

Special

Thema | 나노구조체 열전 에너지 변환 소재

김진상 책임연구원
(KIST 박막재료연구센터)

1. 서론

열전현상 (Thermoelectric)은 두 물질 사이에 전류를 인가함으로써 재료 접합부 양단에 발열 및 냉각이 이루어지거나 역으로 두 물질간의 온도 차에 의해 기전력이 발생하는 현상이다. 열전변환소재를 이용한 열전발전은 온도차만 부여하면 발전이 가능하여 태양열, 방사선 동위원소, 석탄, 석유, 액화천연가스 등 이용 열원의 선택범위가 넓은 특징 이외에 작동부분이 없어 구조가 간단하고 또한 고장이 적어 유지 관리가 용이하다는 장점이 있다. 열전발전은 초기에는 주로 군사용 장비의 전원장치, 인공위성, 해양개발용 등 특정분야에의 전원을 목적으로 개발되어 왔다. 그러나 최근 에너지원의 다양화와 폐에너지의 회수 등 에너지 절약에 대한 사회적 필요성이 크게 대두됨에 따라 산업폐열과 각종 열기관 폐열 및 해수 온도차나 태양열과 같은 자연에너지를 이용한 열전발전에 관한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다.

열전소재의 특성은 열전성능지수 (Figure of Merit) ZT ($\alpha^2\sigma T/k$; α =Seebeck 상수, T =절대온도, σ =전기전도도) 값으로 표현된다. 효율이 높은 열전소재를 제작하기 위해서는 $\alpha^2\sigma$ 값을 크게 하고 동시에 열전도도(k)는 작게 하여야 하나 세 가지 물질 상수는 서로 종속적 이어서 전기 전도도를 증가시키면 열전도도도 동시에 증가되어 현재까지 상용화된 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 소형 화장품 냉장고, 열전냉각 피크닉상자, 개인용 컴퓨터의 CPU 냉각 등 제한적인 품목에 한정되고 있다. 가정용 냉장고나 발전기 등에 대응하는 효율을 지니기 위해서는 이 성능지수의 값이 3이상의 값을 가져야 한다고 보고되고 있다.

1993년 미국 MIT 대학의 Dresselhaus[3] 등은 나노구조체로 열전소재를 제조함으로써 상기의 열전도도 및 전기전도도를 서로 독립적으로 제

어할 수 있어 열전성능지수를 크게 향상시킬 수 있을 것으로 이론적으로 제시 하였다. 이러한 이론을 바탕으로 2000년대에 접어들어 열전 성능지수는 획기적인 개선을 보이고 있다. 이는 초격자 구조 혹은 양자 구속효과 등 나노소재 및 공정 기술이 접목된 결과로 현재까지 최고 2.4의 열전 성능 지수 값을 갖는 소재가 실험실 수준에서 보고되고 있다[4,5]. 재료내에서 열전달을 담당하는 포논(Phonon)의 파장과 전기 전달을 담당하는 전자(혹은 정공)의 평균 자유행로로부터 열전 재료를 이 특성 파장에 상응하는 길이 단위를 지닌 나노구조로 제조함으로써 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 획기적으로 개선하고 있다.

현재 나노기술과 접목된 열전재료의 구조 제어를 통한 열전특성 향상에 관한 선진 연구자로부터 제시된 이론적인 가설에 대한 실험적인 검증이 현재 활발히 진행되고 있다. ZT 값이 2인 열전소자가 개발될 경우 시장 규모는 이 부분에만 연간 수십억 달러(출처 : 2004 DOE/EPR High Efficiency TE Workshop)에 달할 것으로 예측되며 향후 에너지 변환 효율이 개선된 소재의 저가 제조 공정개발등 상용화를 위한 노력이 지속적으로 이루어질 전망이다.

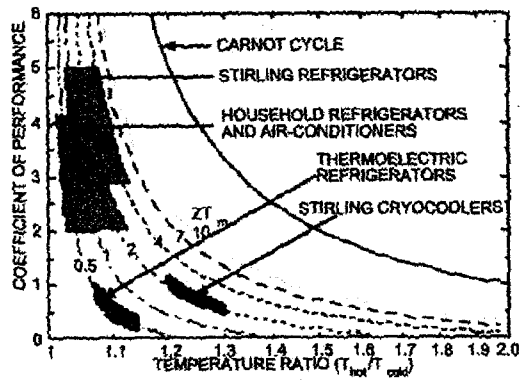
본 기고에서는 현재 나노구조를 이용한 열전소재의 연구개발 현황에 대한 전반적인 연구동향 및 본 연구실에서 수행하고 있는 연구결과에 대해서 논의한다.

2. 열전 에너지 변환 소재

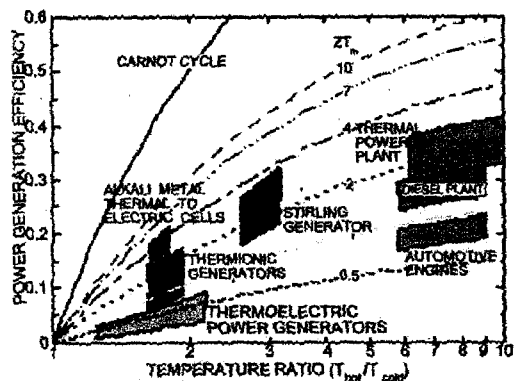
현재까지 개발된 Bulk 열전변환소재에서 ZT의 최대값은 1 정도로, 그림 1에서와 같이 에너지 변환 효율이 다른 냉각방식이나 발전방식에 비해 현저히 낮다는 문제점이 있기 때문에 전자냉각이나 열전발전의 응용에 커다란 장애물로 작용하고 있다. 그림에서 보는 바와 같은 낮은 에너지 변환 효율로 인하

여 열전소자를 이용한 중·대형 냉방장치의 혹은 각종 폐에너지를 이용한 열전발전 장치 등의 제품의 실용화가 이루어지지 않고 있는 실정이다.

현재 상용화된 열전변환소재는 그림 2에서 보는 바와 같이 200~500 K의 온도범위에서는 Bi₂Te₃계, 500~800 K 범위의 중온 영역에서는 PbTe계, 800 K 이상의 고온 영역에서는 FeSi₂계나 SiGe계가 가장 널리 사용되고 있다. 특히 고온영역에서는 온도에 따른 소재의 물성 변화가 큰 제약 중의 하나로 작용한다. SiGe의 경우 고온에서 낮은 열전 성능지수를 보이고 있지만 다른 소재에 비해서 비교적 안정적인 물성을 보이며 아울러 n, p 모두 도핑이 가능하다는

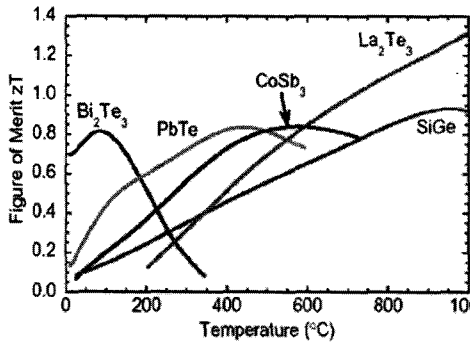


(a)

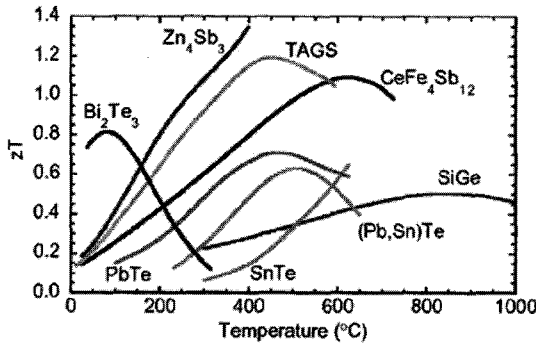


(b)

그림 1. 열전변환 방식 및 여타의 에너지 변환방식과 (a) 냉각 효율 및 (b) 발전효율.



(a)



(b)

그림 2. 온도에 따른 열전 변환 소재의 성능지수.

특성으로 인하여 우주분야에서 채택되고 있는 물질이다.

3. 나노 구조체 열전 에너지 변환 소재

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 동력공급장치 등과 같은 우주용 및 특수군사용 소규모 발전시스템을 위주로 이루어졌다. 그러나 석유파동 이후 산업

폐열과 각종 열기관의 폐열을 이용한 발전이나 해수 온도차와 태양열과 같은 자연에너지를 이용한 민생용 열전발전시스템에 대한 연구가 미국의 GA Technology, SERI, Pacific Northwest Water Lab, Hi-Z 및 일본의 전기총합연구소, Tsukuba대학, Mitsubishi, Komatsu, Osaka 가스, Shiroki 공업 등에서 진행되었다. 열전변환소재의 발전효율을 향상시키기 위한 연구의 일환으로 미국 JPL 연구소를 중심으로 Skutterudite 구조의 열전변환소재에 대한 연구가 진행되고 있으며, 일본에서는 서로 다른 열전변환소재들의 경사기능화에 대한 연구를 진행하고 있다.

전자냉각분야에서는 미국, 일본 및 러시아 등에서 IC 칩, 적외선 센서, Laser Diode 및 CCD소자의 Focal Plate 냉각 등 각종 전자부품의 국부냉각장치, 의료용 및 과학용 항온장치, CFC 냉매가 불필요한 환경친화적 소형냉장고, 에어컨 등에 응용하기 위한 연구·개발이 활발히 진행되어 왔다. 전자냉각에 사용되는 Bulk 열전변환소재는 상온부근에서 성능지수가 가장 우수한 p형 (Bi,Sb)₂Te₃ 및 n형 Bi₂(Te,Se)₃로, 지난 20년간 이들 전자냉각용 열전변환소재의 성능지수를 향상시키기 위한 다양한 연구가 시도되었음에도 불구하고 냉각효율이 크게 개선되지 않은 실정이다.

지난 수십 년간 Bulk 열전변환소재에서 봉착한 변환효율의 한계를 극복하며 또한 첨단 전자장치들

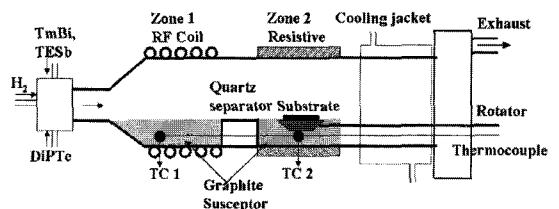


그림 3. Bi-Sb-Te 박막제조에 사용된 반응관의 개략도.

의 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 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 의 초격자 구조로 열전성능 지수를 2.4까지 향상 시켰음을 보고하였다. 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.

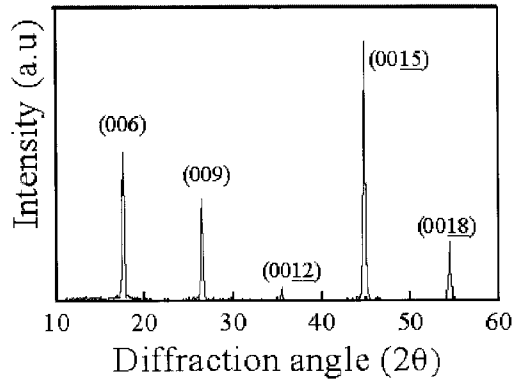
4. MOCVD 법에 의한 초격자 열전 박막 소재의 제조

본 연구실에서는 나노구조체의 열전 박막 소재를 제조하기 위해서 MOCVD법으로 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 초격자 박막을 성장하였다. 그림 3은 열전소재 제조에 사용된 반응관의 개략도를 보여주고 있다. 박막제조에 사용된 유기금속 화합물로는 Trimethylbismuth (TmBi), Triethylantimony (TESb), Diisorophylltelluride (DiPTe)를 각각 사용하였다. 반응관내에는 두 개의 흑연 서셉터를 사용하였으며 서로 독립적으로 온도제어가 가능하도록 하였다. 첫 번째 서셉터의 경우 유기금속 화합물의 열분해가 충분히 일어나도록 400℃로 유지되었으며 열전박막의 성장은 두 번째 서셉터에서 일어나도록 하였다. 기판으로는 4도 이탈된 (001) GaAs 단결정 웨이퍼를 사용하였다.

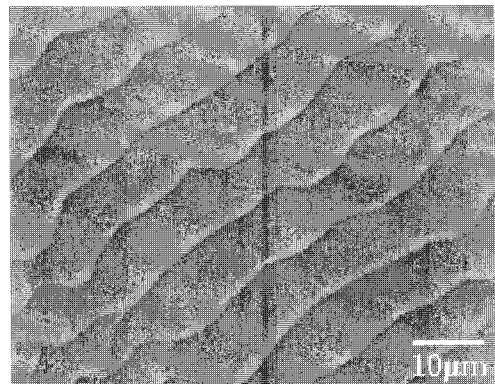
성장된 BiSbTe_3 박막의 표면형상 및 x-선 회절 특성을 그림 4에 나타내었다. 그림의 x-선 회절 특성에서 회절피크는 (00l) $l = 3, 6, 9, 12, 15, 18, \dots$ 피크만 보임을 알 수 있으며 회절 피크의 강도는 JCPDS #72-1835의 값과 잘 일치 하고 있다. Zinc blend 구조를 가지는 GaAs와 Rhombohedral 구조의 BiSbTe_3 의 in-plane 격자상수는 약 22 % 차이가 남에도 불구하고

고 성장된 박막은 c-축과 평행하게 단결정으로 잘 성장되었음을 알 수 있다. 이탈방위각을 가지지 않은 (001) GaAs 기판을 사용하였을 경우 그림의 회절 피크 이외의 여타의 회절 피크가 나타났다. 즉, 이탈 방위각을 가지는 기판을 사용함으로써 성장된 박막의 결정성을 향상 시킬 수 있었다[6,7]. 성장된 박막의 표면은 이탈 방위각을 가지는 기판에 존재하는 테라스 및 스텝들이 여러 개가 합쳐진 형상을 보이고 있으며 거시적으로는 거울면과 같았다. 이를 통해 볼 때 성장은 3차원적인 섬구조가 아닌 Step-flow 형태로 진행되었음을 알 수 있다.

성장된 Bi_2Te_3 박막의 TEM 사진을 그림 5에 나타



(a)



(b)

그림 4. BiSbTe_3 에피 박막의 x-선 회절 특성 및 표면형상.

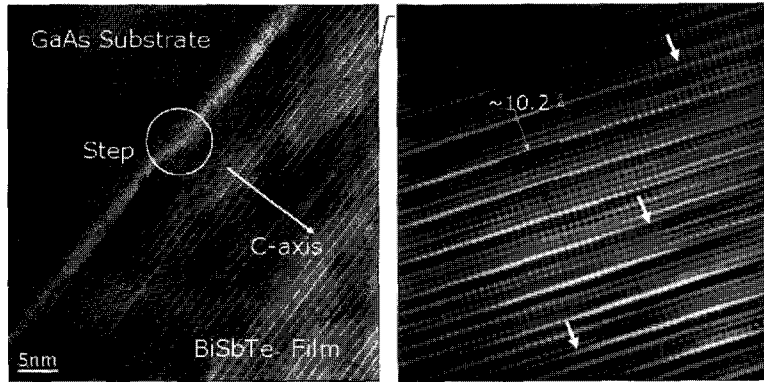
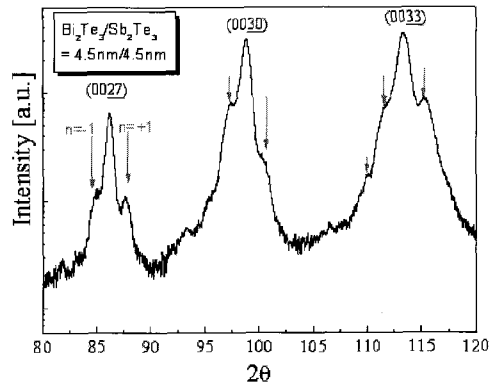


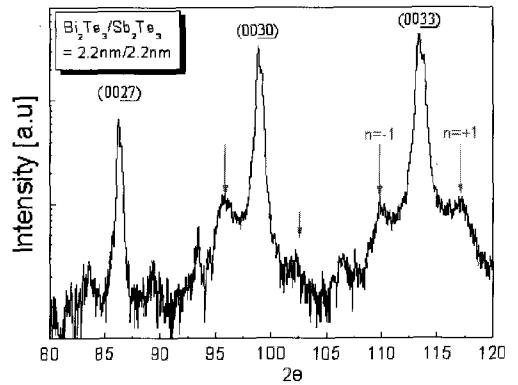
그림 5. 성장된 BiSbTe 박막의 TEM 이미지.

내었다. GaAs 및 박막의 계면에서는 수 nm 두께의 비정질층이 존재 함에도 불구하고 이후의 박막은 c-축으로 매우 균일하게 자랐음을 알 수 있다. Bi_2Te_3 결정은 층상구조를 가지며 $\text{Te}(1)$ - Bi - $\text{Te}(2)$ - Bi - $\text{Te}(1)$ - $\text{Te}(1)$ - Bi - $\text{Te}(2)$ - Bi - $\text{Te}(1)$... 순으로 적층된다. 즉 $\text{Te}(1)$ - Bi - $\text{Te}(2)$ - Bi - $\text{Te}(1)$ 간에는 공유결합을 가지며 $\text{Te}(1)$ - $\text{Te}(1)$ 사이에는 약한 Van der waals 결합을 갖는다. c-축의 격자상수는 이러한 세 개의 공유결합으로 이루어져 약 30.Å의 격자상수 값을 갖는다. Van Der Waals 결합은 자체내의 콘트라스트로 인하여 그림에서와 같은 TEM 회절 패턴을 나타내고 있다.

이에 따라 수 nm 주기의 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 초격자 성장 후 TEM으로 계면을 관찰하기가 매우 까다롭다. 본 연구실에서는 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 초격자 박막 성장 후 X-선 회절 법으로 초격자 형성 여부를 알아보았다. 그림 6에 성장된 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 초격자 박막의 x-선 회절 특성을 나타내었다. 그림에서 각각의 주 피크는 초격자 성장으로 인한 위성 피크를 가지며 이 위성 피크의 위치는 초격자 구조를 가정하여 계산한 값과 잘 일치하고 있었다. 주피크의 면지수는 (0027), (0030) 등으로 큰 값이며 이는 저각의 면지수를 사용하였을 경우 Low-angle Broadening 으로 위성피크를 용이하게 관찰할 수 없었기 때문이다.



(a)

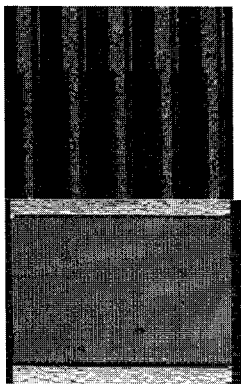


(b)

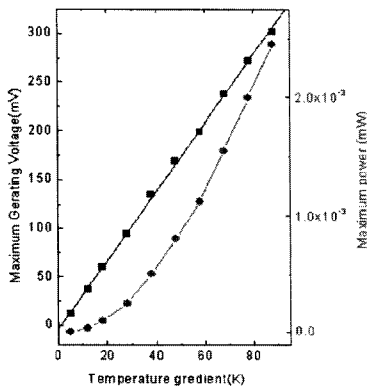
그림 6. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 초격자 박막의 x-선 회절 특성.

5. 열전 발전 소자의 제작

박막형 열전 소재를 사용하여 열전소자를 제작하는 방법으로는 열의 이동 방향에 따라 기판과 수평 방향의 소자 및 수직방향의 소자, 두 가지로 구분될 수 있다. 기판과 수평방향의 소자의 경우 작동 시 온도 구배를 크게 할 수 있으며 또한 소자의 제작이 매우 용이하다. 그러나 기판의 영향을 배제할 수 없으며 초격자 구조가 기판과 수직 방향으로 성장되어 있으므로 이의 특성을 충분히 살리지 못한다는 단점이 있다. 반면에 수직 방향의 소자는 수 마이크로미터 두께의 박막 양단에 전극을 형성하여야 하며



(a)



(b)

그림 7. 제작된 박막형 발전소자 및 그 출력특성.

두께가 얇음으로 온도구배를 크게 하기가 어렵다. 본 연구에서는 Seebeck 상수 200 $\mu\text{V}/\text{K}$ 를 갖는 p-형 BiSbTe₃ 단일층을 사용하여 $120 \times 4 \mu\text{m}^2 \times 8 \text{mm}$ 크기로 격리 시킨 33개의 어레이 양단을 금속전극으로 직렬로 연결시킨 구조의 소자를 제작하였다. 또한 수직방향의 소자의 경우 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 크기의 셀 20×40 2D 어레이 소자를 제작하였으며 수평소자의 출력 특성을 그림 7에 나타내었다. 수직소자의 박막의 두께에 인가되는 경우 정확한 온도 구배를 측정하기가 매우 까다로운 관계로 신뢰성 있는 데이터를 확보하지 못하였다. 다만 수직형 소자의 경우 소자의 표면을 가리거나 차갑게 유지 하였을 경우 출력 전압을 얻을 수 있었으며 감도가 좋은 적외선 센서와 유사한 동작을 보였다. 수평형 소자의 경우 약 55 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 구배에서 1 μW 의 출력을 보였다.

6. 결론

우수한 열전 성능을 목표로 하여 고온 산화물 열전소재를 비롯한, Skutterudite, Clathrate, Half-Heusler 등의 구조를 갖는 물질 새로운 열전 소재를 개발[8-9]하거나, 기존에 상용화된 열전소재를 나노구조로 제조하는 두 가지 방향으로 현재 많은 유수의 연구자들이 노력을 경주하고 있다. 후자의 경우 열전성능지수 측면에서는 가시적인 연구결과를 도출 하였으나 아직 소자화에는 시간이 필요할 것으로 여겨진다. 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. 또한 박막형의 저차원 열전소자의 제작을 위해서는 소자 제조공정에서 접촉저항을 낮추는 것이 매우 중요한 요소 중의 하나이다. 박막형 열전소자는 다수의 열전 소재 어레이를 사용하여 제작되어야 하며 이때 각 소자의 고유저항은 얇은 두께로 인해 매우 적기 때문에 열전소재와 금속간의 접촉저항이 매우 중요

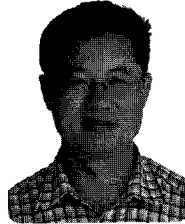


한 역할을 하게 된다. 박막형 소자의 경우 동일한 면적에서 벌크형 소자에 비해 단위면적당 냉각능을 크게 할 수 있다는 이론적 장점이 있으나 이는 소자 제작에서 벌크형과는 또 다른 어려움을 수반하고 있다. 따라서 높은 열전 성능지수를 가지는 열전소재의 개발과 더불어 이를 이용한 열전모듈의 제작에 대한 노력과 문제의 해결에 지속적인 노력이 요구되고 있다.

참고 문헌

[1] C. Shafai, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (2001) 2798.
 [2] Yong-Chul Jung, Jeong-Hun Kim, Sang-Hee Suh, Byeong-Kwon Ju, Jin-Sang Kim, J. Crystal Growth 290 (2006) 441
 [3] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 631.
 [4] M.S. Sander, R. Gronsky, T. Snads, A.M. Stacy, Chem. Mater. 15 (2003) 335.
 [5] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts and Brook O' quinn, Nature, 413 (2001) 597.
 [6] 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.
 [7] Jeong-Hun Kim, Yong-Chul Jung, Sang-Hee Suh, and Jin-Sang Kim, "MOCVD of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ on GaAs Substrates for Thin-Film Thermoelectric Applications" Journal of nanoscience and nanotechnology, 6(2006) 3325-3328.
 [8] W. M. Yim and F.D. Rosi, "Compound Telluride and Their Alloys for Peltier Cooling-A Riview", Solid State Electronics 15 (1972) 1121.
 [9] C.Uhre, "Skutterudite; Promising Power Conversion Thermoelectric Materials", Abstract of 21st ICT (2002) 46.

저자약력



성 명 : 김진상

◆ 학 력

- 1986년 서울대 무기재료공학과 공학사
- 1988년 서울대 재료공학과 공학석사
- 1997년 서울대 재료공학과 공학박사

◆ 경 력

- 1998년 - 1999년 RIKEN Post Doc.
- 1991년 - 현재 KIST 박막재료연구센터 책임연구원

