creative commons
COMMONS DEED

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 이용허락조건을 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

dCollection

공학석사 학위논문

# 텅스텐 도핑이 소다라임유리위에 증착된 $ZnO/VO_2/ZnO$ 다층 박막의 열변색 특성에 미치는 영향

# Effect of tungsten(W) doping on thermochromic properties of $ZnO/VO_2/ZnO$ multi-layer deposited on soda lime glass

2023년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

박재영

# 텅스텐 도핑이 소다라임유리위에 증착된 $ZnO/VO_2/ZnO$ 다층 박막의 열변색 특성에 미치는 영향

지도 교수 박 찬

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2023 년 2 월

서울대학교 대학원
재료공학부
박재영

박재영의 석사 학위논문을 인준함
2023 년 2 월

위 원 장 유 상 임 (인)

부위원장 박 찬 (인)

위 원 장 혜 진 (인)

# 초 록

열변색 특성을 가진 $VO_2$를 기반으로 하는 스마트윈도우는, $VO_2$의 상전이 온도($T_c$)인 68℃ 이상과 이하의 온도에서 태양광 투과율이 변화하여, 건물에서 냉/난방에 사용되는 에너지를 절약할 수 있는 점에서 주목받고 있다. $VO_2$ 기반 열변색 유리는 저(30℃)/고(90℃)온에서 높은 가시 광선 투과율을 가지지만, 적외선 영역에서는 투과율 차이를 나타내는 특성을 갖는다. 따라서 열을 수반하는 적외선을 온도에 따라 선택적으로 투과시켜, 여름철과 겨울철에 건물에서 냉/난방에 소비되는 에너지를 효과적으로 절약할 수 있다. $VO_2$ 기반 열변색 유리가 우수한 에너지 절약 효과를 가지는 건물 창호로 사용되기 위해서는 건축 유리에 요구되는 가시 광선 투과율, 높은 적외선 투과율 차이, $VO_2$ 상전이 온도($T_c$) 제어 등의 문제들을 해결해야 한다. 가시 광선 투과율과 적외선 투과율 차이를 증가시키기 위해 sputtering법으로 $VO_2$ 박막을 증착할 때, ZnO 박막을 완충층와 무반사층으로 사용한 $VO_2$ 기반 다층 박막의 열변색 특성 결과가 보고된 바 있다. 하지만 여전히 $VO_2$의 상전이 온도($T_c$)가 상온에 비해 높기 때문에 에너지 절약 효과에 한계가 있다는 문제점이 있다. Doping, 미세구조 제어, 내부 stress 제어 등을 이용한 $VO_2$ 박막의 $T_c$ 제어가 보고된 바 있으며, 이 중 텅스텐(W) doping이 $T_c$ 제어에 가장 효율적이라고 알려져 있다. 텅스텐 이온($W^{6+}$)은 바나듐 이온($V^{4+}$)과의 이온 크기 차이와 원자가 전자수 차이로 인해, doping 시 $VO_2$의 local lattice distortion와 energy band structure의 변화를 가져오며, 이에 따라 $VO_2$의 $T_c$가 변한다고 알려져 있다.

본 연구에서는 co-sputtering법을 이용하여 soda lime glass위에 $ZnO/V_xW_{1-x}O_2/ZnO$(x=0, 0.005, 0.012, 0.015) 다층 박막을 제조하여 텅스텐 doping이 $VO_2$ 기반 다층 박막의 열변색 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 측정된 ZnO와 $VO_2$박막의 굴절률을 이용하여, simulation을 통해 우수한 열변색 특성을 가지는 다층 박막 구조를 설계하였으며, 설계

된 구조를 가지는 ZnO/$VO_2$/ZnO 다층 박막의 열변색 특성에 텅스텐 doping이 미치는 영향을 조사하였다.

XPS 분석을 이용하여 doping된 텅스텐 원소 정량 분석을 수행하였으며, 4 point probe법으로 온도 변화에 따른 전기저항 변화를 측정하여 $T_c$ 변화를 조사하였다. 또한 spectrophotometer를 이용하여 텅스텐 doping이 가시광선-적외선 영역의 투과율 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

텅스텐 doping 농도가 0at%, 0.5at%, 1.2at%, 1.5at% 일 때, $VO_2$ 박막의 상전이 온도가 46℃, 42℃, 33℃, 30℃로 감소되었고 태양에너지 제어 능력인 $\triangle T_{sol}$도 13.7%, 9.5%, 8.4%, 3.8%로 감소 되었다. 반면 사람 눈으로 봤을 때 투명한 정도인 $T_{lum}$는 큰 변화를 보이지 않았다.

**주요어 :** Thermochromic smart window, Vanadium dioxide, Tungsten doping, Transition temperature, RF magnetron sputtering, thermochromic properties.

**학 번 :** 2021-28589

# 목 차


제 1 장 서 론 ..... 1
제 1 절 연구의 배경 ..... 1
제 2 절 연구의 내용 ..... 7

제 2 장 이론적 배경 ..... 8
제 1 절 Thermochromic smart window ..... 8
제 2 절 Vanadium dioxide ($VO_2$) ..... 10
제 3 절 Thermochromic properties & challenges of $VO_2$ based smart window ..... 16
3-1. Luminous transmittance ($T_{lum}$), Solar modulation. ability ($\triangle T_{sol}$). ..... 16
3-2. $VO_2$ transition temperature ($T_c$) ..... 20
제 4 절 완충층(Buffer layer)와 무반사층(Anti-reflective layer)의 필요성 ..... 23
제 5 절 상전이 온도 제어의 필요성 ..... 27
5-1. 잔류 응력(residual stress) 영향 ..... 27
5-2. 원소 doping 영향 ..... 32
제 6 절 Opitcal simulation ..... 37
6-1. Transfer matrix method(TMM) ..... 37
제 7 절 RF magnetron sputtering ..... 40

제 3 장 실험 방법 ..... 42
제 1 절 $VO_2$ 기반 다층 박막 증착 조건 및 W doped $VO_2$ 박막 조착 조건 ..... 42
제 2 절 샘플 측정 ..... 45

제 4 장 실험 결과 및 토의 ..... 46
제 1 절 Optical simulation 결과 ..... 46
제 2 절 텅스텐(W) 정량 분석 ..... 51
제 3 절 텅스텐(W) doping이 ZnO/$VO_2$/ZnO 결정 구조에 미치는 영향 ..... 54
제 4 절 텅스텐(W) doping이 상전이 온도($T_c$)에 미치는 영향 .. 57
제 5 절 텅스텐(W) doping이 열변색 특성($T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$)에 미치는영향 ..... 63

제 5 장 결 론 ..... 66

참고문헌 ..... 68

Abstract ..... 73

# 표 목차

**[표 1]** 대표적인 스마트 윈도우 종류(전기변색, 광변색, 열변색)
**[표 2]** $Ti_2O_3$, $VO_2$, NiS, $V_2O_3$ 열변색 특성
**[표 2]** PVD법으로 증착한 $VO_2$ 기반 다층 박막 선행 연구
[**표 3**] 다양한 재료를 완충층, 무반사층으로 사용했을때, 열변색 특성 개선 관련 선행 연구
**[표 4]** 다양한 재료의 굴절률
**[표 5]** 도핑 없이 상전이 온도($T_c$)가 60℃ 이하인 기존 문헌 결과 정리
**[표 6]** Pristine $VO_2$, W doped $VO_2$(1.0at%)의 V-V bonding length
**[표 7]** 계산된 Pristine $VO_2$, W doped $VO_2$(1.0at%) 상변화에 필요한 에너지
**[표 8]** 1mm slide glass(Duran), 일반 건물 창호 조성비 비교
**[표 9]** ZnO/W-$VO_2$/ZnO 다층 박막 증착 조건
**[표 10]** 다층 박막 두께에 따른 $T_{lum}$와 $\triangle T_{sol}$의 simulation값과 experiment값 비교
**[표 11]** W doping 농도에 따른 $VO_2$의 $V^{3+}$, $V^{4+}$, $V^{5+}$ 산화수 변화
**[표 12]** W doping 농도에 따른 $2\theta$과 intensity(적분 강도), FWHM, Crystallite size 비교
**[표 13]** W doping 농도에 따른 상전이 온도($T_c$) 및 △A, △S, △H
**[표 14]** W doping 농도에 따른 $T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$, $T_c$

# 그림 목차

**[그림 1]** 2011년 미국 건물에서 소비하는 냉/난방 에너지
**[그림 2]** 건물 창호에서 발생되는 열 출입 비율
**[그림 3]** Glass curtain wall 방식의 건물(apple park)
**[그림 4]** 전기변색, 광변색, 열변색 파장에 따른 투과율 spectrum
**[그림 5]** 열변색 특성을 가지는 유기재료(POSS) film의 열변색 특성
**[그림 6]** 열변색 특성을 가지는 무기재료($VO_2$) film의 열변색 특성
**[그림 7]** 열변색 특성을 가지는 재료들의 온도 변화에 따른 전기전도도 변화
**[그림 8]** $VO_2$의 동질이상($VO_2$(M), $VO_2$(R), $VO_2$(A), $VO_2$(B), $VO_2$(D), $VO_2$(P))
**[그림 9]** (a) $VO_2$(M)과 (b) $VO_2$(R)의 결정 구조
**[그림 10]** (a) $VO_2$(M)과 (b) $VO_2$(R) energy band structure
**[그림 11]** plasma oscillation에 의한 전자기파 차폐
**[그림 12]** Luminous efficiency function for photopic vision (The response of a typical human eye to light)

[그림 13] Standard solar radiation spectrum for an air mass 1.5
[그림 14] 이상적인 열변색 스마트윈도우의 열변색 특성
[그림 15] $VO_2$ 온도 변화에 따른 저항 변화 그래프 및 $T_c$ 계산법
[그림 16] XRD pattern of $VO_2$ thin film with/ without buffer layer
[그림 17] 에피 성장한 $VO_2$ 박막의 상전이 온도($T_c$)
[그림 18] 기판과 $VO_2$ lattice match로 인한 stress 영향
[그림 19] $TiO_2$(001)/$VO_2$의 $VO_2$ 박막 두께에 따른 $T_c$ 변화
[그림 20] $VO_2$ 박막 두께가 $VO_2$ 박막 strain에 미치는 영향
[그림 21] 좌) $VO_2$(M) 우) $VO_2$(R) energy band structure
[그림 22] V $d_{//}$ orbital의 electron을 공유하며 공유 결합하는 좌)$VO_2$(M), 우)$VO_2$(R)의 결정 구조
[그림 23] [010], [100] 방향에서의 $VO_2$(M), $VO_2$(R) 결정 구조[
[그림 24] 다층 박막 구조에서의 전자기파 거동
[그림 25] 스퍼터링 원리 모식도
[그림 26] SLG/ZnO/$VO_2$ XRD spectra 비교
[그림 27] Co-sputtering법으로 W doped $VO_2$ film 증착 방법
[그림 28] $T_{lum}$>60%[20], $\triangle T_{sol}$>10%[21]을 만족하는 $VO_2$ 기반 다층 박막 선행 연구
[그림 29] $VO_2$ 박막 두께가 55nm 일 때, buffer, AR layer 두께에 따른 저(30℃)/고온(90℃)에서의 $T_{lum}$
[그림 30] $VO_2$ 박막 두께가 55nm 일 때, buffer, AR layer 두께에 따른 $\triangle T_{sol}$
[그림 31] 설계된 다층 박막에 맞게 제작한 ZnO/$VO_2$/ZnO 구조
[그림 32] XPS spectrum at 31~47eV, 511~521eV
[그림 33] W doping 농도에 따른 SLG/ZnO/$VO_2$ 다층 박막의 XRD pattern
[그림 34] W doping 농도에 따른 SLG/ZnO/$V_XW_{1-X}O_2$(x=0, 0.005, 0.012, 0.015) XRD peak position 변화
[그림 35] W doping 농도에 따른 Temperature-Resistivity hysteresis loop 변화
[그림 36] [그림 35]에 나타낸 Temperature-Resistivity hysteresis loop의 미분값과 gaussian fitting한 그래프
[그림 37] 보고된 W doped $VO_2$ 박막의 Temperature-Resistivity hysteresis loop
[그림 38] 보고된 W doped $VO_2$ 박막 문헌들과 본 연구의 W doping 농도와 $T_c$ 관계
[그림 39] W doping 농도에 따른 ZnO/$VO_2$/ZnO 다층 박막의 가시광선-적외선 투과율
[그림 40] 보고된 문헌의 가시 광선-적외선 투과율

# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구의 배경

2011년 미국 에너지부(Department of Energy)는 미국에서 소비한 에너지의 총량 중 약 41%가 건물에서 소비되었고, 그 중 약 47%(난방(37%), 냉방(10%))가 건물 내부 냉/난방에 사용되었다고 보고하였다.[1] 즉, 2011년 미국에서 소비되는 전체 에너지 중 건물 내부 냉/난방에 소비되는 에너지는 약 20%이다. 건물에는 window, ceiling, wall, floor 등 여러 요소에서 열의 출입이 일어난다. 그 중 창호(window)에 의해 여름철, 겨울철 각각 35%, 20%의 열 출입이 발생한다.[2] 여름철, 외부의 열이 창호를 통해 건물 내부로 전달되어 냉방에 소비되는 에너지가 증가 되며, 겨울철에는 내부의 열이 창호를 통해 외부로 방출되어 건물 내부 난방에 소비되는 에너지가 증가되는 문제가 있다. 이러한 일반적인 건물 창호는 에너지를 낭비하는 비효율적인 창호라 볼 수 있다.

현대에는 [그림 3]와 같이 건물의 뼈대를 세우고 유리를 두르는 방식의 glass curtain wall 건물이 많아지고 있다. Glass curtain wall 방식은 건물을 빠르게 지을 수 있고 유리의 투명성, 빛 반사 등으로 미관상 선호 된다. 하지만 건물 창호 면적이 넓어짐에 따라 건물 내부로의 열 출입 양이 많아져 건물에서 소비되는 냉/난방 비용이 증가 된다. 이와 같은 문제에 때문에 2019년 New York city는 glass curtain wall 형식을 금지했다.[3] 따라서 건물 창호에 의해 추가로 발생되는 에너지 소모를 줄이기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

이를 해결하기 위한 방안 중 유리위에 기능성 코팅을 하여 건물 내부로 들어오는 태양광을 조절할 수 있다. 기능성 코팅으로는 저방사(low-e) 코팅 유리, 스마트 윈도우가 있다. 저방사 코팅 유리는 주로 은(Ag) 코팅을 통해 여름철 태양광 중 열을 수반하는 적외선을 반사시키고, 겨울철에는 건물 내부의 방사열이 외부로 유출되는 것을 막아준다.

하지만 저방사 코팅 유리는 적외선을 항상 차단하는 기능을 가져 겨울철 건물 내부로 들어오는 태양광의 일부인 적외선이 차단되어 높은 난방 에너지 절약 효과를 기대하기 어렵다. 저방사 코팅 유리와는 다르게 스마트 윈도우는 전기, 온도, 빛 등의 외부 환경 변화에 따라 태양광 투과율을 능동적/수동적으로 조절 가능한 유리로, 냉/난방에 소비되는 에너지를 더 많이 절감할 수 있다.

스마트 윈도우는 대표적으로 전기변색(Electrochromic), 광변색(Photochromic), 열변색(Thermochromic) 유리가 있다. 전기변색 유리는 외부에서 공급되는 전류에 의해 가시광선 투과율이 변하는 특징이 있다.[4] 광변색 유리는 자외선이 조사됨에 따라 주로 자외선-가시광선 영역의 투과율이 변하게 된다.[5] 전기변색, 광변색은 외부 환경에 의해 적외선 보다는 가시광선 영역에서의 투과율이 변하기 때문에 에너지 절약 효과가 크지 않다. 반면 열변색 유리는 외부에너지 공급 없이 온도 변화에 따라 태양광 투과율을 제어 할 수 있다.[6] 특히 무기 재료($VO_2$)를 기반으로 하는 열변색 유리는 $VO_2$의 상전이 온도($T_c$) ~68℃를 기준으로 68℃ 이하, 이상의 온도에서 모두 높은 가시광선 투과율 특성을 보이지만 68℃ 이하 온도에서 적외선을 많이 투과시키고 68℃ 이상 온도에서는 적외선을 반사시키기 때문에 건물 내부 냉/난방에 사용하는 에너지를 절감시키기에 적합하다.

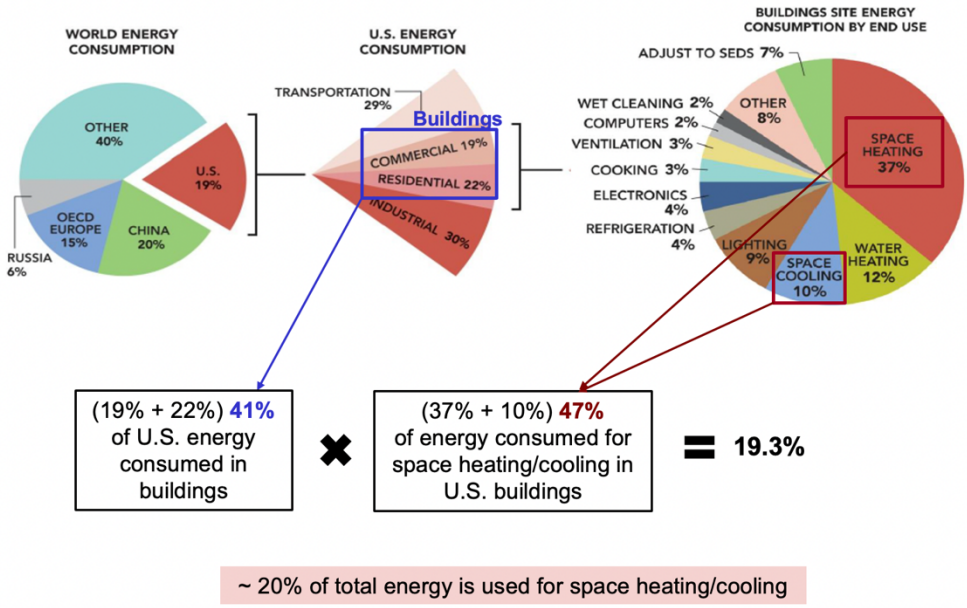
하지만 $VO_2$ 열변색 코팅 유리가 우수한 에너지 절약 효과를 가지는 건물 창호로 사용되기 위해서는 다음과 같은 해결해야 할 문제들이 있다.

1) 건물 창호가 요구하는 높은 가시광선 투과율
2) 높은 에너지 절약 효과를 위해 높은 저/고온 적외선 투과율 차이
3) $VO_2$ 상전이 온도($T_c$)를 상온 근처에서 제어함으로써 에너지 절약 효과 증가

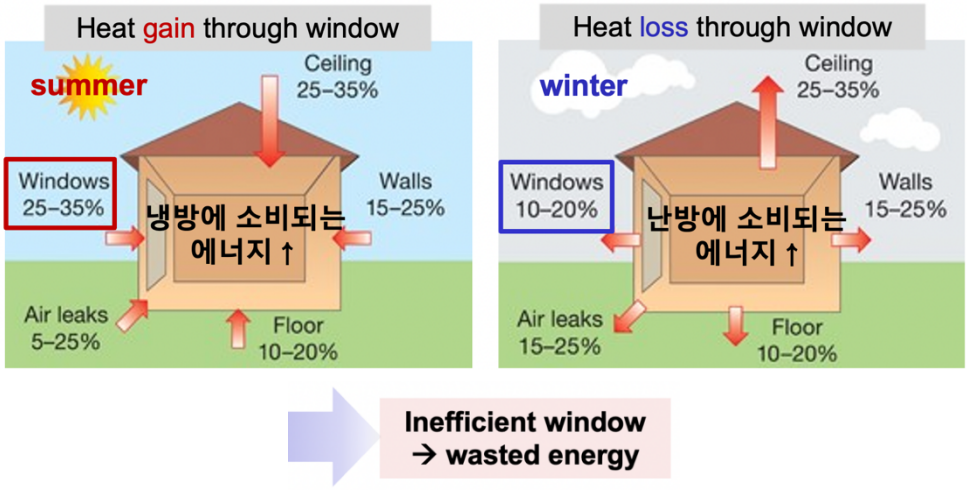
1), 2) 개선하기 위한 해결 방안 중 유리 기판과 $VO_2$ film 사이에 완충층(buffer layer), 맨 위 layer에 무반사층(anti-reflection layer)을 사용하는 연구가 활발히 진행되었다. 또한 3)을 개선하기 위해 $VO_2$ grain size 제어, $VO_2$ film 내부 stress 제어, 원소 doping 등의 방법을

사용하는 연구가 진행되고 있다. 이 중, 원소 doping은 grain size 제어, stress 제어 보다 상전이 온도($T_c$) 제어에 용이하다고 알려져 있어 다양한 재료를 doping하여 상전이 온도($T_c$) 제어 연구가 보고 되었다.

하지만 1), 2), 3) 문제를 동시에 개선하려는 연구는 아직 많이 보고되지 않았다. 따라서 완충층, 무반사층, 원소 도핑을 통해 1), 2), 3)을 개선할 필요가 있다.




[그림 1] 2011년 미국 건물에서 소비하는 냉/난방 에너지[1]

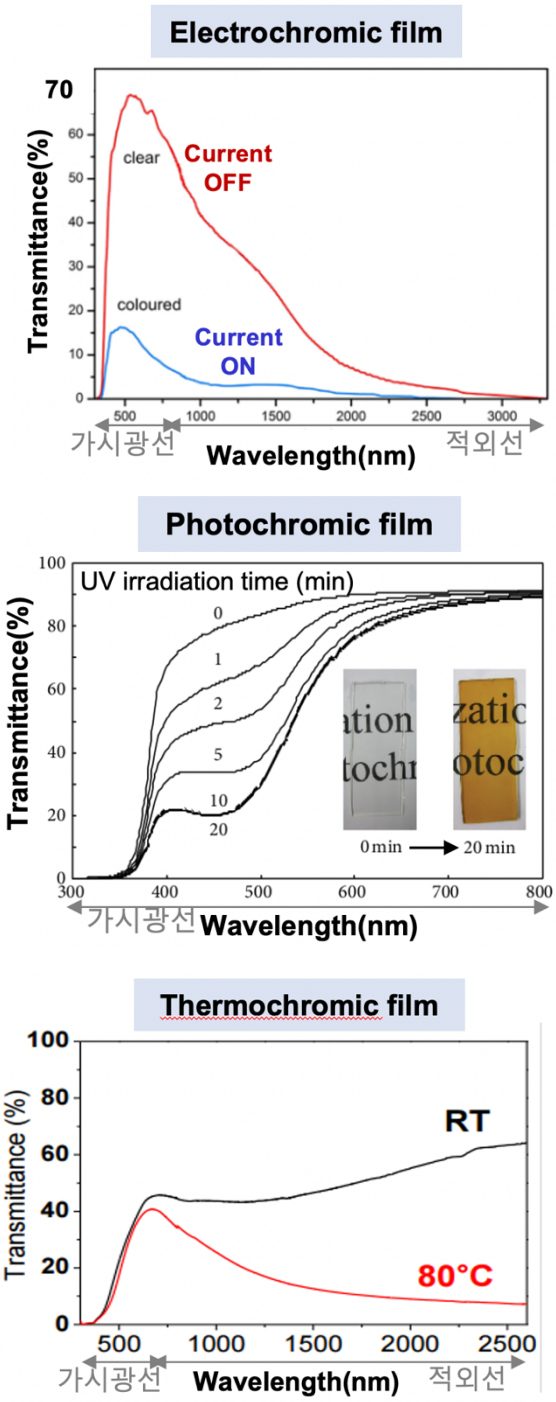



[그림 2] 건물 창호에서 발생되는 열 출입 비율[2]

[그림 3] Glass curtain wall 방식의 건물(apple park)[7]

| | Electrochromic window | Photochromic window | Thermochromic window |
|---|---|---|---|
| **Activation** | Voltage/current (active) | Light (passive) | Heat (passive) |
| **VIS transparency** | Changes manually | Changes automatically | Always transparent |
| **Weak points** | -Needs electrical source<br>-Blocks VIS during thermal insulation<br>-Expensive | -Low transmittance change @NIR → Not efficient during winter | -High NIR transmittance @ high temp (compared to electrochromic window) |

[표 1] 대표적인 스마트 윈도우 종류(전기변색, 광변색, 열변색)




[그림 4] 전기변색[4], 광변색[5], 열변색[6] film의 파장에 따른 투과율 spectrum

## 제 2 절 연구의 내용

$VO_2$는 약 68℃ 기준으로 상전이가 일어나면서 구조적, 전기적, 광학적 특성이 변하는 성질이 있다. 특히, 68℃ 이하, 이상의 온도에서 가시광선 투과율 차이 없이 비슷한 투과율 수치를 보이며, 열을 수반하는 적외선 영역에서의 투과율 차이는 크게 발생하기 때문에 에너지 절약 효과를 보인다.

$VO_2$ 코팅의 높은 가시광선 투과율, 저/고온에서 높은 적외선 투과율 차이인 열변색 특성을 개선하기 위해 ZnO을 완충층(buffer layer)와 무반사층(anti-reflection layer)을 사용한 연구 결과가 보고 된 바 있다.[8]

완충층과 무반사층을 사용하여 가시광선 투과율, 저/고온 적외선 투과율 차이에서 pristine $VO_2$ 박막보다 개선된 점을 보였지만 $VO_2$ 상전이 온도($T_c$)가 상온보다 높아 에너지 절약 효과에 한계가 있었다.

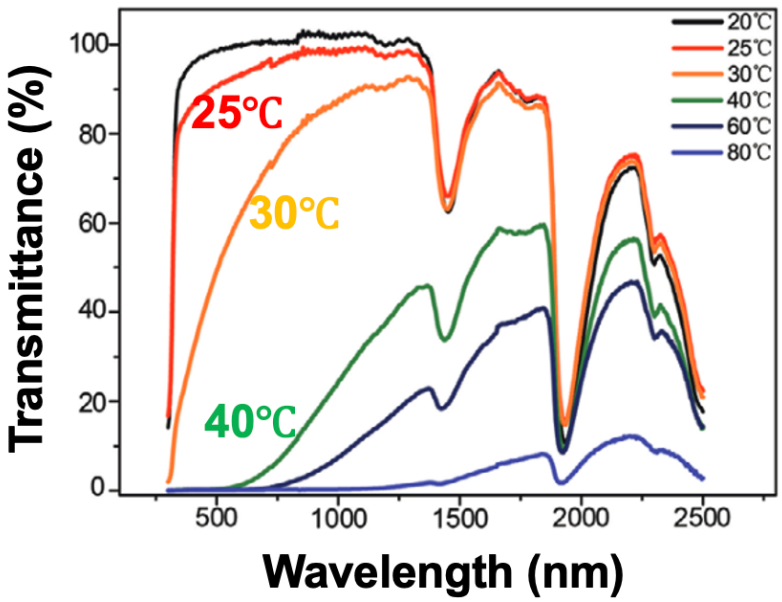
따라서 본 연구에서는 기존에 보고된 우수한 열변색 특성을 가지는 ZnO/$VO_2$/ZnO 다층 박막 구조에 $T_c$ 제어에 용이하다고 알려진 텅스텐(W)을 co-sputtering법으로 $VO_2$ 박막에 doping하여 텅스텐 도핑이 열변색 특성, 상전이 온도에 미치는 영향을 조사한다.

# 제 2 장 이론적 배경

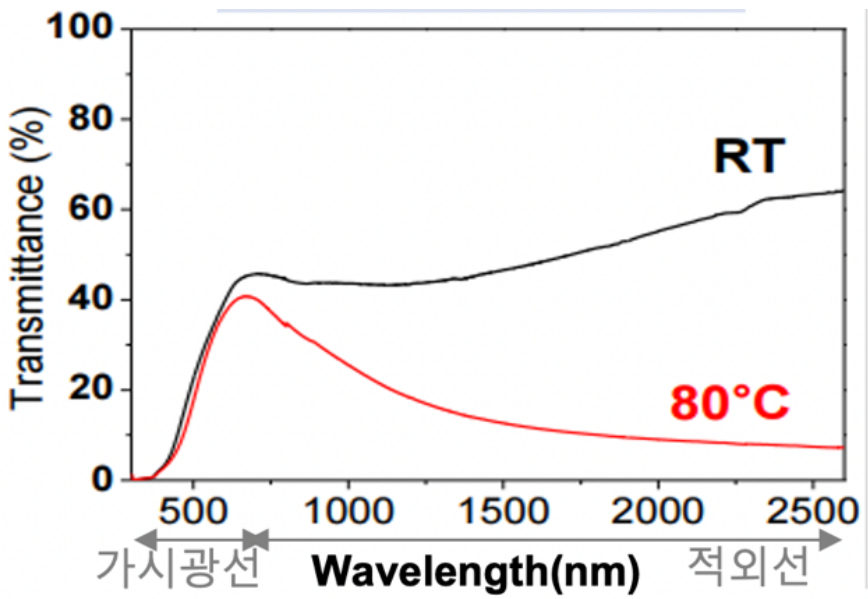
## 제 1 절 Thermochromic smart window

Thermochromic smart window는 외부 에너지 공급 없이 온도 변화에 따라 태양광 투과율을 조절 할 수 있는 유리이다. 특히 열을 수반하는 적외선을 온도 변화에 따라 선택적으로 투과시켜 여름철, 겨울철 건물 창문을 통해 발생하는 열출입을 제어하여 건물 내부의 냉/난방 비용을 줄일 수 있다.

Thermochromic smart window은 thermochromic 특성이 있는 유기재료를 기반으로 하는 경우와 무기재료를 기반으로 하는 경우로 나눌 수 있다. 유기재료로는 N-phenylaminometly polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), N-isopropylacrylmide (PNIPAm) 등이 있다. Zhang et al은 polydimethylsiloxane(PDMS) 기판 위에 spin coating법으로 POSS을 증착하여 온도 변화에 따른 가시광선-적외선까지의 투과율 결과를 보고 하였다.[9] Koo et al은 PLD법으로 Soda lime glass위에 ZnO/$VO_2$ 다층 박막을 증착하여 가시광선-적외선 투과율 결과를 보고 하였다.[6] 유기 재료(POSS), 무기 재료($VO_2$) 모두 온도 변화에 따라 가시광선-적외선 투과율이 변하였지만 유기 재료(POSS)는 열을 수반하는 적외선(780nm~2500nm) 영역보다 가시광선(400nm~780nm) 영역에서의 온도 변화에 따른 투과율 차이가 크다. 반면 무기 재료($VO_2$)의 경우, 가시광선 영역에서의 저/고온 투과율 차이보다 적외선 영역에서의 저/고온 투과율 차이가 크다. 이로써 에너지 절약 효과를 가지는 열변색 스마트 윈도우에 더 적합한 재료는 무기 재료($VO_2$)임을 알 수 있다.




[그림 5] 열변색 특성을 가지는 유기재료(POSS) film의 열변색 특성[9]




[그림 6] 열변색 특성을 가지는 무기재료($VO_2$) film의 열변색 특성[6]

## 제 2 절 Vanadium dioxide($VO_2$)

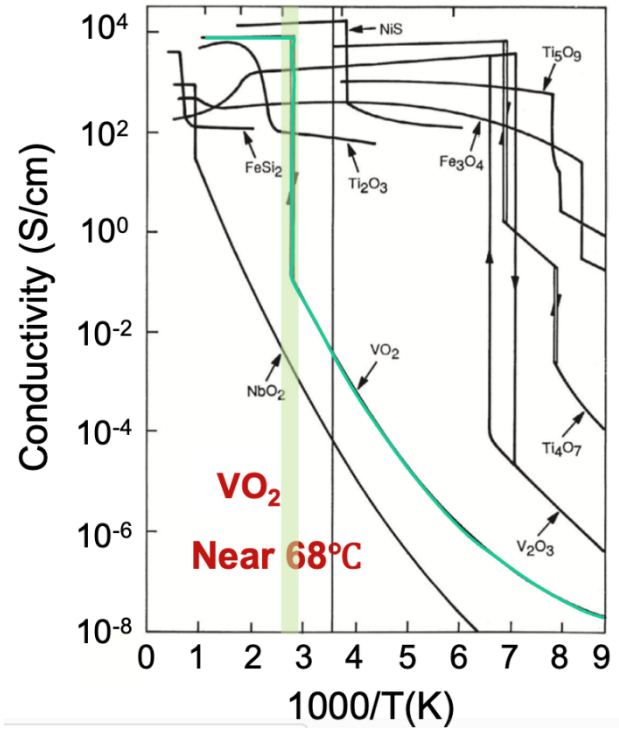
$VO_2$ 뿐만 아니라 열변색 특성을 가지는 재료들은 $Ti_2O_3$, $V_2O_3$, NiS, $Fe_3O_4$ 등이 있으며 이러한 재료들은 MIT(Metal Insulator transition), MST(Metal Semiconductor transition) 특징을 가진다. 이러한 재료들은 특정 온도에서 전기전도도 혹은 투과율이 급격히 변하는 특징이 있다. 또한 전기전도도가 급격히 바뀌는 온도가 상온과 가까울수록, 전기전도도 변화폭이 클수록 좋은 열변색 특성을 가지는 열변색 스마트 윈도우이다. $VO_2$는 타 재료에 비해 상대적으로 상온과 가까운 온도인 ~68℃에서 전기전도도가 2~4 order 정도 변하기 때문에 에너지 절약 효과를 가지는 열변색 스마트 윈도우 재료로 각광받고 있다.

$VO_2$는 $VO_2$(A), $VO_2$(B), $VO_2$(M), $VO_2$(R), $VO_2$(D), $VO_2$(P) 여섯 가지의 동질이상을 가지는 것으로 알려져 있다.[10] [그림 8]은 $VO_2$ 동질 이상의 결정 구조들을 나타내고 있다.

열변색 특성을 가지는 $VO_2$(M)는 bulk 기준으로 상전이 온도인 68℃ 이하에서 안정한 상(phase)이며 monoclinic structure를 가지고 전기적으로 insulator, semiconductor 특성을 가진다. $VO_2$(R)은 68℃ 이상의 온도에서 안정한 상(phase)이며 tetragonal structure를 가지고 전기적으로 metal 특성을 가진다. $VO_2$는 상변화와 동시에 $VO_2$의 energy band structure, optical property도 변하게 된다. [그림 9]는 $VO_2$(M), $VO_2$(R)의 energy band structure이다. Ling et al은 $VO_2$(M)의 V-V bond의 dimerization에 의해 $d_{//}$ orbital이 split되어 0.6~0.7eV[10]정도의 energy band gap을 형성한다고 보고하였다.[11] $VO_2$(R)은 conduction band($\pi^*$ orbital)와 valence band($d_{//}$ orbital)이 overlap 되어 있는 energy band structure을 가진다.

재료 주위 가벼운 전자들은 전기적 중성을 유지하기 위해 양성자 주위에서 진동을 하게 되고 이러한 현상을 plasma oscillation이라 한다. Plasma oscillation 진동수에 따라 입사되는 전자기파 일부를 반사 또는 흡수할 수 있으며 재료 주위 charge carrier 양이 많아 질수록 더 많은

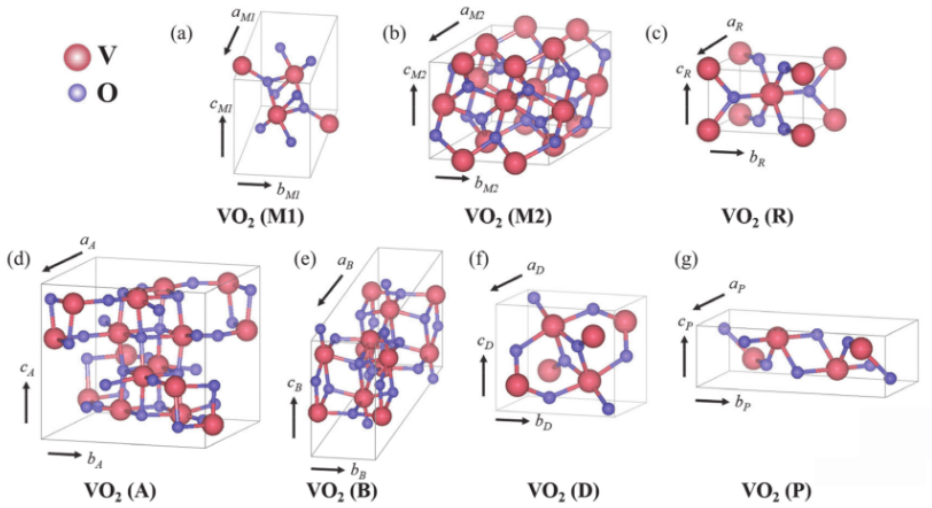
양의 전자기파 일부를 반사시킨다.[12] [그림 10]에서와 같이 입사되는 전자기파의 파장이 재료의 plasma oscillation에 의해 발생된 파장보다 낮을 경우, 전자기파가 투과된다. 반면 입사되는 전자기파의 파장이 재료의 plasma oscillation에 의해 발생된 파장보다 클 경우, 전자기파가 반사된다. $VO_2$(R)은 $VO_2$(M)보다 전자의 이동도가 높아 전기적으로 metallic한 특징이 있다. $VO_2$(R)의 plasma frequency는 약 775nm(1.6eV) 정도로 알려져 있다.[13] 그렇기 때문에 $VO_2$(M)에서 $VO_2$(R)로 상변화가 일어날 때, 가시광선 영역(380nm~780nm)보다 근적외선 영역(780nm~2500nm)에서의 투과율 차이가 더 크게 발생한다.



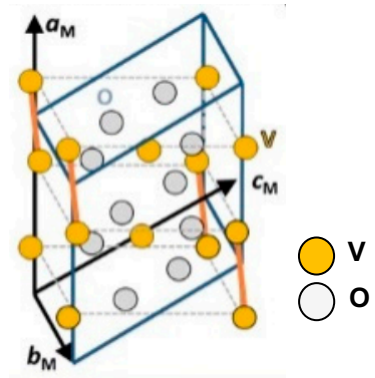

[그림 7] 열변색 특성을 가지는 재료들의 온도 변화에 따른 전기전도도 변화[14]

| Material | Conductivity change | Transition temperature | Remark |
|---|---|---|---|
| $Ti_2O_3$ | < 1 order | 300-400℃ | Smooth change in conductivity |
| $VO_2$ | 2-4 orders | ~68℃ | - |
| NiS | 1~2 orders | ~0℃ | - |
| $V_2O_3$ | ~5 orders | -110℃ | - Oxidation in air<br>-Too low transition temperature |

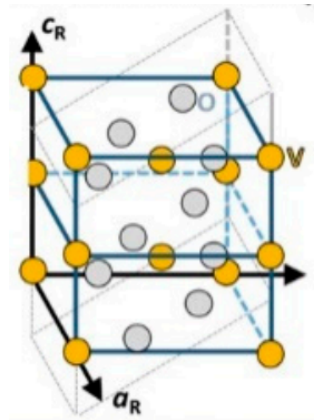
[표 2] $Ti_2O_3$, $VO_2$, NiS, $V_2O_3$ 열변색 특성




[그림 8] $VO_2$의 동질이상($VO_2$(M), $VO_2$(R), $VO_2$(A), $VO_2$(B), $VO_2$(D), $VO_2$(P))[10]

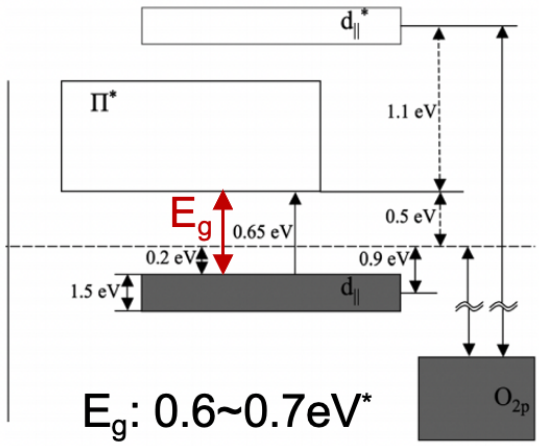



(a)

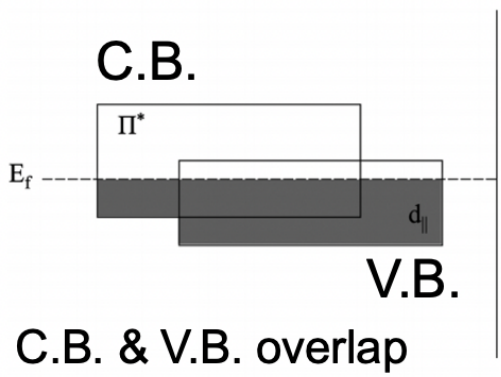


(b)

[그림 9] (a) $VO_2$(M)과 (b) $VO_2$(R)의 결정 구조[15]

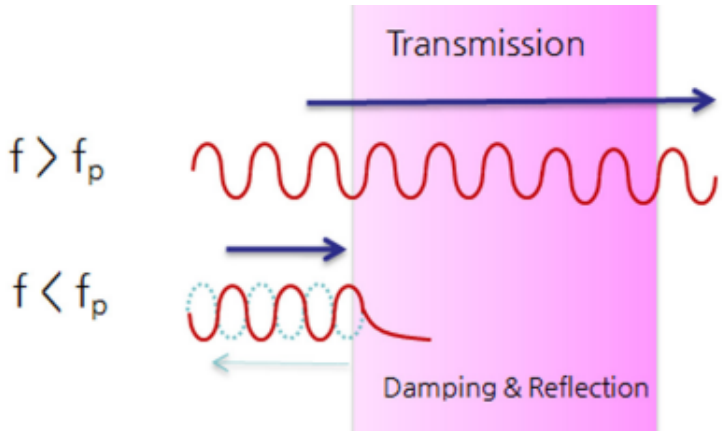



(a)




(b)

[그림 10] (a) $VO_2$(M)과 (b) $VO_2$(R) energy band structure[16]




f: 입사되는 전자기파 진동수
$f_p$:재료에서 발생되는 plasma 진동수

[그림 11] plasma oscillation에 의한 전자기파 차폐[12]

## 제 3 절 Thermochromic properties & challenges of $VO_2$ based thermochromic smart window

### 3-1. Luminous transmittance($T_{lum}$), Solar modulation ability(△$T_{sol}$)

열변색 스마트 윈도우 성능은 광학적 성질을 나타내는 지표와 상전이 온도를 나타내는 지표로 나눌 수 있다.

광학적 성질을 나타내는 지표에는 $T_{lum}$(Luminous transmittance)과 △$T_{sol}$(Solar modulation ability)이 있다. $T_{lum}$은 사람 눈으로 봤을 때 투명한 정도를 정량적으로 표현할 수 있는 지표이다. 식(1) 가시광선 영역(380nm~780nm)에서의 투과율과 비시감도(Luminous efficiency function)[17]의 연산을 통해 계산된다. $T_{sol}$은 식(2)와 같이 가시광선~근적외선(380nm~2500nm)에서의 태양광 투과율과 태양 복사 에너지(standard solar radiation spectrum)[18]의 연산을 통해 계산되며 저/고온에서의 $T_{sol}$ 차이가 $\triangle T_{sol}$이다. 이는 태양에너지 투과 제어 능력을 정량적으로 표현할 수 있는 지표이다. $\triangle T_{sol}$값에는 가시광선 영역의 투과율 차이가 포함되지만 에너지 절약 효과를 높이기 위해서는 가시광선 투과율 차이 보다 열을 수반하는 적외선 영역의 투과율 차이가 클수록 좋다. $T_{lum}$과 $\triangle T_{sol}$은 다음과 같이 계산된다.

$$T_{lum} = \int \varphi_{lum}(\lambda) T(\lambda) \Big/ \int \varphi_{lum}(\lambda) d\lambda$$

식(1) Luminous transmittance($T_{lum}$) 계산[19]

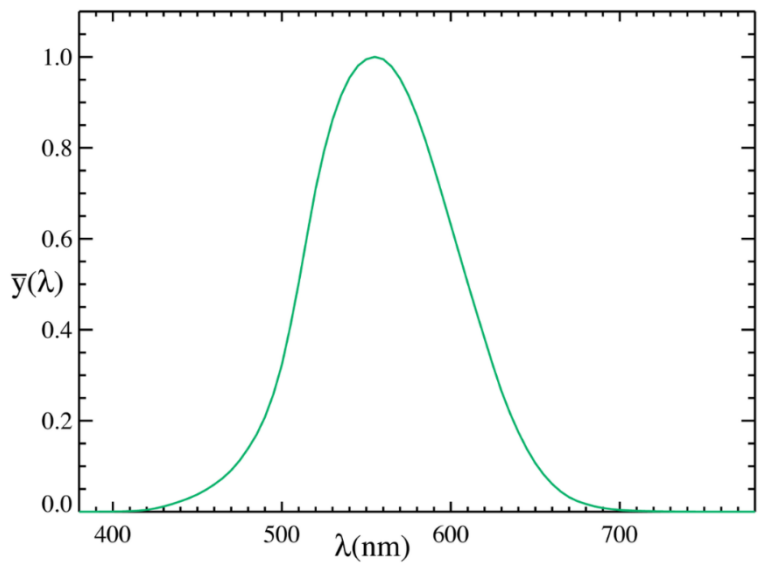
$$T_{sol} = \int \varphi_{sol}(\lambda) T(\lambda) \Big/ \int \varphi_{sol}(\lambda) d\lambda$$

$$\Delta T_{sol} = T_{sol,\,LT} - T_{sol,\,HT}$$

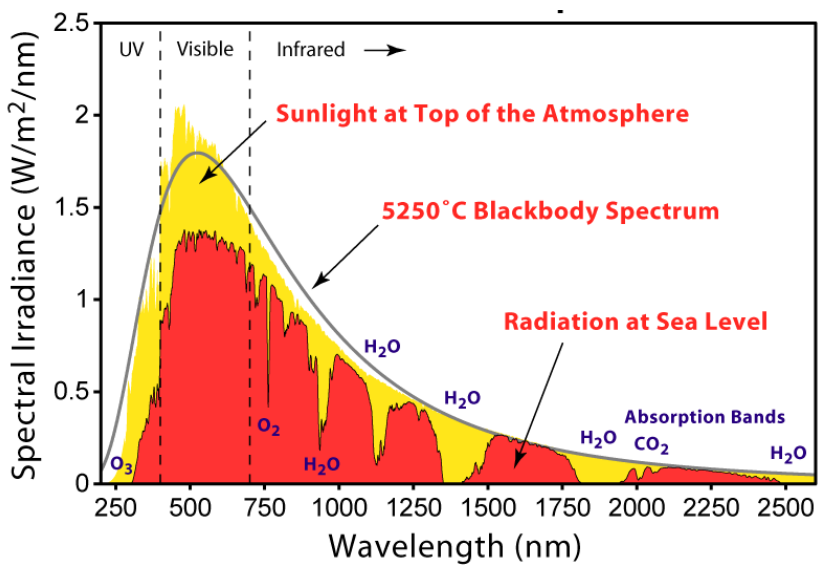
LT/HT: Low temp/High temp

식(2) Solar modulation ability($\triangle T_{sol}$) 계산[19]

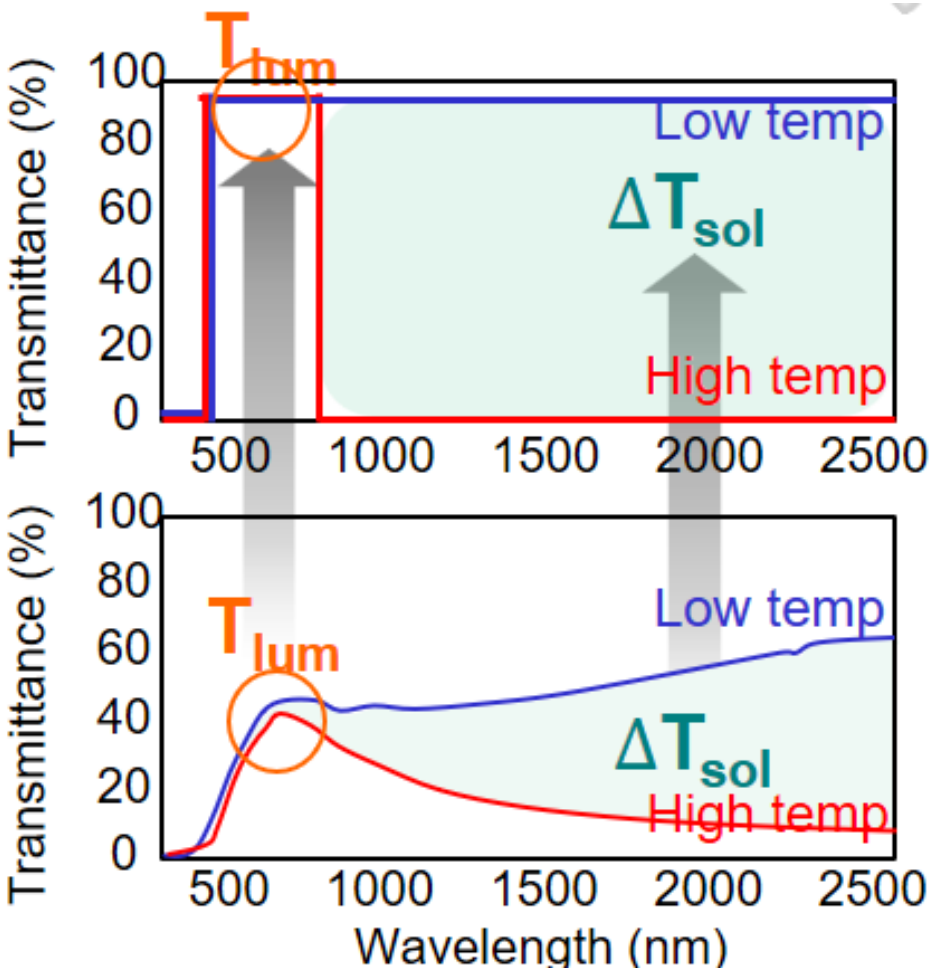
높은 열변색 특성을 가지는 스마트 윈도우가 되기 위한 조건으로는 온도 관계 없이 높은 $T_{lum}$, 높은 저/고온 적외선 투과율 차이로 인한 높은 △$T_{sol}$가 있다. [그림 14]은 $VO_2$ 기반 열변색 스마트 윈도우가 가져야 저/고온에서의 $T_{lum}$, △$T_{sol}$ 방향성을 제시한다. 또한 보고된 바에 의하면 열변색 스마트 윈도우가 건물 창호로 적용되기 위해서 $T_{lum} > 60\%$[20], △$T_{sol} > 10\%$[21]을 만족해야 한다.




[그림 12] Luminous efficiency function for photopic vision[17]
(The response of a typical human eye to light)




[그림 13] Standard solar radiation spectrum for an air mass 1.5[18]




[그림 14] 이상적인 열변색 스마트윈도우의 열변색 특성
(가시광선 투과율, 저/고온 적외선 투과율 차이)

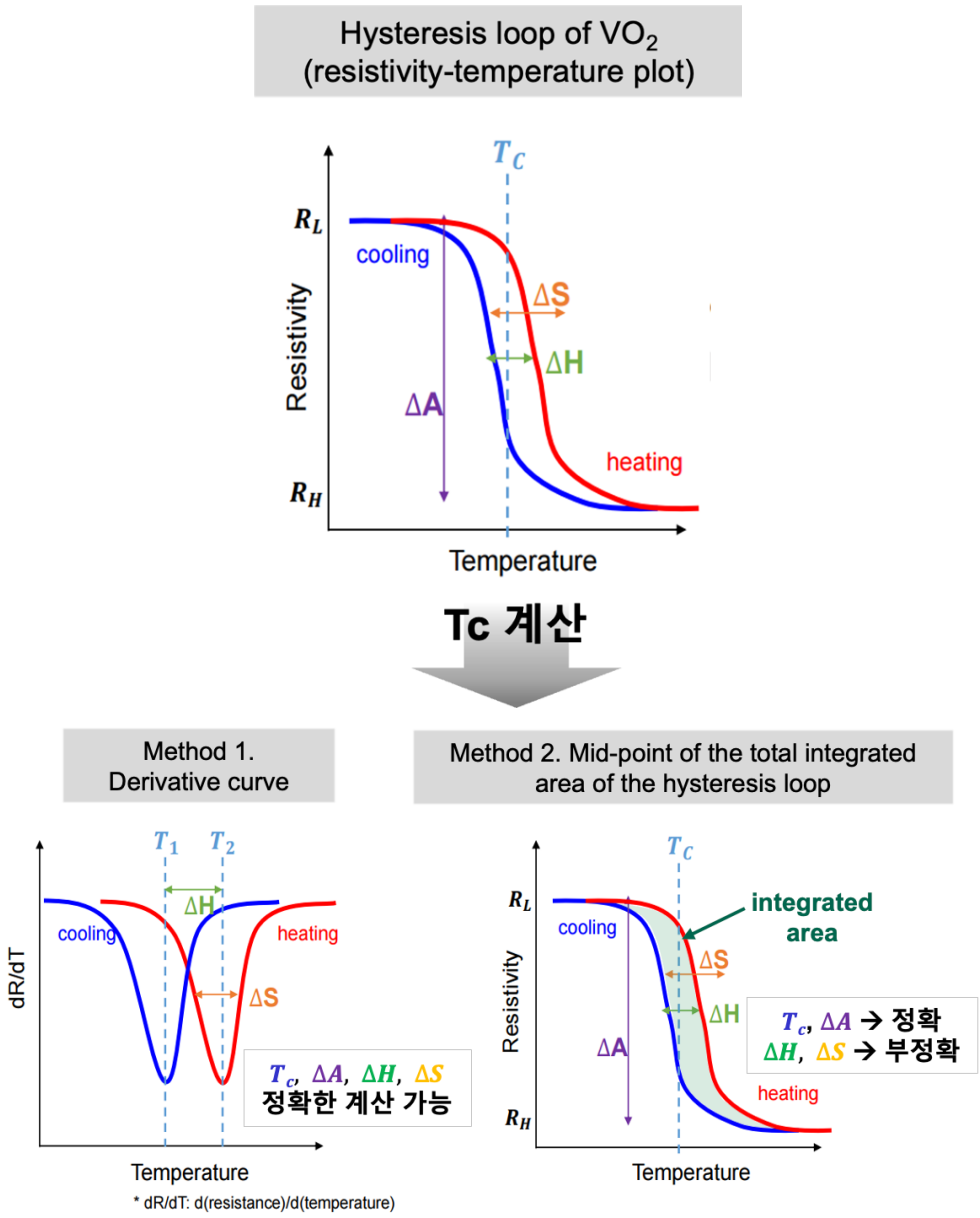
## 3-2. Transition temperature($T_c$) of $VO_2$

다음 열변색 스마트 윈도우 성능 평가 지표는 $VO_2$의 상전이 온도이다. Bulk $VO_2$ 기준으로 상전이 온도는 약 68℃로 알려져 있다. [그림 15]과 같이 $VO_2$는 온도 변화에 따라 resistivity가 변하면서 hysteresis loop을 형성한다. Hysteresis loop을 통해 알 수 있는 $T_c$, △A, △S, △H와 같은 여러 인자들은 열변색 성능을 나타낸다.

우선 △A는 상전이가 일어나기 전후의 전기저항 변화 크기의 비율($R_L/R_H$)이다. $VO_2$ 기반 열변색 스마트 윈도우에서 △A는 투과율 변화에 영향을 미친다. △A가 크면 클수록 적외선 영역에서의 투과율 차이가 증가하여 에너지 절약 효과가 증가 된다.[22] 이 밖의 인자들을 계산하는 방법은 2가지가 있다. 첫번째, heating, cooling curve 각각 온도에 대해 미분한 뒤, derivative curve을 통해 $T_c$, △S, △H을 계산한다. $T_c$는 상전이 온도를 의미하며 $T_1$와 $T_2$의 평균값으로 계산할 수 있다. 상전이 온도가 상온에 가까울수록 날씨 변화에 민감하게 상전이가 발생하여 높은 에너지 절약 효과를 기대할 수 있다. △S는 heating, cooling derivative curve에서의 full width half maximum 값이며 heating, cooling 과정에서 상전이가 되는 속도를 의미하고 △S값이 크다면 상전이 속도가 느리고, △S값이 작아질수록 상전이 속도가 증가된다. 즉, △S값이 작을수록 $VO_2$ 기반 열변색 스마트 윈도우 성능에 긍정적인 효과를 미친다. △H는 hysteresis loop width이며 derivative curve에서의 $T_1$, $T_2$ 차이로 정의한다. △H값이 작을수록 heating, cooling 될 때 상전이 온도 차이가 줄어들기 때문에 열변색 스마트 윈도우 성능에 긍정적인 영향을 미친다. Derivative curve로 계산하는 방법이외에 hysteresis loop 면적을 절반으로 나누는 온도값으로 상전이 온도($T_c$)를 계산할 수 있다. 하지만 이 방법은 △S, △H값을 정확히 계산할 수 없는 단점이 있다. 따라서 본 연구에는 첫번째 방법을 사용하여 $T_c$, △A, △S, △H을 계산한다.

이렇듯, $T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$, $T_c$ 지표의 정량적인 수치를 통해 $VO_2$ based

thermochromic smart window 성능을 평가 할 수 있다. 하지만 $VO_2$ based thermochromic smart window가 상용화 되기 위해서는 3가지 문제를 극복해야 한다. 첫번째, 건물 창호로 사용되기 위해서는 높은 가시광선 투과율이 요구되며, 저/고온에서 $T_{lum} > 60\%$[20]을 만족되어야 한다고 알려져 있다. 두번째, 높은 에너지 절약 효과를 요구되며, $\triangle T_{sol} > 10\%$[21]을 만족해야 한다. 특히 가시광선 투과율 차이는 적고, 적외선 투과율 차이가 클수록 높은 에너지 절약 효과를 나타낸다. 마지막으로, 높은 에너지 절약 효과를 위해 $VO_2$의 상전이 온도가 상온 부근까지 낮아져야 한다. 상온 부근에서 적외선 투과율이 급격히 바뀌게 되면 상대적으로 높은 에너지 절약 효과를 나타낸다.




[그림 15] $VO_2$ 온도 변화에 따른 저항 변화 그래프 및 $T_c$ 계산법

## 제 4 절 완충층(buffer layer)과 무반사층(anti-reflection layer)의 필요성 및 재료 선정

$VO_2$ 박막은 결정성이 좋을수록 $VO_2$(M)과 $VO_2$(R)의 전기전도도 변화폭(△A)가 크고 적외선 영역에서 투과율 차이가 커 더 좋은 열변색 성능을 보인다고 알려져 있다.[22] 하지만 비정질 구조를 가지는 소다라임 유리(SLG) 위에 증착한 $VO_2$의 결정성은 낮다. 이러한 문제를 보완하기 위해 증착 온도를 높이게 되면 결정성은 좋아지지만 SLG 내부의 알칼리 이온이 $VO_2$ 박막내로 확산되어 열변색 성능($\triangle T_{sol}$) 이 저하된다. Koo et al는 SLG와 $VO_2$ 박막 사이에 SiNx 완충층을 증착하고 550℃ 후열처리 이후에도 알칼리 이온이 $VO_2$ 박막내로 확산되지 않았음을 보고하였다.[6] 따라서 완충층을 사용했을 때 알칼리 이온 확산을 방지하여 열변색 성능 개선에 도움을 주며, $VO_2$ 박막의 에피 성장을 도와 결정성을 높이기도 한다.

무반사층(anti-reflective layer)은 전자기파의 상쇄 간섭으로 반사율을 감소시켜 투과율을 증가시키는 역할을 한다. 뿐만 아니라 $VO_2$ 박막 위에 증착 됨으로써 $VO_2$ layer을 보호하여 $VO_2$ 박막의 mechanical, thermal stability을 향상시킨다.

[표 3]는 다양한 재료($V_2O_3$[24], $WO_3$[25], $TiO_2$[26, 27], $SnO_2$[28], $HfO_2$[29], ZnO[8],[30])를 완충층과 무반사층에 적용하여 $T_{lum}$과 $\triangle T_{sol}$을 개선시킨 연구 결과들을 보여준다. 이 중, ZnO을 사용했을 때, 우수한 열변색 특성($T_{lum,}$ $\triangle T_{sol}$)을 보였다.[8]

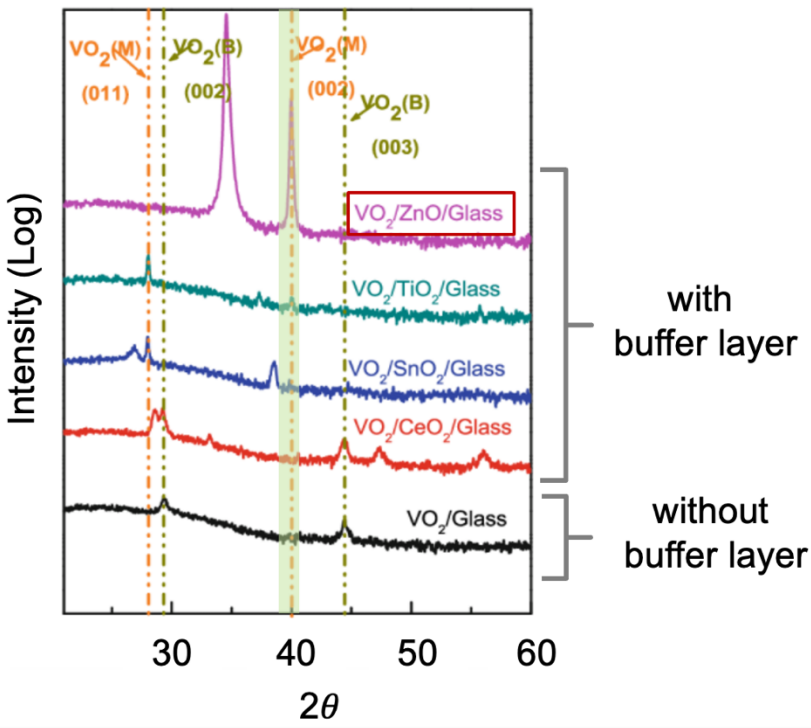
본 연구에서 완충층과 무반사층에 ZnO 재료를 사용하였으며, 사용한 원인은 아래와 같다.

Koo et al은 $VO_2$ 박막이 c-cut sapphire(0006) 기판 위에 heteroepitaxial하게 성장한다고 보고 하였다.[23] 또한 ZnO (00*l*)은 $Al_2O_3$ (000*l*)과 유사한 surface structure을 가지기 때문에 $VO_2$는 ZnO 위에서 우선성장방향을 가지고 성장 할 수 있다.[32] 특히, ZnO은 저온에서도 비정질 구조를 가진 기판 위에서 우선성장 방향을 가지고 성장할

수 있다고 알려져 있다.[33] 또한 Koo et al은 다양한 재료($CeO_2$, $SnO_2$, $TiO_2$, ZnO)을 완충층을 사용했을 때, ZnO을 완충층으로 사용했을 때, 우수한 결정성을 가지는 $VO_2$ 박막이 성장하였다고 보고 하였다.[6] SLG/ZnO(10nm)/$VO_2$(65nm) 다층 박막 구조에 사람 눈이 가장 예민하게 반응하는 555nm에서 높은 투과율을 가질 수 있는 AR layer의 굴절률을 계산한 결과, 굴절률이 약 1.7~2.3인 재료를 사용할 때, 높은 투과율을 가진다고 보고하였다.[8] [표 4]와 같이 $TiO_2$, $SnO_2$, $SiO_2$, $WO_3$, ZnO의 굴절률은 각각 2.5, 1.95, 1.46, 2.1, 2.0이며[34], 이 중 ZnO가 가장 우수한 가격 경쟁력을 가지고 있어 무반사층에 사용할 재료로 적합하다.

| Substrate | Structure (두께 nm) | Depo Temp (℃) | $T_c$ (℃) | $T_{lum}$ (%) | $\Delta T_{sol}$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Quartz | **$V_2O_3$(60)**/$VO_2$(60) | 430 | 72 | 24 | 13.2 |
| BK7 | **$WO_3$(30)**/$VO_2$(50)/**$WO_3$(30)** | <100 | 52 | 49 | 4.3 |
| $SiO_2$-glass | **$TiO_2$(25)**/$VO_2$(50)/**$TiO_2$(25)** | RT & 500 | 58.5 | 55.6 | 2.9 |
| Float glass | **$TiO_2$(100)**/$VO_2$(150)/**$TiO_2$(190)** | 300 | 61.5 | 28.3 | 10.2 |
| Alkali-free glass | **$SnO_2$**/$VO_2$/**$SnO_2$** (100)/(60)/(100) | 400 | 60 | 37.6 | 14.1 |
| Alkali-free glass | **$HfO_2$**/$VO_2$/**$HfO_2$** (60)/(60)/(120) | 200 & 500 | 48 | 44 | 10.3 |
| Fused silica | $VO_2$(80)/**ZnO(108)** | RT | - | 45 | 12.2 |
| SLG | **ZnO(192)**/$VO_2$(65)/**ZnO(196)** | 300 | 50 | 47 | 13.5 |

[표 3] PVD 증착법으로 증착한 $VO_2$ 기반 다층 박막 선행 연구 [8],[24],[25],[26],[27],[28],[29],[30]




[그림 16] XRD pattern of $VO_2$ thin film with/ without buffer layer[24]

| 굴절률 (n) at 555nm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ZnS** | **$TiO_2$** | **$SnO_2$** | **$SiO_2$** | **$WO_3$** | **$CeO_2$** | **ZnO** |
| 2.35 | 2.5 | 1.95 | 1.46 | 2.1 | 2.2 | **2.0** |

[표 4] 다양한 재료의 굴절률[34]

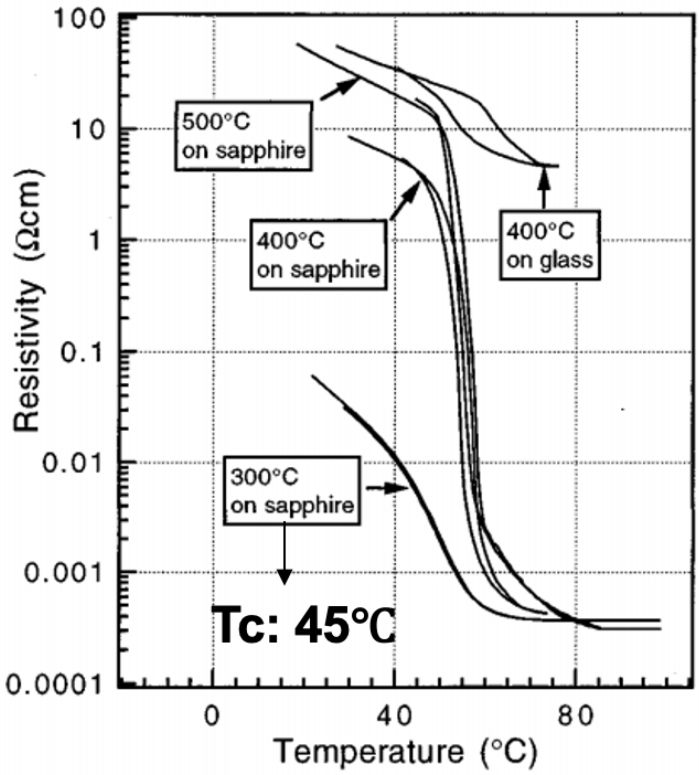
## 제 5 절 상전이 온도($T_c$) 제어의 필요성

[표 3]에서 buffer, AR layer로 다양한 재료를 사용하여 개선된 $T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$ 연구 결과가 있었지만 $VO_2$ 기반 다층 박막의 상전이 온도($T_c$)가 상온보다 높아 높은 에너지 절약 효과를 기대하기 어렵다.
따라서 $VO_2$ 박막의 상전이 온도($T_c$)를 제어할 필요가 있다. $VO_2$ 박막의 상전이 온도를 제어하는 방법으로는 $VO_2$ 박막 내부 stress 제어, $VO_2$ grain size 제어, 원소 doping이 있다.

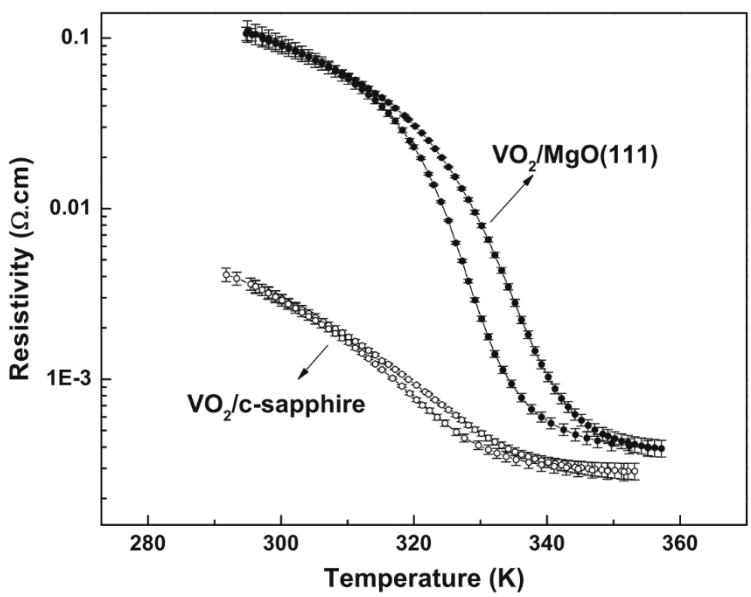
### 5-1. 잔류 응력(residual stress) 영향

Bulk $VO_2$의 상전이 온도($T_c$)는 약 68℃로 알려져 있으며, $VO_2$가 박막 형태가 될 때, $VO_2$ 박막 내부의 stress에 의해 상전이 온도가 낮아진다고 알려져 있다. Jin P et al는 sputtering법으로 sapphire(110) 기판에 증착 온도 약 300℃ 성장한 $VO_2$ 박막의 상전이 온도($T_c$)가 45℃로 보고하였다.[22] 이는 $VO_2$ 박막이 sapphire(110) 위에서 에피 성장 할 때, 박막과 기판의 lattice mismatch에 의해 $VO_2$ 박막에 stress가 가해져 상전이 온도($T_c$)가 감소된다고 보고 하였다. Koo et al은 PLD법으로 sapphire(0001), MgO(111) 기판에 $VO_2$ 박막을 에피 성장시켜 TEM 분석으로 sapphire(0001), MgO(111)와 $VO_2$(R)의 격자상수를 측정하여 lattice mismatch로 인해 발생하는 stress를 계산하였다.[23] 계산 과정은 다음과 같다. $VO_2$(R) {111} oxygen을 sapphire {0001} oxygen과 MgO {111} oxygen을 겹쳐 놓아 lattice mismatch을 확인하고 strain을 계산하였다. Sapphire(0001), MgO(111) 기판을 사용했을 때, $VO_2$ 박막에 각각 compressive strain(5.7%), tensile strain(4.3%)이 가해지며 상전이 온도($T_c$)는 각각 45℃, 58℃로 68℃보다 낮은 상전이 온도를 보고하였다. 또한 고온에서 증착 할 때 재료마다의 열팽창 계수에 의해 thermal stress가 발생할 수 있으며, sapphire/$VO_2$, MgO/$VO_2$ 각각 1.25GPa, 0.98GPa로 계산하였다. M. Nakano et al, Dasue Lee et al은 $VO_2$ 박막 두께에 따라 $VO_2$ 박막이 받은 stress을 측정하였고, 박막 두

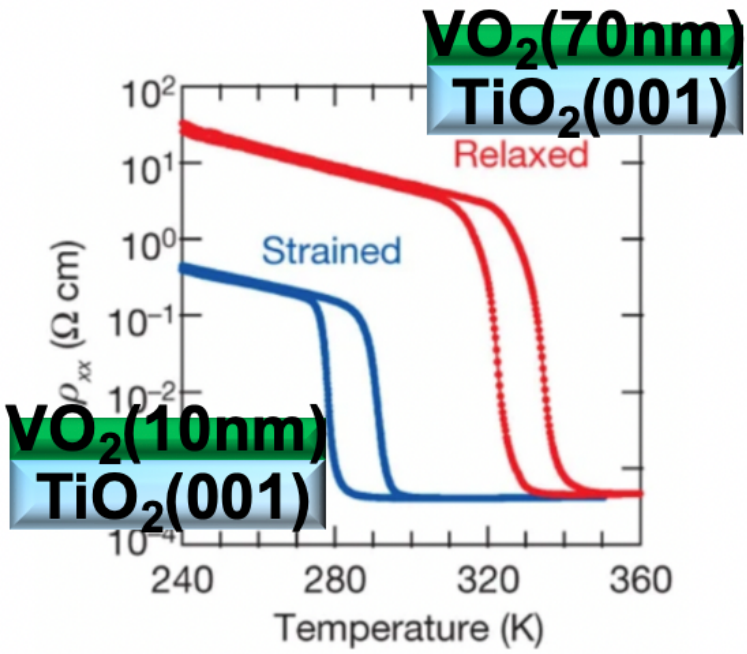
께가 얇을수록 박막에 걸리는 stress가 증가하여 상전이 온도가 낮아진다고 보고하였다.[35],[36]



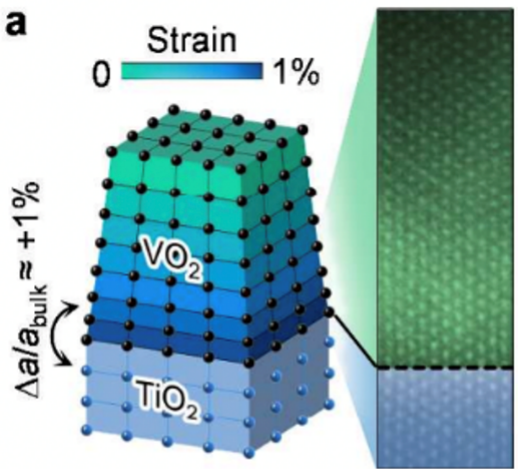

[그림 17] 에피 성장한 $VO_2$ 박막의 상전이 온도($T_c$) [22]




[그림 18] 기판과 $VO_2$ lattice match로 인한 stress 영향[23]




[그림 19] $TiO_2$(001)/$VO_2$의 $VO_2$ 박막 두께에 따른 $T_c$ 변화[34]




**$VO_2$ thickness ↓**
**→ strain ↑**

[그림 20] $VO_2$ 박막 두께가 $VO_2$ 박막 strain에 미치는 영향[35]

| Substrate | Buffer | $VO_2$ thickness (nm) | deposition temp(℃) | Strain | Tc (℃) |
|---|---|---|---|---|---|
| Al2O3 (110) | - | 100 | 300 | - | 45 |
| Al2O3 (0001) | - | 25-30 | 400 | Compressive (5.7%) | 46 |
| MgO (111) | | | | Tensile (4.3%) | 58 |
| Al2O3 (100) | TiO2 | 60 | 700 | - | 47.5 |
| Al2O3 (0001) | Al doped ZnO | 65 | 450 | Tensile (0.9%) | 56 |
| TiO2 (001) | - | 15 | 400 | Tensile (0.86%) | 27 |
| SLG | ZnO | 57 | 300 | Tensile (13.8%) | 46 |

[표 5] 도핑 없이 상전이 온도($T_c$)가 60℃ 이하인 기존 문헌 결과 정리

## 5-2. 원소 도핑의 영향

Stress, grain size 제어보다 원소 도핑으로 상전이 온도($T_c$)를 제어하는것이 더 용이하다고 알려져 있다.[표 6]는 다양한 원소(W[36][37][38][39], Nb[40], Mg[41][42], Fe[43], Si[44], Ti[45])를 doping하여 상전이 온도($T_c$)를 제어하는 연구 결과이다. 이 중, 텅스텐(W)은 $T_c$ 제어에 효율적인 재료로 알려져 있다. $VO_2$ 박막에 텅스텐이 doping 되어 상전이 온도($T_c$)가 감소되는 메커니즘은 1) $VO_2$ energy band structure 변화, 2) $VO_2$ local structure distortion가 동시 다발적으로 발생하여 상변화에 필요한 에너지가 감소된다고 알려져 있다.

1) $VO_2$ energy band structure 변화

[그림 21]는 $VO_2$(M), $VO_2$(R)의 energy band structure이다. $VO_2$는 V의 $d_{//}$ orbital의 전자를 공유하여 V-V 간의 공유 결합을 하고 있다. Y. Wu et al는 V 이온(58pm[46])보다 큰 W 이온(66pm[46])이 doping되면 $VO_2$ local structure가 팽창하게 되고, 국부적 팽창에 의해 V-O bonding distance가 증가함에 $VO_2$ energy band structure가 변한다고 보고 했다.[47] 특히 $VO_2$(M)의 energy band gap($E_g$)은 감소되고 $VO_2$(R)은 $d_{//}$, $\pi^*$ orbital이 overlap 되어 있는 정도가 증가 한다. $VO_2$(M) 기준, W doping에 의해 감소된 $E_g$은 상대적으로 적은 에너지로 $d_{//}$ orbital의 electron을 $\pi^*$ orbital로 전이 시킬 수 있으며, 이는 $d_{//}$ orbital의 electron occupancy 감소를 초래한다. $d_{//}$ orbital의 줄어든 electron occupancy에 의해 V-V covalent bonding energy가 줄어들게 되고 pristine $VO_2$ 보다 적은 에너지로 상변화가 일어날 수 있다.[48]

2) $VO_2$ local structure distortion

다른 원인으로는 V 이온(58pm[46]) 보다 큰 W 이온(66pm[46])이 doping되면 국부 팽창과 함께 $VO_2$ local lattice distortion이 발생한다. [그림 22]은 [010] 방향에서의 $VO_2$(M)과 [100] 방향에서의 $VO_2$(R)의 crystal structure이다. Monoclinic 구조의 $VO_2$(M)은 V-V이 zig-zag 배

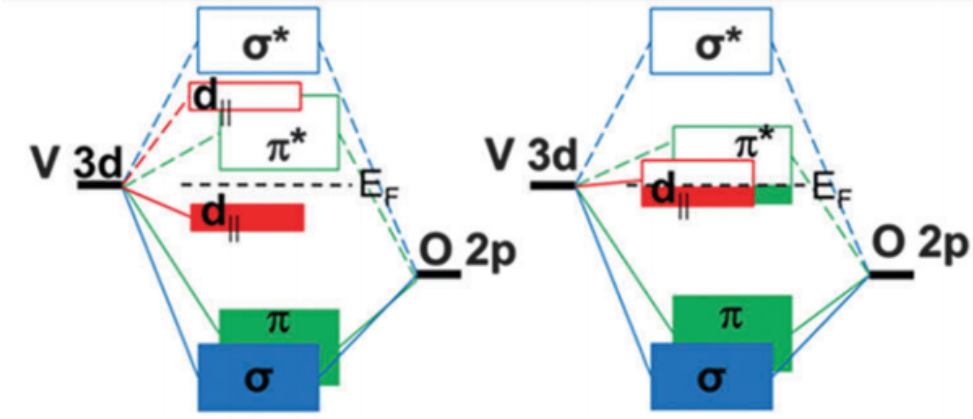
열과 함께 3.16Å /2.52Å V-V bonding length를 가지고 tetragonal 구조의 $VO_2$(R)은 2.80Å의 일정한 V-V bonding length를 가진다.[49] $V^{4+}$ site에 $V^{4+}$보다 큰 $W^{6+}$가 doping되면 V-V bonding length가 변한다. [표 6]는 W이 1.0at% doping 될 때, V-V bonding length 변화를 나타낸다. 특히 W이 doping 되었을 때, $VO_2$(R)의 V-V bonding length 변화가 $VO_2$(M)의 변화보다 크다. 또한 국부적으로 $VO_2$(R)의 V-V bonding length가 변하여 $VO_2$(M)과 유사한 bonding length를 가진다. 이러한 local lattice distortion으로 인해 $VO_2$(M), $VO_2$(R)의 symmetry가 감소하며, 특히 tetragonal structure의 $VO_2$(R)의 symmetry가 크게 감소한다. Zhang et al은 Pristine $VO_2$와 W이 1.0at% doping된 $VO_2$의 상변화에 필요한 에너지를 계산하였고, [표 7]는 계산 결과를 나타낸다. [표 7]에서 W 1.0at% doped $VO_2$보다 pristine $VO_2$ 일 때, 상변화에 더 많은 에너지가 필요하다는 것을 알 수 있다.[50]

또한 pristine $VO_2$, W doped $VO_2$의 상변화에 필요한 에너지를 알고 있다면 하기 식을 이용하여 상전이 온도($T_c$)를 계산 할 수 있다.

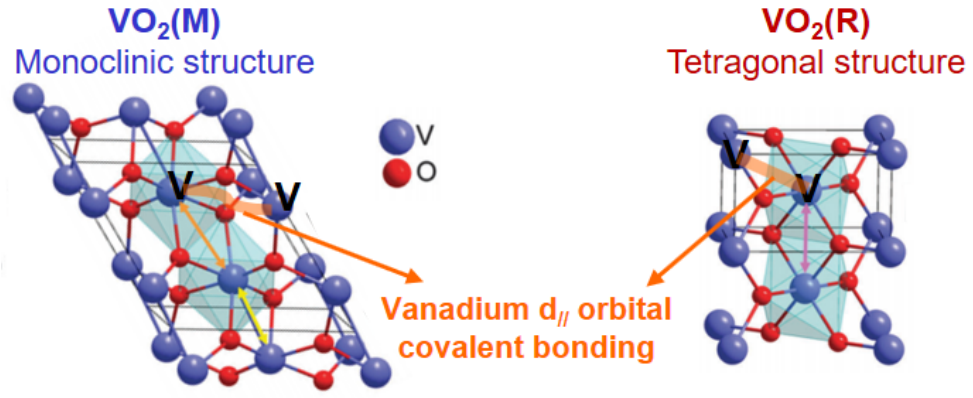
$$T_c = T_{c,0}\frac{\Delta H}{\Delta H_0}$$

$T_c$: phase transition temp between W doped $VO_2$(M), $VO_2$(R)
$T_{c,0}$: phase transition temp between pristine $VO_2$(M), $VO_2$(R)
$\Delta H$: change of enthalpy to W doped $VO_2$ phase transition
$\Delta H_0$: change of enthalpy to pristine $VO_2$ phase transition

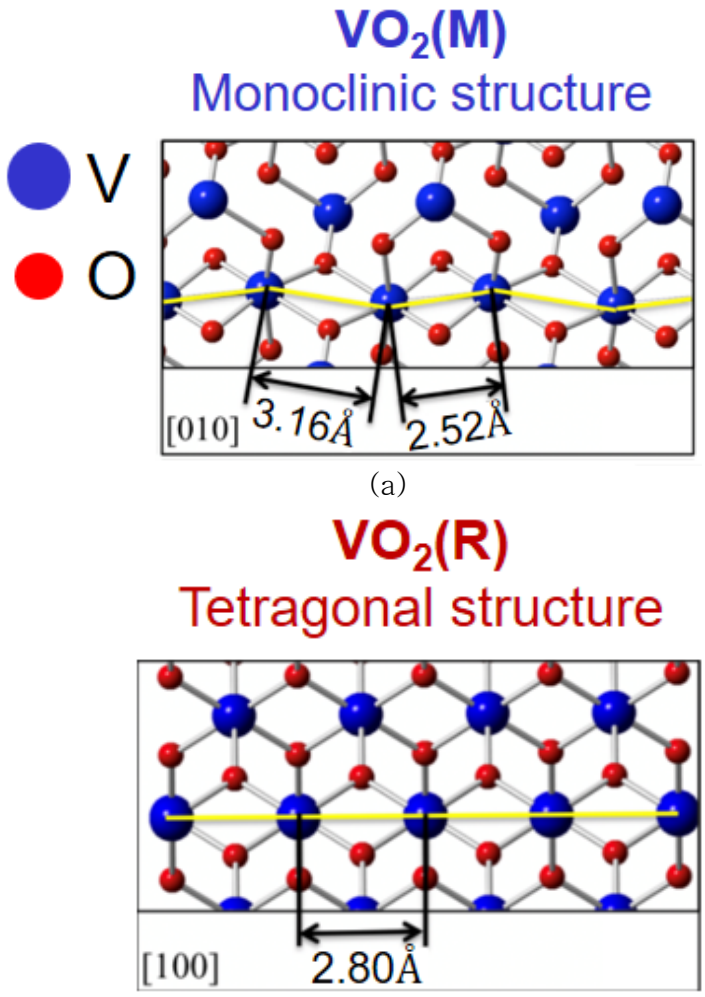
식 3) Pristine $VO_2$, doped $VO_2$의 상변화에 필요한 에너지와 상전이 온도($T_c$) 관계식




[그림 21] 좌) $VO_2$(M) 우) $VO_2$(R) energy band structure[47]




[그림 22] V $d_{//}$ orbital의 electron을 공유하며 공유 결합하는 좌)$VO_2$(M), 우)$VO_2$(R)의 결정 구조[47]




[그림 23] [010], [100] 방향에서의 $VO_2$(M), $VO_2$(R) 결정 구조[49]

| | V-V bonding length(Å) | | V-V bonding length(Å) |
|---|---|---|---|
| $VO_2$(M) | 3.16 / 2.52 | W-$VO_2$(M) **(1 at%)** | 3.13 / 2.50 |
| $VO_2$(R) | 2.80 | W-$VO_2$(R) **(1 at%)** | 2.58 / 2.88 |

[표 6] Pristine $VO_2$, W doped $VO_2$(1.0at%)의 V-V bonding length[50]

| | 상변화에 필요한 에너지(eV) |
|---|---|
| $VO_2$(M)→$VO_2$(R) | 0.138 ($\Delta H_0$) |
| W-$VO_2$(M)→ W-$VO_2$(R) **(W_1at%)** | 0.103 ($\Delta H$) |

[표 7] 계산된 Pristine $VO_2$, W doped $VO_2$(1.0at%) 상변화에 필요한 에너지[50]

# 제 6 절 Optical simulation.

## 6-1. Transfer matrix method (TMM)

빛은 전자기파로 굴절률이 다른 두 매질의 경계면을 지날 때, 반사 및 투과되는데 이 과정에서 각 계면에서의 전기장과 자기장 또한 영향을 받게 된다. 각 계면에서의 전기장과 자기장을 각각 벡터로 나타내면, 두 경계면 사이의 박막은 2x2 특성 행렬(characteristic matrix)로 나타낼 수 있다. 특성행렬은 한 경계면에서의 전기장과 자기장을 바로 위 경계면으로 전달해주는 역할을 하는 행렬로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$[M_p] = \begin{bmatrix} cos\delta_p & (isin\delta_p)/N_p \\ iN_p(sin\delta_p) & cos\delta_p \end{bmatrix}$$

$N_p$ : complex refractive index (= n-ik), n : 굴절율, k : 소멸계수

여기서, $\delta_p$는 광학 위상 두께(optical phase thickness)로 빛이 박막을 지날 때 생기는 위상변화를 의미하며, 아래와 같이 나타낸다.

$$\delta_p = \frac{2\pi N_p d_p}{\lambda}$$

$d$ : film thickness

$\lambda$ : incident wavelength

예를 들어, [그림 12]와 같이 서로 다른 굴절률을 갖는 박막이 p개의 층으로 이루어져 있다고 가정하자. 특성행렬을 통해 기판-layer p 계면의 전기장과 자기장을 점차 표면으로 전달해주어 최종적으로 기판-박막 표면에서의 전기장과 자기장을 계산할 수 있다. 이것을 식으로 나타낸 것이 다음과 같다.

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ H_1 \end{bmatrix} = [M1] \cdots [M_{p-1}][Mp] \begin{bmatrix} E_{p+1} \\ H_{p+1} \end{bmatrix}$$

E : electric field

H : magnetic field

위 식을 기판과 layer p 경계면에서의 전기장( $E_{p+1}$ )으로 정규화(normalization)하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = [M1] \cdots [M_{p-1}][Mp] \begin{bmatrix} 1 \\ Y_{sub} \end{bmatrix}$$

B : normalized magnetic field = ($E_1/E_{p+1}$)

C : normalized electric field = ($H_1/E_{p+1}$)

여기서, Y는 광학 어드미턴스(optical admittance)로 자기장과 전기장의 비( $Y = \frac{H}{E}$ ) 를 의미한다. 빛을 수직 입사할 경우, 광학 어드미턴스는 복소수 굴절률과 같기 때문에, 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = [M1] \cdots [M_{p-1}][Mp] \begin{bmatrix} 1 \\ N_{sub} \end{bmatrix}$$

$N_{sub}$ : complex refractive index of substrate

이렇게 구한 B와 C를 아래의 식에 대입하면 박막의 반사율(R), 투과율(T), 흡수율(A)을 계산할 수 있다.

$$R = \left(\frac{N_0 B - C}{N_0 B + C}\right)\left(\frac{N_0 B - C}{N_0 B + C}\right)^*$$

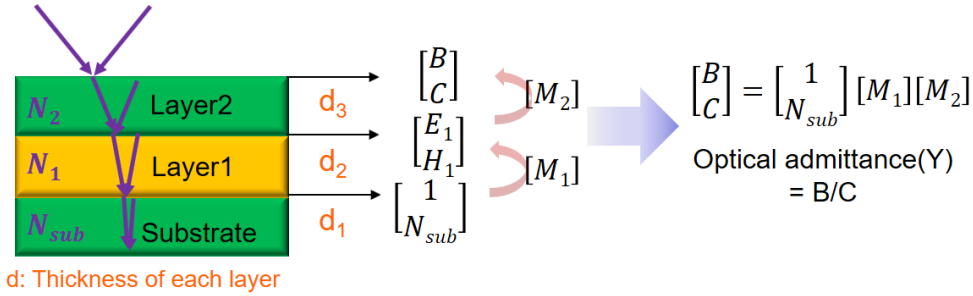
$$T = \frac{4N_0 Re(N_{sub})}{(N_0 B + C)(N_0 B - C)}$$

$$A = 1 - R - T$$

$N_0$ : complex refractive index of air (=1)

Re : real part of complex number

따라서, 박막의 두께와 광학 상수를 안다면, 특성 행렬을 통해 각 계면의 전, 자기장을 계산할 수 있고, 이를 통해 다층 박막의 투과율을 계산할 수 있다.[51]



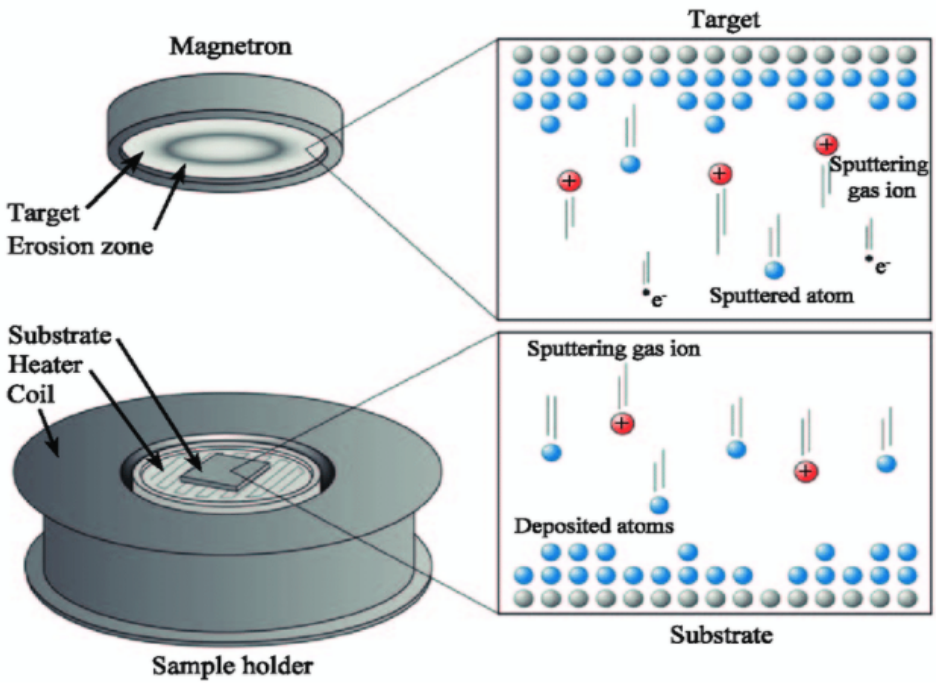

[그림 24] 다층 박막 구조에서의 전자기파 거동

## 제 7 절 RF magnetron sputtering

스터퍼링(sputtering)은 PVD(Physical vapor deposition) 방법 중 하나로, 에너지가 큰 이온을 타겟에 충돌시켜 타켓을 이루는 이온, 원자, 분자들을 떨어뜨려 기판 위에 증착하는 방법이다.

인가 전원에 따라 DC(Direct current)와 RF(Radio frequency)로 나뉘며, 주로 도체 타겟에는 DC bias, 부도체 타겟의 경우 RF bias를 인가한다. 부도체 타겟의 경우 DC biase를 사용하면 음극인 타겟에 유전분극이 일어나 이온화된 Ar 원자가 타겟에 붙어서 시간이 지나면 음극으로서 역할을 하지 못하게 된다. 따라서 부도체 타겟의 경우에는 RF를 사영한다. 게다가 RF 마그네트론 스퍼터링을 사용했는데, 타겟 뒷부분에 자석이 있어서 자기장을 이용하여 음극인 타겟에서 튀어나온 전자들을 타겟 앞에 가둬서 스퍼터링율을 증가시키는 역할을 한다.

본 연구에서는 현재 저방사(low-e) 유리 산업에서 많이 사용하며, 균일한 박막 두께를 가지고 대면적 증착에 용이한 magnetron sputtering을 이용하여 다층 박막을 증착 하였다.




[그림 25] 스퍼터링 원리 모식도[52]

# 제 3 장 실험 방법

## 제 1 절 다층 박막 증착 조건 및 W doped $VO_2$ 박막 증착 조건

본 연구의 실험 방법은 기존에 보고된 ZnO/$VO_2$/ZnO 열변색 특성 연구에서 설정한 박막 증착 조건을 참고하였다.[8]

$VO_2$ 박막과 ZnO 박막은 각각 순도 99.9%의 $V_2O_5$ 타겟(Kojundo Korea/ Japan)과 순도 99.99% ZnO 타겟(ITASCO/ Korea)을 사용해 스퍼터링 법으로 제조하였다. Rotary pump와 Turbo molecular pump를 사용하여 진공 챔버 내부의 압력을 약 $5 \times 10^{-6}$ Torr까지 pumping하였고 ZnO, $VO_2$ 박막 각각 $3 \times 10^{-3}$ Torr, $10 \times 10^{-3}$ Torr 압력에서 박막을 증착하였다. 기판으로는 1mm 두께의 slide glass(DURAN/ Germany)를 사용하였으며 구성성분에 따라 소다라임유리로 분류할 수 있다. 사용한 기판의 조성비는 [표 8]를 통해 정리하였다.

증착 조건을 나타내는 [표 9]으로 증착한 다층 박막의 phase를 확인하기 위해 XRD 분석을 하였으며, 보고된 기존 연구와 같이 (00$l$)우선성장방향을 가지는 ZnO 박막 위에 (00$l$) 우선성장방향을 가지는 $VO_2$(M)을 확인했다.

W doped $VO_2$ 박막을 제작하기 위해 W metal과 $V_2O_5$ 타켓의 Co-sputtering법을 이용하여 W doped $VO_2$ 박막을 증착하였다. 스퍼터링법으로 W doped $VO_2$ 박막을 증착하는 법으로는 W;V alloyed target을 사용하는 방법, W metal piece 혹은 W metal wire을 $V_2O_5$ target에 부착하는 방법, W metal 타겟, $VO_2$ 혹은 $V_2O_5$ 타겟의 co-sputtering 방법 등이 있다. 이 중, co-sputtering법을 이용하여 doped $VO_2$ 박막 증착하는 공정은 다른 방법에 비해 doping concentration 제어에 용이하며, alloyed 타겟보다 값싸다는 장점이 있다.

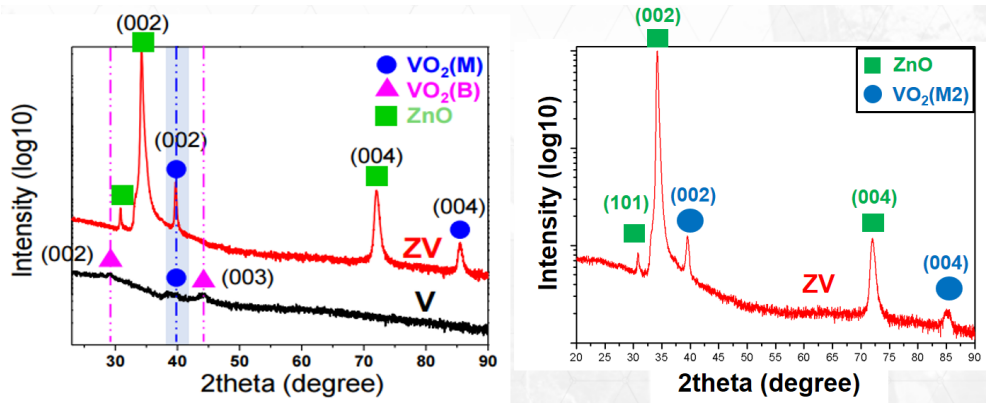
본 연구에서 $VO_2$ 박막이 증착되는 과정에서 텅스텐(W)을 interval로 sputtering하여 도핑하였다. 또한 도핑 농도를 조절하기 위해 분당 sputtering되는 시간을 조절하였다.

| | Conventional soda-lime glass | Slide glass(Duran) |
|---|---|---|
| $SiO_2$ (wt%) | 65-75 | 72-73 |
| $Al_2O_3$ (wt%) | 0.3-3.0 | 0.5-0.7 |
| CaO (wt%) | 5-15 | 12.7-13.1 |
| MgO (wt%) | 1-7 | |
| $Na_2O$ (wt%) | 10-18 | 13.2-13.6 |
| $K_2O$ (wt%) | | |
| $Fe_2O_3$ (wt%) | - | 0.1-0.13 |

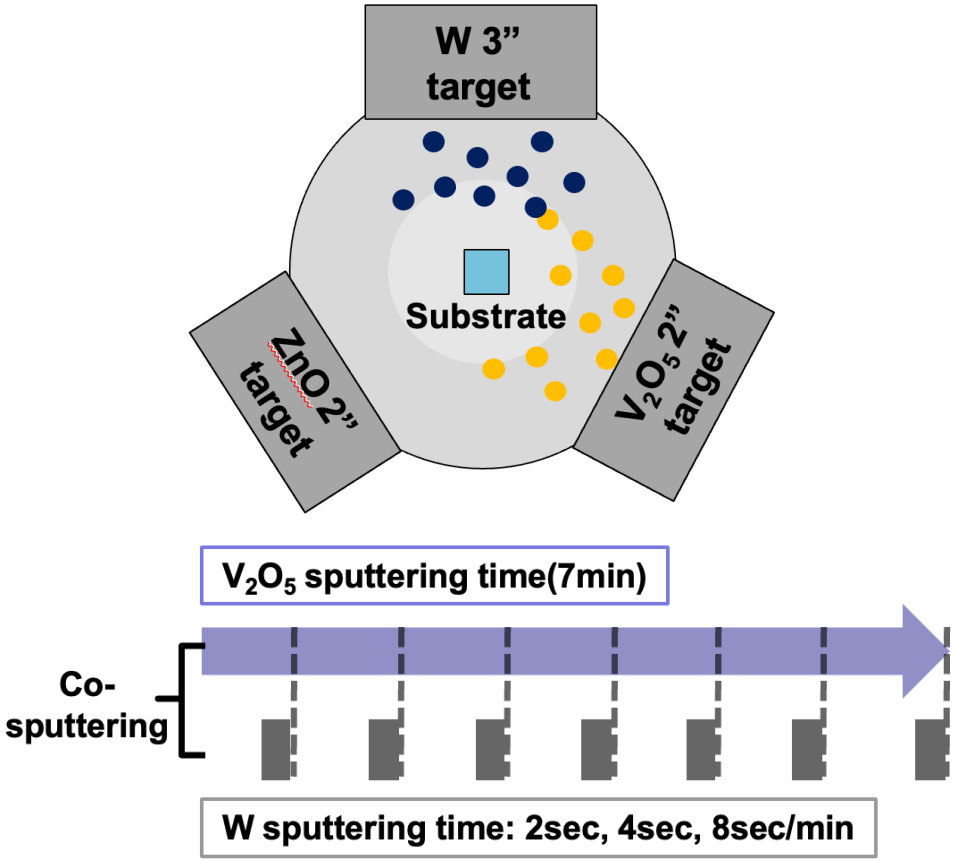
[표 8] 1mm slide glass(Duran), 일반 건물 창호 조성비 비교

| | | Buffer & AR layer | W doped $VO_2$ layer | |
|---|---|---|---|---|
| Film | | ZnO | W-$VO_2$ | |
| Target | | ZnO | $V_2O_5$ | W metal |
| Power (W) | | 150 | 200 | 5 |
| Deposition temp(℃) | | 300 | | |
| Base pressure (Torr) | | $5.0 \times 10^{-6}$ | | |
| Process pressure (Torr) | | $3.0 \times 10^{-3}$ | $10.0 \times 10^{-3}$ | |
| Gas flow | Ar (sccm) | 42.5 | 7.5 | |
| | $O_2$ (sccm) | 50 | - | |

[표 9] ZnO/W-$VO_2$/ZnO 다층 박막 증착 조건




[그림 26] SLG/ZnO/$VO_2$ XRD spectra 비교,
(좌)기존 연구[8] (우)본 연구




[그림 27] Co-sputtering법으로 W doped $VO_2$ film 증착 방법

## 제 2 절 샘플 측정

다층 박막의 phase를 확인, W 도핑에 의해 발생할 수 있는 2차상(phase)를 확인하기 위해 XRD(Bruker D8 advance/ Germany)를 사용하여 XRD pattern을 측정하였다. Optical simulation에 사용되는 ZnO, $VO_2$의 광학상수는 보고된 data를 사용하였다. 시뮬레이션으로 설계한 buffer layer, AR layer의 두께를 확인하기 위해 FE-SEM(ZEISS Merlin compact/ Germany)을 사용하여 박막 두께를 측정하였다. 텅스텐(W) doping 농도를 측정하기 위해 XPS을 사용하여 W doping 농도를 측정하였다. Pristine $VO_2$와 W doped $VO_2$ 박막의 상전이 온도 및 전기적 특성을 측정하기 위해 4 point probe method를 이용하여 온도에 따른 비저항 변화를 측정하였다. 제조한 다층 박막의 열변색 특성을 확인하고자 UV-Vis spectroscopy(Varian Cary 500/ USA)를 사용하여 저(30℃)/고(90℃)에서 투과율을 측정하였다.

# 제 4 장 실험 결과 및 토의

## 제 1 절 Optical simulation 결과

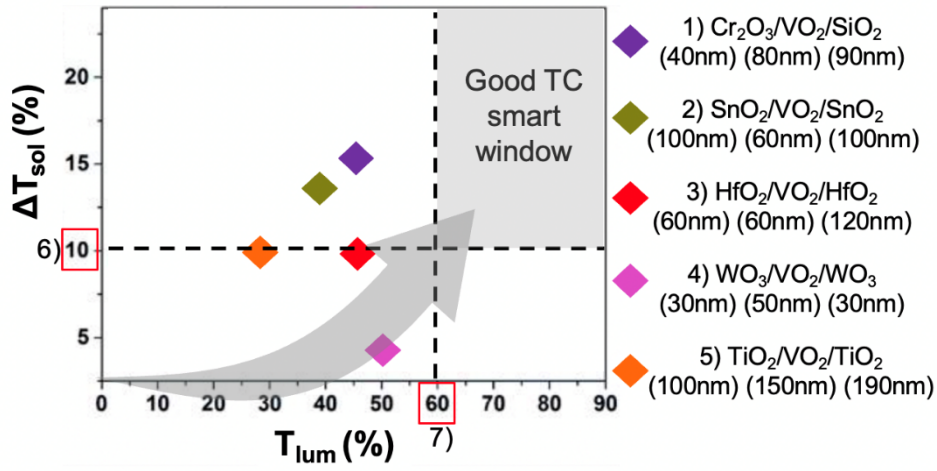
우수한 열변색 특성($T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$)을 가지는 다층 박막 두께를 계산하기 위해 2장 6절의 Transfer matrix method(TMM) 방법을 사용하였다. 시뮬레이션에 필요한 ZnO, $VO_2$의 굴절률, 소멸계수는 기존 연구에서 보고된 data를 사용하였다.[8] 시뮬레이션 시, 다층 박막의 각 층은 일정한 박막 두께, 각 박막 내부의 일정한 굴절률, 공곡률(porosity)가 0, 다층 박막의 표면 및 계면의 roughness가 0임을 가정하고 계산하였다.

열변색 유리가 실제 건물 창호로 적용되기 위해서는 $T_{lum}$이 60% 이상[20], $\triangle T_{sol}$이 10% 이상[21]이 되어야 한다고 보고 되었다. 이 영역은 [그림 28]에서 회색으로 표현된 영역을 의미하며, 다양한 재료를 buffer, AR layer로 사용하거나 다층 박막의 두께를 제어하여 이 영역에 포함되기 위해 연구 되었다.

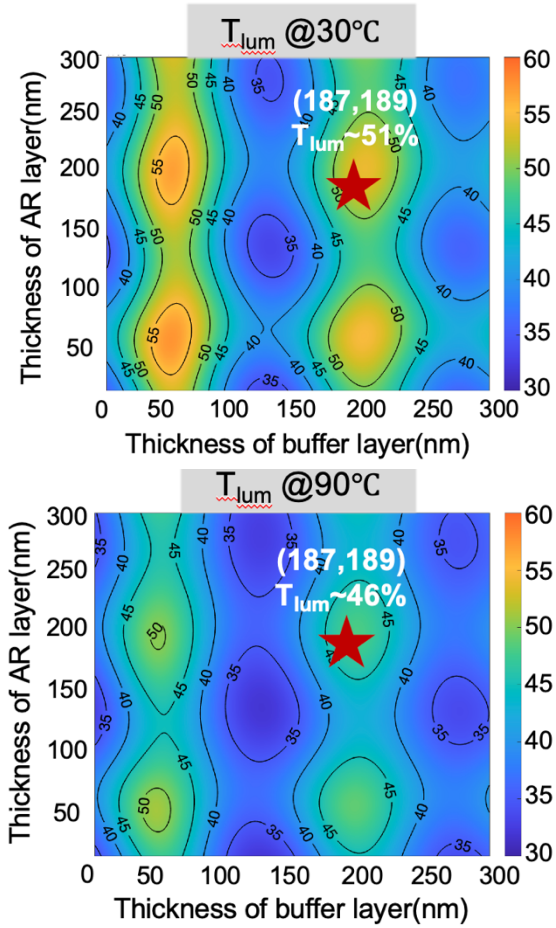
하지만 $VO_2$ 기반 다층 박막은 $VO_2$ 박막 두께에 따라 $T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$은 trade off 관계를 가진다. 즉, $VO_2$ 박막 두께가 증가할수록 $\triangle T_{sol}$은 증가하지만 $T_{lum}$은 감소한다. 따라서 $T_{lum}$>60%, $\triangle T_{sol}$>10%을 만족하기 위해서는 다층 박막의 각 층의 두께 설정이 중요하다. Xu et al은 $\triangle T_{sol}$>10%을 만족하기 위해서는 $VO_2$ 박막 두께가 50nm 이상이 되어야 한다고 보고하였다.[53] 따라서 $VO_2$ 박막 두께 50nm을 기준으로 $VO_2$ 박막 두께가 45nm, 50nm, 55nm, 60nm일 때, 우수한 $T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$을 가지는 buffer, AR layer 두께를 계산하였다.

[그림 29],[그림 30]은 $VO_2$ 박막 두께가 55nm일때, buffer, AR layer 두께에 따른 저(30℃)/고(90℃)에서의 $T_{lum}$과 $\triangle T_{sol}$ 값을 contour map의 형태로 나타내고 있다. Buffer, AR layer 두께가 각각 187nm, 189nm 일때, 저/고온에서의 $T_{lum}$은 각각 51%, 46%이며, $\triangle T_{sol}$은 13.8%로 계산되었다. [표 6]는 $VO_2$ 박막 두께가 45nm, 50nm, 55nm, 60nm 일 때 진행한 시뮬레이션 결과이다. 두께가 1)~2) 두께 범위에 포함되는 다층 박막 구조를 제작 후, $T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$을 계산한 결과 저/고온에서 $T_{lum}$은

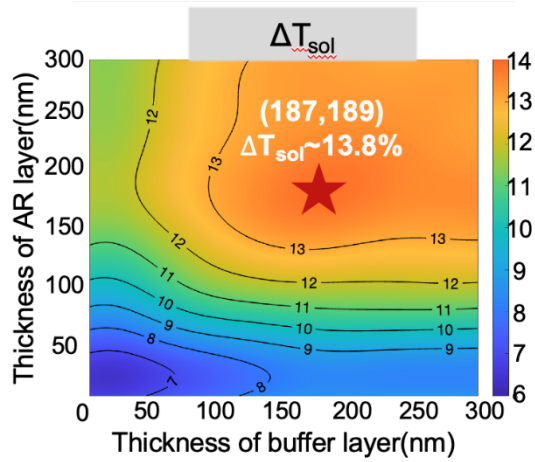
62%/56%로 높은 수치를 보였지만 $\triangle T_{sol}$은 9.5%로 10% 이하의 수치를 보여 높은 에너지 절약 효과를 기대하기 어렵다. 반면 두께가 3)~4) 두께 범위에 포함되는 다층 박막 구조 경우, 실제 측정값이 저/고온에서 $T_{lum}$은 58%/54%이며 $\triangle T_{sol}$은 13.5%로 측정 되었다. 따라서 우수한 열변색 특성($T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$)을 가지는 다층 박막의 두께는 buffer layer가 185~189nm, $VO_2$ layer가 55~60nm, AR layer가 187~192nm로 설정하였다. [그림 31]은 설계한 다층 박막 구조와  제작한 다층 박막 구조를 나타낸다.




[그림 28] $T_{lum}$>60%[20], △$T_{sol}$>10%[21]을 만족하는 $VO_2$ 기반 다층 박막 선행 연구



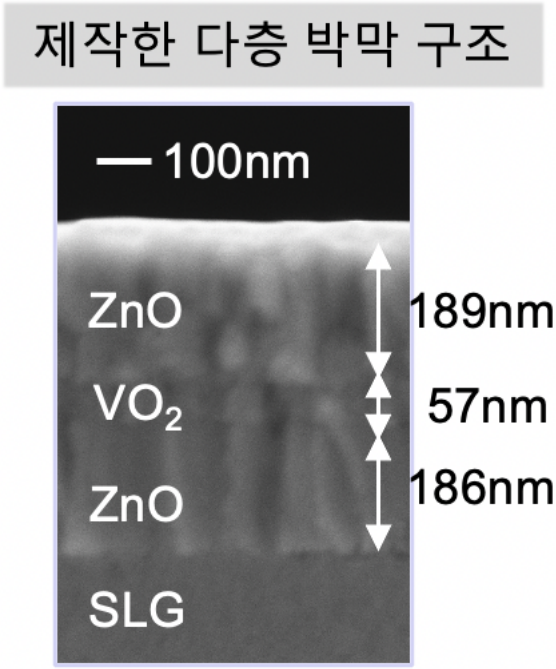

[그림 29] $VO_2$ 박막 두께가 55nm 일 때, buffer, AR layer 두께에 따른 저(30℃)/고온(90℃)에서의 $T_{lum}$




[그림 30] $VO_2$ 박막 두께가 55nm 일 때, buffer, AR layer 두께에 따른 $\triangle T_{sol}$

| | Thickness(nm) | | | Simulation | | Experiment | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Buffer layer | $VO_2$ layer | AR layer | $T_{lum}$(%) (30℃/90℃) | $\Delta T_{sol}$ (%) | $T_{lum}$(%) (30℃/90℃) | $\Delta T_{sol}$ (%) |
| 1) | 188 | 45 | 185 | 57/52 | 12 | 62/56 | 9.5 |
| 2) | 190 | 50 | 189 | 54/49 | 12.8 | | |
| 3) | 189 | 55 | 187 | 52/46 | 13.8 | 58/54 | 13.5 |
| 4) | 185 | 60 | 192 | 49/43 | 14.5 | | |

[표 10] 다층 박막 두께에 따른 $T_{lum}$와 $\triangle T_{sol}$의 simulation값과 experiment값 비교



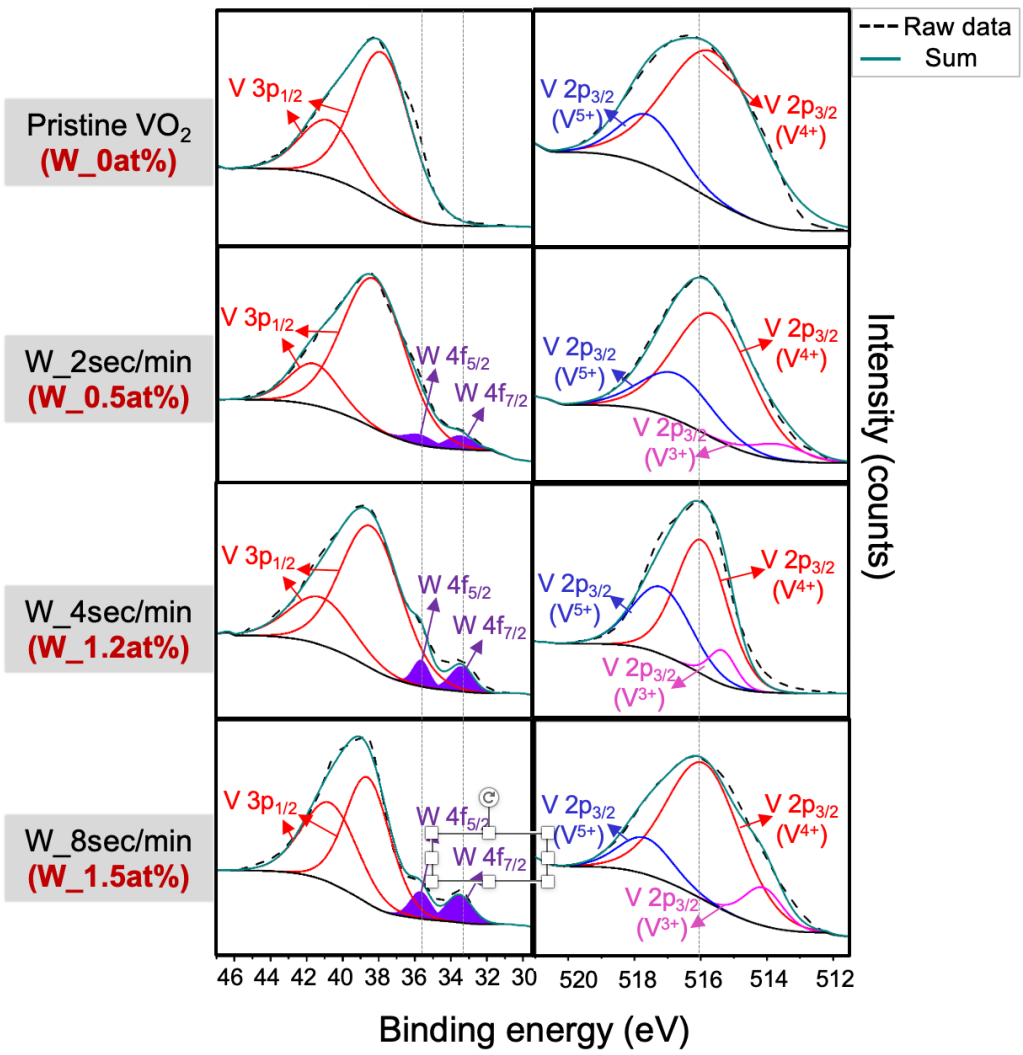

[그림 31] 설계된 다층 박막에 맞게 제작한 ZnO/$VO_2$/ZnO 구조

## 제 2 절 텅스텐(W) 정량 분석

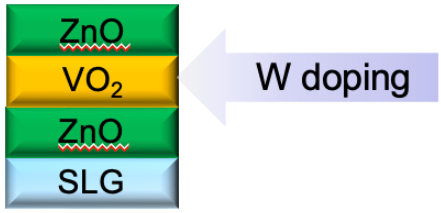
본 연구의 목표인 텅스텐(W) doping이 ZnO/$VO_2$/ZnO 다층 박막 열변색 특성에 미치는 영향을 조사하고자 시뮬레이션으로 설계한 다층 박막 구조에 co-sputtering법으로 W doped $VO_2$ 기반 다층 박막을 제작하였고, 텅스텐 sputtering 시간을 조절하여 doping 농도를 조절하였다.

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)을 이용하여 텅스텐 doping 농도를 측정하였으며, 나아가 텅스텐 doping이 $VO_2$의 $V^{4+}$ 산화수에 미치는 영향을 조사하였다. [그림 32]은 텅스텐 doping 여부와 텅스텐 doping 농도를 측정하기 위해 30~47eV의 binding energy 범위에서 spectrum이다. 텅스텐 sputtering time이 분당 2sec, 4sec, 8sec로 증가될수록 W 4f peak 면적이 증가한다. V 2p peak 면적과 W 4f peak 면적의 비율을 통해 텅스텐 doping 농도를 계산하였다. 그 결과 텅스텐이 분당 2sec, 4sec, 8sec sputtering 됨에 각각 0.5at%, 1.2at%, 1.5at%가 doping 되었다.

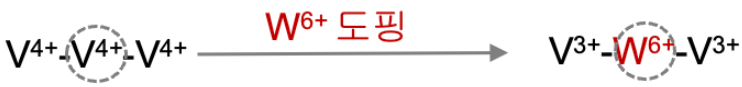
또한 MD Zhu et al은 $W^{6+}$가 $VO_2$의 $V^{4+}$ site에 치환 doping되면 높은 원자가 전자수에 의해 주변 $V^{4+}$가 $V^{3+}$로 산화수가 변한다고 보고하였으며[54] 본 연구에서도 유사한 결과를 보였다. [그림 32]와 [표 11]은 512~521eV의 binding energy 범위에서 XPS spectrum과 W doping에 따른 $V^{3+}$, $V^{4+}$, $V^{5+}$의 percentage 변화를 보여준다. W doping 농도가 증가함에 따라 $V^{3+}$(%)가 증가되는 것을 알 수 있다. 또한 $VO_2$ 박막내에는 $VO_2$ 뿐만 아니라 $V_2O_5$가 존재할 수 있으며 $V^{5+}$ peak은 $V_2O_5$의 V 산화수를 의미한다.




[그림 32] XPS spectrum at 31~47eV, 511~521eV




$W^{6+}$ 도핑이 $V^{4+}$ 산화수에 미치는 영향




| W content | Sum area | $V^{3+}$(%) | $V^{4+}$(%) | $V^{5+}$(%) |
|---|---|---|---|---|
| 0 at% | 1000 | 0 | 82 | 18 |
| 0.5 at% | 995 | 11 | 74.5 | 14.4 |
| 1.2 at% | 990 | 24 | 70 | 6 |
| 1.5 at% | 997 | 33.6 | 58.6 | 7.8 |
| ↑ | | ↑ | ↓ | ↓ |

[표 11] W doping 농도에 따른 $VO_2$의 $V^{3+}$, $V^{4+}$, $V^{5+}$ 산화수 변화

## 제 3 절 텅스텐(W) doping이 ZnO/$VO_2$/ZnO 결정 구조에 미치는 영향

$V^{4+}$보다 큰 $W^{6+}$가 doping되면 $VO_2$ crystal structure에도 영향을 미치게 되고 이를 확인하기 위해 XRD분석을 진행하였다.

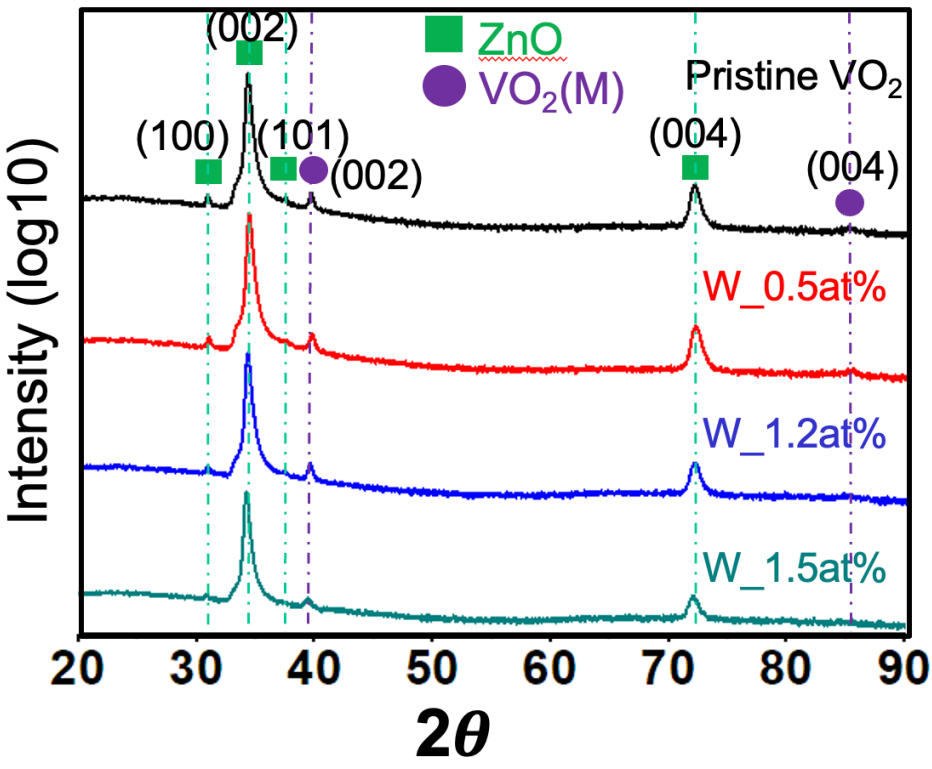
[그림 33]은 2$\boldsymbol{\theta}$가 20°~90°까지 XRD spectrum이며 각각 Pristine $VO_2$, 0.5at%, 1.2at%, 1.5at% doping 된 SLG/ZnO/W-$VO_2$를 나타낸다. Pristine $VO_2$의 XRD spectrum을 통해 $VO_2$(M)이 SLG/ZnO 위에서 (00$l$) 우선성장방향을 가지고 성장하는 것을 확인 하였다. 또한 W이 doping 되어도 새로운 2차상(phase)이 발견되지 않았다. [그림 34]는 2$\boldsymbol{\theta}$가 32°~41° 범위에서의 XRD spectrum을 나타내며, ZnO(002) peak position에는 변화가 없지만 $VO_2$(M)의 peak position은 변화하였다. [그림 34],[표 12]는 W이 doping 될수록 2$\boldsymbol{\theta}$, peak 적분 면적이 감소됨을 보여준다. 이러한 결과는 Zou et al 연구 결과와 유사한 경향성을 보였다.[55]

이는 $W^{6+}$가 $V^{4+}$ site에 치환 doping 되면 $V^{4+}$보다 큰 $W^{6+}$에 의해 $VO_2$ inter-planar spacing(d)가 증가하게 되고, 식(4) Bragg's law에 의해 2$\boldsymbol{\theta}$가 감소된다. 또한 $V^{4+}$보다 큰 이온크기를 가지는 $W^{6+}$에 의해 $VO_2$ 주기성(periodicity)을 저하시켜 결정성이 저하되어 intensity(적분 면적)이 감소된다.

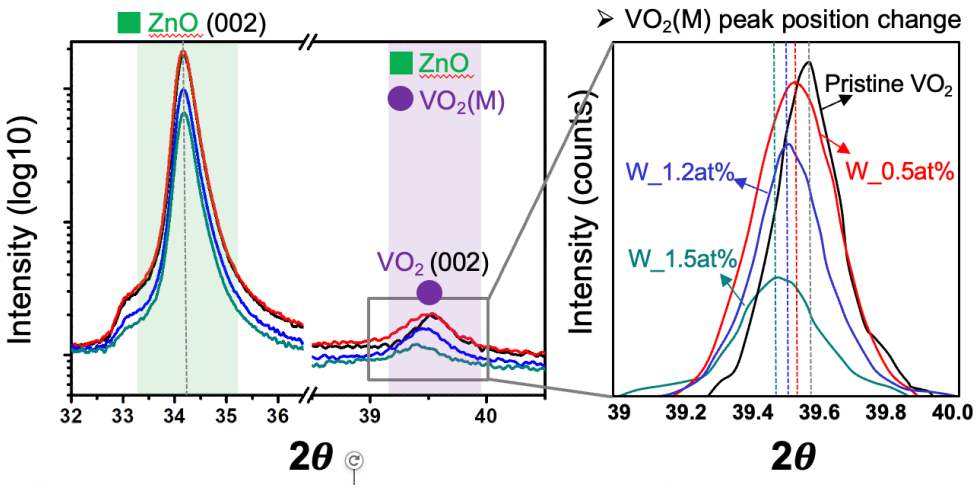
$$Bragg's\ law: 2dsin\theta = n\lambda$$

d: interplanar spacing
$\theta$: diffraction angle
$\lambda$: wavelength

식 4) Bragg's law




[그림 33] W doping 농도에 따른 SLG/ZnO/$VO_2$ 다층 박막의 XRD pattern




[그림 34] W doping 농도에 따른 SLG/ZnO/$V_XW_{1-X}O_2$(x=0, 0.005, 0.012, 0.015) XRD peak position 변화

| | Pristine $VO_2$ | W_2sec | W_4sec | W_8sec |
|---|---|---|---|---|
| 2$\theta$ | 39.54° | 39.49° | 39.46° | 39.38° |
| Intensity (적분 강도) | 303 | 340 | 293 | 163 |
| FWHM | 0.32 | 0.4 | 0.37 | 0.43 |
| Crystallite Size(Å) | 296 | 220 | 258 | 222 |

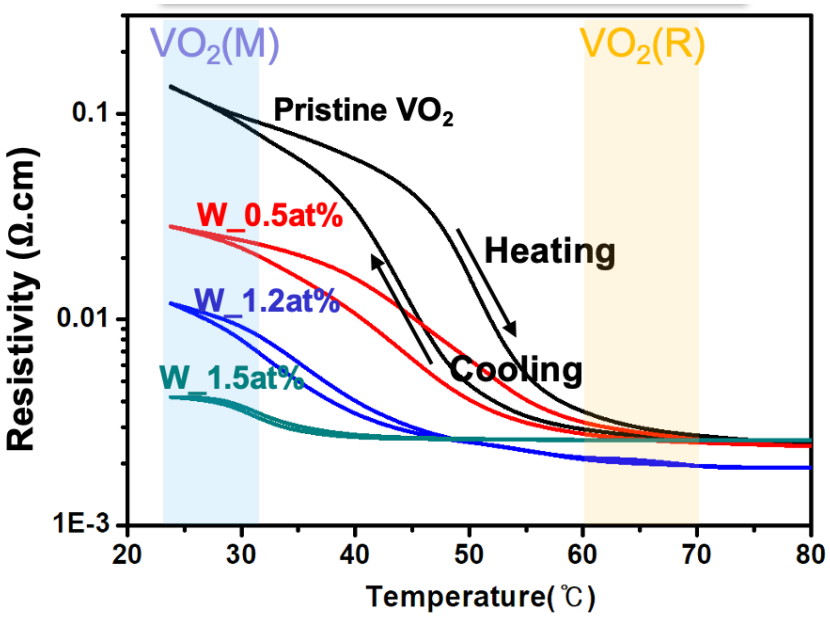
[표 12] W doping 농도에 따른 2$\theta$과 intensity(적분 강도), FWHM, Crystallite size 비교

## 제 4 절 텅스텐(W) doping이 상전이 온도에 미치는 영향

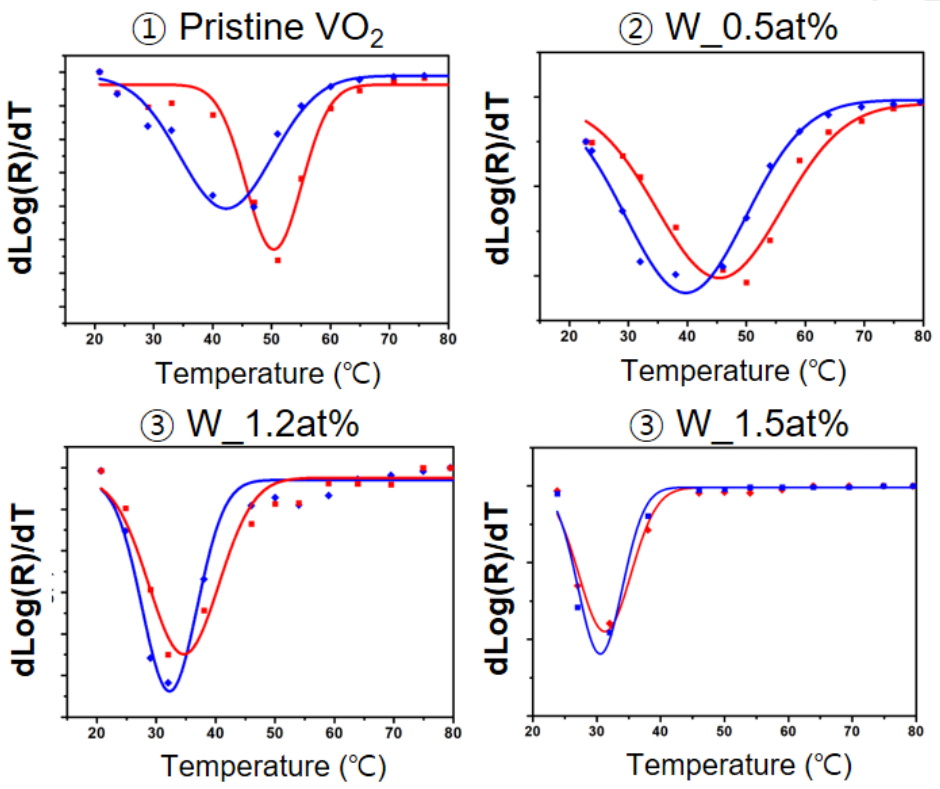
W doping의 목적은 $VO_2$ 상전이 온도($T_c$)을 상온 부근까지 낮추는 것이다. W doping 농도에 따른 $T_c$ 변화를 확인하고자 4 point probe method로 온도 변화에 따른 비저항(resistivity)을 측정하였고, [그림 35]은 그 결과를 보여준다. W doping 농도가 증가함에 따라 $VO_2$ 기반 다층 박막의 hysteresis loop이 저온으로 이동하게 되며, 이러한 경향성은 보고된 문헌들과 유사하다.[56][57] W doping 농도가 증가될수록 저온에서의 안정한 phase인 $VO_2$(M)이 고온에서 안정한 phase인 $VO_2$(R)보다 비저항 차이가 크다. B. Rajeswaran et al은 W doping 농도가 증가될수록 electron charge carrier concentration이 증가한다고 보고하였다.[58] $W^{6+}$ doping에 의해 증가한 electron charge carrier는 전기적으로 metallic한 $VO_2$(R) 보다 insulating한 $VO_2$(M)에 더 큰 변화를 초래한다.

열변색 특성인 상전이 온도($T_c$) 및 △A, △S, △H를 구체적으로 계산하기 위해 hysteresis loop의 heating, cooling curve을 미분한 값을 gaussian fitting하였고, [그림 36]은 gaussian fitting한 온도와 dLog(R)/dT curve를 보여준다. 2장 3-2절에서의 $T_c$, △A, △S, △H 계산법으로 계산한 결과는 [표 13]에 나와있다. 본 연구는 W doping을 하지 않았음에도 $T_c$가 46℃이고 W이 doping 될수록 $T_c$는 감소되는 경향성을 보였다. 결과적으로 W이 1.5at% doping 되었을 때, $T_c$가 약 16℃ 감소되었다. 본 연구에서 doping하지 않았음에도 $T_c$가 68℃보다 낮은 이유로는 (00*l*) 우선성장방향을 가지는 ZnO, $VO_2$ 사이에 lattice mismatch로 인해 $VO_2$ 박막에 stress가 가해져 $T_c$가 68℃보다 낮을 수 있다. 또한 본 실험의 증착 온도는 300℃이며, 서로 다른 ZnO, $VO_2$ 열팽창 계수에 의해 $VO_2$ 박막이 thermal stress를 받을 수 있다. $T_c$ 감소는 열변색 스마트 윈도우의 에너지 절약 효과 증가를 기대할 수 있다. 하지만 $T_c$ 뿐만 아니라 저/고온 비저항 차이 비율인 △A가 감소되었으며, △A는 $\triangle T_{sol}$에 영향을 미치는 요소로 △A가 감소 될수록 $\triangle T_{sol}$이 저하되어 열변색 스마트 윈도우 에너지 절약 효과 저하를 초래한다. [그

림 38]은 본 연구와 보고된 연구들의 W doping concentration에 따른 $T_c$ 변화를 나타내며, W concentration과 $T_c$ 변화가 linear한 관계를 가졌다. 또한 Jinhua et al와 비교하면 도핑 하지 않을 때, 상대적으로 낮은 $T_c$(~46℃)로 인해 적은 doping 양으로 $T_c$를 상온 부근인 ~30℃로 낮출 수 있다.



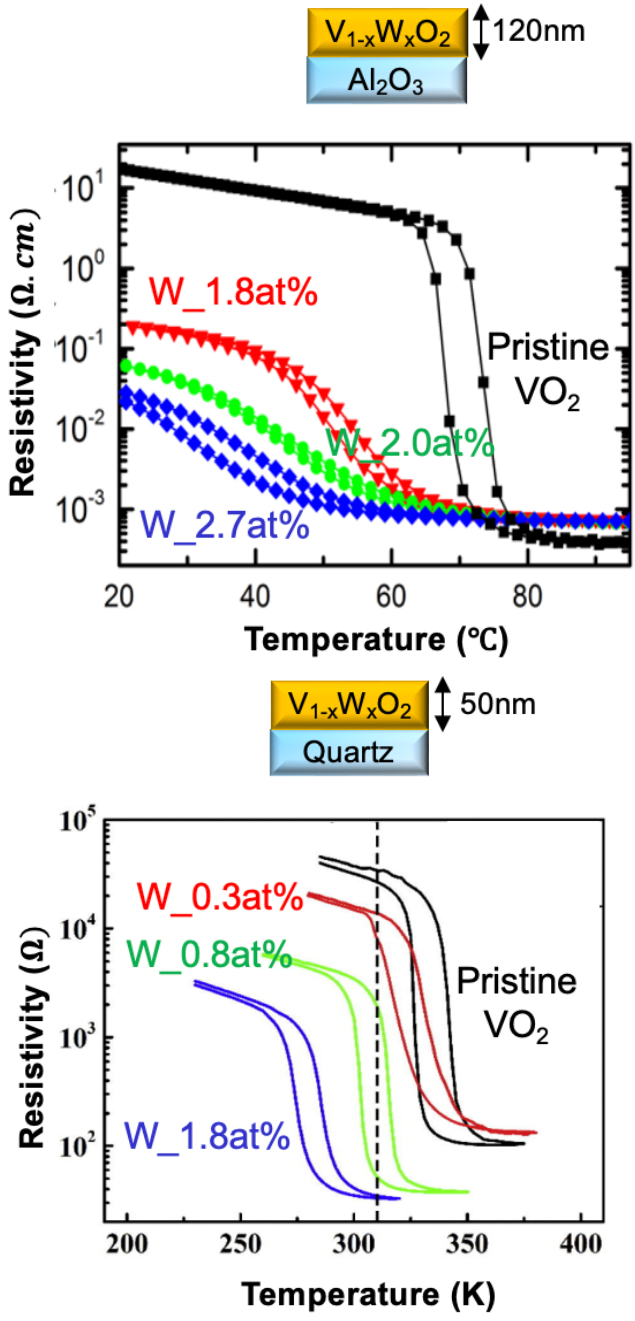

[그림 35] W doping 농도에 따른 Temperature-Resistivity hysteresis loop 변화



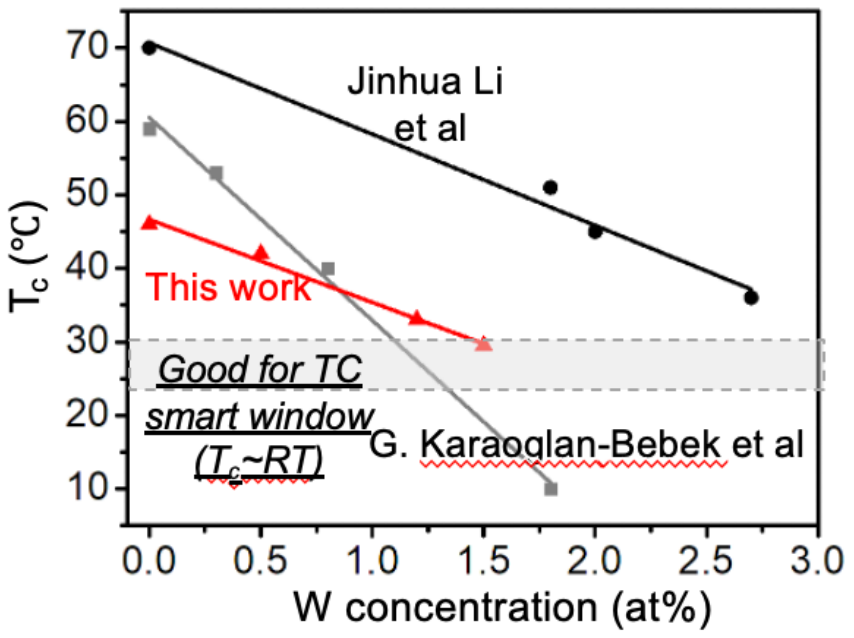

[그림 36]. [그림 35]에 나타낸 Temperature-Resistivity hysteresis loop의 미분값과 gaussian fitting한 그래프

| | Pristine$VO_2$ | W_0.5at% | W_1.2at% | W_1.5at% |
|---|---|---|---|---|
| $T_c$ | 46℃ | 42℃ | 33℃ | 30℃ |
| ΔA (resistivity change) | $1.0\times10^2$ | $1.5\times10^1$ | 6.3 | 1.6 |
| ΔH (hysteresis width) | 8.1℃ | 5.7℃ | 2.4℃ | 0.7℃ |
| ΔS (Sharpness) | 14.8℃ | 24℃ | 12.5℃ | 8.8℃ |

[표 13] W doping 농도에 따른 상전이 온도($T_c$) 및 △A, △S, △H




[그림 37] 보고된 W doped $VO_2$ 박막의 Temperature-Resistivity hysteresis loop [56],[57]



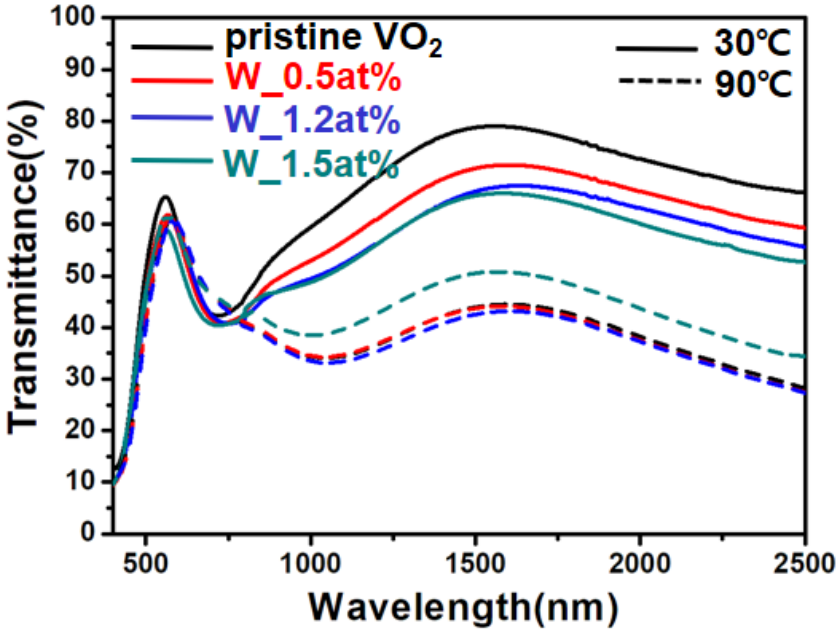

[그림 38] 보고된 W doped $VO_2$ 박막 문헌들과 본 연구의 W doping 농도와 $T_c$ 관계

## 제 5 절 W doping이 열변색 특성($T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$)에 미치는 영향

소다라임 유리(SLG) 기판 위에 증착된 ZnO/$VO_2$/ZnO 다층 박막의 $VO_2$ layer에 W이 doping 되면 상전이 온도($T_c$) 뿐만 아니라 $T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$에도 영향을 미친다. [그림 39]는 W doping 농도 변화에 따른 가시광선-적외선에서의 투과율 변화를 보여준다. W doping 농도에 관계 없이 유사한 가시광선 투과율을 나타내기 때문에 비슷한 $T_{lum}$ 값을 보인다.

또한 W doping 농도가 증가되면 저온(30℃)에서 적외선 투과율이 감소되는 반면 고온(90℃)에서 적외선 투과율은 큰 차이가 없었다. 이에 따라 W doping 농도가 증가하면 $\triangle T_{sol}$은 감소하였다. 이러한 연구 결과는 M.A.Sobhan et al, Jinhua Li et al에서 보고하는 연구 결과와 유사한 경향성을 보인다.[56][59]

이는 2장 2절의 $VO_2$ plasma oscillation으로 인한 적외선 차폐로 설명될 수 있다. $V^{4+}$보다 큰 원자가 전자수를 가지는 $W^{6+}$가 doping 되면 electron charge carrier가 증가되며, plasma oscillation하는 전자의 양이 많아져 더 많은 적외선을 차폐하게 되어 $\triangle T_{sol}$이 감소된다.

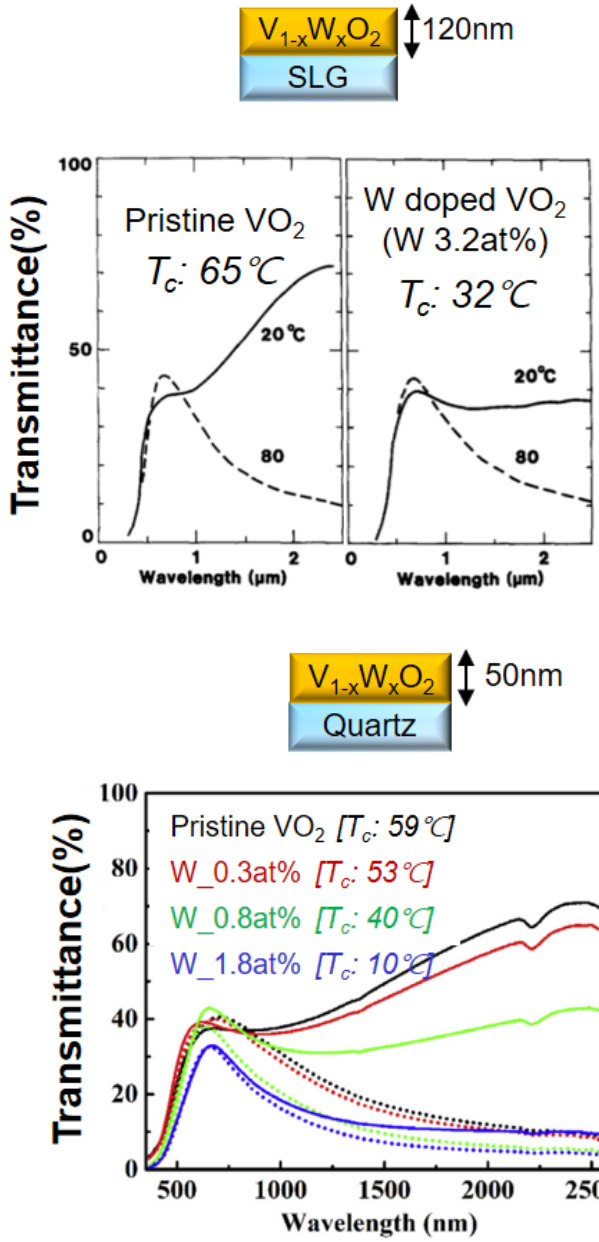



[그림 39] W doping 농도에 따른 ZnO/$VO_2$/ZnO 다층 박막의 가시광선-적외선 투과율

| | $T_{lum}$(%) _(LT/HT) | $\Delta T_{sol}$ (%) | Tc(℃) |
|---|---|---|---|
| Pristine $VO_2$ | 58/54 | 13.7 | 46 |
| W_0.5at% | 56/54 | 9.5 | 42 |
| W_1.2at% | 55/53 | 8.4 | 33 |
| W_1.5at% | 54/55 | 3.8 | 30 |
| W doping ↑ | - | ↓ | ↓ |

LT/HT: Low temp/ High temp

[표 14] W doping 농도에 따른 $T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$, $T_c$




[그림 40] 보고된 문헌의 가시 광선-적외선 투과율[56][59]

# 제 5 장 결 론

본 연구에서는 $VO_2$-based thermochromic smart window의 에너지 절약 효과를 증가시키기 위해 $VO_2$ 상전이 온도($T_c$) 제어에 효율적인 재료인 텅스텐(W)을 co-sputtering법으로 doping하여, W doping이 소다라임 유리(SLG) 위에 증착된 ZnO/$VO_2$/ZnO 다층 박막 구조의 열변색 특성($T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$)과 상전이 온도($T_c$)에 미치는 영향을 조사하였다.

텅스텐 이온($W^{6+}$)은 바나듐 이온($V^{4+}$)과의 원자가 전자수 차이와 이온 크기 차이로 인해 $VO_2$ energy band 구조 변화, $VO_2$ local lattice distortion을 발생시켜 $VO_2$ 박막의 상전이 온도($T_c$)가 감소한다고 알려져 있다.

온도 변화에 따른 저항 변화 곡선(hysteresis loop)을 통해 W doping 농도가 0at%, 0.5at%, 1.2at%, 1.5at% 일 때, $VO_2$ 상전이 온도($T_c$)가 46℃, 42℃, 33℃, 30℃로 감소되는 것을 확인하였다. 텅스텐을 1.5at% doping 했을 때, $VO_2$ 상전이 온도($T_c$)가 약 30℃이며, 목표로 했던 상온 부근의 결과를 보였다. 또한 본 연구의 pristine $VO_2$ 박막의 상전이 온도는 46℃로 보고된 pristine $VO_2$ 박막의 상전이 온도($T_c$)인 70℃[56] 보다 낮은 상전이 온도를 보이기 때문에 동일한 농도의 텅스텐이 doping 될 때, 더 낮은 상전이 온도를 기대 할 수 있다. 하지만 텅스텐이 doping 될 때, $T_c$ 변화 뿐만 아니라 상전이 전/후 저항 차이 비율을 나타내는 △A가 감소되는 경향성을 보였다. △A는 태양에너지 제어 능력($\triangle T_{sol}$)에 영향을 주며 △A가 감소할수록 태양에너지 제어 능력($\triangle T_{sol}$)이 저하되는 것으로 보고된다.[22]

W doping은 $VO_2$ 상전이 온도($T_c$) 뿐만 아니라 열변색 특성($T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$)에도 영향을 미친다. W doping 농도가 증가함에 따라 사람 눈으로 봤을 때 투명한 정도인 $T_{lum}$는 큰 변화를 보이지 않았지만  태양에너지 제어 능력인 $\triangle T_{sol}$이 감소되었다. 도핑 농도가 0at%, 0.5at%, 1.2at%, 1.5at%로 증가 될 때, $\triangle T_{sol}$은 13.7%, 9.5%, 8.4%, 3.8%로 감소 되었다. 이는 $V^{4+}$ 보다 높은 원자가 전자수를 가지는 $W^{6+}$가 도핑 될 때,

electron charge carrier가 증가되고 증가된 electron의 진동에 의해 더 많은 적외선을 차폐 시키기 때문이다. 특히 텅스텐 doping 농도에 따른 $VO_2$(M)에서의 적외선 투과율 변화가 $VO_2$(R)에서의 투과율 변화 보다 더 컸다. 증가된 electron charge carrier는 electrical metallic 특성을 가지는 $VO_2$(R) 보다 electrical insulating 특성을 가지는 $VO_2$(M)에 많은 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있다.

본 연구에서는 ZnO/$VO_2$/ZnO 구조에 텅스텐을 doping하여 $VO_2$ 박막의 상전이 온도($T_c$)를 상온 부근인 30℃까지 낮추었다. 이를 통해 더 많은 에너지 절약 효과를 기대하였지만 텅스텐이 도핑됨에 따라 태양에너지 제어 능력($\triangle T_{sol}$)이 13.7%에서 3.8%까지 저하되어 에너지 절약 효과가 저하되었다.

Sai Liu et al은 Quartz/$VO_2$/$TiO_2$ 다층 박막 구조의 top layer의 $TiO_2$를 nano-cone structure로 제작하여 AR coating보다 우수한 열변색 특성($T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$) 결과를 보고하였다.[60] 따라서 본 연구의 ZnO/W-$VO_2$/ZnO의 top layer인 ZnO 박막의 미세 구조 제어를 통해 우수한 열변색 특성($T_{lum}$, $\triangle T_{sol}$)과 상온 부근의 상전이 온도($T_c$)를 기대 할 수 있다.

# 참고 문헌


1. DoE UJEE, Department RE. Buildings energy data book. 2011.;286www.hydrosol.com.au/improve-house-heat-loss/ (2021)
2. HYDROSOL. Improve house heat loss. [cited 2022; Available from: 2.www.hydrosol.com.au/improve-house-heat-loss/ (2021).
3. Walsh, N.P. New York City's Mayor is Planning to Ban New Glass Skyscrapers. 2019 [cited 2022 Jan.1.]; Available from: https://www.archdaily.com/915656/new-york-citys-mayor-is-planning-to-ban-new-glass-skyscrapers.
4. Cannavale, A., et al., Smart electrochromic windows to enhance building energy efficiency and visual comfort. Energies, 2020. 13(6): p. 1449.
5. Ahmed, H.F. and N.S. Begum, Synthesis and characterization of MoO 3–WO 3 composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties. Bulletin of Materials Science, 2013. 36(1): p. 45-49.
6. Koo, H., et al., Effect of Oxide Buffer Layer on the Thermochromic Properties of VO2 Thin Films. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013. 22(12): p. 3967-3973.
7. SSEELE. structural glass designs by seele dominate the first impression of Apple Park. [cited 2022 Jan. 1st]; Available from: https://seele.com/references/apple-park-visitor-center-reception-buildings.
8. 박경희. 서울대학교 공학 석사, 2021
9. Zhang, Q.H., et al., Ultra-Compliant and Tough Thermochromic Polymer for Self-Regulated Smart Windows. Advanced Functional Materials, 2021. 31(18).
10. Lee, S., et al., Electronic structure and insulating gap in epitaxial VO2 polymorphs. Apl Materials, 2015. 3(12).
11. Ling, C., et al., W Doping and Voltage Driven Metal-Insulator Transition in VO2 Nano -Films for Smart Switching Devices. Acs Applied Nano Materials, 2019. 2(10): p. 6738-6746.
12. 김동환, 디스플레이 공정 플라즈마 기초. The korean information display society, 2015.
13. Ling, C., et al., W Doping and Voltage Driven Metal-Insulator Transition in VO2 Nano -Films for Smart Switching Devices.

Acs Applied Nano Materials, 2019. 2(10): p. 6738-6746.
14. Jorgenson, G.V. and J.C. Lee, Doped Vanadium-Oxide for Optical Switching Films. Solar Energy Materials, 1986. 14(3-5): p. 205-214.
15. Zhang, Y.Q., et al., Recent Progress on Vanadium Dioxide Nanostructures and Devices: Fabrication, Properties, Applications and Perspectives. Nanomaterials, 2021. 11(2).
16. Warwick, M.E.A. and R. Binions, Advances in thermochromic vanadium dioxide films. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(10): p. 3275-3292.
17. Photometry — The CIE system of physical photometry. 2005; Available from: https://www.iso.org/standard/41641.html.
18. https://en.wikipedia.org/wiki/Air_mass_(solar_energy)
19. Chang, T., et al., How to properly evaluate and compare the thermochromic performance of VO 2-based smart coatings. Journal of Materials Chemistry A, 2019. 7(42): p. 24164-24172.
20. Blackman, C.S., et al., Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing. Thin Solid Films, 2009. 517(16): p. 4565-4570.
21. Long, S.W., et al., Self-Template Synthesis of Nanoporous VO2-Based Films: Localized Surface Plasmon Resonance and Enhanced Optical Performance for Solar Glazing Application. Acs Applied Materials & Interfaces, 2019. 11(25): p. 22692-22702.
22. Jin, P., K. Yoshimura, and S. Tanemura, Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited VO 2 epitaxial films. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1997. 15(3): p. 1113-1117.
23. Koo, H., et al., Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO2 thin film. Journal of Materials Science, 2012. 47(17): p. 6397-6401.
24. Long, S., et al., Effects of V2O3 buffer layers on sputtered VO2 smart windows: Improved thermochromic properties, tunable width of hysteresis loops and enhanced durability. Applied Surface Science, 2018. 441: p. 764-772.
25. Long, S., et al., Thermochromic multilayer films of WO 3/VO 2/WO 3 sandwich structure with enhanced luminous transmittance and durability. RSC advances, 2016. 6(108): p. 106435-106442.
26. Jin, P., et al., Design, formation and characterization of a

novel multifunctional window with VO2 and TiO2 coatings. Applied Physics A, 2003. 77(3): p. 455-459.
27. Zheng, J., S. Bao, and P. Jin, TiO2 (R)/VO2 (M)/TiO2 (A) multilayer film as smart window: Combination of energy-saving, antifogging and self-cleaning functions. Nano Energy, 2015. 11: p. 136-145.
28. Liu, H., et al., SnO2/VO2/SnO2 tri-layer thermochromic films with high luminous transmittance, remarkable solar modulation ability and excellent hydrophobicity grown on glass substrates. Infrared Physics & Technology, 2021. 113: p. 103648.
29. Zong, H., et al., Preparation and characterization of HfO2/VO2/HfO2 sandwich structures with low phase transition temperature, excellent thermochromic properties, and superior durability. Ceramics International, 2022. 48(5): p. 6734-6744.
30. Zhou, H., et al., Use of ZnO as antireflective, protective, antibacterial, and biocompatible multifunction nanolayer of thermochromic VO2 nanofilm for intelligent windows. Applied Surface Science, 2016. 363: p. 532-542.
31. Zhou, H., et al., Atomic structure of misfit dislocations in nonpolar ZnO/Al2O3 heterostructures. Applied Physics Letters, 2010. 97(12).
32. Maniv, S. and A. Zangvil, Controlled Texture of Reactively Rf-Sputtered Zno Thin-Films. Journal of Applied Physics, 1978. 49(5): p. 2787-2792.
33. Mathews, N., et al., TiO2 thin films–Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. Solar energy, 2009. 83(9): p. 1499-1508.
34. Nakano, M., et al., Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation. Nature, 2012. 487(7408): p. 459-462.
35. Lee, D., et al., Sharpened VO2 Phase Transition via Controlled Release of Epitaxial Strain. Nano Letters, 2017. 17(9): p. 5614-5619.
36. Huang, Z., et al., Improvement of phase transition properties of magnetron sputtered W-doped VO2 films by post-annealing approach. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. 31(5): p. 4150-4160.
37. Hu, L., et al., Porous W-doped VO2 films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016. 77(1): p. 85-93.

38. Zhang, L., et al., Facile synthesis, formation mechanism and thermochromic properties of W-doped VO 2 (M) nanoparticles for smart window applications. Journal of Materials Chemistry C, 2020. 8(38): p. 13396-13404.
39. Kolenatý, D., et al., High-performance thermochromic VO2-based coatings with a low transition temperature deposited on glass by a scalable technique. Scientific Reports, 2020. 10(1): p. 1-12.
40. Ji, C., et al., Optimization of metal-to-insulator phase transition properties in polycrystalline VO 2 films for terahertz modulation applications by doping. Journal of Materials Chemistry C, 2018. 6(7): p. 1722-1730.
41. Panagopoulou, M., et al., Thermochromic performance of Mg-doped VO2 thin films on functional substrates for glazing applications. Solar energy materials and solar cells, 2016. 157: p. 1004-1010.
42. Mlyuka, N., G.A. Niklasson, and C.-G. Granqvist, Mg doping of thermochromic VO 2 films enhances the optical transmittance and decreases the metal–insulator transition temperature. Applied physics letters, 2009. 95(17): p. 171909.
43. Lu, L., et al., Effect of Fe doping on thermochromic properties of VO2 films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. 29(7): p. 5501-5508.
44. Zou, Z., et al., Phase transition mechanism and application of silicon-doped VO2 thin films to smart windows. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021. 32(19): p. 23825-23833.
45. Soltani, M., et al., Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on Kapton substrates by reactive pulsed laser deposition. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2006. 24(3): p. 612-617.
46. Krammer, A., et al., Elevated transition temperature in Ge doped VO2 thin films. Journal of Applied Physics, 2017. 122(4): p. 045304.
47. Wu, Y., et al., Depressed transition temperature of W x V 1− x O 2: mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. 16(33): p. 17705-17714.
48. He, X., et al., Orbital change manipulation metal–insulator transition temperature in W-doped VO 2. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. 17(17): p. 11638-11646.
49. Asayesh-Ardakani, H., et al., Atomic origins of monoclinic-tetragonal (rutile) phase transition in doped VO2 nanowires.

Nano letters, 2015. 15(11): p. 7179-7188.
50. Zhang, J., et al., Theoretical study on the tungsten-induced reduction of transition temperature and the degradation of optical properties for VO2. The Journal of chemical physics, 2013. 138(11): p. 114705.
51. Katsidis, C.C. and D.I. Siapkas, General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference. Applied optics, 2002. 41(19): p. 3978-3987.
52. Fager, H., Growth and Characterization of Amorphous Multicomponent Nitride Thin Films. 2014, Linköping University Electronic Press.
53. Xu, G., et al., Tailoring of luminous transmittance upon switching for thermochromic VO2 films by thickness control. Japanese journal of applied physics, 2004. 43(1R): p. 186.
54. Zhu, M.-D., et al., Thermochromic and femtosecond-laser-induced damage performance of tungsten-doped vanadium dioxide films prepared using an alloy target. Materials, 2018. 11(9): p. 1724.
55. Zou, J., X. Chen, and L. Xiao, Phase transition performance recovery of W-doped VO2 by annealing treatment. Materials Research Express, 2018. 5(6): p. 065055.
56. Li, J., et al., Temperature-responsive tungsten doped vanadium dioxide thin film starves bacteria to death. Materials Today, 2019. 22: p. 35-49.
57. Karaoglan-Bebek, G., et al., Continuous tuning of W-doped VO2 optical properties for terahertz analog applications. Applied Physics Letters, 2014. 105(20): p. 201902.
58. Rajeswaran, B. and A.M. Umarji, Effect of W addition on the electrical switching of VO2 thin films. Aip Advances, 2016. 6(3).
59. Sobhan, M., et al., Thermochromism of sputter deposited WxV1− xO2 films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996. 44(4): p. 451-455.
60. Liu, S., et al., *Bio-inspired TiO2 nano-cone antireflection layer for the optical performance improvement of VO2 thermochromic smart windows.* Scientific reports, 2020. 10(1): p. 1-14.

## Abstract

# Effect of tungsten doping on thermochromic properties of $ZnO/VO_2/ZnO$ multi-layer deposited on soda lime glass

Jae Young Park

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Smart window based on $VO_2$ is one of promising thermochromic glasses which can regulate heat flow through window by solar modulation near room temperature. Thermochromic glasses with high visible light transmittance and large difference in infrared transmittance between high- and low-temperature $VO_2$ phases, are required to have large amount of energy saving in buildings. In order to commercialize $VO_2$-based thermochromic glass, it is necessary to solve problems such as the low visible light transmittance, the low solar modulation ability and the control of transition temperature($T_c$) of $VO_2$. To improve visible light transmittance and solar modulation ability, thermochromic properties of $VO_2$-based multi-layer thin film using ZnO as a buffer layer and an anti-reflection(AR) layer have been reported. However, there is still the problem that the energy saving effect is limited because the $T_c$(~68℃) of $VO_2$ is higher than room temperature. There are several methods to control $T_c$, such as doping, microstructure control, and internal stress control. Among

these methods, tungsten(W) doping is known to be most effective method for controlling $T_c$. W doping changes the V-V bonding length and energy band structure of $VO_2$ due to the difference atomic size and valence electrons.

In this study, ZnO/$V_XW_{1-X}O_2$/ZnO(x=0, 0.005, 0.012, 0.015) multi-layer thin films were deposited on soda lime glass by sputtering, and the effect of tungsten doping on the thermochromic properties of a $VO_2$-based multi-layer thin film was investigated.

When tungsten doping concentration was 0at%, 0.5at%, 1.2at% and 1.5at%, $T_c$ was reduced to 46℃, 42℃, 33℃ and 30℃. Also, solar modulation ability($\triangle T_{sol}$) was reduced to 13.7%, 9.5%, 8.4% and 3.8%. On the other hand, visible light transmittance did not show significant change.

**Keywords** : Thermochromic smart window, Vanadium dioxide, Tungsten doping, Transition temperature, RF magnetron sputtering, Thermochromic properties

**Student Number** : 2021-28589