

# X-ray Photoemission Studies of W 4f Core Levels of Electrochromic $H_xWO_3$ Films

정재인, 홍재화, 문중호, 김정수  
산업과학기술연구소 계측연구팀

## 1. 서 론

Electrochromic (EC) 피막은 1969년 S. K. Deb가  $WO_3$  박막에 D.C. 전류를 가하면 가역적 색변화가 일어나는 소위 EC 현상을 발견하고, 이를 display 소자에 응용할 수 있는 가능성을 제시한 이래 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔다. 한편, EC 현상의 원인을 규명하기 위해 여러가지 모델이 제안되어 왔으며, 그 중에서도 투명한  $WO_3$ 와 착색된  $M_xWO_3$  ( $M = H, Li, Na, \dots$ ) 박막의 전자구조를 해명하려는 연구도 다수 보고된 바 있다. 본 연구에서는 비정질 EC  $H_xWO_3$  박막의 착색정도에 따른 W 4f 내각준위 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 연구 결과를 보고한다. 본 연구에서는 특히 W 4f 스펙트럼의 line shape 분석을 통해 새로운 정보를 얻고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

$WO_3$  박막의 제조는 통상의 고진공 증착기를 이용하였으며, 투명도전막 ( $In_2O_3$ )이 입혀진 microslide glass (Corning #2947)를 기판으로 이용하였다. 우선, 99.95%의 순도를 가진 산화텅스텐 granule을 tablet으로 만들어 도가니에 넣은 다음 전자빔으로 증발시키는 방법을 사용하여 박막을 제조하였다.  $WO_3$  박막 제조시 증발율은 분당 약 200 Å 이었고, 피막의 두께는 4000~10000 Å 사이에서 변화시켰다. 액체 전해질 (1 mole의  $H_2SO_4$ )을 이용하여 이와 같이 제조된  $WO_3$  박막 시편에 수소 이온을 주입함으로써  $H_xWO_3$  박막으로 전환시키는 착색실험을 수행하였다. 실험결과 박막내에 20~150 mC/cm<sup>2</sup>의 전하량이 주입되었을 경우  $H_xWO_3$  박막의 x값이 0.07~0.6 정도가 되는 것으로 판명되었다. 박막의 투과율 및 광학밀도 (optical density)의 측정은 spectrophotometer를 이용하였다. XPS 측정은 Perkin-Elmer PHI 5400 ESCA 장치를 이용하였으며, Mg K $\alpha$  X-ray source를 시편에 조사하였고, 방출된 광전자의 분석은 concentric hemispherical analyzer를 이용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

(1) 스펙트럼의 분석 : 착색 전후의 모든 박막에 대한 W 4f 스펙트럼은 스핀-궤도 분리된 (spin-orbit splitting)  $4f_{7/2}$ 와  $4f_{5/2}$ 의 성분을 보였고, 그 에너지 간격은 약 2.1 eV 이었다. 착색시키지 않은  $\text{WO}_3$  박막의 4f line shape은 bulk  $\text{WO}_3$  와 매우 유사하였다.  $\text{WO}_3$  박막의 W 4f 피크의 결합에너지는 주입된 전하량에 따라 W 금속보다 4.5~9 eV 정도 크게 나타났다. 착색된  $\text{H}_x\text{WO}_3$  박막에서는 주입된 전하량이 증가함에 따라 W 4f 피크가 넓어짐을 알 수 있었다. 그러나 결합에너지는  $70 \text{ mC/cm}^2$ 까지는 거의 변화가 없었다.

(2) Line shape 분석 : 본 연구에서는 curve fitting 프로그램을 이용하여  $\text{H}_x\text{WO}_3$  ( $0 \leq x < 1$ ) 박막의 W 4f 스펙트럼의 line shape을 자세한 분석을 하였다. 그 결과 각각의 스핀-궤도 분리 성분이 두 개의 피크로 이루어져 있음을 발견하였다. 그리고 주입된 전하량이 증가함에 따라 낮은 결합에너지를 가진 피크의 상대적 세기가 증가하고, 비대칭 인자 (asymmetry factor)와 선폭 (linewidth)이 체계적으로 증가함을 확인하였다. 이들 결과는 새로운 모델의 제시와 함께 발표할 예정이다.

### 4. 결 론

$\text{WO}_3$  박막을 제조하여 EC 실험을 행하였으며, XPS를 이용하여 착색 정도에 따른 전자구조의 변화를 연구하였다. 특히, W 4f 내각준위 스펙트럼의 line shape 분석을 통해 전자구조를 밝히고자 하였다. 그 결과 각 성분이 두 개의 피크로 이루어져 있음과, 낮은 결합에너지 쪽 피크의 세기와 비대칭 인자 및 선폭이 주입된 전하량에 따라 체계적으로 변화됨을 확인하였다.