전자 사이에 상호 작용을 갖는 바나듐 Wadsley 동질이상체를 이용한 적외선 투명 전도체의 개발

Infrared transparent conductors using correlated vanadium Wadsley polymorphs

이 신 범 (대구경북과학기술원)
최 송 희 (대구경북과학기술원)

– 적외선 투명 전도체(infrared transparent conductor)는 스마트 창, 투명 태양 전지, 적외선 센서, 유도 무기 및 항공기의 적외선 탐색기를 보호하기 위한 창의 코팅을 포함하여 다양한 분야로 응용 가능하기 때문에 많은 주목을 받고 있습니다. 지금까지 투명 전도체의 소재들은 주로 가시선 영역에서의 높은 투과율에 초점을 맞추어 개발되어 왔기 때문에, 적외선 투명 전도체를 만들기 위한 물리적 원리와 공정 기술은 여전히 부족합니다.

– 기존의 전도체를 이용하여 적외선 투명 전도체를 만드는 것은 매우 어려운 일입니다. 자유 전자 이론에 의하면 금속 및 도핑된 반도체에 입사된 빛은 자유 전자를 진동시킵니다. 입사된 빛의 주파수가 물질의 플라즈마 주파수 보다 작으면 자유 전자는 빛을 반사합니다. 일반적으로 금속의 플라즈마 주파수는 자외선 영역에 위치하므로 금속은 자외선 영역에서 투명하고 가시선과 적외선을 반사합니다. 도핑된 반도체는 금속보다 적은 수의 자유 전자를 포함하므로 자외선과 가시선 영역에서 투명하고 근적외선 보다 긴 파장의 빛은 반사합니다. 근본적으로 물질의 저항과 적외선 투명도는 상호 배타적이기 때문에, 적외선 투명도를 높이기 위한 시도는 자칫 저항을 높이는 결과를 초래할 수 있습니다.

– 이러한 어려움에도 불구하고 적외선 투명 전도체를 위한 소재를 개발하기 위한 몇 가지 시도가 있었습니다. 적외선 투과율을 높이기 위해서 시도된 가장 간단한 방법은 물질의 두께를 줄여서 초박막을 만드는 것입니다. 빛이 물질을 통과할 때 반대쪽에서 측정된 빛의 세기는 두께가 감소함에 따라 기하급수적으로 증가하며, 이는 Beer의 법칙으로 알려진 현상입니다. 하지만, 높은 투명도를 달성하기 위해서 과하게 박막의 두께를 줄이면 전자가 박막의 표면에서 산란하여 저항이 급격히 증가할 수 있습니다 [1]. 적외선 투명 전도체를 개발할 때 주목할 만한 다른 방법은 높은 전하 이동도(mobility, μ)를 가진 도핑된 반도체를 사용하는 것입니다. 자유 전자 이론에 의하면, 높은 이동도를 가진 투명 전도체는 낮은 전하 밀도(N)를 가지더라도 전도도의 손실 없이 상당한 전도도 $\sigma (= eN\mu$, e: 기본 전하량)를 유지할 수 있습니다. 이때, 플라즈마 주파수는 $\sqrt{N}$에 비례하므로 중적외선보다 긴 파장에서 빛을 반사하게 할 수 있습니다. 이러한 원리를 이용하여 전이금속 또는 수소로 도핑된 In_2O_3(μ ~ 130 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) 또는 La-도핑된 $BaSnO_3$(BLSO)의 적외선 투과율이 약간 향상되는 것이 확인되었습니다. 그러나 적외선 투과율을 높이기 위해서 도핑을 과하게 하면 결정성이 극히 안 좋아져서 저항이 증가할 수 있는 “도핑 병목 현상”이 발생합니다. 이 외에도 그래핀 등의 탄소 기반 나노 물질 등 다양한 물질이 잠재적인 적외선 투명 전도체의 후보로 연구되고 있지만 화학적 기계적 안정성이 개선되어야 합니다. 그러므로 적외선 투명 전도체를 개발하기 위한 새로운 접근 방식이 필요합니다.

- 대구경북과학기술원의 최송희 박사과정생과 이신범 교수는 전이 금속 산화물에서 전자 사이의 강한 상관효과를 기반으로 하는 새로운 유형의 적외선 투명 전도체인 바나듐 이산화물(VO_2)의 Wadsley 동질이상체(polymorph)를 제안하였습니다 [2]. 특히 VO_2(B) 및 V_6O_{13}는 금속성을 가지면서도 최대 8 μm의 적외선 파장 범위까지도 지속적으로 70% 이상의 투과율을 확인하였습니다. X-선 흡수 분광법(X-ray absorption spectroscopy, XAS)과 X-선 광전자 방출 분광법(X-ray photoemission spectroscopy, XPS)을 사용하여 물질들의 전자 띠구조(electronic bandstructure)를 정량적으로 조사하였습니다. 이를 통해 VO_2(B) 및 V_6O_{13}가 적외선 투명성과 금속성을 모두 달성하는데 전자 사이의 상관효과가 중요한 역할을 한다는 것을 발견했습니다.

- VO_2(B)와 V_6O_{13}는 V_mO_{2m+1}(m 〉 1, 정수)의 화학식을 갖는 바나듐 Wadsley 계열입니다. 절연체인 V_2O_5(m = 2)와 전도체인 VO_2(m = ∞)는 각각 V^{5+} 및 V^{4+}의 단일 산화상태를 갖는 상이고 V_6O_{13}(m = 6)은 V^{5+}와 V^{4+} 사이의 혼합 산화 상태를 갖습니다. 최근에 우리는 Y를 이용해 안정화시킨 ZrO_2 (YSZ)를 기판으로 사용하여 VO_2(B)와 V_6O_{13} 박막을 에피 성장하였습니다. [그림 1]의 X-선 회절 θ-2θ 측정법을 이용하여 (001) 방향으로 에피 성장된 VO_2(B)와 V_6O_{13} 박막을 확인하였습니다. 이러한 단결정 수준의 박막을 이용하여 VO_2(B)와 V_6O_{13}의 본질적인 전도성과 투명성을 측정할 수 있었습니다.

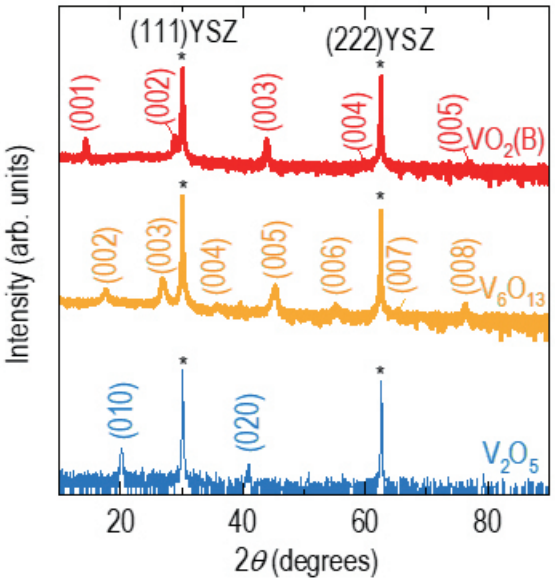

그림 1. X-선 회절 θ-2θ 측정법을 이용하여 YSZ 기판 위에 VO_2(B)와 V_6O_{13} 박막의 (001) 방향으로 에피 성장 확인 [2]

- VO_2(B)와 V_6O_{13}은 상온에서 낮은 비저항을 가진 전도체입니다. [그림 2]는 VO_2(B)와 V_6O_{13}의 비저항의 온도 의존성을 보여 줍니다. 비록 온도가 낮아질 때 두 물질 모두 비저항이 증가하지만, VO_2(B)와 V_6O_{13}은 상온에서 각각 8.3과 3.9 m Ω cm의 낮은 비저항을 가지고 있습니다. 이는 기존의 투명 전도체인 Sn-도핑된 In_2O_3(ITO)와 BLSO의 비저항과 비슷한 값입니다.

- 차세대 적외선 투명 전도체는 낮은 저항뿐만 아니라,

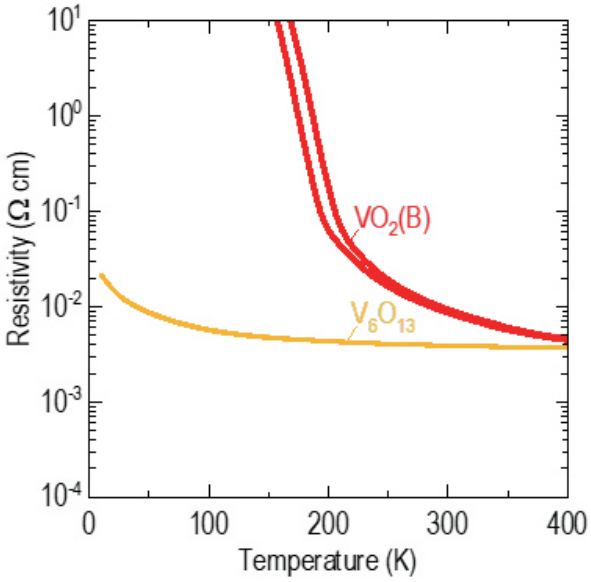

그림 2. VO_2(B)와 V_6O_{13}의 비저항의 온도 의존성 [2]

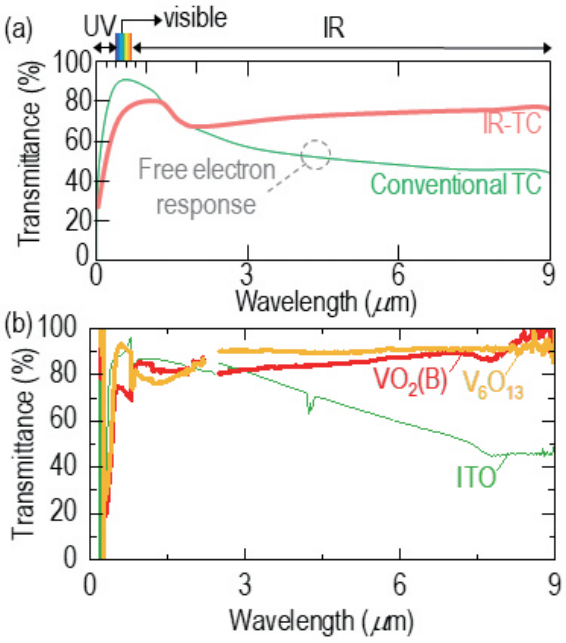

그림 3. (a) 적외선 투명 전도체와 기존의 투명 전도체의 적외선 투과율 비교. (b) VO_2(B), V_6O_{13}, ITO의 투과율 비교 [2]

[그림 3(a)]와 같이 적외선 파장에서의 높고 지속적인 투과율을 가져야 합니다. 일반적으로 적외선에 대해서 절연체는 투명하고 기존의 전도체는 자유 전자에 의한 반응 때문에 불투명합니다. 따라서 차세대 적외선 투명 전도체는 절연체에 가까운 수준으로 적외선 파장에서 높은 투과율을 얻는 것을 목표로 해야 합니다. 그 외에도 가시선에 대한 투과율은 기존의 투명 전도체에 비할 만큼 높아야 합니다. 자외선에 대한 투과율의 억제는 적외선 투명 전도체, 절연체, 기존 투명 전도체에 상관없이 일반적으로 관찰되는데, 이는 전자가 원자가띠(valence band)에서 전도띠(conduction band)로의 전이하기 때문에 발생합니다.

- 금속성의 VO_2(B)와 V_6O_{13}은 [그림 3(b)]와 같이 8 μm 파장에서 90% 이상의 높은 투과율을 보입니다. 이때 투과율은 기판의 투과율로 나누어 보정한 값입니다. 비교를 위해 기존의 투명 전도체의 대표 물질인 ITO의 투과율 데이터를 포함했습니다. ITO는 가시광선 파장에서 거의 90%로 높은 투과율을 나타내지만 파장이 적외선으로 길어짐에 따라 투과율은 점차 감소해서 8 μm 파장에서는 45%의 투과율을 갖습니다. 다시 말해, VO_2(B) 및 V_6O_{13} 박막의 투과율은 8 μm 파장에서 ITO보다 45% 정도 더 높습니다. 금속과 도핑된 반도체에서 동시에 관찰되지 않았던 적외선 투명 전도체의 두 가지 중요한 요구 사항(높은 적외선 투과율과 낮은 저항)을 VO_2(B)와 V_6O_{13}이 보인다는 것은 매우 놀라운 일입니다.

- 전자 띠구조는 투명도와 전도성 등의 고유한 물성을 이해하는데 널리 사용되어 왔습니다. 바나듐 Wadsley 계열인 VO_2(B)와 V_6O_{13}은 최외각 3d 궤도의 전자가 각각 d^1, d^x($0 < x < 1$)이므로 전자 띠구조가 순차적으로 변할 것이고, 이에 따라서 물리적 물성이 변화할 것으로 기대됩니다. 따라서 XAS와 XPS를 사용하여 VO_2(B)와 V_6O_{13}의 전자 띠구조를 조사하고 적외선 투명 전도체로서의 특성을 이해할 수 있습니다.

- VO_2(B)와 V_6O_{13}의 전도띠를 조사하기 위해 상온에서 XAS를 수행하였습니다. 의미를 수월하게 이해하기 위해서 V_2O_5에 대해서도 동일한 측정을 하고 결과를 비교했습니다. [그림 4(a)]는 512-526 eV 범위에 위치한 V-L_3 및 V-L_2 스펙트럼을 보여줍니다. 각각의 스펙트럼은 V-L_3 및 V-L_2의 에너지 준위에서 비어 있는 3d 전도

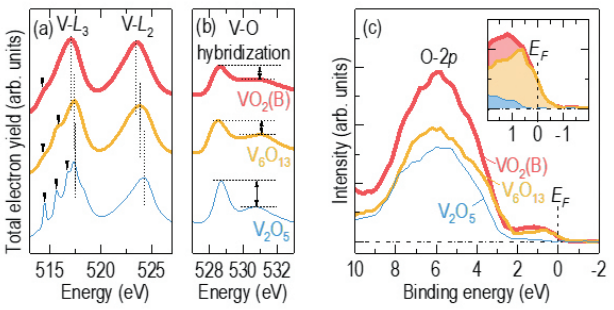

그림 4. (a) VO_2(B)와 V_6O_{13}의 V-L_3 및 V-L_2에 대한 XAS. (b) O-K에 대한 XAS. (c) 페르미 준위 근처에서의 XPS [2]

띠로의 전이에 의해 나타납니다. 작은 화살표로 표시된 것처럼 V-L_3 스펙트럼은 바나듐 Wadsley 계열의 화학식에서 산소의 수가 증가함에 따라 2개[VO_2(B)], 3개(V_6O_{13}) 및 4개(V_2O_5)의 흡수 봉우리를 보입니다. 또한, 가장 바깥쪽에 있는 3d 궤도의 전자의 수가 $3d^1$[VO_2(B)]에서 $3d^0$(V_2O_5)로 감소함에 따라 점선으로 강조 표시된 것처럼 V-L_3 및 V-L_2 흡수 봉우리가 더 높은 에너지로 이동합니다. 이것은 바나듐 이온(V^{4+} → V^{5+})의 산화 상태가 증가하는 것과 일치합니다. [그림 4(b)]는 O-2p 및 V-3d 오비탈의 혼성화(hybridization)를 나타내는 O-K XAS 스펙트럼을 보여줍니다. 527-533 eV 범위에서 V-3d 오비탈의 전자 수가 증가함에 따라 양면 화살표의 길이의 차이가 감소하며, 이는 t_{2g} 띠에 더 많은 개수의 전자가 존재하고 O-2p와 V-3d 오비탈 사이의 혼성화가 더 약한 것을 나타냅니다.

- VO_2(B)와 V_6O_{13}의 원자가띠에 대한 정보를 얻기 위해 페르미 준위 근처에서 -2~10 eV 범위의 결합 에너지에 대한 XPS를 수행했습니다. [그림 4(c)]와 같이 2~10 eV 부근에 큰 스펙트럼이 존재하는데, 이는 주로 O-2p 궤도에 기인합니다. 우리는 -1~2 eV에서 페르미 준위(점선) 주변에서도 상당한 스펙트럼을 관찰했으며, 이는 삽입된 그림에서 더 명확하게 알 수 있습니다. 이것은 VO_2(B) 및 V_6O_{13}의 금속 특성과 일치하는 결과입니다. 대조적으로, 페르미 준위 근처에서 V_2O_5에 대한 스펙트럼은 무시할 수 있으며, 이는 실온에서 V_2O_5의 절연성과 일치합니다.

- [그림 5]는 XAS, XPS의 결과를 바탕으로 제안된 VO_2(B)와 V_6O_{13}의 전자 띠구조를 나타냅니다. 페르미 준위 왼쪽(오른쪽)의 유색(무색) 띠는 전자에 의해 점유된(점유되지 않은) 상태를 나타냅니다. 그림과 같이 [그림 5(a)] 및 [그림 5(b)]에서 VO_2(B) 및 V_6O_{13}에 대한 t_{2g} 띠는 페르미 준위에 겹쳐 있어서 금속성을 나타냅니다. 대조적으로 [그림 5(c)]와 같이 V_2O_5는 페르미 준위 근처에 띠를 가지고 있지 않아서 절연성을 나타냅니다. VO_2(B)와 V_6O_{13}의 전자 띠구조에서 가장 중요한 특징은 전자 상관 효과로 인해 페르미 준위 근처에서도 약간의 띠 간격(bandgap)이 있다는 것입니다. 띠 간격은 적외선 투명도를 향상시킬 만큼 충분히 크지만, 실온에서 열에너지로 극복할 수 있을 만큼 충분히 좁기 때문에 (< 25 meV) VO_2(B)와 V_6O_{13}은 모두 금속성을 가질 수 있습니다. 따라서 VO_2(B) 및 V_6O_{13}은 적외선 투명 전도체로 사용할 수 있습니다.

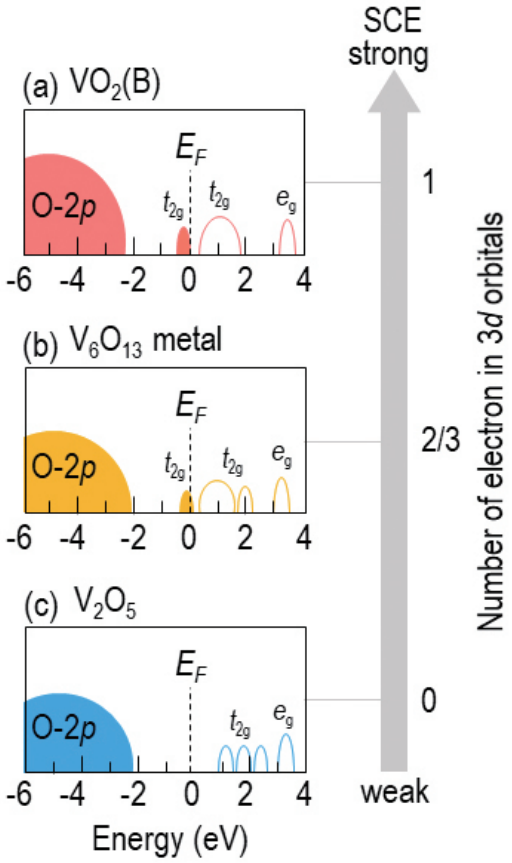

그림 5. 전자 띠구조 (a) VO_2(B), (b) V_6O_{13}, (c) V_2O_5 [2]

- 결론적으로, 전자 사이의 강한 상관효과를 활용하여 적외선 투명 전도성 산화물을 개발할 수 있습니다. 바나듐

Wadsley 산화물인 VO_2(B) 및 V_6O_{13}은 모두 실온에서 각각 8.3 및 3.9 mΩ cm의 낮은 저항을 나타내지만 최대 8 μm의 파장에 대해 90%를 초과하는 지속적인 투명도를 나타냅니다. 강상관 전자 효과 기반의 적외선 투과 산화물에 대한 설계 전략은 기존의 투명 전도체의 한계를 극복하는 것이므로 매우 유망합니다. 우리는 양이온의 도핑 없이도 상온 및 상압에서 높은 적외선 투명도를 달성했습니다. VO_2(B) 및 V_6O_{13}은 이원자 산화물이므로 대량 생산에도 용이할 것으로 기대합니다.

참고문헌

[1] D. Kim and S. Lee, Scientific Reports 10, 4957 (2020)

[2] S. Choi, J. Kang, S. Ryu, H. Jeen, J. Son, and S. Lee, APL Materials 8, 041111 (2020)

저 자 약 력

이신범 교수는 서울대학교 물리학과에서 2011년에 박사학위를 취득하였고, 대구경북과학기술원(DGIST) 신물질과학전공에서 재직 중이다. lee.shinbuhm@dgist.ac.kr

최송희는 대구경북과학기술원(DGIST) 신물질과학전공의 박사과정생이다.
songhee.choi@dgist.ac.kr