

Pt이 도핑된 박막 전지용 비정질 산화바나듐 박막의 구조적 변화

Structure evolution of Pt doped amorphous V_2O_5 cathode film for thin film battery

김한기, 전은정*, 옥영우, 성태연, 조원일**, 윤영수*

Han-Ki Kim, Eun-Jeong Jeon*, Young-Woo Ok, Tae-Yeon Seong, Won-il Cho**, and Young-Soo Yoon*

*한국과학기술연구원(KIST) 박막기술연구센터

**한국과학기술연구원(KIST) 전지, 연료전지센터

광주과학기술원(KJIST) 신소재공학과

Abstract

We have investigated the Pt doping effect on structural and electrochemical properties of amorphous vanadium oxide film, grown by radio frequency magnetron sputtering. Room temperature charge-discharge measurements based on a half-cell with a constant current clearly indicated that the Pt doping could improve the cyclibility of V_2O_5 cathode film. Using glancing angle x-ray diffraction (GXR) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analysis, we found that the Pt doping with 10W r.f. power induce more random amorphous structure than undoped V_2O_5 film. As the r.f. power of Pt increases, large amount of Pt incorporates into amorphous V_2O_5 and makes PtO_x microcrystalline phase in amorphous matrix. This result suggests that the semiconducting PtO_x microcrystalline phase in amorphous matrix lead to a drastically faded cyclibility of 50W Pt doped V_2O_5 cathode film. Possible explanations are given to describe the Pt doping effect on cyclibility of vanadium oxide cathode film.

Key Words: Thin film battery, amorphous V_2O_5 , PtO_x , Short range order, HRTEM

1. 서론

산화바나듐은 우수한 구조적, 전기 화학적 특성 때문에 박막 전지의 양극물질로 연구되어져 왔다 [1-3]. 그러나 박막전지의 충방전시 일어나는 Li의 탈삽입(intercalation-deintercalation) 때문에 산화바나듐의 구조적 변화가 일어나고 이로 인해 방전용량의 감소가 일어나게 된다. 이러한 방전용량의 감소는 비정질 산화바나듐을 이용하여 억제할 수 있는데 이는 Li의 탈삽입시 일어나는 구조적 변화에 대한 저항력이 결정질 산화바나듐보다 우수하기 때문이다. 따라서 고효율, 고성능의 박막전지를 제조하기 위해선 양질의 비정질 산화바나듐 박막을 성장시키는 것이 중요한 공정이다. 산화바나듐의 도핑효과에

대한 연구는 벌크전지 분야에서 먼저 이루어져 왔는데, Sakuri가 처음 비정질 $V_2O_5-P_2O_5$ 를 이용하여 PO의 양에 증가에 따른 산화바나듐의 전기화학적 구조적 특성을 보고했다[4]. Sakuri는 PO량이 증가함에 따라 비정질 산화바나듐의 구조가 short order를 가지는 VPO로 상변화가 일어나 전지의 특성이 향상되었다고 설명은 하였으나 구조적 특성에 관한 자세한 연구나 실험 결과를 보고하진 못했다. 특히 박막전지의 경우 이러한 도핑에 관한 연구는 아직 초보적 단계이고, 박막전지에서 비정질 박막의 구조에 관한 연구 역시 미진한 단계에 머물고 있다. 따라서 본 연구에서는 d.c.스퍼터로 성장시킨 산화바나듐에 Pt를 도핑시켜 일어나는 구조적, 전기적 특성 변화를 관찰하고 사이클 특성과의 관계를 연관지어 박막 전지의 적절한 도핑 메커니즘을 제시하였다.

Author address: 한국과학기술연구원(KIST) 박막기술연구센터

2. 실험방법

Pt이 도핑된 비정질 산화바나듐 박막을 Pt/Ti 가 콜렉터로 증착된 Si(100)위에 증착시켰다. 초기 진공도는 7×10^{-6} torr 이하로 하고 산화바나듐을 증착하기 전에 바나듐 타겟 표면에 형성된 산화층을 제거하기 위해 5mtorr에서 350W d.c. power로 pre-sputter를 시행하였다. Pre-sputter를 시행한 후 $O_2/Ar(100sccm)$ 비를 20%로 고정시키고 작업압력을 5 mtorr 로 유지하면서 600W d.c power를 이용하여 상온에서 비정질 산화바나듐 박막을 성장시켰다. 비정질 산화바나듐 박막을 성장시키는 동시에 반응성 r.f 스퍼터를 이용하여 r.f. power를 10W, 30W, 50W 로 변화시키면서 Pt를 도핑하였다. Auger electron spectroscopy(AES) depth profile을 이용하여 r.f. power 변화에 따른 비정질 산화바나듐 내의 Pt 도핑 양을 관찰하였다. Pt가 도핑된 산화바나듐 박막의 전기 화학적 특성을 분석하기 위하여 half-cell을 제작하였다 리튬 메탈을 anode로 하고 EC: DMC=1:1, 1M $LiPF_6$ 액체 전해질을 사용한 시험 전지를 구성하여 1000회 이상의 정전류 충방전 시험(Wonatech 사 WBCS3000)을 행하였다. 이때 전류 밀도는 $50 \mu A/cm^2$, cutoff voltage는 3.6-2.2V로 하여 측정하였다. Half-cell 제작은 dry room에서 행하였다. Pt 도핑량의 변화에 따른 비정질 산화바나듐 박막의 구조적 특성을 분석하기 위하여 glancing angle x-ray (GXRD)와 high resolution transmission electron microscopy(HRTEM:JEOL2010)분석을 실시하였다. Atomic force microscopy (AFM)을 이용하여 Pt 도핑에 따른 표면상태와 morphology를 측정하였고, Hall effect measurement(Bio-Rad Co.,UK)를 이용하여 전기적 특성변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 Pt의 r.f. power의 변화에 따른 비정질 산화물의 AES depth profile 결과이다. Fig.1에서 알 수 있듯이 Pt를 도핑하지 않았을 경우 박막 내에 바나듐과 산소만이 존재함을 알 수 있다. 그러나 10Wr.f. power를 이용하여 Pt를 도핑할 경우 적은 양의 Pt가 산화바나듐 박막 내에 존재함을 알 수 있다. Pt의 r.f. power를 50W로 증가시킬 경우 더 많은 양의 Pt가 산화 바나듐 박막 내에 존재하게 되는데 이는 V-O 결합 이외에 Pt-O 결합이 일어 날수 있음을 말해준다. Fig.2는 Pt의 r.f power 증가에 따른 산화바나듐 박막의 방전용량의 변화를 나타낸다. 도핑되지 않은 산화바나듐과 비교해 볼 때 Pt가 도

핑된 산화바나듐 박막이 월등히 향상된 사이클 특성을 나타냄을 알 수 있다. 초기영역에서 나타나는 급격한 방전량의 감소는 초기 Li의 탈삽입시 산화바나듐에서 빠져 나오지 못한 Li 때문에 일어난다. Pt가 도핑된 산화바나듐 박막 중에서 특히 10W r.f. power로 도핑된 바나듐 박막이 가장 뛰어난 사이클 특성을 나타내는데 이는 Pt의 r.f. power 변화에 산화바나듐의 구조적 전기적 특성이 영향을 받기 때문이다.

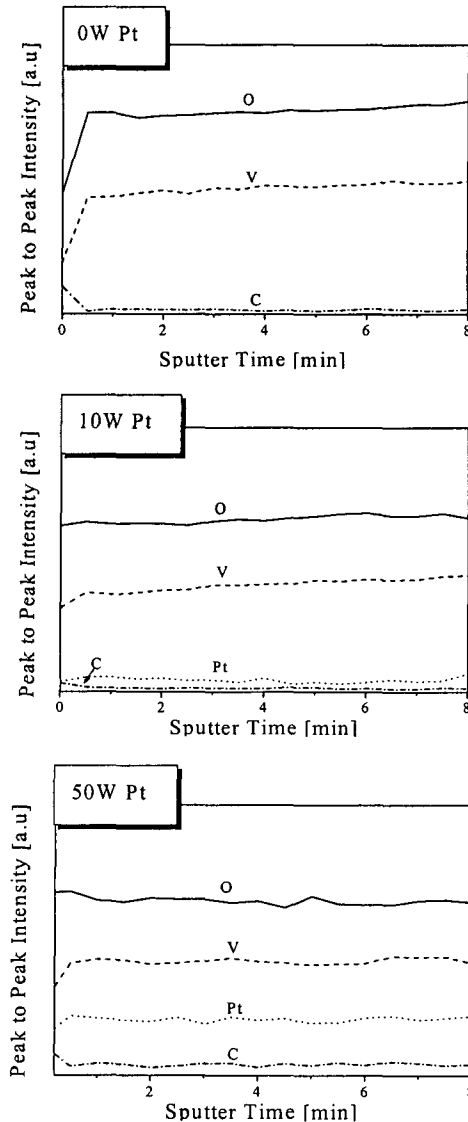


Figure 1. AES depth profile of undoped and Pt doped V_2O_5 with varying Pt r.f. power

Fig.3은 Pt의 r.f. power 변화에 따른 산화바나듐

박막의 GXR드 결과이다. Normal XRD를 이용하여 $\theta-2\theta$ scan 할 경우 기판 peak 강도가 산화바나듐 peak 강도보다 월등히 크기 때문에 산화바나듐 박막에서 일어나는 구조 변화를 정확히 측정할 수 없어 기판 peak 효과를 낮출 수 있는 GXR드 분석을 실행하였다. Fig.3의 GXR드 결과에서 알 수 있듯이 도핑하지 않은 산화바나듐 박막은 비정질 상태로 존재함을 알 수 있었다. 적은 양의 Pt를(10W-30W) 도핑할 경우 도핑하지 않은 산화바나듐 박막과 비교해 볼 때 큰 변화를 보이지 않고 있는데, 이는 Pt이 캐리어 도판트로 작용하고 있음을 말해주고 있다. 그러나 r.f. power를 50 W로 증가시킬 경우 비정질 α -PtO_x peak이 나타나는데 이는 증착 시 Pt-O가 반응하여 반도체 특성을 가지는 α -PtO_x 상 비정질 산화바나듐 박막 내에 형성시켰음을 말해준다.

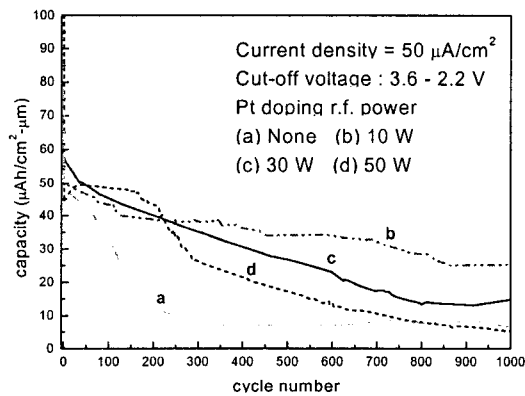


Figure 2. Discharge capacities of amorphous V₂O₅ film with different r.f. power of Pt target.

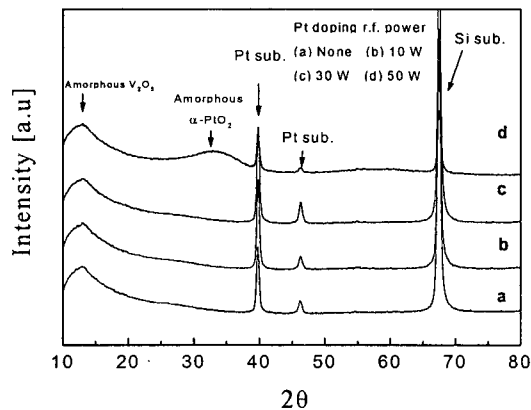
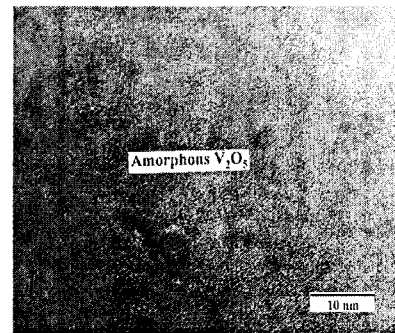
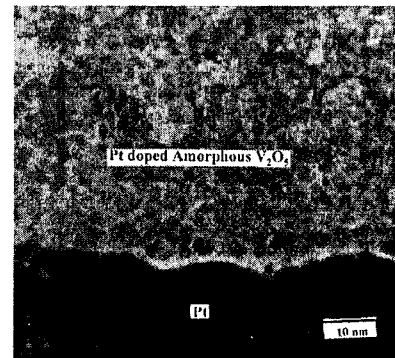


Figure 3. The glancing angle x-ray plots of amorphous V₂O₅ film with different r.f. power of Pt target

더 자세한 구조적 특성 변화를 관찰하기 위하여 HRTEM 분석을 실시하였다. Fig.4(a)에 나타나듯이 도핑을 하지 않은 경우 grain boundary나 다결정 특성을 가지지 않는 균일한 비정질 특성의 산화바나듐 박막 특성을 나타낸다. 그러나 Fig.5의 TED pattern에서는 희미한 링이 나타나는데 이는 산화바나듐 박막이 short range order를 가지고 있기 때문이다. 이와 비교해 10W의 r.f. power로 Pt가 도핑된 산화바나듐의 경우 cross section 사진에서는 차이가 없으나 TED pattern에서는 차이가 나는 것을 발견할 수 있다. 이와 같은 TED pattern의 차이는 비정질상의 disorder 정도의 차이에서 기인하게 된다. 이는 10W로 도핑된 Pt가 캐리어 도판트로 작용할 뿐 아니라 구조의 disorder를 증가시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다. Disorder가 증가된 비정질 산화바나듐의 경우 Li 탈삽입시 일어나는 구조적 변화에 대한 저항이 크기 때문에 Fig.2에서 나타난 것과 같이 10W로 Pt가 도핑된 산화바나듐 박막이 가장 우수한 사이클 특성을 가지게 된다.



(a) undoped-V₂O₅ film



(b) 10W Pt doped V₂O₅ film

Figure 4. Cross-sectional HRTEM images of V₂O₅.

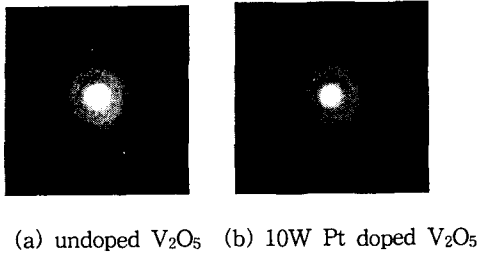


Figure 5. TED patterns of both the undoped and 10W Pt-doped V₂O₅ film.

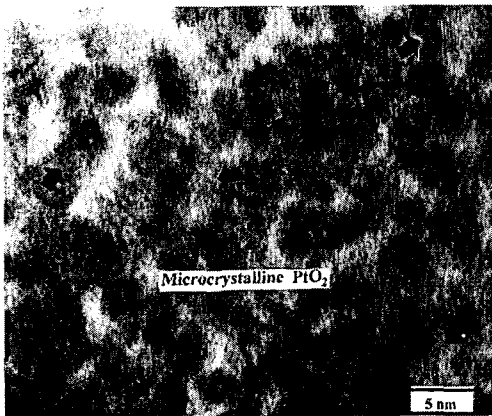


Figure 6. Magnified HRTEM image of 50W Pt-doped V₂O₅ film. Arrows indicate the α -PtO_x microcrystalline.

Fig.6은 Pt의 r.f. power를 50W로 증가시켜 성장시킨 산화바나듐의 HRTEM결과로서 GXR드 결과에서 예상할 수 있듯이 microcrystalline 형태의 α -PtO_x 상이 비정질 산화바나듐 matrix에 분포되어 있음을 보여준다.

이러한 α -PtO_x 상은 반도체 특성을 가지는 것으로 알려져 있는데 [5] 낮은 도핑 power(10-30W)에서는 도판트로 작용하던 Pt가 높은 도핑 power에서는 α -PtO_x 상을 형성해 산화바나듐 양극 박막에 전자이동도에 영향을 주게 된다. 그러나 α -PtO_x 상이 형성됨에도 불구하고 도핑을 하지 않았을 때 보다 더 향상된 사이클 특성을 보이는데 이는 균일하게 분포되어 있는 microcrystalline α -PtO_x Li 삽입시 일어나는 산화바나듐의 부피 팽창을 완화시켜주는 역할을 하기 때문이다(Volume buffering effect). Fig.7은 Pt 도핑량의 증가에 따른 electron mobility

변화를 나타내는데 Pt가 도핑 역할을 하는 구역에서는 높은 mobility를 보이지만 α -PtO_x 상이 형성될 때는 낮은 mobility를 나타내고 있다.

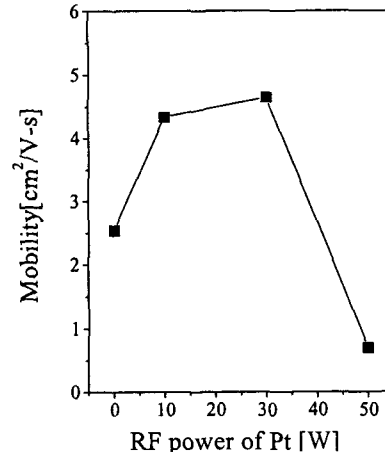


Figure 7. Plot of Hall mobility of the V₂O₅ film as a function of the r.f. power of Pt.

4. 결론

GXR드와 HRTEM을 이용하여 Pt 도핑이 비정질 산화물에 미치는 영향을 연구를 하였다. 산화바나듐의 사이클 특성이 Pt의 r.f. power에 의존하는 것을 발견하였는데, 10W의 power에서 도핑된 Pt는 도판트 역할을 할 뿐 아니라 비정질 산화바나듐의 disorder를 증시켜 사이클 특성을 향상시켰다. 그러나 50W power에서 도핑된 Pt는 반도체 특성의 α -PtO_x 상을 형성시켜 산화바나듐의 전기적 특성을 악화시켜 사이클 특성을 저하시켰다. Microcrystalline 형태로 균일하게 분포되어 있는 α -PtO_x 상은 산화바나듐의 전기적 특성은 저하시키지만, Li 탈삽입시 일어나는 부피 변화에 대한 저항 역할을 함으로써 도핑하지 않은 산화바나듐의 사이클 특성보다는 향상된 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] D. W. Murphy and P. A. Christian. Science, **205**, 651 (1979).
- [2] J-G Zhang et al. J. Electrochem. Soc. **144**, 1630 (1997).
- [3] K. West et al. Solid State Ionics, **57**, 41,(1992).
- [4] Yoji Sakurai et al. J. Electrochem. Soc. **142**, 1608 (1995).
- [5] Yoshio ABE et al. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 2092 (1999).