

금속으로 도핑 된 V_2O_5 nanowires의 전기적 특성

유 혜연, 이 성민, 강 필수, 김 규태 G.S. Zakharova*, V.L. Volkov*

고려대학교, Institute of Solid State Chemistry Ural Division, Russian Academy of Sciences*

Electrical properties of metal doped V_2O_5 nanowires

Hye-Yeon Ryu, Seong-Min Yee, Pil-Soo Kang, Gyu-Tae Kim G.S. Zakharova*, V.L. Volkov*

Korea university, Institute of Solid State Chemistry Ural Division, Russian Academy of Sciences*

Abstract : 금속을 도핑 함으로써 전기전도도가 향상될 것으로 생각되는 산화바나듐 나노선에 대하여 열처리 전후의 전기적 특성을 비교하였다. sol-gel 방법으로 만들어진 산화바나듐 xerogel($V_{1.66}Mo_{0.33}O_5 \cdot nH_2O$)을 Si_3N_4 절연막이 성장된 Si기판위에 분산시키고 Ti/Au으로 전극을 증착한 후 열처리 한 것과 하지 않은 두 시료의 전류-전압특성을 비교 분석하였다.

Key Words : $V_{1.66}Mo_{0.33}O_5$ 나노선, filamentary network, ionic conduction, hysteresis

1. 서론

졸-겔 방법으로 합성된 산화바나듐 나노선은 반도체 물성을 가지며 탄소나노튜브에 비해 일정한 직경과 chirality를 가진다. precursor의 반응 시간을 제어함으로써 나노선의 길이를 조절할 수 있어서 기체센서, actuator, 전자소자의 일부 응용에 있어서는 오히려 탄소나노튜브보다 우수한 특성을 보인다. 하지만 단점으로 지적되는 낮은 전기전도도가 문제이다. 이 논문에서는 향상된 전기 물성을 보일 것이라 예측되는 금속으로 도핑 된 산화바나듐 나노선의 전기적 물성을 측정하였다.

2. 실험

sol-gel 방법으로 만들어진 금속이 도핑 된 산화바나듐 xerogel($V_{1.66}Mo_{0.33}O_5 \cdot nH_2O$) 2 μ 를 Si_3N_4 가 성장된 Si기판위에 분산시켜, network를 형성시켰다.[1] 195 $^{\circ}C$ 에서 26시간 동안 충분히 건조시켜 잔존물질을 제거한 후, Ti/Au막을 전자빔증착방법으로 각각 20nm/80nm를 증착하였다.(그림1) 이렇게 준비된 시료를 중 일부는 이단자 측정방법으로 7번씩 측정하여 그림2의 결과를 얻었고, 다른 시료들은 Hot-Plate에서 250 $^{\circ}C$ 로 90분 동안 annealing 한 후 전기적 특성을 측정하며 그림3과 같은 전압-전류 특성을 얻었다.

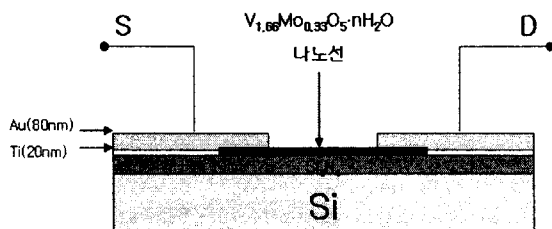


그림1. 전류 측정 시 Scheme.

3. 결과 및 고찰

그림2와 그림3 모두 처음 측정 시 큰 히스테리시스를 보였으나 측정을 계속 할수록 히스테리시스가 감소하고 흐르는 전류의 크기 또한 줄어들었음을 알 수 있다. 또한 주목할 만한 것은 annealing 한 시료의 전류 크기가 하지 않은 전류의 크기보다 약 10배정도 증가한 것이다.

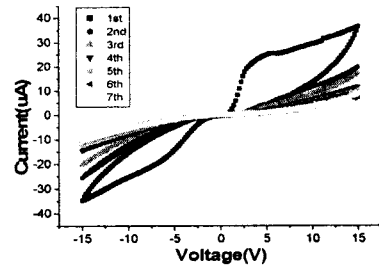


그림 2. Baking 전 $V_{1.66}Mo_{0.33}O_5$ 의 전압-전류특성곡선

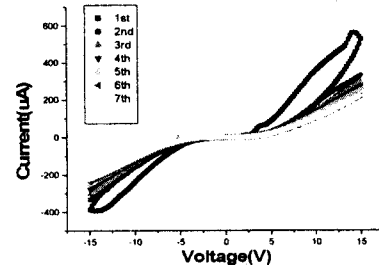


그림 3. Baking 후 $V_{1.66}Mo_{0.33}O_5$ 의 전압-전류특성곡선

그림2와 그림3의 전류-전압 특성 결과에서 처음 측정 시 나타난 심한 히스테리시스의 원인을 Ionic conduction 과정으로 고려해 보았다. 두 전극 사이에 서로 얽혀있는 $V_{1.66}Mo_{0.33}O_5 \cdot nH_2O$ 나노선들은 일종의 영구적인 filament 상태라서, 전압이 가해짐에 따라 나노선에 흡착되어 있던

이온들은 얽혀진 filament를 따라 흐르면서 Ionic conduction에 기여한다. hysteresis형 전도를 보이는 것으로 알려진 이온들이 나노선 사이의 trap에 걸리게 되면, 이온에 의한 전기전도가 줄어들어 히스테리시스도 약화될 뿐 아니라 전자들의 흐름을 방해하게 되어 전류의 크기도 감소하는 것으로 판단된다. (그림4) [2],[3]

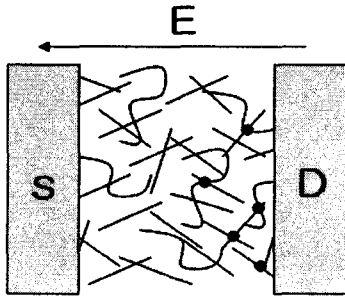


그림 4. 전계를 걸었을 때 전극사이의 $V_{1.66}Mo_{0.33}O_5 \cdot nH_2O$ film의 이온 전도 모델

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel의 Electronic conduction은 V^{4+} 이온과 V^{5+} 이온 간의 전자 hopping에 의해 이루어지는, "small polaron model"로 설명된다. (Eq. 1). [4]

$$\sigma T = \sigma_0 C(1 - C) \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \quad (\text{Eq. 1})$$

(where $C = V^{4+} / (V^{4+} + V^{5+})$)

전기 전도도는 수화 상태 n과 V^{4+} 이온의 양과 관련이 있다. 이 두 변수는 서로 연관되어 있어서 수화상태가 감소할 때 V^{4+} 이온은 증가하는 특성을 가진다.[5] 이 때문에 시료를 250℃로 annealing하면 annealing 후 C(1-C)값이 증가하여 전기전도도가 증가한다. annealing 후 전류크기가 10배정도 증가하는 현상은 이러한 이론으로 설명할 수 있다. $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel의 수화정도는 상대습도와 비례한다.[6] $V_{1.66}Mo_{0.33}O_5 \cdot nH_2O$ xerogel 역시 같은 특성을 가질 것으로 생각된다. annealing한 시료는 시간이 지남에 따라 annealing전과 같은 상태로 되돌아갈 것으로 생각되며, 이것은 24시간 후 동일한 시료를 다시 측정한 결과로부터 확인 할 수 있었다.(그림5)

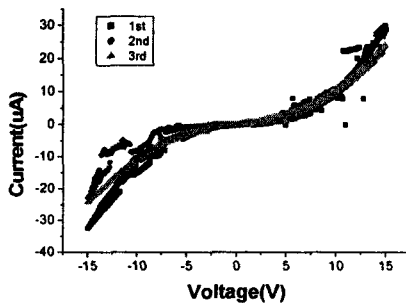


그림 5. 24시간 후 회복된 전류-전압특성 곡선

4. 결론

Annealing 전후 시료의 특성 모두 측정 시 큰 히스테리시스를 보였으나 측정을 계속 할수록 히스테리시스와 전류의 크기가 모두 감소하는 특성을 보였고, 열처리를 하고 난 후의 시료는 전류의 크기가 약 10배 정도 커진 것을 확인하였다. 전류-전압특성의 히스테리시스는 $V_{1.66}Mo_{0.33}O_5 \cdot nH_2O$ 나노선들의 filamentary network structure로 설명될 수 있다. 또한 열처리에 의한 전류 크기의 증가는 수화상태와 V^{4+} 이온 양의 변화에 따른 전기 전도도의 증가 때문인 것으로 해석된다. 안정적인 소자 특성에 대해서는 앞으로 연구를 해야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 한국 산업 자원부에 21세기 Frontier R&D Program에 의해 지원된 정보디스플레이 연구센터(code #F0004071)의 지원에 의해 연구되었습니다.

참고 문헌

- [1] V. L. Volkov, G. S. Zakharova, E. G. Volkova, and M. V. Kuznetsov, "Vanadium Molybdenum Oxide Nanotubes", Russian Journal Of Inorganic Chemistry 50, (3)(2005)
- [2] Jun Shen, "Electrically programmable resistor on semi-insulating GaAs", Semicond. Sci. Technol. 13, 160(1998)
- [3] G. Dearnaley, A. M. Stoneham, And D. V. Morgans "Electrical phenomena in amorphous oxide films", Rep. Prog. Phys., 33, 1129(1970)
- [4] Austin, I. G.; Mott, N. F. "Polarons in crystalline and non-crystalline materials", Advances In Physics, 18(71), 41(1969)
- [5] Araki, B. AudiBres, J. P. Michaud, M. Livage, J. Bull. "Intercalation Mechanism of Nitrogenated Bases into V_2O_5 Xerogel", SOC. Chim.Fr. 9-10, 366(1981)
- [6] J.Livage, Vanadium Pentoxide Gels, Chem. Mater. 3, 578-593(1991)