

열전 에너지 변환원리 및 열전소재

개발 현황

김진상 책임연구원 (KIST 박막재료연구센터)

1. 서 론

1821년 독일의 물리학자 Tomas Johann Seebeck은 자성체인 나침반의 바늘이 서로 다른 온도를 가진 두 금속물질로 구성된 폐회로 상에 놓였을 때 움직임을 관찰하였으며 이 현상을 "Thermomagnetism"으로 명명하였다. 이보다 1년 앞선 1820년 덴마크의 화학자 Hans Cristian Oersted는 전하의 이동 과정에서 자기력이 생기며 두 현상사이에는 서로 밀접한 관련이 있다는 전자기력의 개념을 처음 도입하였다. 즉, 열과 전기가 상호 가역적으로 변환될 수 있다는 "열전현상" (Thermoelectricity)은 이 두 과학자에 의해 만들어진 신조어이라고 할 수 있겠다.

열을 전기에너지로 변환하는 열전현상의 발견으로 -270 ~ 2500 °C 범위의 온도를 다양한 종류의 열전대 (Thermocouple)를 사용하여 용이하게 측정할 수 있게 되었다. 또 태양전지가 적용될 수 없는 우주 환경에서는 방사능 원소에 의해 방출되는 열을 전기에너지로 변환하는 열전대 어레이로 구성된 열전발전기가 현재 적용되고 있다. 열전변환 소재를 이용한 열전발전은 온도차만 부여하면 발전이 가능하여 태양열, 방사선 동위원소, 석탄, 석유, 액화천연가스 등 이용 열원의 선택범위가 넓은 특징 이외에 기계적인 구동 부분이 없어 구조가 매우 간단하며 고장이 적어 유지 관리가 용이하다는 장점이 있다. 열전발전은 초기에는 주로 군사용 장비의 전원장치, 인공위

성, 해양개발용 등 특정분야에의 전원을 목적으로 개발되어 왔다. 그러나 최근 에너지원의 다양화와 폐에너지의 회수 등 에너지 절약에 대한 사회적인 필요성이 크게 대두됨에 따라 산업폐열과 각종 열기관의 폐열 및 해수온도차나 태양열과 같은 자연에너지를 이용한 열전발전에 관한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다.

열전소재는 사용 온도범위에 따라 상온용, 중온용, 고온용으로 나누어진다. 상온용 열전 소재로는 Bi-Sb-Te-Se 화합물, 중온용 재료로는 PbTe, CoSb₃, Zn₃Sb₃, TAGS (Te, Ag, Ge, Sb 화합물), 고온용으로는 NaxCoO₂, Ca₃Co₄O₉, CoO₂, Si-Ge 화합물 등이 있다. 열전소재의 에너지 변환 효율은 열전성능지수 (Figure of Merit) ZT ($\alpha^2 \sigma T / k$; α = Seebeck 상수, T = 절대온도, σ = 전기전도도) 값으로 표현된다. 효율이 높은 열전소자를 제작하기 위해서는 $\alpha^2 \sigma$ 값을 크게 하고 동시에 열전도도 (k)는 작게 하여야 하나 세 가지 물질 상수는 서로 종속적 이여서 전기 전도도를 증가시키면 열전도도도 동시에 증가되어 현재까지 상용화된 상온 근방의 열전 소재의 성능 지수는 1 이하의 값을 보이고 있다. 열전성능지수가 1인 소재로 얻을 수 있는 최대 냉각효율 및 발전효율은 각각 8 %, 4 % 정도에 불과하여 그 응용범위가 제한되고 있다. 가정용 냉장고나 발전기 등에 대응하는 효율을 지니기 위해서는 이 성능지수의 값이 3 이상의 값을 가져야 한다고 보고되고 있다.

1993년 미국 MIT 대학의 Dresselhaus [1] 등은 나노구조체로 열전소재를 제조함으로써 상기의 열전

도도 및 전기전도도를 서로 독립적으로 제어할 수 있어 열전성능지수를 크게 향상시킬 수 있음을 이론적으로 제시하였다. 이러한 이론을 바탕으로 2000년대에 접어들어 열전 성능지수는 획기적인 개선을 보이고 있다. 이는 초격자 구조 혹은 양자 구속효과 등 나노 소재 및 공정 기술이 접목된 결과로 현재까지 최고 2.4의 열전 성능 지수 값을 갖는 소재가 실험 실 수준에서 보고되고 있다[2,3,4]. 재료 내에서 열전 달을 담당하는 포논 (Phonon)의 파장과 전기전달을 담당하는 전자(혹은 정공)의 평균 자유행로로부터 열전 재료를 이 특성 파장에 상응하는 길이 단위를 지닌 나노구조로 제조함으로 전자 에너지 준위 밀도를 제어하여 비교적 큰 값의 Seebeck 상수 및 전도도를 얻어 열전성능지수 값을 향상시키거나, 열전달을 담당하는 포논을 산란시켜 열전도도를 억제함과 동시에 에너지 밴드갭 조절을 통하여 전기적 전도도는 그대로 유지하는 방식으로 열전 성능 지수를 개선하고 있다. 그러나 이러한 구조 제어를 통한 소재의 성능향상이 열전 소자로 바로 연결되고 있지 않은 실정이다.

본 기고에서는 현재 열전소재의 기본 개념과 더불어 현재 제시되고 있는 열전소재의 연구 개발 현황에 대해 살펴보고자 한다. 또 새로운 열전소재를 이용하여 열전 발전, 냉각 소자를 제작하고자 할 때 나타나는 문제점 등에 대해 논의하고자 한다.

2. 열전 에너지 변환 원리

열전현상은 재료 내에서 전압 혹은 열에 의해 전자, 정공이 이동함에 의해서 발생하는 현상이다. 그림1에서와 같이 전압을 가하였을 때 n형 및 p형 열전 반도체에서 전자 및 정공은 아래 방향으로 이동하게 된다. 이때 전자 및 정공은 각각의 열용량을 가지고 있으며 이들의 이동은 열의 이동을 수반하게 된다. 역으로 열전반도체 양단에 온도구배를 주면 온도 구배를 없애는 방향으로 열의 이동이 있게 되며 이는 전자 및 정공의 이동을 통해서 일어나게 된다. 따라서 열에 의한 기전력이 발생하게 된다. 따라서 Seebeck 상수 (α) 즉, 단위온도 변화에 따라 발생

하는 기전력은 전하가 가지는 열용량으로 표현되게 된다(식 1).

$$\alpha \approx \frac{C_e}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \frac{E_g}{k_B T} \quad (1)$$

여기서 C_e , q , k_B , E_g 는 각각 열용량, 전하량, 볼츠만 상수 및 물질의 에너지 밴드갭이다. 따라서 에너지 밴드갭이 큰 물질에서 Seebeck 상수는 큰 값을 가진다. Seebeck 상수는 온도의 함수이며 물질 상수이다. 표 1에 금속, 반도체, 열전대의 Seebeck 상수를 정리 하였다. 화합물 반도체의 경우 조성에 따라 Seebeck 상수는 매우 민감한 변화를 가져오며 상온 용 열전소재로 많이 사용되는 BiTe보다 Si가 더 큰 열기전력 값을 가지고 있다. 열전대로 사용되는 금속의 열전상수는 반도체의 경우보다 작은 값을 가지지만 금속자체의 내구성 및 용이한 가공성으로 인해

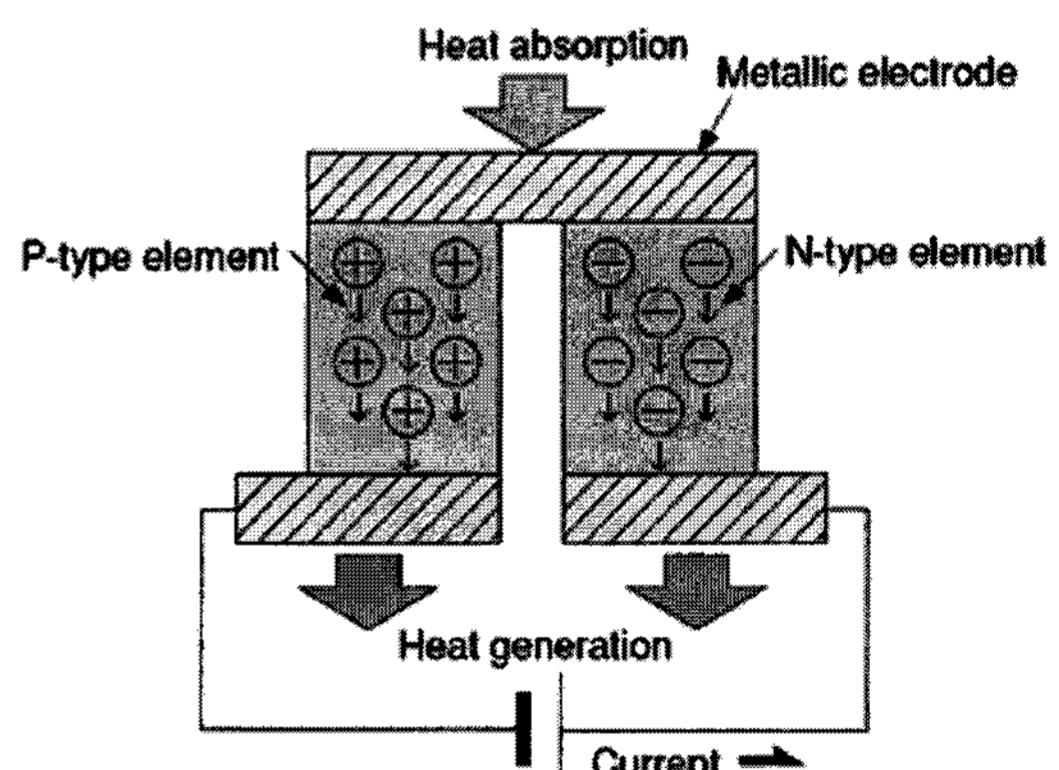


그림 1. 열전 에너지 변환 원리.

표 1. 금속, 열전대, 반도체 물질의 열기전력.

Metal	Seebeck Coefficient ($\mu\text{V/K}$)	Semiconductors	Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$)	Thermo Couples	Seebeck Coefficient ($\mu\text{V/K}$)
Antimony	47	Si	440	E	60
Nichrome	25	Ge	300	J	51
Cadmium	7.5	n-Bi ₂ Te ₃	-230	T	40
Tungsten	7.5	p-Bi ₂ Sb ₃ Te ₃	300	K	40
Lead	4.0	PbTe	-180	S	11
Silver	6.5	Pb ₃ Ge ₃₇ Se ₅₈	1670	B	8
Bithmuth	-72	Pb ₁₅ Ge ₃₇ Se ₅₈	-1990	R	12

가는 와이어 형태로 제작이 가능함으로 널리 사용되고 있다.

열전소재의 열기전력은 큰 값을 가질수록 좋으며 통상적인 열전소재의 경우 약 $150\sim250 \mu\text{W}/\text{K}$ 의 값을 보인다. 서론에서 살펴 본 바와 같이 열전 에너지 변화 효율은 열전성능지수 (Z) 값으로 표현되며 열전 성능지수의 분자 ($\alpha^2\sigma$) 항을 Power Factor라 한다. 즉 열기전력 값도 커야 하지만 동시에 전기전도도 또한 커야 한다. 전기전도도와 에너지 밴드갭 간의 관계는 아래의 식(2)으로 표현된다.

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \exp(-E_g/k_B T) \\ \sigma_0 &= q(n\mu_e + p\mu_h)\end{aligned}\quad (2)$$

여기서 n, p, μ 는 각각 전자의 농도, 정공의 농도, 이동도를 나타낸다. 전기전도도는 에너지 밴드갭이 작은 물질, 그리고 전자 혹은 정공의 이동도가 큰 물질일수록 큰 값을 가지게 된다. 즉, 열기전력과 전기전도도는 서로 상반되는 물성으로 두 가지 물성을 동시에 크게 할 수 없다. 통상적인 열전재료의 전기전도도는 $10^3/\Omega\cdot\text{cm}$ 의 값을 가진다. 이에 따라 열전소재의 전기적 특성은 Power Factor로 표현하는 것이 타당하다고 할 수 있겠다.

열전성능을 나타내는 또 다른 요소가 소재의 열전도도이다. 즉, 열전소재가 열전소자로 응용 될 경우 재료 양단의 온도 구배가 유지될 수 있도록 하기 위해서는 소재의 열전도도가 충분히 작아야 한다. 물질의 열전도도 ($\kappa = \kappa_L + \kappa_E$)는 포논이라 불리는 격자진동에 의한 전도 (κ_L)와 전자의 이동에 의한 전도 (κ_E)의 합으로 표현된다. 전자의 이동에 의한 열전도도는 전기 전도도와 밀접한 관계를 가지며 Wiedemann-Franz의 관계식 ; $\kappa_E = L_0\sigma T$ 로 표현된다. 여기서 L_0 는 로렌쯔 상수 값이다. 따라서 통상적인 금속, 반도체 소재에서 전기전도도와 열전도도는 독립적으로 제어될 수 없는 물질 상수라 할 수 있겠다. 격자진동에 의한 열전도도 κ_L 은 $\sim(1/3)(v_s CL_{ph})$ 로 표현되며 여기서 v_s, C, L_{ph} 각각 음속, 열용량, 포논의 평균자유행로이다. 즉, 포논의 열전도도를 억제하기 위해서는 L_{ph} 값이 작게 되어야 하며 이론적

인 최소 한계치는 포논의 평균 자유행로의 길이가 각 원자 간의 거리에 해당되는 경우이다[5]. 열전도도 관점에서 볼 때 열전소재는 단일 원소로 구성된 것 보다는 화합물로 구성되는 것이 포논의 산란에 의한 열전도도 저하를 가져오므로 유리하다고 할 수 있겠다. 구리, 알루미늄의 열전도도는 상온에서 각각 $250, 400 \text{ W/mK}$ 의 값을 가지며 통상적인 열전소재의 열전도도는 2 W/mK 이하의 값을 가진다.

이상에서 열전소재 성능지수를 구성하는 각 물질 상수에 대한 물리적인 의미를 살펴보았다. 열전성능지수로부터 나타나는 최대 냉각온도 및 에너지 변환 효율은 아래의 식으로 각각 표현된다. 따라서 물질의 열전성능 지수가 큰 열전소재를 개발하는 것이 에너지 변환효율을 크게 하기 위해서는 무엇보다도 중요하다고 할 수 있겠다.

- 최대냉각온도 : $(T_H - T_C)_{\max} = \frac{1}{2} ZT_c^2$

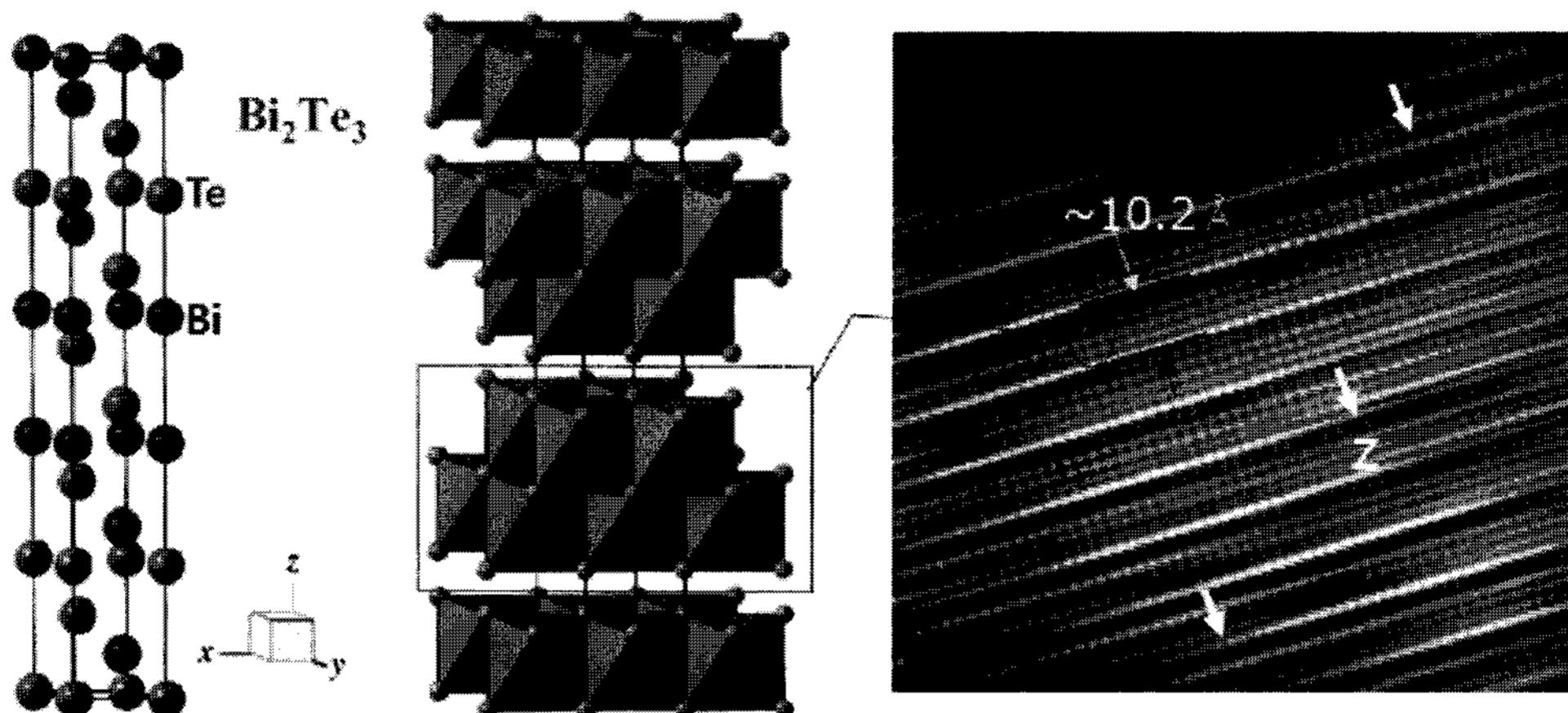
- 에너지변환효율

$$: COP_{\max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + ZT_C} - T_H/T_C}{\sqrt{1 + ZT_C} + 1}$$

3. 열전 에너지 변환 소재의 개발 현황

3.1 상온용 나노구조체 열전소재

열전변환소재의 응용은 열전발전과 전자냉각 두 분야로 이루어지고 있다. 열전발전의 실용화는 미국과 (구)소련 등에서 주로 방사성 동위원소를 이용한 우주선의 전력공급장치, 무선통신기 전원공급장치 및 원자로를 열원으로 한 핵잠수함의 동력공급 장치 등과 같은 우주용 및 특수군사용 소규모 발전시스템을 위주로 이루어졌다. 그러나 석유파동 이후 산업폐열과 각종 열기관의 폐열을 이용한 발전이나 해수온도차와 태양열과 같은 자연에너지를 이용한 민생용 열전발전시스템에 대한 연구가 미국의 GA Technology, SERI, Pacific Northwest Water Lab, Hi-Z 및 일본의 전기총합연구소, Tsukuba 대학, Mitsubishi, Komatsu, Osaka 가스, Shiroki 공업 등에

그림 2. Bi_2Te_3 의 결정구조 및 고분해능 TEM 사진.

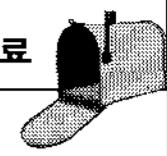
서 진행되었다.

현재 상온부근에서 널리 사용되는 열전소재는 Bi-Sb-Te계 화합물이다. 분말야금 등의 방법으로 덩어리 (Bulk) 형태로 제조되어지는 이 물질의 열전성능 지수는 1 이하의 값을 가지고 있다. Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 의 결정 구조 및 고분해능 전자현미경 사진을 그림 2에 나타내었다. 단위격자를 구성하는 원자배열은 Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) - Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)…의 형태로 강한 공유결합을 하고 있는 Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) 원자 배열 사이에 Van der Waals 결합이 존재하며 c축으로 3개의 공유결합을 가지는 원자블럭이 하나의 단위격자를 형성하고 있으며 c축의 격자상수는 약 30.4 Å에 이른다.

그림의 결정구조에서 공유결합을 하고 있는 본딩 블럭은 소재의 전기적 특성을 담당하며 Van der Waals 결합은 열전도도를 억제하는 역할을 하고 있다고 볼 수 있다. 즉 Si, GaAs 등 공유결합성이 강한 물질에서 전기전도도는 통상적으로 큰 값을 가진다. 그러나 포논에 의한 열전달은 공유결합을 하고 있는 물질에서는 쉽게 일어나지만 Bi-Te 화합물의 경우 Van der Waals 결합에 의해 산란되어 전체적으로 2 W/mK 정도의 낮은 열전도도를 가지게 된다. 통상적인 열전소재는 그림의 구조처럼 열전달을 억제하는 결정구조를 가지는 것이 대부분이다. 이 결정구

조에서 유추할 수 있는 것은 층상구조로 인하여 열전소재의 에너지 변환 효율이 Z축 및 X, Y축으로 이방성을 가진다는 것이다. 따라서 단결정이나 에피박막을 이용한 열전소자의 경우 열전소재의 방위에 따라 에너지 변환효율이 달라지게 된다.

지난 수십 년간 Bi-Te계 Bulk 형태의 열전변환소재에서 봉착한 변환효율의 한계를 극복하며 또한 첨단 전자장치들의 미세화, 정밀화에 부응하기 위해 최근 미국을 비롯한 선진국에서는 열전변환분야의 새로운 지평을 열기 위한 핵심기술로서 나노 스케일 열전변환소재의 개발에 주력하고 있다. 나노 스케일에서는 전하 및 열 이동을 조절함으로써 열전변환효율을 크게 향상시킬 수 있다고 보고하고 있다. 미국 RTI의 연구자들은 수 나노미터 주기의 Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 의 초격자 구조로 열전성능 지수를 2.4까지 향상 시켰음을 보고하였다 [4]. 미국 등 선진국에서는 나노 스케일 열전변환을 구현하기 위한 방안으로서 2차원 초격자와 더불어 1차원 나노 와이어 어레이를 이용한 열전변환소자에 대한 연구가 함께 진행되고 있으며, 궁극적으로는 초격자와 나노 와이어가 결합된 0차원의 Segmented Nanowire 형태로 발전할 것으로 예측하고 있다. 즉, 나노구조의 주기를 포논의 평균자유행로에 대응하는 길이로 제어함으로써 전기전도도는 유지하면서 열전소재의 열전달을 억제



하는 기구로 성능지수를 향상 시키고 있다. 열전소재의 열전달을 억제하기 위해서는 음속이 서로 다른 물질을 포논의 평균자유행로에 해당하는 주기로 번갈아 가면서 적층하여야 한다. Bi_2Te_3 의 경우 Z축 방향은 이미 자연적으로 열전달을 억제하는 구조로 되어있음으로 X, Y 축 방향으로 2차원적인 초격자 구조 등을 형성하는 것이 열전 성능지수의 향상에 효과적이라 할 수 있겠다.

다만 이러한 나노구조를 이용한 열전소재 측면에서 열전성능의 향상은 보고되었지만 소자화에는 기술적인 장애로 인하여 다소 시간이 걸릴 것으로 예상된다. 실제 열전소자의 경우 소재 양단의 온도 구배에 따른 전력, 인가 전력에 따른 발열 및 냉각을 이루어야 한다. 이를 위해서는 온도 구배를 유지하기 위한 열전소재의 최소한의 두께가 필요하다. $\text{Bi}-\text{Te}$ 열전소재를 나노구조체로 제조하는 경우 어떻게 저가의 공정으로 소재의 두께를 두껍게 하는가가 소자의 측면에서 매우 중요하다고 할 수 있겠다. 미국의 Nextreme社에서 수 μm 두께의 Bi-Te계 초격자를 이용하여 열전소자를 제작하고 있으며 2008년 상용화를 목표로 하고 있다. 이때 수 μm 두께의 열전 소재 양단에 어떻게 온도 차이를 유지할 것인가가 핵심 기술 중의 하나이다. 이들은 열전도도가 상온에서 400 W/mK 정도로 매우 큰 Cu Pillar를 각각의 소자위에 적층하는 구조로 이 문제 해결에 접근하고 있다.

3.2 Skutterudites 구조의 열전소재

근래에 들어 자동차 엔진 등의 고온 발열부의 열에너지를 회수하고자 하는 시도의 일환으로 고온 열전소재에 대한 관심이 증폭되고 있다. 기존의 벌크 재료이외에 Skutterudites, Clathrates, Half-Heusler, 산화물 열전소재, 등과 같은 새로운 열전 재료에 대한 연구개발이 활발히 행하여지고 있다 [6-11]. Skutterudites 구조의 재료는 RM_4X_{12} 의 형태로 표현되며 여기서 R은 Co, Rh or Ir을 비롯한 희토류 금속, M은 Fe, Ru, Os 등 천이금속 X는 P, As, Sb 등 니코겐 (Pnicogen)원소를 의미한다. 이들의 단위격자 내에서의 위치를 그림3에 나타내었다.

그림 3과 같은 각각 분리된 격자 구조에서 희토류

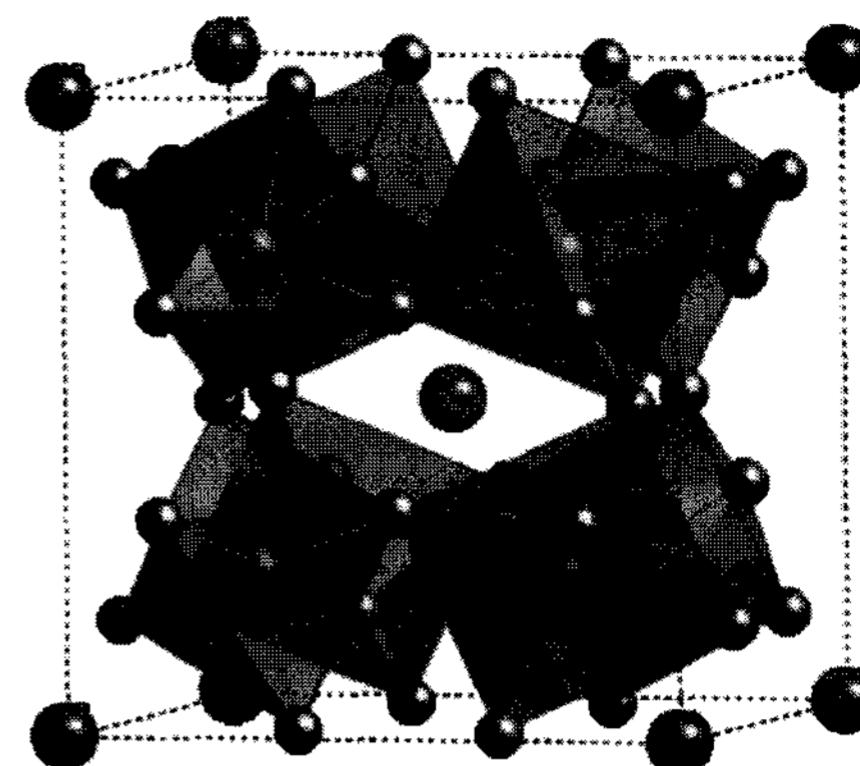


그림 3. Skutterudites 열전 소재의 결정 구조.

원소는 포논의 산란을 유발하여 열전달을 억제하는 역할을 하게 된다. 이로 인해 재료의 열전 성능 지수는 향상되며 대표적인 Skutterudites 구조의 열전소재로 $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ 는 900 K 근방에서 약 1.35의 열전성능지수 값을 $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 는 750 K 에서 약 0.9의 열전성능 지수 값을 가지는 것으로 연구 결과가 보고되어지고 있다 [9].

3.3 포접화합물 소재 (Clathrates Compound)

원자가 화학결합에 의하여 3차원 골격구조를 만들고 그 격자 내에 적당한 크기의 틈이 생길 때 다른 원자 또는 분자가 화학결합에 의하지 않고 들어가서

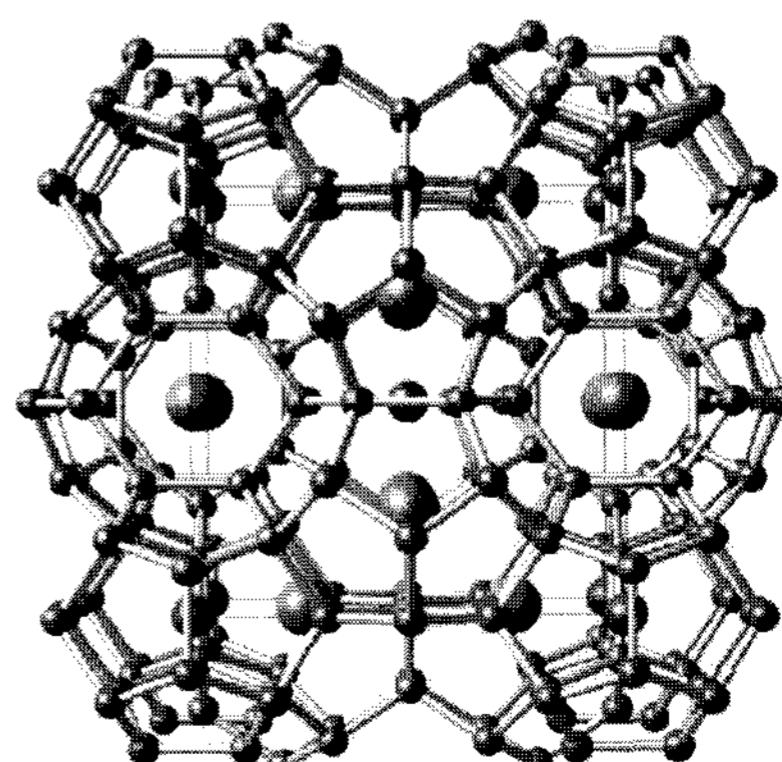


그림 4. Clathrates 열전 소재의 결정 구조 [12].

거의 일정한 조성의 결정구조가 되는 물질로 알려지는 포접화합물 (Clathrates Compound) 또한 유망한 열전 소재로 제시되고 있다. 그림 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 은 대표적인 포접구조를 갖는 열전 재료로 900 K에서 열전 성능지수가 1 이상으로 보고되고 있다.

3.4 산화물 열전소재

산화물 열전소재는 고온안정성, 무독성 등의 장점으로 인하여 매우 유망한 중, 고온용 열전소재중의 하나이다. 산화물 열전소재의 경우 상기의 소재들과 달리 중금속 원소를 함유하고 있지 않고 있으며 무엇보다도 열전도를 억제 하는 것이 매우 중요하다. 산화물 열전소재의 열전도도는 $3 \sim 10 \text{ W/mK}$ 로 중금속을 함유한 Skutterudites, Clathrates의 열전도도 ($0.5 \sim 2 \text{ W/mK}$)에 비해 큰 값을 가지며 이는 산소이온의 큰 포논 주파수에 기인한다 [10]. 따라서 열전성능 향상을 위해서는 Power Factor를 크게 하는 것이 무엇보다도 중요하다. 산화물의 경우 전기전도성과 열전도도를 동시에 제어하여야 하는 어려움이 있으나 CoO_2 를 기반으로 하는 산화물이 층상구조를 이루고 있음을 이용하고 여기에 Na, Ca, Sr, Ti 등의 산화물을 첨가하여 하이브리드화 함으로써

열전소재로서의 특성을 충족시키고 있다.

그림 5에 나타난 바와 같이, 공유결함을 하고 있는 나노블럭 사이에 CoO , SrO , BiO 등의 산화물 층을 형성시키는 구조로 물질을 제조함으로써 전기적 특성과 열전도도 특성을 동시에 만족 시키고 있다. CoO_2 기반 산화물은 대부분 p-형을 형성하고 있으며 현재까지 십 수 종의 산화물소재가 보고되고 있다. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 열기전력은 약 $160 \mu\text{V/K}$ 정도이며 열전도도 또한 $\sim 3 \text{ W/mK}$ 정도로 비교적 작은 값을 가지고 있다.

n-형 산화물 열전소재로는 대표적으로 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 를 들 수 있다. 이물질은 SrO 와 SrTiO_3 가 번갈아 가면서 층상구조를 하고 있는 물질로 자연 초격자 형태를 보이고 있다. 층간 계면에서 포논의 산란에 의해 $\sim 3 \text{ W/mK}$ 정도의 낮은 열전도도를 가지며 열기전력은 약 $-100 \mu\text{V/K}$ 정도의 값을 가진다고 보고되고 있다. 2007년 일본의 나고야 대학에서는 SrTiO_3 와 $\text{Sr}(\text{TiNb})\text{O}_3$ 의 2차원 전자가스 (2DEG) 구조로 전기전도도는 유지한 채 열기전력을 $850 \mu\text{V/K}$ 로 높임으로 열전성능을 2.4로 크게 높일 수 있었음을 실험적으로 보고하고 있다 [10]. 현재 여타의 광범위한 산화물 및 알려진 산화물의 구조제어에 대한

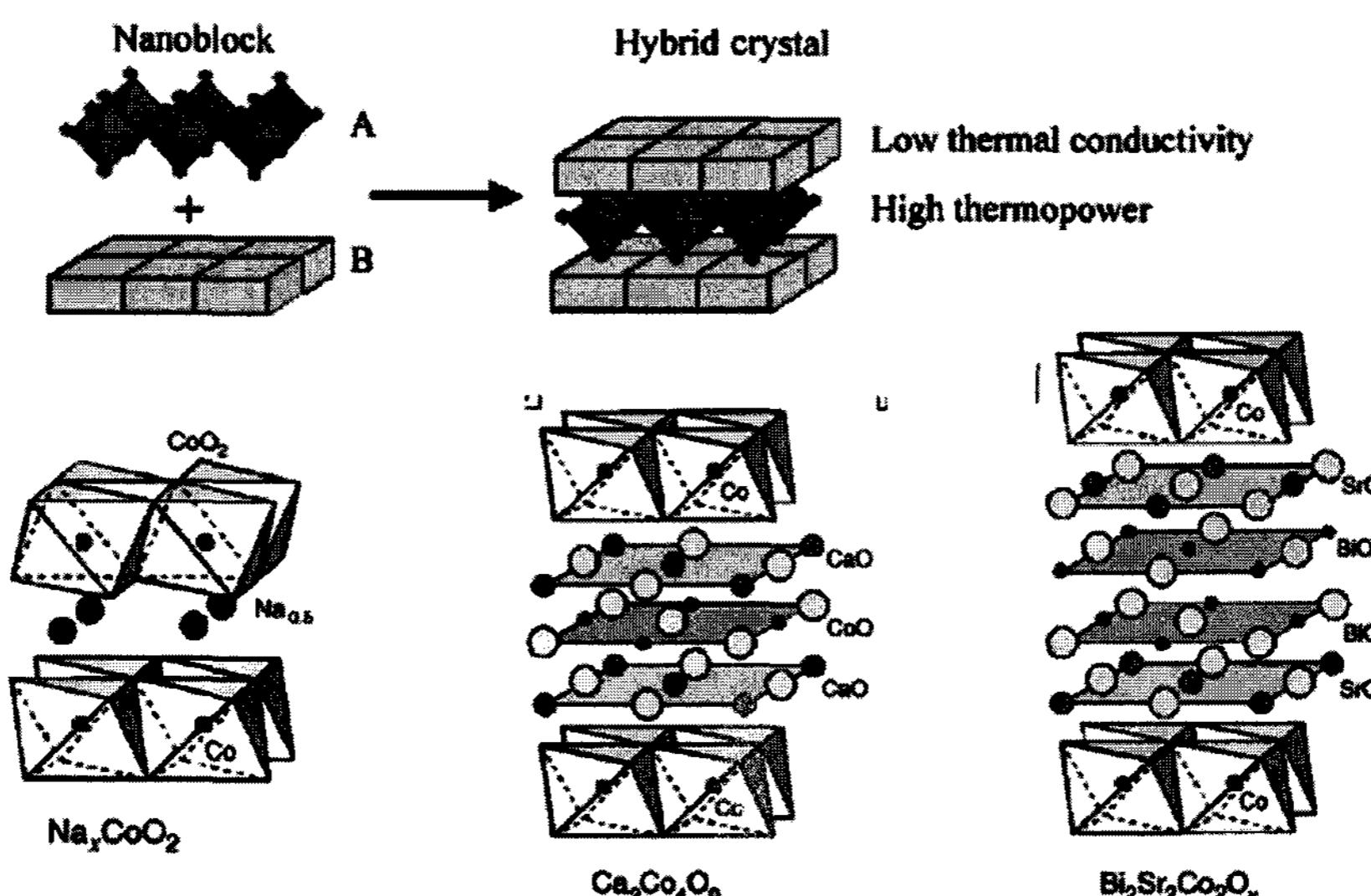


그림 5. CoO_2 -기반 열전 산화물의 개략적인 결정구조 [13].



연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 상기의 식(3)에서 보면 동일한 열전성능에 대해서 사용온도가 높으면 최대 냉각능 및 에너지 변환 효율은 더 커짐으로 산화물 에너지 변환 소재의 응용성은 더욱더 커 질 수 있을 것으로 사료된다.

산화물 열전소재의 응용을 위해 극복되어야 할 문제로는 접촉저항, 금속 전극과 산화물 열전소재간의 열팽창 계수의 차이, n, p 도핑 등을 들 수 있다. 상온용 열전소재의 접촉저항은 $10^6 \Omega /cm^2$ 정도이나 산화물 소재와 금속전극간의 접촉저항은 산화물의 낮은 전도성으로 인해 이 보다 큰 값을 갖는다. 또 산화물 열전소재는 중 고온용으로 사용됨으로 높은 온도에서도 안정하고 기계적인 특성 또한 우수하여야 한다. 금속과 산화물간의 열팽창 계수의 차이로 인한 크랙 등의 발생을 피하고 접촉저항을 개선하기 위해서는 전도성이 우수하고 기계적 안정성, 고온 안정성을 가지는 산화물 전극소재의 개발 또한 매우 중요할 것으로 사료된다. 아울러 열기전력이 우수한 n-형 산화물 소재의 개발 또한 필요할 것으로 여겨진다.

4. 결 론

소재의 나노구조 제어 기술의 발달 및 고유가 시대는 열전소재의 개발을 촉진시키고 있는 기술적, 사회적 배경이 되고 있다. 우수한 열전 성능을 목표로 하여 고온 산화물 열전소재를 비롯한, Skutterudite, Clathrate, Half-heusler 등의 구조를 갖는 물질 새로운 열전 소재를 개발하거나, 기존에 상용화된 열전소재를 나노구조로 제조하는 두 가지 방향의 연구는 현재 많은 가시적인 성과를 얻고 있다. 또 향후 반도체 메모리, 마이크로 프로세서등 전자 소자의 고집접화를 위해서는 소자의 온도제어기능을 반드시 필요로 하며 따라서 열전소재의 응용성은 더욱더 확대될 것으로 여겨진다. 현재의 고성능 열전소재 개발이라는 연구 방향은 차츰 응용, 실용화 기술개발로 발전하게 될 것이다.

특히 열전소재의 구조제어를 통한 열전소재의 성능향상에 관해서는 많은 연구결과를 도출 하였으나

아직 소자화 되고 있지 않는 점에 주목하여야 할 것이다. 소자화 관점에서 초격자의 2차원 구조 열전소재는 다른 저차원 물질에 비해 가장 먼저 이루어 질 수 있을 것으로 예상된다. 이의 해결을 위해서는 우선 제조공정을 획기적으로 개선하여야 한다. 즉, 절대적인 냉각온도 및 발전출력을 크게 하기 위해서는 2차원 구조의 박막을 최소한 수십 μm 이상의 두께로 제조 할 수 있는 공정을 개발 하여야 한다.

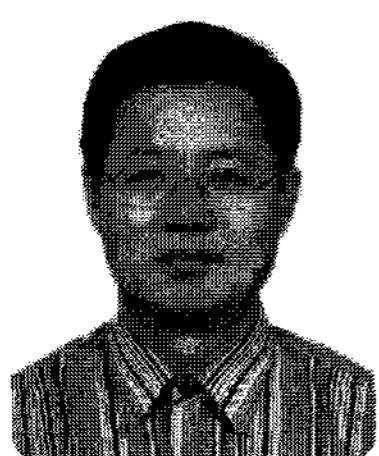
이러한 맥락에서 향후에는 산화물 열전 소재, Skutterudite, Clathrate, Half-heusler 등의 열전소재 자체의 개발에 관한 연구 뿐 아니라 소자화를 위한 노력 또한 병행되어야 할 것으로 판단된다. 실제 상용화된 상온용 열전소자의 경우 열전소재와 금속페드간의 solder, 열방출 구조 등이 열전모듈의 안정성 및 에너지 변환 효율을 결정하는 큰 요소임을 인식하여야 할 것이다. 또한 Skutterudite, Clathrate, Half-heusler 등의 구조를 가지는 열전소재의 경우 대부분 희토류의 유독한 중금속 물질을 사용하고 있으며 고온 환경에서 쉽게 분해되는 문제점을 않고 있다. 따라서 우주 등 특정 환경에 국한되어 사용되거나 증발억제를 위한 여타의 보호막/ 분위기 등이 필요하게 된다. 따라서 소자화를 염두에 둔 소재의 개발 측면이 점차 강조되는 방향으로 열전에너지 변환 소재 개발은 진행 되어야 할 것이다.

참고 문헌

- [1] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 631.
- [2] M.S. Sander, R. Gronsky, T. Snads, A.M. Stacy, Chem. Mater. 15 (2003) 335.
- [3] Jeong-Hun Kim, Dae-Yong Jeong, Byeong-Kwon Ju, and Jin-Sang Kim, "MOVPE of BiSbTe₃ films on (001) GaAs Vicinal Substrates" Journal of applied physics, 100(2006) 123501-1~123501-4.
- [4] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts and Brook O' quinn, Narure, 413 (2001) 597.
- [5] G.A. Slak, CRC Handbook of Thermoelectric, ed. by D.M. ROWE, CRC press, Boca Raton, FL (1995) 407

- [6] W. M. Yim and F.D. Rosi, " Compound Telluride and Their Alloys for Peltier Cooling-A Riview", Solid State Electronics 15 (1972) 1121.
- [7] C.Uhre, "Skutterudite; Promising Power Conversion Thermoelectric Materials", Abstract of 21st ICT (2002) 46.
- [8] Sales, B. C. Mandrus, " Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials", Science 272 (1996) 1325.
- [9] H. Ohta, et, al, "Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃" nature materials ONLINE (2007) 1.
- [10] Poon, S. J. "Electronic and thermoelectric properties of half-Heusler alloys". Semicond. Semimet. 70, (2001)37-75.
- [11] Nolas, G. S., Cohn, J. L., Slack, G. A. & Schujman, S. B. "Semiconducting Ge clathlates: Promising candidate for thermoelectric applications". Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 178-180.
- [12] George S. Nolas, Joe Poon, and Mercouri Kanatzidis, " Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials", MRS BULLETIN, 31(2006) 199.
- [13] K.Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, "Complex Oxide Materials fot Potential Thermoelectric Applications" MRS BULLETIN, 31(2006) 206.

저|자|약|력



성 명 : 김진상

◆ 학 력

- 1986년 서울대 무기재료공학과 공학사
- 1988년 서울대 대학원 무기재료공학과 공학 석사
- 1997년 서울대 대학원 재료공학과 공학박사

◆ 경 력

- 1997년 – 1998년 일본 이화학연구소 Post. Doc.
- 1991년 – 현재 KIST 박막재료연구센터 책임연구원

