

# 중온용 GeTe계 열전재료

글 \_ 김봉서  
한국전기연구원

## 1. 서론

최근 에너지재활용에 대한 수요가 급증하고 있다. 또한 화석연료 사용에 따른 이산화탄소 발생에 의해 지구 온난화 현상 등의 예상치 못한 많은 기후변화가 발생하고 있다. 배폐열에너지 재활용과 이산화탄소 발생 억제를 위해 폐열로부터 전기에너지를 발전할 수 있는 열전 발전기술이 이러한 문제해결의 좋은 대안의 하나로 제시되고 있다.<sup>1-5)</sup>

열전발전기술은 기존 발전기술과 달리 고체상태에서 열에너지를 전기에너지로 직접 변환할 수 있고, 무소음, 장수명, 유지보수의 편리성, 이산화탄소를 발생시키지 않는 장점을 가지고 있다. 또한 발전용량도 마이크로와트~메가와트까지 다양한 용량의 발전이 가능하다. 사용 용도별로 보면 낙도의 독립전원, 야전의 군용전원, 도심지 외곽의 소각로 폐열을 이용한 분산전원, 체열을 이용한 바이오메디컬용 전원 등 매우 다양한 용도에 적용할 수 있다.<sup>1-5)</sup>

열전재료는 사용 온도영역별로 Bi-Te계 상온용 재료, Pb-Te계, Ge-Te계, Co-Sb계, Zn-Sb 계 등의 중온용 재료, Si-Ge계, 산화물계의 고온용 재료로 대별된다. 1990년 중반 저차원나노구조를 이용하여 열전성능 향상에 대한 이론적 가능성이 대두되었고, 저차원구조를 가지는 열전재료의 다양한 연구가 보고되었다.<sup>2-5)</sup>

벌크형 열전재료는 재료 내에 나노구조체를 형성시켜 열전도도를 제어하여 열전성능을 향상시키는 다양한 공

정 개발과 전자구조계산에 의한 재료 물성 예측에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>2-5)</sup>

열전재료의 성능은 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit, ZT)에 의존하고, 재료의 제벡 계수(Seebeck coefficient,  $\alpha$ ), 전기전도도 (electrical conductivity,  $\sigma$ ), 열전도도 (thermal conductivity,  $\kappa$ )에 의해 결정되고, 식 (1)에 나타내었다. 성능지수를 결정하는 3 가지 파라미터는 상충되는 물리적 성질을 가지고 있기 때문에 전하 특성에 의해 결정되는 이동특성 (transport properties)과 열전도 특성을 동시에 또는 각각 제어할 수 있는 기술이 필요하고, 이동특성 및 열전도도의 최적화도 수반되어야 한다. 여기서, T는 절대온도(K)이다.<sup>1-5)</sup>

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \tag{1}$$

제벡계수는 유효질량에 비례하고, 전하농도에 반비례하는 식 (2)로 표현된다. 유효 질량(effective mass,  $m^*$ )이 크면제벡계수는 증가하지만, 전기전도도는 감소한다.<sup>2-5)</sup>

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \tag{2}$$

전기전도도는 전하농도와 이동도에 영향을 받고, 식(3)으로 나타난다. 유효질량과 이동도는 단순한 관계식에 의해 결정되지 않고, 전자구조, 산란기구, 이방성에 영향을 받는다.<sup>2-5)</sup>

$$\sigma = ne\mu \tag{3}$$

여기서, n은 전하농도, e는 전자전하,  $\mu$ 는 이동도이다.

열전도도는 전하(전자와 홀)에 의한 열전도도( $\kappa_e$ )와 포논에 의한 열전도도( $\kappa_{ph}$ )에 의해 결정되고 식 (4)로 나타낸다.<sup>2,5)</sup>

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (4)$$

전하에 의한 열전도도( $\kappa_e$ )는 Wiedemann-Franz 법칙에 따라 다음과 같이 표현된다.

$$\kappa_e = \sigma L T = ne\mu L T \quad (5)$$

여기서, L은 Lorenz factor로, 자유전자에 대하여  $2.4 \times 10^{-8} \text{ J/K}^2 \text{C}^2$ 의 값을 가진다.

제백계수와 전기전도도를 제어하기 위해, 전하농도를 제어하는 연구와 에너지필터링효과를 통하여 전기전도도의 감소를 억제하면서 제백계수를 증가시켜 제백계수와 전기전도도를 최적화하는 연구가 진행되고 있다. 열전도도를 최소화하기 위해 기지조직 내에 나노닷(nanodot), 나노도메인(nanodomain)과 같은 나노구조체(nanostructure)를 형성시키고, 형성된 나노 구조체가 포논 산란 사이트로 작용하여 열전도도를 감소시키게 된다.<sup>2,5)</sup>

본 연구에서는 중온용 열전재료 중에서 GeTe계 열전재료에 있어서 Ag와 Sb 도핑 효과와 그 열전특성에 대하여 기술하고자 한다.

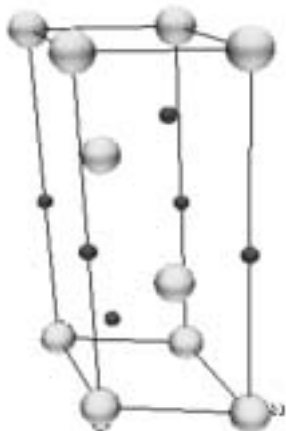


Fig. 1. Unit cell of GeTe compound (red: Ge, green: Te).

## 2. 중온용 열전재료

본 절에서는 대표적인 중온용 열전재료인 Pb-Te계, Co-Sb계, Zn-Sb계 재료의 열전특성을 최근에 보고된 중온용 소재 연구결과를 정리하여 그 현황을 파악하고자 한다.

### 2.1. Pb-Te계 화합물의 열전특성

PbTe계 열전소재는 도핑원소에 따라 p-형과 n-형 특성을 나타낸다. p-형 PbTe계 열전반도체는 MIT의 Snyder 그룹에서  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  조성으로 밴드 엔지니어링 기법을 이용하여 도핑과 조성을 튜닝함으로 850K에서 1.8의 성능지수를 보고하였다. 높은 밸리축퇴(valley degeneracy)를 얻기 위해 가전자대(valence band) 또는 전도대(conduction band)를 수렴하는 밴드 엔지니어링을 활용하여 높은 제백계수와 전기전도도를 동시에 얻을 수 있다.<sup>6)</sup>

또한 Snyder 그룹에서 나노 크기의  $\text{Ag}_2\text{Te}$  석출물과 La 도핑에 의해 우수한 n-형 PbTe계 열전재료를 보고하

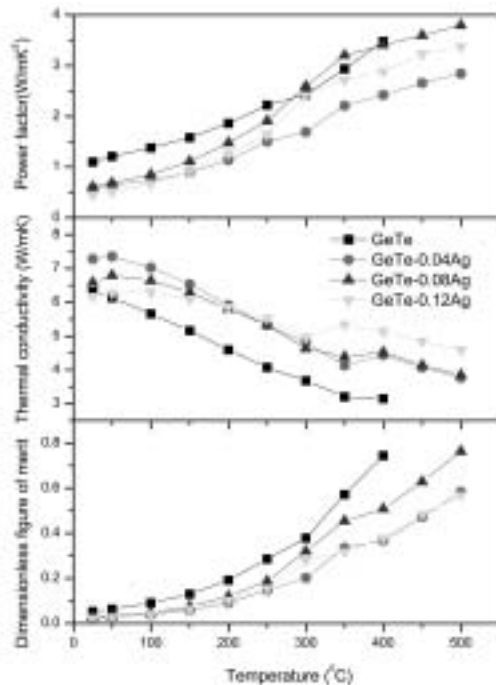


Fig. 2. Temperature dependency of power factor ( $\alpha^2\sigma$ ), thermal conductivity ( $\kappa$ ) and dimensionless figure of merit (ZT) for (Ge, Ag)Te compounds.

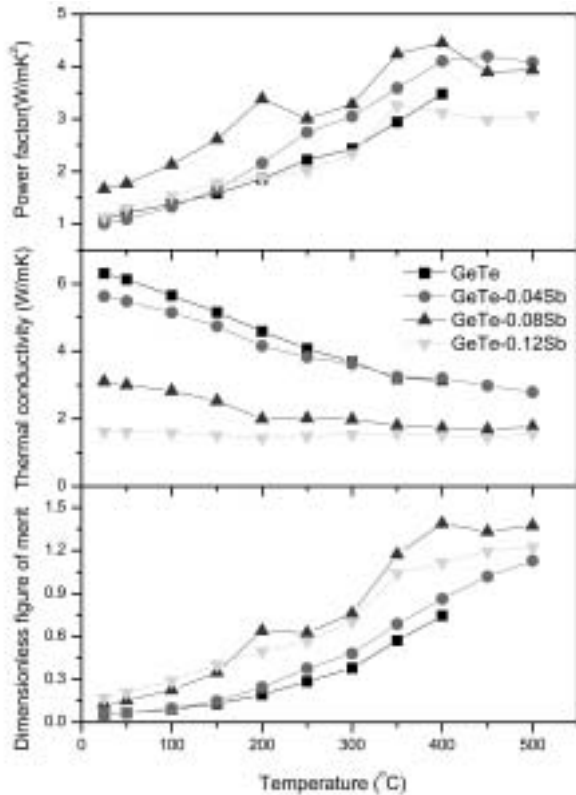


Fig. 3. Temperature dependency of power factor ( $\alpha^2\sigma$ ), thermal conductivity ( $\kappa$ ) and dimensionless figure of merit (ZT) for (Ge, Ag)Te compounds.

였다. PbTe 기지조직 내에 형성된 20-200nm 크기를 가지는  $Ag_2Te$  석출물에 의해 포논이 산란되어 열전도도가 감소한다. La 도핑에 의해 전자전도 특성과 미세조직을 독립적으로 제어하여 전하농도를 제어하였다. 이 방법으로 La도핑된 n-형 PbTe- $Ag_2Te$  나노복합체의 성능지수가 775K에서 1.5 이상으로 보고하였다.<sup>7)</sup>

### 2.2. Co-Sb계 화합물의 열전특성

Lidong Chen 그룹에서는 유도용해-고온 열처리-SPS 공정으로 Ba, La, Yb를 다중 동시 충전한 skutterdite  $CoSb_3$ 소재( $Ba_{0.08}La_{0.05}Yb_{0.04}Co_4Sb_{12}$ )를 합성하여 850K에서 1.7의 성능지수를 보고하였다. Skutterudie 내에서 다중 충전된 원소들이 나노크기의 캐이지를 차지하여 열전도도를 감소시켜 성능지수가 향상됨을 확인하였다.<sup>8)</sup>

### 2.3. Zn-Sb계 화합물의 열전특성

Cd가 도핑된  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ 를 melt-spinning 법으로 시료를 제조하고, SPS(spark plasma sintering)법으로 소결하여 그 열전특성을 보고하였다. 이 연구에 의하면, melt-spinning법에 의해 10-30nm 크기의 나노돛이 기지조직에 생성되어 열전도도가 감소하였고, Cd 도핑에 의해 약간의 전기전도도 감소는 있지만, 제벡계수의 향상에 의해 전기전도 특성이 향상되었다. 1% Cd가 도핑된  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ 의 성능지수는 700K에서 약 1.30의 성능을 가진다고 보고하였다.<sup>9)</sup>

## 3. 중온용 GeTe계 열전재료

2원계 GeTe계 열전재료는 성능지수가 낮아서 2원계로는 사용되지 않고, Ag와 Sb를 도핑한 Ge-Ag-Sb-Te 화합물로 사용된다. 이 화합물은  $GeTe+AgSbTe_2$ 로 구성된 의2원계화합물(pseudo-binary compound)로 TAGS로 불린다. TAGS-x 화합물은  $(GeTe)_x(AgSbTe_2)_{100-x}$ 의 조성을 가지며 기계적 안정성과 우수한 열전특성을 가지는 TAGS-85 화합물이 가장 대표적이고, 열전성능과 기계적 안정성을 함께 가지고 있다. Salvador 등은 TAGS-X 화합물의 무차원 성능지수(ZT)를 700K에서 1.36으로 보고하였다.<sup>10)</sup>

또한 Yang 등은 TAGS-(75-90)의 조성에 따른 열전성능을 조사한 결과 1.50-1.53의 결과를 보고하였다.<sup>11)</sup> 그러나 GeTe 2원계 화합물에 Ag와 Sb를 각각 도핑한 연구결과는 아직 보고되어있지 않다.

그래서 본 절에서는 2원계 GeTe 화합물의 열전특성과 Ag와 Sb를 도핑한 (Ge, Ag)Te 화합물과 (Ge, Sb)Te 화합물의 열전특성을 기술한다.

### 3.1. GeTe 화합물 특성

GeTe 화합물은 R3m의 육방정(hexagonal) 결정구조를 가지고(공간군: 160) 단위정(unit cell)의 격자상수는  $a=8.328, c=10.69\text{\AA}$ 이고, 단위정의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. p-형 반도체 특성을 가지고 있으며, 일반적인 열전반도체 재료보다 높은  $10^{21-22}/\text{cm}^3$ 의 전하농도를 가지

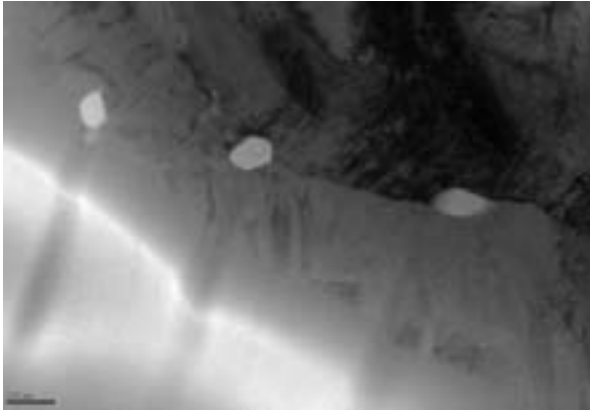


Fig. 4. TEM micrograph of Sb-rich nanostructure formed in (Ge, Sb)Te compound.

고 있다. 본 절에서 나타내는 자료는 2원계 GeTe 화합물은 용해-고온가압법에 의해 제조하였고, Ag와 Sb가 각각 도핑된 3원계 화합물은 용해-SPS법으로 제조한 시료의 열전특성을 측정하였다.

### 3.2. (Ge, Ag)Te 화합물의 열전특성

Ag가 도핑된 (Ge, Ag)Te 화합물의 열전특성을 Fig. 2에 나타내었다. GeTe 화합물에 Ge 대신에 Ag를 미량 치환하게 되면 제벡계수와 전기전도도에 의해 결정되는 power factor( $\alpha^2\sigma$ )는 온도 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. Ag를 치환하지 않은 2원계 GeTe에 비해 Ag를 도핑한 3원계 화합물의 power factor는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 제벡계수가 Ag치환에 의해 감소하고 또한 치환량이 증가할수록 감소하는 것에 원인이 있다. 그러나 온도 증가에 따라 전기전도도는 감소하여 금속적 거동(metallic behavior)을 하였다. 전기전도도는 Ag를 미량 도핑하게 되면 전기전도도는 2원계에 비하여 증가하지만 도핑되는 Ag량이 증가할수록 감소하게 된다. 이와 같이 온도변화에 따른 제벡계수와 전기전도도의 변화로부터 2원계에 비하여 power factor의 향상은 관찰되지 않았다.

열전도도의 온도의존성은 Ge 대신에 Ag를 치환하게 되면 상온-300°C 영역에서는 Ag 도핑량이 적을수록 열전도도는 높게 나타나지만, 300°C 이상에서는 Ag 도핑량이 증가할수록 열전도도는 높게 나타났다. 이것은 전

기전도도와 유사한 경향을 나타내고 있다.

위에 나타낸 power factor와 열전도도로부터 (Ge, Ag)Te 화합물의 무차원 성능을 계산하면 Fig. 2와 같이 나타난다. Ag를 도핑하지 않은 2원계 GeTe 화합물에 비해 Ag를 도핑한 실험 조성범위에서는 성능지수가 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 Ag 도핑에 의해 power factor 감소와 열전도도의 증가에 기인하고 있다.

### 3.3. (Ge, Sb)Te 화합물의 열전특성

Fig. 3에 Sb가 도핑된 (Ge, Sb)Te 화합물의 열전특성을 나타내었다. 온도 증가에 따라 power factor는 증가하였다. Sb 도핑량이 0.08%까지는 power factor가 증가하다가 0.08% 이상이 되면 다시 감소하였다. 제벡계수는 온도 증가에 따라 증가하는 특성을 보이고, Sb 도핑량이 증가할수록 증가하였다. 그리고 전기전도도는 온도 증가에 따라 감소하였고, Sb 도핑량이 증가할수록 감소하였다. 이것은 n-형 도펀트인 Sb 도핑에 의해 p-형 반도체인 GeTe의 주전하인 홀농도가 감소하였기 때문이다. Sb 도핑량의 증가에 따라 주전하인 홀 농도가 감소하여 전기전도도는 감소하고, 제벡계수는 증가였고, 그 중에서 전기전도도의 감소보다 제벡계수의 증가분이 더 크기 때문에 (Ge, Sb)Te 화합물의 power factor가 2원계 GeTe보다 증가하였다.

(Ge, Sb)Te 화합물의 열전도도는 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 전기전도도의 온도의존성과 같은 경향을 나타내었다. Sb 도핑량이 증가할수록 (Ge, Sb)Te 화합물의 열전도도는 감소하였다.

Fig. 3에 power factor와 열전도도 측정으로부터 무차원 성능지수를 나타내었다. GeTe 화합물에 Sb를 도핑하면 2원계 GeTe와 비교하여 성능지수가 증가하는 것으로 나타났고, Sb 도핑량이 증가할수록 성능지수도 증가하다가 도핑량이 0.08% 이상의 조성에서는 다시 감소하게 된다. 이것은 전기전도도의 감소에 의해 power factor의 감소영향이 크기 때문이다.

Sb를 도핑한 (Ge, Sb)Te 화합물의 열전도도 효과는, Fig. 4에 나타낸 TEM 조직과 같이, 매트릭스 내에 형성된 Sb-rich 나노 구조체에 의해 포논이 산란되어 열전도

도가 감소하게 된다.

#### 4. 결론

중온용 열전재료인 GeTe계 열전재료에 Ag와 Sb를 도핑하여 도핑효과와 그 열전특성을 파악하였다.

Ag를 GeTe에 도핑하면 power factor는 감소하고, 열전도도는 증가하여 성능지수는 감소하는 특성을 나타내었다. Sb를 도핑하면, power factor의 향상과 열전도도의 감소를 통하여 성능지수가 향상되었다. 0.08%Sb가 도핑된 3원계 (Ge, Sb)Te 화합물의 성능지수는 500K에서 1.35 정도를 나타내었다.

성능지수가 향상된 GeTe계 열전재료 연구를 위해서는 추후 (Ge, Sb)Te 화합물에 다른 도핑원소를 탐색하고, 조성 최적화 연구 및 최적화 조성의 소재에 대하여 열적, 기계적 안정성 평가에 대한 연구도 필요하다고 판단된다.

#### 참고문헌

1. Rowe, D. M. (ed.) *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC, Boca Raton, 1995).
2. G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex Thermoelectric Materials", *Nature*, **7** 105 - 114 (2008).
3. J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, "New and Old Concepts in Thermoelectric Materials", *Angew. Chem.*, **48** 8616-39 (2009).
4. J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, "Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States", *Science*, **321** 554-57 (2008).
5. T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, "Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices", *Science*, **297** 2229-32 (2002).
6. Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, "Convergence of Electronic Bands for High Performance Bulk Thermoelectrics", *Nature*, **473** 66 (2011).
7. Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, and G. J. Snyder, "High Thermoelectric Performance in PbTe due to Large Nanoscale Ag<sub>2</sub>Te Precipitates and La Doping", *Advanced Functional Materials*, **21** 241 (2010).
8. X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, "Multiple-filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit Through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports", *J. Am. Chem. Soc.*, **133** 7837-46 (2011).
9. S. Wang, H. Li, D. Qi, W. Xie, and X. Tang, "Enhancement of the Thermoelectric Performance of b-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> by in Situ Nanostructures and Minute Cd-doping", *Acta Mater.*, **59** 4805-17 (2011).
10. J. R. Salvador, J. Yang, X. Shi, H. Wang, and A. A. Wereszczak, "Transport and Mechanical Property Evaluation of (AgSbTe)<sub>1-x</sub>(GeTe)<sub>x</sub> (x=0.80, 0.82, 0.85, 0.87, 0.90)", *J. Solid State Chem.*, **18** 2088-95 (2009).
11. S. H. Yang, T. J. Zhu, T. Sun, J. He, S. N. Zhang, and X. B. Zhao, "Nanostructures in High-performance (GeTe)<sub>x</sub>(AgSbTe)<sub>100-x</sub> Thermoelectric Materials", *Nanotech.*, **19** 245707 (2008).

#### ●● 김봉서



- 1990년 한국전기연구원 연구원
- 1996년 한국전기연구원 선임연구원
- 2009년 부산대학교 금속공학과 박사
- 2009년 한국전기연구원 책임연구원