

산화 바나듐 박막의 상변화

선우진호, 신인하, 고경현, 안재환

아주대학교 재료공학과

제해준, 홍국선

한국과학기술연구원 요업공정실

Phase Changes of Vanadium Oxide Thin Films

J.H. Sunwoo, I.H. Shin, K.H. Ko, J.H. Ahn

Dept. of Materials Science and Engineering, Ajou University

H.J. Jae, K.S. Hong

Dept. of Ceramic Processing, KIST

Abstract

Various vanadium-oxide thin films were deposited by e-beam and thermal evaporation of V_2O_5 , V_2O_3 , and VO_2 powders. Films with thickness of 2000 Å were subjected to annealing at 300°C~450°C in N_2 atmosphere for the crystallization and densification purposes. For the films deposited from V_2O_5 and VO_2 sources, Magneli (V_nO_{2n-1} ; $4 \leq n \leq 8$) and VO_2 phase appeared at 300°C, respectively, but VO_2 phase also transformed into Magneli phase at 450°C by severe reduction. On the contrary, VO_2/VO mixed phases resulted from congruent evaporation of V_2O_3 unchanged after the same annealing treatment due to the balanced reduction and oxidation of VO_2 and VO which have different equilibrium O_2 pressures. It is suggested that the annealing in the controlled oxidation atmosphere or the deposition using mixed oxide sources are necessary to get the film containing VO_2 phase.

1. 서 론

Transition metal의 산화물은 다양한 조성과 이에 따른 독특한 결정 구조 및 물성을 가지는 것이 보통이다.¹⁾ 더우기 한 조성에서도 온도등 외부 환경에 따라서 그 물성이 바뀌는 경우가 많이 발견되며 이를 적절히 이용하면 센서등 여러 용도의 활용을 기대할 수 있다. 많은 transition metal oxide 중 산화 바나듐은 이러한 측면에서 많은 연구가 진행되어온 재료의 하나이다.²⁻⁴⁾

Vanadium-oxygen system은 매우 다양한 화합물을 포함하고 있는 system이며 안정한 화합물의 형태로는 VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 등이 있으며, V_2O_3 와 VO_2 사이에 V_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 8$)의 Magneli 상도 존재한다.³⁾ 산화 바나듐들의 가장 특징적인 물리적 성질로는 온도가 증가함에 따라 반도체에서 금속으로의 전이가 일어나는 metal-insulator transition (MIT)이 일어난다는 점이며 이러한 현상은 V-O-V의 bonding 특성의 변화에 기인한 결정구조의 전이에 수반되는 현상으로 알려져

있다.³⁾

산화바나듐의 MIT 온도는 조성에 따라서 매우 다양하게 변하며 요즘에 가장 관심을 끌고 있는 것은 VO_2 이다. 이 VO_2 는 다른 산화 바나듐에 비해 상온에 가장 근접한 68°C 의 전이온도를 가지고 있으므로 반도체 laser와 같은 낮은 power source에 의해서도 쉽게 금속으로 전이될 수 있다. 그리고 가열과 냉각 cycle시 hysteresis특징을 나타냄으로서 전이온도부근에서 금속과 반도체의 복합상이 안정해지는 기회를 부여해줄 뿐만이 아니라 MIT온도에서 $10^3 \sim 10^4$ order 정도의 비저항의 변화와 약 60%의 투과율 차이를 나타내기 때문에($\lambda = 3.36 \mu\text{m}$)⁴⁾ 상업적인 광 디스크로의 응용을 기대할 수 있다. 이러한 응용에 적합한 형태로는 bulk보다는 박막 형태가 좀 더 유용하지만 기존의 연구는 주로 bulk crystal의 제조에 관한 것이었으므로 본 연구에서는 evaporation법에 의한 박막의 제조 및 박막의 치밀화를 위한 annealing시의 상변화반 고찰함으로써 이 분야에 필요한 기초적 결과를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

박막 형태의 산화 바나듐을 얻기 위해서 지금까지 주로 행하여진 방법들은 reactive sputtering⁵⁾과 reactive evaporation⁶⁾이었다. 그러나 이러한 방법들은 증착시에 산소 가스를 매우 정밀히 제어하지 못하면 균일한 조성의 박막을 얻지 못하는 단점이 있다. 따라서 본 실험에서는 공업적으로 비교적 얻기 쉽고 증발시 원료와 같은 조성으로 증발하는 V_2O_5 (99.9%, 30 mesh), VO_2 (99.5%, 100mesh)와 $\text{VO}_2 + \text{VO}$ 분자형태로 congruent하게 증발되는 V_2O_5 (99.9%, 200mesh)를^{7,8)} 원료로 하여, 증착시 변수조절이 용이하고 재현성이 우수한 조성의 박막을 얻을 수 있도록 단순한 형태의 evaporation방법을 시도하였다.

기판은 Corning 7059 glass로 하여 Leybold 사의 L560장치에서 증착하였는데 670°C 의 응점을 갖는 V_2O_5 의 경우는 분말형태로 Mo boat를 이용하여 thermal evaporation시켰다. 1500°C 이상의 응점을 갖는 VO_2 와 V_2O_5 는 pellet형태로 준비하여 e-beam evaporation 시켰다. 증착전 base pressure는 5×10^{-6} torr까지 내려주었고 증착속도는 약 $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ 를 유지하였다. 이때 chamber

전체의 온도를 상온과 200°C 에서 유지하였으며 2000 \AA 두께의 산화 바나듐 막막을 형성하였다.

Evaporation에 의하여 증착된 막막은 대체로 조직의 치밀성이 떨어지므로 증착 직후 시편을 진공로를 이용하여 300°C 와 450°C 에서 10시간 annealing 하였다. 이 때 진공후 고순도(99.999%) 질소 또는 아르곤을 흘려주어 1기압을 유지하도록 하였다. Annealing 전,후의 시편에 대하여 X-선 회절분석 및 SEM관찰을 행하여 결정상의 유,무와 상의 변화등을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 증착 후의 박막

그림 1은 각각 V_2O_5 , VO_2 , V_2O_5 를 200°C 에서 증착시킨 박막의 XRD pattern이다. V_2O_5 의 경우에만 약간의 결정상이 검출되었고 다른 경우에는 결정상에 의한 회절 pattern을 얻을 수 없었다. 이는 PVD식의 기상 증착에서 흔히 관찰되는 경우로서 표면에 흡착된 adatom에 의한 결정핵 생성이 낮은 표면유동도에 의하여 억제되며 그 경향은 급냉 응고의 경우와 같이 흡착된 물질의 응점과 기판의 온도 차이가 클수록 조장되기 때문이다.¹⁰⁾ 따라서 V_2O_5 는 다른 종류의 산화 바나듐들의 응점($\sim 1500^\circ\text{C}$ 이상)에 비해 낮은 응점(670°C)을 가지고 있으므로 비정질의 형성이 비교적 감소할 것이다. 이 추론은 그림 2의 XRD pattern에서 볼 수 있듯이 V_2O_5 증착시 증착온도를 상온에서 200°C 로 증가 시킴에 따라 결정화가 많이 진행되었다는 결과에서도 잘 증명된다.

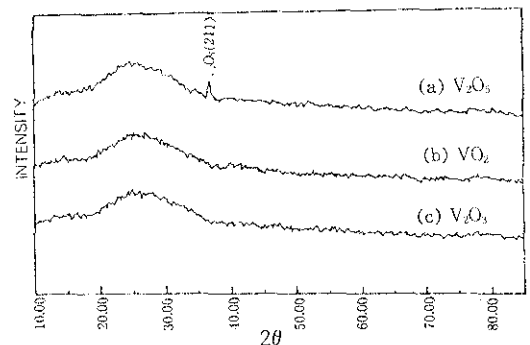


Fig. 1. XRD patterns of as-deposited films from (a) V_2O_5 , (b) VO_2 , and (c) V_2O_5 sources at 200°C , respectively.

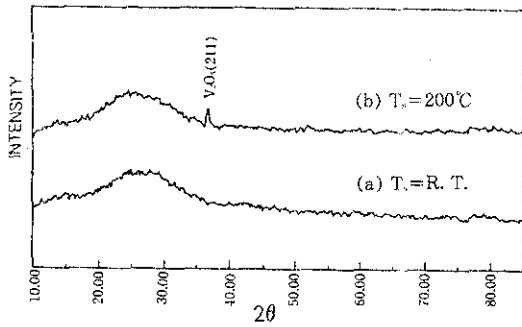


Fig. 2. XRD patterns of as-deposited films from V_2O_5 source at (a) 25°C and (b) 200°C, respectively.

3. 2. Annealing 후의 박막

그림 3, 4 및 그림 5는 V_2O_5 , VO_2 와 V_2O_3 의 원료 분말을 200°C에서 2000 Å로 증착시킨 후, 질소분위기하에서 300°C와 450°C에서 10시간 annealing한 시편의 XRD 결과이다. 증착 직후 amorphous 또는 미소한 crystal pattern들이 sharp해 짐으로서 결정도가 증가하였음을 알 수가 있었다. 또한 원료 분말 및 annealing 온도에 따라서 각기 다른 여러 종류의 결정상이 형성되었음을 알 수가 있었다.

V_2O_5 의 경우 증착시 형성되었던 미량의 V_2O_5 결정상은 300°C annealing 후 결정도가 증가하며 결정상이 V_nO_{2n-1} (Magneli) 상으로 변화였고, 450°C에서도 이러한 경향이 계속 유지되었다(그림

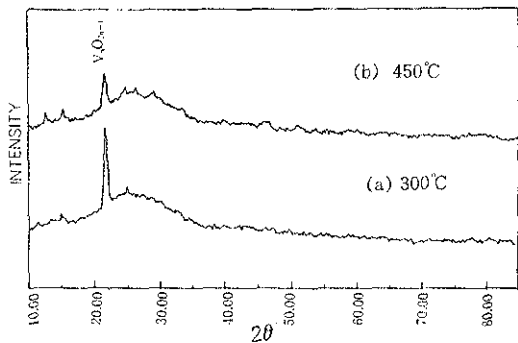


Fig. 3. XRD patterns of annealed films deposited from V_2O_5 source at (a) 300°C (b) 450°C for 10 hrs. in N_2 atmosphere.

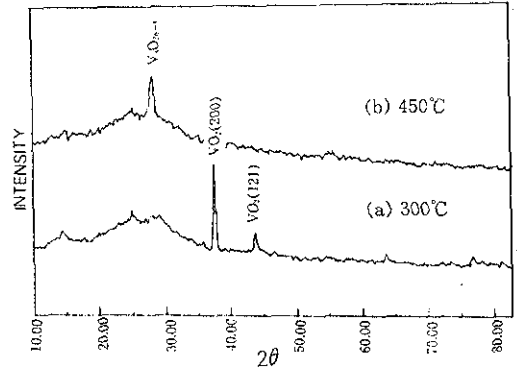


Fig. 4. XRD patterns of annealed films deposited from VO_2 source at (a) 300°C (b) 450°C for 10 hrs. in N_2 atmosphere.

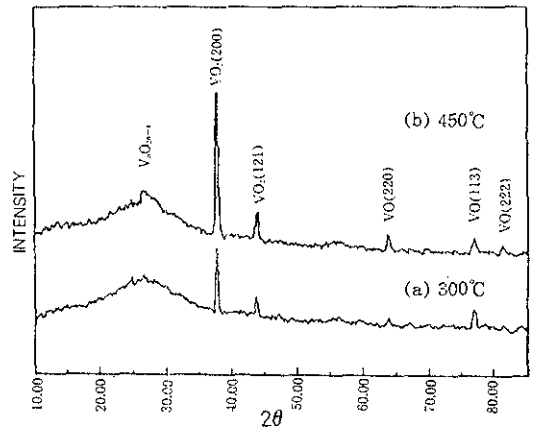


Fig. 5. XRD patterns of annealed films deposited from V_2O_3 source at (a) 300°C (b) 450°C for 10 hrs. in N_2 atmosphere.

3). 그러나 450°C의 XRD 결과로부터 이 온도에서는 300°C보다 여러 n값을 갖는 다종의 Magneli상이 생기는 것으로 추정할 수 있었다.

VO_2 의 경우(그림 4)는 300°C annealing에서 VO_2 의 결정상이 형성되었다. 이는 VO_2 는 같은 조성의 분자로 증발된다는 점에 비추어 볼 때 비정질 조성이 VO_2 에 가까웠고 V_2O_5 의 경우와는 달리 이 온도에서 annealing시 환원이 심하지 않았던 것으로 추정할 수 있다. 300°C에서 형성된 VO_2 는 450°C에서 환원되어 V_2O_5 의 경우와 마찬가지로 V_nO_{2n-1} 로 변화가 일어났다. 이러한 온도에 따른 결정상의 변화는 평형 산소 분압이 온도에

따라 증가하는 것에 기인하여 온도가 높아짐에 따라서 보다 심한 환원이 일어났기 때문일 것으로 생각된다.

V_2O_3 의 경우(그림 5)는 300°C 에서 VO_2 와 VO 의 결정 peak가 검출된 것으로 보아 용점이 비슷한 VO_2 의 경우와 같이 as-deposition시에 V_2O_3 의 조성과 가깝게 증착되었고 환원도 그리 심하지 않으며, $VO_2 + VO$ 의 congruent한 분자의 증착에 의한 결과일 것으로 추정된다. 그러나 위의 두 경우와는 달리 450°C annealing 시는 약간의 Magneli 상이 나타나기는 하였으나 대체로 300°C 에서의 결정상이 거의 그대로 유지되었다. 이러한 혼합물 상의 안정성은 단일 원료 분말에서 고찰했던 바와 같이 온도에 따른 산화 바나듐의 자유 에너지 곡선과 증기압 곡선으로 부터 알 수 있다.¹⁰⁾ 즉 본 실험에서 행한 annealing 온도 구간에서 가장 높은 oxygen potential을 갖는 것은 V_2O_3 이고, 차례로 VO_2, V_2O_3, VO 순으로 낮아지므로 VO_2 와 VO 의 mixture로 이루어진 경우에는 VO_2 에서는 환원이, VO 에서는 산화가 동시에 일어나 상태도에서 단상 영역이 좁은 VO_2 는 그중 일부가 V_nO_{2n-1} 의 Magneli 상으로 변하지만 VO_2 가 단일 상으로 존재하는 경우보다 환원이 억제되었으며 단상 구역이 넓은 VO 상은 그대로 유지되었다고 생각된다.

이러한 경향은 표 1에 나타난 VO 와 VO_2 의 면간거리 측정에서도 확인할 수 있었다. 450°C 에서의 annealing 결과를 비교해보면 VO 의 경우는 거의 변화가 없는 반면 VO_2 의 경우 면간거리가 감소하였음을 알 수가 있다. 따라서 혼합물상의 annealing 시에는 VO_2 상의 환원이 상당히 억제되었음을 알 수 있다.

Table 1. Interplanar spacings of VO and VO_2 phases in annealed films compared with ASTM standards. (deposited from V_2O_3 sources)

	$VO_{0.9}$ (ASTM)	$VO_{0.9+x}$ (measured)
(220)	1.45 Å	1.46 Å
(113)	1.24 Å	1.24 Å
(222)	1.19 Å	1.19 Å

	VO_2 (ASTM)	VO_{2-x} (measured)
(200)	2.418 Å	2.393 Å

그림 6은 증착된 박막을 아르곤분위기 하에서 450°C , 10시간 annealing 했을 때의 XRD 결과이다. V_2O_5 경우(그림 6a)는 질소 분위기와 같이 V_nO_{2n-1} 의 Magneli 상을 나타낸 반면 V_2O_3 의 경우(그림 6b)는 질소 분위기에서는 $VO_2 + VO$ 의 혼합상을 나타내었지만 아르곤 분위기에서는 Magneli 상이 나타남을 알 수가 있다. 따라서 아르곤 분위기에서 더 환원이 잘 일어남을 알 수 있다. 이는 질소가 아르곤보다 inert 하지 않으므로 annealing 시 산화 바나듐내의 점결합 평형 농도에 영향을 준 가능성이 있기 때문일 것으로 생각된다.

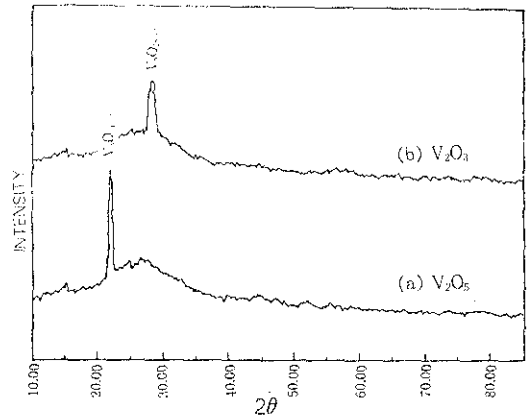


Fig. 6. XRD patterns of annealed films at 450°C , 10 hrs. in Ar atmosphere deposited from (a) V_2O_5 and (b) V_2O_3 sources, respectively.

3. 3. 표면 형상의 변화

그림 7은 450°C , annealing 전후의 박막의 표면 형상 변화를 알아보기 위한 SEM 관찰 사진이다. V_2O_5 와 VO_2 에서는 annealing 후에 표면 요철과 함께 응집된 구조를 나타내고 있는 반면, V_2O_3 의 경우는 annealing 전후의 표면 형상이 별 차이가 없었다. 이러한 변화에 대한 정확한 설명은 어려우나, V_2O_5 와 VO_2 의 경우는 annealing 후에 모두 Magneli phase로 변화하지만 V_2O_3 는 일부만 Magneli phase로 변화하면서 VO_2 나 VO 상은 그대로 존재한다는 차이점이 있는 것으로 보아 결정화에 수반되는 상변화의 정도 차이에 의한 영향일 가능성이 있는 것으로 추정된다.

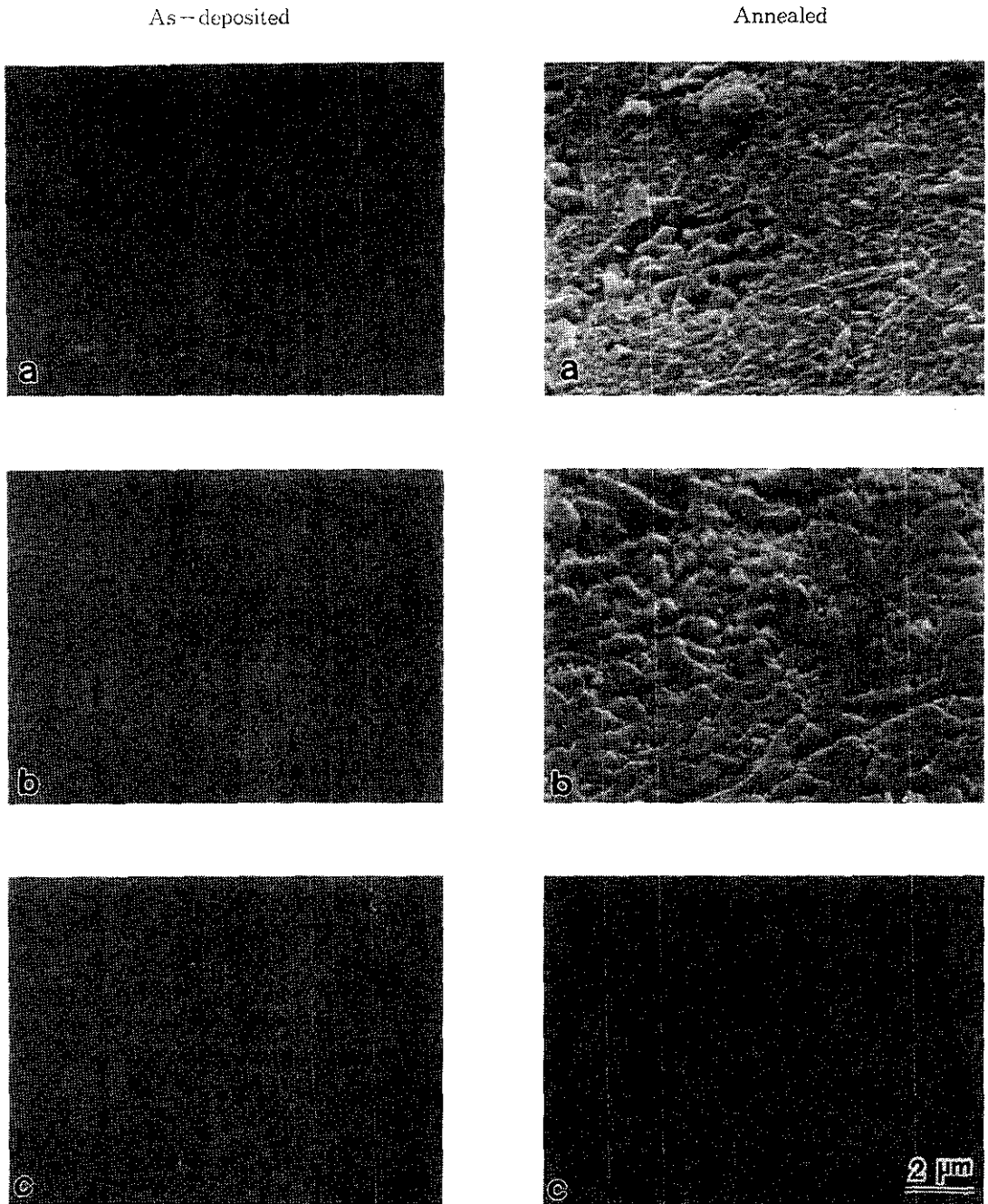


Fig. 7. SEM micrographs of as-deposited and annealed films at 450°C, 10 hrs. in N_2 atmosphere, deposited from (a) V_2O_5 (b) VO_2 and (c) V_2O_3 sources, respectively.

4. 결 론

V_2O_5, VO_2, V_2O_3 분말을 evaporation시킨 경우 as-deposition시에는 원료분말과 유사할 것으로 추정되는 조성의 박막을 얻을 수 있었다. 질소분위기 하에서 annealing한 후에는 결정화와 동시에 oxide의 환원에 의한 상의 변화가 일어나며 특히 V_2O_3 의 경우와 같이 mixed oxide 상으로 형성되면 상대적인 산화와 환원에 의하여 상의 안정화를 이룰 수 있다.

따라서 유용한 VO_2 film을 얻기 위해서는 두 가지방법을 제시 할 수가 있다. 첫째는 VO_2 powder를 evaporation시켜 as-deposition시에 VO_2 의 조성을 얻고, 산화성(O_2) 분위기에서 annealing을 행하는 방법이다. 그러나 산화 바나듐중에서 가장 안정한 형태가 V_2O_5 이므로 이 phase로의 변화가 일어나지 않도록 O_2 pressure의 조절이 필요하다. 둘째는 VO_2 보다 낮은 oxygen potential을 갖는 산화물과 VO_2 를 혼합하여 증착시킨 후, 환원성 분위기에서 annealing을 행하는 방법이다. 이때에는 VO_2 의 stoichiometry가 그대로 유지되어야 하기 때문에 두 산화물의 양적인 비를 맞추어 조절하는 과정이 필요할 것이다.

후 기

이 논문은 1991학년도 아주대학교 교내 연구비 지원에 의하여 이루어졌고 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. J. Cuomo, S. M. Rossnager and H. R. Kaufman ed. : Handbook of Ion Beam Processing Technology, Noyes Pub. NJ, U.S.A. (1989) 393
2. C. H. Griffiths and H. K. Eastwood : J. Appl. Phys. 45 (1974) 220
3. Sukeji Kachi, Tosio Takada, and Koji Kosuge : J. Phys. Soc. Japan, 18 (1963) 1839
4. J. F. De Natale, P. J. Hood, and A. B. Harker : J. Appl. Phys., 66, (1989) 5844
5. C. Y. Kwan, C. H. Griffiths, and H. K. Eastwood : Appl. Phys. Lett. 20(1972) 93
6. Masaharu Fukuma, Sakae Zembutsu, and Shintaro Miyazawa : Appl. Opt., 22(19-83) 285
7. Joseph Berkowitz, W. A. Chupka, and Mark G. Ingharm : J. Chem. Phys., 27(1957) 87
8. Milton Farber, O. Manuel Uy, and R.D. Strivastava : J. Chem. Phys., 56(1972) 5312
9. R. F. Bunshah et al : Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Pub. NJ, U.S.A., (1982) 83
10. J. Stringer : J. Less-Common Metals, 8 (1965) 1