

## MA-PDS 공정으로 제조한 Ag<sub>2</sub>Se 열전재료의 비화학양론적 조성이 물성에 미치는 영향

### Effect of Nonstoichiometric Composition on the Thermoelectric Properties of Ag<sub>2</sub>Se Alloy Prepared by MA-PDS Method

부산대학교 \*유현재, 이창호, 박용호, 박익민  
부경대학교 배차현

#### 1. Introduction

일반적으로 열전재료의 효율은 성능지수  $Z(=S^2\sigma/\kappa)$ 로써 나타낸다. S는 Seebeck 계수,  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\kappa$ 는 열전도도를 의미한다. 그러므로 열전특성의 향상을 위해서는 높은 Seebeck 계수 및 전기전도도와 낮은 열전도도가 요구된다. 현재 상온에서 가장 높은 열전성능을 나타내는 재료들로는 Bi, Sb, Te계 합금의 심하게 축퇴된 재료들과 밴드갭이 매우 좁은 반도체 등이 알려져 있다.

Ag<sub>2</sub>Se 합금은 은 칼코게나이드에 속하는 n형 반도체로써, 낮은 열전도도와 좁은 밴드갭을 가지므로 새로운 열전재료로써 가능성이 있다. 이 합금에 대해서는 열용해 (solvothermal synthesis)<sup>2)</sup>, 전기분해<sup>3)</sup>, 박막<sup>4)</sup>, 통상적인 용융응고법<sup>1,5)</sup>등으로 제조된 결과들이 보고되어 있다.

한편, 기계적합금화(Mechanical Alloying, MA)는 고상 반응을 통한 합금분말을 제조하는 고-에너지 볼 밀링 공정이다. 이 공정의 특징 중 하나는 매우 미세한 조직을 갖는 재료를 제조할 수 있다는 것이다. 일반적으로 재료의 조직이 미세해질수록 결정입계가 증가하므로 열전도도를 감소시키는 역할을 하게 된다. 따라서 MA법에 의해 Ag<sub>2</sub>Se 합금을 제조할 경우 매우 낮은 열전도도를 가지는 재료를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 이와 같은 점을 고려하여 MA 법으로 Ag<sub>2</sub>Se 합금을 제조하여 그 열전 특성을 조사하였다. 또한, 실용적인 관점에서 화학조성의 미량의 편차는 필연적인 것으로 생각할 수 있으므로 화학양론적인 조성에서 벗어나는 재료들에 대해서도 그 열전특성을 조사하였다.

#### 2. Experimental Procedure

Ag (순도99.9%, 45 $\mu$ m이하)와 Se (순도99.9%, 75 $\mu$ m이하) 분말을 Ag<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> (x+y=3, x=1.9~2.1)의 조성으로 40g 칭량하였다. 밀링 볼의 부피 비는 80%이고, 모든 분말은 고순도의 아르곤이 채워진 글로브 박스에서 다루었다. 200시간동안 25Hz 진동수의 진동볼밀공정으로 MA를 실시했다. 기계적으로 합금화 된 분말을 75 $\mu$ m 이하의 체로 걸러 펄스통전가압소결(PDS)을 하였다. 소결 온도, 압력, 시간은 각각 681K, 56MPa, 10분이었다.

Seebeck 계수는 원기둥 모양 시편의 양 끝에 10-30K의 온도구배를 주어 측정했다. 홀효과는 80K~350K 온도범위에서 van der Pauw 법으로 측정했다. 소결체의 밀도 (d)는 아르키메데스 법으로, 열용량 (C<sub>p</sub>)는 시차주사열분석기로, 열확산계수( $\kappa_d$ )는 레이저 플래시법으로 측정하였다. 열전도도( $\kappa$ )는 위의 세 값을 곱하여 계산하였다. ( $d \times C_p \times \kappa_d$ )

#### 3. Experimental Results and Discussion

소결 후 XRD 패턴을 관찰한 결과 Ag와 Se분말은 대부분 Ag<sub>2</sub>Se로 합금화 된 것을 알 수 있었다. 순Ag와 순Se에 대응하는 피크는 거의 나타나지 않았다. 따라서 MA법에 의해서도 Ag<sub>2</sub>Se 합성이 가능함을 알 수 있다.

Seebeck 계수 (S)의 변화를 보면 다음과 같다. 실온에서 표준조성의 시료와 Ag과잉인 시료들은 거의 비슷한 값을 나타내며 -100 $\mu$ V/K 부근이었다. 반면에 Se 과잉인 시료들은 이들보다 현저하게 증가하여 최대값은 -150 $\mu$ V/K이었다. 전체의 시료에서 S값은 음을 나타내며 이는 이 합금이 n형 반도체로 알려져 있는 것과 일치한다. 시험온도가 380-420K 이상이 되면 S값의

현저한 감소가 보이는데, 이는 이 재료가 이들 온도 부근에서 상변태하여 슈퍼이온전도특성을 가지기 때문에 캐리어 농도가 급격하게 증가하기 때문이다. power factor의 변화 양상은 S의 변화양상과 거의 동일하다. Ag 과잉인 시료들과 Se 과잉인 시료들의 power factor가 표준조성의 값보다 높은데, Se 과잉인 시료들이 가장 높으며 이는 S값의 증가에 기인한다.

표준조성인 합금의 열전도도는 약  $0.66\text{W/K}\cdot\text{m}$ 이며, 이는 기보고<sup>1)</sup> 된  $0.96\sim 1.25\text{W/K}\cdot\text{m}$ 의 53~70%로써 기대했던 대로 MA에 의해 열전도도가 현저히 낮아졌음을 알 수 있다. 열전도도의 변화도 S값의 경우와 같이 Ag와 Se이 과잉인 시료들의 값이 표준조성의 값보다 더 높다. 그러나 그 증가하는 비율은 power factor의 경우에 비해서 낮으며, 그 결과 Z값은 증가한다. 최대 Z값은  $\text{Ag}_{1.975}\text{Se}_{1.025}$  합금의  $2.1\times 10^{-3}/\text{K}$ 이었으며, 이는 표준시료의  $0.3\times 10^{-3}/\text{K}$ 의 약 7배에 해당한다. Ag 과잉인 시료들에서는  $\text{Ag}_{2.025}\text{Se}_{0.975}$  합금에서 가장 높은  $0.9\times 10^{-3}/\text{K}$  부근의 값을 나타내었다. 즉 Ag와 Se의 어느 경우든 과잉인 합금들의 Z값이 표준조성을 가지는 합금보다 증가함을 알 수 있다.

과잉 Ag와 과잉 Se의 전도특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 홀효과를 측정하였다. 먼저 전기전도도의 온도에 따른 변화를 보면, 표준시료와 Se 과잉인 시료들은 전체의 측정 온도범위에서 진성과 외인성이 혼합된 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 여기서 Ag 과잉인 시료들은 저온구역에서 거의 전기전도도가 변하지 않음을 알 수 있는데, 이는 전형적인 불순물 산란에 의한 특성과 일치하여 다음과 같이 해석할 수 있다. 과잉의 Ag는 Ag 원자 또는 cluster로써 존재하므로, 이들 Ag의 원자 또는 cluster가 이 경우 불순물이 되며 이들이 이온화가 되었다고 생각할 수 있다. 이것은 전자를 제공하였다고 볼 수 있다. 이 합금에서 과잉의 Ag가 전자를 제공하는 것은 밴드계산<sup>6)</sup>과 거대자기저항효과<sup>5)</sup> 등에 관한 보고들과 일치한다. 진성영역에서의 기술기로부터 계산된 밴드갭 에너지는 약  $0.228\text{eV}$ 이고 이는 기보고<sup>1)</sup> 된 값보다 약간 높다. 이상에서 Ag 과잉 합금에서 Z값이 증가하는 것은 캐리어 농도증가에 의한 전기전도도의 증가 때문이라는 것을 알 수 있다. 한편 과잉 Se 합금들은 높은 전도도에도 불구하고 캐리어 농도가 표준시료와 거의 변화가 없었다. 과잉 Se 합금이 높은 전도도를 가지는 이유는 홀 이동도로 설명이 가능하다. 과잉 Se 합금의 이동도는  $\text{Ag}_2\text{Se}$  보다 훨씬 높은 반면에, 과잉 Ag 합금의 이동도는  $\text{Ag}_2\text{Se}$  보다 훨씬 낮다. 과잉 Ag 합금의 낮은 홀 이동도는 이온화 된 불순물에 의한 산란과 작은 유효질량 때문으로 생각된다. 그리고 과잉 Se 합금의 높은 이동도는 이온화 된 불순물에 의한 산란과 작은 유효질량 때문으로 생각되며, 과잉 Se 합금이 높은 이동도를 나타내는 원인으로서는 캐리어 농도가 낮기 때문으로 생각된다.

결론적으로 과잉 Ag와 과잉 Se는 Z값을 증가시키나, 그 기구는 다르다. 과잉 Ag는 캐리어 농도 증가에 기인한 전기전도도의 증가, 과잉 Se는 이동도 증가에 기인한 전기전도도의 증가가 그 주된 원인이다.

#### 4. Conclusions

$\text{Ag}_2\text{Se}$  합금을 MA법에 의해 제조할 수 있음을 확인하였다. 그리고 이 합금의 열전도도는 약  $0.66\text{W/K}\cdot\text{m}$ 로써 예상대로 기존 합금보다 낮은 값을 나타내었다. MA법에 의해 제조된  $\text{Ag}_2\text{Se}$  합금의 Z값은 매우 낮았으나, 과잉 Ag와 Se에 의해 이를 현저하게 증가시킬 수가 있었다. Ag는 캐리어 농도의 증가로써, Se는 이동도의 증가로써 각각 Z값을 현저하게 개선하였다. 본 연구에서 최대 Z값은 과잉 Se 합금에서 얻어진  $2.1\times 10^{-3}/\text{K}$ 이었다.

#### 참고 문헌

1. M. Fert, J. Nagao, J. Appl. Phys., 88 (2000), pp813
2. Yong Cui, Gang Chen, Jin Ren, Mingwang Shao, Yi Xie, and Yitai Qian, J. Solid State Chem., 172 (2003), pp17
3. A.M.D. Becdelievre, J. Amosse, M. J. Barbier, Mater. Res Bull., 5 (1970), pp367
4. V. Damodara Das and D. Karunakaran, J. Appl. Phys., 67 (1990), pp878
5. Z. Ogorelec, A. Hamzic and M. Basletic, Europhys. Lett., 46 (1999), pp56
6. A. A. Avrikosov, Phys. Rev. B. 63 (1998), 2788