

리튬이 주입된 전기변색 V_2O_5 박막의 광 특성에 관한 연구

하승호 · 조봉희* · 김영호

수원대학교 전자재료공학과

*수원대학교 전기공학과

A Study on the Optical Properties of Lithium Injection in V_2O_5 Electrochromic Thin Films

Seung-Ho Ha, *Bong-Hee Cho, Young-Ho Kim

Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon

*Dept. of Electrical Engineering, The University of Suwon

초 록 진공증착법으로 제작한 V_2O_5 박막의 두께 및 결정성에 따른 전기변색 특성을 체계적으로 조사하였다. 증착된 박막은 노란색을 띄고 있었으며 140°C 보다 높은 기판온도에서 증착된 V_2O_5 박막은 결정질로 낮은 기판온도에서 증착된 박막들은 비정질로 밝혀졌다. 리튬 이온 주입에 따른 V_2O_5 박막의 광 변조 특성 결과 V_2O_5 박막의 두께와 결정성에 관계없이 300~500nm 파장영역에서는 산화 발색이 500~1100nm 파장영역에서는 환원 발색이 나타났다. 비정질과 결정질 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 박막의 optical band gap 에너지는 리튬 이온 주입량이 증가함에 따라 ($x=0.0\sim 0.6$) 각각 0.75 [eV], 0.17 [eV]씩 높은 에너지쪽으로 이동하였다. 비정질 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 박막의 coloration efficiency는 근적외선 영역에서는 리튬 이온 주입과 박막두께에 따라 거의 변화가 없었으나 blue와 near-UV 영역에서는 absorption edge가 500nm 파장근처에서 높은 에너지 부근으로 이동됨으로 인하여, 박막두께가 증가하고 리튬 이온 주입량이 감소할수록 coloration efficiency가 상당히 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 결정질 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 박막의 경우 coloration efficiency는 전파장영역에서 리튬 이온 주입량과 박막두께에 거의 영향을 받지 않는 것으로 밝혀졌다.

Abstract The electrochromic properties of vacuum deposited V_2O_5 thin films as a function of crystallinity and film thickness have been systematically investigated. The as-deposited films have slightly yellow appearance. V_2O_5 films deposited at higher substrate temperature ($>140^\circ\text{C}$) are found to be crystalline while those deposited at low substrate temperature are amorphous. The optical modulation on lithium ion injection indicates that V_2O_5 films exhibit anodic coloration in the 300~500 nm wavelength range and cathodic coloration in the 500~1100 nm wavelength range independent of crystallinity and film thickness. The optical band gap energy of crystalline and amorphous $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ films shifts to higher energies by 0.17 eV and 0.75 eV, respectively, with increasing lithium ion injection up to $x=0.6$. The coloration efficiency of amorphous $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ exhibits very little dependence on film thickness and lithium ion injection amounts in the near-infrared while it increases significantly with increasing film thickness and decreasing lithium ion injection amounts in the blue and near-UV due to the shift in absorption edge below around 500 nm. However, the coloration efficiency of crystalline $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ is relatively independent of film thickness and lithium ion injection in the 300~1100 nm wavelength range.

1. 서 론

전기변색이란 전기변색 재료들을 통하여 전류가 흐를 때 재료의 광 특성이 가역적으로 변하는 현상을 말한다. 이때 흐르는 전류는 물질의 화학적 변화 즉, 산화와 환원반응을 일으키게 되며, 환원상태에서 color가 나타나

고 산화상태에서 colorless이면 환원 발색(cathodic coloration)이라 하며 WO_3 , MoO_3 , TiO_2 등이 환원 발색 전기변색 재료로 알려져 있다. 또한 환원상태에 colorless이고 산화상태에서 color가 나타나면 산화 발색(anodic coloration)이라 하며, V_2O_5 , IrO_2 , Nb_2O_5 등이 대표적인 산화발색 재료들이다¹⁾.

이러한 재료들은 투과율 및 반사율을 가변하여 조절할 수 있는 전기변색 특성으로 인하여 건축물과 자동차용 스마트 윈도우(smart windows), 자동차용 rear-view mirrors 등의 무한한 응용 잠재력을 갖고 있다.

일반적으로 전기변색 재료의 전기변색 특성은 박막 성장방법, 박막의 두께, 이온의 주입양 등에 크게 의존하는 것으로 알려져 있으나, 실용화에 따른 전기변색 재료의 최적 박막 제조조건 확립은 해결해야할 중요한 과제로 남아있는 실정이다.

이중에서 대표적인 산화 발색 재료인 V_2O_5 박막은 리튬 이온전질질을 기본으로 하는 전기변색 소자에의 응용 가능성으로 인하여 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{2,3}. 그러나 V_2O_5 박막의 구조 및 두께변화에 따른 전기변색 특성에 대한 체계적인 연구는 아직까지 이루어져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 산화 발색 V_2O_5 박막을 기판온도 및 박막두께를 변화시켜 진공증착법으로 제조한 후 리튬 이온 주입양에 따른 V_2O_5 박막의 구조 및 두께 변화에 대한 광 특성 및 전기변색 특성을 조사 분석하였다.

2. 실험 방법

Thermal evaporation(Auto306, Edward) 방법을 사용하여 base pressure를 8.0×10^{-6} torr 까지 떨어뜨린 후 약 30분간 미리 예열하여 시료가 완전히 녹도록 하였다. Working pressure는 약 1.0×10^{-5} torr 정도로 유지한 다음 셔터를 열어 증착을 시작하였다.

기판과 source의 거리는 15cm로 고정하였고 source는 Mo-boat를 사용하였다. 시료는 V_2O_5 (고순도 화학, 4N, powder)를 사용하였으며 증착시 기판온도를 radiant heater를 사용하여 100℃에서 200℃로 변화시켜 증착하였다. 증착율은 thickness monitor를 사용하여 ~3 nm/sec로 일정하게 유지한 후 두께를 1000~3000 Å 범위내에서 증착하였다.

기판으로 ~10 [Ω/\square]의 sheet resistance를 갖는 ITO glass와 Si 웨이퍼를 동시에 loading 하였으며, 기판의 크기는 $50 \times 20 \times 1.5$ mm³로 작르고 V_2O_5 박막 증착시 기판의 증착 면적은 15×20 mm²로 일정하게 유지하였다.

V_2O_5 박막의 두께와 표면상태는 Si 웨이퍼

에 증착된 박막을 Ellipsometer(L-116B, Gaertner)와 SEM(Hitachi, S-4006)을 사용하여 관찰하였으며 결정성은 X선 회절기(PW-7830 Philips)로 조사하였다. 광 변조 특성은 다음과 같은 구조를 가진 전기변색 소자를 제작한 후 double beam spectro photometer(UV-160A, SHIMADZU)를 이용하여 파장범위가 200~1100 nm의 영역에서 투과율을 측정하였다.

ITO glass/ V_2O_5 박막/ Electrolyte(LiClO₄-propylene carbonate/ Pt counter electrode

ITO 전극과 Pt 대향전극에 ±전압을 인가하여 리튬 이온을 V_2O_5 박막에 주입, 추출시켰으며 리튬이온 주입양은 coulomb meter(HF-201, HOKUTO DENKO)로 측정 하였다.

리튬 이온의 주입과 추출에 따른 V_2O_5 박막의 coloration과 bleaching 실험은 파장을 850 nm로 고정시킨 후 function generator(G305, Hungchang)를 사용하여 주기를 120 초로 유지한 ±2.0 [V]를 ITO 전극과 Pt 대향전극에 인가한 후 중간에 20초씩 쉬는 방법으로 10회 이상 반복 실험하여 정상상태에 도달한 후에 측정값을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

진공증착된 V_2O_5 박막은 노란색을 띄고 있었으며 박막두께가 두꺼워짐에 따라 투과율이 현저하게 감소되는 것으로 나타났다.

Fig. 1은 기판온도 100℃와 200℃에서 증착한 V_2O_5 박막의 SEM 표면사진이다. 기판온도 200℃에서 증착한 V_2O_5 박막은 80 nm 정도의 구상의 그레인 이 형성되어 결정화된 것을 알 수 있으나, 기판온도 100℃에서 증착한 V_2O_5 박막은 smooth한 표면상태를 나타내고 있어 비정질 상태임을 알 수 있었다.

Fig. 2는 기판온도를 100℃~200℃로 변화시켜 증착한 V_2O_5 박막의 XRD 분석 결과이다. 기판온도 100℃에서 증착한 박막은 결정성 peak가 나타나지 않아 비정질 상태임을 확인할 수 있었고, 기판온도 150℃와 200℃에서 증착한 박막은 (010) 방향이 우세한 결정성 V_2O_5 박막이 형성되어 있었다. 따라서 기판온도 150℃ 부근에서 (010) 방향이 우세한 V_2O_5 박막이 결정화가 이루어짐을 알 수 있었다.

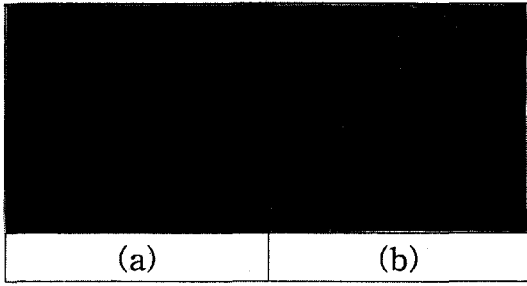


Fig. 1. SEM micrographs of V_2O_5 thin films deposited at different substrate temperatures of (a) 100°C (b) 200°C.

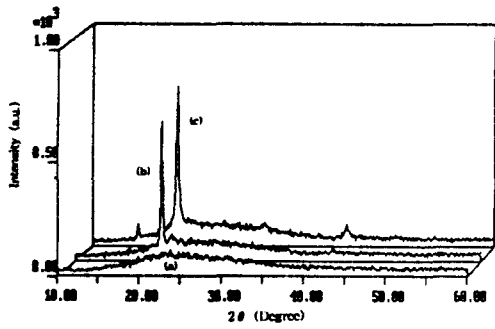


Fig. 2. XRD patterns of V_2O_5 thin films at various substrate temperatures of (a) 100°C, (b) 150°C, and (c) 200°C.

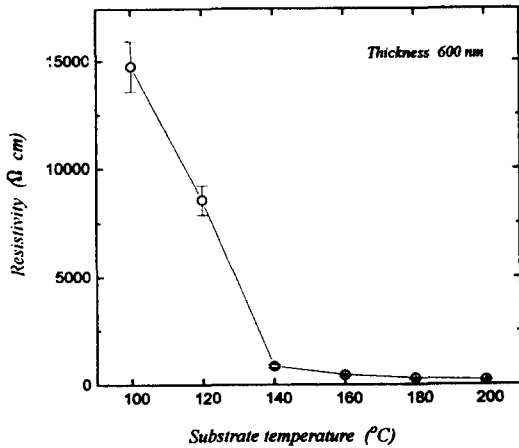


Fig. 3. Resistivity of V_2O_5 films as a function of substrate temperature

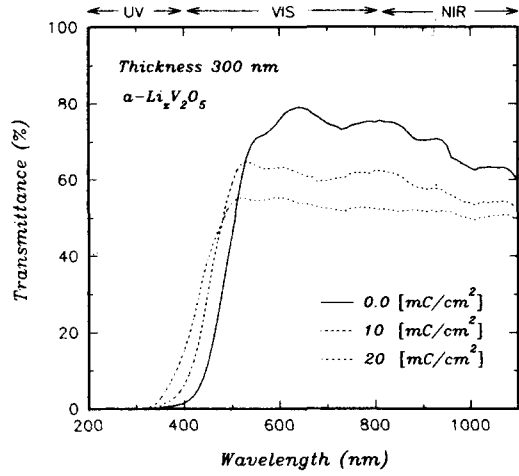


Fig. 4. Spectral transmittance of amorphous $Li_xV_2O_5$ thin films as a function of lithium injection amounts.

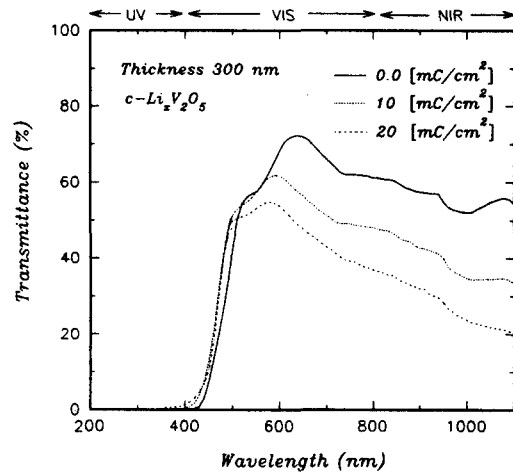


Fig. 5. Spectral transmittance of crystalline $Li_xV_2O_5$ thin films as a function of lithium injection amounts.

Fig. 3은 기판온도 변화에 따른 V_2O_5 박막의 전기적 비저항값(ρ)을 측정된 결과이다. 비저항 값은 박막의 측정 저항값과 두께를 계산하여 picoammeter(Keithley 485 auto picoammeter)를 사용, I-V 특성으로부터 계산하여 얻었다. 그림에서 알 수 있듯이 기판온도 100°C에서는 높은 비저항 값을 나타내 박막이 비정질임을 알 수 있으나 120°C에서는 비저항값이 급격한 감소를 보이며 140°C 이상, 140°C~200°C 온도 범위에서는 기판온도의

증가에도 비저항값이 더 이상의 큰 감소가 나타나지 않는다. 따라서 기판온도 120℃ 전후해서 결정화가 시작되며 140℃ 부근에서는 완전한 결정화가 이루어짐을 알 수 있다. 이 결과는 앞서 언급한 기판온도 변화에 따른 V₂O₅ 박막의 전이온도(transition temperature)가 140℃ 근처임을 확인할 수 있었다.

Fujita 등⁴⁾이 진공증착법으로 제작한 V₂O₅ 박막의 XRD 분석결과 보다 더 낮은 온도에서 결정화가 되는 것으로 밝혀졌다.

Fig. 4와 5는 비정질 V₂O₅ 박막과 결정질 V₂O₅ 박막의 리튬 이온의 주입양에 따른 coloration 투과율을 나타낸 것이다.

비정질 V₂O₅ 박막의 경우 리튬 이온 주입량을 증가시키기에 따라 연한 노란색에서 연한 갈색으로 색이 변하였으며 투과율 변화는 10% 이하였다. 결정질 V₂O₅ 박막은 리튬 이온 주입량을 증가시키기에 따라 노란색에서 연한 청색으로 변하였으며 그 색변화가 뚜렷하였다. 두 박막 모두 absorption edge가 리튬 이온 주입량이 증가함에 따라 단파장으로 이동하고 있으며 이러한 absorption edge의 이동 현상은 파장 300~500 nm에서 광 흡수를 감소시키며 500~800 nm에서의 투과율의 변화가 다르기 때문에 색변화 현상이 나타나는 것으로 생각된다.

리튬 이온 주입량이 증가함에 따라 V₂O₅ 박막의 coloration 상태에서의 광 흡수 특성이 비정질 박막의 경우는 근적외선 영역보다 가시광선 영역이 결정질 박막의 경우는 근적외선 영역에서 광 흡수가 증가되는 것으로 나타났으며, 리튬 이온 주입양에 따른 V₂O₅ 박막의 광 흡수 현상이 결정성에 따라 달리 나타나는 것으로 밝혀졌다. 또한 결정질의 absorption edge가 비정질에 비해 급격하고 보다 장파장에서 나타나며 비정질 박막보다 적게 이동하는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 10 [mC/cm²]의 리튬 이온을 주입하였을 때 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막의 두께 변화에 따른 200~1100 nm 파장영역에서의 coloration efficiency (CE(λ), cm²/C)를 다음과 같은 관계식⁶⁾에서 구하였다.

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{q} \quad (1)$$

여기서, $\Delta OD(\lambda) = \log(T_b/T_c)$ 는 광학 밀도 변화값으로 T_b, T_c는 bleaching과 coloration시 투과율 값이며, q는 단위 면적당 주입된 전하량이다.

그림에서 알 수 있듯이 V₂O₅ 박막은 자외선 영역과 blue 영역에서 산화 발색이 나타났으며 500 nm 이상의 가시광선과 적외선 영역에서는 환원 발색이 나타났다. 따라서 V₂O₅ 박막은 산화 및 환원 발색이 동시에 발생함을 알 수 있다. 이는 Kobayashi⁵⁾ 등의 진공증착한 V₂O₅ 박막의 경우 anodic coloration만 일어나는 것으로 보고된 결과와는 다르나, Cogan²⁾ 등의 스퍼터링한 V₂O₅ 박막에 대한 연구결과와 일치하는 것으로 밝혀졌다.

결정질 V₂O₅ 박막의 경우 전파장영역에서 coloration efficiency는 뚜렷한 차이를 찾아볼 수 없는 반면, 비정질 V₂O₅ 박막의 경우 적외선 영역에서 coloration efficiency 값은 두께가 증가할수록 약간 증가하였으며 blue와 자외선 영역에서는 두께가 증가함에 따라 상당히 증가함을 알 수 있다. 이는 자외선 영역에서 absorption edge 이동의 효과로 생각된다. 또한 환원 발색의 경우 coloration efficiency는 V₂O₅ 박막의 두께 및 결정구조에 관계없이 약 15 [cm²/C] 이하의 낮은 coloration efficiency 값을 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 리튬 이온 주입양을 5.0~40 [mC/cm²]로 증가시킬 때 두께 300 nm를 갖는 V₂O₅ 박막의 coloration efficiency 값을 나타낸 것이다. 파장 500~1100 nm 영역에서 V₂O₅ 박막이 환원상태의 coloration efficiency 값을 나타낸 것이다. 파장 500~1100 nm 영역에서 V₂O₅ 박막이 환원상태일때 광 흡수가 증가되는 것으로 나타났으나, WO₃ 박막에서처럼 전하 주입양이 증가함에 따라 coloration efficiency가 증가하는 현상은 찾아볼 수 없었다. 또한 비정질 박막의 경우는 오히려 전하주입양이 증가함에 따라 coloration efficiency 값이 감소하는 것으로 나타났으나, 결정질 박막의 경우는 전하 주입양에 별로 영향을 받지 않는 것으로 밝혀졌다.

파장 500 nm 이하의 단파장 영역에서의 coloration efficiency는 40~80 [cm²/C]로 anodic coloration 일 때의 약 20 [cm²/C] 이하의 값보다 상당히 크게 나타났는데 이는 리튬

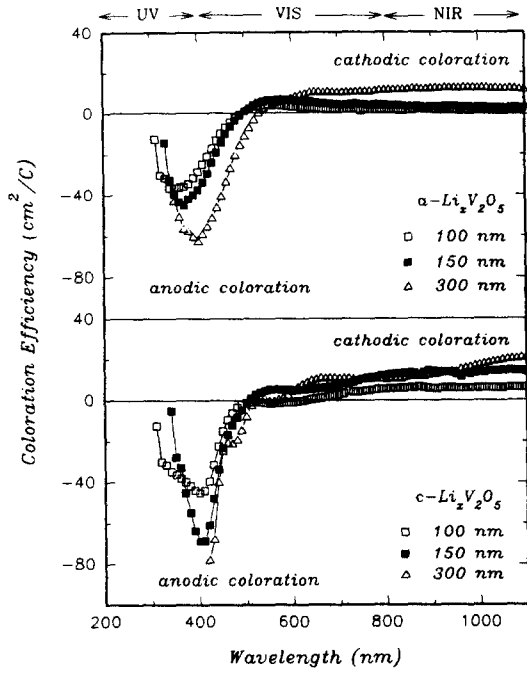


Fig. 6. Spectral coloration efficiency of amorphous $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ and crystalline $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ thin films as a function of film thickness (lithium injection amounts = 10 mC/cm^2).

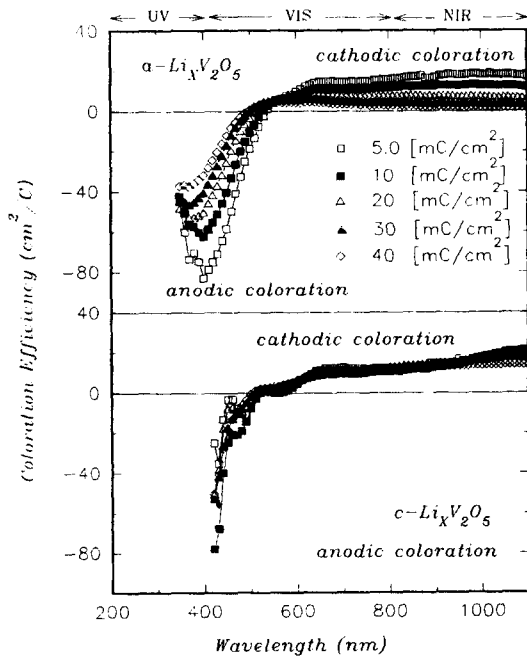


Fig. 7. Spectral coloration efficiencies of amorphous $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ and crystalline $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ thin films as a function of lithium injection amounts (film thickness = 300 nm).

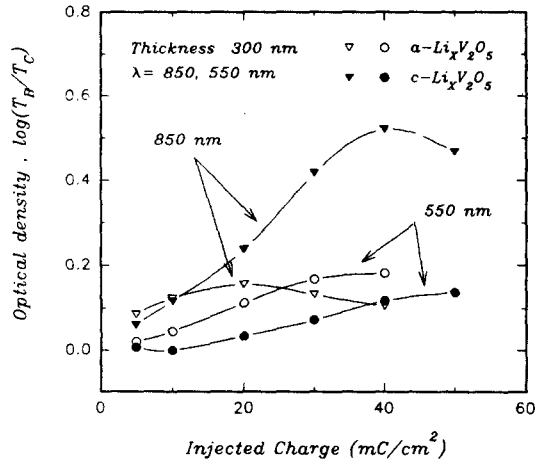


Fig. 8. Optical density at 550 and 850 nm for colored amorphous and crystalline $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ thin films with lithium ion injection.

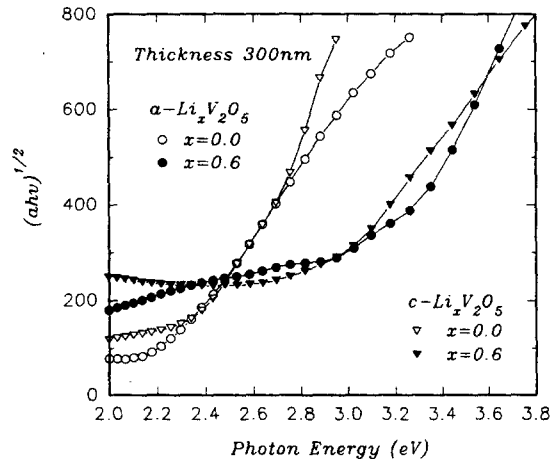


Fig. 9. The dependence of $(ah\nu)^{1/2}$ on $h\nu$ for amorphous and crystalline $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ thin films.

이온 주입양에 따라 absorption edge가 단파장으로 이동된 결과로 해석할 수 있다.

Fig. 8은 리튬 이온 주입양에 따른 V_2O_5 박막의 광학밀도 값을 나타낸 것이다. 파장 550 nm에서의 광학밀도는 리튬 이온 주입이 증가함에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 비정질 박막의 경우가 결정질 박막보다 약간 크게 나타났다. 또한 파장 850 nm에서는 리튬 이온 주입이 증가함에 따라 결정질 박막의 경우는 0.05에서 0.5까지 증가하였으나 비정질 박막

은 오히려 약간 감소하였다. 이 결과는 WO₃ 박막과는 달리 비정질 V₂O₅ 박막의 경우는 550 nm 부근의 가시광선 영역에서 약한 광 흡수 현상이 결정질 박막의 영우 근적외선 영역인 850 nm에서 강한 광 흡수 현상이 발생하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 리튬 이온 주입에 따른 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막의 absorption edge의 이동을 Tauc의 광 에너지 의존식,

$$ah\nu = A(h\nu - E_0)^2 \quad (2)$$

을 사용하여 photon energy ($h\nu$)에 대한 $(ah\nu)^{1/2}$ 로 나타낸 것이다. 여기서, α 는 흡수계수, E_0 는 optical band gap이며 A는 상수이다.

Photon energy ($h\nu$)에 대한 $(ah\nu)^{1/2}$ 의 선형관계식에서 optical band gap을 구하면 비정질 Li_xV₂O₅ 박막은 2.15 [eV]에서 2.9 [eV], 결정질 Li_xV₂O₅ 박막의 경우는 2.43 [eV]에서 2.6 [eV]로 optical band gap이 변하는 것으로 나타났다. Optical band gap은 Cogan등²⁾이 스퍼터링방법으로 제작한 결정질 V₂O₅ 박막과는 근사한 값을 보였으나, e-beam으로 증착된 비정질 박막보다는 약간 작게 나타났다. 또한 리튬 이온 주입에 따라 absorption edge가 이동되는 현상은 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 absorption edge의 이동 원인은 아직 정확하게 알려지지 않고 있지만 리튬이온 주입이 재료구조의 변형을 초래하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

진공증착으로 제조한 V₂O₅ 박막의 두께 및 결정성에 따른 전기변색 특성을 조사하였다. 증착된 박막은 약한 노란색을 띄고 있었으며 전기전도도, SEM 및 XRD 분석결과 V₂O₅ 박막의 전이온도가 140°C 부근에서 일어남을 알 수 있었다.

리튬 이온 주입에 따라 V₂O₅ 박막은 박막 두께와 결정성에 관계없이 blue와 near-UV 영역에서 산화 발색이 근 적외선 영역에서 환원 발색이 동시에 나타났다. 또한 비정질 박막은 노란색에서 보다 투명한 연한 갈색으로 변화하였으나 결정질 박막은 두께가 증가함에 따라 푸른색으로 색변화가 일어났다.

Li_xV₂O₅ 박막의 경우 리튬 이온 주입량이 증가함에 따라 ($x=0.0\sim 0.6$) optical band gap 에너지가 비정질 Li_xV₂O₅ 박막은 2.15 [eV]에서 2.9 [eV], 결정질 Li_xV₂O₅ 박막의 경우는 2.43 [eV]에서 2.6 [eV]로 각각 높은 에너지 영역으로 이동하였다.

비정질 Li_xV₂O₅ 박막의 coloration efficiency는 근적외선 영역에서 리튬 이온 주입과 박막 두께에 따라 거의 변화가 없었으나 blue와 near-UV 영역에서는 absorption edge가 500 nm 파장근처에서 높은 에너지 부근으로 이동됨으로 인하여 coloration efficiency 값은 박막 두께가 증가하고 리튬이온 주입량이 감소할수록 상당히 큰값을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 결정질 Li_xV₂O₅ 박막의 경우 coloration efficiency는 전파장영역에서 리튬 이온 주입량과 박막두께에 거의 영향을 받지 않는 것으로 밝혀졌다.

후 기

본 연구는 92년도 한국 과학재단 연구비(921-0800-001-2)와 93년도 한국전력공사의 연구지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. F. Cogan, "Large-Area Chromogenics", SPIE Institute Series Vol. IS 2, 313 (1989).
2. S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perrotti, and R. D. Rauh, J. Appl. Phys. 66, 1333 (1989)
3. A. Tranchant, J. M. Blengino, J. Farcy, and R. Messina, J. Electrochem. Soc., 139(5), 1243 (1992)
4. Y. Fujjita, K. Miyazaki, and C. Tatsuyama, Japan. J. Appl. Phys. 24, 1082 (1985)
5. S. Kobayshi, T. Takemura, and K. Kaneko, Japan, J. Appl. Phys. 26, L1274 (1987)
6. S. Kawate et al, US Patent 4902109, (1990)
7. M. A. Habib et al, J. Appl. Electrochem. 21, 203 (1991)
8. R. D. Rauh and S. F. Cogan, *ibid.*, 28~30, 1707 (1988)