

## 고/액 계면에서의 Peltier 열 측정 및 결정성장에서의 응용 I : 이론적 접근

김일호 · 장경욱\* · 이동희\*\*

충주대학교 재료공학과  
\*한서대학교 재료공학과  
\*\*연세대학교 재료공학부

### Measurement of Peltier Heat at the Solid/Liquid Interface and Its Application to Crystal Growth I: Theoretical Approach

Il-Ho Kim, Kyung-Wook Jang\* and Dong-Hi Lee\*\*

Dept. of Mat. Sci. and Eng., Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702

\*Dept. of Mat. Sci. & Eng., Hanseo University, Seosan, Chungnam 352-820

\*\*School of Mat. Sci. & Eng., Yonsei University, Seoul 120-749

(1999년 1월 30일 받음, 1999년 9월 21일 최종수정본 받음)

**초 록** 결정성장 도중 전류에 의해 고/액 계면에서 발생하는 Peltier 열을 이용하면 온도구배의 증가와 이에 따른 성장속도의 증가 및 결정성의 향상에 기여할 것이라 예상되어, 고/액 계면에서 복합적으로 발생하는 Peltier 효과를 조사하였다. 전류 밀도, 극성 및 온도구배의 변화에 따른 고상과 액상 및 그 계면에서의 온도변화로부터 이론적 추론에 의해 Peltier 열, Thomson 열 및 Joule 열만의 영향으로 분류할 수 있었고, 고상/액상 계에 대한 Peltier 계수 및 Thomson 계수도 구할 수 있었다.

**Abstract** The Peltier heat absorbed or evolved at the solid/liquid interface in the unidirectional solidification process could contribute to the increase of temperature gradient in liquid and growth velocity, and the enhancement of crystal orientation. In this study, in order to measure the Peltier heat generated at the solid/liquid interface as a way of application to crystal growth, the thermoelectric effects were investigated on the temperature changes at the solid- and liquid-phase of the same material and its interface. Through the theoretical consideration, it was possible to separate sole Peltier, Thomson or Joule heat from the temperature changes due to current density, polarity, and temperature gradient. Thomson coefficient of solid- and liquid-phase as well as Peltier coefficient at the solid/liquid interface could be obtained.

### 1. 서 론

T.C.A. Peltier는 두 개의 서로 다른 금속을 연결한 회로에 전류를 흘리면 한쪽 접합부에서는 흡열, 다른쪽 접합부에서는 발열이 일어나는 현상을 발견하였다. 그러나 자신이 발견한 현상의 원인을 명확히 해석하지 못하고 이론적으로 접근하려던 중, H.F.E. Lentz에 의해 Bi와 Sb의 접합회로를 이용하여 Peltier 효과의 가역성이 실험적으로 입증되었다. A.F. Ioffe<sup>1)</sup>는 같은 물질 안에서도 고상과 액상의 계면에서 상(phase)의 차이에 기인하는 Peltier 효과가 존재한다고 발표하였다. 그후 W.G. Pfann 등<sup>2)</sup>과 R.W. Boydston<sup>3)</sup>은 순금속인 Bi와 Zn에 대해 고/액 계면에서 발생하는 Peltier 효과의 존재를 확인하였고, 이에 대한 Peltier 계수를 측정하였다.

한편, J.M. Bardeen과 B.S. Chandrasekhar<sup>4)</sup>는 응고계면에서 발생하는 Peltier 효과를 고상과 액상의 계면에서 열평형의 개념으로 설명하였으며, 또한 Peltier 열(흡열 또는 발열)에 의해 고/액 계면이 이동하는 것을 관찰하였다. 또한 응고중인 시편에 직류를 흘리면 응고계면에서 발생하는

미소한 Peltier 열에 의해 계면의 성장속도 및 조성분포에 미소변화가 유발됨으로써 응고후 고/액 계면의 흔적을 남기는 소위 Peltier Interface Demarcation (PID) 법으로 응고계면의 형태 변화 과정을 관찰한 연구가 보고된 바 있다.<sup>5~8)</sup>

일방향 응고에 의한 결정 성장시, 고/액 계면에서의 온도구배는 용질의 분포와 함께 응고 계면의 형태학적 안정성에 매우 중요한 영향을 미치고, 따라서 성장된 결정의 품위, 응고조직, 방향성 및 결함도 등에 중요한 영향을 미친다.<sup>9)</sup> 일방향 응고 또는 단결정 성장에 있어서, 고/액 계면에서 발생하는 Peltier 열을 이용할 경우 응고계면의 온도구배의 조절과 이에 따른 계면의 안정성 제어가 가능할 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는, 결정성장 도중 통전에 의해 고/액 계면에서 발생하는 Peltier 열을 이용하면 온도구배의 증가와 이에 따른 성장속도의 증가 및 결정성의 향상이 일어날 것이라 예상되어, 고/액 계면에서 복합적으로 발생하는 열전 효과를 이론적으로 분석 및 분리(제 I 부)하고, 이를 결정 성장에 응용(제 II 부)하고자 한다.

## 2. 고상과 액상에서의 열전 효과

서로 다른 두 재료 A, B의 접점을 통하여 전류를 흘리면 접점 부위에서 흡열과 발열이 가역적으로 일어나는 현상을 Peltier 효과라 한다. 단위 시간당 단위 면적당 흡열 또는 발열되는 Peltier 열 ( $Q_P$ )은 흘러 보낸 전류밀도 ( $J$ )에 직선적으로 비례하며 그 비례상수를 Peltier 계수 ( $\pi$ )라 정의한다.

$$Q_P = \pi \cdot J \quad (1)$$

한편, 동일 물질 양단에 온도구배가 존재한 상태에서 온도구배 방향으로 전류를 흘리면 흡열과 발열이 가역적으로 일어나는 현상을 Thomson 효과라 한다. 단위 시간당 단위 부피당 Thomson 열 ( $Q_T$ )은 온도구배 ( $G_T$ )와 전류에 비례하며, 그 비례상수를 Thomson 계수 ( $\tau$ )라 정의한다.

$$Q_T = \tau \cdot G_T \cdot J \quad (2)$$

Peltier 효과는 이중 재료뿐만 아니라 동일 물질의 고상 (S)과 액상 (L)의 계면에서도 발생한다(그림 1).<sup>1)</sup> J.M. Bardeen과 B.S. Chandrasekhar의 이론<sup>4)</sup>에 의하면 고/액 계면에서 발생하는 Peltier 열은 계면에서의 열평형 개념을 도입하여 식 (3)으로부터 구할 수 있다고 보고하였다.

$$\pi_{SL} \cdot J + (\lambda_S \cdot G_S - \lambda_L \cdot G_L) = L \cdot v \quad (3)$$

여기서  $\pi_{SL}$ : 고·액상간의 Peltier 계수,  $\lambda_S$ : 고상의 열전도도,  $\lambda_L$ : 액상의 열전도도,  $G_S$ : 고상의 온도구배,  $G_L$ : 액상의 온도구배,  $L$ : 응고잠열,  $v$ : 계면의 이동속도를 나타낸다. 그러나 그들의 이론에서는 재료 표면에서의 열손실을 고려하지 않았으며, 온도에 따라 열전도도와 비저항이 일정하다고 가정하였다. 또한 액상과 고상에서의 온도구배에 의한 Thomson 효과를 무시하였고, 식 (3)에는 나타나 있지 않지만 그들의 이론을 적용시키기 위해서는 고상의 길이와 액상의 길이를 정확하게 측정해야 된다는 문제점이 있

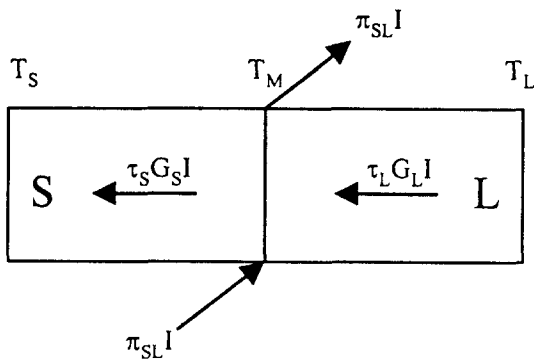


Fig. 1. Schematic illustration of the thermoelectric effect at the solid/liquid interface.

다. 따라서 본 논문에서는 Peltier 전류의 밀도 및 방향에 따른 고상과 액상 및 그 계면에서의 온도를 직접 측정할 경우, 고상과 액상에서의 열전 효과를 분리할 수 있고 또한 Peltier 계수와 Thomson 계수를 함께 구할 수 있는 방법을 제시하고자 다음과 같은 추론을 하였다.

## 3. 이론의 전개

### 3-1. 열전 효과의 분리

금속의 응고에서와 같이, 고/액상의 접합계에 직류를 통한함에 의해 임의의 한 지점에서 발생하는 계면에서의 온도 변화는 다음의 3가지 영향에 기인한다. 고/액 계면을 통하여 직류 ( $J$ )를 흘려 보낼 경우, 단위 시간당 단위 부피당 흡수되거나 방출되는 Peltier 열 ( $Q_P$ )<sup>10)</sup>은

$$Q_P = \pi_{SL} \cdot J \quad \pi_{SL}: \text{Peltier 계수} \quad (4)$$

이고, 또 온도구배 ( $G_T$ )에 의해 단위 시간당 단위 부피당 흡수되거나 방출되는 Thomson 열 ( $Q_T$ )<sup>10)</sup>은

$$Q_T = \tau \cdot G_T \cdot J \quad \tau: \text{Thomson 계수} \quad (5)$$

로 나타낼 수 있다.

이 두가지 열 (Peltier 열과 Thomson 열)은 전류의 방향에 따라 흡열과 발열이 가역적으로 발생하는 반면에, Joule 열은 전류의 방향에 관계없이 비가역적으로 항상 발열만 하게 되며, 단위 시간당 단위 부피당 Joule 열 ( $Q_J$ )<sup>10)</sup>은

$$Q_J = \rho \cdot J^2 \quad \rho: \text{전기비저항} \quad (6)$$

로 표시된다. 따라서 고/액 계면을 통과하는 전류에 의해 임의의 한 지점에서 발생하는 단위 시간당 단위 부피당 총 열 ( $Q$ )은

$$Q = Q_J \pm (Q_P + Q_T) \quad (7)$$

로 된다. 여기서  $\pm$ 는 전류의 방향에 따른 발열 또는 흡열을 의미한다. 식 (7)에서  $Q_P$ 는 계면에서 발생·측정된 식 (4)의 Peltier 열이 아니라, 임의의 한 점에서 온도변화가 생길 때 단위 시간당 단위 부피당 Peltier 열만의 기여를 의미한다. 이때 물질의 비열을  $C_p$ 라 하고, 통전시간을  $t$ 라 하면 온도변화는

$$\Delta T = (Q \cdot t) / C_p \quad (8)$$

가 된다. 따라서 전류의 방향까지 감안한 온도변화는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$S^-/L^-$  ( $J < 0$ )인 경우의 온도변화 ( $\Delta T_{LS}$ ):

$$\Delta T_{LS} = \Delta T_J + (\Delta T_P + \Delta T_T) \quad (9)$$

$S^-/L^-$  ( $J > 0$ )인 경우의 온도변화 ( $\Delta T_{SL}$ ):

$$\Delta T_{SL} = \Delta T_J - (\Delta T_P + \Delta T_T) \tag{10}$$

여기서 S와 L은 각각 고상과 액상을 나타내며, +와 -는 전류의 극성을 의미한다. 또한  $\Delta T_J$ 는 Joule 열에 의한 온도변화,  $\Delta T_P$ 는 Peltier 열에 의한 온도변화, 그리고  $\Delta T_T$ 는 Thomson 열에 의한 온도변화를 나타낸다. 식 (9)와 (10)으로부터

$$\Delta T_J = (\Delta T_{LS} + \Delta T_{SL}) / 2 \tag{11}$$

$$\Delta T_P + \Delta T_T = (\Delta T_{LS} - \Delta T_{SL}) / 2 \tag{12}$$

가 된다. 식 (12)중의 Peltier 효과와 Thomson 효과를 서로 분리하기 위해 식 (12)를

$$\Delta T_{PT} \equiv \Delta T_P + \Delta T_T \tag{13}$$

과 같이 정의하고, Thomson 효과에만 관계되는 온도구배를 G배 증가시킬 경우 나타나는 온도변화  $(\Delta T_{PT})_G$ 는

$$(\Delta T_{PT})_G \equiv \Delta T_P + G \cdot \Delta T_T \tag{14}$$

와 같이 된다. 식 (13)과 (14)로부터 Thomson 열 또는 Peltier 열에만 의한 온도변화는 각각

$$\Delta T_T = [(\Delta T_{PT})_G - \Delta T_{PT}] / (G - 1) \tag{15}$$

$$\Delta T_P = \Delta T_{PT} - \Delta T_T \tag{16}$$

로 표시된다.

따라서 식 (11), (15) 및 (16)은 Joule 열, Thomson 열 및 Peltier 열의 효과만을 나타낸다. 고/액 계면에서의 Peltier 계수는 식 (17)과 같다.

$$\pi_{SL} = (\Delta T_P \cdot C_P \cdot l) / (J \cdot t) \tag{17}$$

그러나 식 (17)은  $\Delta T_P$ 가 계면으로부터 거리에 관계없이 일정하다는 것을 가정에서 비롯된 근사적인 결과이다. 따라서  $\Delta T_P$ 가 시편의 길이(l)의 함수일 때 Peltier 계수는 식 (18)과 같이 적분형태로 나타내는 것이 보다 정확할 것이다.

$$\pi_{SL} = \frac{\int_0^l \Delta T_P \cdot C_P \cdot dl}{J \cdot t} \tag{18}$$

한편, Thomson 계수는 식 (19)로부터 구할 수 있다.

$$\tau = (\Delta T_T \cdot C_P) / (G_T \cdot J \cdot t) \tag{19}$$

### 3-2. 열전 효과에 의한 온도구배의 변화

응고시 고/액 계면에서 발생하는 Peltier 효과(냉각 또는 가열)에 의해 계면이 이동함에 따라 야기되는 온도구배의 증감정도를 조사하기 위해 다음과 같은 추론을 하였다.

계면이 이동한다는 것은 응고가 진행되거나 반대로 용융이 된다는 것을 의미한다. 따라서 계면이 일정거리만큼 이동하기 위해서는 그만큼 체적의 물질을 응고시키거나 용융시키기 위해서 일정량의 열량(단위 체적당 응고잠열)이 흡수되거나 방출되어야 한다.

고상과 액상의 계면에서의 열평형을 고려하면 다음의 식이 성립한다.

$$\lambda_S \cdot G_S - \lambda_L \cdot G_L = L \cdot v \tag{19}$$

여기서 각각의 문자가 의미하는 바는 식 (3)의 경우와 같다. 식 (19)는 고상으로의 열전달이 액상으로의 열전달보다 크면 계면이 액상쪽으로 이동하여 응고가 진행되고, 반대로 액상으로의 열전달이 더 크면 계면이 역이동하여 용융이 일어나는 것을 의미한다. 또한 고상과 액상으로의 열전달이 평형을 이룰 경우 계면은 정지하여 평형상태를 유지하게 된다. 여기에 단위 면적당 단위 시간당 외부 또는 내부에서 잉여의 열(Q')이 흡수되거나 방출되면 식 (19)는

$$(\lambda_S \cdot G_S - \lambda_L \cdot G_L) \pm Q' = L \cdot v' \tag{20}$$

과 같이 된다. 따라서 고/액 계면이 평형을 이룬 상태( $\lambda_S \cdot G_S = \lambda_L \cdot G_L$ )에서 외부로의 열손실을 무시할 때, 잉여의 열(본 논문에서는 열전효과에 의한 열)에 의한 계면의 이동속도는

$$v' = Q' / L \tag{21}$$

로 나타낼 수 있고, 열전효과에 의한 계면의 이동거리(D)는

$$D = (Q' \cdot t) / L \tag{22}$$

가 된다.

계면 근처에서의 온도분포가 거리에 따라 직선적인 관계에 있다고 가정하면 액상의 온도구배는 그림 2(b)와 (c)에서 보는 바와 같이 식 (23)으로 나타낼 수 있다.

$$G_L = (T_L - T_M) / (D_L \pm D) \tag{23}$$

여기서 + : 발열(가열), - : 흡열(냉각),  $T_M$  : 융점,  $T_L$  : 액상 고온부 하단의 온도를 나타낸다.

그러나 실제로 Peltier 효과는 고/액 계면에서 발생하는 것이기 때문에 그림 3에서 보는 바와 같이, 계면에서 흡·발열에 의해 온도분포에 국부적인 왜곡이 발생하여 실질적인 온도구배에 상당한 영향을 미치리라 예상된다. 보다 정확한 온도분포를 알기 위해서는 온도측정시 측정간격을 가능한 작게 하여 각 위치마다의 온도를 조사하여야 할 것이다. 또한 온도와 거리의 좌표계가 이동할 경우, 즉 로의 이동에 따라 응고가 진행되는 경우 계면의 이동까지 동시에

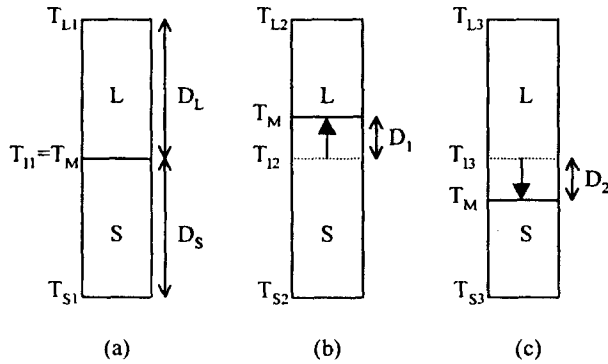


Fig. 2. Interface movement due to the Peltier heat at the solid/liquid interface. ( $D_L$ ,  $D_S$ : length of liquid phase and solid phase, respectively) (a) equilibrium state (b) interface move-up by heat absorption (c) interface move-down by heat evolution

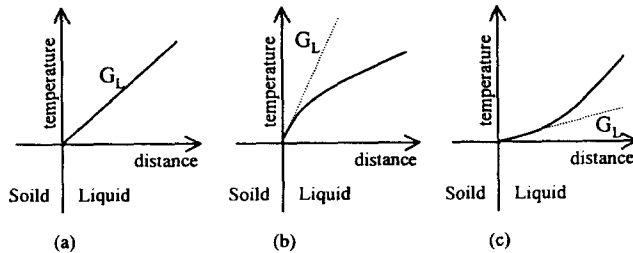


Fig. 3. Variation of the temperature gradient in liquid( $G_L$ ) due to local heat absorption or evolution. (a) equilibrium state (b) increase of  $G_L$  by heat absorption (c) decrease of  $G_L$  by heat evolution

고려하여 온도분포를 예측한다는 것은 상당히 복잡한 문제이다. 한편 이러한 온도분포의 변화가 용질의 재분포에도 영향을 미칠 수 있으므로 복합적인 응고문제를 해석하기 위한 심도있는 연구가 요구된다.

#### 4. 결 론

결정성장시 통전에 의해 발생하는 고상과 액상의 온도변화에 미치는 가역적인 Peltier 열( $\Delta T_P$ )과 Thomson 열( $\Delta T_T$ ), 그리고 비가역적인 Joule 열( $\Delta T_J$ )의 영향을 이론적으로 분리한 결과 다음과 같다.

$$(1) \Delta T_P = \Delta T_{PT} - \Delta T_T$$

$$(2) \Delta T_T = [(\Delta T_{PT})_G - \Delta T_{PT}] / (G - 1)$$

$$(3) \Delta T_J = (\Delta T_{LS} + \Delta T_{SL}) / 2$$

또한 이 결과로부터 구한 Peltier 계수( $\pi_{SL}$ )와 Thomson 계수( $\tau$ )는 각각 다음과 같다.

$$(4) \pi_{SL} = \frac{\int_0^l \Delta T_P \cdot C_P dl}{J \cdot t}$$

$$(5) \tau = (\Delta T_T \cdot C_P) / (G_T \cdot J \cdot t)$$

한편 열전 효과에 의한 고/액 계면의 이동속도( $v'$ )와 이동거리( $D$ ) 및 액상의 온도구배( $G_L$ )는 각각 다음과 같다.

$$(6) v' = Q / L$$

$$(7) D = (Q \cdot t) / L$$

$$(8) G_L = (T_L - T_M) / (D_L \pm D)$$

따라서 단순히 전류의 방향에 따른 고상과 액상의 온도를 측정하여 위의 결과들을 이용하면, 열전 효과에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있고, 이를 실제로 결정성장에 응용할 수 있다고 판단되어 본 논문의 제2부에서는 실험적 접근을 시도하였다.

#### 참 고 문 헌

1. A.F. Ioffe, Zhur. Tekh.Fiz., **16** (1956) p.478.
2. W.G. Pfann, K.E. Benson and J.H. Wernick, J. Electronics, **2** (1957) p.597.
3. R.W. Boydston, Phys. Rev., **30** (1927) p.911.
4. J.M. Bardeen and B.S. Chandrasekhar, J. Appl. Phys., **29** (1958) p.1372.
5. D.E. Holmes and H.C. Gatos, J. Appl. Phys., **52** (1981) p.2971.
6. 박준규, 한정호, 이동희, 대한금속학회지, **24** (1986) p.483.
7. 한정호, 이동희, 대한금속학회지, **24** (1986) p.705.
8. 장경옥, 이동희, 대한금속학회지, **29** (1991) p.142.
9. G. J. Davies, Solidification and Casting, John Wiley & Sons, Inc. (1973) p.40.
10. 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 (1989) ch.2.