

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

• 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🖃





수열 및 후속 열변환법으로 합성된

Nb와 W가 codoping된 VO₂(M)

나노 입자와 박막의 특성



by

Jongmin Kim

Department of Chemistry

The Graduate School

Pukyong National University

August 2017

이학석사학위논문

수열 및 후속 열변환법으로 합성된

Nb와 W가 codoping된 VO₂(M)

나노 입자와 박막의 특성

지도교수 김 영 일

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.

2017년 8월

부경대학교대학원

화학과

김종민

김종민의 이학석사 학위논문을 인준함.

2017년 8월 25일



위 원 장 이학박사 김 돈 (인)

위 원 이학박사 김 영일 (인)

위 원 이학박사 김 현 성 (의)

Table of Contents

Abstract	ii
List of Tables	iv
List of Figures	V
I. Introduction	1
Ⅱ. Experimental	14
1. Materials	14
2. Instrumentation	15
3. Synthesis of VO ₂ (M) nanoparticles	17
4. Preparation of VO ₂ (M) thin film	18
Ⅲ. Results and discussion	20
1. Optimization of the transformation of VO ₂ (B) to VO ₂ (M)	20
2. Characteristics of singly doped VO ₂ (M) nanoparticles by W and Nb	32
2.1. W-doped VO ₂ (M)	32
2.2. Nb-doped VO ₂ (M)	39
3. Characteristics of Nb/W-codoped VO ₂ (M) nanoparticles	45
4. Thermochromic characteristics of doped VO ₂ (M) thin films	57
IV. Conclusion	68
V. References	72

Characterization of Nb/W-codoped VO₂(M) nanoparticles and their thin films prepared by hydrothermal and post thermal transformation method

Jongmin Kim

Department of Chemistry, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

W-, Nb-doped and Nb/W-codped VO₂(M) nanoparticles with 1 - 4 at.% doping levels were prepared by the hydrothermal and post thermal transformation of V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O system using ammonium metatungstate and niobium oxalate as W⁶⁺ and Nb⁵⁺ precursors, respectively . Their phase transition characteristics were comparatively studied with differential scanning calorimetry (DSC) and resistivity measurement. W-doped VO₂(M), which was known to have the lowest transition temperature (T_c) with the least amount of doping level, did not show the lowest T_c and the higher doping of W⁶⁺ did not guarantee the lowered T_c. We could get only T_c of 47 °C with 4 at. % doping differently from the previously reported. On the contrary, doping of Nb⁵⁺ showed the systematic decrease of T_c and T_c reached 21 °C with 4 at. % doping. Since W⁶⁺ is much larger than V⁴⁺, the structural perturbation seemed to be serious and the reproducibility of structure seems not good in this synthetic method. Therefore relatively smaller Nb⁵⁺ seems to be a better dopant than W⁶⁺ for lowering T_c and keeping the sharp phase transition. Nb/W-codoping was expected to give synergistic effect in an appropriate doping level. The total 16 codoped samples were prepared with 1 – 4 at. % of W and Nb. In the lower doping level of Nb increasing W level fairly systematically decreased T_c but W doping effect

was not shown in the higher doping level of Nb. However, if total doping level is higher than 5 at. %, the phase transition did not substantially occur.

The thin films of these doped VO₂(M) were prepared on PET substrate from the wet-coating method of the nanoparticle-dispersion solutions which were prepared by ball-milling. The optical property changes, especially near infrared (N-IR) transmission changes of these thin films due to the phase transition were also comparatively studied. T_c of all these films that were determined from N-IR transmittance change were slightly higher than those that determined from DSC. The N-IR transmittance change of W-doped VO₂(M) film by phase transition decreased from 30-40 % to 15-20 % as W-doping increased from 1.0 to 4.0 at.% and T_c decreased only to 55 °C. Unfortunately, Nb-doped VO₂(M) films could not prepared in various doping levels because of dispersion problem. Nb/W-codoped VO₂(M) film showed better transmittance change and lower T_c than W-doped film in the case of the same total doping level.

List of Tables

Table 1. Crystal structures and lattice parameters for VO ₂ polymorphs	3
Table 2. Tungsten precursors used as dopant.	. 15
Table 3. The dependence of heat-treatment temperature and time on the crystalline size of	
undoped VO ₂ (M) and remaining B phase.	. 23
Table 4. The crystalline sizes and B/M ratios of W-doped (2.0 at. %) VO ₂ prepared with	
various W-precursors.	. 29
Table 5. The crystalline sizes and B/M ratios of W-doped (2.0 at. %) VO ₂ prepared with	
various heat-treatment temperatures and times.	.31
Table 6. Crystalline sizes and B/M ratios of W-doped VO ₂ with various doping levels	. 38
Table 7. The crystalline sizes and B/M ratios of Nb-doped VO ₂ with various doping levels	. 45
Table 9. The crystalline sizes and B/M ratios of Nb/W-codoped VO ₂ with various doping	
levels	. 56
Table 10. Thermochromic characteristics of Nb/W-codoped (Nb/W=2/1) VO ₂ (M) film	
according to ball-milling period	. 58
Table 11. Thermochromic characteristics of W-doped VO ₂ (M) films with various doping	
levels	. 64
Table 12. Thermochromic characteristics of doped VO ₂ (M) films on PET substrate	. 67

List of Figures

Figure	1. Phase diagram and transition temperatures of V-O system
Figure	2. Schematic drawings of VO ₂ crystal structures.
Figure	3. Band structure diagrams of VO _{2.}
Figure	4. XRD patterns of the undoped VO ₂ : (a) B phase prepared by hydrothermal reaction,
	(b) after heat treatment at 500 $^\circ\!$
	various hours, (d) after heat treatment at 700 °C for various hours. (★ indicates B phase
	(110) peak)
Figure	5. XRD patterns of W-doped VO ₂ (2.0 at. % vs V) for various W-precursors: (a) B
	phase, (b) after heat treatment at 600 °C for 2hours. (★ indicates B phase (110) peak) 25
Figure	6. SEM images of W-doped VO ₂ prepared with various W-precursors: B phase (left), M
	phase (right)
Figure	7. DSC curves of W-doped VO ₂ (M) prepared with various W-precursors
Figure	8. Resistivity-vs-temperature curves of W-doped VO ₂ (M) prepared with various W-
	precursors
Figure	9. Transition temperatures of W-doped (2.0 at. %) VO ₂ (M) prepared with various W-
	precursors from DSC and Resistivity data
Figure	10. XRD patterns of the W-doped (2.0 at. %) VO ₂ : (a) as is prepared by the
	hydrothermal reaction, (b) after heat treatment at 500 $^{\circ}\!$
	600 °C for various hours. (★ indicates B phase (110) peak)
Figure	11. XRD patterns of (a) W-doped level dependent VO ₂ (B) and (b) W-doped VO ₂ (M)
	with various doping levels. (★ indicates the (110) peak of B phase)34
Figure	12. SEM images of W-doped VO ₂ (B) (left) and W-doped VO ₂ (M) (right) with various
	doping levels
Figure	13. DSC curves of W-doped VO ₂ (M) with various doping levels
Figure	14. Resistivity-vs-temperature curves of W-doped $\mathrm{VO}_2(M)$ with various doping levels.

Figure 15. Transition temperatures of W-doped VO ₂ (M) according to doping level from DSC
and Resistivity data
Figure 16. XRD patterns of (a) Nb-doped VO ₂ (B) and Nb-doped VO ₂ (M). (★ indicates B
phase (110) peak)41
Figure 17. SEM images of Nb-doped VO ₂ (B) (left) and VO ₂ (M) (right)
Figure 18. DSC curves of Nb-doped VO ₂ (M) with various doping levels
Figure 19. Resistivity-vs-temperature curves of Nb-doped VO ₂ (M) with various doping levels.
44
Figure 20. Transition temperatures of Nb-doped $VO_2(M)$ according to doping level from DSC
and Resistivity data
Figure 21. XRD patterns of Nb/W-codoped $VO_2(B)$ with various doping levels : (a) Nb: 1.0
at.%, (b) Nb: 2.0 at.%, (c) Nb: 3.0 at.%, (d) Nb: 4.0 at.%
Figure 22. XRD patterns of Nb/W-codoped $VO_2(M)$ with various doping levels : (a) Nb: 1.0
at.%, (b) Nb: 2.0 at.%, (c) Nb: 3.0 at.%, (d) Nb: 4.0 at.%. (★ indicates B phase (110)
peak)48
Figure 23. SEM images of Nb/W-codoped VO ₂ with the 1.0 at. % of Nb and the various levels
of W: B phase (left), M phase (right)49
Figure 24. SEM images of Nb/W-codoped VO ₂ with the 2.0 at. % of Nb and the various levels
of W: B phase (left), M phase (right)50
Figure 25. SEM images of Nb/W-codoped VO ₂ with the 3.0 at. % of Nb and the various levels
of W: B phase (left), M phase (right)51
Figure 26. SEM images of Nb/W-codoped VO ₂ with 4.0 at. % of Nb and the various levels of
W: B phase (left), M phase (right)
Figure 27. DSC curves of Nb/W-codoped VO ₂ (M) with various doping levels54
Figure 28. Resistivity-vs-temperature curves of Nb/W-codoped VO ₂ (M) with various doping
levels. (Filled symbol: heating, unfilled symbol: cooling cycle)55
Figure 29. Transition temperatures of Nb/W-codoped VO ₂ (M) with various doping levels from
DSC data(left) and resistivity data(right)55
Figure 30. FE-SEM image of (a) W-doped (1.0 at. %), (b) Nb-doped (1.0 at. %) and (c) Nb/W-
codoped (Nb/W=2/1) VO ₂ (M) films on PET substrate. (Magnification: X 80,000) 59
Figure 31. Temperature dependences of transmission spectra (left) and optical transmittance at

	near infrared wavelengths (right) of Nb/W-codoped VO ₂ (M) film prepared with	
	different ball-milling times.	60
Figure	e 32. Temperature dependence of transmission spectra of W-doped VO ₂ (M) film with	
	various doping levels of W.	63
Figure	e 33. Temperature dependence of optical transmittance of W-doped VO ₂ (M) films at	
	three different near infrared wavelengths with several doping levels of W	64
Figure	e 34. Temperature dependence of transmission spectra of (a) W-doped (3.0 at.%), and (b)
	Nb/W-codoped (Nb/W=2/1) VO ₂ (M) films on PET substrate	66



I. Introduction

Vanadium oxide는 다양한 상전이 특성을 나타내는 금속 산화물로 산화물 내존재하는 vanadium은 다양한 산화상태를 가지며 여러 가지 vanadium oxide 대부분이 상전이 특성을 나타낸다. 이러한 상전이 현상은 전자-전자간의 강한 상관관계의 영향으로 발생하게 되며, 이러한 상전이 현상을 이해하고 응용하기 위한 많은 관심과 연구가 이루어져왔다.

Vanadium oxide는 다양한 조성과 형태로 존재하며, 화학양론적으로 결합된 VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 등이 잘 알려져 있으며, 이 외에 비화학양론적으로 결합된 vanadium oxide 또한 2가지의 형태를 가지고 존재한다. 첫 번째로 V_2O_5 , VO_2 의 사이에 존재하는 V_nO_{2n+1} 형태를 가지는 vanadium oxide가 있으며, 다른 하나는 Magneli type²라 불리는 V_nO_{2n+1} 의 일반식을 가지지는 vanadium oxide 형태가 있다. V_nO_{2n+1} 형태는 Magneli type보다 수가 적으며, V_6O_{13} 의 경우 155 K에서 antiferromagnetic Neel temperature를 통한 상전이가 일어나며, 전기전도도가 10 order 정도 바뀌는 특성을 나타낸다. 그리고 V_3O_7 의 경우 5.2 K에서 상전이 특성이 나타난다는 것으로 알려져 있다. Magneli type의 vanadium oxide의 상전이 온도는 $V_4O_7(250 \text{ K})$, $V_5O_9(135 \text{ K})$, $V_6O_{11}(170 \text{ K})$ 등으로 알려져 있다. 이에 대한 자료는 Figure 1에서 나타내었다. 이러한 vanadium oxide중 화학양론적으로 결합된 VO_2 에 대해 가장 많은 연구가 이루어지고 있는데 이는 상온과 가장 가까운

온도에서 상전이가 일어나기 때문이다. 2,3,

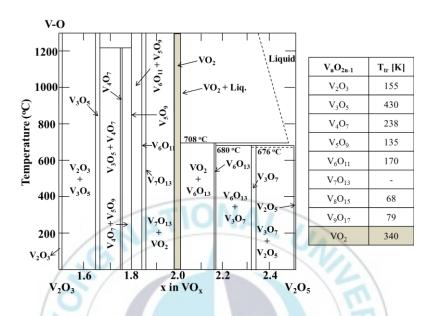


Figure 1. Phase diagram and transition temperatures of V-O system.⁴

VO2는 VO2(B)⁵, VO2(M)⁶, VO2(R)⁷, VO2(A)⁸ 그리고 VO2(D)⁹ 등 여러 가지 구조의 형태를 가지는 것으로 알려져 있다. 여러 가지 VO2의 lattice parameters와 결정 구조 등은 Table 1과 Figure 2에서 나타내었다. VO2의 M phase와 R phase 간의 상 전이에 따른 금속-반도체 간 전기적 특성변화는 광학적 특성에 영향을 미쳐 M phase와 R phase에서 근적외선의 투과율이 변화하게 된다.¹⁰ 이러한 특성은 광학 스위치, 센서, 스마트 윈도우 등 넓은 분야에서 사용이 가능하다.^{11,12,13} 이러한 광학적 특성으로 인해 투과율을 조절함으로써 VO2(M)은 에너지를 절약할 수 있는 물질로 각광받고 있다.

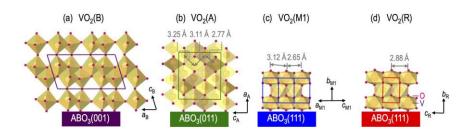


Figure 2. Schematic drawings of VO₂ crystal structures.¹⁴

Table 1. Crystal structures and lattice parameters for VO₂ polymorphs. 15

		Unit cell parameters				
1	Space group	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	Crystal structure
$VO_2(M)$	$P2_{1}/c$	5.743	4.517	5.375	122.61	Monoclinic
$VO_2(R)$	P4 ₂ /mnm	4.55	4.55	2.88		Tetragonal
$VO_2(B)$	C2/m	12.03	3.693	6.42	106.6	Monoclinic
$VO_2(A)$	P4 ₂ /ncm	8.434	8.434	7.678		Tetragonal

1959년 Morin이 VO₂가 68℃에서 monoclinic M1 phase로부터 tetragonal R phase로 가역적인 상전이가 일어난다는 것을 처음으로 보고 하였다. 이러한 상전이로 인해 VO₂의 전기 전도도와 근적외선 투과율이 변화하게 된다. 68℃이하의 온도에서 VO₂는 절연체 또는 반도체의 특성을 가지고, 68℃이상의 온도에서는 금속 특성을 가진다(metal-to-semiconductor phase transition, MSPT). ¹⁶ Morin이 VO₂의 전이 현상에 대해 보고한 이후 지난 50년 넘도록 VO₂에 대한이론적, 실험적인 연구가 많이 진행되고 있다.

이러한 금속-반도체 상전이는 rutile phase와 monoclinic phase간의 원자의

재배열의 상관관계에 의해 변화가 일어나게 된다. Monoclinic VO₂는 V-V 원자간의 거리가 0.265nm와 0.312nm가 반복적으로 배열되어 있으며, 이때 VO₂는 반도체적인 성질을 나타내는데, 이는 양이온-양이온 쌍 간의 다른 거리에 기인한다. Rutile phase의 V-V 원자간의 거리는 0.288nm로 일정하며 d 전자 공유를 일으킨다. 이러한 성질은 금속의 특성을 나타내게 된다.¹⁷

또한 전자 구조의 변화에서도 의해 설명이 가능한데, 이에 대해서는 1971년 Goodenough가 VO_2 의 전자 구조에 대한 설명을 발표하였다. 18 Rutile phase의 vanadium 원자는 c축을 따라 가장자리 공유 사슬을 형성하는 팔면체 산소로 둘러싸여있다. Vanadium의 3d orbitals는 t_{2g} (low energy level)와 e_g (high energy level)로 나누어 진다. Tetragonal 결정장안에서 t_{2g} 는 $a_{1g}(d_{II})$ 과 $e^{\pi}g(\pi^*)$ 로 나누어진다. Monoclinic phase에서는 $e^{\pi}g$ orbital level이 V_d - O_p antibonding에 의해 상승하게 되며, 이는 Figure 3으로 나타내었다.

त्ति का गा

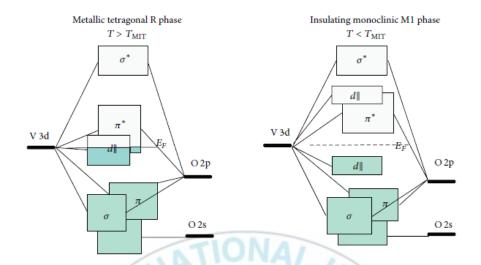


Figure 3. Band structure diagrams of VO_{2.19}

그러나 VO₂(M)의 전이 온도는 상온에 적용하기에는 다소 높기 때문에 tungsten ^{22, 23}, niobium²⁰, molybdenum^{21,22} 등의 여러 가지 금속 이온을 dopant로 이용하여 전이 온도를 낮추기 위한 연구가 많이 이루어져왔다. Doping된 원소의 종류에 따라 W⁶⁺과 같은 높은 원자가의 양이온이 doping되면 전이 온도가 감소하며, Al³⁺과 Cr³⁺와 같은 낮은 원자가의 양이온이 doping되면 전이 온도가 증가한다고 알려져 있다.²³ 전이 금속 doping을 이용하여 전이 온도를 조절하는 것은 doping된 전이 금속이 VO₂의 격자 속에 들어감에 따라 V⁴⁺이온의 상대적 크기 및 dopant 이온의 상대적 원자가에 의해 조절되며, 이러한 치환으로 인해 VO₂에서 격자 구조 및 전도도의 변화를 야기할 수 있으며, V⁴⁺-V⁴⁺ 간의 결합을 파괴하여 Mⁿ⁺-V⁴⁺, V⁴⁺-V³⁺ 등의 결합을 형성하게 되며 이로 인해 두 구조간의

상전이를 일으키는데 필요한 에너지를 감소시켜 전이가 쉬워지는 효과를 보인다.

그 중에서 tungsten이 vanadium에 대해 1% atom 함량당 전이 온도를 20℃ 가량 낮추어 주는 dopant로 가장 효율이 좋다고 알려져 있다.²⁴ Cao 연구팀이 2008년에 발표한 논문에서 수열 합성을 이용하여 W-doped VO₂(M)을 한 단계의 반응으로 합성하였으며, 합성 조건으로는 240℃ 로 7시간 동안 반응하여 W-doped VO₂(M)의 단결정을 제조하였다고 한다. 또한 tungstic acid를 이용하여 입자의 모양을 컨트롤 하였으며, 그에 따른 상전이 현상을 상온 근처로 감소시켰다는 결과도 보고되었다.²⁵

2009년 J. Li 연구팀이 발표한 논문에서는 수열합성 VO₂(B)를 후속 열처리를 이용한 VO₂(M) 변환 시키는 실험에서 tungsten의 함량에 따른 열변색 특성을 확인 한 결과 tungsten은 vanadium에 대해 1%당 전이 온도가 20℃ 감소하는 효과가 있다는 것을 확인하였다.²⁶

또한 2010년에는 W. Chen의 연구팀에서 molybdenum을 doping한 VO₂ nanoparticle을 합성하는 방법을 발표 하였으며, 이는 V₂O₅를 진한 염산과 반응하여, 환원 시킨 후 molybdenum을 첨가하고 환류 반응을 한 다음 열처리 하는 방법으로 Mo가 1% doping된 VO₂의 전이 온도가 58℃, 2% doping된 VO₂의 전이 온도가 54.8℃까지 감소 하였다고 발표 하였다.²⁷

2011년에 발표된 Batista 연구팀의 연구에서는 W, Nb, Mo가 각각 doping된 $VO_2(M)$ 의 전이 온도 감소에 대한 연구를 하였으며, Sputtering방법을 이용한 VO_2

박막을 합성하였다. 3가지의 다른 원소(W, Nb, Mo)를 이용한 doping을 하였으며, 3가지 원소 모두 전이 온도 감소 효과가 있었으나, tungsten이 1%당 7℃ 감소하였으며, Mo와 Nb가 각각 3℃, 2℃ 감소하는 효과가 있었다고 발표하였다.²⁸

2013년에 발표된 J.Zhou연구팀의 연구에서는 수열합성법으로 합성된 Mg-doped VO_2 를 합성하여 분석하였으며, Mg의 1% 함량당 3.8 $^{\circ}$ C 감소 한다는 것을 확인 하였으며, 특히 VO_2 박막에서 doping하지 않은 VO_2 보다 투과도가 증가하는 경향이 있다는 것을 보고하였다. 29

최근 들어 codoping에 대한 연구도 또한 많이 이루어 지고 있으며, 이는 tungsten이 효과적으로 전이 온도를 감소시키는 dopant이지만 film의 전이폭을 감소시키는 단점이 있고, 이러한 점을 보완하기 위한 수단으로 많은 연구가이루어지고 있는 상황이다.

2002년 W. Burkhardt 연구팀에 의해 발표된 논문에서 RF sputtering을 이용하여 W/F-doped VO₂ film을 제조하였으며, tungsten과 fluorine이 single doping된 VO₂ film과 비교하였다. W/F-doped VO₂ film은 W-doped VO₂ film의 단점인 색상을 보완하였으며, F-doped VO₂ film의 단점인 전이 온도가 충분히 감소하지 못하는 점을 개선한다는 결과를 보고 하였다. 또한 가시광선 범위에서 개선된 투과율을 가지며 우수한 투과율 변화 효율을 가진다고 보고한 바 있다.30

2007년에는 Y. Jiazhen 연구팀에 의해 Mo/W-codoped VO₂ film의 특성이

molybdenum이 single doping된 VO₂ film보다 더 작은 입자 크기를 가지며, AFM으로 관찰한 표면이 더 매끄러웠으며, 전이 온도 감소에도 더 효과적이라고 발표하였다. 이 연구에서는 sol-gel을 이용한 dip coating법에 의해 VO₂ film을 제조하였으며, codoping에 의한 mechanism은 정확하게 밝혀지지 않았다.³¹

최근에는 Y. Long의 연구팀에 의해 Mg/W-codoped VO₂ film에서 tungsten에 의한 전이 온도 감소와 Mg로 인한 transmittance 증가로 보다 효율적인 특성을 나타낸다고 보고한 바 있다.³² 또한 2016년 H.Park등은 hydrothermal and post-heat transformation 방법을 이용하여 W/Mg-codoped VO₂(M) 나노 입자를 합성 한 후 W/Mg-codoped VO₂(M) film을 제조하였으며, W만 doping된 경우 전이 온도가 내려가는 반면 전이에 의한 380 - 2500nm 영역의 transmittance 변화폭이 감소하는 문제점을 Mg를 W와 codoping함으로서 전이 온도가 내려감과 동시에 380 - 2500nm영역의 transmittance 전이의 변화폭을 개선할 수 있음을 보여주었다.³³ 이처럼 한가지 원소의 single doping의 단점을 보완하기 위한 방법으로 2가지 원소를 이용한 codoping 방법을 최근 많이 연구되고 있으며, 효과적인 결과가보고 된바 있어 많은 연구 대상이 되고 있다.

VO₂ film을 제조하는 방법에는 화학적 증기 증착법(Chemical vapor deposition, CVD), 물리적 증기 증착법(Physical vapor deposition, PVD), reactive magnetron, ion beam sputtering, thermal and electron beam evaporation, pulsed laser deposition, sol-gel법 등 여러 가지가 있다고 알려져 있다.

CVD는 양질의 thin film을 합성하는데 대표적인 공정 중 하나 이다. 기본적인 CVD의 과정은 wafer 또는 기판에 하나 또는 그 이상의 휘발성이 있는 전구체를 노출시킴으로써 반응이 일어나거나 분해되어 기판의 표면에 흡착됨으로써 thin film을 생성하게 된다. CVD를 이용한 VO₂ thin film을 형성하는 방법에서는 대부분 organometallic 전구체를 이용하기 때문에 organometallic chemical vapor deposition (OMCVD) 또는 metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)라고 불린다.

1968년에 J. B. MacChesney와 H. J. Guggenheim이 발표한 논문에서는 CO₂를 carrier gas로 이용하여 VOCl₃를 이동시켜 V₂O₅ single crystal을 생성한 후 500 - 550℃ 로 열처리하여 VO₂ thin film을 형성하였다고 보고하였다.³⁴

또한 1993년 Maruyama 와 Ikuta가 발표한 논문에서는 vanadium (III) acetylacetonate를 이용하여 대기압에서 CVD법으로 VO₂ film을 제조하였으며, 2002년에는 Manning 연구팀이 VCl₄와 물을 전구체로 사용하여 VO₂를 합성하였다고 보고하였다. 이처럼 CVD를 이용한 VO₂ film 제조법은 VO₂ film을 제조하는 가장 편리한 방법 중 하나이지만 초기 비용이 비싸다는 것과 전구체의 휘발성이 필요로 하다는 단점이 있다.35

Sol-gel법은 저비용, 큰 면적의 증착이 가능한 점 그리고 금속을 doping하기 쉽다는 점에서 VO_2 film을 제조하는데 널리 사용되어 왔다. 전형적인 전구체는 metal alkoxide 또는 metal chloride가 많이 사용된다. 그러나 최종 oxide 박막을

형성하기 위하여 substrate와 함께 고온의 열처리가 필요하다는 단점이 있다.

Sputtering 방법은 대표적인 PVD 공정의 하나로 RF 및 DC sputtering, 그리고 magnetron sputtering을 포함한다. Sputtering 공정의 장점으로는 다른 방법에 비해 film의 균일성이 뛰어나며, 큰 기판에도 증착이 가능하며 증착 효율이 좋다는 점이 있다. VO₂ thin film을 제조 하기 위한 방법으로는 1967년 Fuls, Hensler와 Ross에 의해 처음 알려졌으며, 아르곤-산소 분위기에서 Vanadium 타겟을 이용하여 sputtering하여 처음 제조하였다고 알려져 있다.

처음 sputtering을 이용한 실험이 발표된 이후 Rozgonyi와 Hensler에 의해 더많은 분석이 이루어졌으며³⁶, RF와 DC sputtering을 이용한 연구는 Duchene의연구팀에 의해 이루어졌다.³⁷ 비슷한 결과가 RF sputtering과 DC sputtering에서관찰되었다. 또한 sputtering을 이용한 VO₂ 박막 제조를 표준화하기 위한 연구가많이 진행되고 있다. 하지만 sputtering을 하기 위해서는 고진공 조건이 필요하며,비싼 비용이 든다는 단점이 있다.

VO₂ particle 합성법으로는 수열반응이 널리 쓰인다. 수열반응이란 밀폐된 조건에서 상온보다 높고 1 기압보다 높은 상태에서 일어나는 수용액의 화학적 반응이라 말할 수 있으며, 이때의 높은 온도와 높은 압력으로 인해 특수한 분위기가 형성되며 균일한 결정상을 가지는 물질을 제조가 가능하며, 조성 및 순도를 제어 가능하다는 장점이 있으며 복잡하지 않은 방법과 대량생산가능성으로 인해 최근 주목 받고 있다. 수열반응을 이용한 VO₂(B)의 합성에

대해서는 많은 연구가 보고되었으며, 대표적으로 ammonium metavandate(NH_4VO_3)와 vanadium pentoxide (V_2O_5)등을 전구체로 이용한 연구가 많이 이루어지고 있다.

2004년에는 W. Chen의 연구팀에서 cethyltrimethylammonium bromide (CTAB)를 첨가한 막대모양의 VO₂(B) 입자를 180℃ 에서 수열반응을 통해 40 - 60 nm 지름으로 1 - 2μm 길이의 입자가 합성되었다고 보고한 바 있다. 그리고 X. Chen의 연구팀에서는 [010]방향을 따라 성장하는 B phase의 VO₂ nanowire를 합성하는데 성공하였으며, ethylene glycol을 첨가하여 직경 6 nm에 길이가 수 μm인 준안정한 상태의 VO₂(B) nanowire를 성공적으로 합성하였으며, ethylene glycol이 nanowire를 형성하는데 중요한 역할을 한다고 발표하였다.³⁸

또한 1990년 Oka의 연구팀에 의해 수열합성법을 이용한 VO₂(A) 합성에 대한 연구°가 발표되었으며, VO(OH)₂를 250℃로 48시간동안 수열 반응하여 VO₂(A)가 합성되었다는 것을 보고한바 있다. 그리고 2016년 발표된 L. Zhang등이 발표한 연구³°에 따르면 VO₂(D) phase가 ammonium metavanadate와 oxalic acid의 수열 반응에 의해 합성되었으며, 수열반응의 시간과 온도 그리고 반응물의 양 조절에 의해 B phase와 D phase로 다르게 합성된다는 것을 보고하였다.

수열합성법의 특징으로는 수열합성 시간과 온도를 조절함으로써 다른 형태의 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 수열합성법은 ammonium vanadate또는 vanadium pentoxide등의 vanadium(V) 전구체를 이용한 환원반응을 기본으로 합성하는 방법이다. 2010년에는 J. Son의 연구팀에서 V_2O_5 를 이용한수열반응을 통하여 $VO_2(M)$ 을 합성하였으며, pH, 온도 그리고 NaOH용액의 농도를 조절하여 VO_2 의 모양을 조절하는 실험을 진행하였고, 성공적으로 별모양, 육각형모양의 입자를 합성하였다고 보고하였다. 40

2011년에는 H. Yin의 연구팀이 수열 반응을 이용한 VO₂(B)의 합성에 대해 발표하였으며, oxalic acid와 NH₄VO₃을 반응하여 B phase의 VO₂를 합성하였고, oxalic acid의 농도에 따라서 nanorod, nanoflake, nanoflower, nanosphere등의 모양으로 변화한다는 것을 발표하였다. 또한 합성된 VO₂(B)는 아르곤 분위기 속에서 650℃ 로 1시간 동안 후속 열처리를 통하여 VO₂(M)으로 변환하였다.⁴1

기존의 발표된 연구들에서 tungsten이 VO₂의 전이 온도를 감소시키는데 가장 좋은 dopant라고 알려졌으나, 방법에 따라 전이 온도 감소에 편차가 있었으며, 실험 방법 및 조건에 따라 전이 온도 감소 효과가 다르게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 기존의 수열 반응으로 VO₂(B)를 합성하여 VO₂(M)으로 열변환 하는 방법(hydrothermal and post-heat transformation method)을 이용한 VO₂(M) 합성에서 Na₂WO₄ · 2H₂O를 dopant로 이용하여 실험을 진행하였으나⁴¹, tungsten의 전이 온도 감소에 대한 효과의 재현성에서 문제를 발견 하였다. 이에 본 연구에서는 V₂O₅와 oxalic acid를 이용한 V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O system 조건에서 hydrothermal and post-heat transformation 기법으로 VO₂(M) 나노 입자를 합성하고, W-doping의 효과를 재확인하고, W precursor에 따른 변화를 알아보는 실험을

진행 하였으며, niobium-doping 효과도 동시에 재확인하는 실험을 하였다. 또한 처음으로 tungsten과 niobium을 codoping한 VO₂(M)에 대한 연구를 하였다. 그리고 tungsten과 niobium이 single doping된 VO₂ 필름과 Nb/W-codoped VO₂ 필름을 나노 입자를 용매에 분산시켜 wet-coating 방법으로 제조하여 상전이에 따른 광학적 특성변화를 연구하였다.



II. Experimental

1. Materials

Vanadium 전구체로 Alfa Aesar의 순도 99.2%의 vanadium pentoxide (V₂O₅)를 사용하였으며, 환원체로는 Samchun사의 99.0% 순도의 oxalic acid dihydrate (C₂H₂O₄·2H₂O)를 사용하였다. Tungsten dopant로는 4가지의 다른 tungsten precursor를 이용하였으며 이는 Table 2 에 나타내었다. Niobium의 dopant로는 Alfa Aesar사의 niobium(V) oxalate hydrate (Nb(HC₂O₄)₅·2.4H₂O)을 이용하였다. 코팅용액 제조에는 ethyl alcohol (CH₃CH₂OH, Duksan)을 증류수와 함께 섞어 분산용액을 만들었으며, Bransted사의 NANO Pure water purification system 을 이용하여 18.2MΩ으로 탈 이온화시킨 증류수를 이용하였다. Film에 이용한 substrate로 Toray chemical사의 40μm Polyethylene terephthalate (PET) film을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 모든 물질은 추가적인 정제 없이 구매한대로 사용하였다.

Table 2. Tungsten precursors used as dopant.

Dopant	Company	Chemical Formula
Sodium tungstate dihydrate	Duksan	Na ₂ WO ₄
Sodium tungstate dihydrate	Sigma	Na ₂ WO ₄
Ammonium tungsten oxide hydrate	Alfa Aesar	$(NH_4)_6W_{12}O_{39}\cdot 1.2H_2O$
Ammonium tungsten oxide pentahydrate	Alfa Aesar	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$

2. Instrumentation

X-ray diffraction (XRD) pattern을 확인하기 위해 PHILLIPS사의 X'Pert-MPD diffractometer를 사용하였으며, radiation source로 Cu $K_{\alpha l}$ (λ =1.54 Å)을 사용하였다. 스캔 범위는 $0.02^{\circ}s^{-1}$ 의 스캔 속도로 5 - 80° 를 스캔 하였다. VO_2 입자의 크기는 XRD data에 의해 식 (1)의 Scherrer's equation을 이용하여 계산되었으며, B phase는 (110)면으로 계산하였으며, M phase는 (011)면을 이용하여 계산하였다.

$$\tau = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \cdots \quad (1)$$

τ는 입자의 크기, λ 는 입사광의 파장은 Cu의 K α 인(1.54 Å), β 는 XRD peak의 최대 peak의 반폭치이며, θ 는 최대세기 peak의 입사각이다.

합성된 시료 속의 원소 비율을 확인하기 위하여 X-ray fluorescence(XRF)를 확인하였으며, Shimadzu사의 XRF-1800을 이용하여 40kV, 90mA의 가속전압으로 측정하였다. 시료의 형태를 확인하기 위하여 JEOL사의 JEM-6700F모델의 field-

emission scanning electron microscope (FE-SEM)과 COXEM사의 CX-200 모델의 scanning electron microscope(SEM)을 사용하였다. 온도에 따른 전기적 특성의 변화를 4-point probe를 이용하여 측정하였다. 약 0.1g의 M phase VO2를 Sigma Aldrich사의 10mm지름 pellet dye를 이용하여 2분간 약 5 – 6 Ton의 압력을 가하여 pellet을 만들었다. 온도에 따른 비저항의 변화를 측정하기 위하여 heating plate과 thermocouple temperature probe를 이용하여 온도 조절 system을 구성하였다. 각 샘플의 resistivity는 만들어진 pellet을 4-point probe와 접촉시키고 Keithely사의 2400 source meter를 이용하여 측정하였다. 또한 Labview 프로그램으로 제작한 온도에 따른 resistivity 측정 모듈을 이용하여 온도에 따른 resistivity data를 얻었다. 이때 pellet의 두께는 0.23 – 0.27mm였으며 micro caliper를 이용하여 측정하였다. 측정된 data를 이용하여 전이 온도를 계산하였으며, 가열, 냉각곡선을 1차 미분하여 각각의 곡선의 최저점을 이용하여 전이 온도를 계산하였으며, 이는 식 (2)를 이용하여 측정하였다.

Differential scanning calorimetry (DSC)는 Perkin Elmer사의 Pyris 1을 이용하여 측정하였으며, 측정 조건은 분당 5 $^{\circ}$ C로 가열 또는 냉각하였으며, N_2 조건에서 0-100 $^{\circ}$ C 범위에서 측정하였다. DSC로 측정된 전이 온도는 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$T_C = \frac{T_{heating} + T_{cooling}}{2} \dots \qquad (2)$$

T_{heating}은 DSC의 승온 곡선으로 측정된 main peak으로 측정된 값이며, T_{cooling}은 DSC의 냉각 곡선으로 측정된 main peak으로 측정된 값이다.

필름의 온도에 따른 투과율 변화를 측정하기 위하여 JASCO사의 UV-Vis-NIR spectrophotometer V-670 모델을 사용하였으며, 온도 조절을 위해 온도 조절 장치 및 cell holder accessory인 JASCO사의 ETCS-761을 부착하여 온도에 따른 200 − 2500nm의 spectrum을 측정하였다. 필름은 20℃에서 90℃ 사이 범위에서 10℃ 간격으로 측정하였으며 가열 후 다시 냉각시키며 hysteresis data를 얻었다. 측정 전에 20℃ 에서 공기 중의 투과율을 baseline으로 하여 측정하였다.

그리고 film의 두께를 측정하기 위하여 필름의 표면을 Alpha-Step을 측정하였으며, Tencor사의 surface propiler를 이용하여 500 범위에서 20 속도로 film의 두께를 측정하였다.

3. Synthesis of VO₂(M) nanoparticles

모든 B phase의 VO₂는 수열합성법을 통하여 합성되었다. 0.02 mole의 V₂O₅과 50ml의 0.8M oxalic acid를 삼각플라스크에 함께 넣고 약 60℃ 에서 magnetic bar를 이용하여 12시간동안 교반 하였다. 교반 후 용액은 파란색의 suspension형태가 되며, 이 suspension은 투명하지 않다. 이 용액을 100mL teflon liner에 옮겨 담고 AID ENG사의 hydrothermal reactor를 이용하여 밀폐한 후 200℃

oven에서 24시간동안 수열반응을 하였다. 반응이 끝난 후 상온까지 자연 냉각시킨 후 증류수와 에탄올을 이용하여 수 차례 세척하여 60℃ oven에서 건조시켜 짙은 파란색의 VO₂(B) 입자를 얻었다. W, Nb이 single doping된 VO₂와 Nb/W-codoping된 VO₂를 합성하기 위해 autoclave 반응을 하기 전에 파란색의 suspension에 적당한 양의 dopant를 첨가하여 적어도 4시간 이상 교반 한 후반응시켰다.

 $VO_2(B)$ 를 $VO_2(M)$ 으로 변환하기 위해 alumina boat에 $VO_2(B)$ 를 옮겨 담고, Daeheung science사의 tube type의 furnace에서 50 sccm 속도의 Ar 흐름하에서 열처리를 진행하기 전 30분간 furnace를 Ar gas로 purging 후 승온 하였으며, 승온 시간은 18-24 분이었다. 열처리는 2시간 동안 진행하였으며 반응이 끝난 후 상온까지 자연 냉각시켰다.

4. Preparation of VO₂(M) thin film

VO₂(M) Thin film을 제조하기 위하여 수열합성으로 합성한 VO₂(B)를 열변환된 VO₂(M) 입자 0.5g과 증류수와 에탄올이 3.75 : 1의 비율로 혼합한 분산용액9.5g을 0.1mm zirconia bead 30g과 함께 vial에 넣고 30분간 초음파 처리 한 후 5일간 100 RPM의 속도로 ball-milling하였다. 5일 후 분산용액을 이용하여 Meyer bar를이용한 wet-coating방법으로 필름을 제조하였다. 박막을 만들기 위해 BMS

Tech사의 Auto film applicator를 이용하여 #4 Meyer bar로 50mm/s의 속도로 40/m PET 필름 위에 코팅을 하였으며, 코팅한 후 상온에서 8시간 가량 건조시킨 후 사용하였다. 코팅된 film의 열변색 특성을 확인 하기 위하여 온도에 따른 380 – 2500nm 영역의 spectrum을 측정하였으며, doping되지 않은 순수한 VO₂(M), W-doped VO₂(M), Nb-doped VO₂(M) 그리고 Nb/W-codoped VO₂(M) film들을 측정하고 이 Film들의 특정 파장에서의 전이 온도, NIR switching efficiency등의 특성을 확인하였다.



III. Results and discussion

1. Optimization of the transformation of VO₂(B) to VO₂(M)

본 실험에서는 앞서 언급된 수열 반응으로 합성된 $VO_2(B)$ 를 후속 열처리를 통한 $VO_2(M)$ 으로 변환시키는 방법으로 실험을 진행하였고, 이 과정에서 열처리온도와 시간을 조절함에 따라 VO_2 의 phase를 조절 할 수 있다는 연구가 많이 발표되었으며 25,26 , oxalic acid와 V_2O_5 를 200 으로 24시간 동안 autoclave 반응을 통하여 $VO_2(B)$ 를 합성할 수 있다.

Figure 4 (a)는 batch로 수열 합성된 doping되지 않은 순수한 B phase VO2의 XRD pattern을 보여준다. 합성된 B phase의 결정 입자의 크기는 43.5nm로 계산되었다. VO2(B)를 0.5g씩 덜어 온도 및 시간을 조절하여 열처리를 진행하고 B phase main peak(110)과 M phase main peak(011)의 B/M intensity ratio의 변화를 비교하였다. 열처리 온도는 500℃, 600℃, 700℃로 조절하였으며, 각 온도 별로 2, 3, 4, 6시간 동안 열처리 시간을 다르게 하여 얻은 M phase의 VO2는 XRD pattern들이 Figure 4 (b), (c), (d)에 보여진다. 열처리 온도가 증가함에 따라 M phase main peak(011)의 intensity가 증가하였으며, VO2(M) 입자의 크기 또한 증가하였다. 하지만 B/M intensity ratio는 500℃ sample의 경우 뚜렷한 경향성이 없었으며, 600℃ sample의 경우 열처리 시간이 증가함에 따라 B/M intensity

ration가 감소하였으며, 700℃ sample의 경우는 남겨진 B phase가 없이 거의 모두 M phase로 변환되었다는 결과를 보였다. 이 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다.

Doping되지 않은 VO₂(M)의 열처리 시간이 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하는 경향이 있었으나, 열처리 온도에 따른 변화는 크지 않은 것을 확인 할수 있었다. 또한 B/M intensity ratio가 500, 600℃ 열처리에서는 0.1 이하로 나타났으며, 700℃ 이상에서는 0에 가까운 결과를 보였다. 이러한 결과로 보아 doping되지 않은 VO₂(M)에서는 열처리 온도가 증가하면 입자의 크기는 증가하지만, 시간은 큰 영향을 주지 않는다는 것을 확인하였다. 또한 B/M ratio는 0.1 이하로 대부분 M phase로 변환되는 것을 확인할 수 있었다.

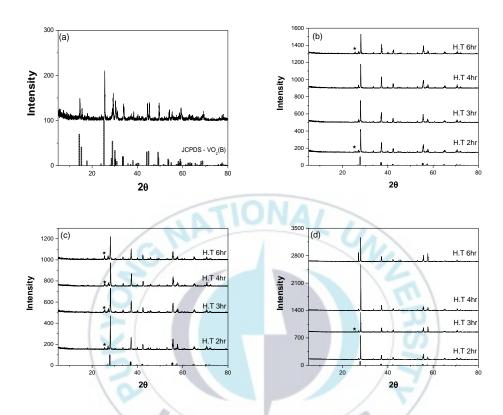


Figure 4. XRD patterns of the undoped VO₂: (a) B phase prepared by hydrothermal reaction, (b) after heat treatment at $500\,^{\circ}$ C for various hours, (c) after heat treatment at $600\,^{\circ}$ C for various hours, (d) after heat treatment at $700\,^{\circ}$ C for various hours. (\star indicates B phase (110) peak)

Table 3. The dependence of heat-treatment temperature and time on the crystalline size of undoped $VO_2\left(M\right)$ and remaining B phase.

Temperature	Time(hours)	Crystalline size(nm)	B/M ratio*	
	2	48.9	0.059	
500°C	3	45.8	0.047	
300 C	4	45.6	0.046	
	6	44.1	0.105	
/_	2	54.6	0.072	
600°C	3	54.9	0.066	
000 C	4	52.1	0.059	
10/	6	59.6	0.045	
	2	84.3	0.000	
700°C	3	83.1	0.054	
700 C	4	94.4	0.000	
10	6	86.8	0.000	

★ B/M ratio indicates the peak intensity ratio of B phase (110) peak to M phase (011) peak

다음은 W-doped VO₂(B)의 변환 최적화를 위하여 4종류의 dopant precursor를 이용하여 tungsten이 vanadium에 대한 원자비를 2% doping된 VO₂를 합성하였다. 입자의 모양과 결정성을 확인하기 위해 SEM과 XRD로 확인하고, 전이온도 감소효과를 Resistivity와 DSC를 통하여 확인하였다. Figure 5는 W-precursor별 합성된 VO₂(B)와 600℃에서 변환된 VO₂(M)의 XRD pattern을 보여준다. B phase의 경우 precursor의 종류에 관계 없이 약간의 결정성 차이를 제외하곤 큰 차이를 보이지 않고, 순수한 단일상을 보여주고 있으나, M phase로 변환 시 undoped에 비해 B phase 잔여가 두드러지게 나타났다. XRD로부터 계산된 VO₂(M)의 결정 입자 크기도 undoped에 비해 10nm가량 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. B phase의 잔여량에 있어서도 약간의 차이가 있는데, (NH₄)6W₁₂O₃₉의 경우가 가장 적게 나타났다. Figure 6에 이들 B phase와 M phase powder들의 SEM image들을 나타내었다.

이전 연구에 의하면³³ B phase는 막대형, 변환된 M phase는 주로 둥근입자형을 이루는 것으로 알려져 있으나, 여기서는 두 phase간 큰 차이는 보이지않았고 W-precursor별 차이도 크지 않으나 (NH₄)₆W₁₂O₃₉의 경우가 응집이 가장적은 것으로 보인다.

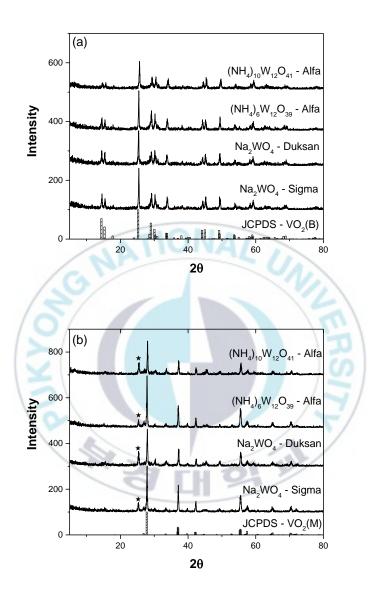


Figure 5. XRD patterns of W-doped VO₂ (2.0 at. % vs V) for various W-precursors: (a) B phase, (b) after heat treatment at $600\,^{\circ}$ C for 2hours.

(★ indicates B phase (110) peak)

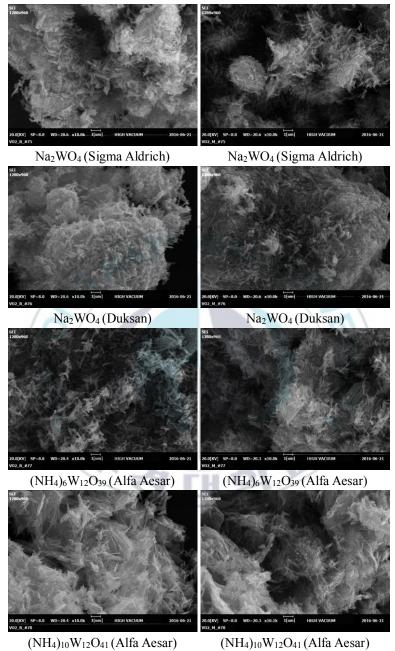


Figure 6. SEM images of W-doped VO₂ prepared with various W-precursors: B phase (left), M phase (right).

Figure 7과 8은 각각 이들 시료들의 DSC data와 pellet 시료들의 온도에 따른비저항 변화를 보여준다. DSC data의 경우 W-precursor별로 약간의 전이온도에서 차이를 보여주고 있는데, (NH₄)₆W₁₂O₃₉의 경우 다른 precursor들에 비해 10℃ 이상 낮게 나타났다.

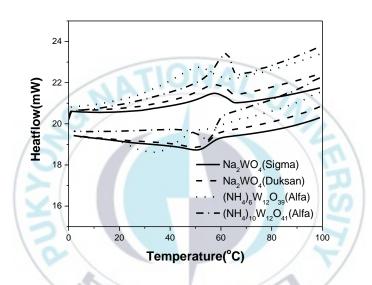


Figure 7. DSC curves of W-doped VO₂(M) prepared with various W-precursors.

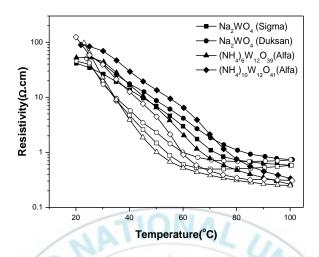


Figure 8. Resistivity-vs-temperature curves of W-doped $VO_2(M)$ prepared with various W-precursors.

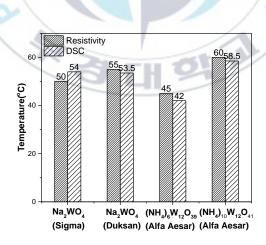


Figure 9. Transition temperatures of W-doped (2.0 at. %) $VO_2(M)$ prepared with various W-precursors from DSC and Resistivity data.

Table 4. The crystalline sizes and B/M ratios of W-doped (2.0 at. %) VO₂ prepared with various W-precursors.

Dopant	VO ₂ (B)	VO ₂ (M)	B/M ratio
Na2WO4(Sigma)	41.3nm	32.7nm	0.209
Na2WO4(Duksan)	36.8nm	32.9nm	0.405
(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₃₉ ·xH ₂ O	42.0nm	34.5nm	0.106
(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	33.3nm	37.5nm	0.351

앞서 언급한 바와 같이 undoped VO₂의 열변환에서는 B/M ratio가 0.1 이하로 B phase가 거의 남아 있지 않은 것을 확인 하였으나, W-doping된 VO₂에서 B phase가 상당량 남는 것으로 나타나 이를 최적화 하기 위하여 열처리 온도와시간을 변화시켜 실험을 진행하였다. 열처리 온도는 500℃와 600℃에서하였으며, 열처리 시간은 2시간, 3시간, 4시간, 6시간으로 진행하였다. W-precursor로는 가장 나은 것으로 확인된 (NH₄)₆W₁₂O₃₉를 사용하였다. Figure 10에서 합성된 W-doped VO₂(B)와 여러 가지 온도와 시간에서 변환된 VO₂(M)들의 XRD pattern들을 보여준다. XRD data에서 계산된 B phase 결정 입자크기는 36.8 nm로 앞서 undoped의 경우에 비해 7 nm 정도 작았으며, 500℃에서변환된 VO₂(M)의 결정 입자 크기는 B phase와 거의 비슷하였으나, 600 ℃에서변환된 것은 42 - 45 nm로 약간 더 커졌다. 그러나 마찬가지로 undoped보다는 10 nm 정도 작았다. 변환 후 남는 B phase에서는 500 ℃보다 600 ℃에서 반으로 줄어 600 ℃가 더 나았으나 2 시간 이후의 열처리 시간에 따른 차이는 거의 나타나지

않았다.

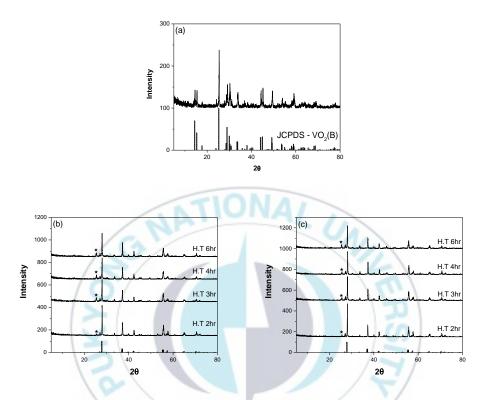


Figure 10. XRD patterns of the W-doped (2.0 at. %) VO₂: (a) as is prepared by the hydrothermal reaction, (b) after heat treatment at $500\,\text{C}$, (c) after heat treatment at $600\,\text{C}$ for various hours. (\bigstar indicates B phase (110) peak)

Table 5. The crystalline sizes and B/M ratios of W-doped (2.0 at. %) VO_2 prepared with various heat-treatment temperatures and times.

Temperature (°C)	Time (hours)	Crystalline size (nm)	B/M ratio
500	2	32.7	0.208
	3	36.6	0.176
	4	35.4	0.204
	6	36.6	0.171
600	2	45.1	0.120
	3	42.1	0.121
	4	43.2	0.130
(5.1	6	43.9	0.176



2. Characteristics of singly doped VO₂(M) nanoparticles with W and Nb

2.1 W-doped VO₂(M)

수열합성된 VO₂(B)를 열변환하여 VO₂(M)을 얻는 방법에서 W-doping에 따른 전이 특성 변화를 확인하기 위하여 실험을 진행하였다. W를 1.0 - 4.0 at.%로 첨가한 경우 이전 연구에서 같은 방법으로 1.0 - 2.0 at.%에 대한 결과가보고되었으나 4.0 at.%까지의 경우는 보고되지 않았다. 앞서 최적화 실험에서확인된 dopant로는 (NH₄)₆W₁₂O₃₉을 사용하고 M phase로의 열변환은 600℃에서 2시간동안 진행하였다.

Figure 11은 W-doping level별로 합성된 VO₂(B)와 600℃에서 변환된 VO₂(M)의 XRD pattern들을 보여주며, B phase에서는 순수한 단일상을 보여주나 열변환된 경우 M phase에 불순물 수준의 B phase가 남아 있음을 보여주고, W-doping함량이 3.0 at.% 까지는 비슷하나 4.0 at.%에서는 두드러지게 증가함을 알수 있다. 그리고 tungsten의 함량이 증가함에 따라 main peak의 intensity가 감소하는 것을 볼 수 있다. XRD로 계산된 B phase의 결정 입자의 크기는 31 – 42 nm로 계산 되었으며, M phase의 결정 입자의 크기는 28 – 48 nm로 계산 되었다. 결정 입자의 크기는 tungsten의 doping level이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. Table 6에 W-doping 양에 따른 결정 입자의 크기와 B/M ratio를 정리하여

나타내었다. Figure 12에서 B phase와 M phase들의 SEM image를 나타내었다. B phase의 경우 W의 함량에 상관없이 대부분 막대형 입자로 구성되어 있고, 열변환후에는 입자들의 융합이 일어나 구형에 가까운 형상을 가지고 대체로 크기가증가하였다.



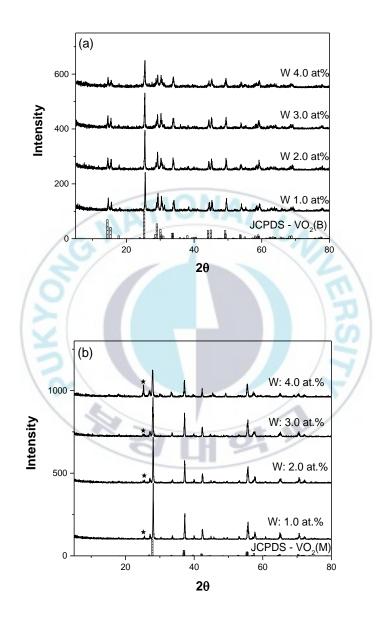


Figure 11. XRD patterns of (a) W-doped level dependent $VO_2(B)$ and (b) W-doped $VO_2(M)$ with various doping levels. (\bigstar indicates the (110) peak of B phase)

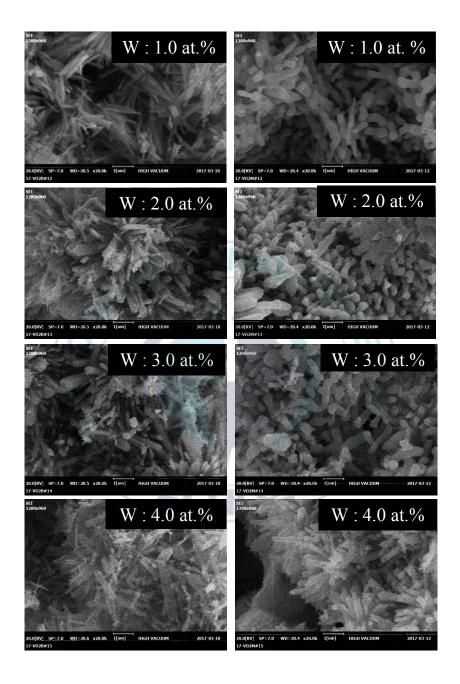


Figure 12. SEM images of W-doped $VO_2(B)$ (left) and W-doped $VO_2(M)$ (right) with various doping levels.

변환된 W-doped VO₂(M)의 상전이 특성을 확인하기 위하여 DSC를 측정하였으며, Figure 13에 undoped 시료와 비교하여 나타내었다. 모든 경우에 상전이가 일어나는 것을 확인할 수 있으나 tungsten의 doping level이 증가 함에 따라 전이의 sharpness가 감소하는 것을 알 수 있으며, 전이 온도가 W-doping양이 증가함에 따라 감소하였으나, 3.0 at.% 이상에서는 더 이상 떨어지지 않았다. 전이 온도는 3.0 at.%에서 48℃ 정도로 앞서 최적화 실험에서 2.0 at.%의 경우 41℃보다 높게 얻어졌다. 또한 이전 연구^{33,42}에서는 2.0 at.%의 경우 31℃까지 보고되었다. 따라서 이 방법에 의한 W-doped VO₂(M)의 특성은 합성시 마다 변이가 상당히 있는것으로 판단된다. 또한 XRF로 확인해 본 결과 vanadium에 대하여 tungsten을 1.0 at.% doping sample의 경우 1.2 at.%, 2.0 at.% doping의 경우 2.3 at.%로 측정된 것으로 보아 tungsten은 2 at.%까지는 모두 doping된다는 것을 볼 수 있다.

Figure 14에서 전이에 따른 전도도 변화를 확인하기 위하여 온도에 따른 비저항값 변화를 보여주고 있다. Doping 함량이 증가함에 따라 전체 비저항값은 감소하였고 온도에 따른 변화폭도 감소하였다. 결정된 전이온도(T_c)도 DSC로 결정된 값들과 크게 다르지 않았다. Figure 15에서 두 방법으로 결정된 전이온도를 비교하여 W-doing 양에 따라 나타내었다.

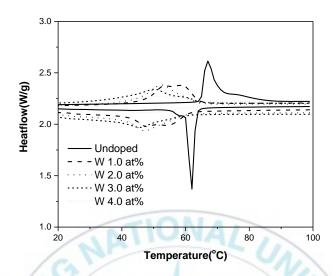


Figure 13. DSC curves of W-doped VO₂(M) with various doping levels.

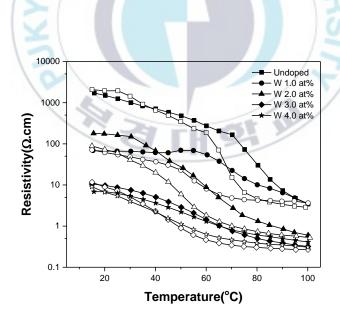


Figure 14. Resistivity-vs-temperature curves of W-doped VO₂(M) with various doping levels.

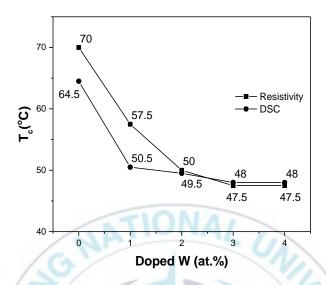


Figure 15. Transition temperatures of W-doped $VO_2(M)$ according to doping level from DSC and Resistivity data.

Table 6. Crystalline sizes and B/M ratios of W-doped VO₂ with various doping levels.

Doping level (at.%)	B/M ratio	Crystalline size (nm)		
		B phase	M phase	
1.0	0.042	40.4	48.1	
2.0	0.031	41.9	40.1	
3.0	0.027	36.3	31.7	
4.0	0.435	31.1	28.2	

2.2 Nb-doped VO₂(M)

수열 및 열변환 방법에 의한 tungsten을 doping한 VO₂(M) 나노 입자의 경우이전 같은 방법에 의한 연구와는 달리 전이 온도가 40℃ 이하로는 떨어지지않았을 뿐만 아니라 재현성에서도 문제가 많은 것이 확인되었다. 이에 전이 온도감소를 위해 다른 dopant로서 niobium을 이용하여 실험을 진행하였다. 실험방법은 상기의 방법과 동일하게 진행하였으며, niobium 전구체로 niobium(□) oxalate hydrate (Nb(HC₂O₄)₅·2.4H₂O)를 이용하였으며, doping은 W와 같은 1 - 4%의 범위로 설정하여 진행하였다.

Figure 16은 Nb-doping level별로 합성된 VO₂(B)와 600℃에서 변환된 VO₂(M)의 XRD pattern들을 보여준다. B phase의 경우 W-doping된 경우와 마찬가지로 모두 순수한 단일상을 보여주고 있으며, 변환된 경우 여전히 B phase가 남아 있으나 W-doping의 경우에 비해 B/M ratio가 훨씬 작게 나타나 B phase가 상대적으로 훨씬 적게 잔류하였다. doping level에 따른 결정성 차이는 두 phase 모두 크지 않았다. 또한 XRD로 계산한 결정 입자의 크기는 Table 7에 나타낸 것과 같이 B phase는 비슷하나 M phase의 경우 undoped VO₂와비슷하였으며, W-doped VO₂보다 다소 큰 것을 확인하였으며, Nb 함량이 증가할수록 결정 입자의 크기는 줄어드는 것을 확인하였다. Figure 18에서 B phase와 M phase의 SEM image를 나타내었으며, Nb의 함량이 증가할수록 W의

경우와 같이 입자가 덜 뭉치고 작아지는 것을 볼 수 있었으며, B phase의 경우막대형, M phase의 경우 둥근형의 입자가 잘 생성되었음을 확인 할 수 있었다. 그리고 XRF 측정 결과 Nb 1 at.% doped sample의 경우 0.6 at.%, Nb 2 at.% doped sample의 경우 1.2 at.% doping 되는 것으로 측정되었으며 dopant가 균일한 비율로 doping되는 것을 확인하였다.



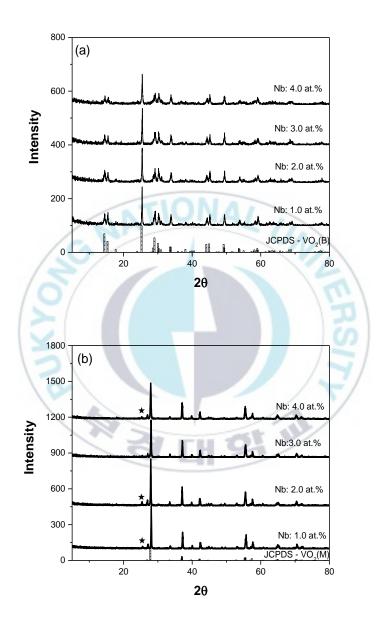


Figure 16. XRD patterns of (a) Nb-doped VO₂(B) and Nb-doped VO₂(M). (★ indicates B phase (110) peak)

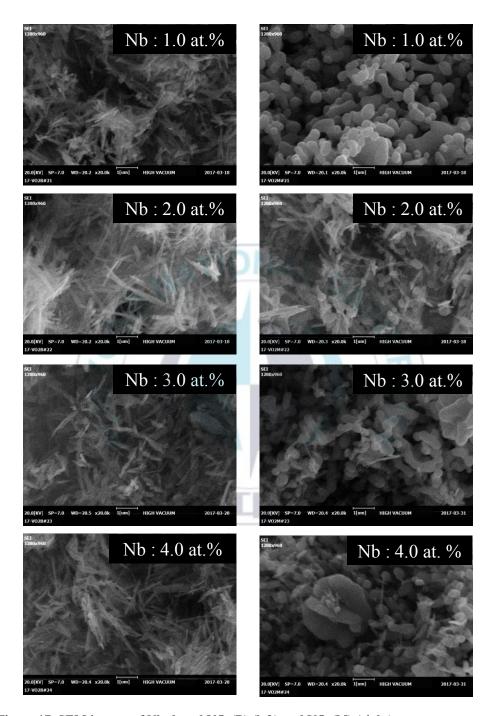


Figure 17. SEM images of Nb-doped VO₂(B) (left) and VO₂(M) (right).

Figure 18과 19는 Nb-doped VO₂(M) 시료들의 DSC data와 이들 pellet 시료들의 온도에 따른 비저항 변화를 보여준다. DSC 측정을 통해 doping level이 증가함에 따라 peak의 sharpness는 감소하지만, 전이 온도는 일정하게 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 W-doped VO₂(M)과는 확연한 차이를 보여준다. 초기 1.0 at. % doping에 대해 W의 경우 13℃ 정도 감소하였으나 Nb의 경우 21℃정도 감소하였으며, W의 경우 3.0 at. % 이상에서는 전이 온도도 내려가지 않을 뿐만 아니라 전이가 약해지고 구별이 되지 않을 정도이나 Nb에서는 4.0 at. %에서도 전이가 명확하고 전이 온도도 20℃ 근처까지 내려갔다. 온도에 따른 비저항의 변화에서는 1.0 at. % doping level에서는 전이가 명확히 나타나는 반면에 그이상의 doping에서는 비저항의 변화폭이 명확히 나타나지 않고 전체적으로 저항이 큰 편으로 이는 pellet 제조시의 입자간의 접촉의 문제에 기인하는 것이 아닌가 생각된다.

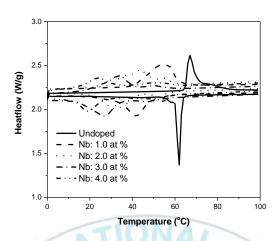


Figure 18. DSC curves of Nb-doped $VO_2(M)$ with various doping levels.

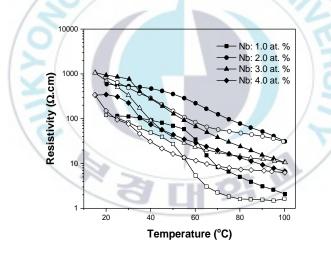


Figure 19. Resistivity-vs-temperature curves of Nb-doped $VO_2(M)$ with various doping levels.

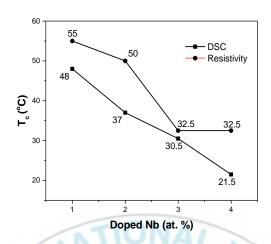


Figure 20. Transition temperatures of Nb-doped $VO_2(M)$ according to doping level from DSC and Resistivity data.

Table 7. The crystalline sizes and B/M ratios of Nb-doped VO₂ with various doping levels.

Nb-doping	B/M ratio	Crystalline size (nm)		
level (at.%)		B phase	M phase	
1.0	0.05	41.5	55.5	
2.0	0.10	35.8	53.8	
3.0	0.08	36.3	44.8	
4.0	0.11	36.9	36.1	

3. Characteristics of Nb/W-codoped VO₂(M) nanoparticles

VO₂(M)의 전이 특성을 향상시키기 위하여 tungsten과 niobium을 codoping하여 VO₂입자를 같은 방법으로 합성하였다. Dopant의 doping level은 Nb와 W를 각각 1.0 – 4.0 at. %로 설정하고 sample의 doping은 Nb 1.0 at. %, W 4.0

at. %를 Nb/W = 1/4 등으로 표기하였다.

Figure 21는 doping level별로 합성된 VO₂(B)의 XRD pattern들을 보여주며, doping level이 증가함에 따라 main peak의 intensity가 감소하는 것을 볼 수가 있었으며, 모두 B phase 단일상을 보여주고 있다. 또한 Figure 22는 600℃에서 열변환된 VO₂(M)의 XRD pattern들을 보여주며, 모든 시료에서 M phase의 VO₂로 잘 변환되었으며, B/M ratio가 0.04 – 0.17로 비교적 적은 양의 B phase 잔류량이 존재하였다. XRD로 계산된 결정의 입자 크기는 23 - 51nm로 계산되었으며, dopant의 총량이 증가할수록 대체적으로 작아지는 경향이 있었으나 일관적이지는 않았다.

Figure 23 - 26은 dopant의 doping level별로 합성된 VO₂(B)와 600℃에서 변환된 VO₂(M)의 SEM image들을 보여주며, B phase의 경우 막대 또는 바늘모양의 입자로 생성되었으며, M phase의 경우 둥근 모양의 입자가 주로 생성되었으나, dopant의 총량이 증가함에 따라 입자의 뭉침 정도가 커지는 것을 볼 수 있다.

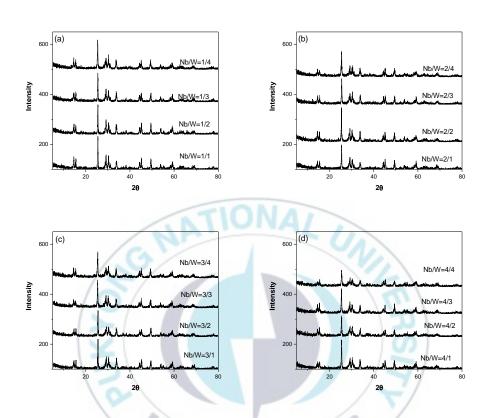


Figure 21. XRD patterns of Nb/W-codoped VO₂(B) with various doping levels : (a) Nb: 1.0 at.%, (b) Nb: 2.0 at.%, (c) Nb: 3.0 at.%, (d) Nb: 4.0 at.%.

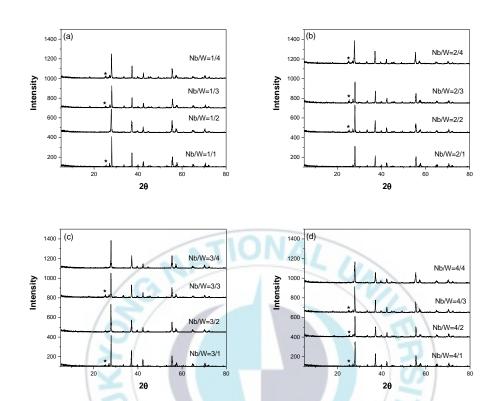


Figure 22. XRD patterns of Nb/W-codoped VO₂(M) with various doping levels : (a) Nb: 1.0 at.%, (b) Nb: 2.0 at.%, (c) Nb: 3.0 at.%, (d) Nb: 4.0 at.%. (\star indicates B phase (110) peak)

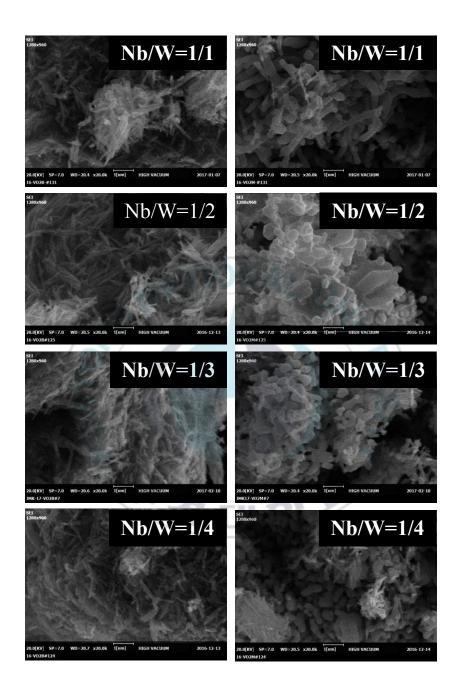


Figure 23. SEM images of Nb/W-codoped VO₂ with the 1.0 at. % of Nb and the various levels of W: B phase (left), M phase (right).

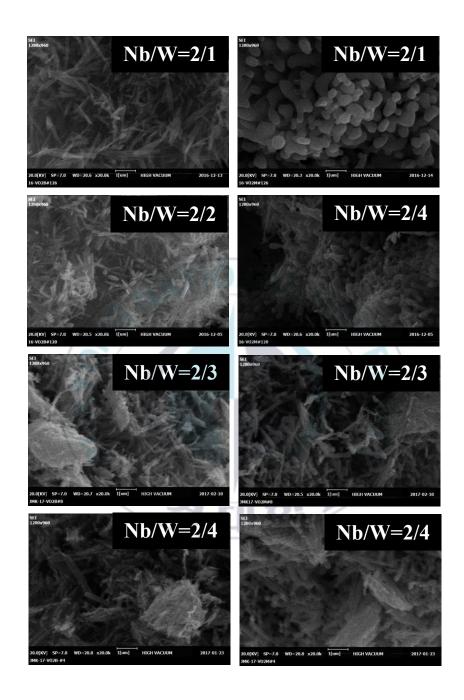


Figure 24. SEM images of Nb/W-codoped VO₂ with the 2.0 at. % of Nb and the various levels of W: B phase (left), M phase (right).

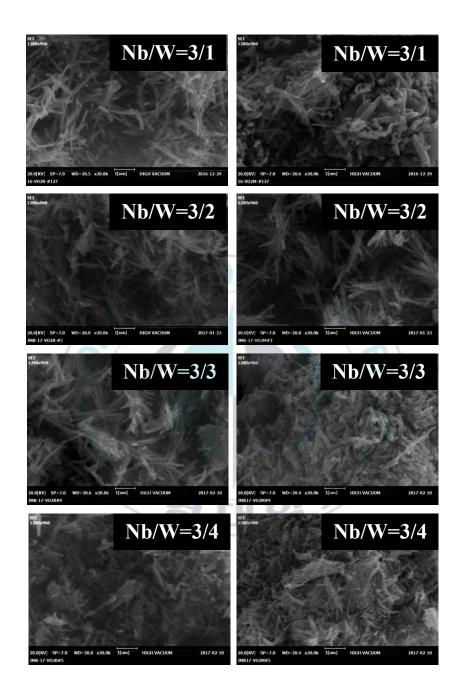


Figure 25. SEM images of Nb/W-codoped VO₂ with the 3.0 at. % of Nb and the various levels of W: B phase (left), M phase (right).

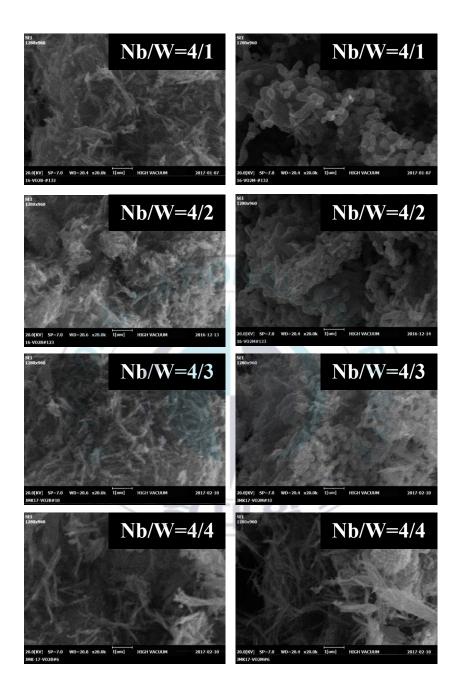


Figure 26. SEM images of Nb/W-codoped VO_2 with 4.0 at. % of Nb and the various levels of W: B phase (left), M phase (right).

Figure 27과 Figure 28은 DSC data와 pellet 시료들의 온도에 따른 비저항변화를 나타낸다. DSC data에서 Nb를 1.0 at. %로 고정하여 W를 증가시키는 경우W의 증가에 따라 전이 온도는 체계적이지는 않으나 45 - 26℃로 감소하지만전이가 점차 약해지는 것을 확인할 수 있다. W만 doping된 것에 비해 전이 온도감소가 뚜렷하지만 W가 4.0 at. % doping된 경우에서는 마찬가지로 전이가 거의나타나지 않았다. Nb의 doping양을 증가한 경우도 마찬가지로 W를 1.0 - 2.0 at. %까지는 전이가 대체로 분명하게 나타나지만 그 이상에서는 거의 보이지않았다. W가 1.0 at. %에 Nb의 양을 증가시킨 경우가 가장 체계적으로 전이온도가 감소하면서 전이가 분명하게 일어났지만 Nb만 doping한 경우보다 더낮은 온도까지 내려가지는 않았다. Nb만 doping한 경우에는 전이 특성이분명하고 전이온도 또한 상당히 내려갔으나 비저항의 변화를 보면 비저항의절대 크기가 W가 doping된 경우에 비해 상대적으로 높은 특성을 보여주었다.

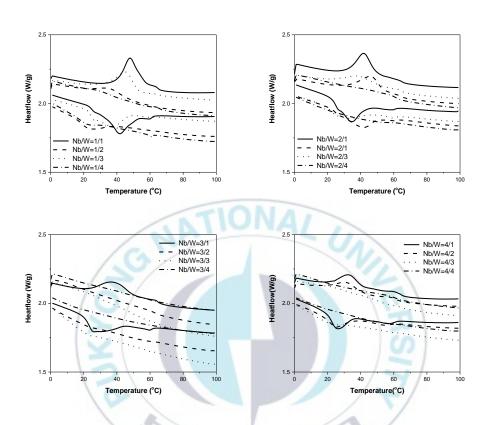


Figure 27. DSC curves of Nb/W-codoped $VO_2(M)$ with various doping levels.

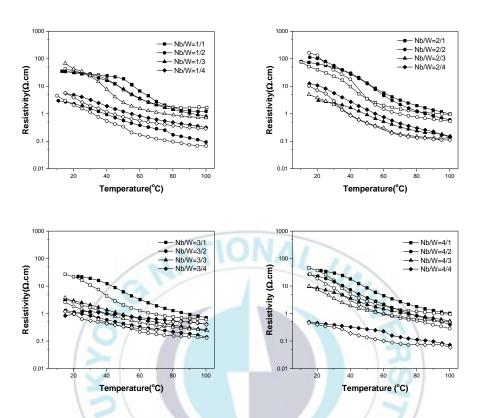


Figure 28. Resistivity-vs-temperature curves of Nb/W-codoped VO₂(M) with various doping levels. (Filled symbol: heating, unfilled symbol: cooling cycle)

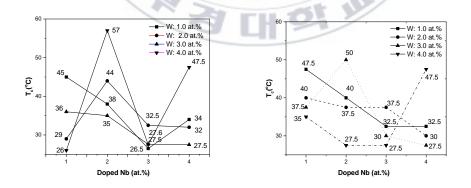


Figure 29. Transition temperatures of Nb/W-codoped $VO_2(M)$ with various doping levels from DSC data(left) and resistivity data(right).

Table 8. The crystalline sizes and B/M ratios of Nb/W-codoped VO₂ with various doping levels.

Doping level (at. %)		B/M ratio	Crystalline size (nm)		
Nb	W		B phase	M phase	
	1	0.08	29.1	51.8	
1	2	0.04	35.1	25.6	
1	3	0.08	34.8	31.9	
	4	0.11	42.0	34.3	
1	1	0.04	33.8	33.7	
2	2	0.11	37.7	35.6	
4	3	0.17	30.8	29.8	
	4	0.15	29.1	28.0	
0/	1	0.06	31.5	37.7	
3	2	0.06	25.3	42.1	
3	3	0.13	30.0	32.7	
3	4	0.05	26.4	34.6	
1	1	0.08	29.1	31.5	
4 3	2	0.11	25.1	29.3	
	3	0.08	26.4	36.0	
	4	0.06	23.7	23.4	

4. Thermochromic characteristics of doped VO₂(M) thin films

VO₂(M) thin film을 제조하기 위하여 합성한 나노 입자들을 ball-milling을 통해 용매에 분산시켜 균일한 coating액을 만들어wet-coating 한 후 용매를 건조시켜 박막을 형성하는 방법을 이용하였다. 우선 coating액 제조시 ball-milling 기간에 따른 film의 특성을 확인하기 위하여 Nb/W=2/1인 Nb/W-codoped VO₂(M)을 사용하여 5 - 10일간 ball-milling하여 film을 제조하였다.

Alpha-step thickness profiler로 측정된 박막의 두께는 약 300nm로 확인되었으며 PET substrate를 포함한 전체 film의 haze는 약 5% 내외로 ball-milling기간이나 박막의 종류에 따라 큰 차이는 없었다. Figure 30은 제작된 W-, Nb-doped, Nb/W-codoped VO₂(M) film들의 80,000배로 확대된 surface morphology를 보여주는FE-SEM image들이다. 세 경우에 큰 차이가 없으며 100 nm정도의 뭉쳐진 입자들로 구성된 다공질의 박막임을 보여준다.

Figure 31은 ball-milling 시간에 따라 제조한 Nb/W-codoped VO₂(M) thin film들의 온도에 따른 380 – 2500nm 영역의 transmittance 변화의 측정 결과를 나타내었으며, 특정 파장에서의 온도에 따른 transmittance를 나타내었다. 5일과 7일간 ball-milling한 film의 전이 온도는 45℃로 분말이나 pellet 시료에서 측정된 값보다 약 5℃가량 증가하였으며, 10일간 ball-milling한 sample의 경우 film의 전이 온도가 46.7℃로 증가하는 것을 확인하였다. 1,000 nm이상의 파장에서

파장별 및 ball-milling 기간에 따른 전이에 따른 transmittance 변화폭 차이는 크지 않았다. 5일간 ball-milling한 film의 경우가 전반적인 transmittance의 변화폭이가장 뚜렷한 것으로 보였다. Table 9에 ball-milling기간에 따른 광학적 전이특성을 정리하였다. 따라서 film 제작을 위한 coating 제조 시에 ball-milling 기간은 5일 정도가 가장 적당한 것으로 판단된다. 장시간의 ball-milling은 haze 감소에도도움이 되지 않을 뿐만 아니라 VO₂(M)가 산화 등에 의해 변화되어 전이 특성을 나쁘게 하는 것으로 생각된다.

Table 9. Thermochromic characteristics of Nb/W-codoped (Nb/W=2/1) $VO_2(M)$ film according to ball-milling period

Ball-milling period		5 days	7 days	10 days
$T_{c}(^{\circ}\mathbb{C})$		45	45	46.7
ΔΤ(%)	at 1500 nm	20.3	18.1	24.4
	at 2000 nm	20.3	29.9	19.9
	at 2500 nm	27.1	22.5	26.7

(ΔT denotes transmittance difference between 20 °C and 90 °C, respectively)

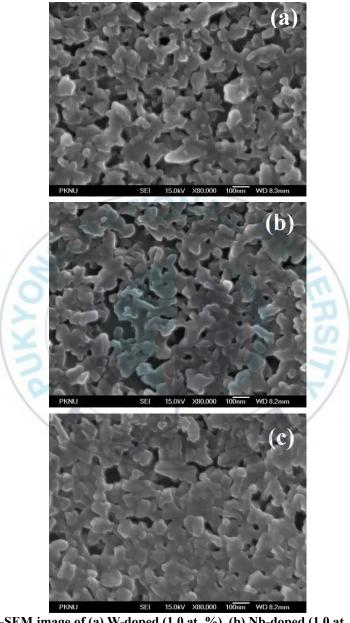


Figure 30. FE-SEM image of (a) W-doped (1.0 at. %), (b) Nb-doped (1.0 at. %) and (c) Nb/W-codoped (Nb/W=2/1) $VO_2(M)$ films on PET substrate. (Magnification: X 80,000)

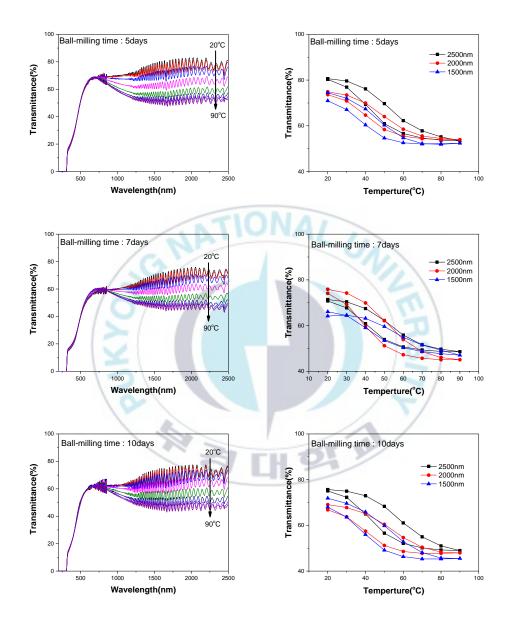
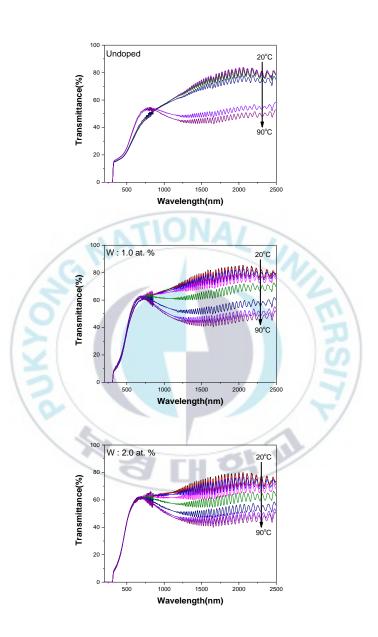
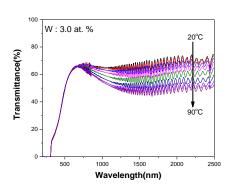


Figure 31. Temperature dependences of transmission spectra (left) and optical transmittance at near infrared wavelengths (right) of Nb/W-codoped $VO_2(M)$ film prepared with different ball-milling times.

비교를 위하여 W-doped VO₂(M) film의 경우 1 - 4 at.% doping 범위에서 각 film들의 온도에 따른 transmittance 변화와 전이 특성을 확인해 보았다. Figure 32에서 이들 각 film들의 온도에 따른 380 - 2500nm 영역의 transmittance spectra의 변화를 나타내었고 Figure 33에 이들 spectra로부터 특정 파장에서의 온도에 따른 transmittance 변화를 나타내었다. W 우선 spectra에서 W의 함량이 증가함에 따라 앞서 분말 시료에서 확인한 바와 같이 전이에 따른 transmittance 변화폭이 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있으며 W가 1 at.% 함량인 경우 doping 되지않은 것에 비해 10 °C 정도 감소하고 2 at.%에서 15 °C 정도 감소한 후 그 이상의 함량에서는 거의 변하지 않는 결과를 보여주고 있다. 이는 분말 시료에서 보여준결과와 같은 경향을 나타나고 있으나 전이 온도는 DSC나 비저항값으로 얻은결과보다 약간 높은 것으로 나타났다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 ball-milling에 의한 영향인 것으로 생각된다. Table 10에 이들 박막들의 transmittance data를 정리하여 나타내었다.





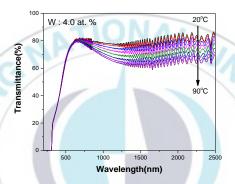
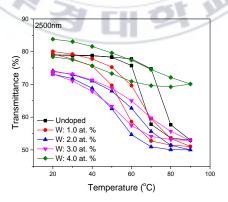


Figure 32. Temperature dependence of transmission spectra of W-doped $VO_2(M)$ film with various doping levels of W.



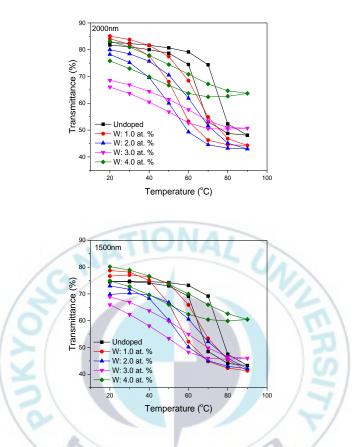


Figure 33. Temperature dependence of optical transmittance of W-doped $VO_2(M)$ films at three different near infrared wavelengths with several doping levels of W.

Table 10. Thermochromic characteristics of W-doped $VO_2(M)$ films with various doping levels.

Doped W (at. %)		0	1	2	3	4
T _c (°C)		70	60	55	55	55
ΔΤ(%)	at 1500 nm	31.2	35.2	27.7	22.9	19.7
	at 2000 nm	34.6	40.8	37.0	17.9	19.4
	at 2500 nm	26.0	29.0	24.1	21.1	13.7

(AT denotes transmittance difference between 20 °C and 90 °C, respectively)

또한 Nb가 doping된 VO₂(M) film의 제작도 시도하였나, 코팅 용액의 분산문제로 인해 1 – 4 at. %의 경우에 대해 모두 film을 제조하지 못하고 1 at.%인 경우에만 얻을 수 있었다. Figure 34에는 W-doped와 Nb/W-codoped VO₂(M) film들의 온도에 따른 spectrum 변화를 비교하여 나타내었다. dopant의 총량이 동일하게 비교하기 위하여 W-doped film은 3 at.%, Nb/W-codoped film은 Nb/W=2/1인 것을 비교하였다. 전이에 따른 N-IR transmittance 변화폭은 cooping한 경우가 조금 더 큰 것을 확인할 수 있으며 전이온도 또한 cooping한 경우가 더 낮은 것으로 확인되었다. 이는 앞서의 분말 시료에서 확인되는 것과 같이 당연한 동일한 결과를 얻었다. 다만 film의 전이 온도와 분말의 전이 온도는 차이가 있어 film이 분말에 비해 항상 약간 더 높게 나타나는 것은 앞서 논의한 바와 같이 ball-milling에 의한 시료의 변화에 기인되는 것으로 이 방법에 의한 박막 제조 시에 고려되어야 할 요인으로 생각된다.

पि द्रा म

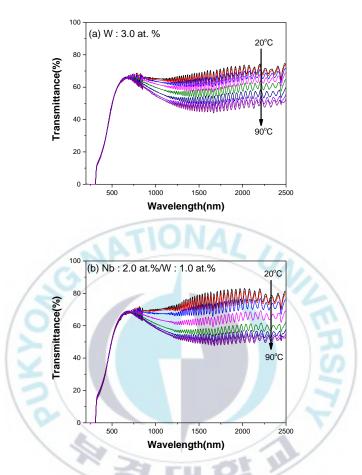


Figure 34. Temperature dependence of transmission spectra of (a) W-doped (3.0 at.%), and (b) Nb/W-codoped (Nb/W=2/1) VO₂(M) films on PET substrate.

Table 11. Thermochromic characteristics of doped VO₂(M) films on PET substrate.

Samples		W-doped (3.0 at.%)	Nb/W-codoped (Nb/W=2/1)	
T _c (°C)		55	45	
	at 1500 nm	22.9	20.3	
ΔT(%)	at 2000 nm	17.9	20.3	
	at 2500 nm	21.1	27.1	

(∆T denotes transmittance difference between 20 °C and 90 °C, respectively)



IV. Conclusion

본 연구에서는 V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O system을 수열반응으로 VO₂(B)를 먼저합성하고 이를 비활성 기체 하에서 열처리를 통해 VO₂(M)으로 변환하는 방법으로 W와 Nb가 doping된 그리고 Nb/W가 codoping된 VO₂(M) 나노 입자들을 합성하여 이들의 상전이 특성들을 비교하고 이들 나노 입자들을 유기용매에 분산하여 습식 coating 방법으로 이들의 박막들을 제작하여 온도에 따른 광학적특성 변화들을 비교 연구하였다.

VO₂(B)를 VO₂(M)으로 열변환시 불순물로 미량의 B phase가 남는 문제가 있는데 이는 VO₂(M)의 전이 특성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 먼저열처리 온도와 시간이 B phase의 잔류량과 입자의 크기에 미치는 영향을 확인하였다. Doping이 되지 않은 경우에는 2 - 6 시간에서는 시간이 미치는 영향은 거의 없었으며 온도에 따라 결정 입자 크기는 체계적으로 증가하여 700℃에서는 500℃에 비해 2배 가까이 증가하였다. 500과 600 ℃에서는 B phase의 잔량에서는 큰 차이가 없었지만 700℃에서는 B phase 잔량이 없이 거의 100% 변환이일어났다. 따라서 입자 크기를 적게 하고 B phase를 최소화하는 열처리 조건은 600℃, 2시간으로 판단되었으며 W-doped VO₂(M)의 경우 전이 특성이 precursor에 따라 영향이 있는 것으로 나타났다. 상업적으로 쉽게 구입 가능한 4 가지 W-precursor를 비교한 결과 같은 방법에서 이전에 주로 사용되던 Na₂WO₄에 비해

ammonium metatungstate, $(NH_4)_6W_{12}O_{39}$ 가 조금 나은 특성을 보이는 것으로 확인되었다.

W-precursor를 metatungstate를 사용하여 1 - 4 at.%까지 feeding하여 합성해전이 특성을 살펴본 결과 이전에 보고된 2 at.% 정도에서 전이온도가 30 ℃이하까지 내려간결과들과 달리 feeding양이 증가하여도 40 ℃이하로는 떨어지지않았다. 그리고 함량이 증가함에 따라 전이가 선명하지 않은 특성을 보였으며합성된 입자의 크기는 더 작아지고 4 at.%에서는 B phase의 잔량이 상당량존재하였다. 이러한 이전 결과와의 차이는 V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O system의수열반응에서 W-dopant의 영향이 매우 민감하게 작용하여 미세한 반응 조건의차이가 전이 특성에 상당히 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Niobium oxalate를 precursor로 사용하여 Nb를 doping한 경우 합성된 결정 입자는 W와 같이 doping level이 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하였으나 W-doping의 경우보다 평균 10 nm 정도 더 크며 높은 doping 양에서의 B-phase 잔량도 적었다. 상전이 특성의 경우 W-doping의 경우와 달리 1 − 4 at.%에서 전이가 훨씬 선명하게 일어났으며 전이 온도가 체계적으로 감소하여 4 at.%에서 21 ℃까지 내려가 거의 1 at.%당 12 ℃ 가량 감소하였다. 그러나 DSC에서 볼 수 있는 바와같이 전이가 단일 단계로 일어나지 않고 주로 두 단계에 걸쳐 일어나는 것으로 확인되었다. 이는 doping 된 Nb의 분포가 균일하지 않거나 나노 입자의 경우표면적이 넓어 표면과 내부의 전이가 다르게 나타나는 결과일 수 있다. 이 방법에

의한 Nb-doping은 W-doping에 비해 훨씬 재현성도 좋고 전이 특성에 미치는 영향도 일관성이 있고 전이 온도도 효과적으로 내려가는 결과를 주었다.

W와 Nb를 codoping하여 두 dopant에 의한 synergistic 효과를 기대하여 Nb/Wcodoped VO₂(M)을 또한 합성하였다. Nb와 W를 각각 1.0 - 4.0 at. % 범위로 조절하여 총 16 종류의 시료를 비교하였다. M-phase 결정입자의 크기는 dopant의 총량이 증가할수록 감소하였고 single doping된 경우와 마찬가지로 W가 Nb보다 결정 크기의 감소에 미치는 영향이 더 컸다. 특히 전이 특성에 있어서 Nb의 함량이 낮은 1 - 2 at.%에서는 W의 feeding 양이 증가함에 따라 전이 온도 감소가 대체로 체계적으로 내려갔으나 Nb의 함량이 높아지면 전이 온도 감소에 W의 영향이 거의 나타나지 않았다. 그러나 어느 경우이던 총 feeding 양이 5 at.%가 넘어가면 전이가 실제적으로 거의 일어나지 않았다. 비저항의 경우 상온에서 Nb가 doping된 경우에 W에 비해 높은 값을 나타내는데 이는 Nb의 전하가 W에 비해 낮아 반도체의 doping에 의한 전도도 증가가 W에서 훨씬 크게 나타나기 때문으로 생각된다. 따라서 고온에서 전이에 의한 전도도 변화 폭은 Nb의 경우가 W에 비해 더 큰 결과를 보여준다. VO₂(M)의 스마트 윈도우 등의 실용적 응용을 위한 고온에서의 근적외선 차단 효율을 높이기 위해서는 전이 온도가 상온에 가까운 조건과 함께 전도도 변화 폭이 또한 중요하다. 따라서 전이 온도를 낮게 유지하며 전이에 의한 전도도 변화폭을 최대화하는데 Nb와 W를 적절한 비율로 codoping하는 것이 기여할 것으로 생각된다.

W-doped, Nb-doped, Nb/W-codoped VO₂(M)를 용매에 균일 분산하여 wet-coating법으로 thin film을 제작하여 전이에 따른 광학적 특성 변화를 비교하였다. 제작된 박막은 시료의 종류에 상관없이 대체로 haze가 낮은 다공질의 투명한 박막을 두께 150 - 400 nm로 형성이 가능하였다. 다른 고분자 binder가 없이 형성되어 기계적 강도는 떨어지나 물리적 안정성은 대체로 좋았다. W만 doping한 박막시료의 경우 근적외선 영역의 transmittance 변화는 전이에 따라 1.0 at.%에서 30 - 40 %이나 4.0 at.%에서 15 - 20 % 정도로 감소하였고 전이온도는 55 ℃이하로 내려가지 않았다. Nb만 doping한 경우는 coating액 제조에 어려움이 있어 Nb가 1 at.%의 경우만 제작하여 측정하였으나 분말시료와는 달리전이온도도 높고 W에 비해 transmittance 변화가 매우 적게 나타났다. Nb/W가 codoping된 경우에는 Nb/W=2/1 시료에서 전이온도는 45℃, transmittance 변화는 20 - 30 %로 W만 doping된 경우 보다 N-IR switching 효과는 약간 떨어지나전이온도는 더 낮은 결과를 주어 Nb/W-codoping할 경우 W나 Nb를 단일 doping하는 것보다 더 좋은 결과를 줄 가능성이 있는 것으로 기대된다.

V. References

- 1. G.H. Liu, X.Y. Deng and R. Wen, J. Mater. Sci, 2010, 45, 3270-3275.
- 2. U. Schwingenschlogl and V. Eyert, Ann. Phys. (Leipzig), 2004, 13, 475-510.
- 3. C.H.Griffiths, H.K.Eastwood, J.Appl. Phys. 1974, 45, 2201-2206.
- 4. K. Koji, J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, 1613-1621,
- 5. (a) F. Theobald, R. Cabala and J. Bernard, J. Solid state Chem, 1976, 17, 431-438,
- (b) K.Zhang, S. Bao, X. Liu, J. Shi, Z. Su and H. Li, *Materials Research Bulletin*, **2006**, 41, 1985-1989.
- 6. J. Li, C. Liu and L. Mao, J. Solid State Chem, 2009, 182, 2835-2839.
- 7. J.-C. Vamalette, J.-R. Gavarri, *Materials Science Engineering*, 1998, *B54*, 168-173.
- 8. Y. Oka, J. Solid State Chem, 1990, 86, 116-124.
- L.Liu, F. Cao, T.Yao, Y. Xu, M. Zhou, B. Qu, B. Pan, C. Wu, S. Wei and Y. Xie, New J. Chem, 2012, 36, 619-625.
- 10. A.S. Barker, Jr. H.J. Guggenheim, Phys. Rev.Lett. 1966, 17, 1286-1289.
- 11. Z. Huang, S. Chen, C. Lv, Y. Huang, and J. Lai, Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 191905.
- 12. C. E. Lee, R. A. Atkins, W. N. Gibler, and H. F. Taylor, Appl. Opt. 1989, 28, 4511-4512.
- 13. I. Balberg and S. Trokman, J. Appl. Phys. 1975, 46, 2111.
- 14. S. Lee, I.N. Ivanov, J. Keum and H. Lee, S, Scf. Rep. **2016**, *6*, 19621.
- 15. L. Whittaker, J. M. Velazquez and S. Banerjee, Cryst Eng Comm, 2011, 13, 5328-5336.
- 16. F. J. Morin, Phys. Rev. Lett. 1959, 3, 34-36.

- 17.M. Liu, H.Y. Hwang, H. Tao, A. C. Strikwerda, K. Fan, G. R. Keiser, A.J. Sternbach, K.G.West, S. Kittiwatanakul, J. Lu, S.A. Wolf, F.G. Omenetto, X. Zhang, K.A. Nelson and R.D. Averitt, *Nature*, **2012**, *487*, 345-348.
- 18. J.B Goodenough, J. Solid state Chem, 1971, 3, 490-500.
- (a)A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H. H. H. Chong, J.C.Kieffer, and R.W. Schoenlein, *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*, 161102(R).
 - (b) P. Lederer, H. Launois, J.P. Pouget, A. Casalot and G. Villeneuve, *J. Phys. Chem. Solids*, **1972**, *33*, 1969-1978.
 - (c) W.Hong, S.Cha, J.Sohn and J.Kim, J. Nanomater, 2015, Vol.2015, 15.
- 20. (a) Y. Li, Y. Liu, J. Liu and L.Ren, J. Mater. Sci : Mater Electron, 2016, 27, 4981.
 - (b) C. Piccirillo, R. Binions, I.P. Parkin, Eur. J. Inorg. Chem, 2007, 4050-4055.
 - (c) B. Fisher, J. Phys. Chem. Solids, 1982, 43, 205-211.
- 21. P. Jin, S. Tanemura, Thin Solid Films, 1996, 281-282, 239-242.
- 22. T.J. Hanlon, J.A. Coath and M.A. Richardson, Thin Solid Films, 2003, 436, 269-272.
- 23. F. Beteille and J. Livage, JSST, 1998, 13, 915-921.
- 24. (a) R. Binions, C.Piccirillo, I.P.Parkin, Sulf. Coat. Technol, 2007, 201, 9369-9372.
 - (b) A. Romanyuk, R.Steiner, L.Marot and P.Oelhafen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2007, 91, 1831-1835.
- 25. C. Cao, Y.Gao and H.Luo, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 18810-18814.
- 26. J. Li, C.Liu and L.Mao. J. Solid State Chem, 2009, 182, 2835-2839.
- 27. W.Chen, J.Peng, L.Mai, H.Yu and Y.Qi, Solid State Commun. 2004, 132, 513-516.
- 28. C.Batista, R.Ribeiro and V.Teixeira, Nanoscale Research Letters, 2011, 6:301.

- 29. J. Zhou, Y. Gao, X.Liu, Z.Chen, L.Dai, C.Cao, H.Luo, M.Kanahira, C.Sun and L.Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7505.
- 30. W. Burkhardt, T.Christmann, S.Franke, W.Kriegseis, D.Meister, B.K.Meyer, W.Niessner, D.Schalch and A.Scharmann, *Thin Solid Films*, **2002**, *402*, 226-231.
- 31. Y. Jiazhen, Z.Yue, H. Wanxia and T. Mingjin, *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 8554-8558.
- 32. N. Wang, S.Liu, X.T.Zeng, S.Magdassi and Y. Long, J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 6771.
- 33. H.Park, J.Kim, Y.Jung and Y. Kim, J.Korean Chem, Soc, 2017, 61, 57-64.
- 34. J.B.MacChesney, H.J. Guggenheim, J. Electrochem. Soc, 1968, 115, 52-55.
- 35. Y. Ikuta, J. Mater Sci, 1993, 28, 5073-5078.
- 36. (a) D. H. Hensler, J. Appl. Phys., 1968, 39, 2354.
 - (b) E.N. Fuls, D. H. Hensler and A. R. Ross, Applied Physics Letters, 1967, 10, 199.
- 37. J. Duchene, M. Terraillon and M. Pailly, Thin Solid Films, 1972, 12, 231-234.
- 38. X.Chen, X.Wang, Z.Wang, J.Wan, J.Liu and Y.Qian, *Nanotechnology*, **2004**, *15*, 1685-1687.
- 39. L. Zhang, F.Xia, Z.Song, N.Webster, J.Song, H.Luo and Y.Gao, *Inorg. Chem. Front*, **2016**, 3, 117-124.
- 40. J.Son, J.Wei, D.Cobden, G.Cao and Y.Xia, Chem. Mater. 2010, 22, 3043-3050.
- 41. H. Yin, J. Ni, W. Jiang, Z. Zhang and K. Yu, Physica E, 2011, 43, 1720-1725.
- 42. H. Park, "Hydrothermal synthesis of doped VO₂(M) and its application to thermochromic this film", M.S thesis, Pukyong National University, **2015**.

감사의 글

길게만 느껴지던 석사 생활이 끝이났습니다. 대학원 생활을 하며 여러 어려움도 있었지만 무사히 마치게 되어 안도하게 됩니다. 우선 학부 시절부터 석사 졸업까지 저를 지도해주신 김영일 교수님께 감사드립니다. 항상 부족한 점만 보여드려 죄송하지만 교수님의 말씀 덕분에 더 나은 방향으로 나아갈 수 있게 바뀐 것 같아 감사드립니다. 그리고 바쁘신 와중에 논문 심사를 해주시고 조언을 해주신 김돈 교수님과 김현성 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 또한 학부때부터 좋은 말씀과 수업을 해주신 화학과 교수님들께도 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 처음 실험실에 들어와서부터 졸업을 하는 지금까지 많은 도움과 격려를 해주신 정영희 선배, 많은 조언과 도움을 주신 곽준영 선배, 이명순 박사님, 김현우 선배 그리고 권도훈 선배에게도 감사의 말씀을 전합니다. 함께 대학원 생활을 같이한 강유진, 최아롬, 오성훈 등 대학원생들에게도 감사의 말을 전합니다.

마지막으로 항상 묵묵히 응원해주시고 지원해주신 부모님과 동생에게도 감사의 말을 전합니다.