

니켈산화물 박막의 전기적착색특성

이길동

경기대학교 자연과학부 물리학과
(1999년 1월 17일 접수)

The electrochromic properties of nickel oxide films

Kil Dong Lee

Division of Natural Science (Physics Major), Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received January 17, 1999)

요 약 - 니켈산화물 박막은 전자비임증착법에 의해 제작되었다. 막의 내구성조사를 위한 착색과 탈색은 순환 전압전류법으로 KOH 전해질속에서 반복 수행되었으며 퇴화된 막의 투과율은 가시광선 분광기로 측정하였다. X선 광전자분광에 의한 분석 결과 막의 낱알 내부보다 낱알표면에 많은 산소가 포함되어 있었다. 착색된 막의 열린회로기억성은 KOH전해질 속에서 약 400시간 정도였다. 막의 자체방전율은 충분히 산화시켜서 파장 550 nm에서 투과율을 측정하여 평가하였으며 자체방전율은 시간에 따라 다항식형으로 증가하고 400시간 후에 완전히 탈색되었다. KOH 전해질속에서 사이클이 반복된 막의 표면낱알의 형태는 변하였으며 3×10^{-4} mbar에서 제작된 시료가 막의 안정성이 좋았다. 전기적착색성을 설명하기 위해 띠이론이 논의되었다.

Abstract - Nickel oxide films were prepared by using the electron beam evaporation technique. Coloring and bleaching experiments for cyclic durability were repeated in KOH electrolyte by cyclic voltammetry. Visible spectrophotometry was used to assess the stability of the transmittance in the degraded films. X-ray photoelectron spectroscopy results showed that the grain surface are oxygen-rich compared to the grain interiors in a NiO film. Open circuit memory of colored films is about 400 hours in 1N KOH. The rate of self discharge was evaluated by measuring the transmittance at 550 nm of a fully oxidized NiO film. The rate of self discharge was increased polynomially with time and the film is nearly bleached after about 400 hours. It was also found that the degraded film by repeated cycles in the KOH solution changed the grain shape of film surface. The film prepared under a vacuum pressure of 3×10^{-4} mbar was found to be rather stable when subjected to the repeated coloring and bleaching cycles in KOH electrolyte. Band theory applied to explain the electrochromic mechanism was discussed.

1. 서 론

최근에 전기적착색(electrochromism)을 이용하여 대면적의 표시기, 전기적착색 유리창(smart window), 자동차의 후면거울 등에 사용하기 위한 전기적착색 소자의 개발은 상업적으로 큰 흥미가 있기 때문에 전기적착색 재료개발(inorganic electrochromic materials)과 물성연구에 관심이 집중되고 있다[1-3]. 전기적착색성은 1 V 이하의 낮은 전압이 물질에 인가되면 광학적특성이 착색된상태(colored state)와 탈색된 상태(bleached state)로 가역적으로 변화하는 것으로 정의된다. 이때 이온과 전자

가 막 내부에 동시에 주입 혹은 추출 됨으로써 색중심(color centers)이 매질 내부에 형성되어 주로 가시광선 영역에서 광흡수가 일어난다. 따라서 착색된상태와 탈색된상태 사이에서의 광학적인 밀도의 변화는 물질의 화학적 및 광학적특성 변화를 일으킨다. 전기적 착색막의 중요한 특성은 그 물질이 전기전도와 이온전도를 함께 갖고 있어야 하며 또한 전자의 주입 혹은 추출과 함께 이온이 빠르게 가역적으로 주입되고 추출되어야 한다[1].

전기적착색 고체소자는 유리기판(substrate), 투명도체(transparent conductor), 전기적 착색재료(electrochromic

material), 이온도체(ion conductor), 이온저장재료(ion storage 혹은 counter electrode) 등으로 구성된 다층박막으로서 가장 중요한 요소는 전기적 착색박막이다. 전기적 착색은 주로 NiO, TiO₂, V₂O₅, Ir₂O₃, CoO, MoO₃ 등 전기금속 산화물에서 많이 일어나며, 환원반응에 의해 착색이 일어나는 음극성 착색재료(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 MeV로 가속된 ¹⁵N이온을 충돌시켜 핵반응을 일으킨 실험결과를 분석하여 착색은 수소의 추출과 관련 있음을 설명하였으나 아직까지 착색기구는 불확실하고 더구나 착색원소도 명확히 알려져 있지 않아 소자에 사용되는 이온전도체의 선택도 어렵다. Conell 등[10]은 NiO막을 RF 스파터링으로 제작하여 2500사이클에서도 막의 퇴화가 거의 일어나지 않았다고 보고하였으며 Agrawal 등[11]은 NiO 박막을 전자비임 증착으로 제작하여 진공챔버(chamber)내 진공도가 막의 결정입자의 크기와 화학당량적 조성에 미치는 영향을 연구하고, 산화와 환원전류, 착색효율 및 광학적특성도 막의 제작공정조건에 큰 영향을 받는다고 지적하였다. 따라서 전기적 착색 고체소자를 개발하기 전에 먼저 성능이 우수한 NiO박막의 전기적착색 특성을 분석하는 것은 고체 물성학적으로 대단히 중요하다.

본 연구에서는 X선 광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy), 가시광선분광기, 전자현미경 및 순환전압전류법(cyclic voltammetry)으로 막의 구조, 광학적특성 및 전기화학특성을 조사분석하였다.

2. 실험

NiO 박막은 압착분말로 성형된 NiO 평판(순도 99%, Cerac Co, USA)을 만들어 탄소도가니 속에 넣고, 전자비임을 사용하여 투명전극(ITO: In₂O₃:Sn, 두께 2000 Å, 면저항 10 Ω/cm²)기판 위에 증착하여 제작하였다(진공장치는 Leybold L560). 기판온도는 증착되는 동안 80°C로 일정하게 유지시켰다. 전자비임으로 두께 약 5,000 Å의 NiO 시료박막을 제작하였다. 이때 NiO 박막의 두께는 수경 두께감지장치로 조절하였으며 증착률은 2 Å/sec로 하였다. 증착전 챔버내 초기 베이스 압력은 2×10⁻⁶ mbar로 한 후에, 산소를 주입하여 진공도를 3×10⁻⁴ mbar와 6×10⁻² mbar로 조절하여 각각의 NiO 시료를 제

작하였다.

제작된 시료는 X선회절장치(XRD)로 막의 구조가 다 결정질임을 확인 하였다. 증착된 모든 시료는 측정을 하기 전까지 진공조속에 넣어 보관하였다. 순환전압전류법에 의한 박막의 내구성시험을 하기 위해 박막의 착색과 탈색은 건조상자(dry box)내에 설치된 전기적 착색셀을 사용하였다. 전기적 착색셀 내에서 유리위에 ITO가 피복된 NiO 박막은 작동전극(working electrode)으로 사용하고, 백금은 반대전극(counter electrode)으로 사용하였다. NiO 박막의 착색 면적은 1.5×2.5 cm²였으며 모든 전압은 SCE(saturated calomel electrode)에 대해서 측정하였다. NiO 박막을 착색과 탈색을 시키기 위한 전해질은 1N KOH(PH: 13.7, 온도: 20°C)를 사용하였으며 이때 전해질은 착색셀속에 아르곤개스를 불어넣어 포화된 산소를 정제하였다. 착색셀에서 NiO 박막의 이온 주입과 추출 반응은 VersaStat(PAR, Model 263)을 사용하여 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. 막분석은 모델 270 전기화학 분석용 software를 사용하였다. 착색과 탈색의 사이클의 순환과정에 의해 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 표면형상(surface morphology)변화는 약 10 nm의 금을 박막위에 증착시켜 전도성을 증가시킨 후에 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 착색된막, 탈색된막, 퇴화된막에서의 Ni 2P의 전자구조와 가전자띠는 X선 광전자분광기 [Perkin Elmer, PHI 5700]를 이용하여 측정하였으며 X선원은 Mg K_α (1253.6 eV)였다.

3. 실험결과 및 논의

Fig. 1은 NiO 박막의 조성과 화학결합 상태를 조사하기 위해 1사이클 시킨 후의 착색과 탈색된 시료 및 1사이클과 400사이클을 각각 반복시킨 후의 탈색된 시료의 X선 광전자분광 스펙트럼을 비교해서 나타낸 것이다.

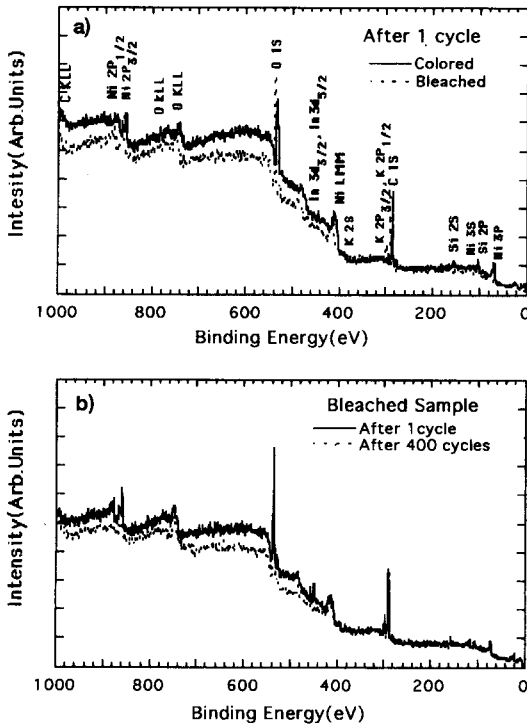


Fig. 1. XPS spectra of the electrochromic NiO films before and after cycles in KOH electrolyte solution. a) After 1 cycle, b) After 400 cycles.

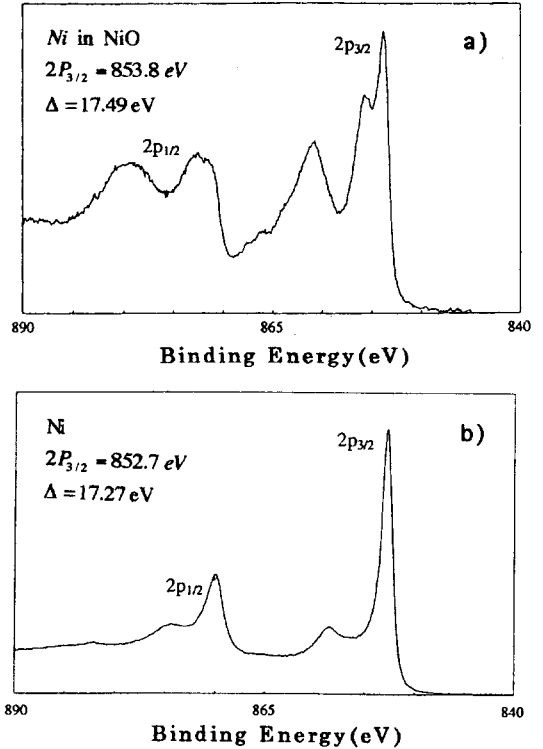


Fig. 2. XPS binding energy of a Ni in metallic and oxide form. a) NiO state, b) Ni state.

이 결과는 1사이클 후 막의 착색과 탈색된 상태의 표면 조성과 400사이클에 의해 퇴화된 막(bleached sample)에서의 표면조성은 변화가 없음을 설명해준다. 1사이클후 착색된 시료와 탈색된 시료 및 퇴화된막(400 사이클 후 박막)의 표면조성은 제작된 시료의 표면조성과 일치했으며 또한 사이클과 무관하게 박막의 표면조성은 주로 C, K, Ni, Si, O로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 그러나 전자현미경에 의한 분석결과 400사이클 후 막의 표면형상은 거칠고 다공막의 형태로 관찰되었다. Ar⁺이온에 의해 3분간 스파터링시킨 후 박막에서의 불순물 K, Si, C는 모두 사라졌다.

Fig. 2는 Ni금속에서의 Ni 2P전자의 결합에너지와 NiO상태에서의 Ni 2P전자의 결합에너지는 화학결합의 차이 때문에 각각 다른 X선 광전자 분광스펙트럼을 보여주고 있다[12]. Table 1[13]에서 Ni(OH)₂의 Ni 금속 한 개의 피크가 약 856 eV에서 존재하지만, NiO에서는 Ni (Fig. 2의 a)의 주 피크인 2P_{3/2} 전자의 피크는 스핀-궤도 작용에 의해 분리되어 있다.

Fig. 3에는 착색된막, 탈색된막 및 퇴화된 막에서의 Ni 2P와 O 1S 피크의 모양과 위치 변화가 나타나 있으며 시료 제작조건은 Table 2에 나타나 있다. 시료 A2의 X선 광전자분광 스펙트럼은 Fig. 2(a)와 비교해보면, Ni 2P 전자의 피크 모양과 위치는 거의 일치함을 볼 수 있다. 따라서 스파터링시킨 후(after cleaning)표면을 깨끗이한 NiO 시료인 A2, B2, C2, C3 및 D2의 표면에서 Ni의 화학적 결합상태(NiO)는 스펙트럼의 위치, 모양

Table 1. XPS binding energies for NiO and Ni compounds

Material	Ni 2p _{3/2}	Satellite	Ni 2p _{1/2}	Satellite	O 1S
This work	854.6	861.8	872.6	881	530.5
NiO	854.3	861.5	-	-	529.7
NiO	854.4	-	-	-	529.5
NiO	855.0	861.1	873.0	879.8	-
Ni(OH) ₂	856.4	862.2	-	-	531.5
Ni(OH) ₂	855.7	-	-	-	531.2
Ni	852.3	-	-	-	869.7

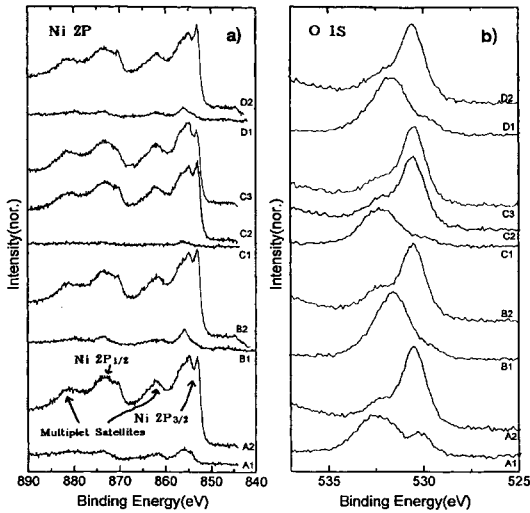


Fig. 3. XPS spectra of Ni 2p and O 1s electron in colored, bleached and degraded films. a) Ni 2p state, b) O 1s state.

Table 2. Sample preparation conditions for XPS analysis

Sample	Preparation Conditions
A1 (before cleaning)	After 1 cycle colored state
A2 (after cleaning)	After 1 cycle colored state
B1 (before cleaning)	After 1 cycle bleached state
B2 (after cleaning)	After 1 cycle bleached state
C1 (before cleaning)	After 400 cycles colored state
C2 (after cleaning)	After 400 cycles colored state
C3 (after more cleaning)	After 400 cycles colored state
D1 (before cleaning)	After 400 cycles bleached state
D2 (after cleaning)	After 400 cycles bleached state

및 형태의 변화가 없어 착색된상태, 탈색된상태 및 퇴화된막(400사이클 시킨후의 막)에서 동일함을 알 수 있다. A1과 A2 시료의 O 1S 스펙트럼 측정결과를 분석해보면 표면을 깨끗이한 후 시료(A2)보다 표면을 깨끗이 하기전 시료(A1)에서의 O 1S의 흡착(adsorbate)피크는 편이되어 약간 높은 결합에너지에서 관찰됨을 볼 수 있었다. 특히 시료 C1, C2 및 C3은 진공챔버 내에서 스파터링(3 KeV, Ar⁺이온)한 후에는 스파터링전(before cleaning)의 시료 표면에 O₂와 H₂O가 흡착되어 형성된 O 1S 흡착 피크가 제거됨으로써 NiO의 O 1S 피크와 Ni 피크의 XPS 세기가 상대적으로 약간 증가하였는데 이것은 결정날알(grain)내부보다 결정날알 표면에 많은 산소가 존재함을 나타낸다.

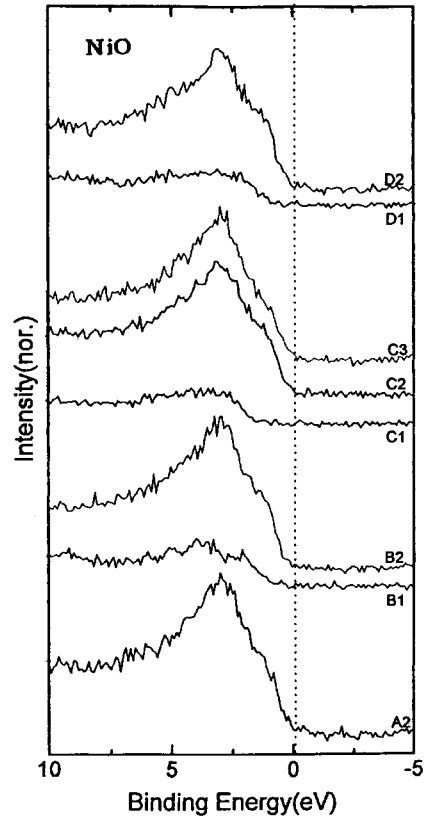


Fig. 4. XPS valence band spectra for electrochromic NiO films.

Fig. 4는 페르미준위 근처에서의 X선 광전자분광 스펙트라를 나타낸 것이다. 표면을 깨끗이 하기 전과 후에는 가전자띠의 스펙트럼의 위치, 형태 및 모양은 각각 변화가 없으므로 착색, 탈색 및 퇴화된 NiO의 가전자띠에서의 전자구조의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 전기적 착색반응과 퇴화기구(mechanism)는 페르미 준위 근처에서는 상태밀도의 변화와 거의 무관한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 NiO박막의 착색 및 탈색사이클에 의한 내구성을 조사하기 위해 순환전압전류법을 사용하여 10사이클(그림에서 10 NiO 시료)과 400사이클(그림에서 400 NiO 시료) 시킨 후의 순환전압전류 곡선(cyclic voltammogram)을 비교해서 나타낸 것이다. 순환전압전류법은 박막에 선형적으로 전압을 인가하여 전류의 변화를 측정하는 방법으로 막속에 이온의 주입과 탈착반응 및 막의 퇴화과정도 함께 조사할 수 있다. 진공도 3×10^{-4} mbar에서 제작된 NiO박막의 순환전압전류 곡선은 초

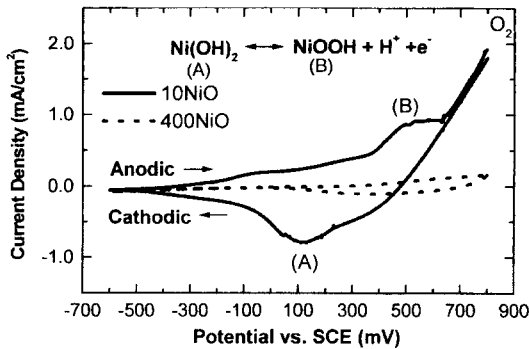


Fig. 5. Cyclic voltammograms of electrochromic NiO films after cycles in KOH electrolyte solution at room temperature: a) cathodic peak, b) anodic peak.

기에는 큰 변화가 발생하여 안정화될 때 까지 계속 수행하였다. 따라서 전기화학적 특성은 최소한 10사이클 후에 측정하였다. 전자비임으로 제작된 NiO_x박막은 KOH 전해질속에서 먼저 수화반응(hydration)이 일어난 다음, 전기화학적 처리에 의해 NiO_xH_y로 변환된다. 그림에서 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. 시료 10 NiO에서 착색반응(산화반응)의 양극의 피크는 폭이 넓게 퍼져 있으며 약 500 mV에서 발생하였으며 이때 반응은 Ni(OH)₂ → NiOOH(dark brown) + H⁺ + e⁻에 대응되며, 탈색반응(환원반응)의 음극의 피크는 100 mV에서 발생하였다. 이때 그 반응은 NiOOH + H⁺ + e⁻ → Ni(OH)₂(transparent)에 대응된다[13]. 따라서 착색은 양성자의 추출과 관련 있음을 알 수 있다. 양극 피크의 폭이 넓게 퍼진것은 막속에서 이온이 전해질과 박막의 계면 쪽으로 천천히 확산되어 추출되었기 때문인 것으로 보여진다. 산소방출은 약 800 mV에서 발생하였다. 산소 방출은 소자에서의 착색효율을 낮게하며 개스가 방출되는 문제점을 나타내는 것으로 알려져 있다[13]. 400사이클이 수행 된 후에는 이온의 이동도가 감소하여 착색과 탈색반응이 잘 나타나지 않고, 막의 가역성의 퇴화가 일어났다. Estrada 등[14]은 스파터링에 의한 NiO막의 증착율 9 nm/min와 DC power가 20 Watt보다 클 때는 50사이클 반복시킨 후 에는 현저하게 막의 퇴화가 일어났음을 보고한 사실과 비교하면 본 실험에서 제작된 NiO 시료는 증착율이 12 nm/min 이지만 300사이클까지는 현저한 막의 퇴화가 일어나지 않았으므로 탈색사이

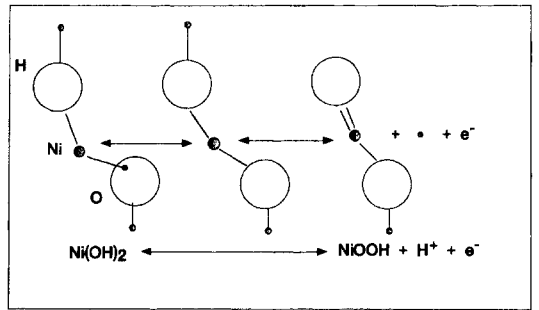


Fig. 6. Proposed electrochromic switching mechanism.

클에 의한 막의 내구성은 우수함을 알 수 있다. 탈색사이클에 의한 막 퇴화의 원인은 착색중심의 농도는 감소하고 또한 전기화학적으로 비활성인 부분의 농도가 증가됨으로써 퇴화가 일어나는 것으로 사료된다. 그 외에도 KOH는 NiO를 부식시키는 것으로 알려져 있다[11].

Fig. 6은 순환전압전류법에 의해 측정된 자료[2]를 참고로 하여 제안한 전기적 착색스위칭 (switching) 기구의 모델을 나타낸 것이다. 이 모델에서 알 수 있듯이 착색과 탈색반응에 대한 기구는 양극퍼텐셜이 증가하면 막의 에너지장벽을 줄여 Ni²⁺가 Ni³⁺로의 산화반응이 일어남으로써 Ni²⁺와 OH이온의 상호작용이 증가하게 된다. 이 결과는 OH bond를 약하게 하여 양성자의 이동도를 증가시키는 경향이 있다. 양극의 산화 퍼텐셜에서는 전하의 이동이 일어나고, Ni²⁺가 Ni³⁺로 변환되는 반면에 양성자는 OH group으로 부터 방출된다. 이때 막을 통해 방출된 양성자의 확산은 스위칭 반응을 제어(rate-limiting process)하는 것으로 생각할 수 있다. 확산된 양성자는 박막과 전해질의 계면에서 OH이온과 결합하여 물분자를 형성하게 된다.

Fig. 7은 순환전압전류법에 의해 막을 퇴화시킨 후 주사 전자현미경으로 표면형상을 2배로 확대하여 관찰



Fig. 7. SEM micrographs of electrochromic NiO films after 1 cycles and 400 cycles: a) bleached sample after 1 cycle, b) bleached sample after 400 cycles.

한 결과, 퇴화된막(400사이클 후 시료 b)의 표면형상은 제작된 시료(1사이클 후 시료 a)보다 좀더 다공막이고 거칠은 것을 볼 수 있었으며 또한 표면날알(grain)은 시료 a에서 구형입자의 형태에서 시료 b의 길쭉한 입자덩어리(cluster)로 관측되었다. 그러나 1사이클 후 시료에서의 착색된막과 탈색된막의 표면형상은 조밀하고 뾰족한 구조로 변화가 없었으나 400사이클 후 시료에서는 KOH 전해질 농도와 착색반응의 원인이 되는 H⁺이온 주입과 추출과정이 반복됨에 따라 NiO 격자는 수축과 팽창이 일어나면서 변형되어 다공막이 되고 또한 표면형상이 약간 변형된 것으로 보여진다.

전기적착색 소자의 광학적 특성은 전하가 전극속에 주입 혹은 추출반응이 일어날때만 지속적 및 가역적으로 변하지만 열린회로 착색기억성(open circuit memory)효과를 갖고 있기 때문에 외부에서 전하를 주입한 후에 전압을 끊어도 전하가 주입된 박막의 착색상태는 장시간 유지되어 전력소모가 적게 되는 잇점이 있다[14]. 그러나 NiOOH(착색된상태)는 막속에 함유된 수분과 결합하여 산소를 방출(evolution)하므로 열역학적으로 불안정한 것으로 알려져 있다[15]. 이때 그 반응식은 $2\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + 1/2 \text{O}_2$ 로 쓸 수 있다. 따라서 미량의 수분이 함유된 전해질속에서 착색된 NiO 박막은 자발적으로 열린회로 상태에서는 탈색 된다.

Fig. 8은 1N KOH 전해질에서 시료에 수초간 0.8 V를 인가하여 충분히 산화된(착색된) NiO 박막을 열린회로 상태에서, 투과율의 변화를 파장 550 nm(가시광선 영역에서 가장 강한 피크)에서 박막의 자체적 전하의 방전과정(self-discharge process)을 측정하였다. 투과율은 시간에 따라 다항식항으로 증가(흡수는 다항식으로 감소)되었으며, 커브맞추기(curve fitting)한 값과 실험치가 일치

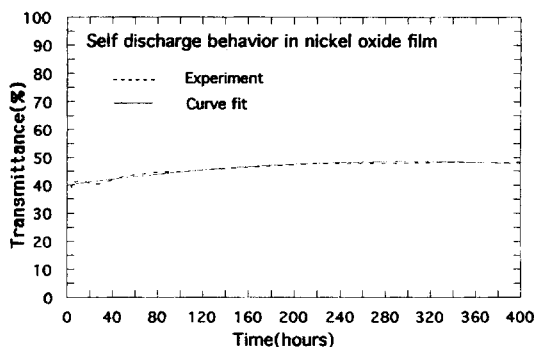


Fig. 8. Self-discharge behavior of electrochromic NiO film in KOH electrolyte solution at room temperature.

함을 볼 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 착색된 박막은 전해질속에서 400시간 유지시킨 후에도 완전히 탈색되지 않았다. Carpenter 등[15]은 Ni nitrate 용액을 사용하여 음극증착(cathodic deposition)으로 제작한 NiO의 자체방전율(self-discharge rate)이 KOH 전해질속에서 전형적으로 빠르게 감소하여 10시간후에 완전히 탈색되었다고 실험결과를 보고 하였다. 이 실험결과와 비교해보면, 본 실험실에서 제작된 시료의 전하 방전율은 Carpenter 등[15]이 제작한 시료 보다 천천히 감소하였다. 그러나 일반적으로 NiO의 자체방전 행위는 시간에 따라 막의 착색상태가 log함수 형태로 감소하여 초기상태 전하의 50%가 방전하는 데는 수 개월이 소비되어야 하는 것으로 보고[15] 되어 있으므로 본 실험에서 제작된 시료가 비정상적으로 다항식의 형태로 투과율이 증가(착색감소)하는 방전행위의 규명에는 더 나은 연구가 필요하다. 건물의 유리창에 이 박막을 이용하여 효과적인 에너지 절감효과를 얻기 위해서는 1 Volt 정도가 인가된 막의 전하상태가 장기간동안 지속적으로 유지될 수 있어야 한다.

Fig. 9는 진공도변화에 대한 박막의 퇴화과정을 조사하기 위해 순환 전압전류법에 의해 탈색사이클을 반복시킨 후에 착색, 탈색, 및 제작된 상태인 NiO 박막의 가시광선 투과율 변화를 비교해서 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 측정하였다. 그림에서 시료 A는 진공도 3×10^{-4} mbar, 시료 B는 6×10^{-2} mbar 에서 제작된 시료이다. 그림에서 알 수 있듯이 투과율의 진동은 NiO/ITO/Glass 박막의 광학적 간섭때문이며 착색된 시료는 가시광선 영역에서 강하고 넓은 흡수(absorbance)를 나타내고 있다.

시료 A와 시료 B는 300~400사이클 후에는 착색된 시료와 탈색된 시료의 투과율의 차이가 거의 같게 측정되어 진공도와 무관하게 전기적착색성의 퇴화가 일어났으나 100사이클까지는 시료 A가 시료 B보다 착색과 탈색의 투과율 대비가 크므로 시료 A의 내구성이 우수함을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 10의 진공도변화에 따른 순환 전압전류곡선과 일치한다. 즉 진공도 3×10^{-4} mbar에서 제작된 시료A의 내구성이 우수함을 알 수 있으며 시료A의 산화와 환원반응의 전류피크는 100사이클후 증가되었다.

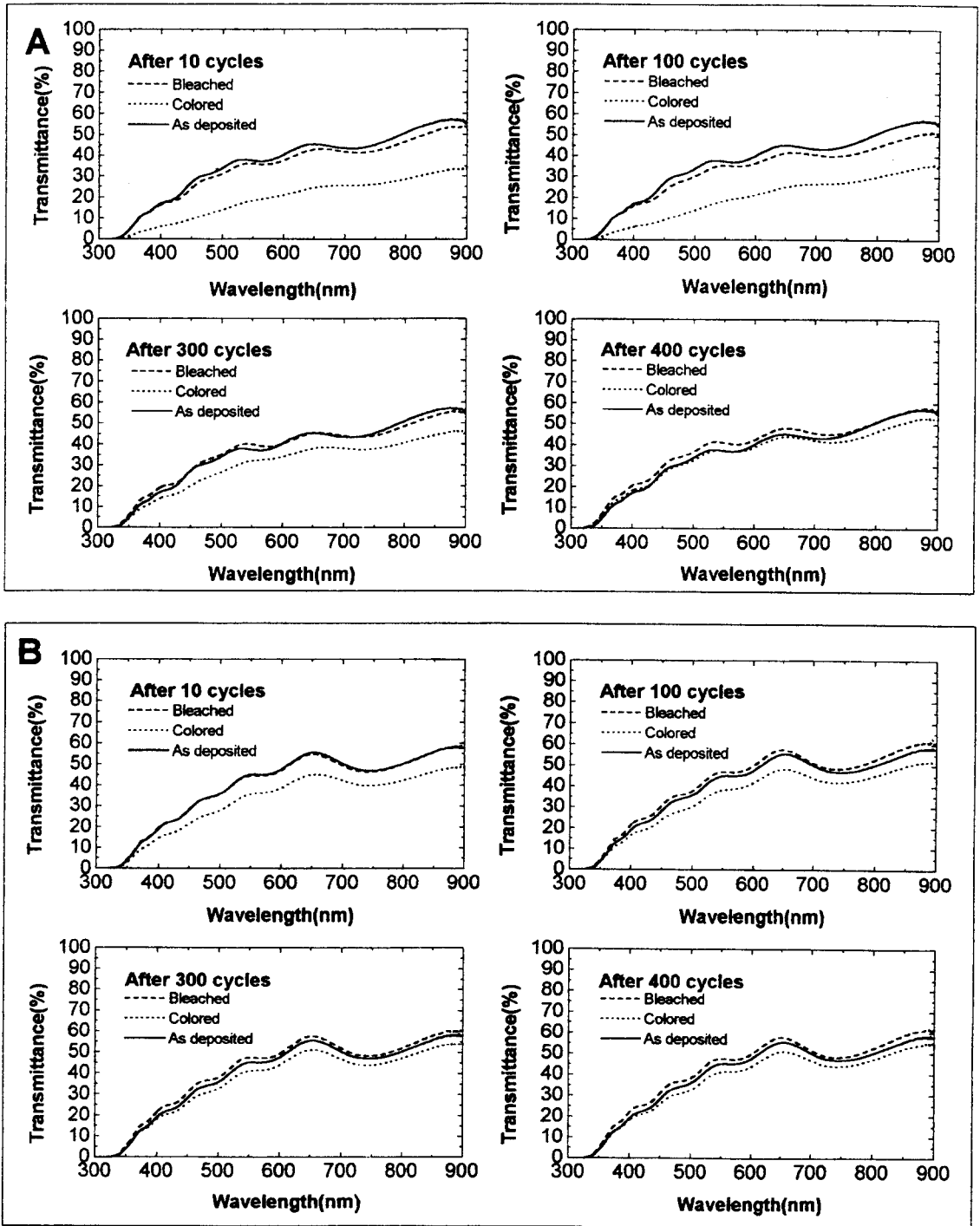


Fig. 9. Spectral transmittance of electrochromic NiO films on ITO-coated glass prepared with different vacuum pressure. a) vacuum pressure: 3×10^{-1} mbar, b) vacuum pressure: 6×10^{-2} mbar.

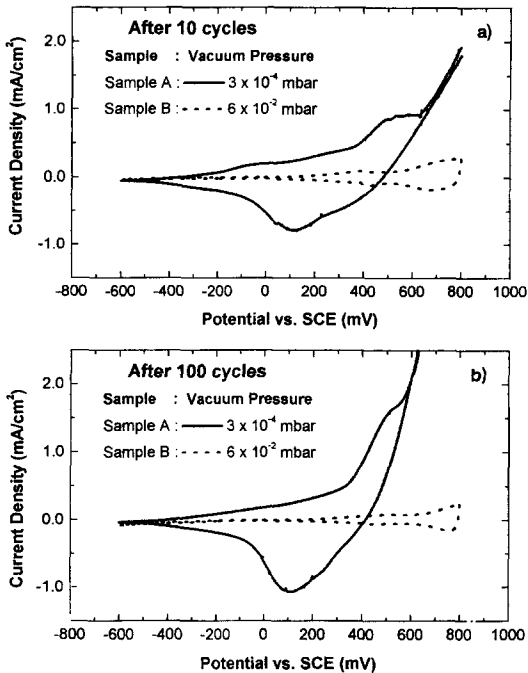


Fig. 10. Cyclic voltammograms of electrochromic NiO films prepared with different vacuum pressure: a) After 10 cycles, b) After 100 cycles.

이것은 사이클이 진행되는 초기에는 순환 전압전류곡선의 형태변화와 막에 흐르는 음극과 양극전류 피크는 비가역적인 변화가 일어나지만 사이클이 계속적으로 수십번 반복되면서 이온이 쉽게 확산될 수 있도록 구조적 폭(structural slab)이 넓게되어, 이온의 가역적 주입이 촉진되어서 지속적으로 안정한 가역적인 전기적 착색효과가 일어난 것으로 보여진다. 활성화(activated)된 NiO 박막은 이온주입이 되면 빠른 가역적인 전기적 착색반응을 나타내었으며 탈색된 상태에서의 시료는 약간 잔류 착색(residual coloration)된 상태로 관측되었지만 이것이 막의 투과율에 큰 영향은 미치지 않았다. 결국 이 활성화 과정은 여러가지 이온이 주입된 화합물(intercalation compound)에서 실험적으로 확인되었으나[16-18] 현재까지 활성화된 상태의 성질은 잘 알려져 있지 않고 있는 실정이다.

Agrawal[11]등이 진공도에 따른 막의 구조 차이는 진공도가 낮으면($\approx 10^{-2}$ mbar) 결정날알(grain)의 크기가 감소하여 입계의 경계 폭이 넓어져 다공성이 되고, 미세한 결정체가 기둥형태(columnar)로 제멋대로 배열된다고 보고하였다. 따라서 6×10^{-2} mbar에서 제작된 시료

B의 탈색사이클에 의한 퇴화는 진공도가 낮으면 다공막이 형성되므로 이온주입과 추출이 쉽게 반복되어 격자의 수축과 팽창이 일어나 퇴화된 것으로 판단된다. 그러나 진공도가 높으면(3×10^{-4} mbar) 시료 A의 막이 시료 B보다 밀하게 형성되므로 이온주입과 추출은 쉽게 일어나지 않지만 막은 좀 더 안정성이 있다.

한편 전이금속의 전기적착색기구(electrochromic mechanism)는 정성적으로 박막의 띠구조에 의해 설명할 수 있다[1, 19]. Ni원자의 최외각 궤도의 전자는 $3d^8 4s^2$ 이며 전기적 착색박막에서의 d궤도 준위는 t_{2g} 와 e_g 띠가 분리되어 있다. t_{2g} 띠에 전자가 가득 채워질 때 t_{2g} 띠와 e_g 띠 사이의 높은 에너지간격 때문에 전자의 전이가 일어나 확률이 적어서, 광흡수는 일어나지 않으므로 탈색된 상태를 나타낸다. 탈색된 박막에서는 전도전자의 수가 거의 없기 때문에 전기전도는 대단히 낮아 면저항측정기(four point probe)에 의해서는 면저항은 너무 높아 측정되지 않았다. 착색된 시료에서는 t_{2g} 띠는 완전히 채워져 있지 않아 내부의 띠흡수기구에 의해 강한 흡수가 일어난다. 이때 착색된 막의 저항은 약 $50 \Omega/\text{cm}^2$ 로 측정되어 졌으며 이 결과는 띠가 부분적으로 비어 있음을 의미한다. 따라서 착색된 박막의 에너지 상태는 전기전도에 기여할 것으로 사료된다.

4. 결 론

전자비임으로 NiO막을 제작하여 전기적 착색특성을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 투과율을 측정된 결과 전기적 착색성의 퇴화는 KOH 전해질속에서 300사이클 후에 일어나기 시작하여 400사이클 후에는 탈색된 막, 착색된막 및 제작된 막의 투과율의 변화가 거의 없어 막의 전기적 착색성이 퇴화되었다. 이 결과는 순환전압전류법에 의해 400사이클 시킨 후 착색과 탈색피크가 관찰 되지 않은 결과와 거의 일치한다.

2) 퇴화된 막의 표면형상은 제작된 시료보다 다공막이 되고 또한 표면의 날알 형태도 변화였다.

3) X선 광전자분광법으로 화학결합상태와 표면조성을 분석한 결과 착색과 탈색된막 및 퇴화된 막에서의 조성변화와 화학결합상태는 변화가 없었으나 막의 결정날알 내부보다 날알표면에 많은 산소가 존재함을 알 수 있었다.

4) 순환전압전류법에 의해 진공도 6×10^{-2} mbar에서

제작된 시료보다 진공도 3×10^{-4} mbar에서 제작된 시료가 탈색사이클에 의한 내구성이 우수함을 알 수 있었다.

5) 근사적인 띠이론으로 전기적착색기구의 설명을 시도하였으며 먼저항기로 측정된 저항은 띠이론과 일치한 것을 확인 할 수 있었다.

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, *Solar Energy materials and Solar cells* **25**, 301 (1992).
- [11] A. Agrawal, H. R. Habibi, R. K. Agrawal, J. P. Cronin, D. M. Roberts, R. C. Popowich and C. M. Lampert, *Thin Solid Films* **221**, 239 (1992).
- [12] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Physic Electronics, Inc. USA, 1995).
- [13] C. M. Lampert, T. R. Omstead and P. C. Yu, *Sol. Energy Materials* **14**, 161 (1986).
- [14] W. Estrada, A. M. Andersson and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **64** (1988).
- [15] M. K. Carpenter, R. S. Conell and D. A. Corrigan, *Solar Energy Materials* **16**, 333 (1987).
- [16] S. M. Whittingham, *Prog. Solid, St. Chem.* **12**, 41 (1970)
- [17] F. Decker, R. Passerini, R. Pileggi and B. Scrosati, *Electrochimica Acta* **37**, 1033 (1992).
- [18] S. Passerini and B. Scrosati and A. Gorenstein, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3297 (1999).
- [19] Y. Z. Xu, M. Q. Qiu, S. C. Qiu, J. Dai, G. J. Cao, H. H. He and J. Y. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **45**, 105 (1997).