

논문 14-12-9

## 스퍼터링으로 증착된 바나듐 산화막의 구조적, 광학적, 전기적 특성에 미치는 산소 분압의 효과

### Effect of Oxygen Partial Pressure on the Structural, Optical and Electrical Properties of Sputter-deposited Vanadium Oxide Thin Films

최복길\*, 최창규\*\*, 권광호\*\*\*, 김성진\*\*\*\*, 이규대\*

(Bok-Gil Choi\*, Chang-Kyu Choi\*\*, Kwang-Ho Kwon\*\*\*, Sung-Jin Kim\*\*\*\*, Kyu-Tae Lee\*)

#### Abstract

Thin films of vanadium oxide( $VO_x$ ) have been deposited by r.f. magnetron sputtering from  $V_2O_5$  target in gas mixture of argon and oxygen. The oxygen/(oxygen+argon) partial pressure ratio is changed from 0% to 8%. Crystal structure, chemical composition, bonding, optical and electrical properties of films sputter-deposited under different oxygen gas pressures are characterized through XPS, AES, RBS, FTIR, optical absorption and electrical conductivity measurements.  $V_2O_5$  and lower oxides co-exist in sputter-deposited films and as the oxygen partial pressure is increased the films become more stoichiometric  $V_2O_5$ . The increase of O/V ratio with increasing oxygen gas pressure is attributed to the partial filling of oxygen vacancies through diffusion. It is observed that the oxygen atoms located on the V-O plane of  $V_2O_5$  layer participate more readily in the oxidation process. With increasing oxygen gas pressure indirect and direct optical band gaps are increased, but thermal activation energies are decreased.

**Key Words** : vanadium oxide, thin films, r.f. magnetron sputtering, bolometer, IR detector

#### 1. 서론

바나듐은 특정 조성 범위에서 안정된 산화물 상이 존재하며 다수의 이들 산화물은 산화-환원 반응을 통해 실험실에서 제조가 가능하다. 일반적으로

화학량론적  $V_2O_5$ 로부터 더 낮은 산화 상으로의 전이는 바나듐 원자를 에워싸는 산소 다면체의 재배열을 수반하며,  $V_2O_5$  격자로부터 산소가 제거되면 점결함(공격자점)을 만들게 되고 바나듐 금속 산화물의 화학적, 전기적 성질에 영향을 미치게 된다 [1,2]. 바나듐을 기초로 한 합금과  $VO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$  등의 산화물은 탄화수소의 산화와 산화질소의 환원을 위한 촉매 그리고 태양전지의 창, 고체전지의 음극, 열·전기 차광 소자, 열·광학 스위칭 소자, 화학 센서, 촉매 및 열감지 영상 소자 등의 제조를 위한 물질로서 광범위하게 응용되어 왔으며 [3-5] 박막은 열증착, 열산화, gel 용해증발, 스퍼터링, CVD 법으로 제조되고 있다 [6]. 저항 방사열계(bolometer) 적외선 센서를 제조하기 위한 열검출 물질로는 낮

\* : 공주대학교 정보통신공학부  
(충남 공주시 신관동 182,  
Fax : 041-856-7958  
E-mail : bgchoi@kongju.ac.kr)

\*\* : 서울산업대학교 전기공학과

\*\*\* : 한서대학교 전자공학과

\*\*\*\* : 경남대학교 전기전자공학부

2001년 8월 31일 접수, 2001년 10월 5일 1차심사완료

2001년 10월 30일 2차심사완료

은 용점과 열처리 온도를 갖는 천이 금속 산화물 중에서 상온 부근에서 반도체-금속간 천이 특성을 보이는 바나듐 산화막이 가장 적합한 것으로 보여지며[7,8] 비교적 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 나타내는 최적의 조성과 구조를 갖는 바나듐 산화막의 형성이 요구된다. 그런데 스퍼터링으로 얇은 바나듐 산화막을 증착시키는 경우 공정 조건에 따라 막내에 다양한 바나듐 산화물 형태가 혼재할 수 있으므로 단일 상의 안정된 바나듐 산화막을 얻기 위해서는 타겟 물질, 기판 온도, 증착율, 박막의 두께, 산소 분압, 후 열처리 등의 공정 변수를 최적화 할 필요가 있다.

본 연구는 비냉각(uncooled) 방식 저항 방사열계 적외선 센서와 화학 센서를 제조하기 위한 감지 물질로 바나듐 산화막을 활용하기 위해 실리콘 또는 유리 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여  $V_2O_5$  타겟으로부터 다양한 산소 분압비로 바나듐 산화막을 증착시킨 다음 박막 증착시 산소 분압비에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 광학적, 전기적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다.

## 2. 실험 방법

타겟을 제조하기 위해 순도 99.9%  $V_2O_5$  분말(CERAC Inc.)을 사용하였다.  $V_2O_5$  분말을 평광하여 강철계 성형틀(steel mold)에 넣고 press를 이용하여  $700 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 압축 성형하여 disc 형  $3''$   $V_2O_5$  타겟을 제작한 다음 전기로를 사용하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 증착된 박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 저항률이  $5\sim 20 \Omega\text{-cm}$ 인 (100) P형 단결정 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하고 광학적 특성과 전기적 특성을 조사하기 위해 유리 기판(Corning 7059)을 사용하였다. r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System)을 사용하여 바나듐 산화막을 증착시키기 위해  $3 \times 10^{-6}$  Torr 이하까지 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 50 sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약  $3 \times 10^{-3}$  Torr가 되도록 하고  $4.3 \text{ W/cm}^2$ 의 r.f. 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 상온에서 총 가스 유입량과 증착 가스압을 동일하게 한 상태에서 다양한(0~8%) 산소 분압비( $P(O_2)/(P(O_2)+P(Ar))$ )로 두께 약 100 nm의 바나듐 산화막을 금속 마스크를 통하여 증착시켰다. 전기적 특성을 측정하기 위해 유리 기판 위에 d.c. 스퍼터링으로 순도 99.999%의 Al을 금속 마스크를 통하여 두께 약 2000 Å 정도로 증착하여 하부 전극을 형성하고,

그 위에 다양한 산소 분압비로 바나듐 산화막을 증착한 다음 상부 전극으로 Al을 증착하여  $0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2$ 의 면적을 갖는 Al/ $VO_x$ /Al 구조의 소자를 제조하였다.

증착된 박막의 화학적 결합 상태의 변화를 X-ray photo-electron spectroscopy(ESCALAB 22R)를 사용하여 분석하였으며 에너지원으로는 250 W의 Mg  $K\alpha$  (1253.6 eV) 방사를 사용하였고 narrow scan 분석을 위한 pass energy를 20 eV로 하였다. 산화 상태와 화학 조성의 변화를 고찰하기 위해 Rutherford backscattering spectrometry 분석을 수행하였으며, RBS 신호는 샘플에 2 MeV  $He^{2+}$  이온을 수직으로 입사시켜  $170^\circ$ 로 산란된 이온을 검출하여 얻었다. 원자 결합 상태를 분석하기 위해 Fourier transform infrared spectrometer(Bruker EQUINOX 55)를 사용하여 파장  $5\sim 25 \mu\text{m}$ ( $400\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ )의 범위에서 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였으며 이때 기판 효과를 보정하기 위해 기준 빔에 실리콘 기판을 위치시켰다. 광학적 특성을 고찰하기 위해 UV-VIS-NIR 분광 광도계(Shimadzu UV3100S)를 이용하여  $300\sim 1500 \text{ nm}$ 의 파장 범위에서 광 투과 및 반사 스펙트럼을 측정하였다. 모든 분석과 측정은 상온에서 수행하였다. 전기전도 특성을 고찰하기 위해 상온에서 소자에 전압을 단계적으로 인가하면서 electrometer(Keithley 6517A)를 사용하여  $10 \mu\text{A}$ 까지 미세 전류를 측정하였다. 전기 전도도의 측정은 진공 중에서 오옴 영역의 바이어스 전압 0.3 V를 소자에 인가하고  $173\sim 373\text{K}$ 까지 온도를 변화시키면서 electrometer를 사용하여 전류를 측정하여 다음 두께와 접촉 면적을 이용하여 전기 전도도를 구하였으며 이때 온도 상승률은  $3\text{K/min}$ 으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 바나듐 산화막의 구조적 특성

그림 1은 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막에 대한 O(1s), V(2p<sub>1/2</sub>), V(2p<sub>3/2</sub>) core level의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 결합 에너지(binding energy:BE)는 285.0 eV의 C(1s) core level의 위치를 기준하여 측정하였다. 이들의 core level 결합 에너지와 full width at half-maximum(FWHM)을 표 1에 보여준다. 일반적으로 core level BE와 개별 원자와 관계된 전하 상태 사이에는 상관 관계가 있으며 금속 원자의 정(+)전하가 증가하면 core level BE가 증가한다[9]. 산소 분압비가 증가함에

따라 V(2p<sub>3/2</sub>)의 결합 에너지는 증가하고 O(1s)의 결합 에너지는 감소하고 있으며, V(2p<sub>3/2</sub>)의 FWHM은 감소하나 O(1s)의 FWHM은 증가하였다. 이와 같은 경향으로부터 산소 분압비가 증가함에 따라 산화량이 증가하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상에 V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>과 같은 낮은 산화 상태의 바나듐 산화물이 혼재된 상태에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상에 가까워짐을 알 수 있다.

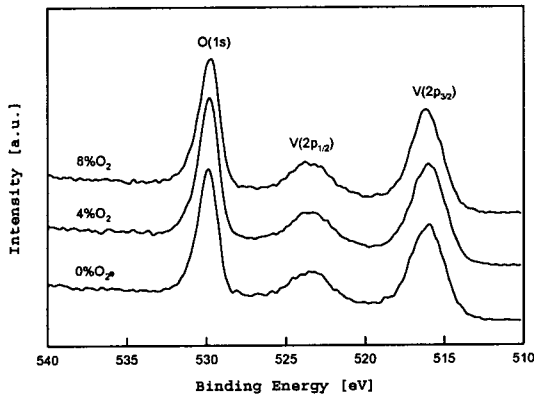


그림 1. 바나듐 산화막에 대한 O(1s), V(2p<sub>1/2</sub>), V(2p<sub>3/2</sub>) core level의 XPS 스펙트럼.

Fig. 1. XPS spectra of O(1s), V(2p<sub>1/2</sub>) and V(2p<sub>3/2</sub>) core levels of vanadium oxide thin films.

표 1. 바나듐 산화막에 대한 V(2p<sub>3/2</sub>)와 O(1s) core level의 결합 에너지와 full width at half-maximum.

Table 1. Binding energy and full width at half-maximum of V(2p<sub>3/2</sub>) and O(1s) core levels of vanadium oxide thin films.

O <sub>2</sub> partial pressure ratio (%)	V(2p <sub>3/2</sub> )		O(1s)	
	BE (eV)	FWHM (eV)	BE (eV)	FWHM (eV)
0	515.9	2.45	529.9	1.43
4	516.0	2.38	529.8	1.45
8	516.2	2.25	529.7	1.48

그림 2는 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막의 AES 깊이 분포를 나타낸다. 바나듐 산

화막의 증착 초기에 증착막 내부에 다수의 산소 공격자점이 발생하여 증착막과 실리콘 기판과의 계면이 표면 쪽보다 O/V 조성비가 낮게 나타났으며, 증착막이 성장함에 따라 산소의 이동과 확산을 통해 산소 공격자점이 부분적으로 채워지면서 증착막이 안정화되었다. 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 O/V 조성비가 화학량론적 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 낮게 나타났는데 이것은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 낮은 산화 상태가 국부적으로 혼재하기 때문으로 보여진다. 표 2에 120초 동안 스퍼터 식각한 다음 바나듐 산화막의 조성비를 나타내었으며 산소 분압비가 증가함에 따라 O/V 조성비는 증가하였다.

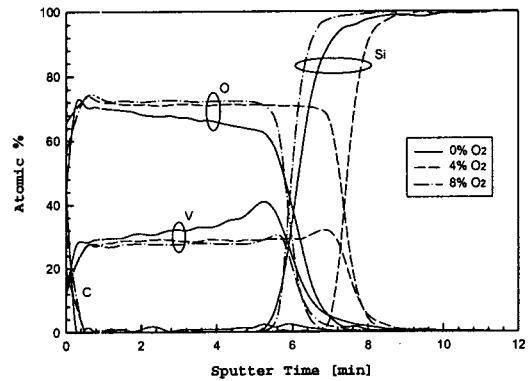


그림 2. 바나듐 산화막의 AES 깊이 분포.

Fig. 2. AES depth profiles of vanadium oxide thin films.

표 2. 바나듐 산화막의 화학적 조성비.

Table 2. AES O:V and RBS O:V ratios of vanadium oxide thin films.

	O <sub>2</sub> partial pressure ratio (%)	O:V ratio				
		0	2	4	6	8
AES <sup>a)</sup>	O/V	2.39		2.55		2.60
RBS	O/V	2.3	2.4	2.5	2.5	2.5

a) after sputtering for 120sec

그림 3은 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼을 나타낸다. 표 2에 또한 RBS 스펙트럼으로부터 얻어진 바나듐 산화막의

O/V 조성비를 나타내었다. 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 스퍼터링 과정에서 산소의 부족으로 막내에 다수의 산소 공격자점이 발생함에 따라 O/V 조성비가 약 2.3인 비화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어졌으나 산소 분압비가 증가함에 따라 O/V 조성비는 증가하며 4% 이상의 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 산소 공격자점이 대부분 채워짐에 따라 O/V 조성비가 거의 2.5인 화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어졌다.

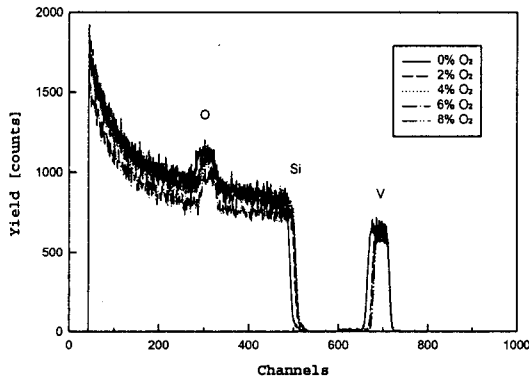


그림 3. 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼.  
Fig. 3. RBS spectra of vanadium oxide thin films.

그림 4는 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 0%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막에서는 V=O 결합의 확장 진동 모드인  $1530\text{ cm}^{-1}$  및  $1000\text{ cm}^{-1}$ 와 산소 공격자점이 발생한 V-O 결합의 확장 진동 모드인  $840\text{ cm}^{-1}$ 와 V-O 결합의 진동 모드인  $670\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$ ,  $530\text{ cm}^{-1}$ 와 V-O 결합의 각 변형 모드인  $480\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}$ 에서 적외선 흡수 피크가 나타났다[10].  $840\text{ cm}^{-1}$ 에서 큰 피크가 관찰되는 것은 스퍼터링 과정에서 산소가 크게 부족하여 증착된  $V_2O_5$  막내에 다수의 산소 공격자점이 발생하게 됨에 따라 국부적으로  $V_2O_4$ 와 같은 산소 과부족에 의한 상이 많이 혼재되어 있기 때문으로 판단된다. 산소 분압비를 증가시키기에 따라  $V_2O_4$  상의 존재에 의해 나타나는  $840\text{ cm}^{-1}$ 에서의 적외선 흡수 피크의 크기는 크게 감소하였으나,  $1530\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$ ,  $480\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 적외선 흡수 피크의 크기는 증가하였고  $650\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크의 크기는 현저하게 증가하였다. 또한  $1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 V=O 결합의 확장 진동 흡수

밴드는 짧은 파장으로 약간 이동하였으며,  $650\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 V-O 결합 진동 흡수 밴드는 8% 산소 분압비에서  $620\text{ cm}^{-1}$ 까지 더 긴 파장으로 이동하였다. 산소 분압비를 증가시키기에 따라 산화량의 증가로 V-O 진동 모드에 의한 피크의 크기가 크게 증가하는 것으로부터  $V_2O_5$  층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 바나듐의 산화 과정에서 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다[11].

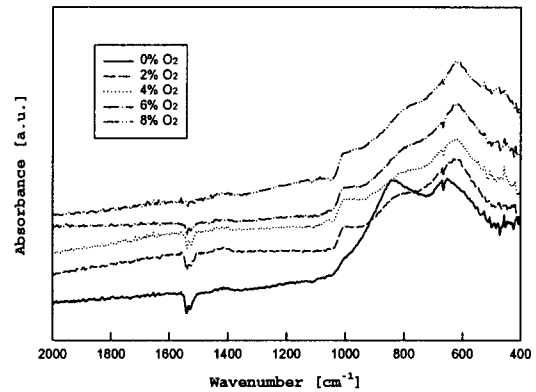


그림 4. 바나듐 산화막의 FTIR 스펙트럼.  
Fig. 4. FTIR spectra of vanadium oxide thin films.

3.2 바나듐 산화막의 광학적 특성

그림 5는 유리 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막의 광투과 스펙트럼을 나타낸다.

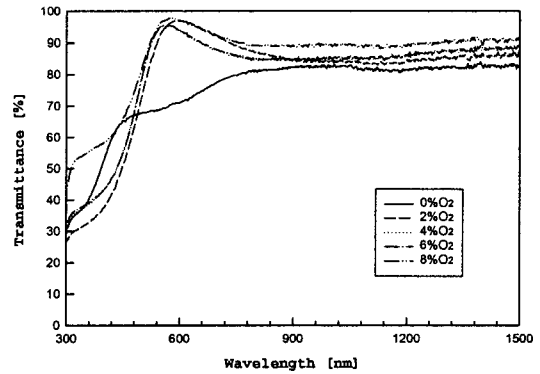


그림 5. 바나듐 산화막의 광투과 스펙트럼.  
Fig. 5. Optical transmittance spectra of vanadium oxide thin films.

적외선 영역에서 거의 80% 이상에 달하는 높은 광투과를 보였고, 파장이 감소함에 따라 0%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막에서는 광투과가 440 nm와 360 nm 사이에서 크게 감소하나, 2~8%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막에서는 약 550 nm와 430 nm 사이에서 크게 감소하였다. 2~8%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막에서의 광흡수 단은 단결정  $V_2O_5$ 의 광흡수 단이 550 nm 부근에 위치한다는 연구 결과[2]와 일치한다. 0%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막의 경우 360 nm 이하의 파장 범위에서 파장이 감소함에 따라 광투과가 낮은 기울기로 굴절한 후 330 nm 부근에서 높은 기울기를 보이며 계속 감소하였으며, 2~8%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막의 경우 430 nm 이하의 파장 범위에서 파장이 감소함에 따라 광투과가 또한 낮은 기울기로 굴절한 후 330 nm 부근에서 높은 기울기를 보이며 계속 감소하였다. 이상의 광투과 결과로부터 0%의 산소 분압하에서 증착시킨 바나듐 산화막은 약 300 nm에서 330 nm 파장 범위와 360 nm에서 440 nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으나, 2~8%의 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막은 약 300 nm에서 330 nm 파장 범위와 430 nm에서 550 nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으며, 산소 분압비에 따른 광투과 밴드에서 기울기의 변화는 바나듐 산화막의 구조와 산화 상태의 변화에 기인하는 것으로 보여진다.

그림 6은 입사광 에너지  $h\nu$ 에 따른 광흡수 계수  $\alpha$ 의 변화를 보여준다. 광흡수 계수는 측정된 투과도  $T$ 와 반사도  $R$ 를 사용하여 다음 식으로부터 구할 수 있다[12].

$$T = [(1-R)^2 \exp(-\alpha x)] / [1 - R^2 \exp(-2\alpha x)] \quad (1)$$

여기서  $x$ 는 시료의 두께이다. 광 에너지가 증가함에 따라 0%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막의 경우 약 2.8 eV에서 3.4 eV의 광 에너지까지 광흡수 계수는 급격하게 증가한 다음 완만한 기울기로 증가하나, 2~8%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막의 경우 약 2.2 eV에서 2.9 eV의 광 에너지까지 광흡수 계수는 급격하게 증가한 다음 완만한 기울기로 증가하였다. 광흡수 계수가 급격하게 증가하는 범위는 전하 천이 영역으로서 기초 광흡수 단의 개시와 관계하며 산소의 2p 밴드로 이루어지는 가전자대에서 바나듐의 3d 밴드로 이루어지는

전도대로 전자의 천이가 발생하게 된다.

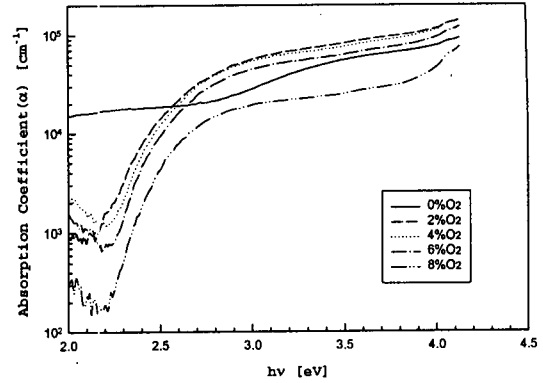


그림 6. 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지  $h\nu$ 에 따른 광흡수 계수  $\alpha$ 의 변화.

Fig. 6. Absorption coefficient  $\alpha$  as a function of the incident photon energy  $h\nu$  for vanadium oxide thin films.

비정질 물질에서 밴드 갭보다 큰 입사광 에너지의 경우 광흡수는 다음의 멱승 법칙을 따른다[13].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

여기서  $n$ 은 지수,  $h$ 는 프랑크 상수,  $\nu$ 는 입사광의 진동수,  $B$ 는 상수,  $E_g$ 는 물질의 광학적 밴드 갭이다.  $n$ 은 흡수를 야기하는 전자 천이의 형태를 결정하며 직접 허용(direct allowed), 직접 금지(direct forbidden), 간접 허용(indirect allowed), 간접 금지(indirect forbidden) 천이의 경우 각각 1/2, 3/2, 2, 3의 값을 갖는다. 광 에너지  $h\nu$ 에 대해  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 을 그려 직선이 얻어지면  $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 이 되는 점을 외삽하여 광학적 밴드 갭을 구할 수 있다.

그림 7은 전하 천이 영역에 대해 입사광 에너지  $h\nu$ 의 함수로서  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 변화 관계를 나타낸다. 직선적인 관계로부터 이 에너지 범위에서 광흡수가 간접 천이에 기인함을 알 수 있으며 산소 분압비가 증가함에 따라 표 3에서와 같이 간접 갭은 증가하였다. 상온에서 스퍼터링으로 증착시킨 바나듐 산화막은 장거리 질서가 부족하여 비정질 상태이므로 가전자대 혹은 전도대에 인접하여 금지대내로 확장된 연속 분포의 상태(state)들이 존재하며 전자의 광학적 천이 과정이 이들을 매개로 이루어지게 된다. 바나듐 산화막을 상온에서 스퍼터링으로 증착시

킬 때 산소 분압비가 작을수록 증착막내에 산소의 공격자점이 많이 발생하게 되며, 산소 공격자점에 인접한 바나듐 원자의 빈 3d 궤도는 과잉 전자를 국재화하여 두 개의  $V^{4+}$  이온 혹은 한 개의  $V^{3+}$  이온이 되면서 국부적으로 비화학량론적  $V_2O_5$  구조가 생성된다. 증착막내에 산소 공격자점이 많을수록 국재 준위의 농도는 증가하고 밴드 갭은 낮아진다.

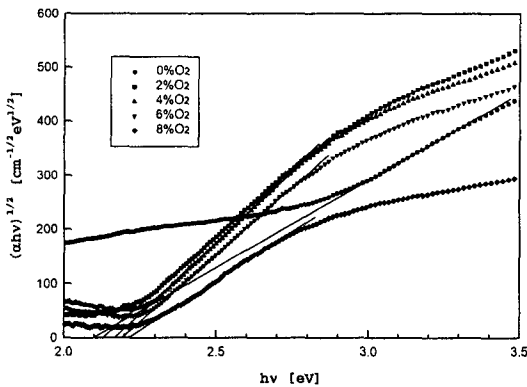


그림 7. 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지  $h\nu$ 의 함수로서  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 변화.

Fig. 7. Plots of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  as a function of the incident photon energy  $h\nu$  for vanadium oxide thin films.

표 3. 바나듐 산화막의 직접 및 간접 광학적 갭 에너지.

Table 3. Direct and indirect optical gap energies for vanadium oxide thin films.

O <sub>2</sub> partial pressure ratio (%)	0	2	4	6	8
Indirect Gap (eV)	2.10	2.14	2.17	2.19	2.21
Direct Gap (eV)	3.05	3.07	3.09	3.11	3.13

그림 8은 입사광 에너지  $h\nu$ 의 함수로서  $(\alpha h\nu)^2$ 의 변화 관계를 나타낸다. 직선적인 관계로부터 이 에너지 범위에서 광흡수가 직접 천이에 기인함을 알 수 있으며 산소 분압비가 증가함에 따라 표 3에서와 같이 직접 갭은 증가하였다. 이와 같은 바나듐 산화막의 산소 분압비에 따른 광학적 밴드 갭의 변화는 간접 천이에서와 같이 직접 천이가 바나듐 산

화막내에 존재하게 되는 산소 공격자점이 인접하는 V-O 면을 붕괴시킴으로써 국부적으로 야기되는 V-O 배위의 변화 정도와 깊은 관계가 있기 때문으로 보여진다[12].

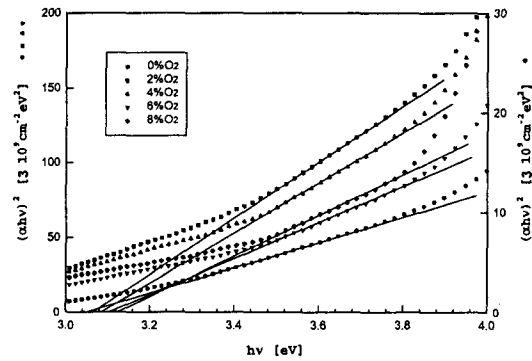


그림 8. 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지  $h\nu$ 의 함수로서  $(\alpha h\nu)^2$ 의 변화.

Fig. 8. Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  as a function of the incident photon energy  $h\nu$  for vanadium oxide thin films.

### 3.3 바나듐 산화막의 전기적 특성

그림 9는 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막의 전류밀도(J)-전계(E) 특성을 보여준다. 대부분의 세라믹 유전체는 높은 전계 하에서 인가 전압이 증가함에 따라 전류가 비직선적으로 증가하는 형태를 보인다. 바나듐 산화막의 경우에서도 같은 경향을 나타내었다.

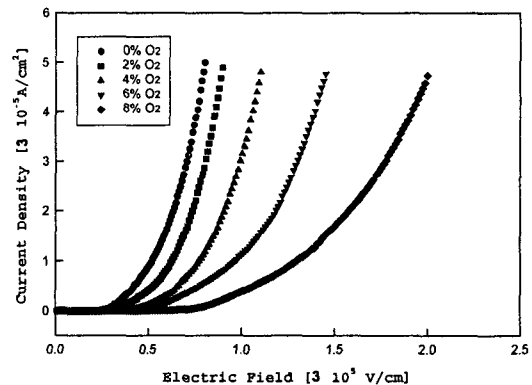


그림 9. 바나듐 산화막의 전류밀도-전계 특성.

Fig. 9. J-E characteristics of vanadium oxide thin films.

0% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 저전계에 서 전류밀도가 전계에 비례하여 증가하다 약 30 KV/cm 이상의 전계에서 비선형적으로 증가하였으며 약 50 KV/cm 이상의 전계에서 Schottky 전자 방출과 Folwer-Nordheim 전계 방출에 의한 전기전도를 보인 다음 전류가 급격히 증가하여 항복에 도달하였다. 산소 분압비가 증가함에 따라 오옴 영역에서 비선형 영역으로 천이하는 천이 전압이 증가하였고 전압이 증가함에 따라 훨씬 완만한 비선형 특성을 나타내었으며 Schottky와 Folwer-Nordheim 전기전도의 개시전압 또한 증가하였다. 이것은 낮은 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 산소의 부족에 의해 박막 내에 다수의 산소 공격자점이 존재하게 되고  $V^{4+}$  이온으로부터 전자의 공급이 증가하여 도전율이 커지기 때문으로 판단된다.

그림 10은 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막의 온도 T에 따른 전기 전도도  $\sigma$ 의 변화를 보여주며 다음 식과 같은 Arrhenius 관계를 따르고 있다[14].

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

여기서  $\sigma_0$ 는 지수 인자,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $\Delta E$ 는 열적 활성화 에너지이다. 주어진 온도 범위에서 각 시료는 약 250K의 온도를 기준으로 다른 열적 활성화 에너지를 갖는 저온 영역과 고온 영역으로 구분된다.

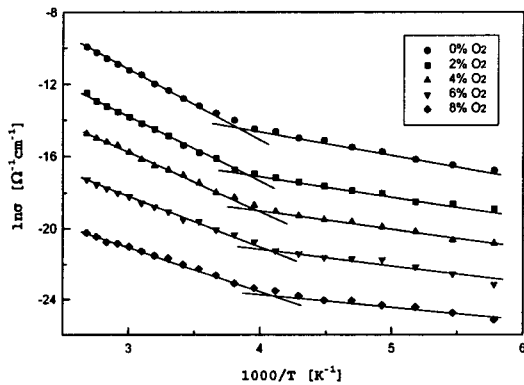


그림 10. 바나듐 산화막의 전기 전도도의 온도의존성.

Fig. 10. Temperature dependence of the electrical conductivity of vanadium oxide thin films.

온도가 증가할수록 전극으로부터 열전자 방출과 국재 준위로부터 전자의 방출이 활발하게 일어나 전기 전도도가 증가하였다. 표 4에서 보여주는 것과 같이 저온 영역에서는 전기 전도도의 증가율이 낮은 반면 고온 영역에서는 전기 전도도의 증가율이 높게 나타났다. 저온 영역 및 고온 영역에서 모두 높은 산소 분압비로 증착시킨 박막이 열적 활성화 에너지가 낮게 나타났으므로 산소 분압비가 높아질수록 국재 준위가 전도대 가까이에 위치함을 알 수 있다.

표 4. 바나듐 산화막의 열적 활성화 에너지.

Table 4. Thermal activation energies of vanadium oxide thin films.

O <sub>2</sub> partial pressure ratio (%)	thermal activation energy (eV)	
	high temperature	low temperature
0	0.344	0.111
2	0.314	0.102
4	0.283	0.094
6	0.252	0.083
8	0.223	0.062

#### 4. 결론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 상온에서 실리콘과 유리 기판 위에  $V_2O_5$  타겟으로부터 0%에서 8%까지 다양한 산소 분압비  $[O_2/(O_2+Ar)]$ 로 바나듐 산화막을 증착시켰으며, 산소 분압비에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 광학적, 전기적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다. XPS 분석으로부터 산소 분압비가 증가함에 따라 산화량이 증가하여  $V_2O_5$  상에 바나듐의 낮은 산화 상태가 혼재된 상태에서  $V_2O_5$  상에 가까워짐을 알 수 있다. AES와 RBS 분석을 통해 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 비화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어졌으나 4% 이상의 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 산소 공격자점이 대부분 채워짐에 따라 화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어졌다. FTIR 분석을 통해  $V_2O_5$  층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 바나듐의 산화 과정에서 영향을 크게 받는 것으로 보여진다. 광투과 결과로부터 0%의 산소 분압 하에서 증착시킨 바나듐 산화막은 약 300~330 nm 파장 범

위와 360~440 nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으나, 2~8%의 산소 분압 하에서 증착시킨 박막은 약 300~330 nm 파장 범위와 430~550 nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으며 산소 분압비가 증가함에 따라 직접 및 간접 갭은 증가하였다. 전기적 특성의 측정으로부터 산소 분압비가 증가함에 따라 오옴 영역에서 비선형 영역으로의 천이 전압이 증가하였고 전기 전도도와 열적 활성화 에너지가 감소하였다.

### 참고 문헌

- [1] A. Z. Moshfegh and A. Ignatiev, "Formation and characterization of thin film vanadium oxides", *Thin Solid Films*, Vol. 198, pp. 251-268, 1991.
- [2] S. D. Hansen and C. R. Aita, "Low temperature reactive sputter deposition of vanadium oxide", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A3, pp. 660-663, 1985.
- [3] 조봉희, 김영호, "상보형 전기변색소자용  $V_2O_5$  박막의 대향전극 특성", *전기전자재료학회지*, 9 권 7호, pp. 690-695, 1996.
- [4] 전은정, 신영화, 남상철, 조원일, 윤영수, "마이크로 박막 전지용 비정질 산화바나듐 박막의 제작 및 전기화학적 특성 평가", *전기전자재료학회논문지*, 12권 11호, pp. 1019-1024, 1999.
- [5] 박철우, 문성욱, 오명환, 정홍배, "적외선 흡수층 응용을 위한 다층 산화 바나듐 박막의 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 13권 10호, pp. 859-864, 2000.
- [6] A. M. Abo El Soud, B. Mansour and L. I. Soliman, "Optical and electrical properties of  $V_2O_5$  thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 247, pp. 140-143, 1994.
- [7] R. Hornsey, P. Thomas, A. Savchenko and T. Pope, "Nonoptical characterization techniques for uncooled microbolometer infrared sensors", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 47, No. 12, pp. 2294-2300, 2000.
- [8] G. A. Nyberg and R. A. Buhrman, "Preparation and optical properties of reactively evaporated  $VO_2$  thin films", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A2, pp. 301-302, 1984.
- [9] G. A. Sawatzky and D. Post, "X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides", *Phys. Rev. B*, Vol. 20, pp. 1546-1555, 1979.
- [10] G. A. Khan and C. A. Hogarth, "Infrared absorption spectra of evaporated  $V_2O_5$  and co-evaporated  $V_2O_5/B_2O_3$  thin films", *J. Mater. Sci.*, Vol. 26, pp. 799-803, 1991.
- [11] R. Ramirez, B. Casal, L. Utrera and E. Ruiz-Hitzky, "Oxygen reactivity in vanadium pentoxide: electronic structure and infrared spectroscopy studies", *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, No. 26, pp. 8960-8965, 1990.
- [12] C. R. Aita, Y. L. Liu, M. L. Kao and S. D. Hansen, "Optical behavior of sputter-deposited vanadium pentoxide", *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, No. 2, pp. 749-753, 1986.
- [13] S. Krishnakumar and C. S. Menon, "Optical and electrical properties of vanadium pentoxide thin films", *Phys. Stat. Sol.*, Vol. A153, pp. 439-444, 1996.
- [14] C. V. Ramana and O. M. Hussain, "Optical absorption behaviour of vanadium pentoxide thin films", *Adv. Mater. Opt. Electron.*, Vol. 7, pp. 225-231, 1997.