

Temperature-dependent photoluminescence properties of amorphous and crystalline V_2O_5 films

Manil Kang, Minwoo Chu* and Sok Won Kim†

Department Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Ilkwang Ind. Co. Ltd., Ulsan 689-871, Korea

(Received September 1, 2014)

(Revised September 25, 2014)

(Accepted October 2, 2014)

Abstract In order to investigate the photoluminescence (PL) properties of V_2O_5 films, amorphous and crystalline films were prepared by using RF sputtering system, and the PL spectra of the films were measured at the temperatures ranging from 300 K to 10 K. In the amorphous V_2O_5 film grown at room temperature, a PL peak centered at ~ 505 nm was only observed, and in the crystalline V_2O_5 film, two peaks centered at ~ 505 nm and ~ 695 nm, which is known to correspond to oxygen defects, were revealed. The position of PL peak centered at 505 nm for both the amorphous and crystalline V_2O_5 films showed a strong dependence on temperature, and the positions were 2.45 eV at 300 K and 2.35 eV at 10 K, respectively. The PL at 505 nm was due to the band energy transition in V_2O_5 , and also, the reduction of the peak position energy with decreasing temperature was caused by a decrement of the lattice dilatation effect with reducing electron-phonon interaction.

Key words V_2O_5 , Photoluminescence, Band transition, Band-gap

비정질과 결정질 V_2O_5 박막의 온도에 따른 발광특성

강만일, 추민우*, 김석원†

울산대학교 물리학과, 울산, 680-749

*(주)일광, 울산, 689-871

(2014년 9월 1일 접수)

(2014년 9월 25일 심사완료)

(2014년 10월 2일 게재확정)

요약 V_2O_5 박막에서의 PL 특성을 조사하기 위해 RF 스퍼터링법을 이용하여 비정질과 결정질 V_2O_5 박막을 제작하였고, 10~300 K의 온도까지 PL 스펙트럼을 측정하였다. 상온에서 성장된 비정질 박막에서는 ~ 505 nm를 중심으로 하는 하나의 PL 피크만이 관찰되었고, 결정질 V_2O_5 박막에서는 505 nm를 중심으로 하는 피크와 산소결함에 의한 것으로 알려진 ~ 695 nm를 중심으로 하는 피크가 관찰되었다. 비정질과 결정질 V_2O_5 박막에서 관찰되는 505 nm에서의 PL 피크의 위치는 온도에 강한 의존성을 보였고, 그 값은 300 K에서 2.45 eV였고, 10 K에서 2.35 eV였다. 505 nm에서의 PL은 V_2O_5 에서의 밴드 에너지 전이에 의한 것이었으며, 또한 온도의 감소에 따른 피크 위치 에너지의 감소는 전자-포논 상호작용의 감소에 의한 격자팽창효과의 감소 때문이었다.

1. 서론

오산화 바나듐(V_2O_5)은 바나듐 산화물 중 가장 안정하며 전기적, 광학적 이방성을 가지고 있으며, 상온에서 2.3~2.4 eV의 간접전이 밴드갭 에너지를 가지는 절연체

또는 반도체 물질로 알려져 있다[1, 2]. 또한, V_2O_5 는 박막 형태나 나노로드(nanorod) 또는 나노와이어(nanowire)와 같은 나노구조로 제작시 광변색성(photochromism), 금속-절연체 전이(metal-insulator transition)나 가스감지 특성을 나타낸다[3-7]. 박막 또는 나노구조를 갖는 V_2O_5 에서의 이러한 특성들 때문에 V_2O_5 는 박막형 이차전지(thin film secondary battery), 광전자 스위치(opto-electronic switches), 가스센서(gas sensors) 등으로의 활용을 위해 활발하게 연구되고 있다[7-10].

†Corresponding author

Tel: +82-52-259-2388

Fax: +82-52-259-1693

E-mail: sokkim@ulsan.ac.kr

V₂O₅ 박막은 졸겔법이나 스퍼터링법에 의해 쉽게 얻을 수 있고, 기판온도의 조절을 통해 성장되는 박막의 결정화 정도를 쉽게 제어할 수 있다. V₂O₅의 여러 상(phase)들 중에서 α -V₂O₅(orthorhombic)는 가장 안정한 상이며 스퍼터링법으로 제작시 대부분 500°C의 기판온도에서 성장된다[11, 12]. 최근에, 나노구조 V₂O₅에서의 발광(photoluminescence; PL) 특성이 몇몇의 연구자들에 의해 보고되었지만[13-15], 결정화 정도에 따른 α -V₂O₅ 박막에서의 PL은 보고된 바 없다.

본 연구에서는 비정질(amorphous)과 결정질(crystalline) V₂O₅ 박막에서의 PL 특성을 조사하기 위해 RF 스퍼터링법을 이용하여 상온과 500°C의 기판온도에서 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막을 제작하였다. 제작된 박막에서의 PL 특성의 분석을 위해 10~300 K의 온도까지 PL 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과들에 대해 논의하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막을 제작하기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하였다. 5.0×10^{-6} Torr까지 초기 진공을 만든 후 Ar(99.999%)과 O₂(99.999%) 가스의 총 양을 30 sccm으로 일정하게 챔버내로 주입시키며 200 W의 RF 파워를 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 10%의 산소분압비를 위해 Ar과 O₂의 양을 각각 27 sccm과 3 sccm으로 고정하였다. 증착시 진공도는 1.0×10^{-3} Torr 이하였고, 지름이 10 cm인 V₂O₅ 타겟을 이용하여 Al₂O₃(0001) 기판위에 120분 동안 상온과 500°C의 기판온도에서 박막을 증착하였다. 상온과 500°C에서 성장된 박막들의 두께는 분광타원계(spectroscopic ellipsometer; Horiba Jobin Yvon, Uvisel UV/NIR)를 이용하여 측정하였고, 그 두께는 각각 155 nm와 150 nm였다.

제작된 V₂O₅ 박막의 결정구조를 조사하기 위해 XRD(D/MAX-Rc, Rigaku)를 이용하였으며, 회절 패턴은 30 kV, 60 mA, Cu K α (1.5406 Å)의 복사로부터 얻었다. 회절패턴의 측정은 2 θ 범위 10~60°까지 분당 4°의 속도에서 0.02° 간격으로 측정하였다. 제작된 박막의 표면 상태를 알아보기 위해 FE-SEM(JSM-6500F, JEOL)을 이용하여 시료의 표면을 측정하였고, 상온의 기판온도에서 성장된 박막은 10 kV에서, 500°C의 기판온도에서 성장된 박막은 15 kV의 복사로부터 각각 5만 배의 배율로 측정하였다. 상온과 500°C의 기판온도에서 성장된 V₂O₅ 박막의 PL 스펙트럼의 측정을 위해 PL/Raman spectrometer(Horiba Jobin-Yvon, LabRAM HR)를 사용하였다. He-Cd 레이저($\lambda = 325$ nm, $P_{\max} = 200$ mW)를 여기광으로 하여 300~1000 nm의 파장 범위에서 걸쳐 10~300 K의 온

도까지 PL 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 상온과 500°C의 기판온도에서 성장된 V₂O₅ 박막들의 XRD 패턴이다. 상온에서 성장된 V₂O₅ 박막에서는 Al₂O₃ 기판에 의한 회절피크를 제외하면 V₂O₅에 관련된 어떠한 피크도 관찰되지 않았으나, 500°C에서 성장된 박막에서는 20.15°와 41.13°에서 α -V₂O₅(001)면에 대응하는 강한 회절 피크와 상대적으로 약한 α -V₂O₅(002)면의 피크가 각각 측정되었다. 이를 통해 상온에서는 비정질, 500°C에서는 결정질 V₂O₅(α -V₂O₅) 박막이 성장됨을 확인하였다[12-14]. 또한, 상온과 500°C의 기판온도에서 성장된 V₂O₅ 박막의 표면 SEM 사진은 Fig. 1에 삽입하여 나타내었다. 삽입된 그림에 보여지듯이 상

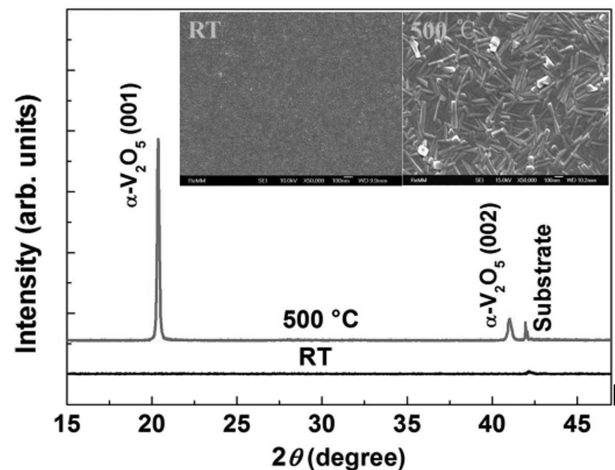


Fig. 1. XRD patterns of the V₂O₅ films grown at substrate temperatures of room temperature and 500°C. The insets are SEM images of the films.

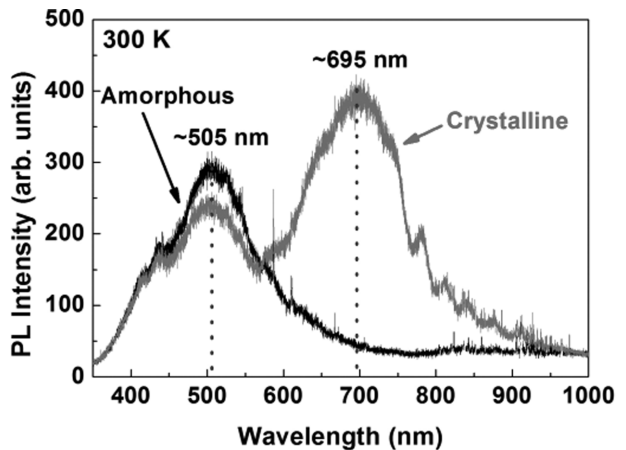


Fig. 2. PL spectra of amorphous and crystalline V₂O₅ films measured at 300 K.

온에서 성장된 V_2O_5 박막은 어떠한 결정립도 관찰되지 않았으나, 500°C 에서 성장된 V_2O_5 박막은 막대모양의 결정립들이 성장되었음을 볼 수 있다.

Fig. 2는 상온(300 K)에서 측정된 비정질과 결정질 V_2O_5 박막에서의 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보여지듯이 V_2O_5 박막에서의 PL은 그 세기가 약하고, 피크의 폭이 넓은 스펙트럼을 보였다. 상온에서 성장된 비정질 박막에서는 $\sim 505\text{ nm}$ (2.45 eV)를 중심으로 하는 하나의 PL 피크만이 관찰되었으나, 500°C 의 기판온도에서 성장된 결정질 V_2O_5 박막에서는 비정질 박막에서 관찰된 505 nm를 중심으로 하는 피크와 $\sim 695\text{ nm}$ (1.78 eV)를 중심으로 하는 피크가 나타났다. 비정질과 결정질의 두 박막 모두에서 나타나는 505 nm에서의 피크는 V_2O_5 의 밴드 전이(band transition)에 의한 것으로 생각된다. 결정질 $V_2O_5(\alpha\text{-}V_2O_5)$ 의 밴드 갭은 상온에서 2.3~2.4 eV로 알려져 있고[2], 이 값은 비정질과 결정질 V_2O_5 박막에서 관찰되는 PL 피크의 위치인 2.45 eV(505 nm)와 아주 가깝다. 한편, 695 nm 근처에서 관찰되는 결정질 V_2O_5 박막에서의 PL 피크는 박막의 성장 동안에 형성된 산소결함(oxygen defects)에 의한 것으로 알려져 있다[15-18].

비정질과 결정질 V_2O_5 박막에서 관찰되는 PL 피크들의 원인을 보다 분명하게 조사하기 위해 10 K에서 300 K의 온도에 걸쳐 PL 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 3은 비정질 V_2O_5 박막의 온도에 따른 PL 스펙트럼이다. 측정온도가 300 K에서 10 K로 감소함에 따라 박막에서의 PL 세기는 아주 작은 증가를 보였고, PL의 중심 피크는 505 nm(2.45 eV)에서 527 nm(2.35 eV)까지 긴 파장 쪽으로 점진적으로 이동했다. 이러한 결과는 온도의 감소에 따른 전자-포논 상호작용(electron-phonon interaction)의 감소에 의한 격자팽창효과(lattice dilatation effect)의 감소 때문으로 생각된다[19, 20]. 10 K의 온도에서, PL의 중심피크는 527 nm에 위치한다. 이 값은 광자에너지로

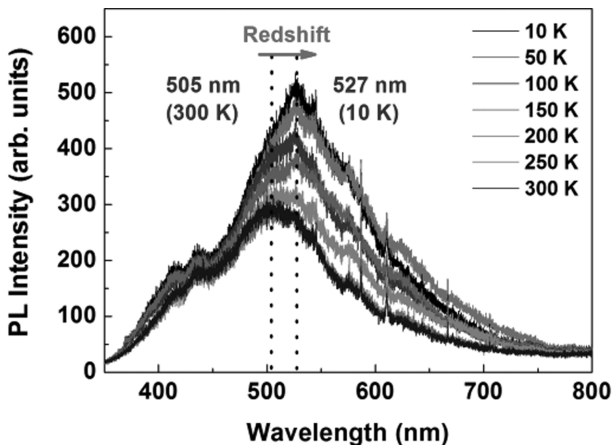


Fig. 3. PL spectra of amorphous V_2O_5 film measured at temperatures ranging from 10 K to 300 K.

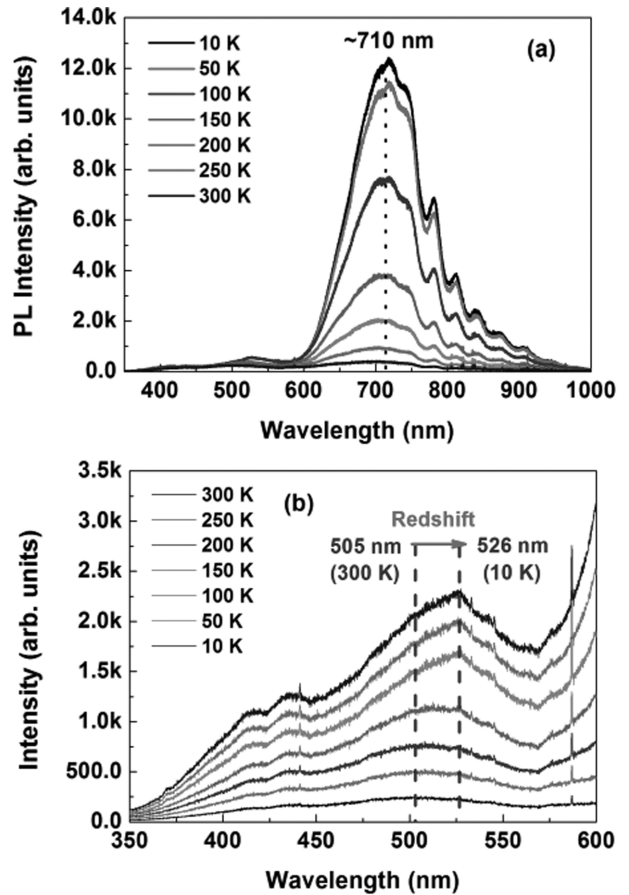


Fig. 4. (a) PL spectra of crystalline V_2O_5 film measured at temperatures ranging from 10 K to 300 K and (b) enlarged spectra in the 350~600 nm range.

환산하면 2.35 eV이고, 이 에너지는 V_2O_5 의 밴드갭 에너지에 해당된다. 이러한 결과로 볼 때, 505 nm에서의 PL 피크는 밴드 에너지 전이에 의한 것으로 보여진다.

Fig. 4는 결정질 V_2O_5 박막의 온도에 따른 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 측정온도가 300 K에서 10 K로 감소함에 따라 산소결함에 의한 것으로 여겨지는 695 nm에서의 PL 피크의 세기는 300 K에서 세기보다 약 30배 정도 크게 증가했다. 또한, PL 피크의 중심 위치는 근소하게 긴 파장 쪽으로 이동했고, 10 K에서 그 위치는 $\sim 710\text{ nm}$ 였다. 이러한 결과 또한, 앞서 언급한 바와 같이 격자팽창효과의 감소에 의한 것이다. 결정질 V_2O_5 박막에서 관찰되는 505 nm에서의 PL 피크의 온도의 감소에 따른 변화는 Fig. 4(b)에서 보여진다. 695 nm에서의 PL 피크에 비해 PL의 세기가 아주 작기 때문에 온도의 감소에 따른 PL 피크의 이동을 확인하기 위해 스펙트럼을 확대하여 나타내었다. 분석결과, 측정온도가 300 K에서 10 K로 감소함에 따라 피크의 세기는 아주 작게 증가했고, 피크의 중심위치는 505 nm에서 526 nm($\sim 2.35\text{ eV}$)까지 이동했다. 이러한 결과는 비정질 박막에서의 결과와 거의 일치한다. 따라서 비정질과 결

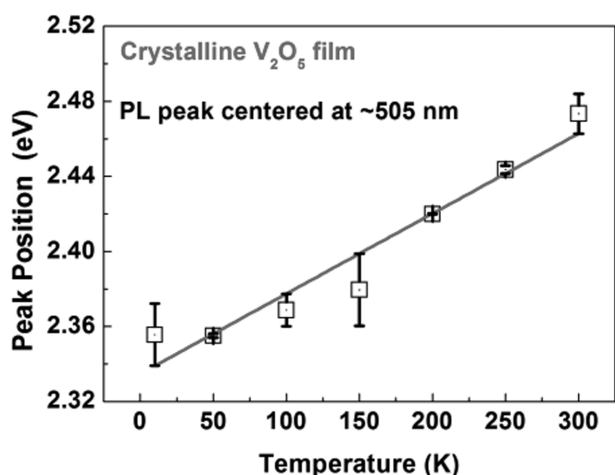


Fig. 5. Variation of the PL peak centered at 505 nm in crystalline V_2O_5 film with decreasing temperature.

정질 V_2O_5 박막에서 모두 관찰되는 505 nm에서의 PL은 V_2O_5 에서의 밴드 에너지 전이에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 결정질 V_2O_5 박막에서 관찰되는 505 nm에서의 PL 피크의 온도에 따른 위치변화를 나타낸 것이다. 비정질 박막에서 관찰되는 505 nm에서의 피크도 결정질 박막에서의 피크 변화와 아주 유사한 결과를 보였기 때문에 결정질 박막에서만 위치변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 온도가 300 K에서 10 K까지 감소함에 따라 505 nm에서의 PL 피크의 위치는 2.45 eV에서 2.35 eV까지 선형적으로 감소했다. 이러한 결과는 비정질과 결정질 V_2O_5 박막에서 모두 관찰되는 505 nm에서의 PL은 V_2O_5 에서의 밴드 에너지 전이에 의한 것임을 의미하며, 또한 온도의 감소에 따른 피크 위치 에너지의 감소는 온도의 낮아짐에 따른 전자-포논 상호작용의 감소에 의한 격자팽창효과의 감소 때문임을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 비정질과 결정질 V_2O_5 박막에서의 PL 특성을 조사하기 위해 RF 스퍼터링법을 이용하여 V_2O_5 박막을 제작하였고, 10~300 K의 온도까지 PL 스펙트럼을 측정 및 분석하였다. 비정질과 결정질 V_2O_5 박막에서의 PL은 그 세기가 약하고, 피크의 폭이 넓은 스펙트럼을 보였다. 상온에서 성장된 비정질 박막에서는 밴드 전이에 의한 것으로 생각되는 ~505 nm(2.45 eV)를 중심으로 하는 하나의 PL 피크만이 관찰되었고, 결정질 V_2O_5 박막에서는 비정질 박막에서 관찰된 505 nm를 중심으로 하는 피크와 산소결함에 의한 것으로 알려진 ~695 nm (1.78 eV)를 중심으로 하는 피크가 나타났다. 또한, 비정질과 결정질 V_2O_5 박막에서 관찰되는 505 nm에서의 PL

피크의 위치는 온도가 300 K에서 10 K까지 감소함에 따라 2.45 eV에서 2.35 eV까지 선형적으로 감소했다. 505 nm에서의 PL은 V_2O_5 에서의 밴드 에너지 전이에 의한 것으로 여겨졌으며, 또한 온도의 감소에 따른 피크 위치 에너지의 감소는 온도의 낮아짐에 따른 전자-포논 상호작용의 감소에 의한 격자팽창효과의 감소 때문이었다.

감사의 글

이 논문은 중점 연구센터 프로그램(2009-0093818)과 산학협력선도대학육성사업(2013-0672)의 지원으로 수행된 연구임.

References

- [1] L.R. Smith, G.S. Rohrer, K.S. Lee, D.K. Seo and M.H. Whangboo, "A scanning probe microscopy study of the (001) surfaces of V_2O_5 and V_6O_{13} ", *Surf. Sci.* 367 (1996) 87.
- [2] M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna and E.L. Ameziane, "Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films", *Thin Solid Films* 265 (1995) 22.
- [3] Y. Hu, Z. Li, Z. Zhang and D. Meng, "Effect of magnetic field on the visible light emission of V_2O_5 nanorods", *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 103107.
- [4] C.W. Zou, X.D. Yan, J. Han, R.Q. Chen and W. Gao, "Microstructures and optical properties of β - V_2O_5 nanorods prepared by magnetron sputtering", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 145402.
- [5] M. Kang, I. Kim, S.W. Kim, J.W. Ryu and H.Y. Park, "Metal-insulator transition without structural phase transition in V_2O_5 film", *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 131907.
- [6] S.H. Han, S.H. Kang, H. Kim, D.H. Yoon and W.S. Yang, "Optical properties of vanadium dioxide thin films on *c*- Al_2O_3 (001) substrates by in-situ RF magnetron sputtering", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 224.
- [7] B.H. Kim, A. Kim, S.Y. Oh, S.S. Bae, Y.J. Yun and H.Y. Yu, "Energy gap modulation in V_2O_5 nanowires by gas adsorption", *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 233101.
- [8] Y.J. Park, J.G. Kim, M.K. Kim, H.T. Chung and H.G. Kim, "Electrochemical properties of $LiMn_2O_4$ thin films: suggestion of factors for excellent recharge-ability", *J. Power Sources* 87 (2000) 69.
- [9] A.D. Raj, T. Pazhanivel, P.S. Kumar, D. Mangalaraj, D. Nataraj and N. Ponpandian, "Self assembled V_2O_5 nanorods for gas sensors", *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 531.
- [10] M.W. Ahn, K.S. Park, J.H. Heo, J.G. Park, D.W. Kim, K.J. Choi, J.H. Lee and S.H. Hong, "Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor", *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 263103.
- [11] S.T. Lim, M.I. Kang, K.S. Lee, Y.G. Kim and J.W. Ryu, "Investigation of growth properties of sputtered V_2O_5

- thin films using spectroscopic ellipsometry”, *J. Kor. Vac. Soc.* 16 (2007) 134.
- [12] N. Fateh, G.A. Fontalvo, L. Cha, T. Klünsner, G. Hlawacek, C. Teichert and C. Mitterer, “Synthesis-structure relations for reactive magnetron sputtered V_2O_5 films”, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 1551.
- [13] P. Singh and D. Kaura, “Influence of film thickness on texture and electrical and optical properties of room temperature deposited nanocrystalline V_2O_5 thin films”, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 043507.
- [14] V.V. Atuchin, B.M. Ayupov, V.A. Kochubey, L.D. Pokrovsky and C.V. Ramana, “Optical properties of textured V_2O_5/Si thin films deposited by reactive magnetron sputtering”, *Opt. Mater.* 30 (2008) 1145.
- [15] M. Sung, M. Lee, G.T. Kim and S. Hong, “Large-scale “surface-programmed assembly” of pristine vanadium oxide nanowire-based device”, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2361.
- [16] P. Clauws and J. Vennik, *Phys.* “Optical absorption of defects in V_2O_5 single crystals: as-grown and reduced V_2O_5 ”, *Status Solidi B* 66 (1974) 553.
- [17] Y. Zhao, Z.J. Zhang and Y.H. Lin, “Optical and dielectric properties of a nanostructured NbO_2 thin film prepared by thermal oxidation”, *J. Phys. D* 37 (2004) 3392.
- [18] M. Kang, S.W. Kim, Y. Hwang, Y. Um and J.W. Ryu, “Temperature dependence of the interband transition in a V_2O_5 film”, *AIP Advances* 3 (2013) 052129.
- [19] P.B. Allen and H. Heine, “Theory of the temperature dependence of electronic band structures”, *J. Phys. C: Solid State* 9 (1976) 2305.
- [20] S. Zollner, S. Gopalan and M. Cardona, “The temperature dependence of the band gaps in InP, InAs, InSb, and GaSb”, *Solid State Commun.* 77 (1991) 485.