

# 열전변환재료의 원리 및 연구동향

■ 김 동 환, 심 영 재 / 경상대학교 나노·신소재공학부

## 1. 서론

21세기 들어 산업의 급격한 발달로 인한 대량생산·소비, 환경오염 및 천연자원의 고갈과 같은 환경 문제와 에너지문제가 현저화되기 시작하면서, 효율 및 경제성지상원칙을 기초로 하여 환경친화형 신에너지 시스템을 추구하는 여러가지 재료에 대한 연구가 크게 주목 받고 있다. 이러한 신에너지 시스템 재료중의 하나로 최근 큰 기대를 모으고 있는 재료로써 열에너지를 전기에너지로 직접 변환가능하며 [열전발전], 역으로 전기에너지를 이용하여 냉각 [열전냉각]이 가능한 열전변환재료에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup>

일반적으로 고체내에서 열에너지와 전기에너지의 에너지변환 현상을 열전효과 또는 열전현상이라고 하며 열전변환재료는 이러한 열전효과를 가진 재료를 통칭한다. 금속, 반도체 등 전기가 흐르는 모든 물질은 열전효과를 가지고 있지만, 실제 실용화 가능한 정도의 열전효과를 나타내는 물질은 극히 제한적이다. 현재 열전변환재료는 체온을 이용하여 구동하는 손목시계나 차량용 소형 냉장고와 같은 일상생활에서 쉽게 사용되는 제품에서부터 우주왕복선, 대

형소각로의 발전시스템에 이르기 까지 다양한 분야에서 시험적으로 실용화되기 시작하였으며 최근에는 나노기술 (Nano-technology), 박막기술 등의 발달로 레이저발생장치나 광통신, DNA분석과 같은 첨단산업분야의 국부냉각기술로써 많은 연구가 진행되고 있다. 본고에서는 일반적인 열전변환원리를 소개하고 최근 열전변환재료 분야의 연구동향에 대하여 논하고자 한다.

## 2. 열전재료 및 열전변환

일반적으로 열전현상이라 함은 Seebeck 효과, Peltier 효과, Thomson 효과의 3가지 효과를 통칭한다. 반도체나 금속에 온도차  $\Delta T$ 를 가하게 되면 온도차에 비례하여  $\Delta V$ 가 발생하게 된다. 이러한 현상을 Seebeck 효과<sup>4)</sup>, 발생한 전압을 열기전력이라고 하며 비례상수  $\alpha = \Delta V / \Delta T$ 를 Seebeck 계수라고 한다. 반대로 이 역현상, 즉 금속이나 반도체에 전류를 흘릴 때 전선과 접합부분에서 흡열 또는 발열이 일어나는 현상을 Peltier 효과라고 부르며<sup>5)</sup> Seebeck효과와 Peltier효과는 대표적인 열전현상으로서 그림 1과 2에 그 원리를 도식적으로 나타내었다.

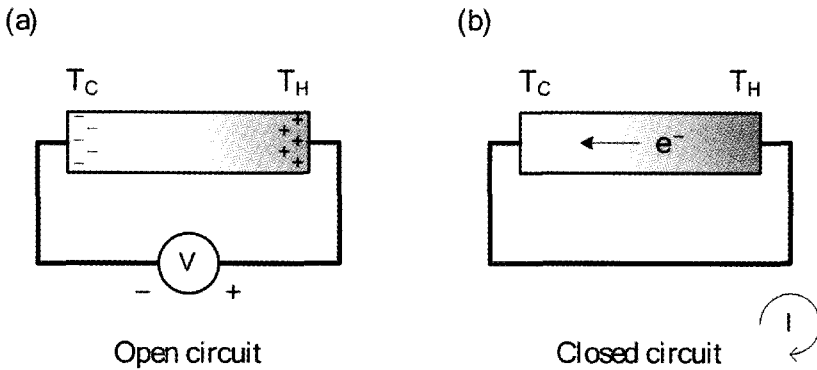


그림 1 Seebeck 효과의 모식도

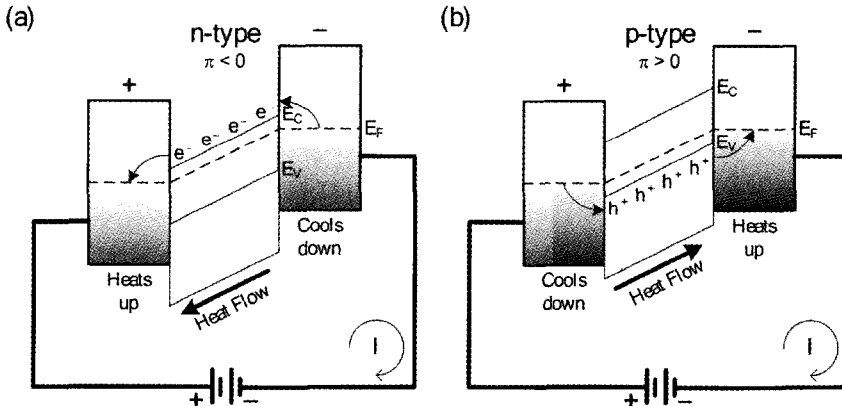


그림 2 Peltier 효과의 모식도; (a) n형 반도체, (b) p형 반도체<sup>6)</sup>

만약 어떤 재료가 거대한 열기전력과 낮은 전기적 저항을 나타낸다면 이 재료는 온도차에 의해 일종의 전지와 같은 기능을 수행할 수 있으며 열에너지로부터 실용적인 전력의 생산이 가능하다. 여기서 열기전력은 전지의 기전력, 저항은 전지의 내부저항에 대응하게 되고 이러한 재료를 열전재료 (열전변환재료)라고 하며, 열전현상을 이용하여 열과 전기 상호간에 변환 가능한 기술을 열전변환이라고 한다. 열전변환은 고체에 의해 직접 에너지변환이 가능한 기술로서 탄산가스배출이 없는 발전이나 프레온가스를 사용하지 않는 냉각, 즉 환경친화형 에너지기술로서 열전발전과 열전냉각 분야에서 크게 각광받고 있다. 열전변환의 역사는 거의 반세기이상 거슬러 올라

가지만 1950년대에 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 재료가 발견된 이후, 획기적인 재료개발은 없었다고 해도 과언이 아니다. 하지만 1990년대에 들어 나노기술의 발전과 더불어 새로운 컨셉의 신재료가 개발되기 시작하면서 최근 들어 열전재료 분야에 있어서 제 2의 도약기를 맞이하고 있다.

### 3. 열전변환재료의 설계

#### 3.1 열전변환효율<sup>1,6)</sup>

열전냉각소자의 변환효율은 인가한 전기 에너지 W 에 대한 냉각열량 Q<sub>c</sub> (cooling power)의 비로서 나타내며 다음과 같이 주어진다.

$$\phi = \frac{Q_c}{W} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)IT_c - K\Delta T - \frac{1}{2}I^2R}{I[(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T + IR]} \quad (1)$$

여기서  $\phi$  는 성적계수(COP; coefficient of performance)라고 하며,  $\alpha_p$  와  $\alpha_n$  은 Seebeck 계수, T<sub>c</sub> 는 냉각부분의 온도 및 K 는 열전도도를 나타낸다. 식 (1)에서 최대의 성적계수를 나타내는  $\phi_{max}$  를 얻기 위하여 미분하여 나타내면 다음과 같다.

$$\phi_{max} = \frac{T_H}{T_H - T_C} \times \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\kappa\rho} (T_H + T_C)} - \frac{T_H}{T_C}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\kappa\rho} (T_H + T_C)} + 1} \quad (2)$$

식 (2)에서  $\alpha^2/\kappa\rho$ 부분을 Z, 즉 성능지수(Figure of merit)라고 부르며 Z의 값이 클수록 성적계수가 증가함을 알 수 있다. 따라서 일반적으로 열전재료의 성능은 성능지수 Z에 의해 결정된다. 또한 열전발전에 관한 관계식도 같은 방법으로 다음과 같이 나타내어지며,

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \times \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\kappa\rho} (T_H + T_C)} - 1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\kappa\rho} (T_H + T_C)} + \frac{T_H}{T_C}} \quad (3)$$

여기서  $\eta_{\max}$ 를 변환효율(conversion efficiency)라고 한다.

### 3.2 열전소자의 구조

일반적으로 열전재료는 n형 반도체와 p형 반도체

를 하나의 모듈로 구성되며, 그림 3에 열전발전 및 열전냉각소자의 기본원리와 그림 4에 간단한 단층형 열전냉각소자의 모식도를 나타내었다.<sup>7)</sup> 열전냉각소자의 경우를 예로 들면, 그림 3 (b)와 같이 구성된 n형 반도체와 p형 반도체의 회로에 전류를 흘리게 되면 각각의 전자와 정공이 위쪽에서 아래쪽으로 이동하게 되고, 접합부에서는 냉각현상이 일어나게 된다. 만약 전류의 흐름을 반대로 하면 발열현상이 관찰된다. 열전발전의 경우는 이와 반대로 온도차에 의해 n형 반도체와 p형 반도체 내부에 전위차가 발생하는 현상으로서 그림 4에 나타낸 냉각소자와 같이 n형과 p형 반도체를 직렬로 배열하게 되면 열전발전 및 열전냉각소자로서 실용화할 수 있다.

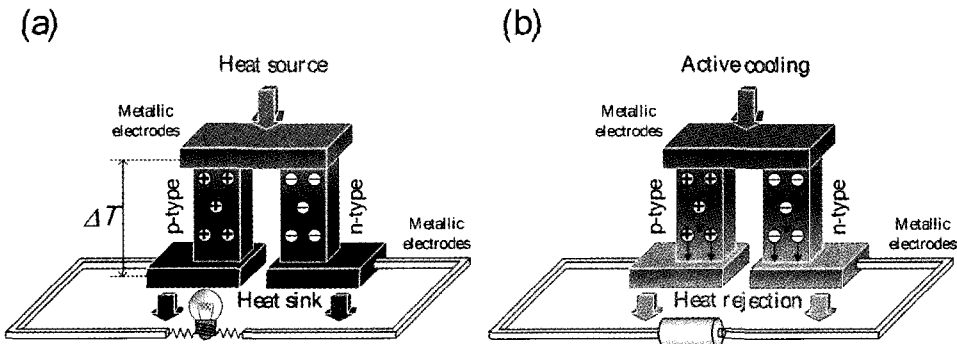


그림 3 열전변환재료의 원리: (a) 열전발전, (b) 열전냉각

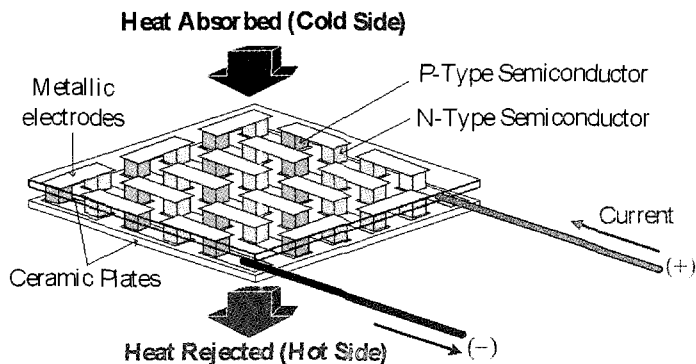


그림 4 단층형 열전냉각소자의 모식도

3.3 기존 열전재료의 연구동향

앞에서 설명한 바와 같이 열전재료의 성능은 성능지수  $Z$  의 크기로 평가되며  $Z$  는 Seebeck 계수  $\alpha$  와 비저항  $\rho$  열전도도  $\kappa$  를 이용하여

$$Z = \frac{\alpha^2}{\kappa\rho} \quad (4)$$

와 같이 표현된다. 또한 일정온도  $T$  에서의 성능지수는  $ZT$  로써 무차원성능지수라고도 한다. 따라서 열전재료는  $Z$  가 큰 물질로서, 즉 비저항과 열전도도가 작고, 열기전력이 큰 물질임을 알 수 있다.<sup>8,9)</sup> 하지만,  $Z$  를 나타내는 3가지 물리량은 캐리어농도 (carrier concentration)에 크게 의존하기 때문에 독립적으로 3가지 물리량을 직접 제어하여 높은 성능지수를 나타내는 재료를 개발하는 것은 어려운 기술이다. 그림 5에 캐리어농도 변화에 따른  $\alpha, \rho, \kappa$  의 변화를 나타내었다.<sup>10)</sup> 그림 5에서 알 수 있듯이 금속과 같이 캐리어농도가 높은 재료에서는 낮은 저항을 가지지만 열기전력이 매우 감소하고 열전도도가 급격히 증가함에 따라 높은  $Z$  를 가질 수 없으며, 반대

로 절연체와 같이 캐리어농도가 낮은 재료는 열기전력이 증가하고 열전도도가 감소하지만 높은 비저항으로 인하여  $Z$  의 성능향상을 기대하기 어렵다. 따라서 성능지수  $Z$  를 높이기 위해서는 캐리어농도를 제어하는 기술이 필요하다. 이러한 관점으로부터 종래의 열전재료개발에 관한 연구는 기존재료의 화학적 조성 최적화, 제3원소의 doping등 캐리어농도를 제어하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.

캐리어농도의 제어방법 이외에도 열전성능을 결정하는 3가지 물리량중 열전도도를 최소화 시키기 위한 연구분야를 들 수 있다. 열전도도의 메커니즘으로 잘 알려져 있듯이 열은 포논 (phonon; 격자진동) 및 캐리어에 의해 이동된다. 따라서 성능지수  $Z$  를 나타내는 식 (4)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Z = \frac{\alpha^2}{(\kappa_e + \kappa_{ph})\rho} \quad (5)$$

여기서  $\kappa_e$  는 캐리어에 의한 열전도도,  $\kappa_{ph}$  는 포논에 의한 열전도도를 나타낸다.  $10^{25} \sim 10^{26} \text{ m}^{-3}$  정도의 캐리어농도에서는 포논에 의한 격자열전도가 캐리어에 의한 전도도보다 지배적이기 때문에 격자열전도를 줄이는 것이 필요하다. 가장 간단한 접근방법으로서 격자열전도를  $\kappa_{ph}$  은

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C v l \quad (5)$$

로 나타낼 수 있으므로 (여기서  $C$  는 격자비열,  $v$  는 음속,  $l$  은 포논의 평균자유행로)  $C, v, l$  을 제어함에 의해 격자열전도를 최소화할 수 있다. 구체적으로 제 3원소로서 히드류금속과 같은 원자량이 큰 금속을 이용한 doping방법이나 중금속원소를 함유한 고용계를 이용하여 포논의 산란현상으로서 격자열전도도를 저하시키는 방법에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

그림 6은 열전재료로써 각광 받고 있는 재료들을 n형과 p형으로 구분하여 각각의 성능지수를 온도에 대하여 나타낸 것이다.<sup>11)</sup> 실온에서 최대의 성능을 나타내는 재료로는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 재료로서 n형 재료로서

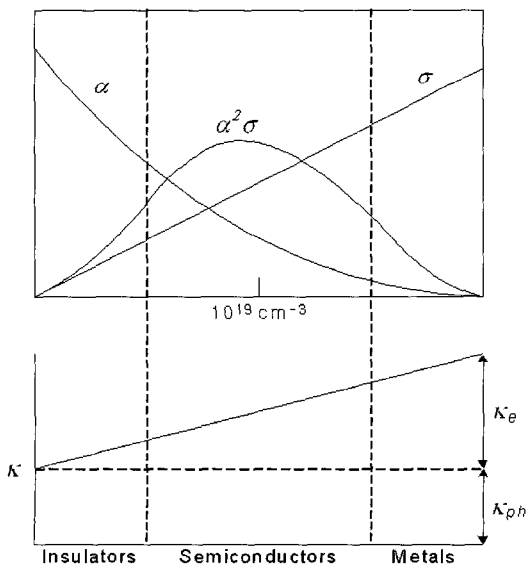


그림 5 Dependence of  $\alpha, \sigma, \kappa$  and  $\alpha^2\sigma$  on the carrier concentration

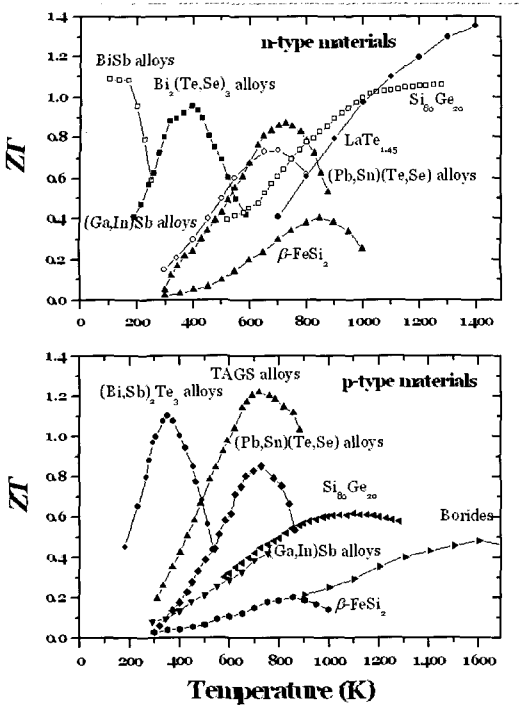


그림 6 여러가지 열전재료의 무차원성능지수 ZT<sup>11)</sup>

는  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  와 p형 재료로서는  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  가 가장 우수한 성능지수를 나타낸다. 또한 650 K 부근의 중온영역에서는 PbTe 계, 고온영역에서는 SiGe 계 재료가 높은 성능지수를 나타내는 것을 알 수 있으며, 이 3가지 재료는 각 온도영역에서 용도에 맞게 실용화되고 있다.

## 4. 국내외 연구동향

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  이후에 개발된 신재료는 근본적으로 Bi, Pb, Te, Sb와 같은 중금속 원소를 함유하는 반도체계 재료이다. 많은 물질에 대하여 성능지수의 검토와 실용화 가능성에 대하여 연구되어 왔지만 무차원성능지수 ZT는 1을 넘지 못하며 새로운 재료의 개발이 라기 보다는 기존재료의 성능을 최적화 시키는 연구가 주를 이루었다. 하지만 1990년대 들어 새로운 열전재료의 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 원인중 첫번째로 다원계 합금재료의 개발을 들 수 있다. 기존 열전재료는 주로  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 나 PbTe와

같은 2원계 합금재료에 대한 연구가 많았지만 최근에는 3원계나 4원계 이상의 다원합금 재료에서 높은 성능지수를 나타내는 신재료가 많이 개발되기 시작했기 때문이다. 두번째로는 나노기술의 발전을 그 원인으로 생각할 수 있다. 1990년대 초반부터 급격한 나노기술의 발전으로 열전재료분야에도 나노기술을 이용한 박막재료의 개발 및 나노입자를 이용한 격자열전도의 제어와 같은 새로운 연구결과에서 열전성능의 획기적인 향상이 기대되기 때문이다. 그림 7은 최근 50년간의 실온(300 K)에서 열전성능지수 ZT의 발전을 나타낸 것으로, 1950년대 Sb, Se 등이 첨가된  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전재료의 ZT는 1을 넘지 못하지만 2000년대 접어들면서부터 기존 재료에 비하여 획기적인 성능의 향상이 이루어졌음을 알 수 있다. 이러한 고성능화에 대한 연구개발은 양자우물효과(quantum confinement effect)나 초격자구조(superlattice)를 이용한 인위적으로 재료구조를 제어한 소자 및 모듈의 개발로 실현된 것이다.

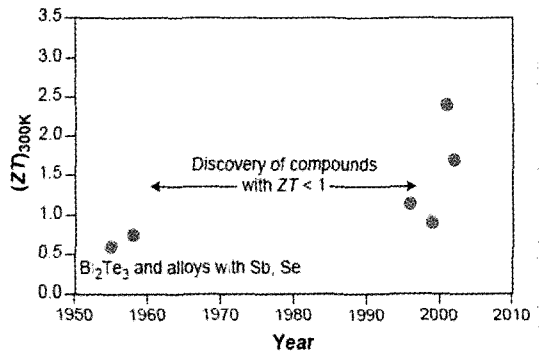


그림 7 실온(300K)에서의 성능지수로 나타난 열전재료의 역사<sup>2)</sup>

### 4.1 박막형 열전소자

박막이나 나노와이어와 같은 저차원 열전소자의 개발 및 나노구조를 이용한 열전재료의 개발<sup>13)</sup>은 앞에서 설명한 격자열전동에 의한 포논의 열전도도 제어와 관계가 있다. 포논에 의한 열전도도는 식 (5)에서 설명한 바와 같이 파장과 평균자유행로의 두 가지 특성을 가진다. 양자구속효과는 반도체재료에서

이 특성 파장과 같은 크기를 가진 나노구조체를 제조함으로써 전자에너지준위밀도(electronic density of states)를 제어하는 방법이다. 따라서 양자구속효과에 의해 열전도는 극소화 시키며 전자운동도는 유지하여 기존재료에 비하여 비교적 높은 ZT 를 실현하게 되었다. 한편 초격자구조를 이용하는 방법은 양자구속효과와는 달리 포논의 이동을 제어하는 방법으로 알려져 있다. 재료의 구조를 포논의 자유경로길이보다 짧고 전자의 자유경로길이 보다 길게 제어하게 되면, 전기전도도의 감소 없이 포논의 경계산란에 의하여 열전도도의 최소화할 수 있는 방법이다. 그림 8은 10Å/50Å 의 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>와 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>를 적층한 5.4μm 두께의 초격자 열전소자의 구조를 나타낸 그림이며 300K에서 약 2.38정도의 높은 ZT 를 가지는 것으로 보고되어있다.<sup>14)</sup> 또한, PbSe<sub>0.98</sub>Te<sub>0.02</sub>/PbTe 의

양자도트를 이용한 초격자소자의 경우 1.6 이상의 ZT를 달성한 연구결과도 보고된 바 있다.<sup>15)</sup> 이러한 연구결과는 종래의 열전재료에 비교하여 약 2배 이상 증가된 값으로서 열전재료의 실용화를 한층 더 앞당길 것으로 기대된다.

4.2 신소재의 개발

열전성능을 높이기 위한 방법으로 박막재료의 개발이나 기존재료의 성능최적화 이외에도 새로운 열전재료의 개발에도 많은 연구가 진행되고 있다. 가장 이상적인 열전재료로서 포논에 대해서는 유리라 같은 열적특성을 가지며 전자에 대해서는 결정과 같은 높은 전기적특성을 가진 물질로서 PEGC (Phonon-Glass Electron-Crystal)라고 하며 가장 이상적인 PEGC는 ZT = 4 이상이 실현가능하다고 알려져 있다.<sup>16)</sup>

고성능 열전재료로서 그림 9에 나타낸 skutterudite 구조에 관한 연구도 활발하게 진행되고 있다. Skutterudite 재료는 CoSb<sub>3</sub>와 같은 구조를 가지나 포논의 산란을 유도하기 위하여 결정구조 내부에 Ce과 같은 희토류 원소를 첨가하여 제조한 합성체로써 filled skutterudite라고 부른다. 최근 보고된 바에 의하면 LaFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub> 재료의 경우 700K 이

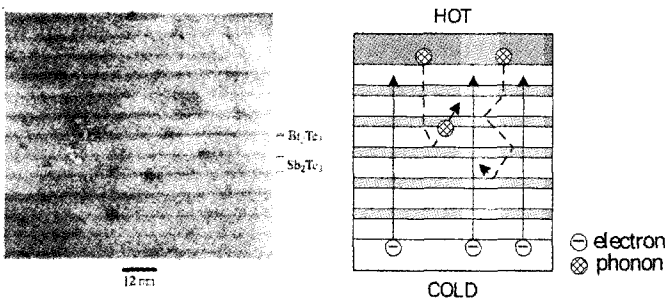


그림 8 초격자(superlattice)를 이용한 열전냉각소자의 구조

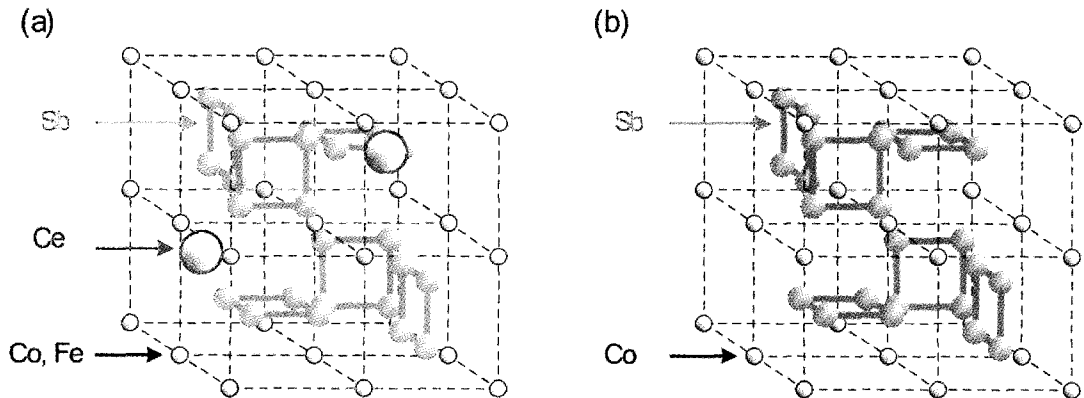


그림 9 filled 및 unfilled skutterudite의 결정구조: (a) CeFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub>, (b) CoSb<sub>3</sub>.

상에서  $ZT = 1$  이상을 가지며,<sup>17)</sup> 900K 부근에서 약 1.35 정도의 높은 성능지수를 나타내는  $CeFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$ 와 같은 재료가 개발되었다.<sup>18)</sup>

이외에도 포접화합물(Clatrate)<sup>19)</sup> 재료나 산화물 열전재료로써 층상 코발트산화물,<sup>20-23)</sup> ZnO에 Al을 doping한 고이동도 전도성산화물 등에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며 무엇보다 차세대 열전재료로서 다양한 분야에서 열전성능을 높이기 위한 연구가 활발하게 이루어 지고 있다.

## 5. 결론

종래 열전변환현상에 의한 에너지 변환기술은 우주산업이나 군수산업 같은 극히 제한적이며 특수한 목적에만 이용되어 왔다. 하지만 지구온난화, 환경오염등으로 인한 대체에너지 개발 및 폐에너지 회수와 같은 환경친화적이며 환경공생형 재료의 개발이 요구되기 시작하고 이와 함께 21세기 나노기술의 발전에 따라 열전재료분야에 있어서 제 2의 도약기를 맞이하고 있다. 무엇보다 이러한 시대적 요구에 부응하기 위해서는 뛰어난 열전성능을 가진 재료의 개발 및 시장경제의 원칙에 따라 경제성과 신뢰성을 확보하는 것이 중요하다. 현재 열전재료에 대한 연구는 나노기술을 집약한 박막소자의 개발과 더불어 열전소자의 대량생산 및 제조공정에 있어서 경제성을 확보하기 위하여 많은 노력이 이루어지고 있다. 이러한 두 가지 과제가 현실화되어 비교적 저가의 열전재료개발 및 열전소자의 양산기술을 확립한다면 일상생활에서도 열전변환현상을 이용한 제품들을 접할 수 있을 것이라 생각된다.

## 참고문헌

- 1) G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments (Spinger-Verlag, New York, 2001).
- 2) H. J. Goldsmid, Electronic Refrigeration (Pion, London, 1986).
- 3) G. D. Mahan, Sol. Stat. Phys. 51 (1998) 81.

- 4) T. J. Seebeck, Abh. Preuss. Akad. Wiss., (1822) 265.
- 5) N. B. Hannay, Semiconductors (Reinhold, New York, 1959, 41).
- 6) 坂田 亮、熱電変換工学:基礎と応用, Realize, (2001) 9 (in Japanese).
- 7) T. C. Harman, P. J. Tayler, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, Science 297 (2002) 2229.
- 8) D. M. Rowe, Miniature Thermoelectric Convertors, U. K. Patent No. 87 (1988) 14698.
- 9) C. M. Bhandari and D. M. Row, in CRC Handbook of Thermoelectrics, ed D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL (1995) 43
- 10) A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelement and Thermoelectric Cooling (Infosearch Ltd., London, 1957).
- 11) J. P. Fleurial, Proc. SCT-93 (1993) Lecture 3.
- 12) J. Zhang, N. G. Anderson, and K. M. Lau, Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 374.
- 13) D.H. Kim and T. Mitani, J. Alloys Compd. 399 (2005) 14.
- 14) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O' Quinn, Nature 413 (2001) 597.
- 15) T. C. Harman, P. J. Tayler, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, Science 297 (2002) 2229.
- 16) G. A. Slack, in CRC Handbook of Thermoelectrics, ed D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL (1995) 407.
- 17) B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, Science 272 (1996) 1325.
- 18) J. P. Fleurial, et. al., in Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics (ed. Caillat, T.) pp.91-95 (IEEE, Piscataway, NJ, 1996).
- 19) G.S. Nolas, J. L. Cohn, G.A. Slack and S.B. Schujman, Appl. Phys. Lett. 73(1998) 178.
- 20) K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 40(2001), 4644-4647.
- 21) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka, Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000) L1127.
- 22) R. Funahashi and I. Matsubara, Appl. Phys. Lett., 79(2001) 362.
- 23) M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi and H. Arai, J. Appl. Phys. 79(1996) 1816.