

고/액 계면에서의 Peltier 열 측정 및 결정성장에서의 응용 II : 측정과 응용

김일호 · 장경욱* · 이동희**

충주대학교 재료공학과

*한서대학교 재료공학과

**연세대학교 재료공학부

Measurement of Peltier Heat at the Solid/Liquid Interface and Its Application to Crystal Growth II : Measurement and Application

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. and 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 Bi₂Te₃의 고/액 계면을 통하여 전류밀도와 방향을 달리 하면서 통전시켰을 때 발생하는 고상, 액상 및 고/액 계면에서의 미소 온도변화를 측정하였다. 이 냉각(가열) 효과는 전류밀도, 통전방향 및 시간에 따라 다르게 나타났으며, 온도변화에 미치는 Peltier 열, Thomson 열 및 Joule 열의 영향을 이론 및 실험에 의해 각각 분류하였다. Bi₂Te₃의 고/액상간의 Peltier 계수는 -1.10×10^{-1} V이었으며, 고상과 액상의 Thomson 계수는 각각 7.31×10^{-4} V/K 와 5.77×10^{-5} V/K 이었다. 직류를 통전하면서 Bi₂Te₃ 결정을 성장한 결과, 고상에서 액상으로 통전한 경우, Peltier 냉각에 의한 온도구배의 상승으로 방향성이 향상된 결정을 얻을 수 있었지만, 전류의 방향을 반대로 하면, 결정성 향상에 별 도움을 주지 못하였다.

Abstract Thermoelectric effects on the temperature changes at the solid- and liquid-phase and its interface were studied by using the unidirectional solidification of Bi₂Te₃. Cooling or heating effects measured with current density, polarity and current passing time were quite different. By separating sole Peltier, Thomson and Joule heat theoretically and experimentally, the Peltier coefficient at the solid/liquid interface of Bi₂Te₃ was -1.10×10^{-1} V, and the Thomson coefficients of solid- and liquid-phase were 7.31×10^{-4} V/K, 5.77×10^{-5} V/K, respectively. When D.C. passed from solid-phase to liquid-phase during the crystal growth of Bi₂Te₃, the crystal with more directionality was obtained owing to increase of the temperature gradient in liquid by the Peltier cooling. But in reverse current direction, the crystallinity was not changed significantly.

1. 서 론

결정 성장시 고/액 계면에서의 온도구배는 응고 계면의 형태학적 안정성과 매우 밀접한 관계가 있기 때문에, 성장된 결정의 응고조직, 방향성 및 결함도 등에 중요한 영향을 미친다.¹⁾ 고/액 계면의 Peltier 열을 이용하여 온도구배를 제어하려는 노력²⁻⁶⁾이 있어 왔으나 이에 관한 구체적인 연구는 아직 미흡하다.

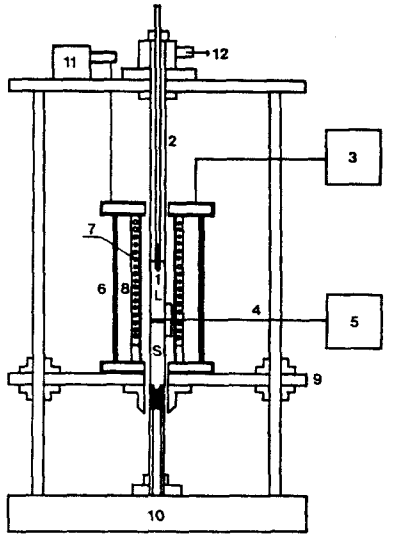
본 연구에서는 결정 성장에서의 응용을 위한 연구의 일환으로, 고/액 계면에서 발생하는 Peltier 열을 측정하기 위해 Peltier 계수가 큰 bismuth telluride (Bi₂Te₃)⁷⁾를 택하여, 전류의 밀도 및 방향을 달리하였을 때 나타나는 고/액 계면 부위에서의 미소 온도 변화를 직접 측정·분석하였다. 측정된 온도는 복합적 현상의 결과이므로 온도 변화에 기여하는 Peltier 열, Thomson 열, 그리고 Joule 열의 영향을 본 논문의 제1부에서 추론된 이론적 근거에 의해 분리하였으며, 온도 변화를 이 재료의 열-전기적 효과와 관련시켜 설명하

였다. 또한 수직형 Bridgman 법으로 일방향 응고시 고/액 계면에서의 Peltier 열이 결정 성장 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시료 및 시편제작

순도 99.99 %의 Bi와 Te를 정량하여 내경 13 mm의 석영관에 약 500 g 장입하고 $\sim 10^{-6}$ torr의 진공에서 Bi₂Te₃ 모합금을 용해하였다. 용해중에 Bi와 Te의 비중차로 인한 편석을 방지하기 위해 상하로 기계적 진동을 가하면서 900 °C에서 12시간 동안 용해·유지한 다음 노냉하였다. 이렇게 얻은 균일한 모합금에서 1회 측정시 사용하는 시료량 (25 g)을 채취하여 내경 4 mm의 석영관에 다시 장입한 후 750 °C에서 상부부터 재용해하여 일정 길이의 고상부와 액상부를 형성시켰다. 이때 상하 양쪽에 전극이 접촉되게 하여 직류의 통전이 가능하게 하였다.



- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1. specimen | 2. quartz tube |
| 3. temperature controller | 4. K-type thermocouples |
| 5. multichannel recorder | 6. Bridgman furnace |
| 7. heating element | 8. insulating materials |
| 9. moving stage | 10. base plate |
| 11. shaft driving system | 12. vacuum |

Fig. 1. Apparatus for the unidirectional solidification.

2-2. 온도변화 및 Peltier 열 측정

응고중 Peltier 열을 측정하기 위해 개선된 수직형 Bridgman 장비의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 시편이 장입된 석영관과 전극을 고정시키고 노를 일정 속도로 상승 시킴으로써 일방향 응고가 진행되는 방법을 취하였다. 노의 이동은 전동기의 구동 전압을 조절하여 최저 2.5 mm/hr에서 최고 50.0 mm/hr까지 등속 이동이 가능하도록 하였다. 고/액 계면에 Peltier 효과를 부여하기 위한 회로는 전압 0 ~ 30 V, 전류 0 ~ 10 A로 조절 가능한 직류 전원 장치와 전류의 방향 및 통전시간을 조절할 수 있는 polarity switch와 timer로 구성되었다. 고상과 액상과의 전기적 접촉은 시편과의 반응이 없도록 Mo봉 끝부분에 graphite를 연결한 전극을 사용하였다.

전류밀도 (D.C. 20 ~ 80 A/cm²)와 통전방향 (Solid/Liquid bias인 경우를 정의 전류방향, J > 0라 함), 그리고 통전시간 (최장 1분)을 달리 하면서 Bi₂Te₃의 고상내, 액상내 그리고 고/액 계면에서의 미소 온도변화를 측정하였다. 이를 위해 시편의 고/액 계면을 중심으로 상하에 각각 1 cm 되는 거리 (즉, 액상내, 고상내 및 고/액 계면)에 diamond drill로 세 개의 작은 구멍 (직경 약 1 mm)을 석영관에 뚫고 열전대 (K-type, 직경 0.3 mm)를 고정시켜 시편에 접촉시켰으며, 실험중 매순간의 온도변화를 multipen digital chart recorder에 기록하였다 (0.125 초마다 기록). 이때 alumina cement로 열전대를 얇게 피복하여 석영관의 봉입과 더불어 직류의 통전에 의한 열전대의 단락을 방지하였다. 고/액 계면의 위치는 별도의 DTA 분석에서 확인한 용점 (580 °C)을 기준으로 하였으며, 노를 상하로 구동시켜 시편에 접촉된 세 개의 열전대중 중앙에 위치하는 열전대의 온도가 용점과 일치되도록 하였다.

측정된 온도와 열전효과 관련 식 및 본 논문의 제I부에서 유도된 결과 (식 (1) ~ (6))로부터 Peltier 열, Thomson 열 및 Joule 열을 분리하였고, 또한 Bi₂Te₃ 고상/액상의 Peltier 계수와 Thomson 계수를 구하였다. 여기서 각 기호의 의미는 본 논문의 제I부를 참조하기 바란다.

$$\Delta T_p = \Delta T_{PT} - \Delta T_T \tag{1}$$

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

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

$$\pi_{SL} = \frac{\int_0^l \Delta T_p \cdot C_p dl}{J \cdot t} \tag{4}$$

$$\tau = (\Delta T_T \cdot C_p) / (G_T \cdot J \cdot t) \tag{5}$$

$$G_L = (T_L - T_M) / (D_L \pm D) \tag{6}$$

2-3. 결정성장 특성

결정의 성장 방향에 미치는 열전효과의 영향을 조사하기 위하여 일방향 응고중 -40 ~ +60 A/cm²의 전류를 흘려주어 성장시킨 Bi₂Te₃ 결정에 대해 X-선 회절 분석을 하였다. Cu K_α target을 사용하였고, 전압 30 kV, 전류 40 mA, scanning 속도 3°/min의 조건으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 열전효과에 의한 온도변화

노 내에 열적 정상상태에 있는 시편에 전류밀도와 전류방향을 달리하면서 직류를 통전시켰을 때, 고상과 액상 그리고 고/액 계면 세 부위의 전류밀도, 전류방향 및 시간에 따른 온도변화를 측정하였다. 이때 온도구배의 함수인 Thomson 효과를 따로 분리해 내기 위해 액상내의 온도구배를 G_L = 22 °C/cm (그림 2)와 G_L = 38 °C/cm (그림 3)로 달리 하여 측정을 반복하였다. 그림 2와 3에서 알 수 있듯이, 고상과 액상에서는 전류밀도의 증가에 따라 온도의 변화량이 증가하였으며, 또 온도구배가 클수록 Thomson 효과로 인하여 그 값이 더 컸다. 한편 고/액 계면에서는 전류밀도가 +40 A/cm² 이하인 경우, 전류방향에 따라 온도의 증가 또는 감소가 현격하였다. 이는 고/액 계면에서 Joule 열과 함께 발생한 Peltier 효과에 기인한 것으로, 이로부터 순수한 Peltier 열의 환산을 명확히 할 수 있었다.

그림 4는 그림 3의 측정치로부터 전류의 방향과 전류밀도에 따른 통전 1 분후의 온도변화를 나타낸 것이다. 정 (+)의 전류방향의 경우, 전류밀도가 +30 A/cm²까지는 Joule 열에 의한 가열보다는 Peltier 효과와 Thomson 효과에 의한 냉각이 더 우세하여 온도를 측정할 세 부위 모두에서 냉각이 일어났으나, 전류밀도가 증가함에 따라 고상과 액상의 온도가 모두 상승하였다. Peltier 열과 Thomson 열은 전류밀도에 직선적으로 비례하는 반면, Joule 열은 2차 함수적으로 증가하기 때문에 전류밀도의 증가가 고상 및 액상에서 가열효과를 가중시키므로 승온되는 결과를 나타내었다. 그러나 고/액 계면에서는 이들 효과 외에 Peltier 효과에 의한 냉각이 발생하여 계면 주위에서 발생하는 Joule 열에도 불구하고 +60 A/cm²의 전류밀도에서조차

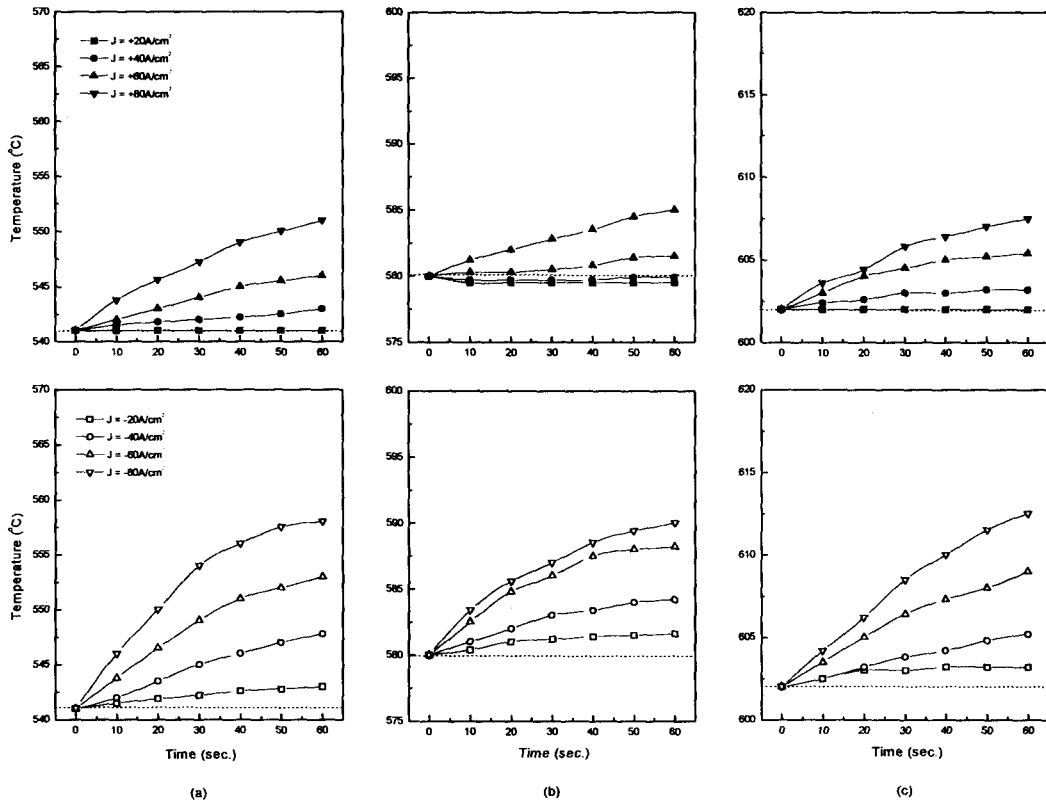


Fig. 2. Temperature variations of Bi_2Te_3 with current density ($G_t = 22 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$). (a) solid (b) interface (c) liquid

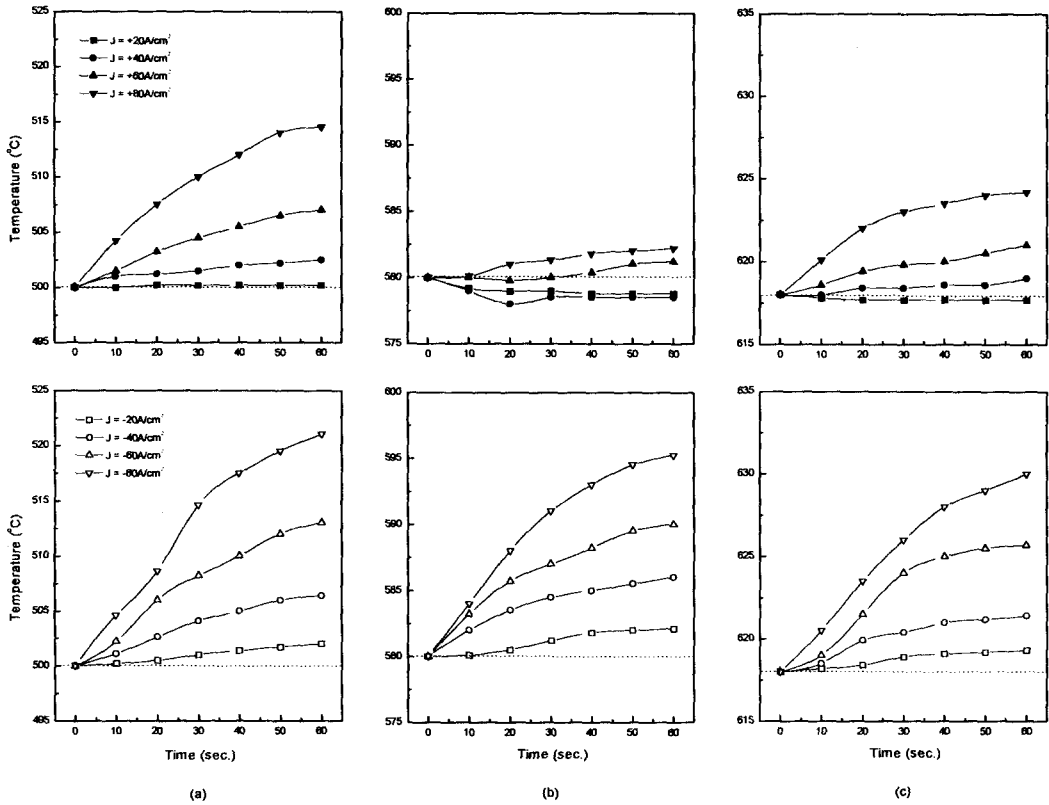


Fig. 3. Temperature variations of Bi_2Te_3 with current density ($G_t = 38 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$). (a) solid (b) interface (c) liquid

전체적으로 온도가 낮아졌다. 또한, Peltier 냉각효과에 따른 온도의 직선적인 감소와 Joule 열에 의한 2차 함수적인 온도의 증가로 인하여 고/액 계면에서의 최대 냉각은 +40 A/cm^2 에서 약 2°C 로 나타났다. 한편, 부(-)의 전류방향

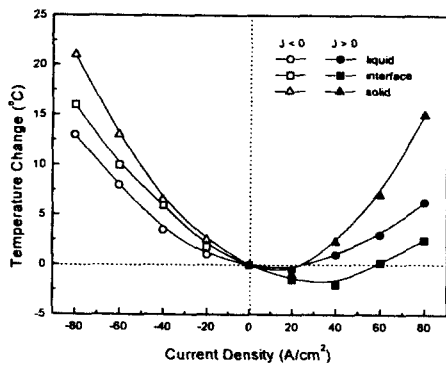


Fig. 4. Temperature differences of Bi₂Te₃ with D.C. polarity ($G_L = 38 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, current flow for 1 minute).

인 경우, Joule 열뿐만 아니라 Peltier 및 Thomson 효과도 모두 가열에 기여하게 되므로 모든 부위에서 온도가 상승하는 것은 당연하며, 이 중에서도 고체 내에서 가열효과가 큰 것은 Joule 열이 상대적으로 크기 때문이다.

3-2. 열전효과와의 분리

복합적인 작용에 따른 가열 또는 냉각효과를 식 (1), (2) 및 (3)을 이용해 온도변화에 미치는 가역적인 열전효과인 Peltier 열과 Thomson 열, 그리고 비가역적인 Joule 열의 영향을 각각 분리하여 분석한 결과를 그림 5에 보였다. 그림 5(a)는 전류밀도에 따른 각 부위에서의 Joule 열에 의한 온도변화를 보인 것으로 온도변화가 전류밀도의 제곱에 비례하여 변하며, 비저항이 큰 고상의 경우가 가장 높은 온도변화를 나타내었다. 이것은 Bi₂Te₃의 경우 고상의 비저항이 액상의 비저항보다 크기 때문이다 ($\rho_s = 6.7 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}^{91}$, $\rho_l = 3.0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}^{91}$). 한편, 액상에서는 전류의 방향에 따른 Thomson 효과에 의한 온도변화가 거의 없었으며, 고상 및 계면에서도 매우 미소한 온도변화가 있을 뿐이었다(그림 5(b)). 이는 고상과 액상의 Thomson 계수가 크지 않기 때문이다.

또한 그림 5(c)에 나타낸 바와 같이 Peltier 효과에 의한 각 부위에서의 온도변화는 예상대로 고/액 계면에서 가장 컸다. 이것은 Thomson 열과 Joule 열이 bulk 효과인 것에 반해, Peltier 열은 junction 효과(고/액 계면)이기 때문이다. 고/액 계면에서 냉각이 발생하는 경우 열전도에 의해 계면과 인접한 고상과 액상의 온도가 내려간다. 그러나 이때 계면에서 같은 거리만큼 떨어진 지점의 액상과 고상의 온도변화가 다른 것은 각상의 열전도도와 초기온도가 다른 것에 기인한다. 즉, Wiedemann-Franz 법칙⁹⁰에 따라 열전도도를 전기전도도로부터 추론하면, Bi₂Te₃의 경우 액상의 전기전도도가 고상보다 크기 때문에 열전도도 또한 액상이 더 크다 ($K_L = 7.0 \times 10^{-2} \text{ W/cmK}$, $K_S = 3.1 \times 10^{-2} \text{ W/cmK}$). 따라서 고/액 계면에서 냉각이 발생하는 경우, 열전도에 의한 액상에서 계면으로의 열의 흐름이 고상에서 계면으로의 열의 흐름보다 크기 때문에 액상에서의 Peltier 효과에 따른 냉각이 고상에서보다 크다.

3-3. 열전계수의 결정

앞에서 구한 Peltier 열과 Thomson 열로부터 식 (4)와 (5)를 이용하여 고/액 계면에서의 Peltier 계수(π_{sl})와 고

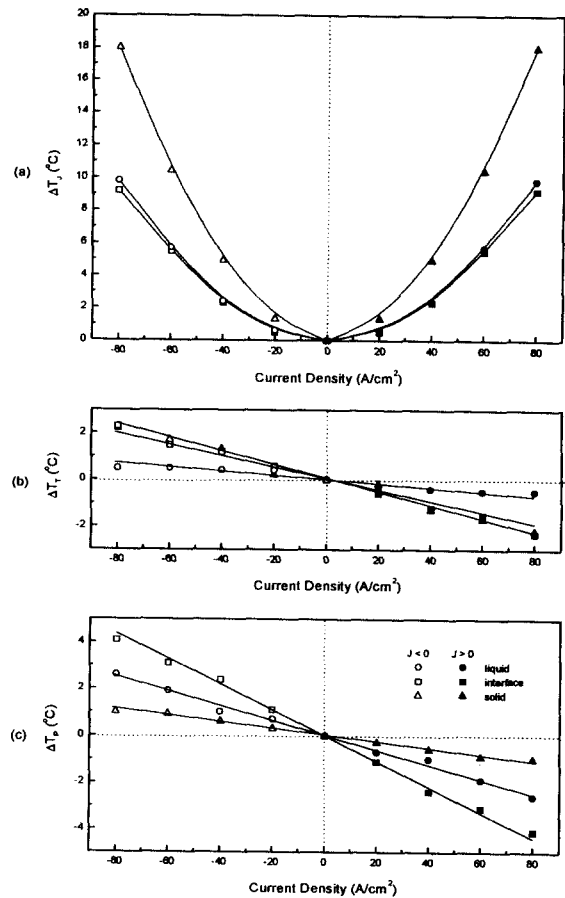


Fig. 5. Discrimination of (a) Joule heat, (b) Thomson heat and (c) Peltier heat of Bi₂Te₃.

상과 액상의 Thomson 계수(τ_s , τ_l)를 각각 구하였다. 이때 사용한 Bi₂Te₃의 고상의 비열($C_{p,s}$)과 액상의 비열($C_{p,l}$)은 $C_{p,s} \approx C_{p,l} = 1.95 \text{ J/cm}^3\text{K}$ 이었다.⁸⁾ 본 실험으로부터 구한 Bi₂Te₃에 대한 고/액상 간의 Peltier 계수(π_{sl})와 고상 및 액상의 Thomson 계수(τ_s , τ_l)를 표 1에 나타내었다. Bi₂Te₃의 Peltier 계수는 $-1.10 \times 10^{-1} \text{ V}$ 로 반도체인 Ge-Ga계³⁾나 InSb³⁾의 $-9.7 \times 10^{-3} \text{ V}$ 와 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다. 또한 고상의 Thomson 계수는 $7.31 \times 10^{-4} \text{ V/K}$, 액상의 Thomson 계수는 $5.77 \times 10^{-5} \text{ V/K}$ 로 InSb³⁾의 경우와 유사하지만 부호가 반대방향이기에 때문에 전류의 방향에 따른 온도변화 현상이 대조적일 것이라고 판단된다.

Table 1. Comparison of the thermoelectric coefficients with other works.

Materials	π_{sl} (V)	τ_s (V/K)	τ_l (V/K)
Bi ₂ Te ₃ *	-1.10×10^{-1}	7.31×10^{-4}	5.77×10^{-5}
Bi/MnBi ⁵⁾	-2.27×10^{-2}	2.61×10^{-4}	-9.04×10^{-6}
Bi ³⁾	-1.4×10^{-2}	7.62×10^{-4}	-7.13×10^{-7}
Bi-Sn ³⁾	-6.1×10^{-4}	-5.7×10^{-4}	0.0
Ge-Ga ³⁾	-9.7×10^{-2}	0.0	-2.7×10^{-4}
InSb ³⁾	-9.7×10^{-2}	-4.0×10^{-5}	-4.0×10^{-5}

*present work

3-4. 열전효과에 의한 액상의 온도구배 변화

식 (6)을 이용해서 고/액상 간의 열전효과에 의한 온도구배의 변화를 그림 6에 나타내었다. +20 A/cm²와 +40 A/cm²에서는 고/액 계면에서 Peltier 냉각효과에 의해 온도가 낮아져 응고가 가속되어 계면이동이 액상쪽으로 진행되었다. 한편 액상의 온도는 증가하여 액상의 온도구배는 38 °C/cm에서 각각 42 °C/cm와 47 °C/cm로 증가하였다. 그러나 전류밀도를 더욱 증가시키면 Joule 열에 의한 가열효과로 온도구배가 오히려 감소하였으며, 또한 부의 방향으로 통전시 Joule 열 이외에도 Peltier 열까지도 모두 가열에 기여하므로 온도구배는 더욱 감소하였다.

3-5. 결정의 방향성

Bi₂Te₃의 일방향 응고시 동일한 온도구배 ($G_L = 38 \text{ }^\circ\text{C/cm}$)와 성장속도 (5 mm/hr) 하에서 전류밀도 및 방향을 달리 하면서 성장시킨 결정의 X-선 회절 분석 결과를 그림 7에

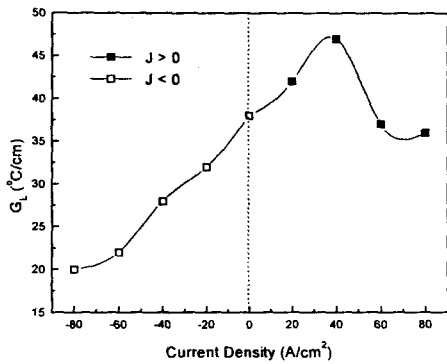


Fig. 6. Variation of temperature gradient in liquid of Bi₂Te₃ with current density and polarity.

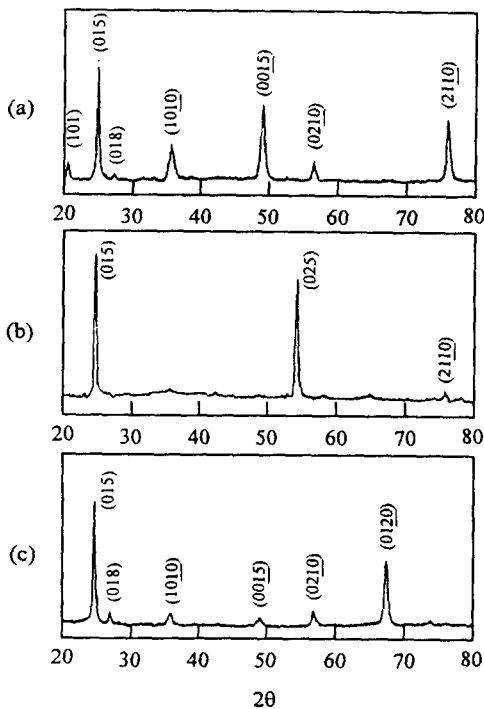


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Bi₂Te₃ with current passage during the unidirectional solidification. (a) 0 A/cm² (b) +40 A/cm² (c) -40 A/cm²

나타내었다. 본 실험에서 수직형 Bridgman법으로 성장시킨 결정의 주 성장방향과 Bi₂Te₃의 우선 성장방향이 일치하였다. 전류를 통전하지 않고 일반적인 방법으로 성장시킨 결정은(그림 7(a)) 상당한 다결정을 보이고 있으나, +40 A/cm²의 직류를 흘렸을 경우(그림 7(b)) 방향성이 상당히 개선되었다. 이는 그림 4와 6에서 살펴본 바와 같이 Bi₂Te₃의 경우 정의 방향으로 통전시 고/액 계면에서 발생하는 Peltier 냉각효과로 인하여 온도구배가 향상되었기 때문이라고 판단된다. 한편 전류를 부의 방향으로 바꾸어 주면 계면에서는 항상 발열만 일어나기 때문에 온도구배가 오히려 감소(28 °C/cm)하여 그림 7(c)와 같이 방향성 향상에 큰 도움을 주지 못하였다.

4. 결 론

Bi₂Te₃의 고/액상을 통하여 직류를 흘릴 때 발생하는 열-전기 효과를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 액상에서 고상(부의 방향)으로 직류를 통전한 경우, 고상과 액상 그리고 고/액 계면의 온도가 모두 상승하였으나, 전류의 방향을 바꾸면 고/액 계면에서 Peltier 냉각으로 인하여 온도가 하강하였다.

(2) 전류밀도, 통전방향 및 시간에 따라 측정된 냉각 또는 가열효과가 달랐으며 이론적 추론으로부터 세 가지 열-전기 효과(Peltier 효과, Thomson 효과 및 Joule 효과)를 분리할 수 있었다. Bi₂Te₃의 고/액상간의 Peltier 계수는 $-1.10 \times 10^{-1} \text{ V}$ 이었고, 고상과 액상의 Thomson 계수는 각각 $7.31 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ 와 $5.77 \times 10^{-5} \text{ V/K}$ 이었다.

(3) Bi₂Te₃의 일방향 응고시 정의 방향으로 40 A/cm²의 직류를 흘렸을 경우, 고/액 계면에서의 Peltier 냉각 효과에 의해 온도구배가 25 % 상승하여 방향성이 향상된 결정을 얻었다. 그러나 전류의 방향이 바뀌면 가열 효과에 의해 방향성이 떨어진 다결정을 나타내었다.

참 고 문 헌

- G. J. Davies, Solidification and Casting, John Wiley & Sons, Inc. (1973) p.40.
- J. M. Bardeen and B. S. Chandrasekhar, J. Appl. Phys. **29** (1958) p.1372.
- L. N. Brush, S. R. Coriell and G. B. McFadden, J. Crystal Growth **102** (1990) p.725.
- S. R. Coriell, G. B. McFadden, A. A. Wheeler and D. T. J. Hurle, J. Crystal Growth **94** (1989) p.334.
- 김일호, 장경옥, 이동희, 응용물리 **4** (1991) p.550.
- R. P. Silberstein, D. J. Larson, Jr. and B. Dressler, Metall. Trans. **15A** (1984) p.2147.
- W. M. Yim and D. Rosi, Solid-State Electronics **15** (1972) p.1121.
- J. E. Enderby, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, London (1974) p.404.
- R. A. Horne, J. Appl. Phys. **30** (1959) p.393.
- R. D. Barnard, Thermoelectricity in Metals and Alloys, John Wiley & Sons, Inc., New York (1972) p.59.