

김우철 교수 (연세대 기계공학부)

1. 서 론

열전반도체란 용어가 약간 낯설 수도 있을 것이다. 더욱이, 현재와 같은 정보화 시대를 일구어낸 반도체의 초창기 연구분야가, 트랜지스터 기반의 전자 부품이 아니라 열전에너지기기이었다는 사실은 더욱 생소할 것이다[1]. 열전 (Thermoelectrics)현상은, 이름에서 유추할 수 있는 바와 같이, 열(Thermo)을 전기 (Electric)로 (Seebeck 현상, 열전발전의 원리), 또는 전기를 열로 (Peltier 현상, 열전냉동의 원리) 바꿀 수 있는 에너지 변환 현상을 나타낸다. 열전현상의 역사는, 톰슨의 전자 발견보다도 50년 정도 앞선, 1823년 Thomas Seebeck의 발견으로 시작되었다. 그는 물질에 온도구배를 주었을 경우에 전기장이 발생한다는 것을 발견하였다. 그의 이름을 따서 이러한 현상을 Seebeck 현상이라고 명명 하며 열전발전의 기초이론이 되었다. 이로부터 약 15년 뒤에, Heinrich Lenz가 두개의 금속 접합부위에 물방울을 놓고 전류를 흘렸을 경우에, 전류의 방향에 따라서 물방울이 얼기도 하고, 녹기도 하는 것을 발견하였다. 이 현상은 Heinrich Lenz보다도 몇 년 앞서 프랑스의 Jean Peltier에 의해 발견되었으므로 Peltier 현상이라고 하며 열전냉동의 기초이론이 되었다. 이러한 열전현상을 실제 에너지 변환기기에 적용하고자 하는 연구는, Thomas Seebeck의 열전현상 발견 후 약 130년이 흐른, 1950년 경에 Abram Loffe에 이르러서야 시작되었다. Abram

Loffe는 도평된 반도체의 Seebeck 상수가 금속에 비해서 100배 정도가 큰 것을 관찰하였다. Seebeck 상수는 Thermopower라고도 불리며, 단위 온도차이 당 발생되는 기전력을 의미하고 단위는 $\mu\text{V}/\text{K}$ 를 사용한다. 도평된 반도체를 사용하여서 에너지 변화 기기를 만든다면, 금속으로 만든 에너지 변환기기에 비해서 효율이 100의 제곱인 10000배 정도 더 커질 수 있는 가능성을 보여준 것이었다. 그러므로 당시로서는 도평된 반도체가 기존의 에너지 변환기기들을 대체할 수 있으리라는 기대가 있었다.

열전현상을 구체적으로 이해하기 위해서 그 중의 하나인 Peltier 현상에 대해 알아보기로 하자. 설명에 앞서, Seebeck 상수 (S)와 Peltier상수 (π)는 다음과 같은 연관이 있음이 열역학적으로 증명되었다[2].

$$\pi = ST \quad (1)$$

여기서, T 는 절대온도를 나타낸다. Peltier 현상은 단위 전류밀도당 발생하는 열유속이 비례함을 나타내고, 이 비례상수가 Peltier 상수이다. Seebeck 상수와 Peltier 상수가 비례관계에 있으므로, Peltier 현상만 논의하기로 한다. 다만, 두 현상의 차이점은, Peltier 현상은 접합부위 (Junction)가 반드시 필요하지만, Seebeck 현상은 단일 도체에서도 발생된다. 그림 1은 n 형 반도체 양 단에 금속이 접합되었을 경우의 에너지 밴드 도면이다 (Energy Band Diagram). 전류가 흐르기 위해서는 전자가 금속 $\rightarrow n$ 형 반도체 \rightarrow 금속으로 이동하여야 한다. 하지만, 금속에서 n

형 반도체로 이동하기 위해서는 ($E_c - E_F$) 만큼의 에너지 방벽 (Energy Barrier)을 넘어야 한다. 그러므로 에너지 방벽을 넘어설 수 있는 만큼 높은 에너지를 가진 전자들만이 전하이동에 참여할 수 있는 것이다. 금속과 n형 반도체 접합부위에서는 높은 에너지를 가진 전자가 없어진 것으로 접합부위의 온도가 낮아진다. 이것은 마치 더운 여름날 아스팔트 바닥에 물을 뿌리게 되면 물이 증발하면서 열을 가지고 나가므로 온도가 낮아지는 효과와 같다 (Evaporative Cooling). 이런 이유로, Peltier 냉각효과를 전자증발 냉각 (Electron Evaporative Cooling)이라고도 불린다. 같은 이치로, 다른 금속 - n형 반도체 접합부위에서는 높은 에너지를 가진 전자들이 모이므로 온도가 높아진다. 즉, 전자가 한 접합부위에서는 열을 가지고 나가서 다른 접합부위에 열을 방출한다. 이때의 전류밀도 (Current Density)는 열유속 (Heat Flux)과 비례관계를 보이고 비례상수가 바로 Peltier 계수이다. 사실, Peltier 현상은 금속과 접합된 모든 반도체에서 나타나는 현상이다. 왜냐하면, 전자는 이동 시에 전하뿐만이 아니라 에너지를 가지고 이동하기 때문이다. 다만, 실리콘과 같은 반도체에서는 높은 열전도도와 출열발생 때문에

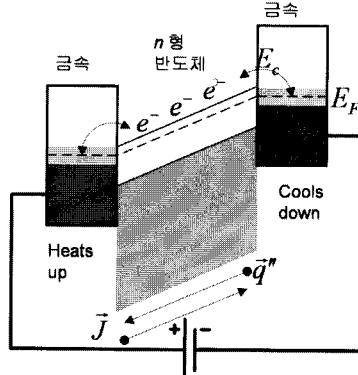


그림 1. Peltier 현상을 설명하기 위해 나타낸 에너지 밴드 도면. E_c , E_v , E_F 는 각각 Conduction Band 에너지 준위, Valence Band 에너지 준위, 페르미 에너지 준위를 나타낸다. 그리고, J 와 q' 는 각각 전류밀도 (Current Density)와 열유속 (Heat Flux)을 나타낸다.

Peltier현상이 잘 나타나 보이지 않는 것이다.

열전소자는 위에서 설명한 Peltier 현상을 바탕으로 제작된다. 그림 2는 열전소자의 한 쌍 (Thermoelectric Couple)을 나타낸다. 열전소자 한 쌍의 개수나 혹은 사이즈를 조절함으로써, 매크로한 에너지 변환 소자나 그 반대로 마이크로/나노 사이즈의 에너지 변환 소자를 만들 수 있다. 이러한 스케일의 유연성이 열전소자의 장점 중의 하나이다. 열전소자 한 쌍은 그림 2와 같이 p 형과 n 형 반도체로 구성된다. pn 접합 반도체와는 달리, p와 n 형 반도체 중간에 금속 층을 둔다. 그림은 열전발전소자를 나타낸 것이다. 열원이 가해지면, p 형 반도체에서는 정공이, n 형 반도체에서는 전자가 그 열에너지를 가지고 열흡수원 (Heatsink)으로 이동한다. 이들이 이동하면서 외부의 부하에 일을 하면서 열에너지가 전기에너지로 변환되는 것이다. 열전소자의 또 다른 장점은, 그림의 열전소자를 열전냉장에도 사용될 수 있다는 것이다. 즉, 열원과 열흡수원을 제거하고 전류를 흘려주면 열전냉장소자가 되는 것이다.

다음에는 열전소자의 효율에 대해서 알아보기로 하자. 양단의 온도차를 이용한 열전발전의 최대효율, η_{max} 는 다음과 같이 표현된다.

$$\eta_{max} = \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) \cdot \left(\frac{\sqrt{1+ZT_m} - 1}{\sqrt{1+ZT_m} + T_C/T_H} \right) \quad (2)$$

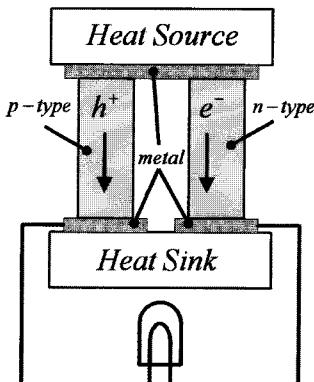


그림 2. 열전발전소자 도면.



여기서, T_C 와 T_H 은 각각 차갑고 뜨거운 단의 온도를 나타내고, T_m 은 양단온도의 산술평균이다. 식(2)의 왼쪽 괄호는 열역학적 한계를 나타내는 카르노 사이클 효율을 나타낸다. ZT_m 은 열전성능지수 (Thermoelectric Figure of Merit)로 정의되고 표현은 다음과 같다.

$$ZT_m = \frac{S^2 \sigma T_m}{k} \quad (3)$$

여기에서, S 는 Seebeck 상수, σ 는 전기전도도 (Electrical Conductivity) 그리고, k 는 열전도도 (Thermal Conductivity)를 나타낸다. 식(2)에서 열전성능지수가 클수록 오른쪽 괄호안의 값이 커지게 되어서 에너지 변환 효율은 증가한다. 마찬가지로, 열전냉장의 최대 성능계수 (Coefficient of Performance), COP_{max} 는 다음과 같다.

$$COP_{max} = \frac{1}{\left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right)} \frac{\sqrt{1+ZT_m} - T_H/T_C}{\sqrt{1+ZT_m} + 1} \quad (4)$$

위의 식(2)과 마찬가지로, COP_{max} 도 양 단의 온도와 열전성능지수의 함수이다. 이것도 역시, 열전성능지수가 높으면 높을수록 COP_{max} 가 증가함을 알 수 있다.

그림 3은 상온에서의 열전성능지수 (Thermoelectric Figure of Merit, 또는 ZT라고도 함)를 연도별로 나타내었다[3]. 그림에서 보듯이 반도체의 최초 응용분야로서 열전 에너지가 많이 연구된 1950년대와 1960년대에 열전성능지수가 1 정도를 나타내었으나, 그 이후 2000년대까지 열전성능지수의 증가가 없었다. 1950~1960년대에 연구된 Bi_2Te_3 계열의 합금 반도체가 현재 상용화된 열전반도체 소자의 대부분을 차지한다. 1993년 미국 MIT 물리학과의 Dresselhaus 교수가[4, 5] 나노재료를 사용하면 열전성능지수를 높일 수 있는 가능성을 보여준 이론논문을 발표한다. 이 논문이 '식어있었던' 열전반도체에 관한 관심을 다시금 불러 일으켰다. 실제로,

2000년 정도의 갑작스러운 열전성능지수 향상은 이 논문의 영향을 받은 것들이다. 여기서 한 가지 재미 있는 사실은 다음과 같다. Dresselhaus 교수의 주장은 나노재료를 사용하게 되면 전자의 파동함수를 구속하게 되어서 (양자구속효과 (Quantum Confinement Effect)) 에너지 준위가 불연속적이된다. 이에 페르미준위를 잘 조절한다면, 식(3)의 $S^2\sigma$ 를 증가시켜서 열전성능지수를 향상시킬 수 있다는 것이다. 하지만, 후속 논문들이 나노재료를 사용하여 향상된 열전성능지수를 보였으나, 열전성능지수의 분자인 $S^2\sigma$ 를 증가시킨 것이 아니라, 분모에 나타난 열전도도, k 의 감소로 인한 열전성능지수의 증가였던 것이다[6]. 따라서 Dresselhaus 교수의 주장은 아직도 실험적으로 입증되지 않았다. 현재에도 수많은 후속 연구들이 그녀의 주장을 실험적으로 입증하려고 한다. Bi 나노선을 열전에 사용하려는 연구의 대부분이 이러한 노력이라고 볼 수 있다. 이러한 연구들이, 이미 실험적 이론적으로 검증된 열전도도 감소로 인한 열전성능지수 향상과 합쳐진다면 열전성능지수는 4 이상도 증가할 수 있으리라 기대된다.

그러면, 열전성능지수를 향상시키는 것이 왜 어려운 문제인지 알아보기로 하자. 열전계수들, 즉 Seebeck 상수, 전기 및 열전도도는 서로간의 연관성이 매우 깊다. 그림 4는 이것을 나타낸 도면이다. 전

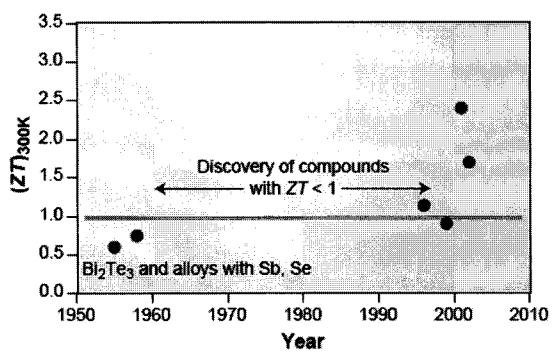


그림 3. 상온에서의 연도별 열전성능지수 (ZT , Thermoelectric Figure of Merit) [3].

자의 수가 늘어날수록 전기전도도는 증가하지만, Seebeck 상수는 감소한다. 이것에 대한 직관적인 이해는 다음과 같다. Seebeck 상수는 Peltier 상수와 식(1)에 의해서 관련이 있으므로 우리는 여기서 Peltier 상수에 관한 이해로 대신하기로 하자. 그림 1의 도면을 다시 한번 생각해 보면, 전자가 이동하면서 한쪽은 냉각되고 다른 쪽은 온도가 증가된다. 그 이유로는 에너지 방벽 때문에 에너지가 높은 전자만이 한쪽에서 빠져나가서 나간 쪽은 냉각이 되는 원리라고 하였다. 만약에 에너지 방벽이 존재하지 않아서 에너지가 높은 전자뿐만 아니라 에너지가 낮은 전자까지도 전송에 참여하면, 온도차이가 발생하지 않을 것이다. 왜냐하면, 온도라 함은 에너지 캐리어, 구성분자들의 평균 에너지를 뜻한다. 그러므로 전송되어 나간 전자들의 수가 에너지가 높은 전자들과 에너지가 낮은 전자들이 반반이라면, 평균에너지는 변하지 않으므로 온도의 변화는 없다. 즉, 높은 Seebeck 상수를 가지기 위해서는 페르미 준위를 기준으로 페르미 준위보다 높은 에너지를 가진 전자들이 대다수 전송에 참여하던지, 아니면 그 반대로 낮은 에너지를 가진 전자들이 대다수 움직여야 한다. 이러한 이유로 인해서, 캐리어 농도가 증가할수록, 페르미 준위와 Conduction 밴드에너지 준위 간의 차이 (즉 에너지 방벽)가 낮아지므로

에너지의 높낮이에 별로 상관없이 페르미 준위 근처의 전자들이 전송에 참여하므로, Seebeck 상수가 낮아진다. 하지만, 캐리어 농도가 증가할수록 전기전도도는 증가한다. 이러한 Seebeck 상수와 전기전도도의 전자수의 증가에 따른 상반되는 관계때문에, Seebeck 상수와 전기전도도를 동시에 증가시키기는 매우 어렵다. $S^2\sigma$ 는 대략 캐리어 농도 (Carrier Concentration)가 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 정도에서 최적화된 값을 가진다. 또한, 열전도도도 포논과 전자에 의한 부분으로 나뉘는데, 캐리어 농도의 증가에 따라서 전자에 의한 열전도도도 높아지므로, 전반적인 열전도도의 증가를 가져온다. 하지만, 경우에 따라서는 캐리어 농도의 증가에 따라서 전자와 포논간의 산란이 증가하므로, 열전도도가 감소되는 경우도 있다. 위와 같은 이유들로 하여서 열전성능지수에 등장하는 세 가지 변수들, Seebeck 상수, 전기 및 열전도도를 모두 증가시키기란 어려운 문제이다. 이러한 이유로 해서, 그림 3과 같이 1950 ~ 1960년대 이후로 열전성능지수의 향상이 어려웠다. 하지만, 나노기술의 발달로 인해서, 열전성능지수의 세 가지 변수들을 따로 분리시켜서 증가시킬 수가 있었다. 이것이 2000년대의 열전성능지수의 향상을 가지고 온 주된 원인이다.

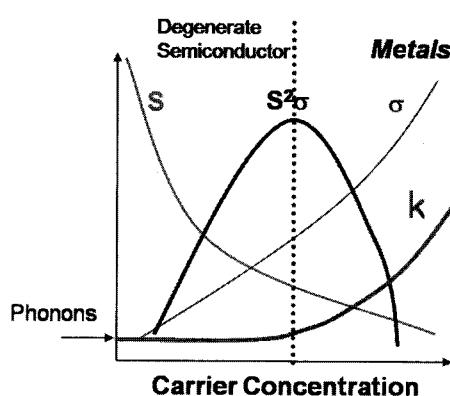


그림 4. 열전계수들, 즉 Seebeck 상수, 전기 및 열전도, 의 캐리어 농도 증가에 따른 전반적인 변화를 나타낸 도면.

2. 열전재료 연구동향

열전반도체의 주된 연구방향은 향상된 열전성능지수를 지닌 열전재료를 개발하는 것이다. 물론, 열전소자의 응용분야에 관한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 주로 페열회수에 관한 연구인데, 그것은 다음 장에서 살펴보도록 하자. 열전재료에 관한 연구는 크게 벌크 (Bulk) 열전재료와 나노 열전재료에 관한 것으로 나눌 수 있다. 근래에 이르러서는 두 가지를 융합한 벌크 나노복합재 (Nanocomposite)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

그림 5는 온도별 최고의 열전성능지수를 지닌 열전재료를 나타낸 그래프이다. 열전성능지수인 ZT는 온도인 T에 비례하기 때문에 온도를 높이면 높일 수 있으리라고 생각하기 쉬우나 그렇지 않다. 왜

냐하면, 열전성능지수를 구성하는 Seebeck 상수, 전기전도도, 열전도도 모두가 온도에 강한 의존성을 보인다. 그리므로, 그림 5와 같이 온도별로 최적의 열전반도체 재료가 존재한다. 상온에서는 Bi_2Te_3 계열의 합금이, 600 ~ 800 K 구간의 온도에서는 PbTe 계열의 합금이, 고온 (1000 ~ 1200 K)에서는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_{x}$ 계열의 합금이 좋은 성능을 지닌 벌크 열전반도체이다. 그림에서 보면, 최고의 열전성능지수를 가진 반도체들은 주로 합금들이다. 서론에서 설명한 바와 같이, 열전성능지수가 높기 위해서는 전자의 전송특성이 좋으면서도 열전도도가 낮아야 한다. 결정구조를 단결정으로 유지하여 전자의 전송특성을 좋으면서도 열전도도를 낮아야 한다. 결정구조를 단결정으로 유지하면서도 열전도도를 낮은 열전도도를 지니므로, 열전성능지수의 향상을 기대하기는 어렵다 (식(3)). 단결정구조를 유지하면서 낮은 열전도도를 가질 수 있는 재료는 합금(Alloying)이다. 그 이유는 다음과 같다. 반도체에서는 포논들이 대부분의 열에너지를 전송한다. 합금 내에 존재하는 서로 다른 질량 및 결합력을 지닌 원자들이 이 포논들을 산란시킴으로써 낮은 열전도도를 가질 수 있었던 것이다. 즉, 전자들은 단결정구조 때문에 좋은 전송특성을 지니나 (높은 $S^2\sigma$), 포논들은 서로 다른 원자들에 의해 산란되므로 전송이 좋지 않게 된다 (낮은 k). 더 자세한 설명은 참고문헌[8, 9]에 잘 되어 있다.

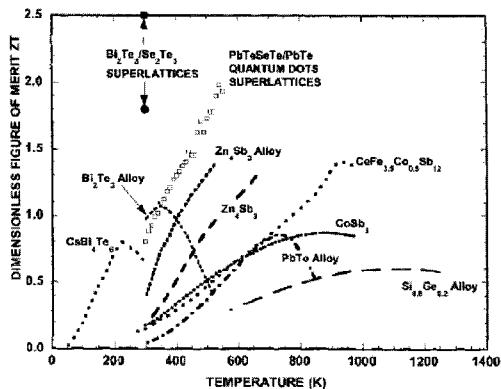


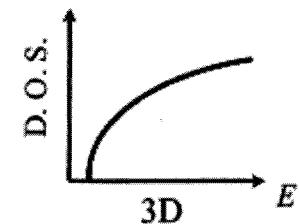
그림 5. 온도별 최고의 열전성능지수를 지닌 열전재료를 나타낸 그래프[7].

위에서 설명한 바와 같이 2000년대에 열전성능지수의 비약적인 발전이 있었고 현재에도 많은 연구가 진행되고 있다 (그림 3). 2001년에 Venkatasubramanian 그룹에서 [10] $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 초격자 박막재료를 이용하여 상온에서의 열전성능지수 2.4를 기록하였다. 2002년에는 MIT Lincoln 랩의 Harman[11] 이 $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ Quantum Dot 초격자 박막을 이용하여 상온에서의 열전성능지수 1.6을 기록하였다. 그리고 2004년에는 Michigan State 대학의 Kanatzidis 그룹에서 (현재는 Northwestern 대학 재직) $\text{AgPb}_x\text{SbTe}_{2+x}$ 나노복합재를 이용하여 800K에서 열전성능지수 2를 기록하였다[12]. 최근에는 UC Berkeley의 Majumdar 그룹과 Yang 그룹에서 [13] 열전성능지수 약 0.6인 실리콘 나노선을 제조하였다. 그리고 Caltech의 Heath 그룹에서도, Berkeley 그룹과는 도평정도가 다른 실리콘 나노선을 연구하여, 열전성능지수 1 정도를 보도하였다[14]. 여기에서, 실리콘 나노선의 연구는 두 가지 중요한 의미를 지닌다. 한 가지는 실리콘 나노선이 벌크 실리콘에 비해서 열전성능이 100배 이상 향상되었음이고, 다른 한 가지는 무기재료 중 상대적으로 값이 싼 실리콘도 좋은 열전재료가 될 수 있음을 보인 것이다. 1950 ~ 60년대의 벌크 열전재료 연구동향은 단결정 재료 중 가장 낮은 열전도도를 지니는 합금을 이용한 것이다. 2000년대의 열전재료 연구동향은 나노재료, 즉 박막이나 나노선 등을 이용한 것이다. 나노재료를 사용하게 되면 Dresselhaus 교수가 주장한 바와 같이 [4, 5] 상태밀도함수가 불연속적이 되고 (그림 6) 이 현상을 이용한다면 $S^2\sigma$ 를 높일 수 있다. 그리고 또한 나노재료의 특징인 표면적 증가로 인한 열전도도의 감소로 열전성능지수를 향상시킬 수가 있다[6]. Dresselhaus 교수가 주장하는 양자구속효과로 인한 열전성능지수 향상에 대한 간단한 설명은 다음과 같다. 열전성능지수를 높이기 위해서는 Seebeck 상수와 전기전도도가 높아야 한다. 전기전도도를 높이기 위해서는 페르미 준위 근처에 존재하는 많은 수의 전자 혹은 정공이 전송에 참여하여야 한다. 하지만, Seebeck 상수를 증가시키기 위해서는 페르미 준위 근처에 존재하는 전자 혹은 정공의 전송 시 비대칭

성이 있어야 한다. 즉, 페르미 준위보다 높은 에너지를 가진 전자가 낮은 에너지를 가진 전자보다 더 많이 전송에 참여하던지 아니면 그 반대가 되어야 한다. 결론적으로는, (1) 전자의 수가 많아야 하고, (2) 페르미 준위 근처에서 전송에 참여하는 전자 (혹은 정공)수가 비대칭이 되어야 한다는 것이다. 양자구속효과에 의해서 그림 6과 같이 상태밀도함수가 변한다. 예를 들어서, 나노선 같은 경우에 페르미 준위를 상태밀도함수가 최대인 지점 우측이나 좌측에 둔다면 (물론, 이때에 페르미 원도우 내에 상태밀도함수가 최대인 부분이 존재해야 한다.) 비대칭성 증가로 인한 Seebeck 상수의 증가와 전송에 참여하는 전자수의 증가로 인한 전기전도도도 향상을 가져올 수 있는 것이다. 하지만, 현재까지도 양자구속효과에 의한 $S^2\sigma$ 의 증가는 실험적으로 검증된 바가 없다. Bi 나노선에서 이러한 효과를 볼 가능성성이 높기 때문에 현재 이러한 연구가 진행되고 있다.

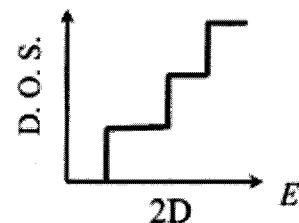
최근의 열전연구동향은 크게 두가지 방향이다. 첫번째로는 Bi 나노선 등을 이용한 양자구속효과에 의한 열전성능지수 향상이고, 다른 방향은 열전도도 감소로 인한 열전성능지수 향상을 위한 벌크나노복합재다. 나노재료를 이용하여서 2000년대에 급작스러운 열전성능지수의 향상을 이루었지만, 그 이유가 $S^2\sigma$ 의 증가가 아닌 열전도도의 감소이다 [6]. 주요한 이유로는 나노재료 삽입에 의한 표면적 증가 (초격자 박막의 표면 (Interface)이나 나노선의 경계 (Boundary))가 열에너지 캐리어인 포논을 산란시켜서 열전도도를 감소시켰다. 그러므로 재료내의 표면적을 극대화시키기 위해서는, 나노선, 박막 등의 나노재료 대신에, 벌크 재료에 나노입자를 포함한 나노복합재가 좋은 방향이라 할 수 있다. 이러한 나노복합재를 이용하여서 열전도도 감소로 인한 열전성능지수 향상이 주목적이다. 또한, 기존의 상용화된 열전재료는 벌크재료이고, 벌크재료에 대한 인프라는 이미 구축되어 있으므로, 벌크나노복합재를 이용하여서 열전성능지수를 향상시키면 이는 곧바로 산업화될 수 있다.

그림 7은 벌크 나노복합재를 나타낸 도면이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 기존의 높은 열전성능을 지닌 벌크 열전재료에 나노입자를 넣어서 열전도도



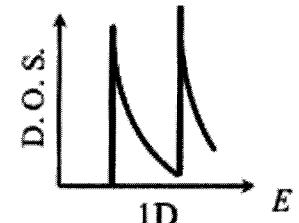
Bulk Semiconductor

(a)



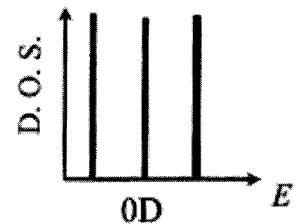
Quantum Well

(b)



Quantum Wire

(c)



Quantum Dot

(d)

그림 6. 에너지(E)의 변화에 따른 상태밀도함수(Density of States)를 나타낸 그래프[15].

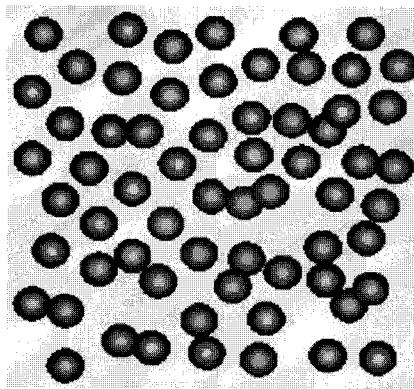


그림 7. 벌크 나노복합재를 나타낸 도면[15].

를 낮춤으로 해서 열전성능지수를 높이고자 하는 것이 근래의 열전연구동향 중의 하나이다. 그 예로는 $\text{AgPb}_x\text{SbTe}_{2+x}$ 나노복합재를 이용하여서 800 K에서 열전성능지수 2를 기록한 것과[12], 같은 그룹에서 벌크 PbTe 계열의 합금에 Matrix Encapsulation을 [16] 통해 나노입자를 삽입함으로써 열전성능지수를 높이고자 하는 연구를 진행 중에 있다. 또한, MIT 의 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.

3. 열전소자의 응용 분야

이번 장에서는 열전소자의 응용분야에 대하여 논해 보기로 하자. 앞서 이야기했던 바와 같이, 열전소자는 열전냉동이나 열전발전 두 가지 모두에 쓰일 수 있다. 현재, 열전냉동의 주요 응용분야는 광전자분야 (Optoelectronics) 기기의 냉각에 주로 사용된다. 광전자기기와 같은 소형화된 기기에서의 냉각은 열전이 가장 효율적이기 때문이다. 왜냐하면, 기존의 압축기 기반의 냉동기는 체적현상 (Volumetric Phenomena) 이지만 열전냉동은 표면현상기반이므로, 스케일이 작아질수록 열전냉동이 더욱 효율적일 수밖에 없다.

열전발전의 현재 최대 응용분야는 폐열 회수 (Waste Heat Recovery)이다 (그림 8). 폐열의 온도가 높지가 않기 때문에 기존의 복잡한 터빈기반의 발전기를 사용하는 것은 경제적으로 그리 효율적이지 않다. 예를 들면, 석탄 화력 발전의 배기가스는 집진 시설과 탈황시설을 거친 후에 외부로 방출되는 데, 이때의 온도는 약 120 °C 정도이다. 자동차의 경우는 이보다는 높은 400 °C 정도이다[17]. 이처럼 배기 가스의 온도가 그리 높지 않기 때문에 간단한 구조를 지닌 열전발전이 폐열회수에 적합하다.

간단한 계산을 해 보기로 하자. 현재, 전 세계적으로 필요한 발전량은 대략 10 TW 정도이다[18]. 전 세계 발전의 대부분이 그림 8의 좌측 그림과 같은 열기관에 의해 운영되고 있다. 열기관의 효율이 약 40 % 정도가 된다고 하면 10 TW를 생산하기 위한 열원은 약 25 TW 정도이고 버리는 폐열은 15 TW이다. 버리는 폐열이 필요한 발전량보다도 많은 것이다. 열전발전을 이용하여서 이러한 폐열을 회수한다고 하면 다음과 같다 (그림 8(a)). 폐열의 온도가 대기보다 약 100 °C 정도 높다고 가정하고 상용화된 열전소자를 사용한다고 하자 (즉, 열전성능지수가 1인 경우 가정). 식(2)에 의하면, 열전에너지 변환 효율은 약 4.8 %이고 이때의 폐열 회수량은 0.7 TW 정도이다. 현재 최고의 열전성능지수를 기록한 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 초격자 박막재료를[10] 사용한다면 (열전성능지수 2.4) 회수량은 약 1.2 TW이다. 국내에 존재하는 대형 석탄화력 발전소의 발전용량이 한 기당 500 MW이므로, 계산한 폐열회수량은 석탄화력 발전소 약 1400 ~ 2400 기기에 해당하는 상당한 양이다.

열전발전의 구체적인 예를 두 가지 정도만 들어보기로 하자 (그림 9). 첫번째 예로는 열전발전은 그림 9(a)와 같이 우주왕복선의 동력원으로 사용되었다. 원자력을 열원으로 사용하고, 핀 (Fin)기반의 열흡수원 (Heatsink) 사이에 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 재료를 사용하여서 열전발전기를 만들었다. NASA에서 열전발전을 채택한 이유는 다음과 같다. 우주공간에서 발전기기의 가장 중요한 점은 '안정성'이다. 열전발전소자는 다른 터빈기반의 발전기기와는 달리 회전부분 등 움직이는 부분이 없으므로, 안정되게 운영될 수 있다. 실제로 NASA에서는 1950년대부터 열전발전

을 우주왕복선 동력원으로 연구하고 적용하면서 한번도 동력원실패가 없었다. 참고로, Galileo, Ulysses, Cassini 우주왕복선에 사용된 열전발전기기는 용량은 4500 W이고 (5.1 W/kg), 편을 포함한 기기의 지름은 42.2 cm, 길이는 114 cm이다[17]. 두 번째 예로는 현재 자동차회사에서 활발히 연구되고 있는 자동

차 배기가스를 이용한 폐열발전 이다 (그림 9(b)). 그림은, BMW에서 개발되고 있는 폐열회수 열전발전으로, 배기가스를 열원으로 그리고 엔진냉각수를 열흡수원 (Heatsink)로 이용하여서 열전발전을 하고자 하는 것이다. 현재, 가솔린기반의 자동차의 효율은 대략 30 % 정도이고, 배기가스로 버려지는 열원은

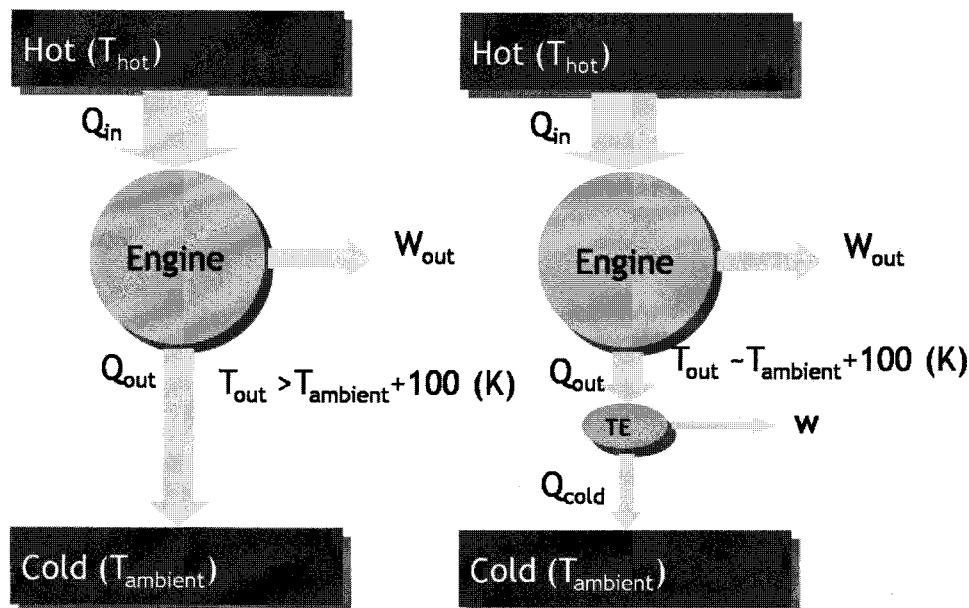


그림 8. 열전소자를 이용한 폐열 회수를 나타낸 도면.



(a)



(b)

그림 9. 열전발전의 구체적인 응용분야 (a) 원자력을 이용한 우주왕복선 발전기기[19], (b) 자동차 폐열회수[20].

자그마치 40 % 정도이다. 자동차 내의 발전은 엔진에 연결된 발전기에 의해서 이루어지고 있고, 12 V 단자를 통해서 자동차 내로 공급되고 있다. 앞으로는, Hybrid 자동차, 연료전지 자동차의 등장과 유저들이 각종 멀티미디어 기기들을 차내에서 사용할 것으로 예상되므로, 자동차 회사에서는 차내의 단자를 44 V 정도로 높이고자 한다[17]. 기존의 발전기를 통해서 전기를 생산한다면 그 만큼 연비가 낮아짐을 의미한다. 배기가스를 통한 폐열회수를 통한 열전발전을 이용하면 엔진에 부하를 가하지 않으므로 연비가 향상되는 큰 장점을 지닌다.

4. 결 론

우리는 열전반도체의 역사, 열전성능지수 향상에 관한 연구동향과 열전기기의 응용분야에 대해 논의하였다. 간단하게 정리하자면 다음과 같다. 1950년대 사람들이 생각한 반도체의 첫 응용분야는 열전반도체였다. 왜냐하면, 반도체는 금속에 비해서 Seebeck 상수가 100배가 크므로, 열전성능지수(식 (3))는 금속에 비해 최고 10000배 정도 증가할 수 있기 때문이다. 1950 ~ 1060년대의 활발한 열전연구에 의한 열전성능지수는 상온에서 1정도이다. 이것으로는 기존의 에너지 변환기를 대체하기는 어려웠다. 2000년대 들어서, 나노기술의 도입으로 인하여 열전성능지수는 50, 60년대에 비해서 2배 이상 증가하였고 이러한 연구는 계속되고 있다. 주된 동향으로는 (1) 양자구속효과에 의한 $S^2\sigma$ 의 증가를 도모하는 연구로써 Bi 나노선을 이용한 연구가 그 한 부류이고, (2) 2000년대 나노재료기반의 열전성능지수향상이 주로 열전도도의 감소로 인한 것이라인식에 의해 별크 나노복합재를 이용하여 연구가 진행되고 있다. 열전소자는 냉각이나 발전 두 가지 모두에 사용될 수 있다. 열전냉장은, 현재까지는 기존 압축기기반의 냉동기에 비해 효율이 낮으나 소형화가 가능하다는 장점 때문에 광전자기기의 냉각에 주로 쓰이고 있다. 폐열회수에 있어서는 간단한 구조를 지닌 열전발전이 적합하다고 할 수 있다.

참고 문헌

- [1] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, "Thermoelectric materials: New approaches to an old problem," Physics Today, vol. 50, pp. 42-47, 1997.
- [2] D. M. Rowe, "CRC handbook of thermoelectrics," 1995.
- [3] A. Majumdar, "Thermoelectricity in semiconductor nanostructures," Science, vol. 303, pp. 777-778, 2004.
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric 그림 of merit of a one-dimensional conductor," Physical Review B, vol. 47, pp. 16631-16634, 15 1993.
- [5] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric 그림 of merit," Physical Review B, vol. 47, pp. 12727-12731, 15 1993.
- [6] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, and A. Majumdar, "Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors," Physical Review Letters, vol. 96, p. 045901, 2006.
- [7] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Flleurial, and T. Caillat, "Recent developments in thermoelectric materials," International Materials Reviews, vol. 48, pp. 45-66, 2003.
- [8] F. J. DiSalvo, "Thermoelectric cooling and power generation," Science, vol. 285, pp. 703-706, 30 1999.
- [9] G. D. Mahan and J. O. Sofo, "The best thermoelectric," Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 93, pp. 7436-7439, 1996.
- [10] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin film thermoelectric devices with high room temperature 그림s of merit," Nature, vol. 413, pp. 597-602, 11 2001.
- [11] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, "Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices," Science, vol. 297, pp. 2229-2232, 27 2002.
- [12] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, "Cubic AgPbmSbTe2+m: Bulk

- thermoelectric materials with high 그림 of merit,"
Science, vol. 303, pp. 818-821, 6 2004.
- [13] A. I. Hochbaum, R. K. Chen, R. D. Delgado, W. J. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. D. Yang, "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires," Nature, vol. 451, pp. 163-U5, 2008.
- [14] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard, and J. R. Heath, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials," Nature, vol. 451, pp. 168-171, 2008.
- [15] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, "New directions for low-dimensional thermoelectric materials," Advanced Materials, vol. 19, pp. 1043-1053, 2007.
- [16] J. R. Sootsman, R. J. Pcionek, H. J. Kong, C. Uher, and M. G. Kanatzidis, "Strong reduction of thermal conductivity in nanostructured PbTe prepared by matrix encapsulation," Chemistry of Materials, vol. 18, pp. 4993-4995, 2006.
- [17] J. H. Yang and T. Caillat, "Thermoelectric materials for space and automotive power generation," Mrs Bulletin, vol. 31, pp. 224-229, 2006.
- [18] R. E. Smalley, "Future global energy prosperity: The terawatt challenge," Mrs Bulletin, vol. 30, pp. 412-417, 2005.
- [19] http://ulysses.jpl.nasa.gov/images/gallery/b_rtg.jpg
- [20] <http://bioage.typepad.com/photos/uncategorized/bmwtwchl.png>

저|자|약|력



성 명 : 김우철

◆ 학 력

- 1998년 연세대 기계공학과 공학사
- 2001년 Purdue Univ. 기계공학과 공학석사
- 2005년 Univ. of California, Berkeley 기계공학과 공학박사

◆ 경 력

- 1998년 – 1999년 한국전력공사 발전사업단, 직원
- 2005년 – 2007년 Univ. of California, Berkeley 포스트 닉터
- 2007년 – 현재 연세대 기계공학부 교수
- 2008년 – 현재 대한기계학회 열공학부문 이사
- 2008년 – 현재 대한기계학회 마이크로 / 나노공학 부문 이사

