

Thermal Property of 2D-Disordered Tungsten Chalcogenides

Jong Young Kim[†], Kyoungju Jang, Jae-Hwan Pee, Kwang-Yeon Cho*, Soon Mok Choi**,
Won-Sun Seo**, and Kyung Ja Kim

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

*Future Convergence Ceramic Division, Korea Institute of Ceramic Engineerin & Technooogy, Seoul 153-801, Korea

**Green Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineerin & Technooogy, Seoul 153-801, Korea

(Received November 2, 2009; Revised December 18, 2009; Accepted December 21, 2009)

2차원적으로 무질서화된 텅스텐 칼코겐화물의 열적특성에 관한 연구

김종영[†] · 장경주 · 피재환 · 조광연* · 최순목** · 서원선** · 김경자

한국세라믹기술원 이천분원

*한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

**한국세라믹기술원 그린세라믹본부

(2009년 11월 2일 접수 ; 2009년 12월 18일 수정 ; 2009년 12월 21일 승인)

ABSTRACT

Thermal properties of layered metal chalcogenides such as WT_2 ($T=S, Se$) with two-dimensionally disordered structure were evaluated. Thermal conductivity shows a marked decrease after exfoliation and subsequent restacking because of random stacking of two-dimensional crystalline sheet, which circumvents thermal conduction pathways along longitudinal direction in anisotropic materials.

Key words : Metal chalcogenide, Thermoelectric, Thermal conductivity, Exfoliation

1. 서 론

열전소자는 발전소, 자동차, 컴퓨터, 그리고 생체에서 발생하는 폐열을 제벡현상(Seebeck effect)을 이용하여 전기에너지로 변환하거나 펠티에 현상 (Peltier effect)을 이용한 냉각이 가능한 소자이다.^{1,2)} 열전재료는 중금속을 구성원으로 하거나 미세구조를 조절함으로써 열전도도를 감소시키도록 설계되어 왔다. 몇 개의 높은 ZT 값을 ($ZT=S^2 \cdot \rho \cdot T \cdot \kappa^{-1}$; Z: figure of merit, S: Seebeck coefficient, ρ : electrical conductivity, κ : thermal conductivity) 갖는 재료가 filled Skutterudite,³⁾ half-Heusler alloy,⁴⁾ clathrate,⁵⁾와 superlattice,^{6,7)}에서 발견되었다.

이러한 열전재료의 물성을 향상시키기 위하여 페르미 준위 근처의 복잡한 밴드구조 또는 저차원의 나노구조로 인한 제벡계수의 증가나 열전도도의 감소를 통하여 열전 효과를 향상시키려는 연구도 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹³⁾ 초격자구조를 갖는 양자점 재료가 $ZT>2$ 의 성능을 보임

을 보고한 바 있고,¹⁶⁾ 실리콘이 나노선 구조를 가질 때 감소된 열전도도를 보이면서 우수한 열전특성을 보인 바 있다.¹⁷⁾ 이러한 결과들은 우수한 열전특성을 갖는 물질이 합성될 수 있다는 명백한 증거이지만, 주로 박막이나 나노구조에서의 결과 이므로 벌크재료를 필요로 하는 고용량 발전소재로는 응용에 제한을 가질 수 밖에 없다. 최근에는, Chiritescu 등이 결정성을 가지는 비다공성의 WSe_2 박막이 다공성 단열물질에 필적하는 매우 낮은 열전도도 값을 보임을 보고하여 열전재료의 열전도도 제어에 대한 새로운 전략을 제시한 바 있다.¹⁸⁾ 즉, 층상물질의 층간구조(interlayer structure)를 무질서화함으로써 열전달경로를 방해함으로써 열전도도를 감소시키는 전략이다. 이러한 turbostratic 구조에서의 열전도도가 비정질상태때보다 낮은 값을 보임을 보고한 바 있다. 그러나, 문헌에서는 축방향(cross-plane direction)의 값이 보고되었으며 평면방향(in-plane direction)의 전도도와는 큰 이방성을 보일 것으로 예측된다.

본 연구에서는 벌크상 칼코겐화합물의 열전도도를 결정상 입자의 미세구조를 제어함으로써 감소시키고자 하였다. 화학적 방법을 통한 박리화를 이용하여 층상입자의

[†]Corresponding author : Jong Young Kim

E-mail : jykim@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1423 Fax : +82-31-645-1486

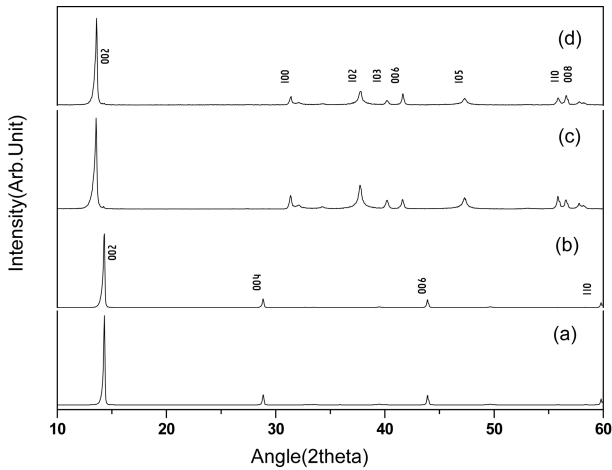


Fig. 1. Powder XRD patterns of WT₂ (T=S,Se) for the restacked samples and pristine. (a) pristine WS₂, (b) restacked WS₂, (c) pristine WSe₂, and (d) restacked WSe₂.

결정성을 유지하면서도 a-b평면상으로 무질서화된 미세구조를 유도하였으며 합성된 물질의 열전도도, 제벡계수 및 전기전도도를 평가하였다.

2. 실험방법

WT₂ (T=S,Se, Alfa Aesar, 99.9%) 전구물질을 추가정제 없이 사용하였다. 박리화된 WT₂는 리튬 intercalation와 연속되는 박리화반응(exfoliation reaction)을 이용하여 얻었다.¹⁹⁻²¹ 전구물질을 3 mole excess의 n-BuLi(in hexane)과 반응시키고 3일간 교반하였다. 리튬화된 분말을 hexane으로 washing한 후, H₂O과 3일간 교반하여 박리화시켰다. 박리화 후 얻어진 서스펜션을 증류수로 washing한 후, 원심분리하여 restacking 된 분말을 얻었다. 분말 XRD patterns은 Rigaku RINT-2000 diffractometer(CuK α radiation source)를 이용하여 얻었으며 X-ray tube 전압과 전류는 각각 40 kV와 200 mA였다.(Fig. 1)

전도도 측정을 위한 시편은 restacking 된 다결정상의 분말을 1 GPa의 압력을 가하여 press하여 얻었다. 압력의존성을 배제하기 위하여 동일압력이 시편마다 주어졌다. 전기전도도는 상온에서 300°C까지 바 형태의 시편(2x2x15 mm)을 4단자법을 이용하여 측정하였다. 제벡계수(Seebeck coefficient)는 온도편차에 따른 thermoelectromotive force를 측정하여 구하였으며 Ozawa Science사의 Thermoelectric Property Measurement System, model RZ2001i를 사용하였다. 열전도도는 laser flash법을 사용하여 열확산계수(thermal diffusivity)로부터 구하였다.(Netzsch instrument inc., Burlington, Massachusetts, USA) 비열(Specific heat capacity)은 Differential Scanning Calorimetry(DSC-60, SHIMADZU)를

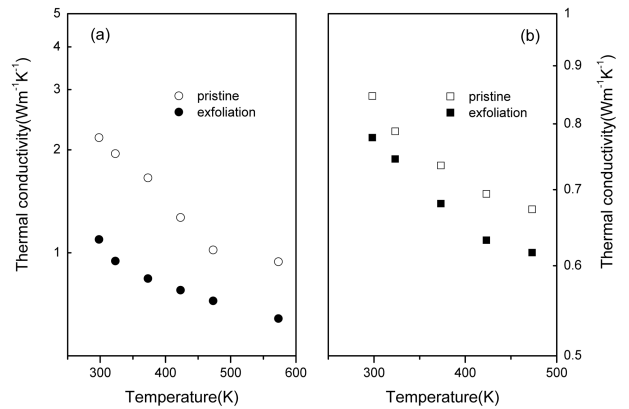


Fig. 2. Thermal conductivities of (a) WS₂ (b) WSe₂. Solid marks represent exfoliated and restacked compounds, and open marks indicate the pristine compounds.

이용하여 측정하였다. 열전도도는 $\kappa = \alpha \rho c_p$ (α : 열확산계수, ρ : 밀도, c_p : 비열)식을 이용하여 계산하였으며 300 K에서 WSe₂의 비열은 각각 1.95 Jcm⁻³K⁻¹로 주어졌으며²² 측정으로 얻어진 WS₂의 비열은 2.72 Jcm⁻³K⁻¹였다.

3. 결과 및 고찰

WT₂ (T=S,Se) 구조에서 W의 hexagonal plane이 2개의 S/Se층과 강한 covalent-ionic 결합으로 결합되어 있고 각 2차원 WT₂층은 인접한 층과 약한 van der Waals force로 결합되어 있다.^{23,24} 이들 물질은 몇 개의 특징을 가지고 있는데, doping density를 조절하기 용이하고 격자 부정합에 의한 turbostratic disorder를 보이며 자유로운 층의 slide 이동에 의한 strain relief 등이다. Turbostratic disorder 나 free slide over는 열적특성의 제어에 유용한 성질이 될 수 있다.¹⁸ 자유로운 carrier 조절은 높은 제벡계수를 보이지만 낮은 전기전도도를 갖는 칼코겐화물의 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

Restacking 된 WT₂ (T=S,Se) 화합물들의 중요 파라미터들을 Figs. 2~4에 전구물질과 도시하였다. Fig. 2에는 박리화된 칼코겐화물과 restacking 된 칼코겐화물의 열전도도를 비교하여 도시하였다. Restacking 된 시편의 열전도도는 25~300°C의 범위에서 전구물질에 비하여 상당히 감소된 열확산계수 및 열전도도를 보여준다. 이것은 restacking 된 화합물이 층내부의 결정구조는 유지하고 있으나 층간의 구조는 무질서하게 배열된 영향으로 보여진다. 이러한 열전도도의 감소는 문헌에 보고된 WSe₂만의 특성이 아니라, 2차원적으로 무질서화된 층상 결정의 일반적 현상임으로 생각된다.¹⁸⁾

Chiritescu 등은 층상물질인 WSe₂ 박막의 열전도가 0.05 Wm⁻¹K⁻¹까지 감소하며 2차원적인 무질서화에 따른 것으로 보고하였다. 열전도도의 감소는 비등방적 물질의

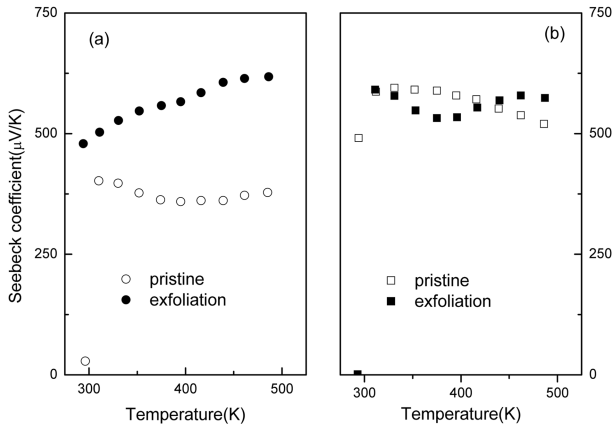


Fig. 3. Seebeck coefficients for (a) WS_2 , (b) WSe_2 . Solid marks represent exfoliated and restacked compounds, and open marks indicate the pristine.

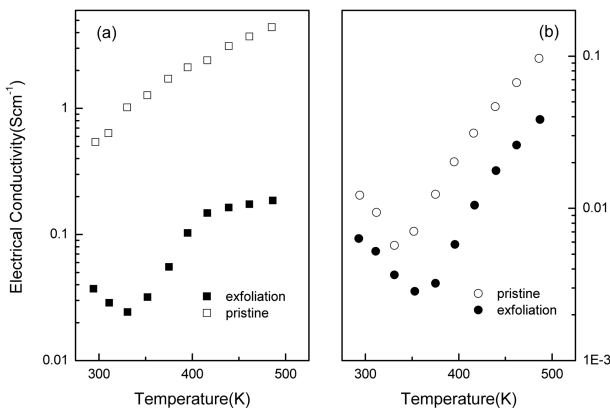


Fig. 4. Electrical conductivities for (a) WS_2 , (b) WSe_2 . Solid marks represent exfoliated and restacked compounds, and open marks indicate the pristine.

층간구조가 무질서화되고 열전달 경로가 약화됨에 따른 것으로 생각되었다. 이러한 매우 낮은 열전도도는 ab-평면상의 구조를 유지하고 층간구조를 무질서화할 때 나타났으며 오히려 온전한 비정질상으로 바뀌었을 때는 열전도도가 증가함을 보여주었다. Fig. 2의 데이터는 잘 결정화된 금속-황/금속-셀레늄 층이 turbostratic하게 적층되었을 때 효과적인 열전달 경로를 방해한다는 결과와 잘 일치한다. 적층된 층은 층상의 평면에 수직인 방향으로 random하게 배열되어 있다. 그러나, WSe_2 film과 같은 매우 낮은 열전도도는 보이지 않았으며 이는 시편의 다결정적인 특성때문으로 보여진다. 문헌에 보고된 열전도도는 박막의 cross-plane 방향 전도도이며 금속-칼코겐화 층의 turbostratic disorder에 매우 민감한 것으로 보인다. 그러나, 다결정상의 시편에서는 시편제조사 preferred orientation의 효과가 작용함을 고려해도 재료특성상, cross-plane과 in-plane 인자가 섞일 수 밖에 없다. 이 결과는 우수한 열전 특성을 위해서는 out-of plane 뿐만 아니라 in-plane 방향

의 열전도도 또한 in-plane lattice distortion 등의 방법을 통하여 감소시켜야 함을 보여준다.

Fig. 3은 온도에 따른 제벡계수(Seebeck coefficient)를 비교하였다. WS_2 와 WSe_2 는 양의 값을 보이며 p-type 전도 특성이 박리화(exfoliation)와 restacking 후 유지되고 있음을 보여준다. WS_2 의 박리화(exfoliation)와 restacking 전후의 제벡계수(Seebeck coefficient) 변화는 carrier 농도의 변화때문인 것으로 보여진다. 증가된 carrier 농도(Seebeck coefficient)에 동반하는 WS_2 감소된 전기전도도와 일치한다 (Fig. 4). WSe_2 또한 WS_2 와 같이 p-type semiconductor의 경향을 보인다.

결론적으로, WT_2 ($T=S,Se$) 화합물들의 박리화 및 restacking을 통하여 turbostratic하게 무질서화된 구조를 유도함으로써 층간의 열전달 경로를 방해하고 열전도도를 감소시키는 결과를 얻었다. 리튬화 반응시 전자전달(electron transfer)로 인하여 carrier 농도의 변화를 보이기는 하였으나 박리화 및 restacking 과정후에도 높은 제벡계수를 유지하는 경향을 보였다. 본 연구의 화합물은 낮은 전기전도도를 보이거나 carrier doping 등을 통하여 전기전도도를 향상시킬 경우, 열전재료로 유망할 것으로 기대된다.

4. 결 론

Turbostratic하게 무질서화된 WT_2 ($T=S,Se$) 화합물을 합성하고 열전도도, 전기전도도, 제벡계수(Seebeck coefficient)를 측정하였다. 열전도도는 박리화(exfoliation) 및 restacking에 의한 in-plane상의 무질서화된 구조로 인하여 감소되었다. 제벡계수(Seebeck coefficient)는 상당히 높은 값을 유지하였으나 전기전도도는 박리화(exfoliation) 및 restacking 후 감소하여 낮은 열전 power factor값을 보였다. 그러나, 이러한 turbostratic 구조를 유도하고 적절한 carrier doping을 이용하여 전기전도도를 향상시키면 금속-칼코겐화물에서 우수한 열전재료를 합성할 수 있을것으로 기대된다.

Acknowledgment

본 연구는 지경부 소재원천사업 및 에너지자원기술개발사업의 일환으로수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T.M. Tritt, "Thermoelectric Materials: Holey and Unholey Semiconductors," *Science*, **283** 804-05 (1999).
2. F.J. DiSalvo, "Thermoelectric Cooling and Power Generation," *Science*, **285** 703-06 (1999).
3. B.C. Sales, D. Mandrus, and R.K. Williams, "Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials," *Science*, **272** 1325-28 (1996).

4. S.J. Poon, "Electronic and Thermoelectric Properties of Half-heusler Alloys," *Semicond. Semimet.*, **70** 37-75 (2001).
5. G.S. Nolas, J.L. Cohen, G.A. Slack, and S.B. Schujman, "Semiconducting Ge Clathrates: Promising Candidate for Thermoelectric Applications," *Appl. Phys. Lett.*, **73** 178-80 (1998).
6. R. Venkatasubramanian, E. Sivola, T. Colpitts, and O'Quinn, "Thin Film Thermoelectric Devices with High Room Temperature Figures of Merit," *Nature*, **413** 597-602 (2001).
7. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, and B.E. LaForge, "Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices," *Science*, **297** 2229-32 (2002).
8. L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, "The Effect of Quantum Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit," *Phys. Rev. B*, **47** 12727-31 (1993); L.D. Hick and M.S. Dresselhaus, "Thermoelectric Figure of merit of One-dimensional Conductor," *Phys. Rev. B*, **47** 16631-34 (1993); L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, and M.S. Dresselhaus, "Experimental Study of the Effect of Quantum Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit," *Phys. Rev. B*, **53** R10493-96 (1996).
9. J. P. Heremans, C.M. Thrush, D. T. Morelli, and M. Wu, "Thermoelectric Power of Bismuth nanocomposites," *Phys. Rev. Lett.*, **88** 216801-04 (2002).
10. K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T.Hogan, E.K. Polychroniadis, and M.G. Kanatzidis, "Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit," *Science*, **303** 818-21 (2004).
11. G.J. Snyder and E.S. Toberer, "Complex Thermoelectric Materials," *Nature Mater.*, **7** 105-14 (2008).
12. 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, "High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys," *Science*, **320** 634-38 (2008).
13. B.C. Sales, D. Mandrus, and R.K. Williams, "Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials," *Science*, **272** 1325-28 (1996).
14. J. Androulakis, K. F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, A. Downey, T. Hogan, and M. G. Kanatzidis, "Nanostructuring and High Thermoelectric Efficiency in p-Type $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$," *Adv. Mater.*, **18** 1170-73 (2006).
15. P.F.P. Poudeu, J. D'Angelo, A.D. Downey, J.L. Short, T.P. Hogan, and M.G. Kanatzidis, "High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** 3835-39 (2006).
16. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, and B. E. LaForge, "Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices," *Science*, **297** 2229-32 (2002).
17. A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, "Enhanced Thermoelectric Performace of Rough silicon Wires," *Nature*, **451** 163-68 (2008).
18. C. Chiritescu, D.G. Cahill, N. Nguyen, D. Johnson, A. Bodapati, P. Koblinski, and P. Zschack, "Ultralow Thermal Conductivity in Disordered, Layered WSe_2 Crystals," *Science*, **315** 351-53 (2007).
19. H. Tsai, J. Heising, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, and M.G. Kanatzidis, "Exfoliated-restacked Phase of WS_2 ," *J. Amer. Chem. Soc.*, **9** 879-82 (1997); K. E. Dungey, M. D. Curtis, and J. E. Penner-Hahn, "Structural Characterization of Thermal Stability of MoS_2 Intercalation Compounds," *Chem. Mater.*, **10** 2152-61 (1998); J. Heising and M. G. Kanatzidis, "Exfoliated and Restacked MoS_2 and WS_2 : Ionic or Neutral Species? Encapsulation and Ordering of Hard Electropositive Cations," *J. Amer. Chem. Soc.*, **121** 11720-32 (1999).
20. D.M.R. Divigalpitiya, R.F. Frindt, and S.R. Morrison, "Inclusion Systems of Organic Molecules in Restacked Single-layer Molybdenum Disulfide," *Science*, **246** 369-71 (1989).
21. E. Benevente, M.A. Santa Ana, F. Mendizabal, and G. Gonzalez, "Intercalation Chemistry of Molybdenum Disulfide," *Coordination Chem. Rev.*, **224** 87-109 (2002).
22. L.S. Volovik, V.V. Fesenko, A.S. Bolgar, S.V. Drozdova, L.A. Klochkov, and V.F. Primachenko, "Enthalpy and heat Capacity of Molybdenum Disulfide", *Powder Metall. Met. Ceram.*, **17** 697 (1978); A.V.Blinder, A.S.Bolgar, and Zh.A. Trofimova, "Thermodynamic Properties of Selenides of Transition Metals," *Powder Metall. Met. Ceram.*, **32** 234-37 (1993).
23. W.J. Schutte, J.L. De Boer, and F. Jellinek, "Crystal Structure of Tungsten Disulfide and Diselenide," *J. Solid State Chem.*, **70** 207-09 (1987).
24. J.A. Wilson and A.D. Yoffe, "The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties," *Adv. Phys.*, **18** 193-335 (1969).