

전기적 착색 니켈산화물 박막의 특성과 안정성

이 길 동

경기대학교 자연과학부(물리학 전공)
(1999년 8월 21일)

Characterization and stability of electrochromic NiO thin films

Kil Dong Lee

Division of Natural Science (Physics Major), Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received August 21, 1999)

요 약 - 니켈산화물 박막을 전자살증착법으로 제작하고 제작조건 특히 기판온도가 막의 안정성에 미치는 영향을 연구하였다. 제작된 시료의 광학적 특성과 안정성은 강하게 기판온도에 의존하였으며 기판온도 150~200°C에서 제작된 NiO막은 0.5몰 KOH 용액속에서 -0.6~+0.8 V 사이의 5000사이클 후에도 안정하였다. 5000사이클 후 가장 우수한 전기적 착색인자는 기판온도 150°C에서 제작된 시료에서 얻어졌으며 착색인자는 착색효율 $CE = -0.049 \text{ cm}^2/\text{mC}$, 광학적 밀도변화 $\Delta OD = 0.88$, 막에 주입된 전하 $Q_m = -18.11 \text{ mC/cm}^2$ 그리고 막속에 남아있는 전하 $Q_{\text{left}} = 14.8 \text{ mC/cm}^2$ 였다.

Abstract - Electrochromic NiO films were prepared by using an electron-beam deposition method. The influence of the preparation conditions, especially the substrate temperature, on the electrochemical stability of film was investigated. The optical properties and stability of as-deposited films strongly depended on the substrate temperature during deposition. The NiO film prepared at a substrate temperature of 150~200°C was found to be the stable when subjected to 5000cycles in a 0.5 M solution of KOH between -6.0 and +0.8 V. The best electrochromic parameters after 5000cycles were obtained for samples with substrate temperature of 150°C. The obtained electrochromic parameters are $CE = -0.049 (\lambda = 550 \text{ nm})$, $\Delta OD = 0.88 (\lambda = 550 \text{ nm})\text{cm}^2/\text{mC}$, $Q_m = -18.11 \text{ mC/cm}^2$ and $Q_{\text{left}} = 14.8 \text{ mC/cm}^2$.

1. 서 론

최근에 전기적 착색성(electrochromism)을 이용하여 대면적의 표시기, 전기적 착색 유리창(smart window), 자동차의 후면거울 등에 사용하기 위한 전기적 착색 소자의 개발은 상업적으로 큰 흥미가 있기 때문에 전기적 착색 재료개발(inorganic electrochromic materials)과 물성연구에 관심이 집중되고 있다 [1-3]. 전기적 착색성은 낮은 전압이 물질에 인가되면 광학적 특성이 착색된 상태(colored state)와 탈색된 상태(bleached state)로 가역적으로 변화하는 것으로 정의된다. 이 때 이온과 전자가 막 내부에 동시적으로 주입 혹은 추출됨으로써 색중심(color centers)이 매질 내부에 형성되어 주로 가시광선 영역에서 광흡수가 일어난다. 따라서 착색된 상태와 탈색된 상태 사이에서의 광학적인 밀도의 변화는

물질의 화학적 및 광학적 특성 변화를 일으킨다. 전기적 착색박막의 중요한 특성은 그 물질이 전기전도와 이온전도를 함께 갖고 있어야 하며 또한 전자의 주입 혹은 추출과 함께 이온이 빠르게 가역적으로 주입되고 추출되어야 한다 [1].

전기적착색은 주로 NiO, TiO₂, V₂O₅, Ir₂O₃, CoO, MoO₃ 등 전이금속 산화물에서 많이 일어나며, 환원반응에 의해 착색이 일어나는 음극성 착색 재료(cathodic coloration material)인 WO₃ 박막은 상세히 연구되어졌다 [4-8].

산화반응에 의해 착색이 일어나는 양극성 착색 NiO 박막(anodic coloration material)에 대한 연구는 Svensson 등 [9]이 시료에 7 MeV ¹⁵N이온을 충돌시켜 핵반응을 일으킨 실험결과를 분석하여 착색은 수소의 추출과 관련 있음을 설명하였으나 아직까지 착색기구는

불확실하다. Conell 등 [10]은 NiO막을 RF 마그네트론 스파터링으로 제작하여 2500사이클에서도 막의 퇴화가 거의 일어나지 않았다고 보고하였으며 Agrawal 등 [11]은 NiO 박막을 전자살 증착법으로 제작하여 챔버(chamber)내 진공도가 막의 결정입자의 크기와 화학당량적 조성에 미치는 영향을 연구하고, 산화와 환원전류, 착색효율 및 광학적 특성도 막의 제작공정조건에 큰 영향을 받는다고 지적하였다. 따라서 전기적 착색 고체소자를 개발하기 전에 먼저 성능이 우수한 전기적 착색 NiO박막을 제작하여 상세한 물성을 분석하는 것은 대단히 중요하다.

본 연구에서는 전기적 착색 물질의 성능을 개선하여 실용성을 높이려는 다양한 시도중의 하나로써, 박막의 제작 공정중 가장 중요한 인자가 되는 NiO 박막의 전기적 착색 성능을 평가하기 위해, 전자살 증착법으로 ITO가 증착된 유리 기판위에 기판 온도상승에 따라 NiO박막을 제작하고, 기판온도가 전기적 착색 박막의 내구성에 미치는 영향과 착색 및 탈색과정을 조사분석하였다.

2. 실험

NiO 박막은 압착분말로 성형된 NiO 평판(순도 99%, Cerac Co, USA)을 만들어 탄소도가니 속에 넣고, 전자살 증착법을 사용하여 투명전극(ITO: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, 두께 2000 Å, 면저항 $10 \Omega/\text{cm}^2$)기판 위에 증착하여 제작하였다(진공장치는 Leybold L560). 기판온도는 증착되는 동안 실온에서 250°C까지 변화시켰다. NiO 박막의 두께는 약 5000 Å로 제작하였다. 이때 NiO 박막의 두께는 수정 두께감지장치로 조절하였으며 증착률은 2 Å/sec로 하였다. 증착전 챔버내 초기 베이스 압력은 2×10^{-6} mbar로 한 후에, 산소를 주입하여 진공도를 3×10^{-4} mbar로 조절하여 NiO 시료를 제작하였다.

제작된 시료는 X선회절장치(XRD)로 막의 구조가 다 결정질임을 확인 하였으며 증착된 모든 시료는 측정하기 전까지 진공조 속에 넣어 보관하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의한 박막의 이온주입 반응과 내구성시험을 하기 위해 박막의 착색과 탈색은 그림 1과 같은 건조상자(glove box)내에 설치된 전기적 착색셀을 제작하여 사용하였다. 순환전압전류법은 박막에 선형적으로 전압을 인가하여 전류의 변화를 측정하는 방법으로 막속에 이온의 주입과 탈착반응및 막의 퇴화과정도 함께 조사할 수 있다. 전기적 착색셀 내에서

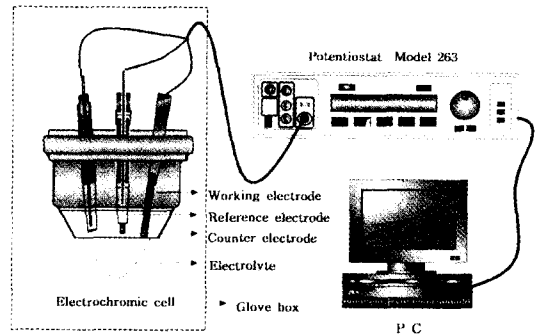


그림 1. Schematic diagram of electrochromic cell used for the coloring and bleaching (C/B) cycles.

유리위에 ITO가 증착된 NiO박막은 작동전극(working electrode)으로 사용하고, 백금은 반대전극(counter electrode)으로 사용하였다. NiO 박막의 착색 면적은 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 였으며 모든 전압은 SCE(saturated calomel electrode)대해서 측정하였다. NiO 박막을 착색과 탈색을 시키기 위한 전해질은 0.5 M KOH(PH: 13.7, 온도: 20°C, 전해질 용량: 8 ml)를 사용하였으며 이때 전해질은 착색셀속에 아르곤 가스를 불어넣어 포화된 산소를 정제하였다. 착색셀에서 NiO 박막의 이온주입과 추출 반응은 VersaStat(PAR, Model 263)을 사용하여 순환 전압전류법으로 전압을 0.8 V에서 -0.6 V 그리고 다시 +0.8 V로 반복시켰으며 전위주사속도(scan rate)는 20 mV/sec의 조건하에서 전압의 변화에 대한 전류를 측정하였다. 여기서 -는 막의 환원반응을 뜻하고 +는 막의 산화반응을 의미한다. 착색과 탈색의 사이클의 순환과정에 의해 전기적 착색성이 퇴화된 박막의 투과율 변화는 사이클이 반복 수행된 후 전해질 속에서 시료를 꺼내어 증류수로 세척하고 난 후, 질소를 불어 건조시켜서 분광광도계(Kontron Inst, Uvikon 941 plus)로 자외선-가시광선-근적외선(파장, 190-900 nm)영역의 투과율을 측정하였다. 측정이 끝난 시료는 다시 착색셀 속에 넣어서 사이클을 반복 수행시켰다. 사이클에 의해 퇴화된 막의 상 변화는 $\text{CuK}\alpha$ X선($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)을 이용한 회절기(Philip, pw 3710)를 사용하여 조사하였으며 필터는 Ni, 가속전압은 30 kV, 필라멘트 전류는 20 mA로 하였다.

3. 실험결과 및 논의

그림 2는 막의 균질성을 조사하기 위해 기판온도

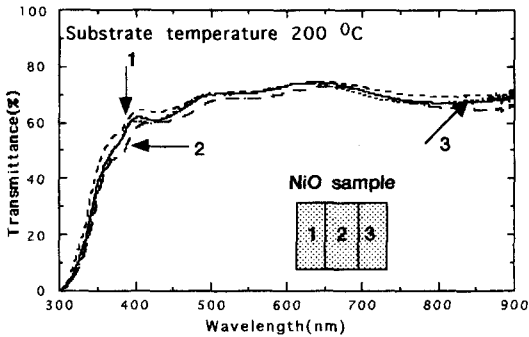


그림 2. Variation in spectral transmittance at different locations of a NiO film deposited on ITO-coated glass with substrate temperature of 200°C.

200°C에서 제작된 막의 투과율 변화를 나타낸 것이다. 막의 두께 측정은 서로 다른 위치에서 수행하였다. 그림에서 알 수 있듯이 투과율은 NiO막의 서로 다른 위치(시료의 윗부분(1), 중간부분(2), 아래부분(3))에서 각각 3번씩 측정된 결과 변하지 않았으며 사람의 눈에 민감하게 반응하는 스펙트럼(0.43< λ <0.69)의 피크 파장 약 550 nm(photopic 파장)에서 투과율은 약 70%를 나타내었다. 이 결과로 부터 막은 거의 균일한 두께로 제작 되었음을 알 수 있다. 그외 기판온도 실온(RT), 80°C, 150°C, 200°C 및 250°C에서 제작된 시료들도 균일하게 제작되었음을 시료의 서로 다른 위치(시료의 윗부분, 중간, 아래부분 등)의 투과율을 각각 3번씩 측정하여 확인 할 수 있었다.

그림 3은 기판온도 80°C, 100°C, 200°C 및 250°C에서 제작된 NiO박막의 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 80~200°C에서 제작된 시료의 가시광선 투과율은 약 70%를 나타내어 큰 차이를 나타내지 않았으나 증

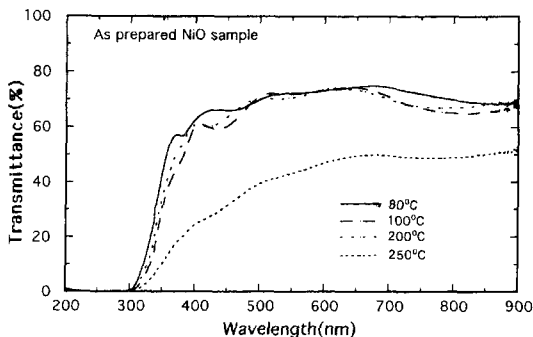


그림 3. Spectral transmittance of NiO films on ITO-coated glass prepared with different substrate temperature.

착시 기판온도 250°C에서 제작된 시료는 표면이 진한 갈색으로 변하여 투과율이 낮게 측정되었다. 이러한 점으로 미루어 보아 높은 기판온도에서 제작된 시료의 화학조성이 변한 것을 알 수 있다. 일반적으로 높은 기판온도에서 제작된 막의 투과율의 감소는 산소가 막속에 불충분하게 결합된데에 그 원인이 있는 것으로 사료된다. 그 이유는 Ritter [12]가 전자살 증착법을 이용하여 높은 기판온도에서 TiO₂막을 제작하여 산소의 응축이 감소될 때는 막의 흡수증가를 관찰하고 이것은 높은 기판온도에 의한 TiO₂ 조성분해(decomposition)에 그 원인이 있다고 설명한 사실과 비교해보면 기판온도가 높으면 NiO막도 조성분해가 일어난다고 추정 할 수 있다. 따라서 기판온도 250°C에서 제작된 NiO막의 투과율이 낮게 측정된 것으로 사료된다. 한편 흡수 가장 자리는 온도가 크게 증가함에 따라 장파장쪽으로 약간편의 되었다. 이것은 기판온도가 크게 증가되면 막의 에너지간격이 감소함을 의미한다.

그림 4는 NiO박막을 착색과 탈색과정을 순환 전압전류법으로 1사이클 시킨 후 초기상태에서의 기판온도에 따른 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 에너지 간격이 큰 반도체인 NiO(band gap energy 3.6~4.0 eV)와 ITO(band gap energy 3.5 eV)는 흡수 가장자리(absorption edge)가 자외선 영역에 있으므로 NiO/ITO/Glass 박막의 투과율은 파장 300 ~900 nm영역에서 분석하였다. 기판온도 80°C, 100°C 및 200°C에서 제작된 시료 (A), (B) 및 (C)의 초기상태에서 착색과 탈색된 투과율의 대비(contrast)는 큰 차이를 나타내고 있지 않으나 각각의 시료는 파장 550 nm에서 약 20~25%를 나타내었다. 그러나 250°C에서 제작된 시료 (D)는 착색과 탈색 투과율의 대비가 거의 없으므로 전기적 착색반응이 잘 나타나지 않는 것으로 보여진다.

그림 5는 사이클에 의한 NiO막의 광학적 특성을 평가하기 위해 순환 전압전류법에 의해 막의 전기적 착색성의 퇴화가 일어나기 시작하는 시점까지 착색과 탈색 사이클을 최대한 반복시킨 후 기판온도 80°C, 100°C, 200°C 및 250°C에서의 투과율 변화를 각각 나타낸 것이다. 여기서 막의 전기적 착색성의 퇴화는 착색과 탈색투과율의 차이가 거의 없이 같게 나타나는 시점으로 정하였다. 실온에서 제작된 NiO막은 순환 전압전류법에 의해 10사이클 이내에 막과 기판물질사이의 계면이 손상(mechanical degradation)되어 막이 부분적으로 벗겨져 더 이상 측정을 할 수 없었다. 기판온도 80°C에서

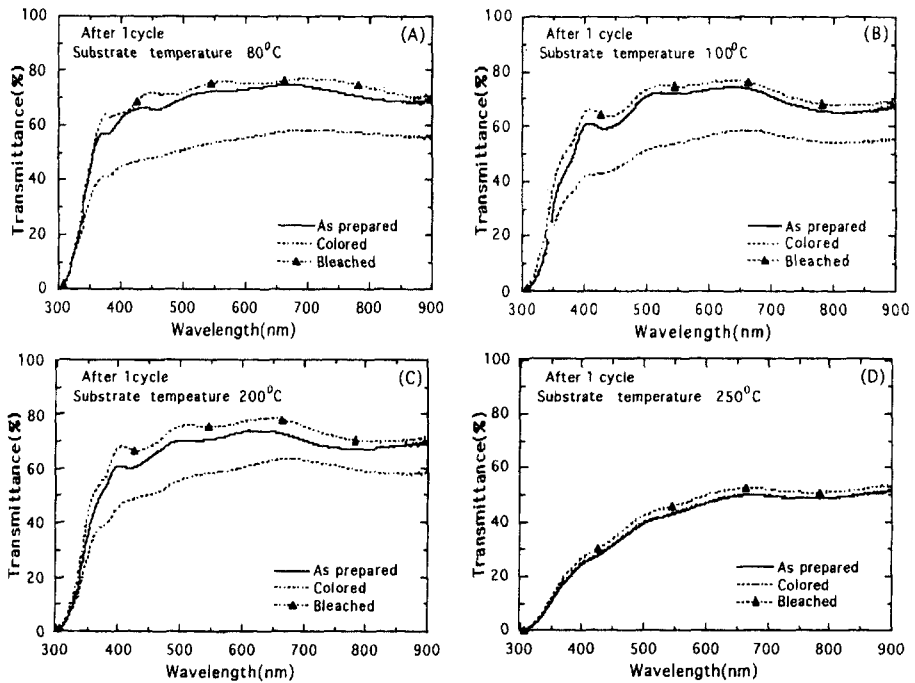


그림 4. Spectral transmittance of electrochromic NiO films on ITO-coated glass prepared with different substrate temperature after 1 cycle : (A) 80°C, (B) 100°C, (C) 200°C and (D) 250°C.

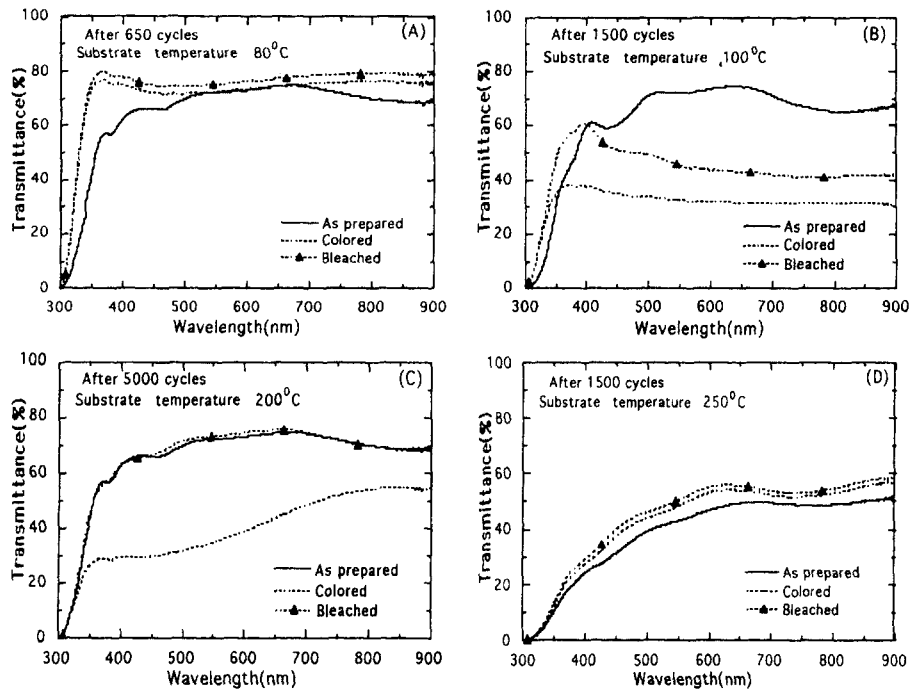


그림 5. Spectral transmittance of electrochromic NiO films on ITO-coated glass prepared with different substrate temperature after 650-5000 cycles : (A) 80°C, (B) 100°C, (C) 200°C and (D) 250°C.

제작된 시료 (A)를 그림 4의 초기상태의 투과율 대비와 비교해 보면 650사이클이 수행된 후 착색과 탈색 투과율은 거의 같게 측정되어 막의 전기적 착색성이 퇴화된 것을 알 수 있으며 또한 막도 손상된 것을 관측할 수 있었다. 그러나 진공도 $\sim 10^{-2}$ mbar 분위기에서 150°C에서 1시간 동안 열처리한 결과 800사이클까지 내구성을 증가시킬 수 있었으며 또한 투과율의 대비도 향상시킬 수 있었다. 이 결과는 열처리에 의한 막의 미세구조 변화와 관련있음을 알 수 있었다. 기판온도 100°C에서 제작된 시료를 1500사이클 시킨 후 시료 (B)는 가시광선 영역에서 착색투과율은 약 35%였으며 탈색투과율은 약 45%를 나타내었다. 투과율의 차이는 약 10%였다. 탈색투과율이 제작된 시료(As prepared)의 투과율보다 낮게 나타난 것은 사이클이 반복 되면서 산화된막(착색된막)이 불완전하게 전하가 추출된 데에 그 원인이 있는 것으로 보여진다. 기판온도 200°C에서 제작된 시료를 5000사이클 시킨 후 시료 (C)의 착색과 탈색투과율의 대비는 그림 4의 초기상태보다 가시광선 영역에서 가장 크게 일어났으며 제작된 시료의 투과율과 탈색투과율은 거의 일치하여 탈색은 완전히 이루어졌음을 알 수 있다. 이때 착색과 탈색투과율은 가역적

으로 반복되었다. 따라서 시료(C)는 막의 활성화와 안정성이 우수한 전기적 착색특성을 갖는 것으로 평가할 수 있다. 기판온도 250°C에서 제작된 시료(D)를 1500사이클을 반복 수행시킨 후 착색과 탈색투과율은 거의 같게 나타났으나 막의 손상은 일어나지 않았으며 그림 4에서의 1사이클 후 초기상태 시료 (D)의 착색과 탈색 투과율과 비교하여도 큰 차이를 나타내지 않았다. 이것은 기판온도 250°C에서 제작된 시료 (D)는 NiO 결정체 사이의 공간이 좁게 되어 이온이 막속으로의 주입과 탈착이 어려워 전기적 착색반응이 잘 일어나지 않은 것으로 판단된다. 이러한 실험결과를 미루어 보아 사이클에 의한 NiO막의 내구성은 증착시 기판온도에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다.

그림 6은 기판온도 80°C, 100°C, 200°C 및 250°C에서 제작된 시료를 전기적 착색특성이 퇴화되는 시점까지 순환 전압전류법에 의해 각각의 시료를 1사이클에서부터 650, 1500, 5000 및 1500 사이클까지 반복 수행한 후 착색과 탈색 사이클수에 따라 파장 550 nm에서 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 80°C에서 제작된 시료는 100~400사이클까지는 착색과 탈색투과율이 거의 일정하게 유지되었으나 400사이클 후 탈색투과율은

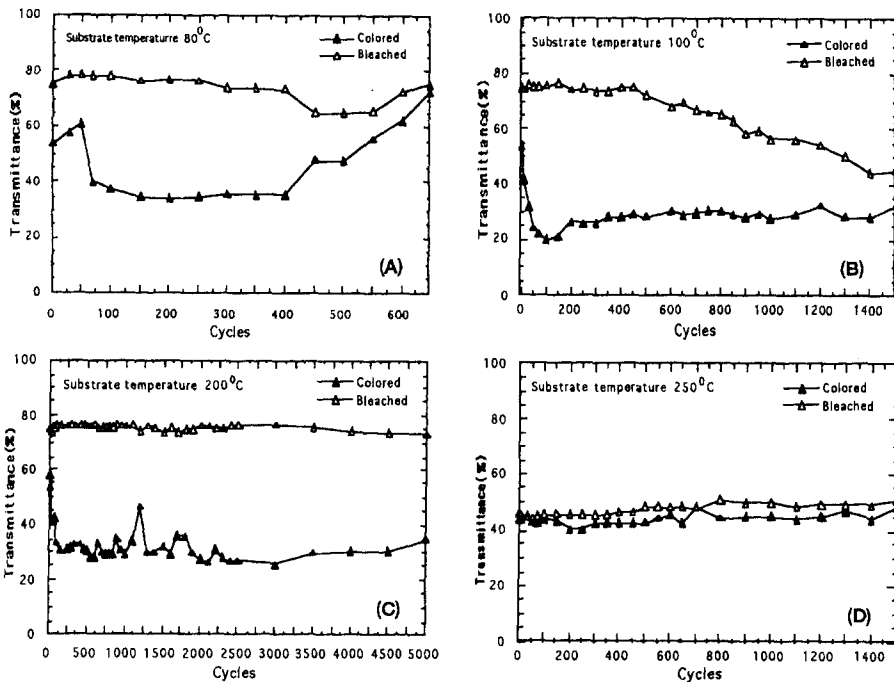


그림 6. Dependence of the transmittance of electrochromic NiO films at $\lambda = 550$ nm on C/B cycle : (A) after 650 C/B cycles, (B) after 1500 C/B cycles, (C) after 5000 C/B cycles and (D) after 1500 C/B cycles.

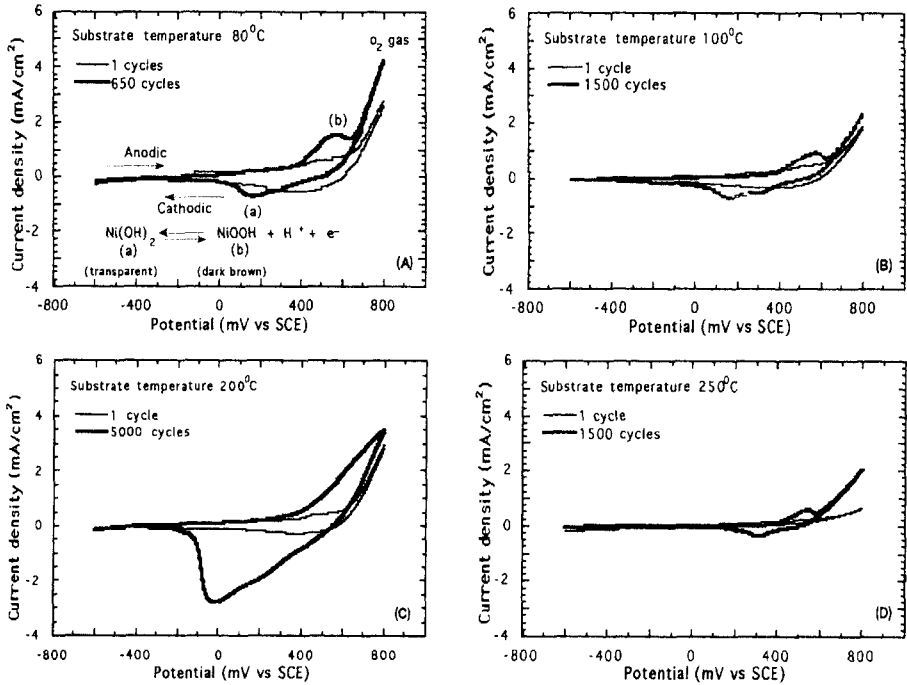


그림 7. Cyclic voltammograms of electrochromic NiO films prepared under different substrate temperature : (A) 80°C, (B) 100°C, (C) 200°C and (D) 250°C.

감소하고 착색투과율이 급격히 증가하여 투과율의 대비가 거의없이 나타났다. 100°C에서 제작된 시료(B)의 탈색투과율은 사이클이 반복됨에 따라 급하게 감소하고 착색투과율은 100사이클까지 감소하다가 다시 200사이클 까지 약간 증가된 후 거의 일정하게 유지되었다. 이 결과는 사이클이 반복됨에 따라 막의 표면영역이 전기화학적으로 비활성인 부분의 농도가 증가됨으로써 활성적인 전기적 착색층의 유효두께가 감소하여 전하가 적게 주입되어 막 퇴화(탈색투과율이 감소)가 일어났음을 나타낸다. 전기적 착색성의 퇴화는 400사이클이 수행된 후 점차적으로 증가된 것으로 보여진다. 200°C에서 제작된 시료 (C)의 착색과 탈색의 투과율의 차이는 1사이클에서 5000사이클까지 반복되는 동안에 약 45%로 큰 변화를 보이지 않고 있으나 250°C에서 제작된 시료 (D)의 전기적 착색반응은 1500사이클까지 반복되는 동안에도 착색과 탈색투과율의 차이가 약 5% 이내로 변화가 없음을 보이고 있다. 또한 시료 (D)는 2500사이클까지 수행시켜도 더 이상 이온주입 반응이 없음을 관측 할 수 있었다. 따라서 시료 (D)는 착색과 탈색의 사이클에 의한 막의 활성화와 착색성이 가장 좋지 않은

시료인 것으로 보여진다.

그림 7은 순환 전압전류법에 의해 기판온도 상승이 전기적 착색 NiO막의 전기화학적 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위해 그림 4와 5의 광학적 특성에 대응되는 막의 순환전압전류 곡선(cyclic voltammograms)를 나타낸 것이다. 기판온도 80°C, 100°C 및 250°C에서 제작된 시료의 착색과 탈색과정은 가역적인 것을 볼 수 있으나 200°C에서 제작된 시료는 5000사이클 후 약간 비가역적이었다. 양극 피크(산화 피크)는 막의 진한 착색과 관련되고 음극피크(환원피크)는 막의 탈색과 관련있다. 전자비임으로 제작된 NiO_x박막은 KOH 전해질속에서 먼저 수화반응(hydration)이 일어난 다음, 전기화학적 처리에 의해 NiO_xH_x로 변환되는 것으로 믿어진다. 그림 (A)에서 알 수 있듯이 막속으로 전하가 주입되면 착색된 상태(dark brown)에서 투명한 상태로 색변화가 일어나고 막에서 전하가 추출되어지면 가역적으로 초기상태로 회복된다. 따라서 박막은 양극성 착색성을 갖고 있다. 그림에서 착색반응(산화반응)의 양극의 피크 (b)는 약 580 mV에서 발생하였으며 이때 반응식은 Ni(OH)₂ → NiOOH(dark brown) + H⁺ + e⁻에 대응

되며, 탈색반응(환원반응)의 음극의 피크(a)는 약 150 mV에서 발생하였다. 이때 그 반응식은 $\text{NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{transparent})$ 에 대응된다 [13]. 따라서 착색기구는 양성자의 추출과 관련 있음을 알 수 있다. 양극과 음극 피크의 폭이 넓게 퍼진것은 막속에서 이온이 전해질과 박막의 계면쪽으로 천천히 확산되어 추출 혹은 막속으로 이온이 천천히 주입되었기 때문인 것으로 보여진다. 착색상태에서의 산소방출은 약 800 mV에서 발생하였다. 산소방출은 소자에서의 착색효율을 낮게하며 개스가 방출 되는 문제점을 나타내는 것으로 알려져 있다 [13]. 이러한 산소방출 반응을 줄이기 위해서는 스위칭전압(switching potential)을 800 mV이하로 줄일 필요가 있다. NiO박막의 전기적 착색반응기구는 분명하게 아직까지 밝혀지지 않았으나 대부분 위의 반응식에서 처럼 전자와 이온의 이중주입모델에 기반을 두고 있다. 기판온도 200°C에서 제작하여 5000사이클이 수행된 후 시료 (C)는 1 사이클 후 보다 음극 피크(약 -50 mV 근처)는 크게 증가된 것을 볼 수 있다. 이것은 사이클이 진행되는 초기에는 순환전압전류 곡선의 모양과 형태 및 막에 흐르는 음극과 양극전류 피크는 비가역적인 변화가 일어나지만 사이클이 계속적으로 반복되면서 이온이 쉽게 확산 될 수 있도록 구조적폭(structural slab)이 넓게되어, 이온의 주입이 촉진되어서 이온이 많이 주입되고 탈착되는 반응이 안정하게 일어난것을 알 수 있다. 음극 피크의 전류밀도는 약 -3 mA/cm^2 였으며 양극의 피크는 1000 사이클까지 관측되었으나 5000사이클 후에는 약 700 mV근처에서 넓게 퍼져 관측이 잘 안되었다. 이것은 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ 와 산소 방출 피크의 중첩때문인 것으로 사료된다. 한편 Estrada 등 [14]은 RF 마그네트론 스파터링에 의한 NiO 박막의 증착율 9 nm/min와 DC power가 20 Watt보다 클 때는 1 M KOH 전해질 속에서 50사이클을 반복시킨 후에는 현저하게 막의 퇴화가 크게 일어났으나 power가 20 Watt보다 작을 때는 5000사이클까지 막 퇴화가 적어 안정하다고 보고하였으며 또한 Conell 등 [10]이 RF 마그네트론 스파터링으로 제작한 NiO막은 1 M KOH 전해질 속에서 2500사이클까지 안정하다고 보고하였다. 이 실험결과들과 비교해보면 본 실험에서도 전자살증착법으로 기판온도 200°C에서 NiO 박막을 제작하여도 5000사이클 까지 막 퇴화가 적어 안정하였다. 따라서 이 결과들의 차이는 제작조건에 따른 막의 미세구조변화와 전해질의 농도 차이에 그 원인

이 있는 것으로 분석된다. 80°C와 100°C에서 제작된 시료 (A)와 (B)는 각각 650, 1500사이클이 수행된 후 음극과 양극피크는 비슷하게 편이 되어 착색특성이 퇴화되었으며 막도 부분적으로 약간 벗겨져 손상된 것을 관측할 수 있었다. 이 결과는 Bode [15]가 hydrated β -NiOOH가 γ -NiOOH로의 구조변화가 일어나면 비가역적 반응이 손상되어 막이 벗겨진다고 설명한 사실로 설명 될 수 있다. 그러나 250°C에서 제작한 시료 (D)의 산화와 환원반응의 피크는 초기상태 부터 이온의 수송이 거의 일어나지 않아 착색과 탈색반응이 가장 나쁘게 나타나기 시작하여 2500사이클까지 수행되어도 막의 전기적 착색반응은 큰 변화를 보이지 않았다. 이 결과 역시 그림 4, 5, 6의 시료 (D)와 일치한다. 따라서 실험결과를 종합분석 해보면 200°C에서 제작된 시료가 막의 손상이 없이 5000사이클까지 막의 착색성은 우수함을 알 수 있었다. 그림 7의 공통점은 기판온도가 상승함에 따라 사이클이 수행된 후에는 막의 순환전압곡선의 피크의 위치와 모양이 변한것을 볼 수 있으며 이것은 주입되는 전하량의 변화와 관련 있다. 특히 순환전압전류곡선의 양극과 음극의 피크가 낮은 것은 착색과 탈색 투과율의 대비가 낮은 결과와 일치하였다. 그림 7에서 1사이클 후 시료 (A), (B), (C) 및 (D)의 음극과 양극의 피크가 거의 나타나지 않은 것은 막의 활성화가 되지 않았기 때문이다. 초기에는 탈색사이클 동안에 주입된 전하의 일부만 빠져 나오지만 사이클이 반복되면 주입된 전하와 탈착된 전하가 거의 같은 포화상태에 이른다. 이때 막에 남아있는 전하는 수동적(passive)전하, 착색과 탈색반응에 기여하는 전하는 능동적(active)전하로 알려져 있으며 탈색전류에 비례한다 [16]. 따라서 막의 활성화과정으로 안정한 전기적 착색 특성을 얻을 수 있다. 본 실험에서는 최소한 10 사이클을 수행한 후에 안정한 전기적 착색특성을 얻을 수 있었다. 활성화된 NiO 박막은 이온주입이 되면 빠른 가역적인 전기적 착색반응을 나타내었으며 활성화과정 동안에 탈색된 상태의 시료는 약간 잔류착색(residual coloration)된 상태로 관측되었지만 이것이 막의 투과율에 큰 영향은 미치지 않았다.

그림 8은 기판온도 150°C에서 제작된 시료를 1사이클과 5000사이클을 반복 수행시킨 후 순환전압전류 곡선과 투과율을 비교해서 나타내었다. 그림에서 시료(A)는 5000사이클 후에도 양극과 음극의 전류피크는 크게 증가되었으나 그림 7의 200°C에서 제작된 시료(C)와

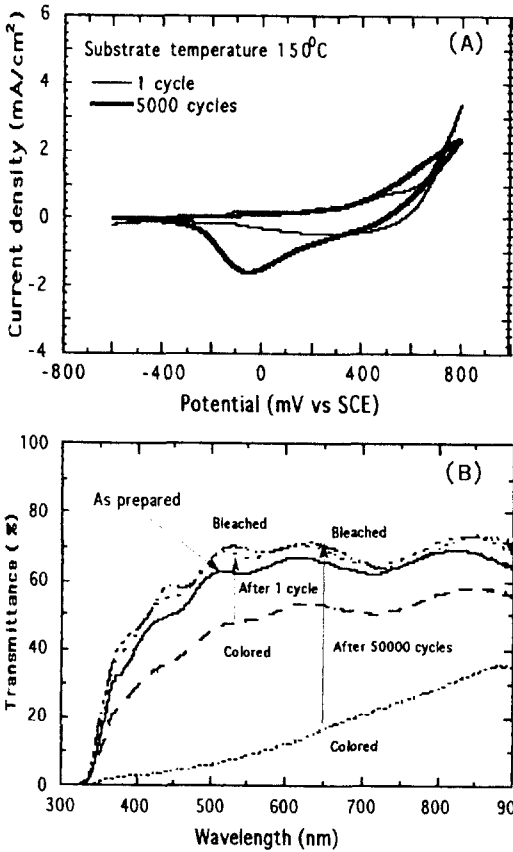


그림 8. The variation of both cyclic voltammograms and transmittance of electrochromic NiO films prepared at substrate temperature of 150°C. The films were colored and bleached in KOH for a 5000 C/B cycles.

유사하게 양극피크는 700 mV 근처에서 넓게 퍼져 관측이 잘 안되었다. 150°C에서 제작된 시료 (B)는 5000사이클에 의해서도 막의 손상은 관측되지 않았으며 투과율의 대비는 200°C에서 제작된 시료(그림 5의 (C) 참조)보다 가장 크게 일어난 것을 알 수 있다. 그림 8의 시료 (A)의 1사이클보다 5000사이클 후 음극과 양극의 전류피크가 크게 증가한 것은 시료 (B)에서의 투과율의 대비가 큰 결과와 일치한다. 따라서 기판온도 150°C~200°C에서 제작된 시료는 5000사이클까지 막이 안정함을 확인 할 수 있었다. 기판온도 상승에 따라 사이클에 의한 막의 전기적착색성의 퇴화와 막의 손상은 현재까지 명확하지는 않지만 막의 낱알(grain)의 구조 차이에 있는 것으로 보여진다 [17]. 그러나 X선 회절 실험결과 기판온도 실온(RT) ~250°C에서 제작된 입방

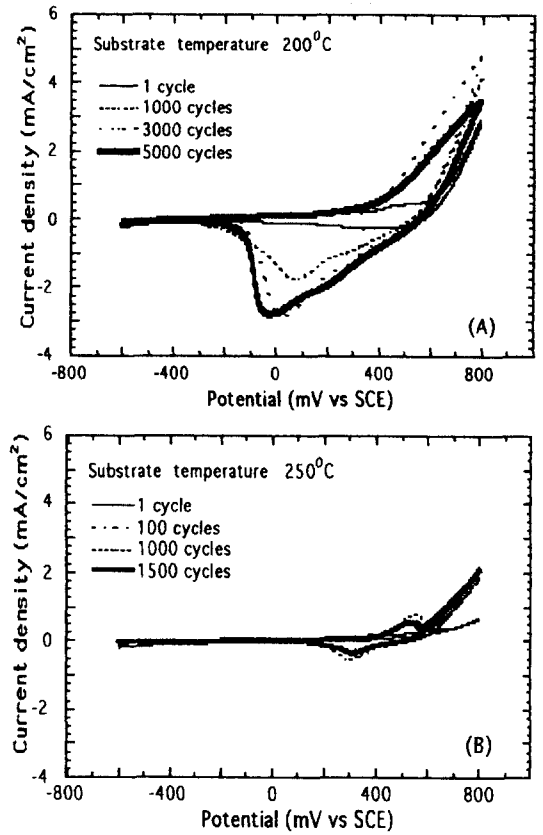


그림 9. Dependence of the cyclic voltammograms of electrochromic NiO films on C/B cycles with different substrate temperature : (A) 200°C and (B) 250°C.

체구조(JCPDS card 4-0835)의 NiO시료는 사이클 전과 후 회절피크 위치는 변화가 없고 단지 사이클 후 회절세기는 사이클 전보다 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 사이클에 의한 막의 퇴화는 상전이와 관련된 것이 아님을 의미하고, 착색은 결정경계(grain boundary)에서 일어나는 것으로 판단된다. Wruck 등 [18]의 연구 결과에 의하면 제작된 시료, 착색된 시료 및 탈색된 시료에는 NiO 미세 결정체의 골격(skeleton)이 존재하고, NiO 미세 결정체의 결정경계와 표면이 전기적 착색반응에 중요한 역할을 한다고 설명하였다. 그리고 착색과 관련된 막의 활성화층(active site)은 사이클의 반복에 의해 형성된다고 제안 하였다. 이러한 제안은 미세한 결정체의 형태와 결정경계 상태는 전기적 착색성을 결정짓는 중요한 인자가 될 수 있음을 의미 한다. 따라서 이 연구결과를 토대로 본 실험

에서 기판온도 150~200°C에서 제작된 시료가 순환전압 전류법에 의해 5000사이클까지 우수한 전기적 착색성을 나타낸것은 미세결정체의 크기가 사이클 후에는 부분적으로 덩어리(cluster)로 형성되면서 다공성이 증가되어 이온 주입반응이 증가된 것으로 믿어진다. 이 결과는 본 실험에서 주사전자현미경에 의해 사이클 후 막의 표면형상이 덩어리 형태로 확인 되었으며 기판온도 250°C에서 제작된 시료의 표면형상은 사이클에 의해 변화가 없었으며 표면의 입자는 조밀하게 형성되어 있었다. 그러나 광학적 특성을 결정하는 화학적 원소에 대해서는 아직 미해결로 남아 있다. 전기적 착색기구를 규명하기 위해서는 막의 구조분석과 전기적 착색반응에서의 활성화 원소가 확인 되어야 할 것이다.

그림 9는 막의 전기적착색성의 퇴화과정을 조사하기 위해 사이클을 반복시킨 후 기판온도 200°C와 250°C에서 제작된 전기적 착색 NiO 박막의 순환전압전류 곡선을 비교해서 나타낸 것이다. 그림에서 시료 (A)는 1 사이클이 수행된 후 보다 3000사이클까지 수행된 후에는 전압전류곡선의 면적이 증가되면서 많은 전류가 흐르고 있다. 5000사이클이 진행되는 동안에 전압전류곡선은 동일한 모양을 유지하지 않고 있으며 막의 탈색과 관련된 음극의 전압피크는 음극쪽으로, 양극피크는 양극쪽으로 약간 편이되었으며 또한 전압전류곡선 커브는 거의 열려 있음을 볼 수 있다. 이 결과는 이온들이 막 속에 포획되고 있으며 또한 탈색과정 동안에 막의 조밀한 정도(compactness)의 감소가 일어나고 있음을 간접적으로 알 수 있다. 시료 (B)는 1사이클 수행 후 전압전류곡선은 제외하고 사이클이 수행되어도 막에 이온의 수송이 거의 일어나지 않고 1500사이클이 수행되어도 전압전류 곡선은 거의 동일한 모양을 유지하고 있다. 이것은 전압전류곡선이 거의 닫혀 있음을 의미하고, 가역적인 반응을 나타내고 있다. 이 결과들로 부터 200°C에서 제작된 시료(A)와 250°C에서 제작된 시료 (B)의 차이는 250°C에서 제작된 시료 (B)가 좀 더 밀한 구조로 결정화된 것임을 간접적으로 알 수 있다. 따라서 시료 (B)의 구조는 이온전도가 쉽게 일어날 수 있는 약간의 통로(channel)만 막속에 형성되어 착색 정도가 나쁘게 관측되었는데 이 결과는 그림 4와 5의 (D)에서 확인 된다. 막의 전기적 착색특성의 퇴화는 주로 전기화학적 사이클에 의해 이루어진다. 그림 9의 시료 (B)에서 이온전류는 1500사이클 후에는 100사이클 후 보다 약간 감소하였으므로 전기적 착색특성이 퇴화

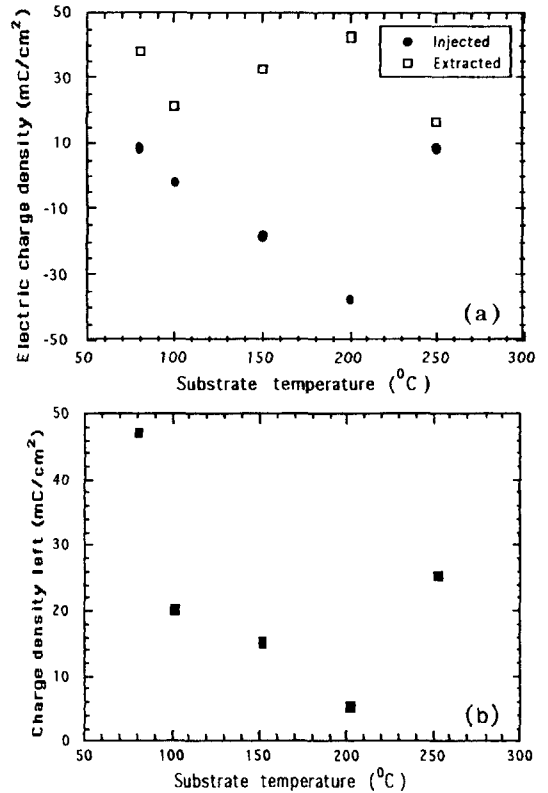


그림 10. The variation of both electric charge density and charge density left with different substrate temperature : (a) variation of both charge injected and charge extracted with different substrate temperature and (b) relation between the charge left and different substrate temperature.

됨을 알 수 있다. 시료 (A)는 5000 사이클이 수행되어도 음극과 양극 전류피크는 크게 증가되었으며 또한 막의 손상없이 착색과 탈색의 투과율의 대비가 초기상태보다 훨씬 크게 일어났다(그림 5의 (C) 참조). 따라서 150°와 200°C에서 제작된 시료는 광학적 특성과 내구성성이 우수하여 건물의 유리창에 적용하여 장기간 동안 사용될 수 있는 가능성이 있다.

그림 10은 사이클에 의한 막퇴화의 원인을 조사하기 위해 기판온도 변화에 따라 제작한 전기적 착색 NiO 박막의 전하밀도(그림 a)와 막속에 남아 있는 전하량의 변화 (그림 b)를 나타낸 것이다. NiO막속에 남아 있는 전하량($Q_{left} = Q_{in} + Q_{ex}$)은 탈색과정이 이루어지면서 주입된 전하가 착색되는 과정동안에 그 일부만 빠져나와 막에 남아 있는 전하이다. 이때 기판온도 80°C에서 제작된 시료는 650 사이클, 기판온도 100°C에서 제작된

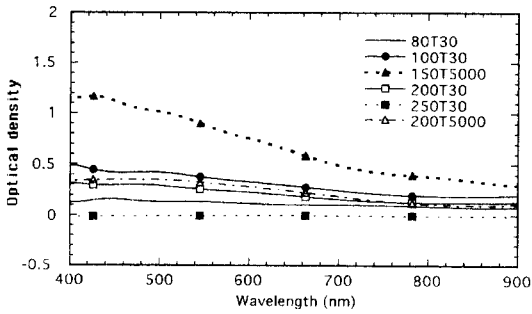


그림 11. Spectral optical density variation for an electrochromic NiO film.

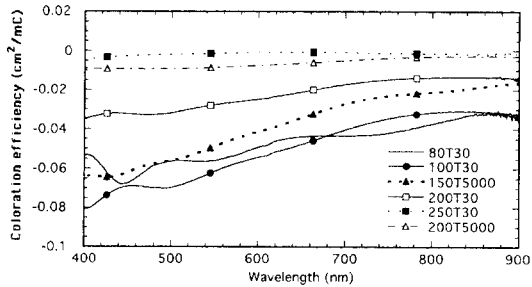


그림 12. Spectral coloration efficiency for an electrochromic NiO film.

시료는 1500사이클, 기판온도 150°C와 200°C에서 제작된 시료는 5000사이클, 그리고 기판온도 250°C에서 제작된 시료는 1500 사이클까지 수행한 후의 시료다. 막속에 주입(Q_{in}) 혹은 탈착되는 전하량 (Q_{ex})은 착색 또는 탈색되는 동안 순환 전압전류곡선의 면적비로 계산하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이 150°C와 200°C에서 제작된 시료는 5000사이클이 수행된 후 그림의 (a)처럼 최대한 많은 전하가 주입(injected charge) 되고 동시에 탈착되어(extracted charge) 그림 5의 (C)와 그림 8의 (B)처럼 착색과 탈색투과율의 대비가 큰 것을 알 수 있으며 그림 10의 (b)에서는 막 속에 전하(150°C: $Q_{in} = 14.8 \text{ mC/cm}^2$, 200°C: $Q_{in} = 5.16 \text{ mC/cm}^2$)가 제일 적게 남아 있으므로 막의 퇴화가 최소화된 것을 확인 할 수 있다. 기판온도 80°C, 100°C 및 250°C에서 제작된 시료는 사이클 후 착색성이 퇴화된 것이 관측 되었는데 이것은 그림 10의 (b)처럼 150~200°C에서 제작된 시료에 비해 상대적으로 막속에 이온이 많이 남아 있는 결과와 일치한다. 따라서 이 결과는 MoO_3 박막에서 840 사이클에 의한 전기적 착색 특성의 퇴화는 SIMS로 분석한 결과 [19] 막속에 함유

된 Li 이온의 불규칙한 분포와 MoO_3/ITO 계면에서의 이온이 누적되는데에도 그 원인이 있다고 지적한 사실과 비교해보면 NiO 막 퇴화의 원인도 막속에 누적된 전하와 관련되어 있음을 미루어 짐작 할 수 있다.

그림 11과 그림 12는 기판온도 80°C, 100°C, 150°C, 200°C 및 250°C에서 제작된 NiO 막의 CE(착색효율)와 ΔOD (광학적밀도 변화)를 계산하였다. ΔOD 는 분광기로 투과율을 측정하여 $\Delta\text{OD}(\lambda) = \log(T_b(\lambda)/T_c(\lambda)) = A$ 로 계산된다. 여기서 $T_b(\lambda)$ 는 기준투과율, $T_c(\lambda)$ 는 측정된 투과율 및 A는 흡수도(Absorbance)이다. 본 실험에서는 기준투과율을 막의 탈색된 상태 그리고 막의 측정된 투과율은 착색된 상태로 선택하였다. 따라서 $\Delta\text{OD}(\lambda) = \log T_b(\lambda)/T_c(\lambda)$ 가 된다. 여기서 $T_b(\lambda)$ 와 $T_c(\lambda)$ 는 파장 λ 에서 각각 탈색과 착색 투과율이다. 착색효율 $\text{CE} = \Delta\text{OD}/Q_{in}$ 로 정의되며 $Q_{in}(\text{mC/cm}^2)$ 는 탈색사이클 동안 주입된 전하이다. 막이 큰 착색효율을 갖는 것은 작은 전하가 주입되면 투과율의 대비가 크게 된다는 의미이므로 CE는 소자의 중요한 성능평가 인자이며 막의 구조와 조성에도 의존한다. 양극성 물질의 CE는 이온주입하에 흡수가 감소하므로 음수이다. 위 식을 이용하여 OD와 CE의 변화를 그림 11과 12에 나타내었다. 80T30, 100T30, 200T30, 250T30, 200T5000 및 150T5000는 각각 기판온도 80°C에서 제작하여 30 사이클 후 시료, 기판온도 100°C에서 제작하여 30 사이클 후 시료, 기판온도 200°C에서 제작하여 30 사이클 후 시료, 기판온도 250°C에서 제작하여 30 사이클 후 시료 및 기판온도 200°C에서 제작하여 5000 사이클 후 시료 및 기판온도 150°C에서 제작하여 5000 사이클 후 시료이다. 그림 11에서 알 수 있

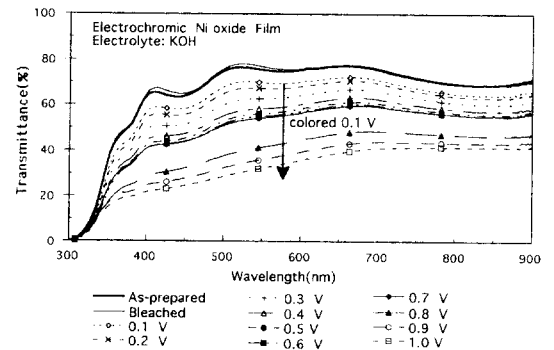


그림 13. Spectral transmittance as a function of voltage for electrochromic NiO film prepared at substrate temperature of 80°C.

듯이 150T5000 시료가 파장 400 nm 영역에서 강한 흡수가 있음을 볼 수 있다. 200T5000 시료의 OD는 파장 400 nm~800 nm의 영역에서 200T30 시료 보다 흡수도가 약간 증가 된 것을 볼 수 있으나 100T30시료 보다는 약간 낮았다. 이 결과는 5000사이클을 수행시킨 150T5000T 시료의 착색흡수가 가장 큰 것을 나타낸다. 한편 그림 12에서 100T30 시료의 착색효율은 짧은 파장 400 nm 영역에서 $-0.0805 \text{ cm}^2/\text{mC}$ 으로 계산 되었으며 장파장쪽으로 갈수록 효율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 결과는 Ottermann 등 [20]의 NiO의 착색효율 $\text{CE} = -0.06 \text{ cm}^2/\text{mC}$ 와 비교하면 약간 크지만 장파장쪽으로 갈수록 효율이 감소하는 경향은 일치하고 있다. 시료 250T30는 파장 400 nm 영역에서 $\text{CE} = -0.0042 \text{ cm}^2/\text{mC}$ (파장 550 nm에서 $\text{CE} = -0.00131 \text{ cm}^2/\text{mC}$)으로 제일 낮았으며 가시광선 영역에서도 효율은 거의 변화가 없이 일정하였다. 이것은 막의 초기상태부터 이온주입반응의 변화가 없음을 나타낸다. 시료 200T5000는 5000사이클에 의해 막속에 남아있는 전하 $Q_{\text{left}} = 5.16 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 였으므로 막의 내구성은 우수하지만 파장 400 nm에서 전하 $Q_{\text{in}} = -37.60 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 가 막속에 많이 주입되어 $\text{CE} = -0.0088 \text{ cm}^2/\text{mC}$ (파장 550 nm에서 $\text{CE} = -0.00850 \text{ cm}^2/\text{mC}$, $\Delta\text{OD} = 0.32$)으로 낮게 계산되었다. 시료 150T5000은 파장 400 nm에서 적은 전하 $Q_{\text{in}} = -18.11 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 가 막속에 주입되어 $\text{CE} = -0.064 \text{ cm}^2/\text{mC}$ (파장 550 nm에서 $\text{CE} = -0.049 \text{ cm}^2/\text{mC}$, $\Delta\text{OD} = 0.88$)로 가장 높게 계산되었으며 또한 막속에 남아있는 전하 $Q_{\text{left}} = 14.8 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 으로 적게 남아 있으므로 성능이 가장 우수한 것으로 평가 할 수 있다. 한편 시료 200T30의 CE는 파장 400 nm 영역에서는 $-0.035 \text{ cm}^2/\text{mC}$ 으로 낮게 계산되었다.

그림 13은 기판온도 80°C에서 제작한 NiO박막의 착색과 탈색을 재현성 있는 투과율을 얻을 수 있도록 충분히 반복시킨 후 탈색된 상태에서 전압변화를 0.1 V 간격으로 1 V까지 변화시키면서 투과율을 측정 한 것이다. 여기서 내구성이 나쁜 시료인 기판온도 80°C에서 제작한 NiO 박막을 선택한 이유는 초기에 단순히 막의 착색성의 정도를 평가하기 위한 것이다. 미소한 전압의 변화에도 투과율의 변화가 있으며 투과율 대비가 우수함을 볼 수 있다. 각각의 전압의 상태에서 역전압을 걸어주면 다시 탈색상태로 가역적인 변화가 일어났다. 따라서 막속에 주입과 탈착되는 작은 전하양에 따라 투과율을 조절할 수 있으므로 이 박막을 실제 건물

의 유리창에 적용시키면 입사되는 태양복사 에너지를 조절하여 쾌적한 실내공간을 유지할 수 있음을 보이고 있으나 막의 내구성이 나쁜 단점이 있다.

4. 결 론

기판온도 상승이 전기적 착색 NiO 박막의 광학적 특성과 안정성에 미치는 영향을 조사 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

NiO막의 광학적 특성, 전기적 착색성 및 안정성은 기판온도에 크게 의존하였으며 기판온도 150~200°C에서 제작된 시료의 전기적 착색성은 5000사이클이 수행되어도 막속에 전하가 최소로 남아 있어 막의 안정성이 가장 우수함을 확인 할 수 있었다. 기판온도 250°C에서 제작한 시료는 1500사이클 후 막속에 이온이 많이 남아 가장 심하게 전기적 착색성의 퇴화가 일어났으며 이것은 막의 미세구조와 관련있는 것으로 사료된다. 기판온도 150°C에서 성능이 우수하게 제작된 시료의 착색효율, 광학적 밀도변화 및 주입전하는 5000사이클 후 파장 550 nm에서 $\text{CE} = -0.049 \text{ cm}^2/\text{mC}$, $\Delta\text{OD} = 0.88$ 가 계산 되었으며 전하 $Q_{\text{in}} = -18.11 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 가 막속에 주입되었다.

감사의 글

본 연구는 99학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구 과제)지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- [1] C. G. Granqvist, Appl. Phys A **57**, 3 (1993).
- [2] P. C. Yu, G. Nazri and C. M. Lampert, Solar Energy Materials **16**, 1 (1987).
- [3] Kil Dong Lee, Thin Solid Films, **302**, 84 (1997).
- [4] C. G. Granqvist, Solid State Ionics **53**, 479 (1992).
- [5] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, Sol. Energy Mater. **12**, 391 (1985).
- [6] Kil Dong Lee, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells **57**(1), 21 (1999).
- [7] C. G. Granqvist, Materials Sci. and Engineering A **168**, 209 (1993).
- [8] C. G. Granqvist, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells **32**, 369 (1994).
- [9] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. **49**, 1566 (1986).

- [10] R. S. Conell, D. A. Corrigan and B. R. Powell, *Sol. Energy Mater. and Sol. cells* **25**, 301 (1992).
- [11] A. Agrawal, H. R. Habibi, R. K. Agrawal, J. P. Cronin, D. M. Roberts, R. C. Popowih and C. M. Lampert, *Thin Solid Films* **221**, 239 (1992).
- [12] E. Ritter, *J. Vac. Sci. Technol* **3**, 225 (1966).
- [13] C. M. Lampert, T. R. Omstead and P. C. Yu, *Sol. Energy Mater.* **14**, 161 (1986).
- [14] W. Estrada, A. M. Andersson and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **64** (1988).
- [15] H. Bode, K. Dehmelt and J. Witte, *Electrochim. Acta*, **11**, 1079 (1966).
- [16] M. G. Hutchins, N. A. Kamel and K. Abdel-Hady, *Vacuum*, **51**(3), 433 (1998).
- [17] K. Yoshimura, T. Miki and S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2440 (1995).
- [18] D. A. Wruck, M. A. Dixon, M. Rubin and S. N. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 2170 (1991).
- [19] A. Guerfi, R. W. Paynter and L. Dao, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3457 (1995).
- [20] C. Ottermann, J. Segner and k. Bange, *Proc. Soc. Photo-opt. Instrum. Engr.* **1728**, 211 (1992).