

친환경 열전소재 Mg₂Si

글 _ 김일호, 유신욱, 김선욱*, 서원선**, 최순목**
 한국교통대학교, *포항산업과학연구원, **한국세라믹기술원

1. 서론

최근 높은 열전변환 효율을 보이는 skutterudite, clathrate, half-Heusler alloy 등의 열전소재/소자들에 대해 많은 연구결과가 보고되고 있다. 그러나 열전소재로의 응용은 우수한 열전특성만으로 해결되는 것이 아니라, 무독성, 제조공정의 간소화, 구성원소의 매장량 등 경제적·환경적 조건을 만족해야 한다. 친환경 열전소재인 Mg₂Si 화합물은 중온 영역(500K~800K)에서 높은 열전변환 특성을 보이며 밀도가 작고, 재료의 취급이 용이하며, 무독성 재료라는 장점이 있다^{1,2)}.

일반적으로 열전변환 효율의 상승을 위해서는 열역학적으로 안정된 원자치환을 통한 도핑이 반드시 필요하다. Mg₂Si의 도펀트 원소로 Al, Bi, Sb가 n형 도펀트로 사용되며, Cu, Ag 등이 p형 도펀트로 사용된다. 또한 최적의 밴드구조와 포논 열전도도 감소를 위하여 Mg₂(Si,Sn) 고용체에 관한 연구도 진행되고 있다. 열전도도의 감소는 고용체와 같은 점결합 포논 산란에 의해 나타날 수 있으며, 결국 낮은 주파수의 포논으로 인해 열전도도가 감소

하게 된다. Mg₂Si-Mg₂Sn, Mg₂Si-Mg₂Ge, Mg₂Sn-Mg₂Ge 고용체 중 Si와 Sn의 원자량이 가장 큰 차이를 보이므로 Mg₂Si_{1-x}Sn_x 고용체가 가장 낮은 열전도도를 나타내어 가장 높은 성능지수(ZT)를 얻을 것이라 예상된다.

Fig. 1에서 보는 것과 같이 Mg₂Si 화합물은 기계적 합금화 및 용해법 등의 다양한 합성법이 개발되었음에도 불구하고 원소간의 매우 큰 증기압 차, 고용도가 없는 금속간 화합물, 고온에서 화학반응이 어렵기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 현재까지 알려진 조성에 대하여도 기초특성을 확인하는 정도의 수준이며, 열전응용 모듈 적용까지의 연구개발은 아직 진행되지 못하고 있다. 현재 국내외적으로 열전반도체의 저효율로 인하여 적용 분야에 한계가 있고, 이로 인해 열전분야에 대한 수요가 부족하여 연구개발이 위축되어 있는 상황이다. 그러나 최근 산업적, 사회적, 기술적 필요성에 의해 열전반도체의 효율이 개선되어 고효율 소재가 개발되면 적용분야의 확대에 의해 열전 관련 직접시장과 잠재시장이 확대되고 세계 시장을 선점할 수 있는 기회가 될 것으로 예상된다. 이에 본 기술논문에서는 Mg₂Si 열전반도체에 관한 국내

Table 1. Mg₂B^{IV}계 화합물의 물리적 성질

	Mg ₂ Si	Mg ₂ Ge	Mg ₂ Sn
Crystal structure	antifluorite	antifluorite	antifluorite
Lattice constant (nm)	0.634-0.639	0.63849	0.675-0.677
Density (g/cc)	1.88-2.01	3.08-3.09	3.57-3.59
Band gap (eV)	0.78	0.57	0.35
Melting point (°C)	1085	1115	778

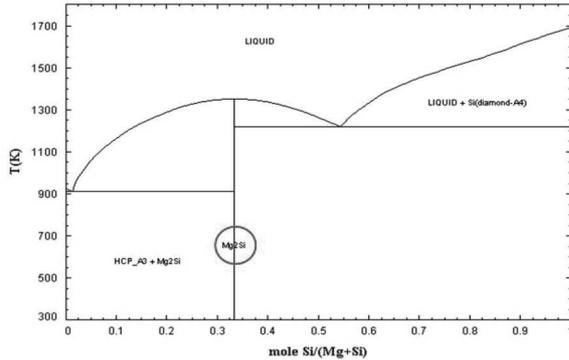


Fig. 1. Mg-Si 2원계 평형상태도.

의 연구 동향에 대해 조사·분석하고자 한다.

2. Mg₂Si의 특징

Fig. 2는 현재까지 개발된 주요 열전소재를 응용온도 별로 구분한 것이다. Mg₂Si는 Zn₄Sb₃, PbTe, CoSb₃ 등과 같이 중온영역에서 사용할 수 있는 재료이다. 타 열전소재의 특성과 비교한 Table 2를 보면, Mg₂Si의 열전효율은 소재효율이 11%, 소자효율이 9.5%로 Bi₂Te₃와 유사하고, PbTe와 CoSb₃보다 우수하다. 밀도가 2.0 g/cc로 타 열전소재보다 월등히 낮기 때문에, 재료 밀도당 열전효율을 계산하면 약 5% 내외로 타 열전소재보다 4~7배

Table 2. 열전소재의 변환효율 비교(출처: 일본 동경이과대학)

		Mg₂Si	BiTe	PbTe	CoSb
Efficiency (%)	element	9.5	10	5	7
	material	11	10.5	6	8
Material Density (g/cm ³)		2.0	7.7	8.2	7.6
Efficiency	element	4.8	1.3	0.6	0.9
	material	5.5	1.4	0.7	1.1
Oppertion Temp. (K)		500-800	300-570	500-850	600-900

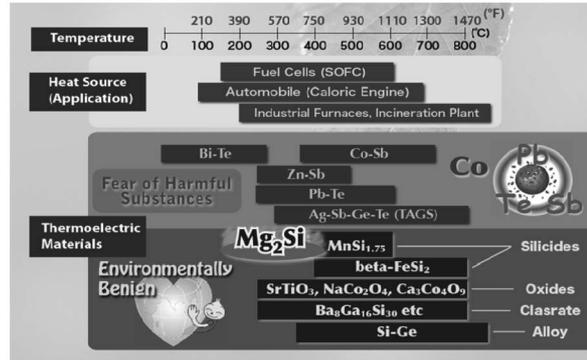


Fig. 2. 사용온도별 대표적인 열전소재(출처: 일본 동경이과대학).

정도 높다.

Mg₂Si 및 이에 고용되는 Mg₂Ge와 Mg₂Sn의 물리적 성질은 Table 1에 나타내었다. Mg₂Si 화합물은 FCC-CaF₂의 결정구조로 이루어지며, 용융점은 1358 K, 분자량은 76.6, 그리고 0.78 eV의 밴드갭 에너지를 갖는다.^{3,4)} Fig. 3에 나타낸 Mg₂Si의 결정구조를 보면, CaF₂ 구조에서 Ca 자리에 Mg가 위치하고 F 자리에 Si가 위치하는 anti-fluorite 구조를 갖는다. Si 자리에 B^{IV}족 원소인 Ge 또는 Sn이 치환되어 결정구조가 동일한 Mg₂Ge와 Mg₂Sn을 형성할 수 있다. 이 세가지의 Mg₂B^{IV} 화합물의 밴드갭 에너지가 다르므로, 적절히 고용시키면 밴드갭 에너지의

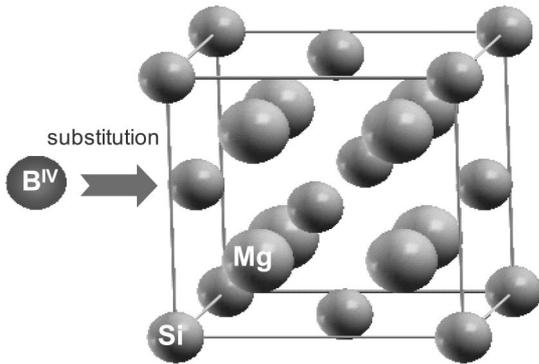


Fig. 3. Mg₂Si의 결정구조

조절에 의해 열전특성을 향상시킬 가능성이 높다.

3. Mg₂Si의 열전특성

최근 국내 연구소와 대학에서 Mg₂Si 화합물을 합성하고, 이에 대한 소재특성 평가연구가 일부 진행되고 있지만, 소재의 합성 및 특성평가를 위한 기본 설비와 인프라를 구축하는 단계이다. Mg₂Si 화합물에 Bi 원자를 도핑한 열전반도체를 밀폐유도 용해법(EIM: Encapsulated Induction Melting)과 플라즈마 활성소결법(SPS: Spark Plasma Sintering)을 이용하여 제조한 사례와 고상반응법(SSR: Solid State Reaction)과 기계적 합금화(MA: Mechanical Alloying), 진공가압 소결법(VHP: Vacuum

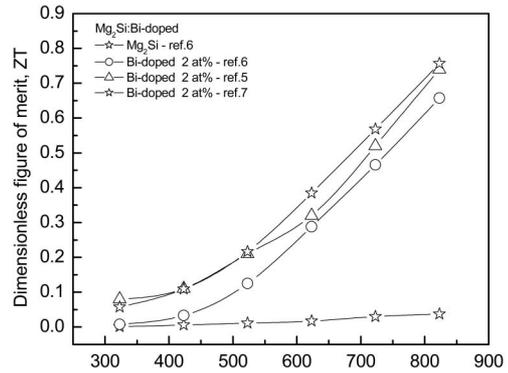


Fig. 4. Bi가 도핑된 Mg₂Si 화합물의 열전성능지수

Hot Pressing)을 이용하여 제조한 사례가 있다.^{5,6)} 밀폐유도 용해법과 플라즈마 활성소결법을 이용하여 제조한 경우, 화학양론 조성에 맞추어 Bi를 2 at% 도핑한 Mg₂Si가 840 K의 온도에서 0.74의 성능지수를 보였다. 또한 고상반응법을 이용하여 Mg₂Si를 제조한 후 Bi를 2 at% 도핑하여 기계적 합금화, 진공가압 소결법을 이용하여 성공적으로 제조하였으며, 823 K에서 0.7의 성능지수를 보인 연구 보고가 있다. 대표적인 Mg₂Si 화합물의 제조공법은 용해, 기계적 합금화, 소결 등을 이용하고 있다. 제조방법에 차이와 구성 성분의 조성비에 약간의 차이는 있었으나, 도핑되지 않은 Mg₂Si에 비해 월등히 높은 열전특성을 보였다.

Table 3. 열전소재 사용원료의 경제성 및 환경성(출처: 일본 동경이과대학)

	Mg₂Si						
	Mg	Si	Bi	Te	Pb	Co	Sb
Reserves (ppm)	32,000	267,700	0.06	~5 (ppb)	8	29	0.2
Cost (K₩/MT)	200	90	849	9000	98	3500000	430
Toxicity	NO	NO	YES	YES	YES	YES	YES

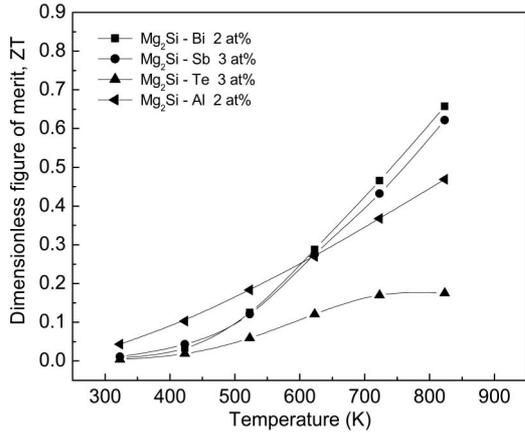


Fig. 5. Mg₂Si 화합물에 대한 열전성능지수의 온도 의존성(출처: 한국교통대학교).

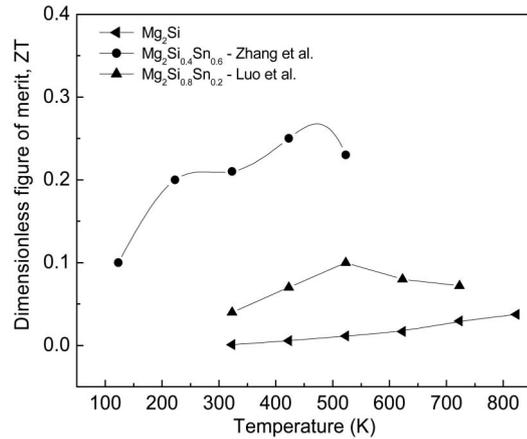


Fig. 6. Mg₂(Si,Sn) 고용체의 열전성능지수.

Fig. 4에 국내외 연구진의 최적 도핑조성에 따른 성능지수의 온도 의존성을 나타내었다. Bi 원자가 Mg₂Si의 Si 원자와 적절하게 치환되어 캐리어 농도에 변화를 주고 이로 인해 전기적 특성을 향상시켜 열전특성에 강하게 영향을 미친 것으로 확인되고 있다. Tani 등의 열전성능지수와 비교해 보아도 국내 연구진의 연구결과가 세계적인 수준에 근접해 있는 것도 확인할 수 있다.⁷⁾ 기본적으로 Mg₂Si의 경우 n형 전도특성을 강하게 보이는 재료이며, p형 도펀트에 대한 연구가 아직 미미하다.

Mg₂Si 화합물의 대표적인 n형 도펀트에 대한 전자 이동 특성변화를 Table 5에 나타내었고, 열전성능지수의 온도 의존성을 Fig. 5에 나타내었다. 또한 최적의 에너지 밴드구조와 격자 열전도도 감소를 위하여 Mg₂(Si,Sn) 고

용체에 관한 연구도 많이 진행되고 있어, 연구소, 대학 및 기업에서도 Mg₂(Si,Sn) 고용체에 대한 연구에 초점을 맞추고 있다.

최근 Mg₂Si계 화합물의 국제적인 연구 동향은 단일상에 대한 특성과 결과물이 많이 보고된 상황이며, Mg₂(Si,Sn) 고용체 및 발전모듈에 관한 연구가 진행되고 있다. Mg₂(Si,Sn) 고용체 또한 대부분 기계적 합금화, 용해법, 고상반응법, 플라즈마 활성소결법, 고온가압 소결법 등을 이용하여 제조한다. Zhang 등의 보고에 의하면, 유도용해법과 플라즈마 활성소결법을 이용하여 Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6}의 조성으로 400 K에서 0.25의 성능지수를 보인 사례가 있으며,⁸⁾ Luo 등은 고상반응법과 플라즈마 활성소결법을 이용하여 제조한 Mg₂Si_{0.8}Sn_{0.2}가 420 K에

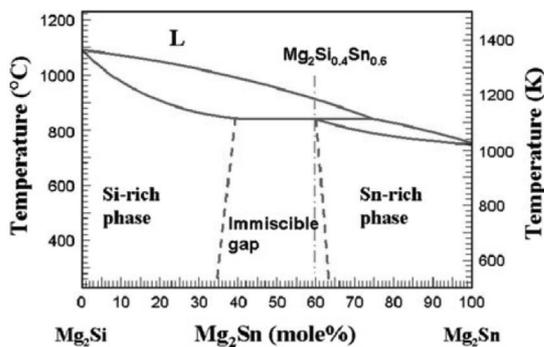


Fig. 7. Mg₂Si-Mg₂Sn의 2원계 상태도.

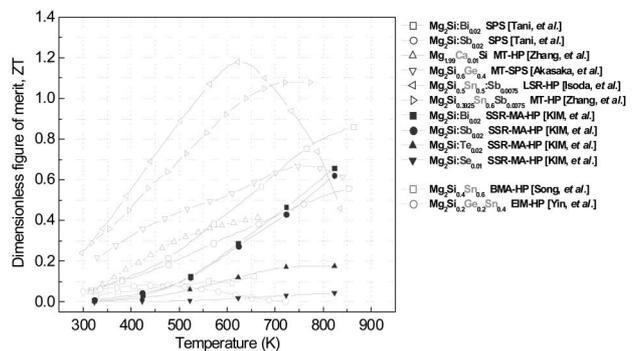


Fig. 8. 현재까지 개발된 Mg₂Si계 열전소재의 열전성능지수.

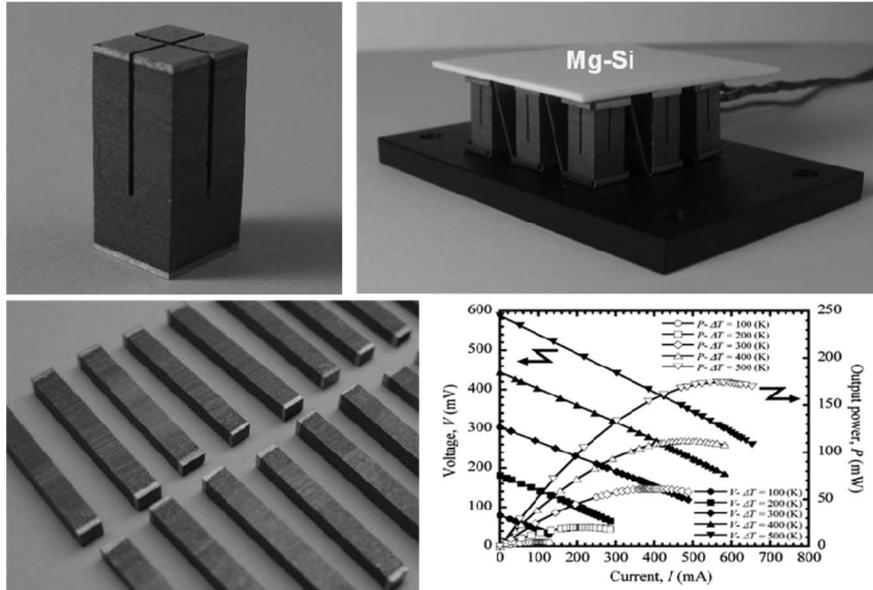


Fig. 9. 일본 Showa KDE에서 개발한 Mg₂Si계 열전발전모듈.

서 0.1의 성능지수를 보고한 바 있다.⁹⁾ 이렇게 Si에 Sn을 고용시킴으로써 기존 Mg₂Si의 성능에 비해 약 2~5배 높은 성능을 보이고 있다. 두 사례에서 최적 조성의 온도 의존성을 Fig. 6에 나타내었다.

Mg₂Si-Mg₂Sn 고용체는 Fig. 7과 같이 완전히 혼합되지 않는 immiscibility gap이 존재하기 때문에, Mg₂(Si,Sn) 고용체의 단일상을 합성하는 것이 곤란하다. 따라서 단일 고용체를 형성하는 조성에 한계가 있으며, 주로 한 조성에 도핑에 의한 열전특성의 향상을 도모하고 있다.

Table 4. 열전소재의 가격비교(출처: 미국 NASA/JPL)

열전소재	\$/kg	W/kg	\$/W
Bi ₂ Te ₃	170	221	0.8
PbTe	83	77	1.1
TAGS	631	153	4.1
CoSb ₃	12	58	0.2
Mg ₂ Si	11	56	0.2
Yb ₁₄ MnSb ₁₁	163	104	1.6
Si ₉₈ Ge ₂	83	47	1.8
Si ₈₀ Ge ₂₀	630	60	10.4

Table 6에 도핑된 Mg₂(Si,Sn) 고용체의 열전성능지수를 나타내었다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 고용체의 도핑효과에서 보듯, 적절한 밴드구조와 포논열전도도 감소, 캐리어 농도의 증가로 인한 전자이동특성의 성능향상을 통하여 열전성능지수가 상당히 상승되는 것을 알 수 있다. 발전모듈로의 응용에도 손색이 없을 정도의 성능을 나타내지만, 이에 상당하는 p형 Mg₂Si의 부재 및 기계적·열적 안정성의 확보가 미흡한 부분으로 남아있다.

Fig. 8은 현재까지 개발된 Mg₂Si계 열전소재의 성능지수를 요약한 것이다. Mg₂Si 2원계 화합물에 Bi 또는 Sb 도핑에 의해 ZT=0.8이 보고되었고, Mg₂(Si,Sn) 3원계 고용체에 Sb 도핑에 의해 ZT=1.2가 보고되었다.

Table 5. N형 도펀트가 첨가된 Mg₂Si 화합물의 전자이동특성(출처: 한국교통대학교)

Dopant content	Hall coefficient (cm ³ /C)	Mobility (cm ² /Vs)	Carrier density (cm ⁻³)
intrinsic	-210.6	104	2.96×10 ¹⁶
Bi 2 at%	-0.024	2.8	2.40×10 ²⁰
Sb 3 at%	-0.017	4.3	3.76×10 ²⁰
Te 3 at%	-1.95	9.6	3.20×10 ¹⁸
Al 2 at%	-0.29	51.8	2.19×10 ¹⁹

Table 6. 도핑된 Mg₂(Si,Sn) 고용체의 열전성능지수

연구기관(국가)	조성	최고성능지수(온도)	보고연도
National Institute of Materials Science(일본)	Mg ₂ Si _{0.5} Sn _{0.5} :Sb _{0.0075}	1.2 (620K)	2006
National Institute of Materials Science(일본)	Mg ₂ Si _{0.5} Sn _{0.5} :Bi _{0.0075}	0.87 (630K)	2007
Osaka Municipal Technology Research Institute(일본)	Mg ₂ Si _{0.9} Sn _{0.1} :Al _{0.02}	0.68 (864K)	2008
Wuhan University(중국)	Mg ₂ Si _{0.3} Sn _{0.7} :Sb _{0.025}	1.0 (640K)	2011
Zhejiang University(중국)	Mg ₂ Si _{0.7} Sn _{0.3} :Sb _{0.0055}	0.55 (620K)	2011

4. 향후전망

Mg₂Si 열전반도체에 대한 핵심 기초기술은 유럽과 미국이 앞서고 있으며, 이의 응용기술은 일본과 중국의 활약이 두드러지고 있는 상황으로, 국내의 기초기술과 응용기술 모두 뒤지고 있다. 유럽의 경우, ThermoMag Project 사업(European Space Agency 주관)으로 Mg₂Si에 관한 연구를 집중하고 있다. 독일, 프랑스, 오스트리아 등 10개의 EU 국가가 참여하여 2011년부터 2014년까지 약 6백만 유로(약 100억원)의 사업비가 투입되고 있다. 국내에서도 2009년부터 열전소재 원천기술 확보를 위해 국가연구 프로젝트(사업명: 소재원천기술개발사업, 과제명: 고효율 열전에너지 변환재료 및 모듈개발)가 시작되어, 국내의 많은 연구기관에서 관심을 가지고 기초 소재 합성에 집중적인 투자를 하고 있기에 국내의 Mg₂Si 열전반도체의 미래가 밝다. 국제적으로 발표된 높은 수준의 열전성능지수를 보이는 Mg₂Si 열전반도체의 기술수준을 보면, 고효율 열전반도체의 개념(PGEC: Phonon Glass and Electron Crystal)에서 벗어나지 않는다. 2010년 일본에서 Mg₂Si 열전반도체를 이용한 발전모듈이 출시되어 이슈가 되었다(Fig. 9). 국내의 Mg₂Si 열전반도체에 대한 기술수준은 열전기술 선진국들과 비교하여 격차를 줄여나가고 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 소재원천개발사업 및 지역혁신센터사업(RIC)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, "Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments", Springer, 2001.
2. T. Caillat, A. Borshevsky, and J. P. Fleurial, *J. Appl. Phys.*, **80** 4442 (1996).
3. Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I.A. Nisida, and K. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **33** 845 (1992).
4. Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I.A. Nisida, and K. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **33** 851 (1992).
5. S. M. Choi, K. H. Kim, I. H. Kim, S. U. Kim, and W. S. Seo, *Curr. Appl. Phys.*, **11** S388 (2011).
6. S. W. You and I. H. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **11** S392 (2011).
7. J. Tani and H. Kido, *Physica B*, **364** 218 (2005).
8. X. Zhang, Q. Lu, L. Wang, F. Zhang, and J. X. Zhang, *J. Electron. Mater.*, **39** 1310 (2010).
9. W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, and L. Zhang, *Mater. Sci. B*, **157** 96 (2009).
10. Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Imai, and Y. Shinohara, *Proc. 25th Intl. Conf. Thermoelectrics* (2006).
11. Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Imai, and Y. Shinohara, *Proc. 26th Intl. Conf. Thermoelectrics* (2007).
12. J. Tani and H. Kido, *J. Alloy. Compd.*, **466** 335 (2008).
13. W. Liu, Q. Zhang, X. Tang, H. Li, and J. Sharp, *J. Electron. Mater.*, **40** 1062 (2011).
14. H. L. Gao, X. X. Liu, T. J. Zhu, S. H. Yang, and X. B. Zhao, *J. Electron. Mater.*, **40** 830 (2011).

●● 김 일 호



- 1990년 연세대학교 금속공학과 학사
- 1992년 연세대학교 금속공학과 석사
- 1996년 연세대학교 금속공학과 박사
- 1998년 한국전자통신연구원 화합물반도체부 Post-Doc
- 현재 한국교통대학교 신소재공학과 교수



●● 유신욱



- 2004년 한국교통대학교 신소재공학과 학사
- 2006년 한국교통대학교 신소재공학과 석사
- 현재 한국교통대학교 신소재공학과 박사과정 지식경제부 지정 친환경 에너지 부품소재센터 실장

●● 김선욱



- 1980년 연세대학교 요업공학과 학사
- 1981년 한국유리공업주식회사
- 1983년 미국 Alfred University 유리과학 석사
- 1986년 미국 Alfred University 세라믹스 박사
- 1988년 미국 Penn. State University 초빙연구원
- 현재 포항산업과학연구원 수석연구원

●● 서원선



- 1988년 연세대학교 세라믹공학과 석사
- 1992년 일본 동경대학교 공업화학 공학박사
- 2000년 일본 나고야대학교 공학연구과 부교수
- 현재 한국세라믹기술원 에너지환경본부장

●● 최순목



- 2000년 연세대학교 세라믹공학과 박사
- 2000년 삼성전기 중앙연구소 LCR 사업부 책임연구원
- 2003년 Penn. State University Post-Doc
- 현재 한국세라믹기술원 에너지환경본부 선임연구원