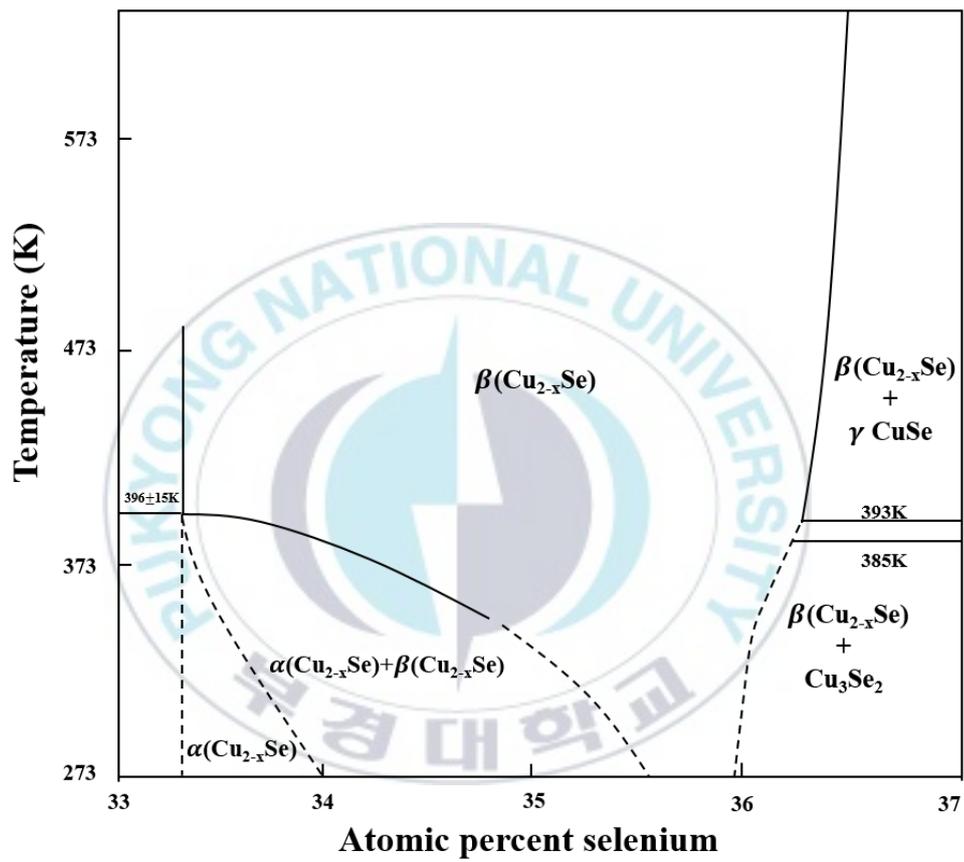


Fig. 2.5 Enlarged portion of Cu–Se system boundaries at low temperature.

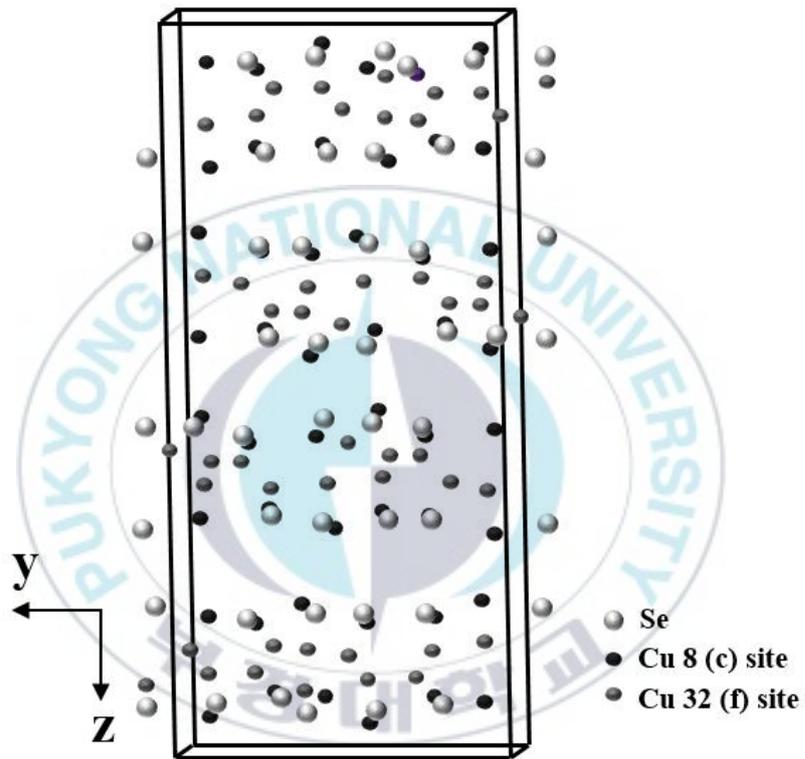


Fig. 2.6 Cu–Se system,  $\alpha$  phase monoclinic crystal structure.

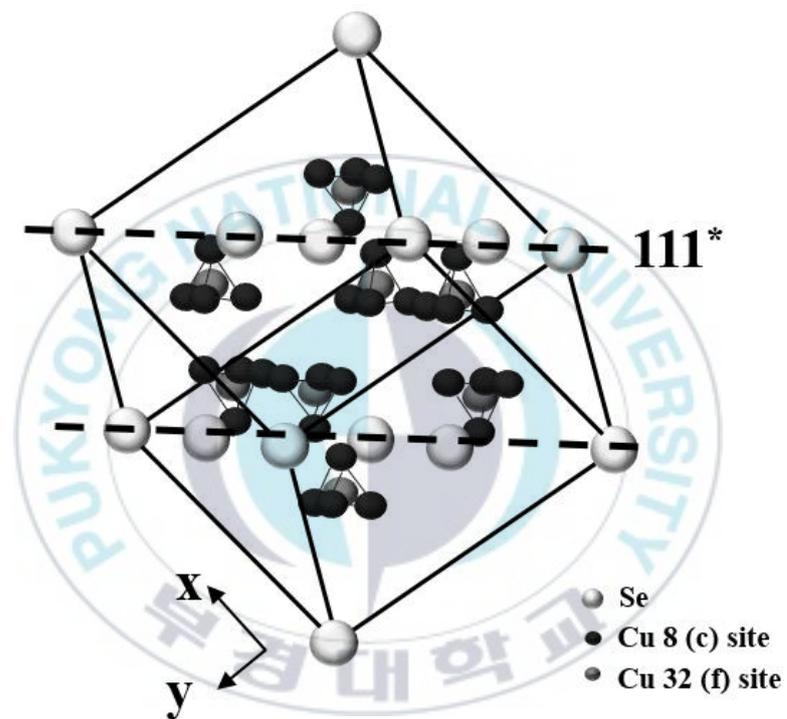


Fig. 2.7 Cu–Se system,  $\beta$  phase cubic crystal structure.

### 2.3.2 Cu-Se계 열전재료의 특성향상 방향

열전재료의 성능지수(ZT)는 식 2.4와 같이 전기적 특성인 Seebeck 계수와 전기전도도, 열적 특성인 열전도도로 이루어져 있다[3].

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.4)$$

열전재료의 성능지수(ZT)를 높이기 위해서는 전기적 특성을 높이고 열적 특성을 낮추어야 한다. 열적 특성인 열전도도를 낮추기 위해서 미세 분말을 제조하여 소결하거나[73] 소결 시 결정립 성장을 제어시켜[74] 격자진동(phonon)의 산란을 유도하는 방법이 있다. 소결 시 결정립 성장의 제어가 상대적으로 용이한 방법으로는 방전플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering) [75]이 있다. 하지만 방전플라즈마 소결법을 Cu-Se계에 적용할 경우, 소결 전류의 방향에 따라 Cu의 이온이 이동하여 소결체의 한쪽 면에 Cu의 석출이 발생하는 문제점이 있다[16]. 또한, 고온 소결 시 Se의 휘발성으로 인해 조성의 변화가 생겨 초기 성능보다 떨어지는 단점이 있다[17]. 따라서 Cu-Se계의 성능지수(ZT)를 높이기 위해 열적 특성인 열전도도를 낮추는 데에는 어려움이 있다.

전기적 특성인 Seebeck 계수와 전기전도도를 높여 열전재료의 성능을 높일 수 있다. 하지만 식 2.17과 식 2.9를 통해 Seebeck 계수는 캐리어농도에 반비례하며, 전기전도도는 캐리어농도에 비례하다는 것을 알 수 있다[3]. 따라서 전기적 특성을 높이기 위해서는 조성을 변화시키거나[46, 49] 도핑[76]을 통하여 적정 캐리어농도를 가져야한다.

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (2.17)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (2.9)$$

그림 2.3을 통해 높은 성능지수(ZT)를 갖기 위해서는  $10^{19}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 의 캐리어 농도를 가져야 하며,  $7.5\times 10^{19}\sim 2.5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 의 캐리어농도를 가질 경우 높은 파워팩터(PF)를 가지는 것을 알 수 있다. 하지만 Cu-Se계의 평균적인 캐리어농도는  $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 로 적정 캐리어농도에 비해 높다[77]. 따라서 Cu-Se계의 전기적 특성을 높이기 위해서는 도펀트를 첨가하여 캐리어농도를 낮추거나[76], 조성을 변화시켜 캐리어농도를 조절하여야 한다[46, 49].



### 3. 실험방법

#### 3.1 Cu-Se계 열전분말의 합성 및 소결

본 연구에서는 Cu-Se계 열전분말을 합성하기 위하여 원료분말로써 산화물을 이용하였다. 혼합 및 분쇄 효과를 위해 고에너지 밀링하여 수소분위기에서 열처리하여 합성된 Cu-Se계 열전분말을 Hot Press 공정을 이용하여 벌크상태로 제조하였다.

그림 3.1은 초기원료로서 사용한 CuO(99.0%), SeO<sub>2</sub>(99.4%)의 SEM 사진과 XRD 회절패턴을 나타내었다. 각각의 산화물을 설계 조성인 Sample 1의 Cu<sub>1.97</sub>Se, Sample 2의 Cu<sub>2</sub>Se, Sample 3의 Cu<sub>2.02</sub>Se에 맞게 칭량하였다. 유성 불밀링(zirconia jar, zirconia ball)을 이용하여 습식 분위기에서 470rpm 12시간동안 밀링을 실시하여 분쇄 및 균일 혼합효과를 얻고자 하였다. 산화물 밀링 전처리 분말을 합성하기 위해 수소분위기에서 553K에서 6시간 환원 열처리를 통해 최종 Cu-Se계 열전분말을 제조하였다.

산화물 환원공정에 의해 제조된 분말을 Hot Press를 이용하여 진공 분위기에서 50MPa 압력을 유지하면서 873K에서 1시간 가압하여 직경 14mm, 두께 6mm의 소결체를 제작하였다.

## 3.2 Cu-Se계 소결체의 특성평가

합성된 분말과 소결체의 상, 결정구조는 XRD(Cu-K $\alpha$ , PHILIPS Netherlands)을 이용하여 분석하였다. XRD 회절패턴을 이용하여 Scherrer equation(식 3.1)으로 제조된 소결체의 결정립 크기를 계산하였다[44].

$$D_s = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

여기서  $D_s$ 는 결정립 크기[nm],  $\lambda$ 는 X-선 파장 길이,  $\beta_{hkl}$ 은 (hkl)면의 반가폭,  $\theta_{hkl}$ 은 (hkl)면의 Bragg 각을 나타낸다. 사용된 X-선 파장은 Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å)이며, 면지수는 각 결정구조의 주피크 면을 사용하였다. 사용한 주피크 면지수는 monoclinic 구조의 (012), tetragonal 구조의 (404) 이다.

또한 분말의 형상 및 크기 등은 SEM(VEGA II, TESCAN, Czech Republic)을 이용하여 분석하였다. 소결체의 정량분석을 위해 EPMA(JXA-8530F, JEOL, Japan) 장비를 사용하여 정확한 조성을 분석하였다. 시편 준비는 소결체를 마운팅하여 1  $\mu$ m Diamond paste를 사용하여 정연마하였다. 모든 시편은 정량분석을 5번 시행하였으며, 오차는 거의 없었고 평균값을 사용하였다.

소결체의 전기적 특성 평가는 Seebeck 계수 측정 방법 중 Seebeck 계수와 전기비저항이 동시에 측정 가능한 열전특성분석장치(ZEM-3, ULVAC-Rico, Japan)으로 측정하였다. 이를 위해 소결체로부터 다이아몬드 커터를 이용하여 10 $\times$ 3 $\times$ 2[mm] 크기로 시편을 가공하였다. 측정 온도 범위는 상온에서 503K까지 30K 간격으로 측정하였다. 또한, Hall measurement system(HT-Hall, Toyo Corporation, ResiTest 8400)를 사용하여 10 $\times$ 10 $\times$ 1[mm] 크기의 시편을 상온에서 캐리어농도와 이동도를 측정하였다.

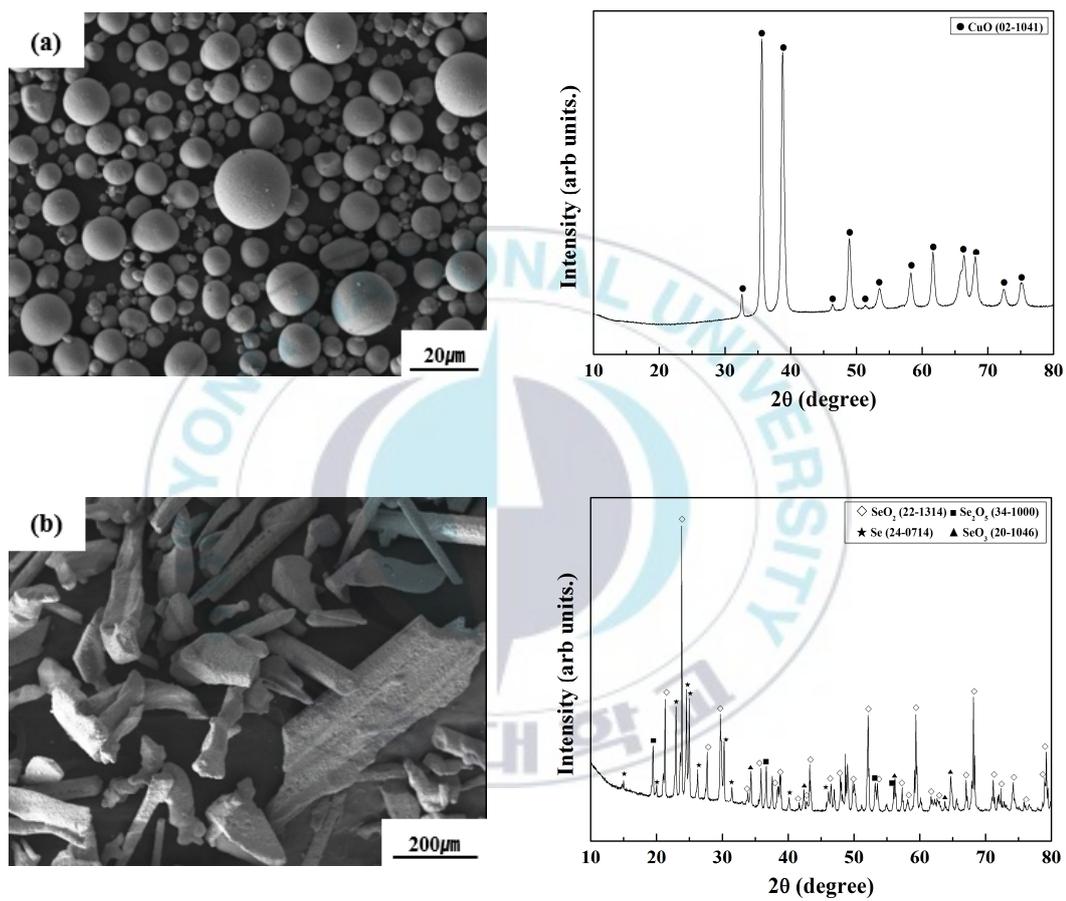


Fig. 3.1 SEM micrographs and X-ray diffraction patterns of raw powders. (a) CuO (b) SeO<sub>2</sub>

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 Cu-Se계 분말 합성 공정기술 확립

#### 4.1.1 밀링이 Cu-Se계 열전분말 형성에 미치는 영향

그림 4.1에 산화물 원료분말을 단순 혼합한 분말과 유성 볼밀을 사용하여 470rpm 12시간 혼합 밀링 처리한 XRD 회절패턴을 나타내었다. 단순 혼합 분말은 초기 원료인 CuO (PCPDF#44-0706)와 SeO<sub>2</sub> (PCPDF#22-1314)의 회절 피크들이 관찰되고 있다. 470rpm 12시간 혼합 밀링 처리한 분말은 초기 산화물 원료분말인 CuO의 회절피크들만 관찰이 되었고 피크의 폭 또한 증가하였다. 이와 같이 원료분말을 밀링 전처리하면 XRD 회절패턴의 회절피크 강도는 감소하고 폭은 증가한 것으로 나타내었다. 이는 볼의 밀링에너지에 의해 산화물 원료분말의 입자크기 감소 및 결정립 미세화가 증가하였고 균일혼합 효과가 나타난 것으로 생각된다.

그림 4.2는 분말의 XRD 회절패턴을 통해 식 4.1인 Scherrer equation을 이용하여 단순 혼합한 분말과 밀링 분말의 입자 크기를 간접적으로 계산하여 나타내었다[44].

$$D_s = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (4.1)$$

여기서  $D_s$ 는 결정립 크기[nm],  $\lambda$ 는 X-선 파장 길이,  $\beta_{hkl}$ 은 (hkl)면의 반가폭,  $\theta_{hkl}$ 은 (hkl)면의 Bragg 각을 나타낸다. 사용된 X-선 파장은 Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å)이며, 면지수는 공통적으로 관찰되는 CuO의 주피크 면을 사용하였다. 사용한 CuO의 주피크의  $2\theta$ 는 38.472°의 값을 사용하였다. 단순 혼합한 분말의 결정립 크기는 22.57nm, 밀링을 12시간 한 분말의 결정립 크기는 6.57nm로 계산되었다. 밀링과정으로 산화물 원료분말의 분쇄 및 혼합효과를 통해 입자크기 감소 및 결정립 미세화가 일어났음을 알 수 있다[45].

그림 4.3은 산화물 원료 분말을 단순 혼합한 분말과 밀링 분말의 SEM사진을 나타내었다. 단순 혼합한 분말은 CuO와 SeO<sub>2</sub> 원료분말의 형상을 유지한 채 10~15 $\mu$ m 크기로 혼합되어 있다. 밀링 분말은 3~5 $\mu$ m 크기의 작은 분말 입자들이 혼합되어 있다. 또한, 원료분말의 형태와 달리 모두 분쇄된 형상을 띄고 있다. 즉, 밀링 과정을 통해 원료분말의 분쇄 및 혼합효과가 발생하여 입자크기가 감소하고 결정립의 미세화가 일어났음을 알 수 있다.

그림 4.4은 단순 혼합한 분말과 밀링 분말을 각각 553K의 수소분위기에서 6시간 환원 열처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 단순 혼합한 분말을 환원 열처리한 결과 산화물 피크인 Cu<sub>2</sub>O 피크가 관찰되었다. 또한, 초기 원료인 CuO 분말의 환원으로 Cu (PCPDF#85-1326)의 회절피크들이 관찰되었으며, CuO와 SeO<sub>2</sub>의 환원반응에 의해 CuSe<sub>x</sub> (PCPDF#47-1448)의 회절피크들이 관찰되었으며 목적으로 하는 Cu-Se계 합금인 Cu<sub>2</sub>Se 상을 얻지 못했다. 밀링 분말을 환원 열처리한 결과 산화물 피크는 관찰되지 않았고, 목적으로 하는 Cu-Se계 합금인 Cu<sub>2</sub>Se의 monoclinic (PCPDF#27-1131), tetragonal (PCPDF#29-0575), cubic (PCPDF#06-0680)의 회절피크들이 관찰되었다. 원료분말을 밀링 전처리하면 산화물 원료분말에서 Cu-Se 2원계 합금분말로의 환원성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한, 볼의 밀링에너지에 의해 분말의 입자크기가 미세화 됨으로서 분말간의 반응성이 증가하였기 때문으로 판단된다.

밀링처리 후 환원 열처리를 통해 목적상인 Cu-Se계 합금이 제조되었다. 또한, 금속 분말을 초기원료로 사용하여 합성하는 것보다 산화물을 초기원료로 사용하여 합성하는 것이 열역학적으로 더 안정하다는 것을 그림 4.5의 반응에너지 계산을 통해 알 수 있다.

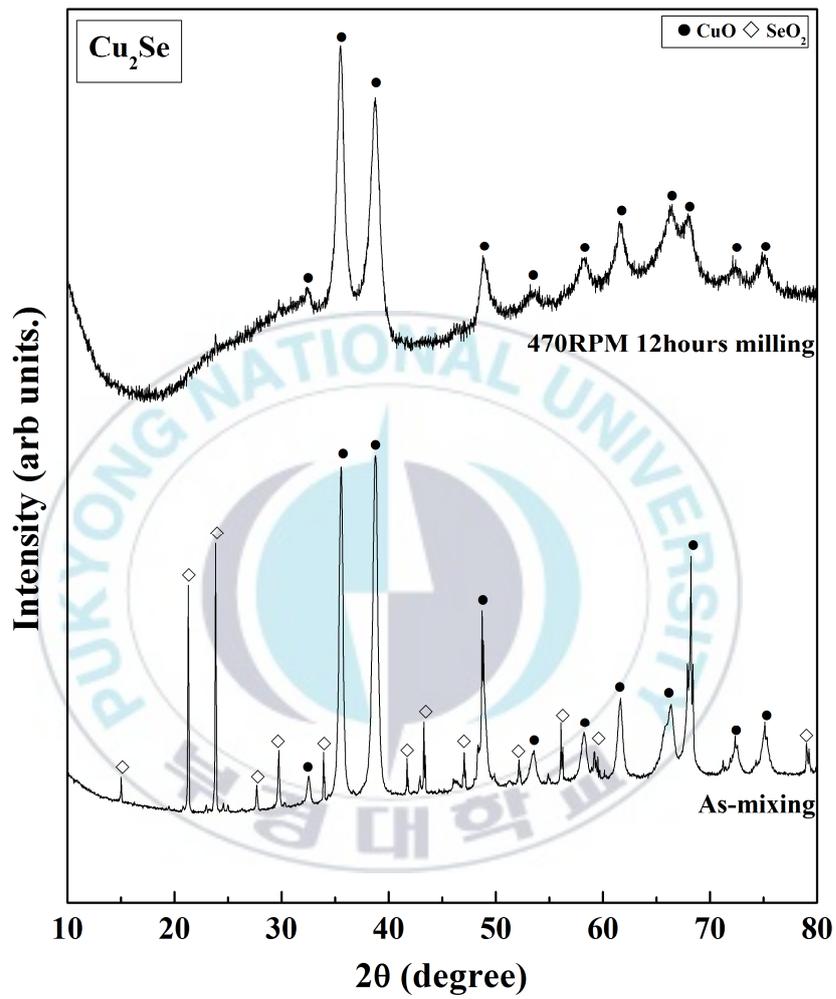


Fig. 4.1 X-ray diffraction patterns of the oxide mixtures and mechanical milling powder.

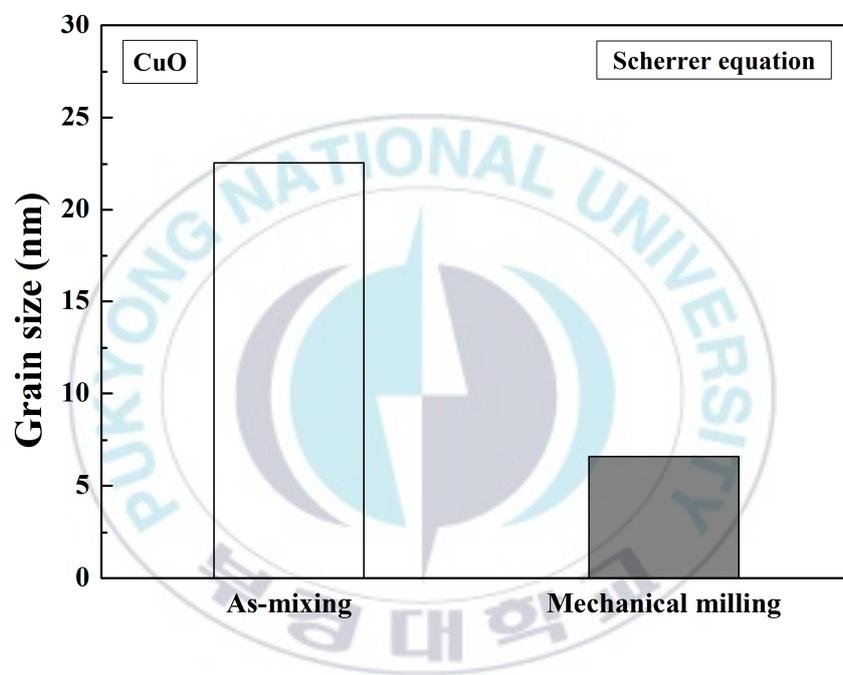


Fig. 4.2 Grain size distribution of oxide mixtures and mechanical milling powder.

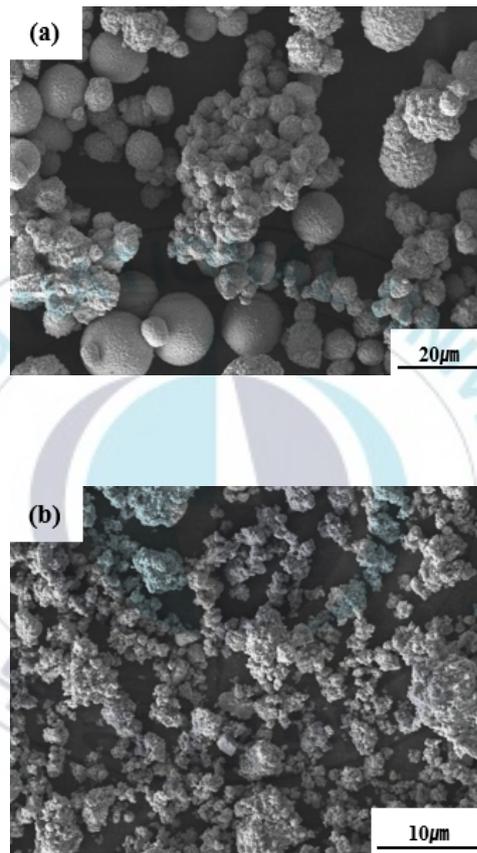


Fig. 4.3 SEM micrographs of the oxide mixtures and mechanical milling powder. (a) As-mixing powder (b) Mechanical milling powder

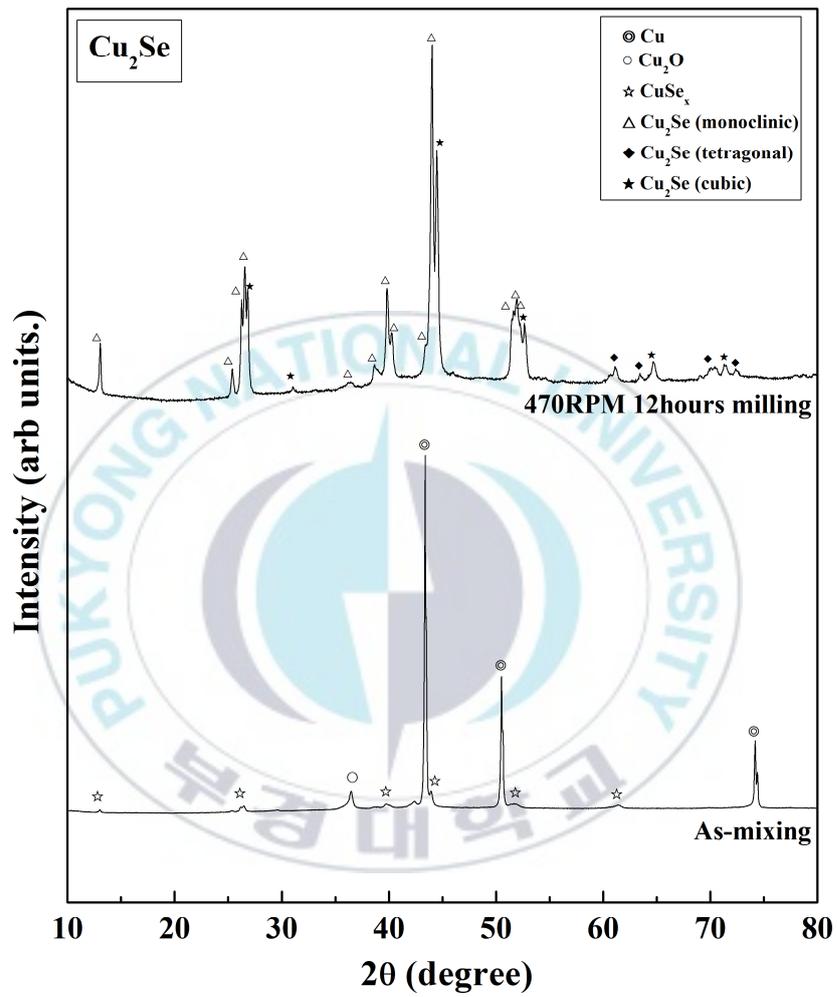


Fig. 4.4 X-ray diffraction patterns of reduced powders at 553K for 6hours.

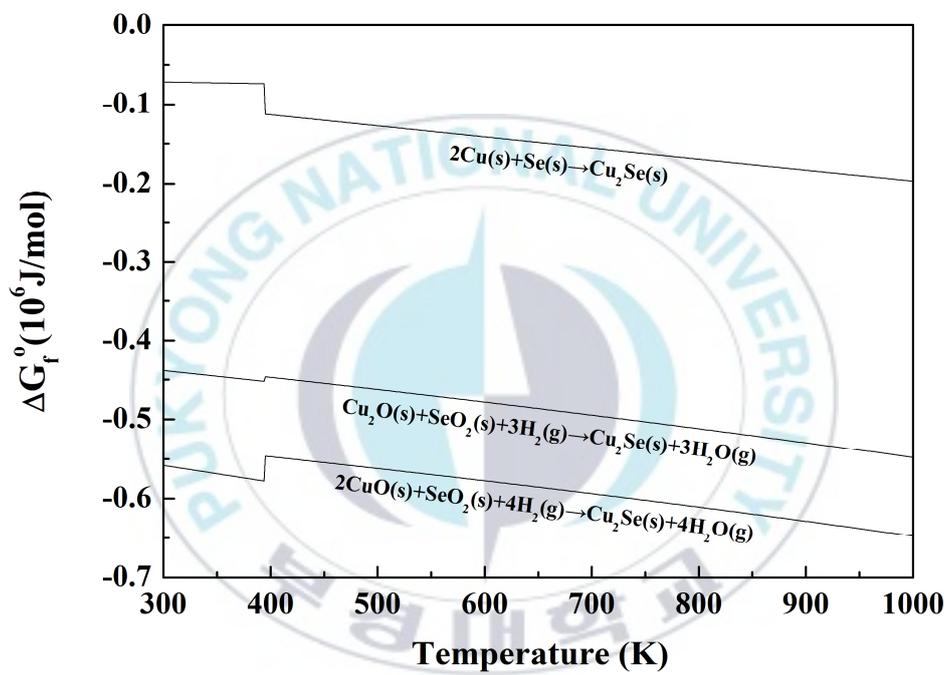
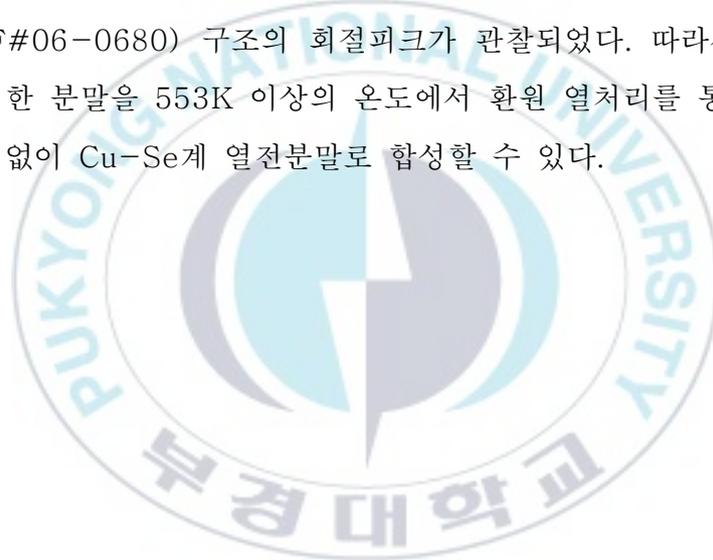


Fig. 4.5 The Gibbs free energy, which calculated the Cu–Se system synthesis between the pure metal and oxide raw material powder.

#### 4.1.2 Cu-Se계 열전분말 형성에 미치는 합성 온도 영향

그림 4.6는 환원열처리 온도에 따른 환원분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 환원온도 473K, 523K, 553K에서 각각 6시간 열처리한 분말의 XRD 회절패턴이다. 환원열처리 온도가 가장 낮은 473K에서는 밀링분말의 XRD 회절패턴과 동일하게 원료분말 CuO (PCPDF#44-0706)의 상만 관찰되었다. 523K에서는 CuO의 회절피크와 Cu<sub>2</sub>Se의 cubic (PCPDF#06-0680)의 상만 관찰되었으며, 이는 목적상인 Cu-Se 2원계 합금으로 합성이 되었지만 산화물이 남아있음을 확인하였다. 553K에서는 산화물 없이 목적으로 하는 Cu-Se계의 Cu<sub>2</sub>Se 상으로 모두 합성되었고, monoclinic (PCPDF#27-1131), tetragonal (PCPDF#29-0575), cubic (PCPDF#06-0680) 구조의 회절피크가 관찰되었다. 따라서 수소분위기에서 밀링 전처리한 분말을 553K 이상의 온도에서 환원 열처리를 통해 산화물과 불순물과의 반응 없이 Cu-Se계 열전분말로 합성할 수 있다.



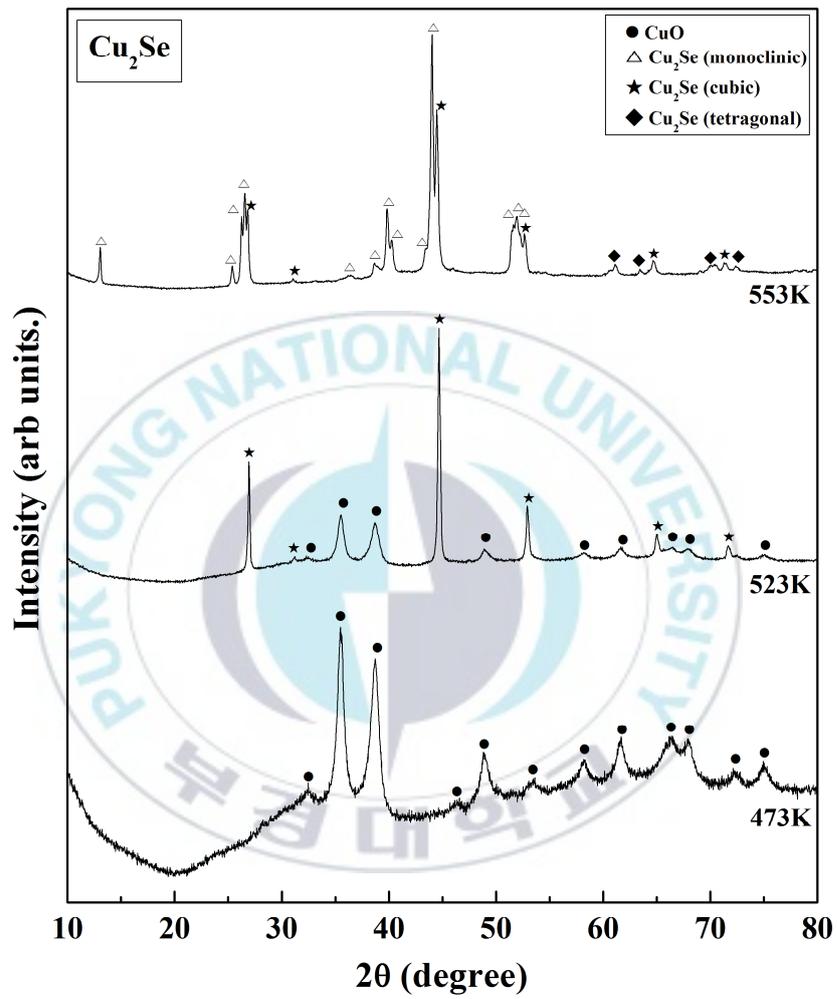


Fig. 4.6 X-ray diffraction patterns of reduced powder with different reduction temperature.

## 4.2 Cu-Se계 Cu 조성 변화 실험

### 4.2.1 Cu-Se계 조성에 따른 열전분말 합성

적정 캐리어농도를 가져 전기적 특성이 우수한 Cu-Se계의 조성을 찾기 위해 3개의 서로 다른 조성의 분말로 합성하였다. Sample 1의 조성은 Cu 66.33at%, Se 33.67at%인  $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ , Sample 2의 조성은 Cu 66.67at%, Se 33.33at%인  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 와 Sample 3의 조성은 Cu 66.89at%, Se 33.11at%인  $\text{Cu}_{2.02}\text{Se}$ 로 Cu의 조성을 증가시키는 것으로 설계하였다. 각 조성별 합성 분말의 합성 조건은 단순 혼합/밀링처리 후 553K의 수소분위기 하에서 6시간 환원 열처리하였다. XRD 회절 패턴 분석을 통해 모두 목적으로 하는 Cu-Se계 상으로 합성되었음을 확인하였다. 모든 조성의 합성분말에서 단상인 tetragonal (PCPDF#29-0575) 구조의 피크들이 관찰되었고, 이는 Cu-Se계 상태도를 통하여 각 조성에 맞는 상으로 합성되었음을 확인하였다. 또한, 산화물과 불순물, 미 반응 물질은 없는 것으로 확인하였다.

## 4.2.2 Cu-Se계 소결체의 결정구조 및 미세조직

3개의 서로 다른 조성으로 합성된 Cu-Se계 열전분말을 Hot Press로 873K에서 1시간 동안 50MP의 압력을 가하여 소결하였다. Cu-Se계에서 Se은 고온에서 휘발하는 성질이 있기 때문에 정확한 조성을 분석하고자 EPMA 장비를 이용하여 정량분석을 진행하였다[43]. 표 1은 소결체의 설계 조성과 EPMA 정량분석 하여 나온 실제 조성 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 소결 시 Se의 휘발이 발생하여 Cu의 조성이 상대적으로 증가하였다[16-17]. 이를 통해 고온에서 소결할 경우 Se의 휘발되어 Cu의 at%가 상대적으로 증가하여 설계하였던 조성에 비해 Cu의 조성이 약 1~2at% 증가하였음을 확인하였다.

그림 4.7은 3개의 다른 조성으로 설계된 소결체의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. 소결체의 XRD 회절 분석을 통해 산소와 같은 다른 불순물과 반응한 화합물 없이 모든 조성에서 Cu<sub>2</sub>Se의 monoclinic 구조 (PCPDF#27-1131), tetragonal 구조 (PCPDF#29-0575)와 Cu (PCPDF#04-0836)의 피크들이 관찰되었다. 합성분말의 XRD 회절 분석에서는 tetragonal 구조만 나타났던 것과는 달리 소결한 후에 tetragonal 구조와 monoclinic 구조의 피크가 동시에 관찰된 것으로 보아 monoclinic 구조가 열역학적으로 더 안정한 구조라고 생각된다. 또한, Cu의 피크들이 관찰된 것으로 보아 높은 온도에서 소결하여 Se의 휘발이 발생하여 조성의 변화가 생겼음을 판단하였다[16-17].

그림 4.8는 XRD 측정 결과 값으로 소결체의 상 비율을 계산하여 그래프로 나타낸 것이다. 소결체의 상 비율은 식 4.2를 이용하여 계산하였다.

$$Intensityratio = \frac{\Sigma Intensity\ of\ the\ corresponding\ phase}{\Sigma(Cu_2Se(monoclinic+tetragonal)+Cu)} \quad (4.2)$$

설계한 조성에서 Cu의 조성이 증가함에 따라 Cu의 상 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 고온에서 소결하였기 때문에 Se이 휘발되어 Cu의 조성이 높을수록 상대적으로 더 높은 Cu의 상 비율을 나타내었음을 알게 되었다.

그림 4.9는 소결체의 파면 사진을 나타낸 것이다. Cu의 조성이 높을수록 벽개면의 크기가 감소하였고, 이를 통해 합금화가 결정립 크기에 영향을 주었을 것으로

생각된다. 따라서 식 3.1인 Scherrer 식을 이용하여 monoclinic 구조의 (012)면 피크와 tetragonal 구조의 (404)면 피크로 소결체의 결정립 크기를 계산하였고, 그림 4.10에 나타내었다.

$$D_s = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

Cu<sub>2.09</sub>Se, Cu<sub>2.11</sub>Se, Cu<sub>2.21</sub>Se에서 각각 monoclinic 구조의 결정립 크기는 54.57nm, 40.17nm, 38.5nm이며 tetragonal 구조의 결정립 크기는 45.59nm, 28.17nm, 1.28nm의 값을 나타내었다. Cu의 조성이 증가함에 따라 monoclinic 구조의 결정립 크기와 tetragonal 구조의 결정립 크기가 모두 감소하였으며, 조성에 따른 결정립 크기의 영향은 tetragonal 구조의 결정립 크기 감소가 영향을 많이 준 것으로 생각된다.



Table.1 The actual composition calculated as a result of quantitative analysis.

Sintered body	Designed composition			Measured composition		
	Cu (at%)	Se (at%)	composition	Cu (at%)	Se (at%)	composition
Sample 1	66.33	33.37	$\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$	67.62	32.38	$\text{Cu}_{2.09}\text{Se}$
Sample 2	66.67	33.33	$\text{Cu}_2\text{Se}$	67.80	32.20	$\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$
Sample 3	66.89	33.11	$\text{Cu}_{2.02}\text{Se}$	68.81	31.19	$\text{Cu}_{2.21}\text{Se}$

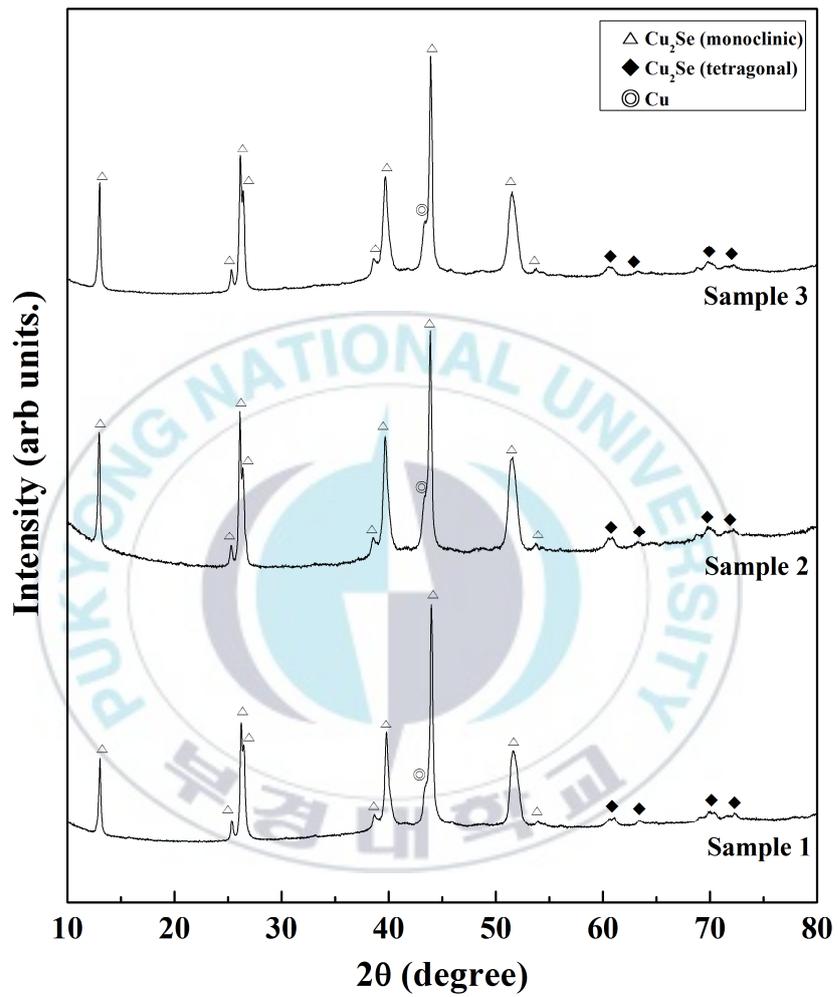


Fig. 4.7 X-ray diffraction patterns of sintered bodies in three different compositions.

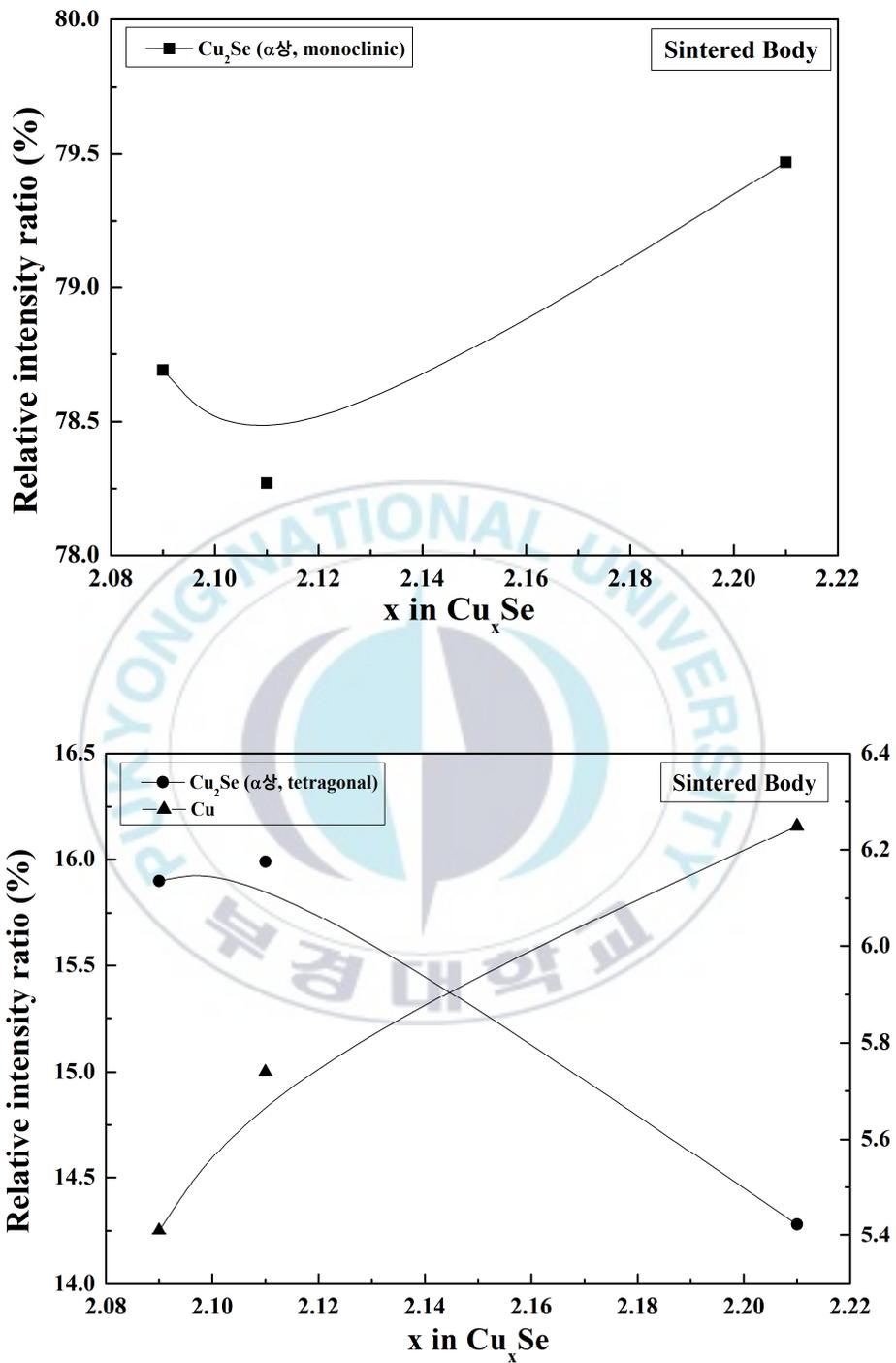


Fig. 4.8 Relative intensity ratio of sintered bodies in three different compositions.

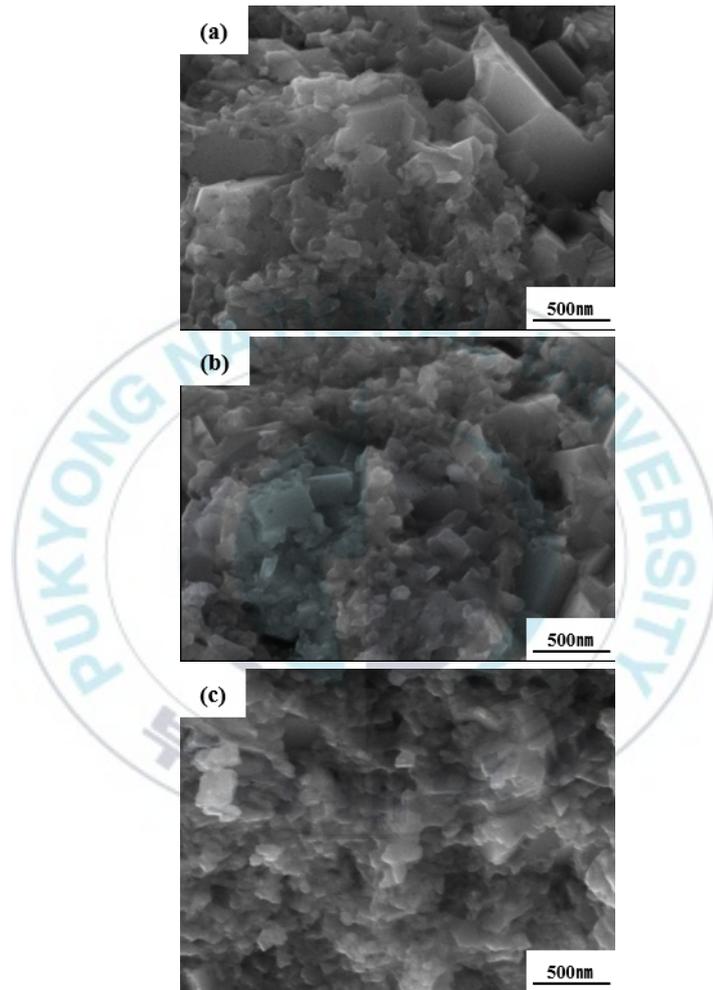


Fig. 4.9 SEM micrographs on fracture surfaces of the Cu–Se system sintered bodies. (a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 3

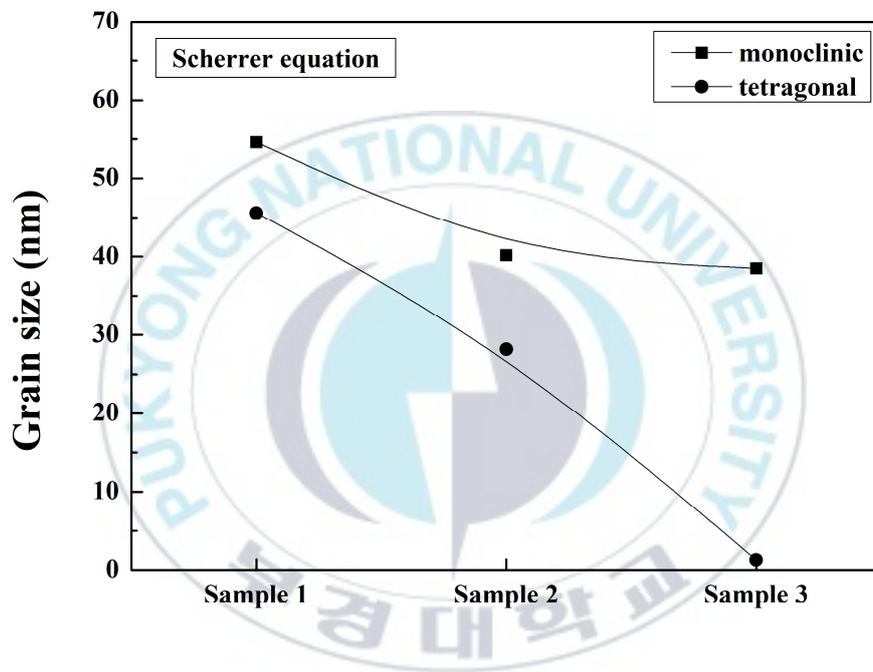


Fig. 4.10 Grain size of Cu–Se system sintered bodies.

### 4.2.3 Cu-Se계 소결체의 전하 거동

열전재료에서 높은 성능지수(ZT)를 나타내는 이상적인 캐리어농도는  $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 이며, 그 중에서도  $7.5 \times 10^{19} \sim 2.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 의 값을 가지면 높은 전기적 특성을 가지는 것으로 알려져 있다[3]. 하지만 Cu-Se계의 일반적인 캐리어농도는  $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 으로 이상적인 캐리어농도에 비해 다소 높은 값을 가지는 것을 알 수 있다[77]. 이상적인 캐리어농도를 가지는 Cu-Se계의 조성을 찾고자 Cu의 조성을 변화시켜 실험을 진행하였다. 제조한 소결체의 전하 거동을 확인하기 위해 캐리어농도와 이동도를 측정하였으며 그림 4.11에 결과 값을 나타내었다. 캐리어농도의 경우 Sample 1 조성인  $\text{Cu}_{2.09}\text{Se}$ 에서 약  $27.66 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , Sample 2 조성인  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$ 에서 약  $12.80 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , Sample 3 조성인  $\text{Cu}_{2.21}\text{Se}$ 에서 약  $5.02 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 의 캐리어농도를 나타내었다. 이를 통해 Cu의 조성이 증가함에 따라 캐리어농도는 감소하는 것을 알 수 있다[46]. 또한, Sample 2 조성인  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$ 에서 약  $12.80 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 로 열전재료의 높은 전기적 특성을 나타내는 이상적인 캐리어농도 범위 안에 들어있는 것을 확인하였다[3]. 따라서 Sample 2의 조성인  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$ 에서 적정 캐리어농도를 가지는 것으로 판단된다.

식 4.3에서 볼 수 있듯이  $\text{Cu}_2\text{Se}$  조성에서 Cu의 조성이 감소하게 되면 Cu의 자리에서 공공이 발생하여 Cu-Se계의 캐리어인 정공이 발생하게 된다.  $\delta$ 가 증가하면 상대적으로 더 많은 정공이 발생하여 캐리어농도가 증가하게 된다[18]. 하지만 Cu의 조성이 과잉이 되면 홀 발생이 억제되어 캐리어농도가 감소하는 효과를 얻을 수 있다[16].

$$\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se} = 2\text{Cu}_{\text{Cu}}^{\times} + \text{Se}_{\text{Se}}^{\times} + \delta V_{\text{Cu}}' + \delta h' \quad (4.3)$$

캐리어이동도의 경우 Sample 1 조성인  $\text{Cu}_{2.09}\text{Se}$ 에서 약  $29.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$ , Sample 2 조성인  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$ 에서 약  $14.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$ , Sample 3 조성인  $\text{Cu}_{2.21}\text{Se}$ 에서 약  $16.65 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 캐리어이동도를 나타내었다. 캐리어이동도는 유효질량과 완화시간에 의존한다[47-48]. 완화시간은 전하 산란에 영향을 받으며 결정립계가 캐리어의 이동을 방해하기 때문에 결정립계 수가 많으면 완화시간이 감소된다. Cu의 농

도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 감소하여 상대적으로 많은 결정립계 수를 가지게 된다. 따라서 많은 캐리어의 산란을 유발하기 때문에 완화시간이 감소되어 캐리어이동도는 감소하게 되어야한다. 하지만 Sample 2의  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$ 보다 Sample 3의  $\text{Cu}_{2.21}\text{Se}$ 가 Cu 조성이 많아 결정립 크기가 작음에도 불구하고 캐리어이동도는 높은 값을 가졌다. 이는 유효질량과 연관이 있을 것으로 판단된다.



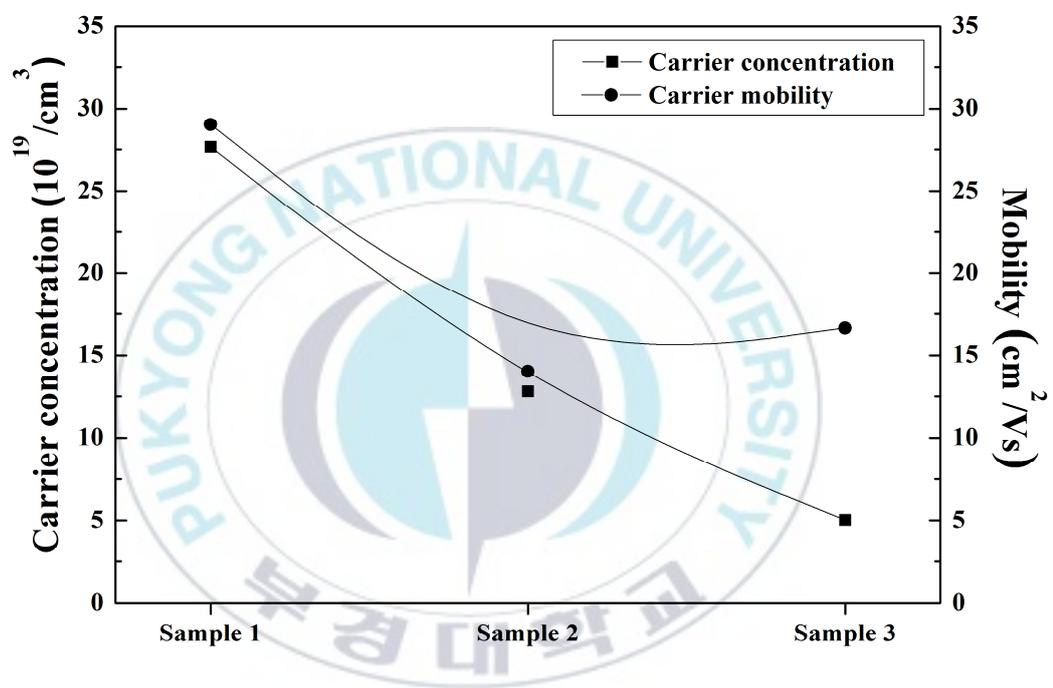


Fig. 4.11 Carrier concentration and mobility of Cu–Se system sintered bodies at room temperature.

#### 4.2.4 Cu-Se계 소결체의 전기적 특성 평가

그림 4.12은 상온에서 503K까지의 온도 범위에서 측정된 Cu-Se계 소결체의 Seebeck 계수를 나타내었다. 모든 소결체의 Seebeck 계수는 양의 값을 가지므로 본 연구에서 제조된 Cu-Se계 소결체는 p-type 반도체 특성을 가진다[8, 12-15, 17-18, 20, 48-49].

상온에서부터 온도가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 증가하는 경향을 보이지만  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상으로 상 변태하는 온도인 413K 부근에서는 Seebeck 계수가 감소하는 경향이 있다. 하지만 Cu의 조성에 따라 감소하는 정도에 차이가 있으며 Cu의 조성이 높을수록 Seebeck 계수가 더욱 가파르게 감소하는 것을 알 수 있다 [46]. 또한 Cu의 조성이 높을수록 Seebeck 계수는 높은 값을 가진다. 이는 Seebeck 계수의 식을 통해 알 수 있다. Seebeck 계수는 식 2.5로 나타내어지며, 이를 식 2.17로 간단하게 나타낼 수 있다[3].

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.17)$$

위에 식을 통해 알 수 있듯이 Seebeck 계수는 온도에 비례하고 캐리어농도에 반비례한다. 따라서 측정온도가 증가함에 따라 Seebeck 계수는 증가하는 경향이 나타났으며, Cu의 조성이 높을수록 캐리어농도는 감소하므로 Seebeck 계수는 증가하게 된다.

또한 Seebeck 계수 식을 통해 Seebeck 계수는 유효질량에 의존한다는 것을 알 수 있다. 따라서 측정된 Seebeck 계수의 값과 유효질량의 관계를 나타낸 것이 그림 4.13이다. Pisarenko plot [78-80]을 통해 유효질량은 Sample 1의  $\text{Cu}_{2.09}\text{Se}$ , Sample 3의  $\text{Cu}_{2.21}\text{Se}$ , Sample 2의  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$  순서로 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 앞서 설명했던 캐리어이동도는 유효질량에 반비례 하므로 Sample 3의  $\text{Cu}_{2.21}\text{Se}$ 이 Sample 2의  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$  소결체보다 이동도가 높은 것이다. 하지만 Cu의 농도에 따른 Seebeck 계수와 유효질량에 따른 캐리어이동도 변화를 살펴보았을 때 유효질량이 Seebeck 계수에 미치는 영향은 캐리어농도에 비해 작은 것으로 판단된다.

그림 4.14는 상온에서 503K까지의 온도 범위에서 측정된 Cu-Se계 소결체의 전기전도도를 나타내었다. 상온에서부터 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하지만  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상으로 상 변태하는 온도인 413K 부근에서는 조금 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 가진다. 상온에서 전기전도도의 경우 Sample 1의  $\text{Cu}_{2.09}\text{Se}$ 에서 약 1187S/cm, Sample 2의  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$ 에서 약 218S/cm, Sample 3의  $\text{Cu}_{2.21}\text{Se}$ 에서 약 52S/cm를 나타냈다. 이는 식 2.9를 통해 알 수 있듯이 전기전도도는 캐리어농도에 비례한다. 따라서 Cu의 조성이 증가함에 따라 캐리어농도가 낮아져 전기전도도는 감소한다.  $\text{Cu}_{2.21}\text{Se}$  소결체가  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$ 의 소결체보다 캐리어이동도가 높음에도 불구하고 낮은 전기전도도를 가진 것으로 보아 산화물 환원 공정으로 제조된 Cu-Se계 전기전도도는 캐리어농도의 영향이 더 지배적인 것으로 판단된다.

그림 4.15는 상온 측정값의 자연로그 전기전도도와 Seebeck 계수와의 관계를 나타낸 것이다. Jonker plot [52-53]을 통해 다른 공정으로 제조된 Cu-Se계의 결과 값과 비교하였을 때 산화물 환원공정으로 제조된 Cu-Se계 결과 값이 경향성 있게 나타났음을 알 수 있다.

전기적 특성인 Seebeck 계수와 전기전도도는 파워팩터(PF)라는 하나의 인자로 나타내어지며, 식 2.10으로 계산하여 그림 4.16에 나타내었다 [3]. Sample 2의  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$  소결체가 상온에서  $0.57 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$  값으로 다른 조성들과 비교하여 가장 높은 파워팩터(PF) 값을 가진다. 이는 Sample 2의 조성인  $\text{Cu}_{2.11}\text{Se}$  소결체의 캐리어농도가 열전재료의 높은 전기적 특성을 가질 수 있는 이상적인 캐리어농도의 범위 안에 있어 적정 캐리어농도를 가지기 때문인 것으로 판단된다 [3].

그림 4.17은 종래의 열전재료 제조방법인 단결정성장법 [19], 용해분쇄법 [50], 기계적 밀링 공정 [22], 용융방사법 [51]으로 제조된 Cu-Se계와 전기적 특성을 비교하여 나타낸 것이다. 상온영역에서 산화물 환원 공정으로 제조된 Cu-Se계 소결체의 파워팩터(PF)는 기계적 밀링 공정으로 제조된 것 보다 약 38%, 용해분쇄법으로 제조된 것보다 약 22% 낮은 파워팩터(PF) 값을 가지지만 단결정성장법으로 제조된 Cu-Se계 소결체의 파워팩터(PF)와 거의 유사한 전기적 특성을 지닌 것으로 나타났다.

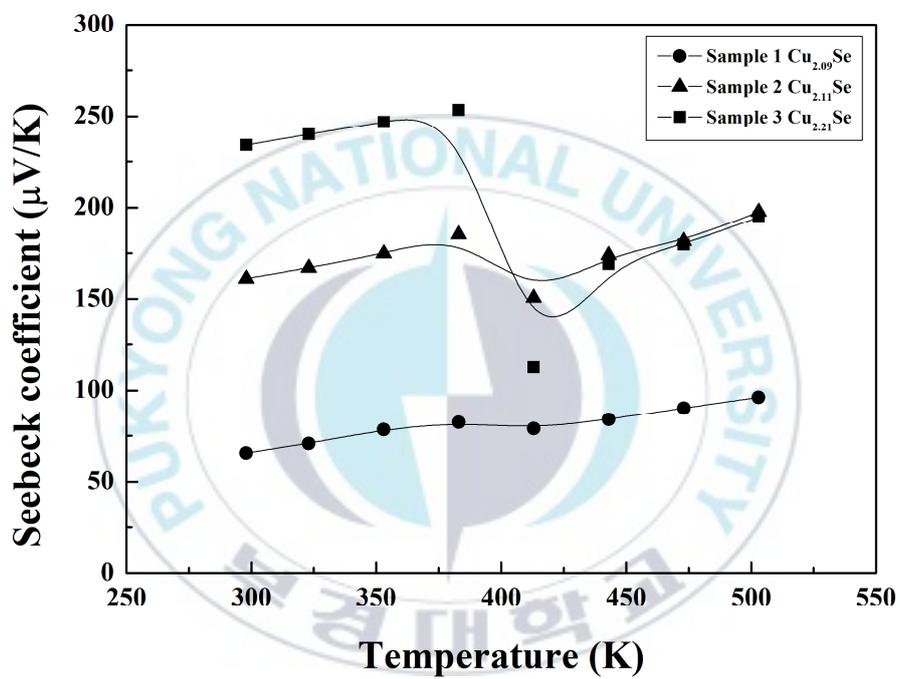


Fig. 4.12 Seebeck coefficient of the Cu–Se system sintered bodies with temperature.

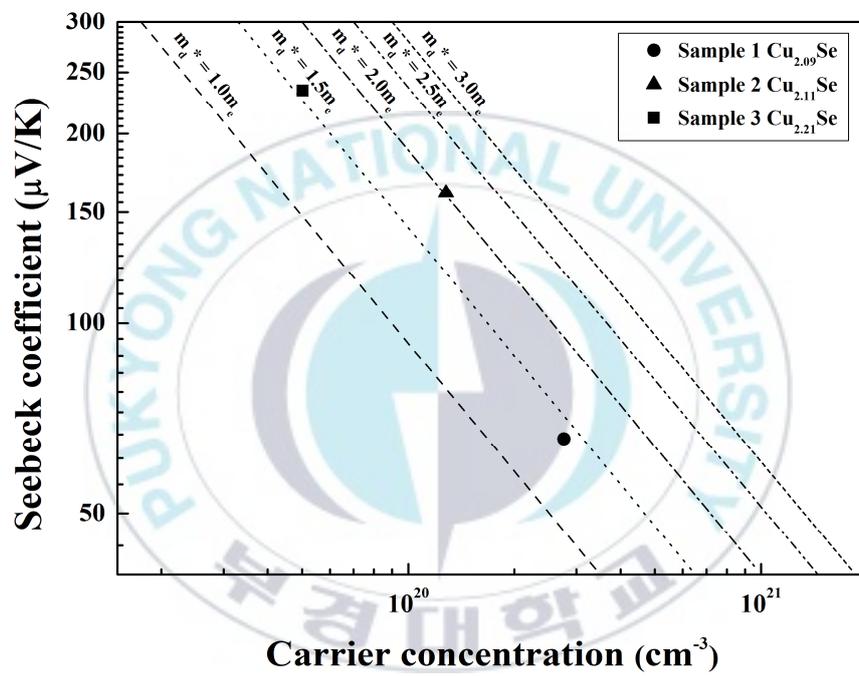


Fig. 4.13 Pisarenko plot at room temperature showing the relation with Seebeck coefficient and carrier concentration.

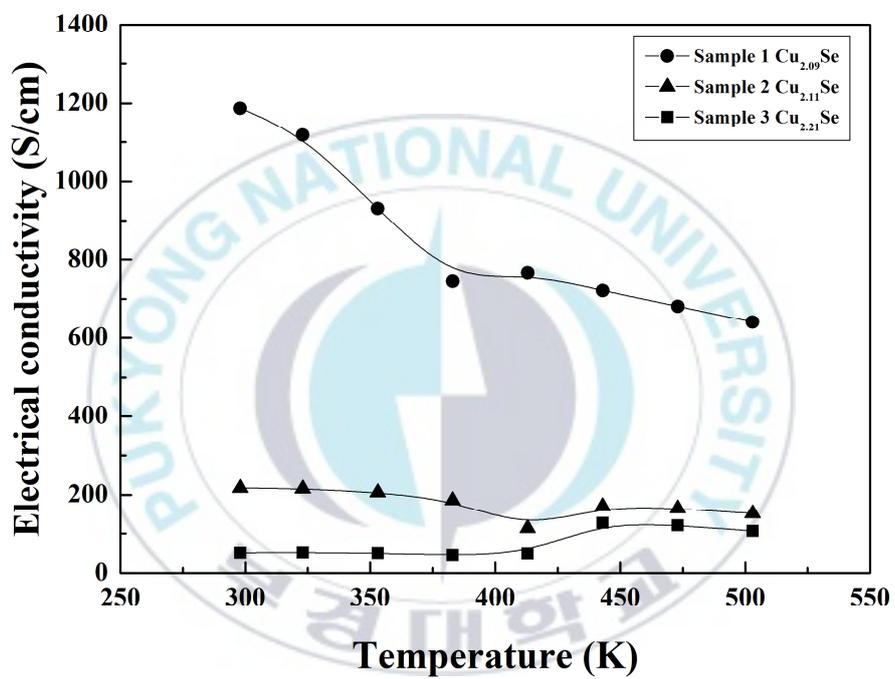


Fig. 4.14 Electrical conductivity of the Cu–Se system sintered bodies with temperature.

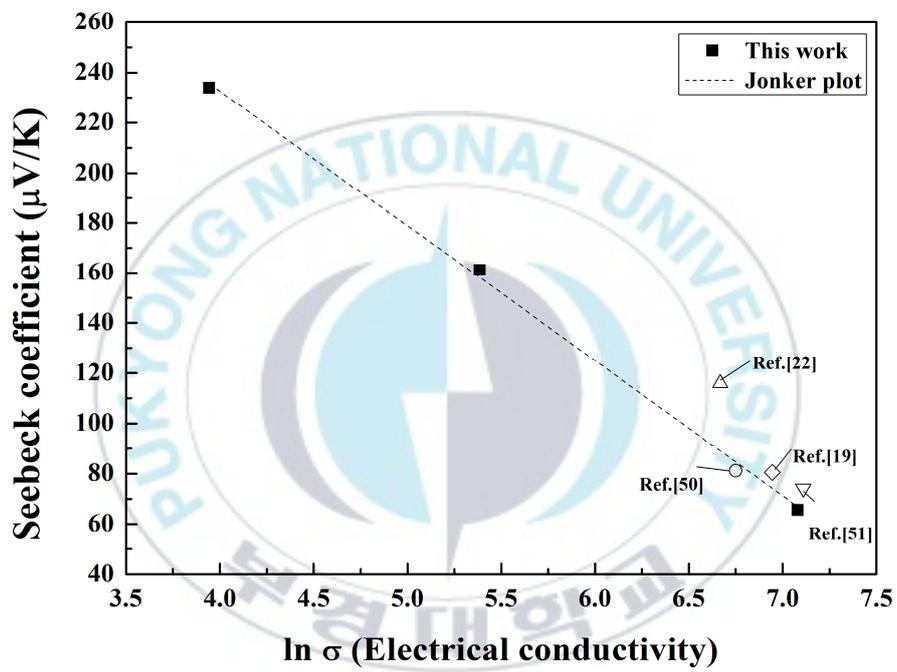


Fig. 4.15 Jonker plot at room temperature showing the relation with Electrical conductivity and Seebeck coefficient.

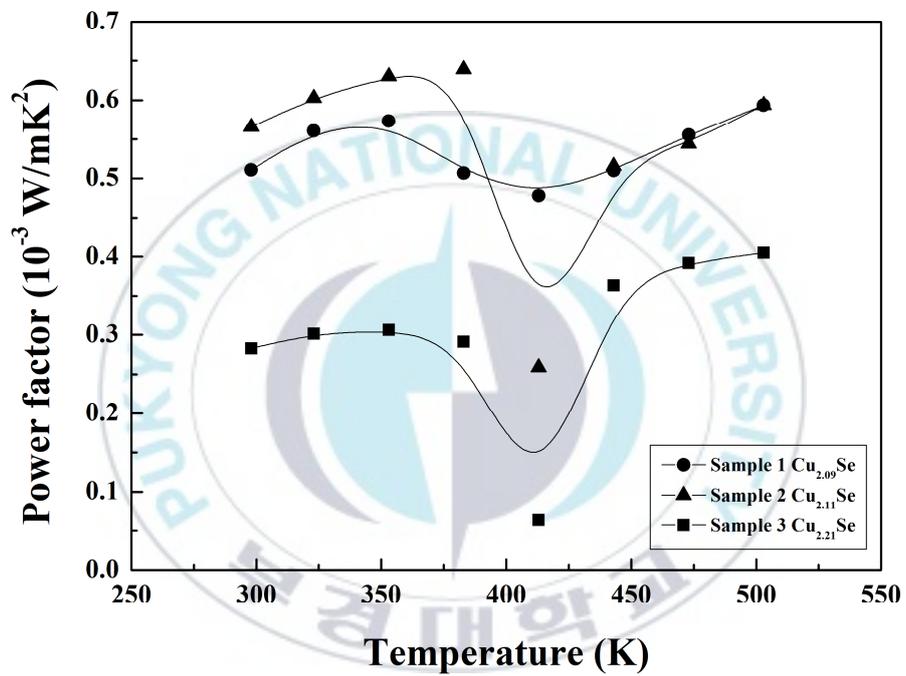


Fig. 4.16 Power factor of the Cu–Se system sintered bodies with temperatures.

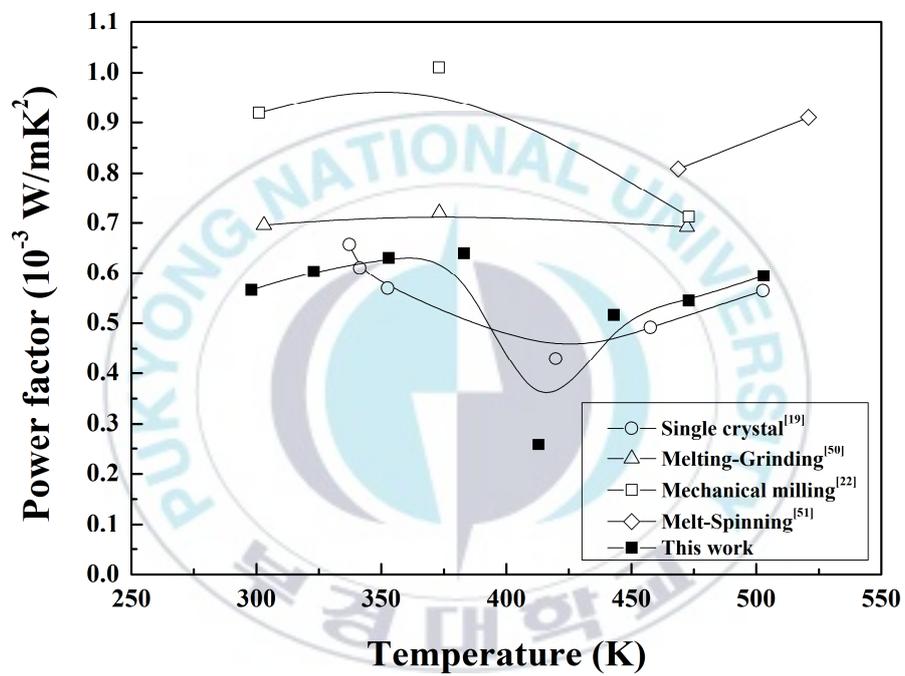


Fig. 4.17 Comparison of power factor of this work and conventional thermoelectric material manufacturing method.

## 5. 결론

산화물 환원 공정으로 Cu-Se계 열전분말의 합성 가능성 및 합성된 분말의 전기적 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 원료분말로서 CuO와 SeO<sub>2</sub>를 사용하여 산화물 환원 공정으로 Cu-Se계 열전분말을 합성하였으며, 열전분말 합성 시 원료분말의 전처리가 중요한 것으로 판단된다.

2) Cu의 농도가 증가함에 따라 소결체의 Seebeck 계수는 증가하고 전기전도도는 감소하였다. 이는 캐리어농도의 감소에 의한 것으로 판단된다.

3) Cu-Se계 소결체 중에서 Cu<sub>2.11</sub>Se 소결체가 적정 캐리어농도( $12.80 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )을 가지며 상온에서 가장 높은 power factor ( $0.57 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$ )를 나타내었다.

## 6. 참고문헌

- [1] S. B. Riffat et al., Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 913–935.
- [2] Z. G. Chen et al., Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge, *Progress in Natural Science: Materials International* 22 (2012) 535–549.
- [3] G. J. Snyder et al., Complex thermoelectric materials, *Nature materials* 7 (2008) 105–114.
- [4] A. M. Bradshaw et al., The potential scarcity of rare elements for the energiewende, *Green* 3 (2013) 93–111.
- [5] C. Candelise et al., Implications for CdTe and CIGS technologies production coasts of indium and tellurium scarcity, *Progress In Photovoltaics: Research and Applications* 20 (2012) 816–831.
- [6] R. M. Izatt et al., Challenges to achievement of metal sustainability in our high-tech society, *Chemical Society Reviews* 8 (2014) 2451–2475.
- [7] P. Vaquero et al., Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 9577–9584.
- [8] H. Liu et al., Copper ion liquid-like thermoelectrics, *Nature materials* 11 (2012) 422–425.
- [9] C. Bourges et al., Thermoelectric properties of  $\text{TiS}_2$  mechanically alloyed compounds, *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016) 1183–1189.
- [10] H. C. Wang et al., Doping effect of La and Dy on the thermoelectric properties of  $\text{SrTiO}_3$ , *Journal American Ceramic Society* 94 (2011) 838–842.
- [11] M. Akasaka et al., The thermoelectric properties of bulk crystalline

- n- and p-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  prepared by the vertical Bridgman method, *Journal of Applied Physics* 104 013703 (2008).
- [12] L. Yang et al., High-performance thermoelectric  $\text{Cu}_2\text{Se}$  nanoplates through nanostructure engineering, *Nano Energy* 16 (2015) 367–374.
- [13] K. Tyagi et al., Crystal structure and mechanical properties of spark plasma sintered  $\text{Cu}_2\text{Se}$ : An efficient photovoltaic and thermoelectric material, *Solid State Communications* 207 (2015) 21–25.
- [14] D. Li et al., Chemical synthesis of nanostructured  $\text{Cu}_2\text{Se}$  with high thermoelectric performance, *RSC Advances* 4 (2014) 8638–8644.
- [15] X. Su et al., Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing, *Nature Communications* 5 4908 (2014).
- [16] D. R. Brown et al., Chemical Stability of  $(\text{Ag,Cu})_2\text{Se}$ : a Historical Overview, *Journal of Electronic Materials* 42 (2013) 2014–2019.
- [17] A. Bohra et al., Study of thermal stability of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  thermoelectric material, *AIP Conference Proceedings* 1731 110010 (2016).
- [18] T. W. Day, et al., Influence of compensating defect formation on the doping efficiency and thermoelectric properties of  $\text{Cu}_{2-y}\text{Se}_{1-x}\text{Br}_x$ , *Chemistry of Materials* 27 (2015) 7018–7027.
- [19] L. I. Zhao et al., Superior intrinsic thermoelectric performance with ZT of 1.8 in single-crystal and melt-quenched highly dense  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  bulks, *Scientific Reports* 5 7671 (2015).
- [20] F. S. Liu et al., Enhancing the thermoelectric performance of  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  by incorporating SnSe, *Journal of Alloys and Compounds* 651 (2015) 648–654.
- [21] K. D. Machado et al., Structural study of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  alloys produced by mechanical alloying, *Acta Crystallographica B* 60 (2004) 282–286.
- [22] B. Yu et al., Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer, *Nano Energy* 1

- (2012) 472–478.
- [23] Y. S. Lim et al., Synthesis of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  compounds through oxide reduction process and related thermoelectric properties, *Journal of the European Ceramic Society* 37 (2017) 3361–3366.
- [24] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC press Boca Raton (1995).
- [25] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric refrigeration*, Pion, London (1986).
- [26] D. LI et al., Improving thermoelectric properties of p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based alloys by spark plasma sintering, *Progress in Natural Science: Materials International* 21 (2011) 336–340.
- [27] J. Jiang et al., Preparation and properties of p-type  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  thermoelectric materials, *Materials Transactions* 46 (2005) 959–962.
- [28] Z. J. Xu et al., Enhanced thermoelectric and mechanical properties of zone melted p-type  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thermoelectric materials by hot deformation, *Acta Materialia* 84 (2015) 385–392.
- [29] L. P. Hu et al., Shifting up the optimum figure of merit of p-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction, *NPG Asia Materials* 6 e88 (2014).
- [30] X. D. Liu et al., Structure and transport properties of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  thermoelectric materials prepared by mechanical alloying and pulse discharge sintering, *Materials Transactions* 43 (2002) 681–687.
- [31] X. Fan et al., Resistance pressing sintering: A simple, economical and practical technique and its application to p-type  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  thermoelectric materials, *Journal of Alloys and Compounds* 607 (2014) 91–98.
- [32] Y. Pei et al., Self-tuning the carrier concentration of  $\text{PbTe}/\text{Ag}_2\text{Te}$  composites with excess Ag for high thermoelectric performance, *Advanced Energy Materials* 1 (2011) 291–296.

- [33] J. P. Colinge et al., Physics of semiconductor devices, Norwell MA: Kluwer (2002).
- [34] M. Cutler et al., Observation of Anderson localization in an electron gas, Physical Review 181 (1969) 1336–1340.
- [35] V. D. Das et al., Size and temperature effects on the Seebeck coefficient of thin bismuth films, Physical Review B 35 (1987) 5990–5996.
- [36] Z. H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation, Physica B 322 (2002) 205–223.
- [37] L. D. Zhao et al., Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  compound, Journal of Applied Physics 105 023704 (2009).
- [38] S. M. Sze et al., Physics of semiconductor devices, Wiley, New York (1981).
- [39] P. H. M. Bottger et al., Doping of p-type ZnSb: Single parabolic band model and impurity band conduction, Physica Status Solidi A 208 (2011) 2753–2759.
- [40] S. I. Kim et al., Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics, Science 348 (2015) 109–114.
- [41] Y. Pei et al., Low effective mass leading to high thermoelectric performance, Energy & Environmental Science 5 (2012) 7963–7969.
- [42] D. J. Chakrabarti et al., The Cu–Se (Copper–Selenium) System, Bulletin of Alloy Diagrams 2 (1981) 305–315.
- [43] L. Yang et al., Impacts of Cu deficiency on the thermoelectric properties of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  nanoplates, Acta Materialia 113 (2016) 140–146.
- [44] M. R. Panigrahi et al., Structural analysis of 100% relative intense peak of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ceramics by X-ray powder diffraction method,

Physica B 405 (2010) 1787–1791.

- [45] F. A. Mohamed, A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling, *Acta Materialia* 51 (2003) 4107–4119.
- [46] J. Y. Tak et al., Ultralow lattice thermal conductivity and significantly enhanced near-room-temperature thermoelectric figure of merit in  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>Se through suppressed Cu vacancy formation by overstoichiometric Cu addition, *Chemistry of Materials* 30 (2018) 3276–3284.
- [47] C. V. Gulijk et al., Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates, *Aerosol Science* 35 (2004) 633–655.
- [48] G. Dennler et al., Are binary Copper Sulfides/Selenides really new and promising thermoelectric materials?, *Advanced Energy Materials* 4 1301581 (2014).
- [49] X. X. Xiao et al., Phase transition and high temperature thermoelectric properties of copper selenide Cu<sub>2-x</sub>Se ( $0 \leq x \leq 0.25$ ), *Chinese Physical Society B* 20 087201 (2011).
- [50] P. Peng et al., Structure and thermoelectric performance of  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>Se doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm, *Intermetallics* 75 (2016) 72–78.
- [51] J. Y. Tak et al., Thermoelectric properties of Cu<sub>1.98</sub>Se prepared by Melt-spinning process, *Korean Journal of Metals and Materials* 56 (2018) 532–537.
- [52] Q. Zhu et al., Combined Jonker and Ioffe Analysis of Oxide Conductors and Semiconductors, *Journal of American Ceramic Society* 94 (2011) 187–193.
- [53] T. Bak et al., Charge transport in CaTiO<sub>3</sub>: III. Jonker analysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 15 (2004) 651–656.

- [54] T. M. Tritt et al., Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view, MRS Bulletin 31 (2006) 188–198.
- [55] C. Herring, Theory of the thermoelectric power of semiconductor, Physical Review 96 (1954) 1163–1187.
- [56] G. S. Nolas et al., Thermoelectrics: basic principles and new materials developments Springer series in materials science 45, 1–5.
- [57] H. S. Kim et al., Relationship between thermoelectric figure of merit and energy conversion efficiency, Proceedings of the National Academy of Sciences 112 (2015) 8205–8210.
- [58] A. Balandin et al., Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well, Physical Review B 58 (1998) 1544–1549.
- [59] T. M. Tritt, Thermal conductivity: Theory, Properties, and Applications, Plenum Publishers (2005).
- [60] N. Stojanovic et al., Thermal conductivity in metallic nanostructures at high temperature: Electrons, phonons, and the Wiedemann–Franz law, Physical Review B 82 075418 (2010).
- [61] K. C. Lukas et al., Experimental determination of the Lorenz number in  $\text{Cu}_{0.01}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  and  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ , Physical Review B 85 205410 (2012).
- [62] S. Y. Back et al., Enhancement of thermoelectric properties by lattice softening and energy band gap control in Te-deficient  $\text{InTe}_{1-\delta}$ , AIP Advances 8 115227 (2018).
- [63] P. Puneet et al., Preferential scattering by interfacial charged defects for enhanced thermoelectric performance in few-layered n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Scientific Reports 3 3212 (2013).
- [64] D. M. Rowe et al., Phonon scattering at grain boundaries in heavily

- doped fine-grained silicon-germanium alloys, *Nature* 290 (1981) 765–766.
- [65] F. Ma et al., Strain effect on lattice vibration, heat capacity, and thermal conductivity of graphene, *Applied Physics Letters* 101 111904 (2012).
- [66] S. Lee et al., Lattice thermal conductivity of Bi, Sb, and Bi-Sb alloy from first principles, *Physical Review B* 89 085206 (2014).
- [67] G. Min et al., A serious limitation to the phonon glass electron crystal (PGEC) approach to improved thermoelectric materials, *Journal of Materials Science Letters* 18 (1999) 1305–1306.
- [68] G. J. Snyder et al., Disordered zinc in  $Zn_4Sb_3$  with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties, *Nature Materials* 3 (2004) 458–463.
- [69] G. S. Nolas, Semiconductor clathrates: A PGEC system with potential for thermoelectric applications, *MRS Proceedings* 545 (1998) 435–442.
- [70] R. Venkatasubramanian, Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures, *Physical Review B* 61 (2000) 3091–3097.
- [71] P. Chakraborty et al., Ultralow lattice thermal conductivity of the random multilayer structure with lattice imperfections, *Scientific Reports* 7 8134 (2017).
- [72] I. H. Kim et al., Synthesis and thermoelectric properties of Cu-dispersed  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ , *Journal of Ceramic Processing Research* 13 (2012) 170–173.
- [73] J. S. Beaty et al., Thermoelectric properties of hot-pressed ultra-fine particulate SiGe powder alloys with inert additions, *MRS Proceedings* 234 (1991) 105–109.
- [74] M. Mikami et al., Microstructure and thermoelectric properties of pulse-current sintered  $Fe_2VAl$  alloy, 25<sup>th</sup> International Conference on

Thermoelectrics (2006) 524–527.

- [75] T. Noguchi, Powder processing of thermoelectric materials—focusing on SiGe with new sintering technique, 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectric (1997) 207–214.
- [76] M. J. Kim et al., Effects of Cl-doping on thermoelectric transport properties of Cu<sub>2</sub>Se prepared by Spark Plasma Sintering, Journal of Electronics Materials (2018).
- [77] P. Lu et al., Multiformality and fluctuation of Cu ordering in Cu<sub>2</sub>Se thermoelectric materials, Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 6901–6908.
- [78] M. Ohta et al., Enhancement of thermoelectric figure of merit by the insertion of MgTe nanostructures in p-type PbTe doped with Na<sub>2</sub>Te, Advanced Energy Materials 2 (2012) 1117–1123.
- [79] J. D. König et al., Titanium forms a resonant level in the conduction band of PbTe, Physical Review B 84 205126 (2011).
- [80] L. D. Zhao et al., Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe, Science 351 (2016) 141–144.

## 감사의 글

오지 않을 것 같았던 대학원 졸업이 이 학위논문으로 마무리하게 되었습니다. 학부와 대학원 생활을 포함하여 지난 3년 반을 연구실에서 생활하면서 학업적인 지식을 쌓게 되고 사회생활을 통해 인간관계에 대해서 많은 것을 배우게 되었습니다. 연구에 관하여 많은 지도와 학문적인 가르침을 주신 지도교수 이길근 교수님께 먼저 감사의 말을 전하고 싶습니다. 여러모로 많이 부족했던 저에게 어떤 사람이 되어야 하는지 지도해주셔서 덕분에 한 뼉 성장한 사람이 되었습니다. 또한 열전재료와 반도체에 관하여 가르침을 주시고 해외 학회 경험을 통하여 식견을 넓히게 해주신 임영수 교수님께도 감사의 말 전하고 싶습니다. 대학 생활동안 많은 가르침을 주신 신소재시스템공학과 김성규 교수님, 이병우 교수님, 방국수 교수님, 조상명 교수님, 서원찬 교수님, 권한상 교수님께도 감사의 말씀 올립니다.

연구실에 없어도 모르는 거 물어보면 알려주고 도와준 상철이 오빠, 성화 오빠 감사합니다. 혼자 연구실 생활하면서 외로울 때 옆에 있어준 민지, 진식오빠, 현민 오빠, 태용 오빠, 주형선배, 의경선배 모두 감사합니다. 덕분에 외롭지 않고 재밌게 연구실 생활했어요.

대학 생활동안 좋은 추억 남겨준 한영이, 민경이, 재용이, 재현이 오빠 정말 고마워. 내가 힘들 때 연락하면 언제든지 받아주고 응원해주는 선화, 예나, 유진이, 효진이, 소현이, 지은이, 민지 항상 고마워. 너희들 덕분에 여기까지 버텨서 무사히 졸업하게 되었다.

마지막으로 제가 하고 싶은 거 아낌없이 지원해주시며 뒤에서 묵묵히 응원해주시며 항상 힘이 되어 주시는 아버지, 어머니 항상 감사하고 사랑합니다. 간호학과 공부한다고 힘들어하는 지원이 열심히 공부해서 좋은 결과 있으면 좋겠다.

마지막으로 저를 응원해주시는 모든 분들께 감사드리며 고마운 마음을 전합니다.

2019년 02월

신 지 은