

## 화학조성에 따른 PbSnTe계 반도체의 열전특성 조사

오 규 환 · 오 승 모

서울대학교 공과대학 공업화학과  
(1990년 9월 4일 접수)

### Chemical Analysis and Thermoelectric Properties of the PbSnTe Semiconductors

Kyu-Whan Oh and Seung-Mo Oh

Department of Chemical Technology, College of Engineering  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received September 4, 1990)

#### 요 약

PbTe, SnTe, PbSnTe계 반도체는 저온 열전재료로서 이들의 화학조성과 비화학양(nonstoichiometry)은 열전 특성에 중요한 인자가 된다. 본 연구에서는  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ 의  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ 인 고용체 시편을 제조하여 이들의 조성을 분석하고 화학조성과 전기전도도 및 열기전력과의 상관 관계를 조사하였다. 조성 분석을 위하여 Pb의 함량은 EDTA와 Pb(II) 표준용액을 이용한 착화합물 역적정법을, Te의 함량은  $KMnO_4$ 와 Fe(II)표준용액을 이용한 산화환원 역적정법을 사용하였다. 또한 300K-750K의 온도범위에서 직류 4점점법에 의해 전기전도도를, Heat Pulse법에 의해 열기전력을 측정하였다. 모든 시편은 금속성분 (Pb+Sn) 보다는 Te의 양이 많은 비화학양의 조성을 보이며 p-형의 반도체성을 가졌고 주석의 함량이 증가할수록 비화학양도 증가하였다. 열기전력의 측정으로 시편의 주 전하나르개는 정공임을 확인할 수 있었고 비화학양에 따른 열기전력의 변화를 saturation 영역 내에서 온도에 따른 Fermi Level의 변화 폭과 관련지어 설명하였다.  $x=0.1$ 인 시편은 약 670K 에서 p-형으로부터 n-형으로 전도특성이 전환되었는데 이는 이온도에서 saturation영역에서 intrinsic영역으로 전이되며 전자의 이동도가 정공의 이동도보다 크다는 사실로부터 설명되었다.

**Abstract :** The semiconducting  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ , one of the low - temperature thermoelectric materials, has been prepared and its chemical composition and nonstoichiometry has been analyzed. The content of Pb in the specimens was determined by the complexometric back - titration method with EDTA and Pb(II) standard solutions. Te - content was analyzed with the redox titration method. The electrical conductivity and the thermoelectric power have also been measured by the DC 4 - probe and the heat - pulse technique, respectively. All of the specimens showed a nonstoichiometric behavior in their chemical compositions (Te excess), thus gave rise to a p - type semiconducting property, and the nonstoichiometry became bigger as the Sn - content increased. The thermoelectric power vs. temperature results have been analyzed upon the basis of the Fermi level vs. temperature profiles in the saturation regime. The specimen of  $x=0.1$  evolved a transition from p - to n - type property at about 670 K, which has been explained by the fact that the mobility of electrons is bigger than that of holes in the temperature range of the intrinsic regime.

## 1. 서 론

PbTe, SnTe 및 이들의 고용체 (solid solutions)인 Pb-SnTe는 압연의 격자구조를 갖는 반도체로서 레이저나 적외선 감지소자로서 많은 연구의 대상이 되어 왔고[1-4], 또한 저온 열전 재료로서 주목을 받아왔다[5].

열발전 장치는 열에너지를 전기에너지로 전환시키는 발전 장치로서 발전의 효율은 재료의 열기전력 (thermoelectric power, Seebeck coefficient)  $\theta$ 와 전기전도도  $\sigma$ , 그리고 열전도도  $\kappa$  값으로 정의되는 "figure of merit" 값  $Z$ 의 크기에 의해 결정된다.

$$Z = \frac{\theta^2 \times \sigma}{\kappa}$$

이때 위의 세 파라미터는 재료의 화학조성과 비화학양 (nonstoichiometry), 작동 온도 및 압력과 같은 열역학적 변수와 재료의 미세구조에 영향을 주는 공정변수, 예를 들면 출발 물질의 입도, 성형압력, 기공도 등 여러 요인에 의해 결정되어진다.

본 연구에서는 재료의 화학조성과 비화학양이 전기전도도와 열기전력에 어떤 영향을 주는가 밝히고자 하였다. PbTe, SnTe 및 PbSnTe는 모두 비화학양의 조성을 가지며 비화학양의 형태에 따라 전하 나르개 (charge carrier)의 종류가 결정되고 또한 비화학양의 크기에 따라 전하 나르개의 농도가 결정되어진다. 즉 PbTe의 경우 Pb가 과량인 경우는 Te의 vacancy가 주 격자결합이 되어 n형의 반도체성을 갖고 Te이 과량인 경우 Pb의 vacancy가 격자결합이 되어 p형의 반도체가 된다. 이와 같이 비화학양의 크기와 형태에 따라 반도체 전하 나르개의 농도와 종류가 결정되므로 전기전도도와 열기전력 등 반도체의 물성을 이해하기 위해서는 정확한 조성의 분석이 요구된다. 그러나 이들 반도체 재료들은 열역학적으로 안정한 단일상을 갖는 조성의 범위 내에서 비화학양은 매우 적은 값을 갖는다.  $Pb_{1-y}Te_y$ 의 경우 y 값은 온도에 따라 약간의 변화가 있으나 대략 0.49994-0.50013의 값을 갖고[6,7]  $Sn_{1-y}Te_y$ 의 경우 y 값은 0.501-0.511의 값을 갖는다[8].  $(Pb_{1-x}Sn_x)_yTe_y$ 의 경우 y 값은 PbTe와 SnTe의 중간 정도의 값을 갖는다[9]. 이와 같이 열역학적으로 안정한 조성을 갖는 반도체의 비화학양이 매우 적으므로 이들의 정확한 조성의 분석 또한 매우 어렵다. 지금

까지 알려진 이들의 분석방법을 살펴보면 이들의 비화학양이 실험의 오차범위 내에 들기 때문에 화학분석법은 많이 활용되지 못하였고 대신 전기전도도를 측정하여 결합의 농도를 결정하고 이로부터 금속의 결핍량을 결정하는 방법이 통용되었다[9]. 몇가지 화학분석법이 시도되었는데[10,11] 대부분 전기화학적 방법을 이용하였다. 이들 중 Cornwell 등의 분석방법이 가장 큰 정확도를 보이는 것으로 판단되는데[11] 이들은 PbSnTe 시료를 묽은 염산과 질산의 혼합산에 용해한 후 Pb와 Sn은 EDTA와 Pb(II) 표준용액을 이용한 착화합물 역적정법을, Te의 함량은  $KMnO_4$ 와 Fe(II) 표준용액을 이용한 산화환원 역적정법을 이용하여 분석하였다.

본 연구에서는 Cornwell 등의 방법을 개선하여 Pb-SnTe의 조성을 분석하고자 하였다. PbSnTe의 경우는 PbTe에 비해 비교적 비화학양의 정도가 크므로 화학분석으로도 가능할 것으로 기대되었기 때문이었다. 실험의 결과 분석의 오차가 크지만 각 시편마다 비화학양의 크기를 비교할 수 있을 정도로 분석이 가능하였다. Cornwell 등의 방법으로부터 개선된 부분은 Pb(II)이온의 적정시 종말점을 Xylenol Orange를 이용하여 색의 변화로부터 결정된 것과 시편을 혼합산 대신 묽은 질산만을 사용함으로써  $TeO_3^{2-}$  이온의 산화환원 적정 시  $Cl^-$  이온의 방해효과를 제거하였다는 것이다.

PbSnTe의 조성분석과 함께 300K-750K의 온도 범위에서 시편의 전기전도도와 열기전력을 측정하였고 화학조성과 비화학양에 따른 전기전도도 및 열기전력과의 상관관계를 정성적으로 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2. 1. 시편준비

$(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ 의 고용체를 제조하기 위해 x 값이 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5가 되고 y 값이 0.5가 되도록 Pb, Sn, Te의 무게를 0.01 mg까지 칭량하여 혼합시료를 준비하였다. 이 때 Pb는 BDH Chemicals의 99.999% 막대형을, Sn은 Junsei Chemicals의 99.999% Shot을, Te은 Aldrich Chemicals의 99.999% 60mesh 분말을 사용하였다. Ampoule로는 석영관 (길이: 18cm, 내경: 1.5cm)을 가공하여 사용하였는데 이를 왕수와 증류수에 세척하고 건조하였다. 건조된 석영관에 혼

합시료를 주입하고 산화물의 생성을 억제하기 위해  $10^{-3}$  기압 이하의 진공을 유지하면서 아세틸렌 불꽃으로 봉하였다. 다음 석영관을 관상로에 넣어  $950^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 약 2시간동안 10분마다 50회 이상 회전시켜 줌으로써 용융금속의 혼합정도를 향상시켰다. 다음 석영관을 로에서 꺼내어 수직으로 세운 다음 밑부분 부터 물에 적시면서 급냉시켰다. XRD를 이용하여 시편이 고용체를 형성하였는지 확인하였고 시편내에 Sn, Pb, Te등 금속이 잔재하는지 여부도 확인하였다.

2. 2. 시편의 조성분석

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ 의 조성분석은 Fig. 1과 같은 계통도에 따라 수행하였다. 시편을 6N 질산에 열용해하였는데 이 때 주석은  $\text{SnO}_2$ 의 형태로 침전으로 분

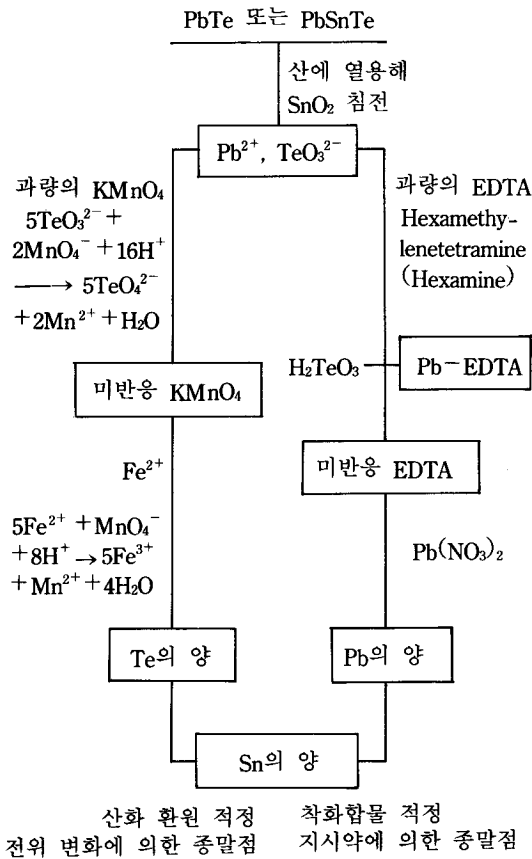


Fig. 1. Flow Sheet for the Chemical Analysis of PbSnTe.

리되었다. 이 침전이 Pb와 Te의 적정을 방해하지 않았으므로 실험의 오차를 줄이기 위해 이를 분리하지 않고 적정하였다. Fig. 1의 도식에서 보듯이  $\text{Pb}^{2+}$  이온은 착화합물 역적정에 의해,  $\text{TeO}_3^{2-}$  이온은 산화환원 역적정에 의해 분석하였고 Sn의 함량은 시편의 총량에서 Pb와 Te의 함량을 뺀 값으로 결정하였다. 시편의 무게는 microbalance로 0.01mg까지 칭량하였고 적정을 위해 눈금이 0.02ml인 마이크로 뷰렛을 사용하였다.

2. 2. 1.  $\text{Pb}^{2+}$  이온의 분석

$\text{Pb}^{2+}$  이온의 적정을 위해 먼저 과량의 0.1M EDTA 표준용액을 첨가하여 Pb-EDTA 착화합물을 형성시킨 후 미 반응한 EDTA의 양을 표준화된 0.1M Pb(II) 용액으로 역적정하여 시편내 Pb의 함량을 계산하였다. 이 때 적정의 정확도는 종말점의 선정방법에 의해 결정되어 지는데 본 연구에서는 수은전극을 지시전극으로 한 전위차 방법과 지시약을 이용한 색의 변화 방법을 시도하였다. 지시약의 사용시 실험이 더 간단하고 적정의 정확도도 좋았으므로 이 방법을 채택하였다. 지시약으로는 0.2%의 Xylenol Orange 수용액을 사용하였고 고체 Hexamine으로 용액의 pH를 5.9-6.0이 되도록 조절하였다. EDTA 용액은 Shinyo Pure Chemicals의 99.999% Pb 막대를 표면 부분을 제거한 후 질산에 녹인 용액으로 표준화하였다. Pb( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> 용액은 Junsei Chemicals의 특급시약을 pH=1.5인 조건에서 표준화된 EDTA로 표준화하였다. 적정의 종말점에서 지시약을 포함한 수용액은 적자색에서 노란색으로 급격한 색의 변화를 보였는데 종말점 근처에서 용액의 UV-VIS 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

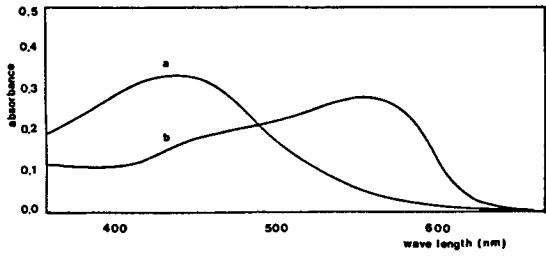


Fig. 2. UV-VIS Spectrum of the solution after a) 99% and B) 101% Titration of EDTA by Pb(II) standard solution.

### 2. 2. 2. $\text{TeO}_3^{2-}$ 이온의 분석

이를 위해 과량의 표준화된 0.1N  $\text{KMnO}_4$  용액을 가하여 그림 1에 설명된 바와 같이 산화환원 반응을 진행시키고 미 반응한  $\text{KMnO}_4$ 의 양을 표준화된  $\text{Fe(II)}$  용액으로 역적정하므로써 시편내 Te의 함량을 결정하였다. 이때 종말점의 선정은 백금전극의 전위차 변화를 추적하여 결정하였는데 보다 정확한 적정점을 구하기 위해 전위차 변화의 미분값을 구해 peak의 위치를 찾아 종말점으로 하였다. 참조전극은 포화 카로멜 전극을 사용하였고 전위측정은 Yanaco V-8 Potentiostat을 사용하였다. 시약으로서 0.1N  $\text{KMnO}_4$ 는 Shinyo Pure Chemicals의 특급시약을, 0.025M  $\text{Fe(II)}$  용액은 시약용  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 를 1M 황산에 녹인 후 0.1N  $\text{KMnO}_4$ 로 산화환원 역적정하여 표준화하였다.

Cornwell 등은 시편을 묶은 염산과 질산의 혼합산에 용해하였으나 본 실험에서는 묶은 질산만을 사용하였다. 이는  $\text{KMnO}_4$ 가 비교적 강한 산화제로  $\text{Te}^{4+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$  이온 뿐 아니라  $\text{Cl}^-$  이온도 산화시킬 수 있으므로  $\text{Cl}^-$  이온의 존재 시 적정의 오차를 유발시킬 수 있기 때문이다. 보통  $\text{Cl}^-$  이온에 의한 방해효과를 억제하기 위해 preventive 용액을 첨가해 주는데[12] 이 용액은  $\text{MnO}_4^- - \text{Mn}^{2+}$  쌍의 환원 전위를 낮추어 산화력을 감소시키므로  $\text{Cl}^-$ 의 산화를 억제하는 효과가 있으나  $\text{Te}^{4+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 의 산화반응도 느리게하는 문제점이 있다. 묶은 질산을 사용하므로 이러한  $\text{Cl}^-$  이온의 방해효과를 제거할 수 있었다.

### 2. 3. 전기전도도의 측정

직류 4 점접법(DC 4-probe methods)을 이용하였다. [13,14] 시편은 3x3x10mm의 크기로 low speed saw (Buehler)를 사용하여 절단한 후 연마하여 사용하였다. 시편의 양쪽 끝에 온도측정과 전류를 흘려주기 위한 K형 열전대를 외부 전극에 납작하게 압착시키고 전압강하를 읽을 내부전극을 시편의 양 끝에서 2mm 떨어진 곳에 감아서 압착시켰다. 고온에서 시편 표면의 산화를 억제하기 위해서 100°C 이상의 온도에서는 진공펌프로  $10^{-3}$  Torr 이하가 되도록 유지하면서 측정하였다. 전압강하 검출선은 Alumel 선을 사용하였고 Alumel 자체의 열기전력은 전류가 0 mA 일 때의 전압으로 보정하였다. 전압측정은 Digital Multimeter (Iwatsu Model 7404)를 사용하였고 전류는 DC Current Source (YEW Type 2533)를 이용하여

흘려주었다. 이 때 시편 내의 온도차이에 의한 열기전력의 영향을 제거하기 위해 전류의 방향을 바꾸어 가면서 1mA 간격으로 한 온도당 10개의 데이터를 취한 후 평균하였다. 상온에서 750K까지 20°C 간격으로 온도를 상승시키면서 전도도의 변화를 관찰하였다.

### 2. 4. 열기전력의 측정

Heat-pulse Techniques으로 측정하였다[13,14]. Heat pulse는 백금판 발열체를 사용하였고 전원으로부터 noise 생성을 억제하기 위해 9V 건전기 3개를 전원으로 사용하였다. 백금 판 히터에 전원을 연결하여 시편 양단에 온도 차를 발생시키고 이로 인한 열기전력을 증폭회로를 거쳐 recorder에 기록하였다. 상온에서 750K 까지 20°C 간격으로 온도를 상승시키면서 열기전력의 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 시편의 XRD 분석

시편을 절단한 후 연마하여 표면부분의 XRD 패턴을 보았다. Fig. 3은  $x=0.3$ 인 시편의 XRD 결과인데

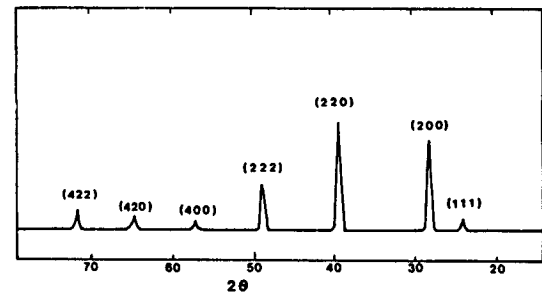


Fig. 3. X-ray Diffraction pattern for the  $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$ .

다른 조성을 같은 시편도 유사한 패턴을 보였다. 모든 시편에서 Sn, Pb 또는 Te의 상과 관계되는 peaks를 볼 수 없었다. Peak의 중간높이에서 넓이는 대략 0.5° 가량되었으며 PbTe나 SnTe에 해당하는 peaks가 분리되어 나타나지 않는 점으로 보아 조성에 관계없이 고용체를 형성한다고 볼 수 있다. (200) peak의 위치로부터 조성에 따른 격자상수 값을 계산하여 보면, Sn의 함량이 증가할수록 격자상수 값이 감소하여  $x=$

0.5인 시편은  $x=0.1$  인 시편에 비해 약 0.5% 적은 값을 보였다. 이런 경향은 PbTe의 격자상수가 6.461 Å이고 SnTe의 경우 6.327 Å이며 PbSnTe 경우 Sn의 함량이 증가할수록 격자상수는 직선적으로 감소한다는 보고와 일치하지만[1] 문헌 값에 비해 상대적으로 감소의 폭이 적었고 격자상수의 값도 약간 컸다. Sn의 함량이 증가할수록 격자상수의 값이 감소하는 사실은 Sn의 이온반경이 Pb의 그것보다 적으며 또한 뒤에 설명하겠지만 Sn의 함량이 증가할수록 금속성분의 결핍이 증가한다는 사실로부터 설명될 수 있다.

3. 2. 시편의 조성분석

시편의 조성분석 결과를 Table 1에 나열하였다. 숫자는 같은 시편을 5번 분석한 후 평균값을 취하고 표준편차를 취한 값이다. 표에서 보듯이 모든 시편은 금속성분 (Pb+Sn) 보다는 Te의 함량이 많고 이러한 차이는 Sn의 양이 증가할수록 커지는 경향을 보이고 있다. 이들 비화학양 값은  $Pb_{1-y}Te_y$  에서의  $y$  값 (0.49994-0.50013)과  $Sn_{1-y}Te_y$  의  $y$  값 (0.501-0.511)의 중간값을 가짐을 볼 수 있다. 이와 같은 금속성분의 결핍에 의한 vacancy는 acceptor 역할을 하므로 p형의 반도체 성질을 갖게 하는데, Sn의 양이 클수록 금속의 결핍이 증가하므로 정공(holes)의 농도가 증가하여 전기전도도가 증가할 것으로 예상할 수 있다. 실제 전기전도도의 측정으로부터 이러한 예상을 확인할 수 있었다.

Table 1. Analytical Results for the  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ )

at % x	Pb	Sn	Te
0.1	44.991±0.003	5.009±0.003	50.000±0.003
0.2	40.012±0.004	9.980±0.004	50.008±0.002
0.3	34.990±0.002	15.000±0.002	50.010±0.002
0.4	29.992±0.003	19.993±0.003	50.015±0.002
0.5	25.014±0.003	24.968±0.002	50.018±0.002

3. 3. 전기전도도 측정결과

Fig. 4는 실온에서 750K의 온도범위에서 Sn의 함량이 다른 시편들의 전기전도도 변화를 보여주고 있다. 그림으로부터 우선적으로 명백한 사실은 전 온

도영역에서 Sn의 양이 많은 시편일수록 전기전도도의 값이 크다는 사실이다. 이는 Sn의 함량이 증가할수록 금속성분의 결핍양이 커진다는 조성분석의 결과와 다음에 기술하겠지만 열기전력의 측정결과 모든 시편의 주 전하나르개 (major charge carrier)가 정공이란 사실로부터 설명될 수 있다. 즉 Sn의 양이 증가할수록 시편내 금속의 vacancy가 증가하고 금속 vacancy는 acceptor 역할을 하므로 extrinsic 전하 나르개인 정공의 농도가 증가하여 전기전도도 또한 증가하게 된다.

Fig. 4에서 또 다른 일반적인 경향성을 보여 주고

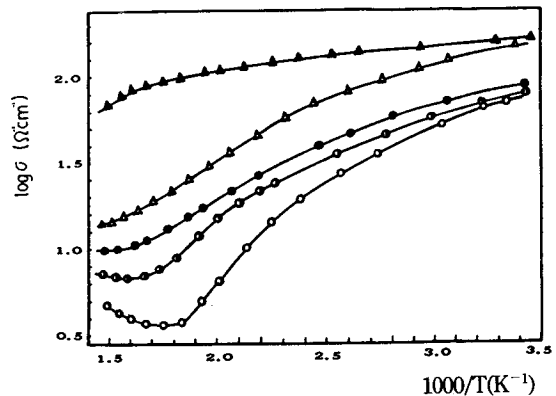


Fig. 4. Electrical conductivity of the  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  as a function of temperature: ○;  $x=0.1$ , ●;  $x=0.2$ , ●;  $x=0.3$ , △;  $x=0.4$ , and ▲;  $x=0.5$ .

있는데, 모든 시편에서 상온에서부터 온도가 증가함에 따라 전도도가 감소하다가 특정온도 부근에서 최소치를 보이고 다시 증가한다는 사실과, Sn의 양이 많은 시편일수록 전도도의 최소치를 보이는 온도가 증가한다는 사실이 그것이다. 앞의 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 실험에서 측정된 전도도는 일반적인 extrinsic 반도체의 saturation (exhaustion) 영역과 intrinsic 영역에 해당한다. Saturation 영역에서 전도도는 구조결함의 양에 의해 결정되는 전하 나르개의 농도에 비례하게 되는데 결함의 농도가 saturation 영역의 온도범위에서 일정하면 전하 나르개의 농도 또한 일정하다. 그러나 saturation 영역에서 일반적으로 전기전도도가 감소하는데 이는 온도상승에 따른 phonon에 의한 산란으로 전하나르개의 이동도

(mobility)가 감소하기 때문이다[15]. Fig. 4에서 실온에서부터 전도도의 최소치를 보이는 온도까지가 saturation 영역에 해당한다. 온도가 더 높아지게 되면 열에너지에 의한 intrinsic 나르개의 농도가 증가하게 되어 extrinsic 나르개의 양을 초과 하게 되면 intrinsic 나르개가 주 나르개가 되는데 이 온도부터 그 이상이 intrinsic 온도영역이 된다. 이때 온도증가에 따라 intrinsic 나르개의 농도가 증가하므로 전도도는 다시 증가하게 된다. Fig. 4에서 전도도의 최소치를 보이는 온도 이상의 영역이 intrinsic 영역이 된다. Sn의 함량이 클수록 saturation 영역으로부터 intrinsic 영역으로의 전환온도가 높아지는 현상은 Sn의 양이 많을수록 금속성분의 결핍이 커지므로, 즉 extrinsic 전하 나르개의 농도가 커지므로 이보다 많은 양의 intrinsic 나르개가 생성되기 위해서는 보다 높은 온도로 가열되어야 하기 때문이다.

### 3. 4. 열기전력 측정결과

Fig. 5는  $x=0.1-0.5$  인 시편의 300K-750K 온도

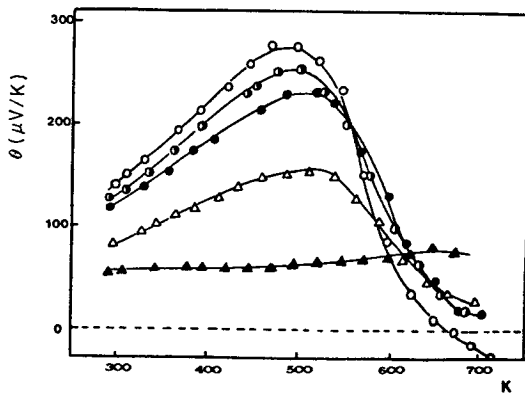


Fig. 5. Thermoelectric power of the  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  As a function of temperature: ○;  $x=0.1$ , ●;  $x=0.2$ , ●;  $x=0.3$ , △;  $x=0.4$ , and ▲;  $x=0.5$ .

범위에서 열기전력 (Seebeck coefficient)의 변화 추이를 보여주고 있다. Fig. 5에서 보면  $x=0.1$ 인 시편을 제외한 모든 시편이 전 온도영역에서 양수의 열기전력 값을 갖는다. 열기전력이 양수라함은 주 전하 나르개가 정공이란 설명이 되는데[16], 이는 시편의 조성

분석 결과와 일치한다. 즉 모든 시편에서 금속 vacancy가 주 결함이 되므로 정공이 주 나르개가 된다. 그러나  $x=0.1$ 인 시편은 670K 근처에서 열기전력의 값이 양수에서 음수로 전환됨을 볼 수 있다. 이는 주 전하 나르개가 정공에서 전자로 변환다는 것을 시사하는데, 이를 전기전도도의 결과 Fig. 4로부터 설명할 수 있다. 즉  $x=0.1$ 인 시편은 550-650K의 온도범위에서 saturation 영역에서 intrinsic 영역으로 전환된다. intrinsic 영역에서는 전하 나르개가 같은 농도의 전자와 정공이 되는데 전자의 이동도가 정공의 이동도보다 크므로 전자에 의한 전도가 우세해진다. 따라서  $x=0.1$ 인 시편은 intrinsic 영역이 시작되는 온도 부근부터 열기전력의 값은 음수로 변하게 된다.  $x=0.2-0.5$ 인 시편에서도 이와 같은 열기전력 부호의 반전현상을 예상할 수 있고 또한  $x$  값이 증가할수록 반전되는 온도가 증가할 것으로 예상할 수 있으나 본 실험의 온도범위 내에서는 관찰되지 않았다. 750K 이상의 온도에서는 시편의 열분해 또는 용융 때문에 실험을 수행할 수 없었다.

Fig. 5에서 볼 수 있는 다른 현상은 Sn의 양이 적을수록 즉 정공의 농도가 적은 시편일수록 열기전력의 값이 크며 또한 온도변화에 따른 변화의 폭이 크다는 것이다. 이는 Fig. 6에서 보여주는 것과 같은 extrinsic 반도체에서 온도증가에 따른 Fermi level의 변화 추이로부터 설명될 수 있다. 즉 saturation 영역에서 Fermi level은 보다 낮은 온도인 extrinsic 영역의 Fermi level과 보다 높은 온도인 intrinsic 영역의 Fermi level의 중간값을 가지며 연속적으로 변화한다[15]. 이 때 전하 나르개의 농도가 적을수록 saturation 영역의 온도범위가 좁아지므로 온도에 따른 Fermi level의 기울기가 커진다[18]. 열기전력은 시편 양단의 Fermi level 차이에 의해 결정되므로 saturation 영역에서 Fermi level과 온도 profiles의 기울기가 클수록 열기전력의 값이 크고 또한 변화의 정도도 커지게 된다.

Fig. 5에서  $x$  값이 적을수록 (정공의 농도가 적을수록) 열기전력의 값이 크고 변화의 정도가 큼을 보여주고 있다. 측정된 열기전력 결과 중 낮은 온도에서 열기전력의 상승은 Fermi level과 온도의 plot(Fig. 6)에서 기울기가 증가하는데 기인하고 높은 온도에서의 하강은 기울기가 다시 감소하는데 기인한다. 특히 하강율이 상승율보다 큰 이유는 intrinsic 영역이

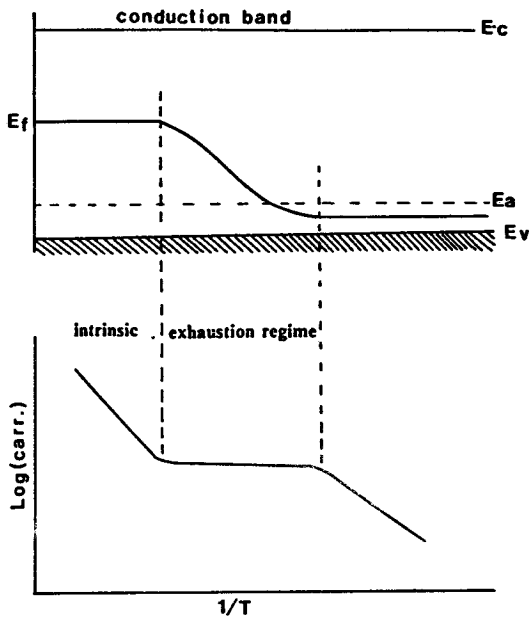


Fig. 6. Variation of a) Fermi level, and b) log of carrier concentration with inverse temperature in p-type semiconductor.

가까워짐에 따라 전자에 의한 열기전력이 발생하기 시작하는데 이는 정공에 의한 열기전력과 반대 부호를 갖기 때문으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

Cornwell 등의 방법을 개선하여 PbSnTe의 조성을 분석하였다. 습식분석법 자체가 가지고 있는 오차 때문에 정밀하게 비화학적 양을 결정하기는 곤란하였으나 각 시편마다 비화학적 양을 비교할 수 있을 정도로 분석이 가능하였다.

PbSnTe계 반도체의 Sn 함량을 변화시켜 가며 고용체를 제조하였는데 분석결과 Sn의 양이 증가할수록 금속의 결핍양이 증가하였다. 이러한 금속의 vacancy는 acceptor로 작용하여 p-형의 반도체 성질을 갖게 함을 알 수 있었다. 따라서 Sn의 양이 많은 시편일수록 정공에 의한 전기전도도가 컸다.  $x=0.1$ 인 시편은 약 670K에서 saturation 영역으로부터 intrinsic 영역으로의 전환이 관찰되었다. Sn의 함량이 적은 시편일수록 열기전력이 크고 또한 변화의 폭도

컸는데 이는 saturation 영역의 온도 범위에서 Fermi level의 변화 정도가 크다는 사실로부터 설명될 수 있었다.

#### 감사의 말

본 연구논문은 1989년도 과학재단 목적기초 연구비로 수행된 것으로 본 연구를 지원해 주신 과학재단에 감사 드린다. 또한 실험과 결과의 해석 등에 많은 지원과 조언을 하여 주신 서울대학교 공과대학의 윤종규, 유한일, 고 김문규 교수에게 감사드린다.

#### 참고 문헌

1. A.M. Reti, A.K. Jena and M.B. Bever, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 371 (1968).
2. T.C. Harman, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 363 (1971).
3. I. Melngailis and T.C. Harman, "Semiconductors and Semimetals", Vol.5, Eds., R.K. Willardson and A.C. Beer, Academic Press, New York (1970). p. 111
4. E.M. Logothesis and H. Holloway, *J. Appl. Phys.*, **43**, 256 (1972).
5. A.A. Machnis and I.B. Cadoff, *Trans. Met. Soc. AIME*, **230**, 333 (1964).
6. R.F. Brebrick and R.S. Allgaier, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1826 (1960).
7. R.F. Brebrick and E. Gubner, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1283 (1962).
8. R.F. Brebrick, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 27 (1963).
9. R.F. Brebrick, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 551 (1971).
10. K.L. Cheng, *Anal. Chem.*, **33**, 761 (1961).
11. J. C. Cornwell and K.L. Cheng, *Anal. Chim. Acta.*, **42**, 189 (1968).
12. I.M. Kolthoff et al, "Quantitative Chemical Analysis", Macmillan (1971). pp 833-834.
13. D.R. Kim, "Thermoelectric Characterization in PbTe", Master Thesis, Seoul National University (1989).
14. K.W. Oh, "Compositional Analysis and Thermoe-

- lectric Properties of Low Temperature Thermoelectric Semiconductor PbSnTe", Master Thesis, Seoul National University (1990).
15. S.M. Sze, "Semiconductor Devices : Physics and Technology", John Wiley & Sons, pp 1- 29. (1985).
  16. C. Wagner, *Prog. Solid State Chem.*, 7, 137 (1972).
  17. J.P. McKelvey, "Solid State and Semiconductor Physics", Harper and Row (1966). P 266.
  18. A. Hamnett, "Transport Measurements", in *Solid State Chemistry : Techniques*, Eds., A.K. Cheetham and P. Day, Clarendon Press, pp 279-321. (1987).