

열전소재 성능 증대를 위한 점결함 제어 전략

김현식¹ · 정형모² · 최순목^{3,†} · 이규형^{4,*}

¹홍익대학교 신소재공학과, ²강원대학교 재료공학전공,
³한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부, ⁴연세대학교 신소재공학과

Point Defect Engineering Approaches to Enhance the Performance of Thermoelectric Materials

Hyun-Sik Kim¹, Hyung Mo Jeong², Soon-Mok Choi^{3,†}, and Kyu Hyoung Lee^{4,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, 94 Wausan-ro, Seoul 04066, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon 24341, Korea

³School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, 1600 Chungjeol-ro, Cheonan 31253, Korea

⁴Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seoul 03722, Korea

(Received December 19, 2019: Corrected December 24, 2019: Accepted December 26, 2019)

초 록: 소재의 전기전도 거동과 열전도 거동을 독립적으로 제어하는 기술은 열전소재의 성능증대를 위한 효과적인 전략 중 하나로 인식되고 있다. 이를 구현하기 위해 다결정 소재가 근본적으로 포함하고 있는 결함구조와 열전소재의 물성과의 상관관계에 대한 수많은 연구가 진행되고 있으며, 최근 0 차원의 점결함 형성에 의해 전기전도 특성을 증대함과 동시에 열전도 특성을 저감하는 결과가 보고되고 있다. 본 논문에서는 점결함 형성에 의한 소재의 전기전도 거동 및 열전도 거동 변화에 대해 이론적 고찰을 진행하고, 벌크 열전소재에서 실험적으로 구현된 결과와 연계하여 고성능 열전소재 개발에 필수적인 소재설계 지침에 대한 실효적인 정보를 제공하고자 한다.

Abstract: Independent control of electronic and thermal transport behaviors is one of the most effective approaches to enhance the performance of thermoelectric materials. To address this, many researches on the relationship between defect structures and thermoelectric properties have been carried out since defects are intrinsic ingredients of polycrystalline materials. Recently, experimental results of simultaneously improved electronic and thermal transport properties have been reported via the formation of 0-dimensional point defects. Here, theoretical backgrounds to the engineering of electronic and thermal transport behaviors by the formation of point defects are discussed and related experimental considerations are also presented in order to provide a practical guide for the development of high-performance thermoelectric materials.

Keywords: Thermoelectric, Electronic transport, Thermal transport, Defect structures, Point defect

1. 서 론

반도체 특성의 소재에 열에너지를 인가하면 가전도대(valence band)의 전자가 전도대(conduction band)로 여기되어 소재의 고온부에서 저온부로 이동하게 된다. 즉, 소재 양단의 온도차에 의해 전기에너지가 생성되며 이러한 열에너지와 전기에너지의 가역적이고 직접적인 변환을 열전현상(thermoelectric effect)이라 한다. 열전현상은 열전대(thermocouple)을 이용한 온도측정의 원리를 제공하

며, p형 열전소재와 n형 열전소재를 연결하여 열전모듈(thermoelectric module)을 제작할 경우 열전냉각(TEC, thermoelectric cooling) 및 열전발전(TEG, thermoelectric power generation)에 응용할 수 있다.

열전냉각은 냉매가스를 사용하지 않기 때문에 친환경적이며 압축기가 필요 없는 소형화-무진동-저소음 냉각 시스템 구현을 가능하게 한다. 또한 반도체 소재를 이용한 능동형 냉각방식으로 고밀도 냉각 및 정밀온도제어가 가능한 장점이 있다. 열전발전은 버려지는 폐열로부터 전

[†]Corresponding author

[†]E-mail: smchoi@koreatech.ac.kr, ^{*}E-mail: khlee2018@yonsei.ac.kr

© 2019, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기를 생산할 수 있는 에너지사용 고효율화 기술이며, 자동차의 엔진폐열을 회수한 전력생산으로 연비 개선이 가능한 기술로 주목을 받고 있다. 최근에는 체열 등의 저온 배열을 이용한 에너지하베스팅 기술로도 개발이 진행되고 있다.

이상과 같은 장점에도 불구하고 열전기술은 낮은 시스템 효율 때문에 그 응용이 소형냉각, 특수 냉각·발전 등으로 제한되고 있다. 다음 식 (1)과 식 (2)는 각각 열전냉각 시스템의 최적 성적계수(ϵ_{opt} , optimum coefficient of performance) 및 열전발전 시스템의 최대 발전효율 (η_{max})을 나타낸다.^{1,2)}

$$\epsilon_{opt} = \left[\frac{T_C}{T_H - T_C} \right] \left[\frac{(1 + ZT_{avg})^{1/2} - T_H/T_C}{(1 + ZT_{avg})^{1/2} + 1} \right] \quad (1)$$

$$\eta_{max} = \left[\frac{T_H - T_C}{T_H} \right] \left[\frac{(1 + ZT_{avg})^{1/2} - 1}{(1 + ZT_{avg})^{1/2} + (T_C/T_H)} \right] \quad (2)$$

식 (1)과 식 (2)에서 T_H 는 열전모듈에 적용한 열전소자의 고온부 온도, T_C 는 열전소자의 저온부 온도이고, ZT_{avg} 는 고온부와 저온부 구간에서 열전소자의 무차원 성능지수(ZT , dimensionless figure of merit)의 평균값이다. 열전소자에 적용된 열전소재의 열-전기 변환 효율을 나타내는 zT 는 다음 식 (3)과 같이 정의된다(열전소자의 무차원 성능지수는 ZT 로, 열전소재의 경우 zT 로 나타낸다).

$$zT = \sigma S^2 T / \kappa \quad (3)$$

식 (3)에서 σ , S 및 κ 는 각각 절대온도 T 에서 열전소재가 나타내는 전기전도도(electrical conductivity), 제벡계수(Seebeck coefficient) 및 열전도도(thermal conductivity)이다. 현재 열전시스템의 낮은 효율은 열전소재의 낮은 zT 에 근본적으로 그 원인이 있기 때문에 zT 증대를 위한 다양한 소재개발 연구가 진행되고 있다. 식 (3)에서 알 수 있듯이 열전소재의 성능은 전기전도도 증가, 제벡계수 증대, 열전도도 저감에 의해 가능하지만 실제로는 Fig. 1에 나타난 전하농도(n , carrier concentration)의 변화에 따른 높은 전기전도도와 낮은 열전도도 간의 상충관계와 높은 전기전도도와 높은 제벡계수 간의 상충관계라는 물리적 제한이 있다.

Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 전체 열전도도(κ_{tot})는 전자기여분(κ_{ele} , 전자열전도도)과 격자기여분(κ_{lat} , 격자열전도도)의 합으로 표현할 수 있으며, 전자기여분이 전기전도도에 비례하기 때문에 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 동시에 구현하는 것은 근본적으로 한계가 있다. 또한 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 전기전도도는 전하농도가 증가하면 증가하지만 제벡계수는 감소하기 때문에 파워팩터(σS^2)는 특정 전하농도에서 최대값을 나타낸다. 따라서 열전소재의 zT 를 증대하기 위해서는 이러한 두 가지 상충관계를 극복하는 것이 필수적이다.

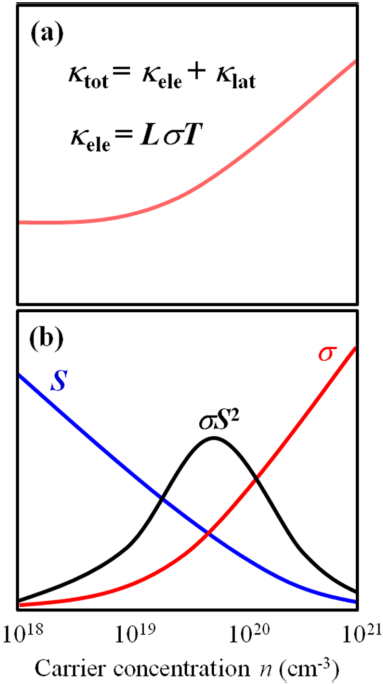


Fig. 1. Trade-offs as a function of carrier concentration. (a) Trade-off between high σ and low κ . (b) Trade-off between high σ and large S .

다결정 소재가 근본적으로 포함하고 있는 결함(defect)은 Fig. 1에 나타난 두 가지 상충관계를 효과적으로 해결할 수 있는 요소를 제공한다. 본 논문에서는 0차원 점결함(point defect)과 열전물성과의 상관관계에 대한 이론적 이해를 바탕으로 조성 제어 기반의 점결함 형성에 의한 zT 증대 전략 및 실험 사례에 대해 고찰하고자 한다.

2. 점결함 형성에 의한 열전성능 증대

다결정 소재는 필연적으로 결함을 포함하고 있으며, 이러한 결함구조는 소재의 특성과 밀접한 상관관계를 가진다. 특히 결함구조는 열전소재의 성능과 직결되는 전기전도 및 열전도 특성에 큰 영향을 미치기 때문에 Fig. 1에 나타난 두 가지 상충관계를 극복할 수 있는 효과적인 수단으로 인식되고 있다. 결함은 그 차원에 따라 0차원 점결함, 1차원 선결함(linear defect), 2차원 면결함(planar defect) 및 3차원 벌크결함(bulk defect)으로 구분할 수 있으며 점결함은 본래 원소 자리에 치환된 원소(substitutional atoms), 격자 내 빈 공간에 침입된 원소(interstitials) 및 빈 자리(vacancies) 등을 포함한다.

Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 zT 는 열전도도의 저감에 의해 증대할 수 있지만, 전자열전도도를 감소할 경우 전기전도도가 동시에 감소하기 때문에 이는 효과적인 전략이 될 수 없다. 즉, 열전도도 감소에 의한 zT 증대를 위해서는 열전도도에 대한 격자기여분만을 저감하는 것이 필수적이다. 일반적으로 낮은 격자열전도도는 원자의 무질서한 배열 때문에 비정질 고체(amorphous solids)에서 구

현되며 이는 점결함에 의한 포논산란(phonon scattering)이 활성화되었기 때문으로 이해할 수 있다. Fig. 2에 나타난 다양한 점결함 구조에 의한 포논산란은 일반적으로 점결함 포논완화시간(τ_{PD} , phonon relaxation time for the point defect)의 역수가 포논주파수(ω , phonon frequency)의 4제곱에 비례하는 Rayleigh type 거동($\tau_{PD}^{-1} \propto \omega^4$)을 나타낸다.

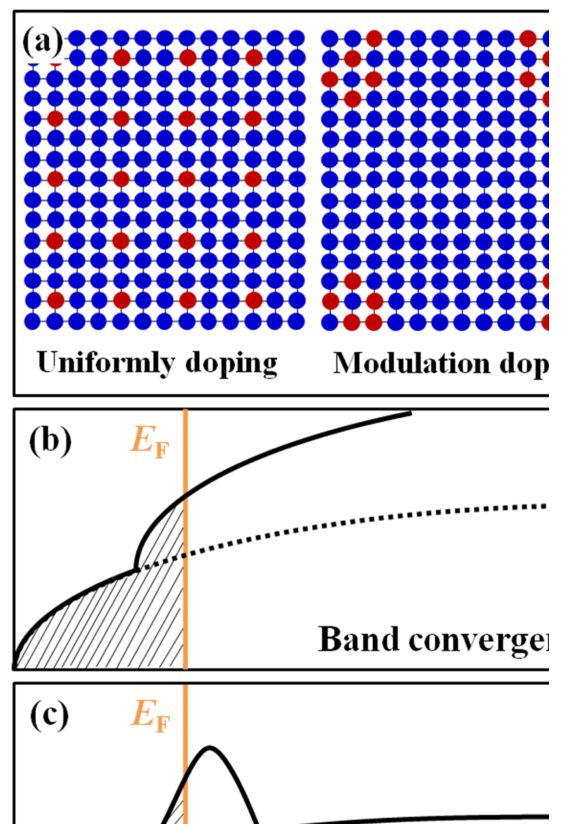
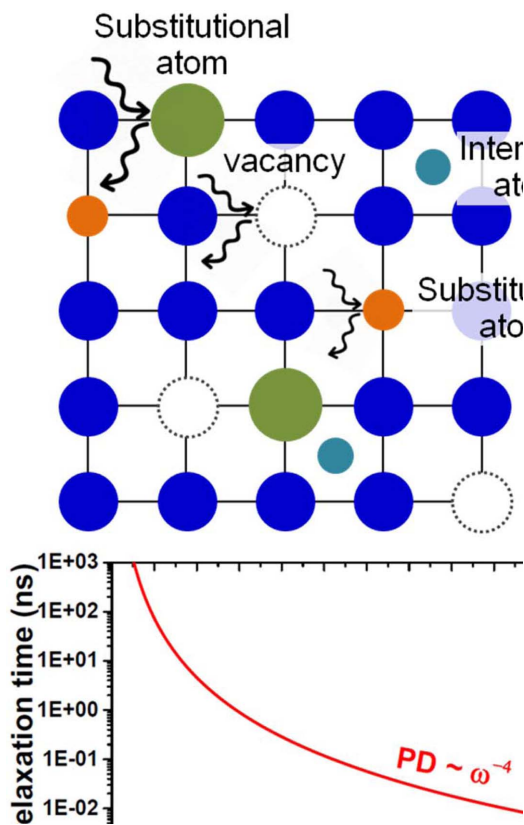
따라서 열전소재의 격자열전도도를 저감하기 위해 이종원소를 도입하여 점결함을 형성하는 전략이 많이 활용되고 있다. 점결함 형성으로 격자열전도도를 효과적으로 저감하기 위해서는 Callaway model에 따른 식 (4)에 기반하여 다음과 같은 3가지 조건이 충족되어야 한다.^{4,5)} (1) 0.5에 가까운 점결함(점결함 0.5 = 본래 자리 원소와 이종원소의 비율이 1:1) 밀도, (2) 본래 자리 원소와 도입하는 이종원소와의 큰 질량 차이, (3) 큰 격자 왜곡.

$$\Gamma = x(1-x) \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \epsilon \left(\frac{a_{disorder} - a_{pure}}{a_{pure}} \right)^2 \right] \quad (4)$$

식 (4)에서 Γ 는 포논산란 인자(phonon scattering parameter), x 는 점결함 밀도, $\Delta M/M$ 은 본래 자리 원소와 도입 이종원소와의 질량차이 정도, ϵ 은 격자 비조화성 계수(lattice anharmonic parameter), $a_{disorder}$ 와 a_{pure} 는 도입된 이종원소와 본래 격자의 격자상수이다. 간단한 전략으로 소재의 격자열전도도는 점결함의 밀도를 증가함에 의해 효과적으로 저감할 수 있으나, 본래 자리 원소와 하전이 다른 이종원소를 높은 함량으로 도입할 경우 전하 불균형에 따른 전기전도 특성(파워팩터) 감소가 유발될 수 있

다. 따라서 전하를 보상에 줄 수 있는 서로 다른 원소를 2종 이상 도입함에 의해 전하밀도 등에 큰 변화 없이 점결함 밀도를 증가하는 전략이 격자열전도도 저감에 효과적일 수 있다. 상용소재인 p형 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$)₂Te₃계 열전소재의 경우 전하밀도를 증가하는 Ag와 전하밀도를 감소하는 Ga를 Bi/Sb 자리에 동시에 치환하여 전기전도 특성을 유지하면서 고밀도의 점결함 형성으로 격자열전도도를 감소할 수 있다.⁶⁾ 한편, 격자 내에 나노크기의 빈자리를 포함하고 있는 skutterudite계 소재의 경우에는 이종원소를 격자원소 위치가 아닌 빈자리에 filling하여 격자열전도도를 감소할 수 있다. 이종원소를 부분적으로 filling한 CoSb₃계 skutterudite 열전소재의 경우 빈자리와 이종원소가 filling된 자리의 질량차이가 최대가 되므로 매우 낮은 격자열전도도를 구현할 수 있다.⁷⁾

격자열전도도의 저감 이외에 점결함 형성은 Fig. 1(b)에 나타난 높은 전기전도도와 높은 제벡계수의 상충관계를 극복하여 파워팩터를 증대할 수 있는 효과적인 전략이 될 수 있다. 파워팩터 증대를 위한 첫 번째 점결함 형성 전략은 높은 전하농도에서 전자-전자 산란을 최소화하여 높은 이동을 구현할 수 있는 변조도핑(modulation doping)을 이용하는 것이다. 변조도핑은 Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 균일하게 도핑(uniformly doping)된 소재와 비교하여 동일한 전하농도를 가지면서 전자-전자 산란을 최소화하여 높은 이동을 구현할 수 있는 전하농도가 낮은 전도도로 (도핑이 되지 않은 영역)를 제공한다. 따라서 균일하게 도핑된 소재와 비교하여 동일한 수준의 제



백계수를 유지하면서 상대적으로 높은 전기전도도를 발현할 수 있다. 변조도핑에 의한 파워팩터 증대는 Si-Ge 계, BiAgSe계, BiCySe계 등의 소재군에서 실험적으로 구현된 바 있다.⁸⁻¹⁰⁾

파워팩터 증대를 위한 또 다른 접결함 형성 전략은 전기전도도를 유지하면서 제백계수를 증대하는 것으로 밴드중첩(band convergence)과 밴드공명상태(resonant state) 형성을 포함한다. Fig. 3(b)에 나타난 밴드중첩은 전도대와 일정 수준 이상의 에너지 차이를 가지고 있어 전도에 참여하지 못하는 또 다른 전도대가 존재할 경우 조성제어 또는 온도변화에 의해 에너지 차이가 감소하고 전도대 에너지의 바닥에너지(conduction band minimum)를 형성하고 있는 밴드와 중첩됨에 의한 전자상태밀도(density-of-states) 증가 현상이다. 밴드공명상태 형성은 Fig. 3(c)에 나타난 바와 같이 접결함을 형성하는 이중원소의 bound state가 기존 에너지 밴드와 공명하여 증가한 전자상태밀도를 나타낸다. 일반적으로 도핑농도가 높은 열전소재의 제백계수는 다음 식 (5)에 나타난 바와 같이 전자상태밀도 유효질량(m_d^* , density-of-states effective mass)에 비례하며,¹¹⁾ 전자상태밀도 유효질량은 페르미준위(E_F , Fermi level)에서의 전자상태밀도의 크기에 의해 결정되기 때문에 밴드중첩과 밴드공명상태 형성 및 증가된 전자상태밀도 영역 부근에 페르미준위 형성에 의해 제백계수를 증대할 수 있다.

$$S = \frac{2k_B^2 T}{3e\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{3/2} m_d^* \quad (5)$$

식 (5)에서 k_B 는 볼츠만상수, \hbar 는 플랑크상수이다. 따라서 전하농도가 일정할 경우 더 무거운 전자상태밀도 유효질량을 구현하면 증대된 제백계수를 얻을 수 있다. 식 (3)에 나타난 바와 같이 zT 는 제백계수의 제곱에 비례하기 때문에 이러한 밴드중첩과 밴드공명상태 형성에 의한 제백계수의 증대는 열전소재의 성능 증대를 위한 매우 효과적인 전략이 될 수 있다.

밴드중첩에 의한 파워팩터 증대는 상용열전소재인 p형 $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ 계 열전소재에서 이론적·실험적으로 잘 정립되어 있다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 Bi 자리에 Sb의 첨가량을 증가하면 $x = 0.75$ 부근에서 전자상태밀도 유효질량이 최대값을 나타내어 접결함의 밀도 제어에 의해 페르미준위 부근에서 전자상태밀도가 증가됨을 나타낸다.¹²⁾ 이러한 결과는 Fig. 3(c)에 나타난 밴드공명상태 형성에 의해서도 나타날 수 있는 결과이기 때문에 밴드중첩을 명확히 규정하기 위해서는 Fig. 4(b)에 나타난 Sb 첨가량 변화에 따라 식 (6)과 같이 표현되는 비축퇴 이동도(μ_0 , non-degenerate mobility)의 변화가 없음을 반드시 확인해야 한다.

$$\mu_0 = \frac{2^{3/2} \pi^{1/2} \hbar^4 e C_l}{3m_f (m_b^* k_B T)^{5/2} \Xi^2} \quad (6)$$

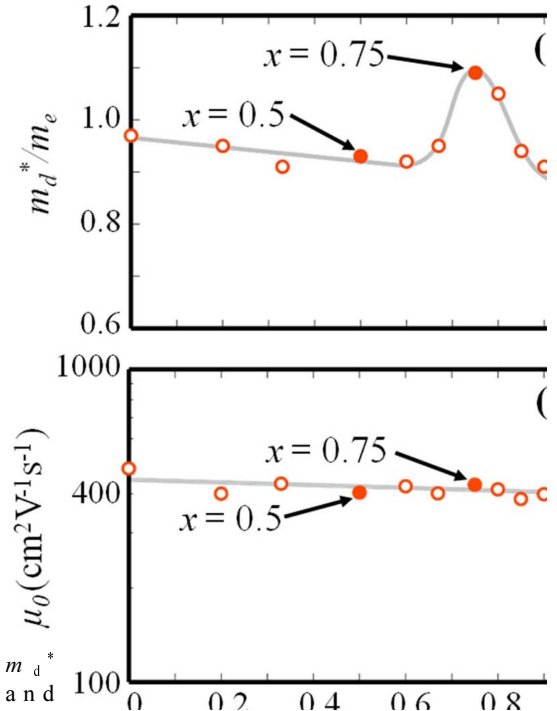


Fig. 4. m_d^* and μ_0

식 (6)은 밴드구조와 관련된 많은 인자를 포함하고 있으며, C_l 은 탄성계수의 조합 값(combination of elastic constants), m_f^* 는 관성유효질량(inertial effective mass), m_b^* 는 싱글밴드 전자상태밀도 유효질량(density-of-states effective mass of a single band), Ξ 는 밴드의 변형 포텐셜(deformation potential)이다.¹³⁾

중고온용 열전발전 소재로 연구되고 있는 n형 skutterudite계 소재의 경우 온도변화에 따라 밴드중첩이 발생하는 것으로 보고되었으며, 밴드구조 계산 및 실험 결과로부터 온도증가에 따라 상온에서는 전도에 참여하지 못한 또 다른 전도대가 전도에 기여를 했기 때문으로 규명되었다.¹⁴⁾ Pb-Te계 등 다른 열전소재에서도 접결함 형성 또는 온도제어 등에 의한 밴드중첩 현상이 보고되고 있다.¹⁵⁾

밴드공명상태 형성에 의한 제백계수 증대 결과도 TI 첨가 PbTe, Al 첨가 PbSe, Sn 첨가 Bi_2Te_3 등 다양한 소재군에서 실험적으로 구현되고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 하지만, 실효적인 측면에서 p형 Bi-Sb-Te계,¹⁹⁾ n형 Bi-Te-Se계²⁰⁾ 등 3원계 이상의 상용소재에서 효과 구현이 필요한 실정이며, 이를 위해서는 밴드공명상태의 형성을 직접적으로 확인할 수 있는 분석·측정 기술 개발이 요구된다.

이상과 같이 접결함은 열전도 및 전기전도 거동이 동시에 그리고 독립적으로 제어된 고성능 열전소재 개발에 대한 가능성을 제공한다. 실효적인 열전소재 성능 증대 결과를 구현하기 위해서는 대상 소재의 전기전도 및 열전도 거동에 대한 정확한 분석을 바탕으로 접결함의 특성(밀도, 하전, 크기, 위치 등)에 따른 이론적 예측이 중요한 요소가 될 것이다. 또한 이론적으로 설계한 이상적 조성 및 제어된 접결함 구조의 소재를 실험적으로 합성할 수 있는 공정기술 개발이 병행되어야 할 것이다.

3. 결 론

0차원 점결합 형성 기술은 근본적으로 소재의 조성제어를 바탕으로 진행하기 때문에 최근 진행되고 있는 1차원, 2차원, 3차원 결함 형성 기술과 비교하여 소재 제조 공정 및 성능 재현성 측면에서 큰 장점이 있다. 본 연구에서는 점결합과 소재의 전기전도 및 열전도 특성과의 상관관계를 바탕으로 열전소재의 성능을 증대할 수 있는 점결합 형성 기반의 소재개발 전략과 실험결과에 대해 고찰하였다. 소재에 따라 결정구조, 밴드구조, 전자전도 및 열전도 거동 등에 큰 차이를 나타내기 때문에 열전소재의 성능증대를 위한 일반화된 점결합 형성 전략을 도출하기는 매우 어렵지만, 관련된 이론이 잘 정립되어 있으며 관련된 실험적 근거가 지속적으로 보고되고 있기 때문에 이를 이용한 소재 설계 및 합성으로 고성능 열전소재 개발이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

This work was supported by the Technology Innovation Program (20000149) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea). 이 논문은 2019년도 연세대학교 연구비의 지원을 받아 수행된 것임 (2019-22-0038). 또한 2019년도 한국기술교육대학교 교수연구제 파견연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. S. B. Riffat, and X. Ma, "Improving the coefficient of performance of thermoelectric cooling systems: a review", *Int. J. Energy Res.*, 28(9), 753 (2004).
2. P. Anandan, M. Omprakash, M. Azhagurajan, M. Arivanandhan, D. Rajan Babu, T. Koyama, and Y. Hayakawa, "Tailoring bismuth telluride nanostructures using a scalable sintering process and their thermoelectric properties", *CrystEngComm*, 16(34), 7956 (2014).
3. M. J. Costello, S. Johnson, K. O. Gilliland, C. D. Freel, and W. C. Fowler, "Predicted light scattering from particles observed in human age related nuclear cataracts using mie scattering theory", *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 48, 303 (2007).
4. J. Callaway, and H. C. von Baeyer, "Effect of Point Imperfections on Lattice Thermal Conductivity", *Phys. Rev.*, 120(4), 1149 (1960).
5. B. Abeles, "Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures", *Phys. Rev.*, 131(5), 1906 (1963).
6. K. H. Lee, S.-M. Choi, J. W. Roh, S. Hwang, S.-I. Kim, W. H. Shin, H. J. Park, J. H. Lee, S. W. Kim, and D. J. Yang, "Enhanced Thermoelectric Performance of P-Type Bi-Sb-Te Alloys by Codoping with Ga and Ag", *J. Electron. Mater.*, 44(6), 1531 (2015).
7. G. Meisner, D. Morelli, S. Hu, J. Yang, and C. Uher, "Structure and Lattice Thermal Conductivity of Fractionally Filled Skutterudites: Solid Solutions of Fully Filled and Unfilled End Members", *Phys. Rev. Lett.*, 80(16), 3551 (1998).
8. B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, "Enhancement of Thermoelectric Properties by Modulation-Doping in Silicon Germanium Alloy Nanocomposites", *Nano Lett.*, 12(4), 2077 (2012).
9. D. Wu, Y. Pei, Z. Wang, H. Wu, L. Huang, L.-D. Zhao, and J. He, "Significantly Enhanced Thermoelectric Performance in n-type Heterogeneous BiAgSeS Composites", *Adv. Funct. Mater.*, 24(48), 7763 (2014).
10. Y.-L. Pei, H. Wu, D. Wu, F. Zheng, and J. He, "High Thermoelectric Performance Realized in a BiCuSeO System by Improving Carrier Mobility through 3D Modulation Doping", *Journal of the American Chemical Society*, 136(39), 13902 (2014).
11. G. J. Snyder, and E. S. Toberer, "Complex Thermoelectric Materials", *Nat. Mater.*, 7(2), 105 (2008).
12. H.-S. Kim, N. A. Heinz, Z. M. Gibbs, Y. Tang, S. D. Kang, and G. J. Snyder, "High thermoelectric performance in $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ due to band convergence and improved by carrier concentration control", *Mater. Today*, 20(8), 452 (2017).
13. H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, and G. J. Snyder, "Weak electron-phonon coupling contributing to high thermoelectric performance in n-type PbSe", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109(25), 9705 (2012).
14. Y. Tang, Z. M. Gibbs, L. A. Agapito, G. Li, H.-S. Kim, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, and G. J. Snyder, "Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb_3 skutterudites", *Nat. Mater.*, 14, 1223 (2015).
15. Y. Pei, H. Wang, and G. J. Snyder, "Band Engineering of Thermoelectric Materials", *Adv. Mater.*, 24(46), 6125 (2012).
16. J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, "Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states", *Science*, 321, 554 (2008).
17. Q. Zhang, H. Wang, W. Liu, H. Wang, B. Yu, Q. Zhang, Z. Tian, G. Ni, S. Lee, K. Esfarjani, G. Chen, and Z. Ren, "Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by resonant states of aluminium doping in lead selenide", *Energy Environ. Sci.*, 5, 5246 (2012).
18. C. M. Jaworski, V. Kulbachinskii, and J. P. Heremans, "Resonant level formed by tin in Bi_2Te_3 and the enhancement of room-temperature thermoelectric power", *Phys. Rev. B.*, 80, 233201 (2009).
19. J. Y. Choi, and T. S. Oh, "Thermoelectric Properties of the p-type $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ with Variation of the Hot-Pressing Temperature", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 18(4), 33 (2001).
20. D. H. Park, M. R. Roh, M. Y. Kim, and T. S. Oh, "Thermoelectric Properties of the n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ Processed by Hot Pressing", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(2), 49 (2000).