

고에너지 볼 밀링이 Skutterudite계 CoSb_3 의 열전 및 전하 전송 특성에 미치는 영향

남우현^{1,2}, 맹은지³, 임영수^{4,a}, 이순일³, 서원선³, 이정용^{1,2,b}

¹ 기초과학연구원 나노물질 및 화학반응연구단

² 한국과학기술원 신소재공학과

³ 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

⁴ 부경대학교 신소재시스템공학과

Effect of High-Energy Ball Milling on Thermoelectric Transport Properties in CoSb_3 Skutterudite

Woo Hyun Nam^{1,2}, Eun-Ji Meang³, Young Soo Lim^{4,a}, Soonil Lee³, Won-Seon Seo³, and Jeong Yong Lee^{1,2,b}

¹ Center for Nanomaterials and Chemical Reactions, Institute for Basic Science (IBS), Daejeon 34141, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 34141, Korea

³ Energy and Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

⁴ Department of Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received November 19, 2015; Revised November 20, 2015; Accepted November 24, 2015)

Abstract: In this study, we investigate the effect of high-energy ball milling on thermoelectric transport properties in double-filled CoSb_3 skutterudite ($\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$). $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ powders are milled using high-energy ball milling for different periods of time (0, 5, 10, and 20 min), and the milled powders are consolidated into bulk samples by spark plasma sintering. Microstructure analysis shows that the high-energy ball milled bulk samples are composed of nano- and micro-grains. Because the filling fractions are reduced in the bulk samples due to the kinetic energy of the high-energy ball milling, the carrier concentration of the bulk samples decreases with the ball milling time. Furthermore, the mobility of the bulk samples also decreases with the ball milling time due to enhanced grain boundary scattering of electrons. Reduction of electrical conductivity by ball milling has a decisive effect on thermoelectric transport in the bulk samples, power factor decreases with the ball milling time.

Keywords: Skutterudite, High-energy ball milling, Thermoelectric properties, Charge transport

1. 서 론

열전변환 기술은 저탄소 녹색성장의 시대적 요구 및 기후 온난화 방지 협약 등 국제사회의 흐름에 부응할 수 있는 중요한 기술로 폐열을 재활용할 수 있는 유일한 에너지 변환기술이며, 무소음·소형·고신뢰성·탄소발생 저감 등의 특성을 보유한 친환경 에너지 기술이다. 이러한 특성을 가지는 열전재료의 성능은 온도 차에 따른 기전력 (제벡 계수), 전기전도도, 열전도도에 의해 결정되고, 열전 성능지수 (figure of merit, ZT)는 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$

a. Corresponding author; yslim@pknu.ac.kr,

b. Corresponding author; j.y.lee@kaist.ac.kr

로 표현된다. 여기서 S 는 제벡 계수 (V/K), σ 는 전기전도도 (S/cm), κ 는 열전도도 (W/mK), 그리고 T 는 절대온도 (K)를 나타낸다. 일반적으로 제벡 계수와 전기전도도가 크고, 열전도도가 낮을수록 열전재료의 성능 지수가 높아져 열전현상에 의한 에너지 변환 효율이 향상된다. 하지만 열전재료는 전기전도도가 증가하면 열전도도가 함께 증가하고 제벡 계수는 감소하는 trade-off 관계를 가지고 있어 열전 성능지수의 개선에 어려움이 있었다. 따라서 열전재료의 성능지수를 향상하기 위해서는 전기전도도와 제벡 계수, 열전도도를 동시에 복합적으로 제어하는 기술이 필수적이다. 이러한 관점에서 skutterudite계 CoSb_3 는 비정질의 비규칙적인 구조로 인한 낮은 열전도도와 결정질의 규칙적인 구조로 인한 높은 전기전도도가 하나의 소재에서 구현할 수 있어 높은 열전 성능을 기대할 수 있는 PGEC (phonon glass and electron crystal) 개념이 적용 가능한 재료로서 우수한 열전 특성이 기대되는 물질로 주목받고 있다 [1].

Skutterudite계 CoSb_3 는 단위 격자 내에 8개의 CoSb_3 구조를 가지며, 총 32개의 원자와 두 개의 공극 (void)을 포함하고 있다. 두 개의 공극은 이종의 충전 원자 (filler atom)로 채워질 수 있으며, 충전 원자는 공극 내에서 다른 원자들과는 독립적으로 진동하여 래틀링 효과 (rattling effect)에 의한 포논 산란을 통해 열전도도를 감소시킬 수 있다 [2,3]. 현재 CoSb_3 에서의 래틀링 효과를 극대화하기 위해 적절한 충전 분율 (filling fraction)을 찾는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 단일 원자가 충전된 경우보다 다중 원자가 충전된 경우가 각기 다른 고유 주파수로 인해 더 넓은 파장에 걸쳐 포논을 산란시킬 수 있어 열전도도 감소에 더 효과적인 것으로 보고하고 있다 [4]. 한편, skutterudite계 CoSb_3 의 열전도도를 저감시키기 위해 나노 구조체를 도입하는 기술 개발 또한 활발히 이뤄지고 있다. 그 중, 대표적인 탑다운 (top-down) 공정인 고에너지 볼 밀링은 기계적인 에너지를 가해 분말의 크기를 감소할 수 있는 매우 효과적인 공정으로, 고에너지 볼 밀링을 이용하여 skutterudite계 열전재료 분말의 크기를 수 nm 수준으로 분쇄하여 나노 구조를 도입하는 기술이 보고되었다 [5,6].

본 연구에서는 고에너지 볼 밀링 공정이 skutterudite계 CoSb_3 의 열전 및 전하 전송 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 볼 밀링 시간을 5, 10, 20분으로 조절하여 실험을 진행하였다. $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 계에 In과 Yb가 충전 원소로 첨가된 $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 분말을 합성하여

실험에 사용하였으며, 합성된 분말은 고에너지 볼 밀링 공정을 거친 후 방전 플라즈마 소결하여 최종적으로 소결체를 제작하였다. 볼 밀링 시간이 증가할수록 소결체의 결정립 크기가 줄어드는 것을 주사전자현미경으로 분석하여 고에너지 볼 밀링이 결정립 크기를 줄이는 데에는 효과적인 공정인 것을 확인하였다. 하지만 고에너지 볼 밀링은 CoSb_3 구조의 변형을 수반하여 공극 내에 존재하던 충전 원자의 충전량에 영향을 미치기 때문에 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 캐리어 농도와 이동도가 감소하였다. 따라서, 캐리어 농도와 이동도의 변화로 인해 볼 밀링 시간이 증가할수록 샘플의 전기전도도는 감소하고 제벡 계수는 증가하는 경향이 나타났고, 특히 볼 밀링 시간을 20분 이상 지속하면 전기전도도의 온도 의존성이 음에서 양으로 전환되어 볼 밀링 전과 비교하여 전하 전송 메커니즘이 변한 것을 알 수가 있다. 결과적으로 파워팩터는 볼 밀링 시간이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 실험 방법

In과 Yb가 충전된 skutterudite $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 의 출발 원료로는 In (High Purity Chemicals, 99.999%), Yb (Alfa Aesar, 99.9%), Co (Alfa Aesar, 99.95%), 그리고 Sb (High Purity Chemical, 99.999%)을 사용하였다. 모든 시료들은 산화 방지를 위해 Ar 분위기의 glove box 안에서 칭량을 진행하였고, 탄소가 코팅된 석영관에 넣어 약 10^{-3} Torr의 진공도를 유지하며 밀봉하였다. 밀봉된 석영관은 고주파 유도용해로를 이용하여 7 kw/40 kHz의 전력과 주파수로 약 90분 동안 유도 용해하였고, 수축 및 기공을 최소화시키기 위해 용해 후 공랭하였다. 합성된 잉곳 (ingot)은 상 안정화를 위해 진공 상태인 석영관에서 973 K의 온도로 120 시간 동안 열처리를 진행하였고, Ar 분위기의 glove box에서 분쇄하여 325 mesh ($< 45\mu\text{m}$)로 체가름 하였다.

이와 같은 방법으로 제조된 분말은 고에너지 볼 밀링 장비 (SPEX SamplePrep, 8000M Mixer/Mill)를 이용하여 밀링하였고, 볼 밀링 시간이 열전 및 전하 전송 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 볼 밀링 시간을 5, 10, 20분으로 조절하여 실험을 진행하였다. 볼 밀링된 분말은 방전 플라즈마 소결 장비를 이용하여 소결하였다. 진공 분위기에서 963 K의 온도로 10분간 48 MPa의 압력을 주어 소결을 진행하였으며, 소결체는 열전 및 전하 전송 특성 분석을 위해 다이아몬드 절단기를 사용하여

가공하고 연마하였다. 비교를 위해 고에너지 볼 밀링 공정을 거치지 않은 분말을 소결한 샘플을 SM 0, 고에너지 볼 밀링 공정을 5, 10, 20분씩 거친 후 소결한 샘플은 각각 SM 5, SM 10, SM 20으로 칭하였다.

볼 밀링 시간에 따른 결정립 크기의 변화를 분석하기 위해 주사전자현미경 (FEI, Verios 460L)을 이용하여 소결체의 파단면을 분석하였다. 소결체의 전하 전송 특성의 이해를 위해 캐리어 농도와 이동도는 홀 효과 측정 장비 (Toyo Corporation, ResiTest 8400)를 이용하여 0.57 T의 자기장을 인가하여 상온에서 측정하였다. 열전 특성의 이해를 위해 제벡 계수와 전기전도도는 열전특성 측정 장비 (Ulvac-Riko, ZEM-3)를 이용하여 300 K에서 823 K의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 고에너지 볼 밀링된 $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 분말을 소결한 소결체의 파단면을 나타낸 주사전자현미경 이미지이다. 볼 밀링을 하지 않은 분말을 소결한 SM 0 (그림 1(a))의 결정립 크기는 5 ~ 10 μm 정도이지만, SM 5 (그림 1(b))에서는 볼 밀링의 효과로 인해 수백 nm의 크기를 가지는 결정립들이 주사전자현미경 이미지를 통해 발견이 되었다. 하지만 볼 밀링 시간이 충분하지 않았기 때문에 SM 0에서 나타났던 약 5 μm 정도의 크기를 가지는 결정립도 SM 5에서 여전히 존재하는 것으로 나타났다. 볼 밀링이 10분 이상 진행된 SM 10 (그림 1(c))과 SM 20 (그림 1(d))에서는 더 이상 SM 0에서 관찰되던 수준의 크기를 가지는 결정립은 보이지 않게 되고, 수백 nm의 크기를 가지는 결정립의 수가 증가하게 된다. 또한 볼 밀링 시간이 증가할수록 결정립의 형상 역시 균일한 형태를 보이게 됨을 알 수 있다.

그림 2는 소결체의 상온에서의 캐리어 농도와 이동도를 볼 밀링 시간에 대해 나타낸 것이다. 볼 밀링 시간이 상대적으로 제일 짧은 SM 5와 같은 경우는 다른 샘플들에 비해 구조적 변화가 제일 작기 때문에 SM 0와 비교하였을 때 크게 감소되지 않은 캐리어 농도와 이동도를 나타내지만, 볼 밀링 시간이 증가할수록 캐리어 농도와 이동도의 감소폭은 더욱 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있다. 볼 밀링 시간이 증가할수록 캐리어 농도가 감소하는 것은 볼 밀링으로 인해 가해지는 기계적 에너지가 CoSb_3 구조의 변형을 수반하여 공극 내에 존재하던 In 및 Yb 충전 원자의 충전량을 감소시키기 때문으로 해석할 수 있다. 볼 밀링 시간이 증가함에 따라

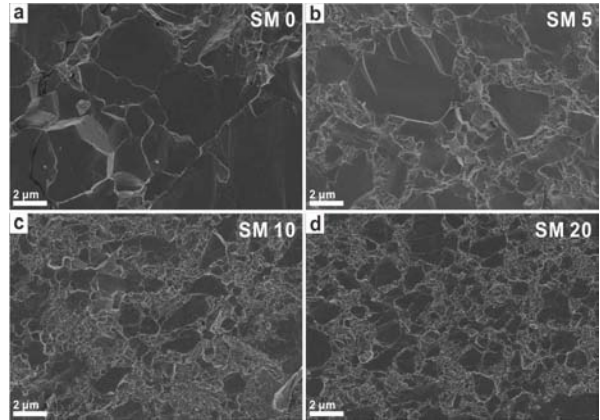


Fig. 1. SEM (scanning electron microscopy) micrographs of fracture surfaces of high-energy ball milled $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bulk samples; (a) Milled for 0 min (SM 0, reference sample), (b) 5 min (SM 5), (c) 10 min (SM 10), and (d) 20 min (SM 20).

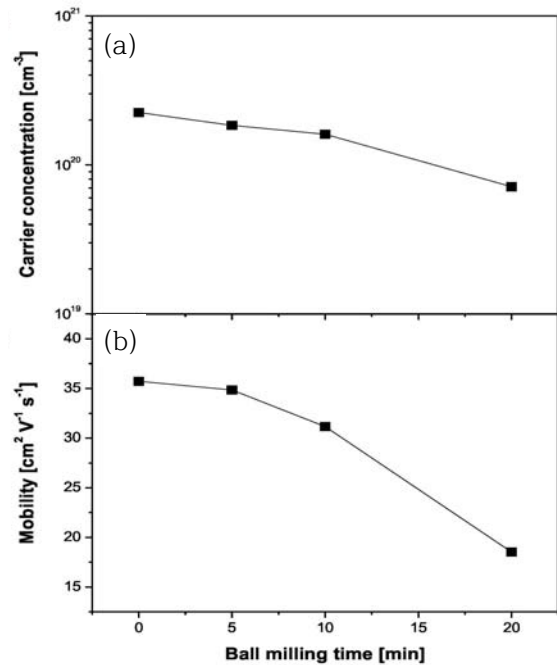


Fig. 2. (a) Carrier concentrations and (b) mobilities of high-energy ball milled $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bulk samples as a function of ball milling time at room-temperature.

이동도 역시 감소하는데, 이는 그림 1에서 보였듯이 볼 밀링 시간이 증가할수록 결정립의 크기가 감소하여 결정립계 영역이 증가하면서 전자의 결정립계 산란의 영향이 증대되었기 때문이다.

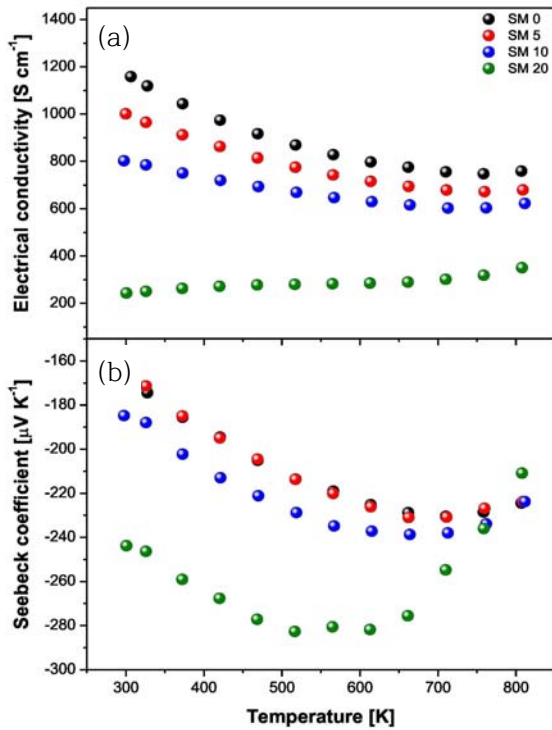


Fig. 3. Temperature dependent (a) electrical conductivities and (b) Seebeck coefficients of high-energy ball milled $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bulk samples.

그림 3은 소결체의 온도에 따른 전기전도도와 제벡 계수의 변화를 나타낸다. 볼 밀링 시간이 증가할수록 캐리어 농도와 이동도가 감소하기 때문에 전기전도도 역시 감소하는 경향을 나타낸다(그림 3(a)). SM 0, SM 5, SM 10의 전기전도도는 온도에 따라서 감소하는 경향을 보이지만, SM 20은 전기전도도가 온도에 따라서 증가하는 경향을 보이기 때문에 나머지 세 샘플과 비교해봤을 때 전자의 전송 메커니즘이 변화하였음을 알 수 있다. 이를 통해 고에너지 볼 밀링이 20분 이상 지속되면 구조적 변화가 심해지기 때문에 볼 밀링하기 전에 원판이 가지고 있던 전기적 특성을 유지하지 못한다는 것을 알 수 있다. 그림 3(b)는 온도에 따른 제벡 계수의 변화를 나타내는데, 전 측정 온도 영역에서 제벡 계수가 음의 값을 나타내기 때문에 합성된 소결체는 주 캐리어가 전자인 n형 반도체의 특성을 띄는 것을 알 수 있다. 한편, 제벡 계수는 Pisarenko 관계에 의해 캐리어 농도에 반비례하는데, 이를 식 (1)에 나타내었다.

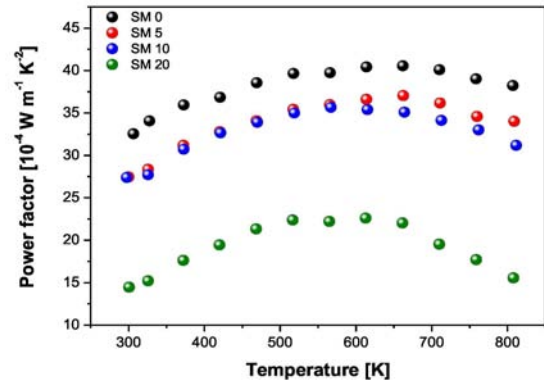


Fig. 4. Temperature dependent power factors of high-energy ball milled $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bulk samples.

$$S = \frac{8 \pi^2 k_B T}{3 q h^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3 n} \right)^{2/3} \quad (1)$$

여기서 k_B 는 볼츠만 상수, q 는 전하량, h 는 플랑크 상수, m_d^* 는 상태 밀도 유효 질량, 그리고 n 은 캐리어 농도를 나타낸다. 볼 밀링 시간이 증가할수록 캐리어 농도는 감소하기 때문에 제벡 계수의 절대값은 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 증가하게 된다. SM 0과 같은 경우에는 고온으로 갈수록 제벡 계수의 절대값이 증가하다가 최대 절대값을 보이는 710 K에서 진성 천이 변곡점이 나타나 제벡 계수의 절대값이 감소하는 현상이 보인다. SM 5와 SM 10에서는 660 K에서 제벡 계수의 최대 절대값을 보이는 진성 천이 변곡점이 나타나는데, SM 0에 비해 진성 천이 변곡점이 저온으로 이동한 것은 볼 밀링 효과로 인해 총진량이 감소하여 캐리어 농도가 감소하였음을 나타낸다. SM 20과 같은 경우에는 진성 천이 변곡점이 500 K ~ 600 K 사이에서 관측되는데, 이는 SM 20에서 캐리어 농도의 감소가 뚜렷하게 관찰되는 홀 효과 측정 결과와 일치한다.

그림 4는 지금까지의 결과를 정리하여 제벡 계수의 제곱과 전기전도도의 곱으로 정의되는 파워팩터의 온도 의존성을 나타내었다. SM 5는 온도에 따른 제벡 계수의 변화가 SM 0과 크기 차이 나는 않지만 전기전도도의 감소로 인해 SM 0보다 낮은 파워팩터를 나타낸다. SM 10과 SM 20은 볼 밀링으로 인한 총진원자의 총진량 감소로 인한 캐리어 농도가 감소하여 제벡 계수는 증가하였으나, 전기전도도 감소에 의한 영향이 더 크게 작용하여 파워팩터가 감소하였다.

4. 결론

본 연구에서는 고에너지 불 밀링의 시간을 조절하여 실험을 진행함으로써, 불 밀링 시간이 $\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 의 열전 및 전하 전송 특성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 고에너지 불 밀링은 결정립계를 수백 nm의 크기까지 줄이는데 효과적인 공정이었으나, 구조적 변화로 인해 충전 원소의 충전량이 감소하게 되어 소결체의 캐리어 농도가 감소하는 현상이 발생하였다. 또한 불 밀링으로 인한 결정립계 영역의 증가로 전자의 결정립계 산란이 증대되어 이동도도 감소하였다. 특히, 불 밀링 시간이 20분 이상 지속되면 불 밀링 전에 원판이 가지고 있던 전하 전송 메커니즘과 다른 양상을 보이며 전기적 특성이 확연히 나빠지는 것을 확인하였다. 결과적으로 파워팩터는 불 밀링 시간이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 중견연구자지원사업(2015R1A2A2A01005929)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] G. A. Slack, *New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling* (CRC Press, Boca Raton, 1995) p. 407. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1201/9781420049718.ch34>]
- [2] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7837 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja111199y>]
- [3] H. Li, X. F. Tang, Q. J. Zhang, and C. Uher, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 102114 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3099804>]
- [4] J. Yang, W. Zhang, S. Q. Bai, Z. Mei, and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 192111 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2737422>]
- [5] B. L. Yu, X. F. Tang, Q. J. Zhang, T. X. Liu, P. F. Luo, and J. Wang, *22nd International Conference on Thermoelectrics* (International Conference on Thermoelectrics, 2003) p. 101.
- [6] L. Zhang, A. Grytsiv, M. Kerber, P. Rogl, E. Bauer, M. J. Zehetbauer, J. Wosik, and G. E. Nauer, *J. Alloy. Compd.*, **29**, 106 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.109>]