

Thema | 차세대 열전소재 - Skutterudite

김일호 교수
(충주대 신소재공학과)
어순철 교수
(충주대 신소재공학과)

1. 서론

열전현상이란 열-전기 변환이 서로 가역적으로 일어나는 현상으로, 19세기 초 Seebeck[1], Peltier[2], Thomson[3]에 의해 발견된 이래, 냉각과 발전 분야에 응용하려는 연구가 지속적으로 진행되어 왔다[4,5]. Altenkirch [6]은 열전재료의 성능을 평가하기 위해 Seebeck 계수, 전기전도도 및 열전도도를 연관시킨, 소위 열전성능지수(Thermoelectric Figure of Merit)의 개념을 도입하여 금속계 재료의 열전특성을 조사하였다. 그러나 금속계 열전재료의 성능지수가 매우 작아 열전소자의 작동효율이 1% 정도에 불과하였다[7]. 1930년대 후반부터 Ioffe 등[8]에 의해 III-V, IV-VI, V-VI족의 화합물 반도체 재료가 연구되었으며, 그 결과 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ 이상의 Seebeck 계수를 갖는 물질이 개발되어 5% 이상의 효율을 갖는 열전소자를 만들 수 있었다. 현재 열전특성이 우수하여 실용화되고 있는 재료로는 (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃계[9], PbTe계[10] 및 Si-Ge계[11,12] 등, Chalcogenide계와 Silicide계가 주종을 이루고 있다.

최근 고체물리학과 재료과학의 발달과 더불어 우수한 열전특성을 갖는 신물질(신소재) 개발에 박차를 가한 결과, Skutterudite[13], Clathrate[14], Half-Heusler[15] 등의 결정구조를 갖는 물질이 열전특성 향상에 획기적으로 기여할 수 있다는 가능성이 제시되어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 논문에서는 열전현상과 응용분야에 대해 간략히 소개하고, 현재 개발 중인 Skutterudite 열전소자에 대한 연구동향과 향후전망 및 앞으로 해결해야 할 과제에 관하여 살펴보고자 한다.

2. 열전소재의 선택

1950년대 이후 지난 50여 년간 열전소재의 개발에 관한 연구노력은 주

로 Bi_2Te_3 계, PbTe 계 및 Si-Ge 계 합금개발에 중점을 두어왔다. Bi-Sb 계, TAGS(Te-Ag-Ge-Sb) 및 FeSi_2 열전소재 또한 흥미로운 열전특성을 보이고 있지만, 휘발성, 기계적 특성, 도핑, 성능지수 등에 관한 문제로 인해 실용화에 문제가 있다. 이러한 열전소재의 팔목할만한 특성향상에도 불구하고 저온부터 고온(100~1500 K)까지 $(ZT)_{\text{max}} \approx 1$ 이라는 한계에 도달하였다(그림1). 열전소재로서의 여러 장점에도 불구하고 낮은 에너지 변환효율로 인한 소자의 성능과 응용에 있어 많은 제한이 있다.

1990년대 중반부터 미국 NASA의 Deep Space Project의 일환으로 JPL(Jet Propulsion Laboratory)

을 중심으로, 에너지 변환효율과 직결된 무차원 열전성능지수(ZT : Dimensionless Thermoelectric Figure of Merit)를 향상시키고자 이론적으로 가능한 새로운 종류의 열전소재를 조사하기 시작하여 미래의 열전연구개발분야를 제시하였다[16]. 고체물리학과 재료과학의 발달로 인해 우수한 열전특성을 갖는 신소재를 개발함에 있어 다음과 같은 열전소재 선택의 기준을 유추할 수 있었다.

- ① 복잡한 결정구조 및 거대한 단위격자
- ② 무거운 원자량 및 유효질량
- ③ 강한 공유결합성
- ④ 높은 운반자 이동도
- ⑤ 구성 원자 간의 작은 전기음성도 차이
- ⑥ 복잡한 에너지 밴드 구조

3. 연구현황

체계적인 열전신소재 탐색에 연구를 집중한 결과 Skutterudite 결정구조를 갖는 화합물이 가장 적합한 후보 물질로 선택되었다. Skutterudite는 Norway의 Skutterud에서 나오는 천연광물로서 $(\text{Fe,Co,Ni})\text{As}_3$ 의 기본 화학식을 갖는다. Skutterudite 구조는 결정학적으로 $\text{Im}3(\text{T}_h^5)$ 의 공간군(Space Group)에 속하고 기본형(Prototype)이 CoAs_3 으로서 그림2와 같은 단위격자를 갖는다. 단위격자 안에 8개의 TX_3 Group에 32개의 원자를 포함하고 있어 비교적 단위격자의 크기가 커서 격자 열전도도의 감소에 의한 열전특성 향상이 가능한 결정구조이다. 여기서 T는 천이원소로서 Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os 원소가 점유하고, X는 니코젠(Pnicogen) 원소로서 P, As, Sb 원소가 점유한다. 또한 T와 X 자리에 어느 원소가 점유하느냐에 따라 용점, 조성, 밴드갭 에너지 등이 달라지며, 이는 열전소재의 특정 사용온도에서의 요구를 충족시키기 위한, 조성 및 도핑농도의 최적화가 가능하다는 것을 의미한다. 2원계 Skutterudite는 모두 9가지가 존재하며, 그림3에 각각의 분해(포정반응)온도와 밴드 갭을 나타내었다.

열전성능지수를 향상시키기 위한 한 가지 방법으

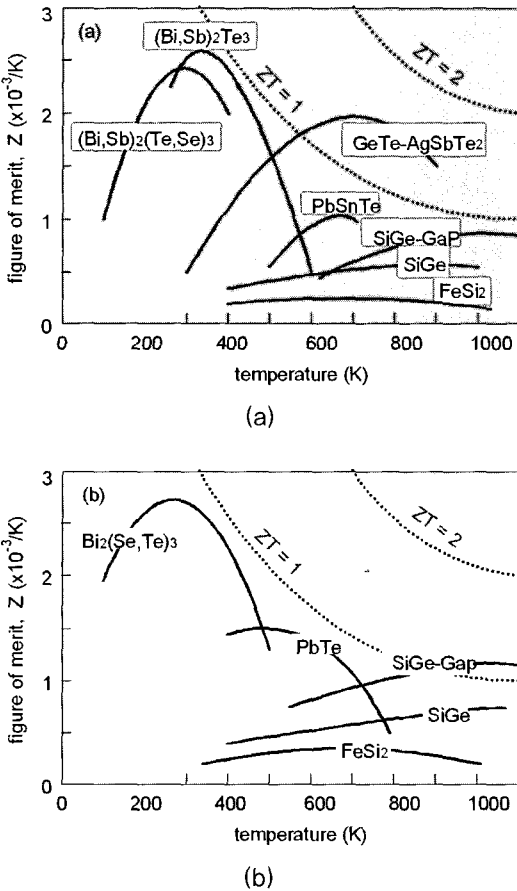


그림 1. 열전소재의 성능지수: (a) p-Type 소재, (b) n-Type 소재.

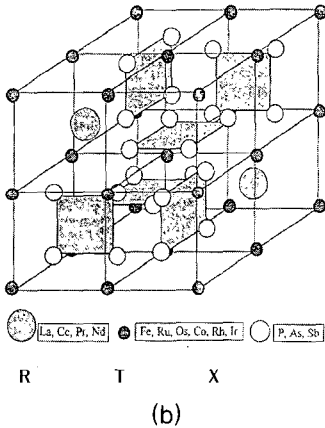
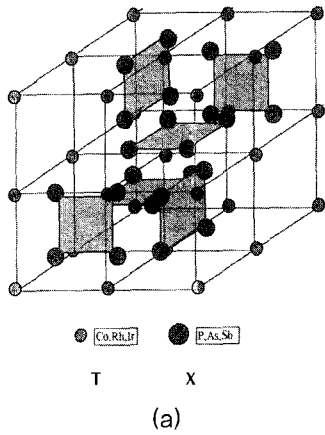


그림 2. Skutterudite의 결정구조: (a) 2원계 Skutterudite, (b) 충전형 Skutterudite.

로서 Seebeck 계수와 전기전도도는 거의 변화시키지 않고 열전도도만 감소시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 개념의 재료 특성을 소위, PGEC(Phonon Glass and Electron Crystal)라 하며, 문자 그대로 열적인 특성은 유리(비정질)와 같고 전기적인 특성은 결정과 같은 특성을 갖는 재료가 열전소재로서 우수한 특성을 보인다는 것이다. 이를 위해 조성과 도핑농도의 최적화에 의해 소재의 전기적 특성의 감소를 최소화하면서 격자 열전도도를 감소시키려는 연구가 진행 중이다. 불순물 반도체의 열전도도는 전자 열전도도와 격자 열전도도의 합으로 이루어지며, 이중 격자 열전도도를 감소시키기 위해 열전소재간의 고용체를 형성해 격자 산란(Lattice 또는 Phonon Scattering)을 유도하고 있다. 따라서 Skutterudite 고용체에 관한 연구가 진행 중이며, Skutterudite 구조에서 격자 산란을 유도하는 방법은 다음과 같이 요약된다[17].

- ① Charge Carriers : 도펀트에 의한 전하 운반자와의 산란
- ② Inner-shell Excitation : 내각 전자의 여기(d- 또는 f-shell)에 의한 산란
- ③ Mixed-valence : 혼합 전자가에 의한 산란
- ④ Defects : 결정립계, 석출물, 전위, 점결함 등의 격자결함에 의한 산란
- ⑤ Void Fillers : 공격 충전재에 의한 산란

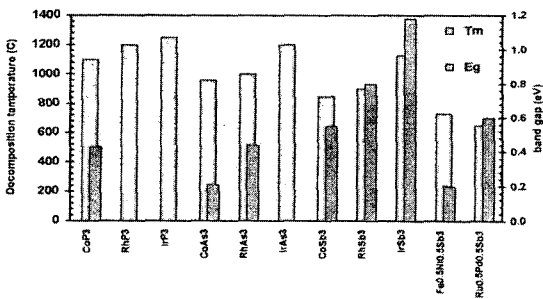


그림 3. Skutterudite의 분해온도 및 밴드갭 에너지.

Skutterudite 구조는 그림2(a)에서 보듯이 단위 격자당 2개의 공격(Void, □)이 존재하며, 이를 포함하여 화학식을 나타내면, $M_2T_8X_{24}$ 의 형태가 된다. 여기서 공격을 Cage라고도 부른다. 그림2(b)와 같이 공격에 제3의 원소가 점유하면, 이 원소가 격자산란을 일으켜 격자 열전도도를 감소시킬 수 있으며, 이를 Rattling 효과라 한다. 이러한 개념의 구조를 충전형 Skutterudite (Filled-skutterudite)라 하며, Void에 들어간 원소를 Rattler 또는 Guest Atom, Void Filler 등으로 불린다. Filled-skutterudite를 형성하기 위한 Rattler의 조건으로는, Void가 거의 꽉 찰 정도로 원자가 크고, 가능한 혼합 전자가를 가질 것 등이 요구되며, 현재 연구진행 중인 재료는 다음과 같다.

- ① Alkali Earth Filled-skutterudite
- ② Lanthanide Filled-skutterudite
- ③ Actinide Filled-skutterudite

여기서 알 수 있듯이 열전특성이 획기적으로 향상 가능한 신개념의 소재로서 유망한 Skutterudite 재료를 개발하고자, 희토류 금속을 이용하여 격자간란을 유발하고 결국 열전도도의 감소와 열전성능지수 및 에너지 변환효율의 상승이 기대되어 열전관련 연구의 초점이 되고 있다. 희토류계 충전형 Skutterudite(Rare Earth Filled-skutterudite)의 기본 화학식은 RT_4X_{12} 이며, 특성 향상을 위해 재료(조성)에 따라 $T_xT_{1-x}X_3$, $TX_xX'_{3-x}$, RT_4X_{12} , $R_yR'_{1-y}T_4X_{12}$, $RT_xT'_{4-x}X_{12}$, $R_yT_4X_{12}$, $(R,R')_yT_4X_{12}$, $R_yT_xT'_{4-x}X_{12}$, $RT_4Y_xX_{12-x}$, $R_yT_4Y_xX_{12-x}$ 등의 변형된 구조가 연구되고 있다. 여기서 R과 R'은 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Th, U 등의 희토류 원소이고, Y는 전하 보상재(Charge Compensator)로써 주로 Sb를 대체하기 위해 Sn, Ge 등을 사용하며, T와 T'는 서로 다른 천이원소를, 그리고 X와 X'는 서로 다른 니코젠 원소를 의미한다.

따라서 성분 원소의 조합에 따라 수많은 Skutterudite 재료가 가능하며, 기본적인 재료의 조성과 특성 및 제조방법에 대한 연구가 세계적으로 아직 초기 시작단계이다. 현재까지 중점을 두고 연

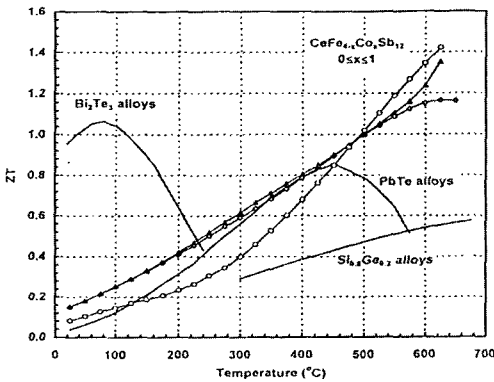


그림 4. 충전형 Skutterudite와 기존 열전소재의 성능지수 비교.

표 1. Skutterudite 열전소재의 분류.

Formula	Candidate Materials	Class
TX_3	CoSb ₃ IrSb ₃ FeSb ₃ RhSb ₃	Binary Skutterudite
$T_xT_{1-x}X_3$	Fe _x Co _{1-x} Sb ₃ Ir _x Co _{1-x} Sb ₃ Ni _x Co _{1-x} P ₃	Skutterudite Solid Solution
$TX_xX'_{3-x}$	CoP _x As _{3-x}	
RT_4X_{12}	LaCo ₄ Sb ₁₂ LaFe ₄ Sb ₁₂ CeFe ₄ Sb ₁₂ SmFe ₄ Sb ₁₂ EuFe ₄ Sb ₁₂ YbFe ₄ Sb ₁₂ CeRu ₄ P ₁₂	Filled-skutterudite
$R_yR'_{1-y}T_4X_{12}$	Ce _y La _{1-y} Fe ₄ Sb ₁₂ Ce _y Sm _{1-y} Fe ₄ Sb ₁₂ Ce _y Eu _{1-y} Fe ₄ Sb ₁₂ Ce _y Er _{1-y} Fe ₄ Sb ₁₂ Ce _y Yb _{1-y} Fe ₄ Sb ₁₂ La _y Ce _{1-y} Ru ₄ P ₁₂	co-filled-skutterudite
$RT_xT'_{4-x}X_{12}$	LaFe _x Co _{4-x} Sb ₁₂	Filled-skutterudite Solid Solution
$R_yT_4X_{12}$	La _y Co ₄ Sb ₁₂ Gd _y Co ₄ Sb ₁₂ Lu _y Co ₄ Sb ₁₂ Ce _y Co ₄ Sb ₁₂ La _y Fe ₄ Sb ₁₂	Partially Filled-skutterudite
$(R,R')_yT_4X_{12}$	(La,Ce) _y Co ₄ Sb ₁₂ (Ba,Sr) _y Co ₄ Sb ₁₂	Partially co-filled-skutterudite
$R_yT_xT'_{4-x}X_{12}$	Ce _y Co _x Fe _{4-x} Sb ₁₂ La _y Co _x Fe _{4-x} Sb ₁₂ Ti _y Co _x Fe _{4-x} Sb ₁₂ Ba _y Co _x Fe _{4-x} Sb ₁₂ Ba _y Ni _x Co _{4-x} Sb ₁₂ Yb _y Ni _x Fe _{4-x} Sb ₁₂	Partially Filled-skutterudite Solid Solution
$RT_4Y_xX_{12-x}$	LaCo ₄ Sn _x Sb _{12-x} LaIr ₄ Ge _x Sb _{12-x} NdIr ₄ Ge _x Sb _{12-x}	Charge Compensated Filled-skutterudite
$R_yT_4Y_xX_{12-x}$	La _y Co ₄ Sn _x Sb _{12-x} Eu _y Ni ₄ Sn _x Sb _{12-x} Yb _y Ni ₄ Sn _x Sb _{12-x}	Charge Compensated Partially Filled-skutterudite

R, R' : Rare Earth Element
X, X' : Pnicogen Element

T, T' : Transition Element
Y : Charge Compensator

표 2. Skutterudite 열전소재 연구기관.

	Universities	Laboratories	Corporations
USA	California Institute of Technology* Georgia Institute of Technology Univ. of Miami Univ. of Oregon Univ. of Michigan Univ. of Tennessee Univ. of Washington Univ. of New Orleans UC Berkeley Clemson Univ. Rensselaer Polytech Institute	Jet Propulsion Lab.(JPL)* Army Research Lab.(ARL) Naval Research Lab.(NRL) Oak Ridge National Lab.(ORNL)	Marlow Industry General Motors R & D Center
Japan	Yamaguchi Univ. Nagasaki Univ. Tohoku Univ. Osaka Univ. Univ. of Tokyo Science Univ. of Tokyo Tokyo Univ. of Science Muroran Institute of Technology	Ultra-high Temperature Materials Research Institute National Institute of Advanced Industrial Science & Technology	Kyoto Semiconductor Corp. Chichibu Onoda Cement Corp.
China	Wuhan Univ. of Technology Univ. of Sci. & Tech. Beijing	Chinese Academy of Science Shanghai Institute of Ceramic	
UK	Cardiff Univ.*	NEDO Centre for Thermoelectric Energy Conversion*	
France	Ecole des Mines Univ. de Montpellier II Univ. Paris Sud Univ. de Rennes I	Laboratoire de Chimie Metallurgique des Terres Pares	
Austria	Univ. Wien Univ. Graz Univ. Salzburg TU Wien		
Italy	Univ. di Genova		
Argentina		Centro Atomico Bariloche & Instituto Balseiro	
Korea	Chungju National Univ.* Hanseu Univ.** Hongik Univ.** Inha Univ.** Incheon Univ.** Univ. of Ulsan** Pukyung National Univ.**	RIC-ReSEM* KIMM** KICET** KIST** KERI** KIER** RIST**	Vortex Semiconductor** Acetech**

* Leading Groups in the Skutterudite Thermoelectrics

** Research Groups in the Chalcogenide and/or Silicide Thermoelectrics in Korea

구 개발 중인 Skutterudite(고용체 및 충전형 포함) 열전소재를 요약하면 표1과 같다. 그림4는 현재까지 개발된 대표적인 열전소재와 희토류 충전형 Skutterudite의 성능지수(ZT)를 비교해서 나타낸 것이다. Skutterudite계 열전소재의 경우 기존의 소재보다도 넓은 온도 범위에 걸쳐 우수한 특성을 보이고 있다.

Skutterudite 열전소재 및 소자 관련 연구를 진행하고 있는 주요 국가 및 연구기관을 표2에 나타내었다. 미국의 캘리포니아 공대와 JPL이 공동으로 프로젝트를 추진하고 있으며, 국제적으로 이 분야에 선두 기관이다. 또한 영국의 카디프 대학과 에너지 개발기구(NEDO) 산하 열전에너지변환센터에서도 연구가 활발히 진행 중이다. 그 밖의 국가에서 진행되는 연구들은 대부분 미국 또는 영국과의 공동 연구 내지는 독자적으로 연구를 따라가는 수준이고, 국내의 경우 열전소재에 관심을 가지고 연구를 진행하고 있는 기관이 몇 군데 있기는 하지만 아직, Skutterudite 열전소재에 관한 연구를 수행한 곳은 없다. 국내에서는 유일하게 충주대학교 지역혁신센터에서 연구를 진행하고 있으며, 표2에서 국내의 연구기관들은 주로 Chalcogenide와 Silicide 열전소재에 관한 연구를 진행하고 있는 기관들을 참고로 나타내었다.

표3은 현재까지 보고된 문헌을 바탕으로 조사한 Skutterudite 열전소재의 제조방법을 요약한 것이다. 주로 분말야금법과 주조법 및 이의 혼합방식을 취하고 있으며, 장시간의 어닐링 처리가 필수적인 것으로 보고되고 있다. 이는 합성하기가 그리 쉽지 않다는 것을 의미하고, 합성을 한다고 해도, Filled-skutterudite의 경우 공격을 충전할 원소의 충진율 조절이 어렵다는 것을 의미한다.

4. 향후 전망

현재 고성능 열전소재의 개발을 위해 NASA/JPL의 우주개발 프로그램과는 별도로 미국의 국방부(DoD: Department of Defence)에서 DARPA(Defence Advanced Research Project Agency) 및 ONR(Office of Naval Research)과 함께 공동 연구가

표 3. Skutterudite 열전소재의 합성공정.

Synthesis	Process
Powder Metallurgy	Hot Pressing Hot Isostatic Pressing Liquid Phase Sintering Mechanical Alloying + Hot Pressing Cold Pressing + Sintering Cold Pressing + Spark Plasma Sintering Cold Pressing + Milling + Hot Pressing Cold Pressing + Milling + Spark Plasma Sintering
Melting	RF Induction Melting Crystal Growth Melting + Remelting
Thin Film	Electron Beam Evaporation
Hybrid	Melting + Milling + Hot Pressing Melting + Cold Pressing

진행 중이다. 그림5는 지금까지 개발된 열전소재의 ZT값을 나타낸 것으로, 과거 30여 년 동안 큰 진전이 없었다가 1990년대 중반이후 비약적인 성능향상을 보이고 있다. 미국 국방부의 목표 값은 $ZT \geq 4$ 로서 향후 5~10년 내에 도달할 것으로 전문가들은 예측하고 있다. 그러나 이러한 목표를 위해서는 아직 해결해야 할 과제가 많이 있으며, 재료공학적인 측면에서의 과제를 다음과 같이 정리해 보았다.

- ① ZT의 최대 한계는 존재하는가?
- ② ZT를 최대화하기 위한 전자 밴드구조는 무엇인가?
- ③ 전기전도도가 우수한 재료의 열전도도의 최소값은 얼마인가?
- ④ 주어진 결정구조에서 물질의 열전도도를 계산할 수 있는가?
- ⑤ 비정질과 Mesoporous 물질의 열전특성을 예측할 수 있는가?
- ⑥ 불균질하게 분포된 도펀트의 특성을 계산할 수 있는가?

한편 Filled-skutterudite의 경우, 원자 반경이 큰 희토류 원소를 Skutterudite 공격위치에 충전(고용)시키는 것이 곤란하기 때문에 초고압 프로세스와 같

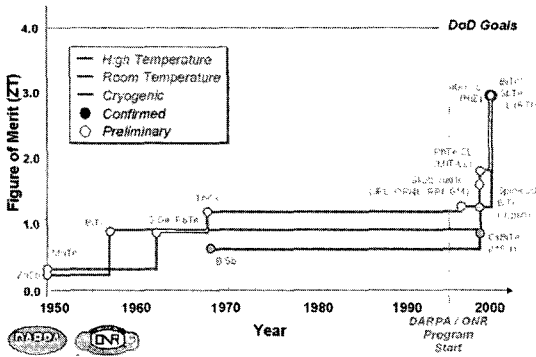


그림 5. 열전소재의 성능지수 발전.

은 특수한 제조 공정이 요구된다. 또한 합성방법, 충전 원자의 선택, 충전율 제어, 열역학적인 안정성 등의 문제도 해결해야 할 과제이다.

상용 열전소재의 ZT값이 현재의 최대값인 1보다 클 경우, 열전소자(소재)의 응용분야에서 상당한 파급 효과가 예상된다. 이를 위해 소재를 연구하는 재료공학은 물론 물리·화학·전자·기계 분야 간의 학제간 연구가 필요하고, 소재의 응용측면에서 연구소와 기업체의 적극적인 참여를 기대하는 바이다.

참고 문헌

[1] T.J. Seebeck, "Magnetische Polarization der Metalle und Erze durch Temperature-differenz", Abhandlugen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (1822) 265.
 [2] J.C.A. Peltier, "Nouvelles Experiences sur la Caloricite des Courance Electriques", Ann. Chem. Phys. 56 (1834) 371.
 [3] W. Thomson, "On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents", Proc. Roy. Soc., Edinburgh (1851) 91.
 [4] R.R. Heikes and R.W. Ure, Jr., "Thermoelectricity: Science and Engineering", Interscience Pub., New York-London (1961) ch.1 and ch.3.
 [5] A.F. Ioffe, "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling", Infosearch Ltd, London

(1957).
 [6] E. Altenkirch, "Über den Nutzeffect der Thermosäule", Phys. Z. 10 (1909) 560.
 [7] H.J. Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration", Plenum Press, New York (1964) 42.
 [8] 上村欣一, 西田勳夫, "熱電半導體とその應用", 日刊工業新聞社, 東京 (1988) ch.1.
 [9] W.M. Yim and F.D. Rosi, "Compound Telluride and Their Alloys for Peltier Cooling-A Review", Solid State Electronics 15 (1972) 1121.
 [10] 西田勳夫, "熱發電素子の現狀", 自動車研究 6 (1980) 79.
 [11] D.M. Rowe, "Development of Fine Grained Germanium-Silicon Alloy Technology at UVIST, Cardiff", Proc. 4th ICTEC (1982) 96.
 [12] N. Savides and H.J. Goldsmid, "Hot-Press Sintering of Ge-Si Alloys", J. Mater. Sci. 15 (1980) 594.
 [13] C. Uhre, "Skutterudite: Promising Power Conversion Thermoelectric Materials", Abstract of 21st ICT (2002) 46.
 [14] G.S. Nolas, M. Kerr, R.W. Ertenberg, G.A. Lamberton and T.M. Tritt, "Thermoelectric Clathrates", Abstract of 21st ICT (2002) 38.
 [15] J.-P. Fleurial, T. Caillat and A. Borschchovsky, "Skutterudite: a New Class of Promising Thermoelectric Materials", Proc. of 13th ICT (1994) 40.
 [16] G.S. Nolas, H.B. Lyon, J.L. Cohn, T.M. Tritt and G.A. Slack, "Expanding the Investigation of the Thermoelectric Properties of Rare-Earth-Filled Skutterudites", Proc. of 16th ICT (1994) 321.

저자|약력



성명 : 김일호

- ◆ 학력
- 1990년 연세대 금속공학과 공학사
- 1992년 연세대 대학원 금속공학과 공학 석사
- 1996년 연세대 대학원 금속공학과 공학 박사

- ◆ 경력
- 1996년 - 1998년 한국전자통신연구원(ETRI) 화합물반도체연구부 Post-Doc.
- 1998년 - 현재 충주대 신소재공학과 교수



성명 : 이순철

- ◆ 학력
- 1982년 고려대 재료공학과 공학사
- 1989년 Wayne State Univ. 금속공학과 공학석사
- 1994년 Illinois Institute of Technology 금속·재료공학과 공학박사

- ◆ 경력
- 1996년 - 1998년 한국전자통신연구원(ETRI) 화합물반도체연구부 Post-Doc. Post-Doc.
- 1998년 - 현재 충주대 신소재공학과 교수

