



노 종 옥 | 연세대학교 신소재공학과, 박사과정 | e-mail : roh5397@yonsei.ac.kr
 강 찬 영 | 연세대학교 기계공학부, 석사과정 | e-mail : kyrix@yonsei.ac.kr
 김 우 철 | 연세대학교 기계공학부, 교수 | e-mail : woochul@yonsei.ac.kr
 이 우 영 | 연세대학교 신소재공학과, 교수 | e-mail : wooyoung@yonsei.ac.kr

열전현상은 열을 전기로 변환하거나, 전기를 열전현상(냉각현상)으로 변환하는 것이다. 열전소자는 안정적이고, 다양한 사이즈(나노~매크로)가 가능하나, 효율이 낮다. 최근 들어 나노기술이 도입되어 효율이 획기적으로 높아졌다. 이 글에서는 나노기술을 이용한 열전 재료의 연구 동향에 관하여 살펴보고자 한다.

제벡(Seebeck) 효과(1821년)와 Peltier 효과(1834년)로 대표되는 열전(thermoelectrics)현상은 약 200년의 오랜 역사를 가지고 있다. 열전현상은 열(thermo)을 전기(electric)로(제벡 현상에 기반한 열전발전의 원리), 또는 전기를 열로(Peltier 현상에 기반한 열전냉동의 원리) 바꿀 수 있는 에너지 변환 현상을 나타낸다. 이러한 열전현상을 실제 에너지 변환기에 적용하고자 하는 연구는, Thomas 제벡의 열전현상 발견 후 약 130년이 흐른, 1950년경에 Abram Loffe가 도핑된 반도체의 제벡 상수가 금속에 비해서 100배 정도가 큰 것을 관찰하면서 본격적인 연구가 이루어지기 시작하였다. 그러나 뛰어난 적용성에도 불구하고 열전 재료의 효율성을 나타내는 열전 성능지수(ZT_m ; thermoelectric figure of merit)의 한계로 인하여 열전 소자의 산업적 응용이 제한되어 왔다. 열전 성능지수(ZT_m)는 다음과 같이 표현되며, 이는 물질 고유의 특성에 의해 결정된다.

$$ZT_m = \frac{S^2 \sigma T_m}{k} \quad (1)$$

여기에서, S 는 제벡 상수, σ 는 전기전도도(electrical conductivity) 그리고, k 는 열전도도(thermal conductivity)를 나타낸다. 벌크(bulk) 물질에서 상기 세 인자(parameter)는 각각 서로 연관된 상보적 관계에 있다. 예를 들어 전자의 수가 증가할수록 전기전도도는 증가하지

만 동시에 제벡 상수의 감소를 가져오고, 열전도도의 경우 물질의 격자진동뿐만 아니라 자유 전자(free electron)의 영향을 동시에 받아 열전도도를 증가시키게 된다. 이와 같은 상보적 관계는 열전성능지수가 뛰어난 고효율의 열전 물질의 개발을 저해하는 요인이 되어 왔다.

그림 1에 상온에서의 열전성능지수의 발전현황이 나타나 있다⁽¹⁾. 그림에서 보듯이 지금 현재 주로 열전 소자 재료로 사용되는 Bi₂Tes 계열의 반도체에 대한 연구가 진행되었던 1960년대까지는 열전성능지수가 1 정도에 불과하며, 그 이후 2000년대까지 열전성능지수의 증가가 거의 이루어지지 않았다. 그러나 1990년대부터 환경 친화적 에너지의 개발이 주목을 받게 되고, 1993년 미국의 MIT 물리학과 Dresselhaus 교수가⁽²⁾ 나노재료를 사용하면 열전성능지수를 비약적으로 높일 수 있다는 이론논문을 발표하면서 열전현상은 재조명되기 시작하였다. Dresselhaus 교수는 이론 논문에서 저차원 나노 구조물에서 열전성능지수를 이루는 각각의 인자(S , σ , k)가 서로간의 상쇄 없이 독립적인 조절이 가능하며, 양자구속효과(Quantum Confinement Effect)에 의해 불연속적인 에너지 준위를 가지게 되어 k 의 감소 없이 $S^2\sigma$ (power factor)의 값의 향상이 가능하다는 예측을 하였다. Dresselhaus 교수의 이론적 예측 논문 이후 실제 연구에서는 나노 재료를 사용하여 비약적으로 향상된 열전성능지수를 보였으나 이러한 열전

성능지수의 향상은 이론적 예측과 달리 열전 성능지수의 분자인 $S^2\sigma$ 를 증가시킨 것이 아니라, 분모의 열전도도(k)의 감소로 인한 열전 성능지수의 증가였다⁽³⁾. Dresselhaus 교수의 주장은 아직 실험적으로 입증되지 않았으며 현재에도 수많은 후속 연구들이 그녀의 주장을 실험적으로 입증하기 위하여 수행되고 있다.

Bi 나노선을 열전에 사용하려는 연구의 대부분이 이러한 노력이라고 볼 수 있다. 최근 PbTe에 Tl을 도핑함으로써 열전성능지수 1.5를 기록한 연구가 발표되었고⁽⁴⁾, 삼성종합기술연구원에서는 n-type In_4Se_7 를 이용하여 열전성능지수 1.48을 기록하였다⁽⁵⁾. 이 두 연구는 나노구조화에 의한 열전도도의 감소에 의한 열전성능지수 증가가 아닌 방법으로 열전성능지수를 향상시켜서 향후 나노구조화함으로써 열전성능지수를 더욱 향상시킬 수 있는 여지가 있다는 사실에 주목을 받고 있다. 이러한 연구들이 이미 실험적 이론적으로 검증된 열전도도 감소로 인한 열전성능지수 향상과 합쳐진다면 열전성능지수는 4 이상도 증가할 수 있으리라 기대된다.

이 글에서는 최근의 나노기술을 이용한 열전 재료의 연구 동향에 관하여 살펴봄으로써 차세대 초고효율 에너지 변환용 열전 소자의 개발 배경의 이해해보고자 한다.

열전재료 연구 동향

최근 열전 연구 동향은 크게 두 가지 방향으로 구분되며 첫 번째로는 Bi 나노선 등 초임계 나노선에서 나타나는 양자구속효과를 이용하여 $S^2\sigma$ 를 증가시켜 열전성능지수를 향상시키는 방법이며, 또 다른 방향은 벌크 나노복합재에

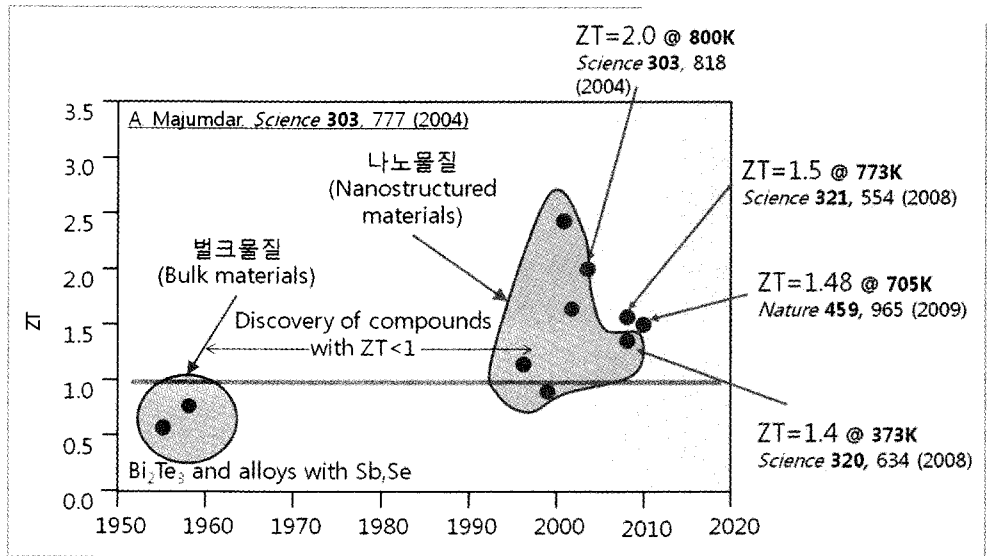


그림 1 상온에서의 연도별 열전성능지수⁽¹⁾ (ZT, thermoelectric figure of merit)

서의 열에너지 캐리어의 산란을 통하여 열전도도를 감소함으로써 열전성능지수를 향상시키는 방법이다.

나노선 열전 재료

이론적 예측에 의하면 1차원 나노선이 양자구속효과로 인하여 양자우물구조인 초격자 박막에 비해 더 큰 열전성능지수의 증가를 가져 올 수 있을 것으로 예측되고 있다. 현재 나노선 기반의 열전소자 연구는 MIT, UC Berkeley, Caltech 등 미국 대학을 중심으로 Si, Bi, Bi_2Te_3 등에 대하여 연구되고 있다.

MIT 대학의 Dresselhaus 교수팀은 Bi 나노선의 열전 특성 측정에 관하여 꾸준한 연구를 해오고 있다. 우선 Bi 나노선 어레이 제작을 위하여 산화알루미늄(Al_2O_3) 이용하여 직경 7~100nm, 길이 50 μm 의 일정한 벌집형태의 다공성 채널을 제작하고^(6, 7), Bi나 Bi_2Te_3 같은 열전 물질을 전기화학도금법으로 채웠다. 그러나 이러한 방법으로 제작된 나노선은 제조방법의 한계로 인하여 다결정 특성을 지녀 양자구속효과를 관찰할 수 없다는 단점을 가지고 있어 Bi 나노선의 열전특성 규명에는 부적합하다. 또한 압력 주입법(Pressure Injection Method)의 경우 산화알루미늄 템플레이트에 내부 채널에 성장시키고자 하는 물질을 액상으로 넣어 굳히는 방법으로, 이 방법은 전기화학도금

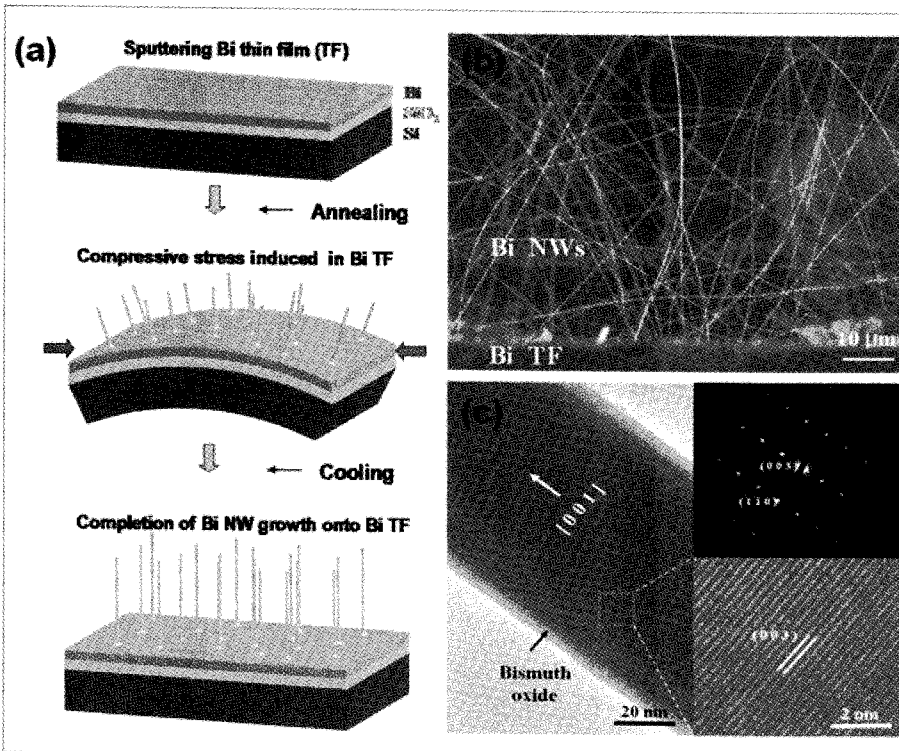


그림 2 (a) 열처리를 통한 단결정 Bi 나노선의 성장 (b) 성장된 단결정 Bi 나노선의 주사전자 현미경 이미지 (c) 단결정 Bi 나노선의 투과전자현미경 이미지와 전자회절 패턴

법과는 달리 단결정으로 나노선을 성장시킬 수 있다는 장점을 가지고 있으나 단일 나노선이 아닌 어레이 형태의 나노선을 2단자법 측정만 가능하여 단일 나노선의 열전 특성을 규명하는 데는 한계를 가지고 있었다. 이를 극복하기 위하여 연세대 이우영 교수팀은 Bi 나노선을 Bi 박막에서 열처리 시 박막에 유도된 압축응력에 의한 성장법을 개발하였으며, 매우 뛰어난 단결정성을 가지고 있음을 확인하였으며 그 열전특성 규명을 위한 연구를 수행 중에 있다⁽⁸⁾. 현재 이우영 교수팀은 같은 방법으로 단결정 Bi₂Te₃ 나노선을 키우는 데 성공하였다.

그 동안 벌크 Si의 경우 전기전도도가 매우 커서 높은 열전성능지수를 기대하기 힘들기 때문에 Bi나 Bi₂Te₃와 같이 활발한 연구가 진행되지는 않았다. 그러나 UC Berkeley의 A. Majumdar 교수팀⁽⁹⁾과 Caltech의 J. Heath 교수팀⁽¹⁰⁾은 각각 독립적으로 Si 나노선의 열전 특성이 나노선의 표면 거칠기 조절과 도핑농도를 조절함으로써 크게 향상된다는 것을 실험적으로 규명하였다. UC Berkeley의 A.

Majumdar 교수팀은 Si 나노선을 'Electroless Etching' 법을 사용하여 rough Si 나노선을 제조하였으며, 이를 MEMS(Micro-electromechanical Systems) 구조를 이용하여 열전도도를 측정하였다. 그 결과 rough Si 나노선의 경우 Si 나노선에 비하여 약 100 이상의 열전도도 감소가 일어남을 확인하였다. 또한 Caltech의 J. Heath 교수팀은 'Superlattice Nano-wire Pattern Transfer (SANP)' 법을 이용하여 불순물 농도가 조절된 단결정 Si 나노선을 제조하였으며, 나노선의 크기와 불순물 도핑수준(impurity doping level)을 조절하여 벌크 Si에 비하여 약 100배 이상 증가된 열전성능지수를 가짐을 확인하였

다. 벌크 Si 나노선은 다른 열전물질에 비하여 낮은 열전성능지수를 가지지만 Si의 경우 저가의 열전재료라는 점과 나노선 구조에서 열전도도뿐만 아니라 전력인자(thermoelectric power)를 조절할 수 있다는 점을 실험적으로 구현하였다는 데 그 의의가 매우 크다.

벌크 나노복합재 열전 재료

앞에서 언급한 바와 같이 Dresselhaus 교수의 이론적 예측 논문 이후에 비약적인 열전성능지수의 향상을 이룩했지만, 그 원인은 이론적 예측과 달리 열전도도(k)의 감소로 인한 열전성능지수의 증가를 통해서였다⁽³⁾. 이러한 열전도도의 감소는 나노재료 삽입에 의한 표면적 증가(초격자 박막의 표면(interface)이나 나노선의 경계(boundary)가 열에너지 캐리어인 포논을 산란시켜서 열전도도를 감소시킨 데 기인한다. 재료내의 표면적을 극대화시켜 열전도도 감소를 최대화시키기 위해서 벌크 재료에 나노입자를 포함한 나노복합재에 관한 연구가 기대를 모으고 있다.

그림 3은 벌크 나노복합재를 나타낸 도면이다. 그림 1에서 나타낸 바와 같이 기존의 높은 열전성능을 지닌 벌크 열전재료에 나노입자를 넣어서 열전도도를 낮춤으로 해서 열전성능지수를 높이고자 하는 것이 근래의 열전연구동향 중의 하나이다. 이와 관련된 연구로는 2001년에 Venkatasubramanian 그룹에서⁽¹²⁾ $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 초격자 박막 재료를 이용하여서 상온에서의 열전성능지수 2.4를 기록하였다. 2002년에는 MIT Lincoln 랩의 Harman⁽¹³⁾ 이 $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ quantum dot 초격자 박막을 이용하여서 상온에서의 열전성능지수 1.6을 기록하였다. 그리고, 2004년에는 Michigan State 대학의 Kanatzidis 그룹에서(현재는 Northwestern 대학 재직) $\text{AgPb}_x\text{SbTe}_{2+x}$ 나노복합재를 이용하여서 800K에서 열전성능지수 2를 기록하였다⁽¹⁴⁾. 또한, MIT의 Chen 교수와 Dresselhaus 교수 그룹에서는 JPL(Jet Propulsion Lab.)과 함께 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 합금을 나노복합재로 만들어서 성능을 높이고자 하는 연구를 진행 중이다. 기존의 상용화된 열전재료는 벌크재료이고, 벌크재료에 대한 인프라는 이미 구축되어 있으므로, 고효율의 벌크 나노복합재의 이용은 산업화 가능성을 높일 수 있는 방법이라 여겨지고 있다.

맺음말

이 글에서는 간략하게 열전성능지수 향상을 위한 최근 연구동향에 관하여 논의하였다. 혁신적인 에너지 변환시스템을 구현하기 위해서는 열전성능지수가 3정도 되어야 하는데, 1950~1960년대 벌크 열전반도체의 열전성능지수는 상온에서 약 1 정도에 불과하여 기존의 에너지 변환시스템을 대체하기에는 역부족이었다. 그러나 2000년대 들어 나노재료를 응용함으로써 열전 성능 지수의 비약적인 발전을 이루고 있으며 양자구속효과에 의한 50%의 증가를 통한 열전성능지수향상을 도모하는 나노선 열전 재료에 관한 연구와 포논의 산란을 통한 열전도도 감소를 극대화시키기 벌크 나노복합재를 통하여 열전성능지수 3 이상의 재료 개발이 가능할 것이라 예측되고 있다. 하지만, 현재의 열전성능지수 1.5 정도만으로도 자동차 폐열회수 분야

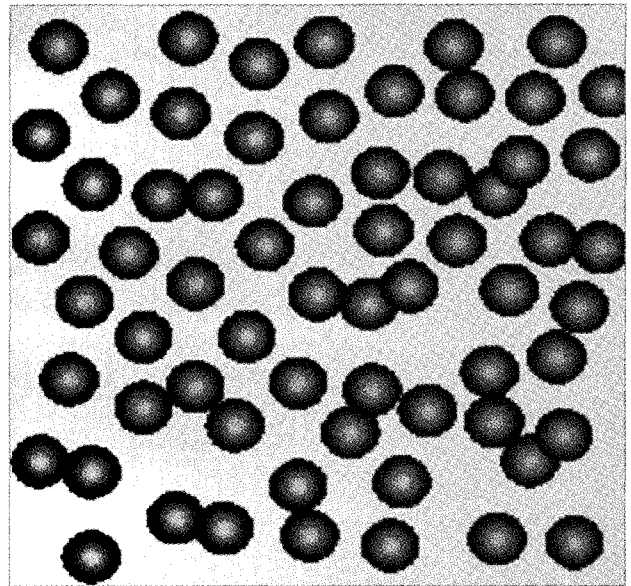


그림 3 벌크 나노복합재를 나타낸 도면⁽¹¹⁾

에는 충분한 경쟁력을 지니므로, BMW, GM, VW, Pratt & Whitney 등 기업들이 상업화에 박차를 가하고 있는 실정이다. 이러한 초고효율 열전 재료의 개발은 21세기 에너지 변환 시스템의 새로운 패러다임을 제시할 것으로 기대된다.

참고문헌

- (1) Majumdar, A., Thermoelectricity in semiconductor nanostructures. *Science*, 2004. 303(5659): pp. 777-778.
- (2) Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Physical Review B*, 1993. 47(24): pp. 16631-16634.
- (3) Kim, W., et al., Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors. *Physical Review Letters*, 2006. 96(4).
- (4) Heremans, J.P., et al., Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion

- of the electronic density of states. *Science*, 2008. 321(5888): pp. 554-557.
- (5) Rhyee, J.-S., et al., Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in In_4Se_3 - δ crystals. *Nature*, 2009. 459(08088): pp. 965-968.
- (6) Zhang, Z.B., et al., Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. *Physical Review B*, 2000. 61(7):pp. 4850-4861.
- (7) Zhang, Z.B., Fabrication, characterization and transport properties of bismuth nanowire systems. 1999, MIT.
- (8) Lee, W.Y., METHOD FOR MANUFACTURING NANOWIRE BY USING STRESS INDUCED GROWTH: 한국(출원 06-137069), PCT(PCT/KR2007/006944), 미국(출원 12/064,861), 유럽(출원 7855359.1).
- (9) Hochbaum, A.I., et al., Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 2008. 451(7175): pp. 163-U5.
- (10) Boukai, A.I., et al., Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 2008. 451(7175): pp. 168-171.
- (11) Dresselhaus, M.S., et al., New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2007. 19(8): pp. 1043-1053.
- (12) Venkatasubramanian, R., et al., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001. 413(6856): pp. 597-602.
- (13) Harman, T.C., et al., Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 2002. 297(5590): pp. 2229-2232.
- (14) Hsu, K.F., et al., Cubic AgPbmSbTe_{2+m} : Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004. 303(5659): pp. 818-821.

기계용어해설

방사선상해(放射線傷害; Radiation Hazard)

방사선에 생체가 쬐면 세포내에 전리현상이 일어나서 세포가 변화하여 유전자의 변화, 백혈병, 백혈구의 감소 등이 일어나는 현상.

방사고온계(放射高溫計; Radiation Pyrometer)

고온체로부터의 열방사를 열전대에 쬐어 주고 이때 발생하는 기전력의 온도를 측정하는 고온계.

미니멈 플로(Minimum Flow)

유체기기 또는 이것과 접속하여 운전하는 기기를 과열이나 소음, 진동 등의 문제없이 연속으로 안전하게 운전하는 데 필요한 최소의 유량.

최소 선회반경(最小旋回半徑; Minimum Turning Radius)

최대 스티어링각으로 자동차를 서행하여 선회시켰을 때, 가장 바깥쪽 타이어의 집지면 중심이 그리는 원형 궤적의 반경.