

## 진공증착 법으로 제작한 WO<sub>3</sub>/CdS 박막의 가시광 광 변색의 에너지 전환

김근목<sup>†</sup> · 김명욱\*

<sup>†</sup>수원대학교 자연대학 물리학과, \*솔메기술

### Visible photochromic energy shift of WO<sub>3</sub>/CdS thin films fabricated by thermal evaporation method

Keun Mook Kim<sup>†</sup> and Myung Wook Kim\*

<sup>†</sup>Department of Physics, The University of Suwon, \*Solme Tech.

#### ABSTRACT

Tungsten oxide(WO<sub>3</sub>) is suitable to materials for photochromic window in the visible region. The resistivities of CdS, WO<sub>3</sub>, and WO<sub>3</sub>/CdS films prepared by thermal evaporation method were  $4.61 \times 10^3$ ,  $7.59 \times 10^3$ , and  $6.29 \times 10^3$  Ω cm. And x-ray diffraction patterns of CdS, WO<sub>3</sub>/CdS films showed a preferred orientation of hexagonal(002), and the monoclinic(020) structure, respectively. The optical transmission were measured that the cut-on wavelength were 510nm, 380nm for CdS and WO<sub>3</sub> films respectively, and the transmission spectrum of WO<sub>3</sub>/CdS was shifted into the visible region. Photoluminescence(PL) spectra showed the two peaks at 2.8 eV and 3.2 eV for the as-grown sample(WO<sub>3</sub>/CdS(500Å)), but the other sample(WO<sub>3</sub>/CdS(1000Å)) had a peak energy value of 2.8 eV. The photochromism of WO<sub>3</sub>/CdS films showed that the excitation of electron-hole pairs and subsequent coloration is shifted into visible-light range. And the spectral behavior of coloration turned out to be proportional to the excited electron-hole pairs creation rate of CdS film. This result is interpreted in terms of charge carrier injection from the CdS-layer into the WO<sub>3</sub> films. We found a value of about 2.8 eV of WO<sub>3</sub>/CdS film which is somewhat higher than peak energy of 2.54 eV using CBD prepared by Bechinger et. al.

**Key words** : Photochromic Effect, Coloration, Bleaching

## 1. 서 론

텅스텐 산화물(WO<sub>3</sub>)은 포토크로믹(PC: photochromic), 일렉트로크로믹(EC: electrochromic) 재료로써 자동차, 비행기, 건물 등 유리창의 변색과 광 저장 소자로 이용된다[1-5]. WO<sub>3</sub> 박막에 의한 전기적 변색(EC) 현상은 S.K. Deb이 최초로 연구하였으며 전기화학적 산화 환원반응에 의해서 광 특성이 가역적으로 변하는 것을 말한다. 즉, WO<sub>3</sub>가 공기 중 고온에서 열처리하였을 때, 탈색, 착색 현상을 일으키는 요소는 oxygen vacancy이다[1].

또한 Faughnan과 Crandall 등은 양이온과 전자의 주

입에 따른 텅스텐 원자 사이에 전하 교류가 EC 효과를 일으키는 double charge injection 모델을 제시하였다 [6]. 그는 cathod 에서 주입된 전자가 텅스텐의 W<sup>6+</sup>site에 포획되어 W<sup>5+</sup>를 형성하고 anode에서 주입된 양이온은 interstitial 위치에서 박막의 전체적인 전기적 중성을 띄게 된다. W<sup>5+</sup>site의 전자가 광학적 전이를 통해 근처의 W<sup>6+</sup>site를 오가게 되어 변색 현상이 유도 되는 것으로 보았다.

일렉트로크로믹 현상은 WO<sub>3</sub> 재료가 화학적인 변화, 즉, 환원상태에서 color가 나타나고 산화 상태에서 colorless가 일어나는 것을 환원착색(cathodic coloration)이라 하는데 이런 재료로 WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>3</sub> 등이 있다. 또한 이와 반대로 환원상태에서 colorless, 산화 상태에서 color가 나타났을 때 산화착색(anodic color-

<sup>†</sup>E-mail : mook@mail.suwon.ac.kr

tion)이라 하고 재료로는  $V_2O_5$ ,  $IrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , 등이 있다 [7].

$WO_3$ 는 에너지 갭이 3.25eV로 아주 커서 넓은 파장 영역에서 태양광의 흡수 소자로 적합하다. 하지만 공기 중  $H_2O$  가운데  $proton(H^+)$ 이나 준안정상태인 oxygen radicals(O)에 의한 불안정한 상태를 만들고 광학적으로 청색의 tungsten bronze  $HWO_3$  를 만드는 반면 산소는 빈자리 (vacancy)를 채워 시료 깊숙이 침투하거나 이탈하므로 전기 소자에서는 스위칭 시간이 빨라져 오래 동안 사용할 경우 전해질의 안정성 문제가 생긴다.

또한 포토크로믹 효과(photochromic effect)는  $WO_3$  에너지 갭이 3.25eV로 흡수 센터가 near-UV 영역쪽에 치우쳐 있다. 이것을 가시영역쪽으로 변환하는 방법으로  $WO_3$  박막과 glass층 사이 CdS-interlayer접촉하였을 경우 에너지 갭이 작아지는 연구결과를 얻었다(1). 뿐만 아니라 EC소자의 전기적 안정성을 함께 가져올 수 있다.

따라서 본 연구에서는 진공증착 법으로 1mm 두께의 glass 위에  $WO_3$  박막과 각각 500Å, 1000Å 두께의 CdS-interlayer로 증착한 다음, 그 위에 두께 4000Å 정도의  $WO_3$  박막을 제작하였다. 두께는 전자현미경(SEM)으로 확인하였으며, 결정구조 측정은 X-선 회절장치(XRD)로 하였다. 한편, 박막의 전기저항은 4-point probe 법에 의해 수행되었다. 그리고 광 특성에서 투과율 측정과 변색특성은 UV - Visible스펙트로메타로 측정하였으며 광 발광은 포토루미네선스(PL) 측정으로 확인하였다. 또한 EC소자의 대향전극을  $V_2O_5$  박막과  $LiClO_4$ -PC 전해질을 사용하여 전기적 변색을 조사하였다.

## 2. 실험

$WO_3$  박막 제작은 두께 1 mm인 glass 위에 고순도 5N(99.999%)의 CdS 분말과  $WO_3$  분말을 사용 진공증착 장치(KVT-438)에서  $WO_3$ /CdS/glass 구조 박막을 제작하였다.

glass를 acetone에 넣어 세척한 후 초음파 세척기(Bransonic 1510R-DTH)에서 세척한 다음, 증착기 chamber 내의 substrate holder에 고정시키고 두 개의 W, Mo-boat위에 CdS 분말과  $WO_3$  분말을 각각 넣고  $\sim 10^{-6}$  torr로 진공 배기시킨 다음 100 °C로 예열한다. 이 때 두 개의 boat 중 하나로 먼저 CdS를 500Å로 증착한 다음, 그 위에  $WO_3$  를 4000Å 정도 두께로 증착시켰다.

이 때 박막 두께는 증착기에 부착된 thickness 모니터(STM-100/MF)로 체크하였다. 또한 두 boat에 인가된 전압과 전류는 각각 약 0.6 V, 0.8 A 정도였으며 서티

를 열어 CdS는 2-3분,  $WO_3$  의 경우는 약 10분 정도 소요되었다.

제작된  $WO_3$ /CdS/glass 박막의 표면은 전자현미경(SEM, Joel JSM-5200)으로 확인하였으며 결정구조는 X-선 회절장치(Philips, PW-7850)를 이용하였다. 박막의 두께는 전자현미경과 Ellipsometer(L-116B Gaetner)로 측정하였다.

한편, 박막의 전기저항은 4-point probe 법에 의한 저항측정장치(Chang Min, CMT-Series)로 수행하였다. 그리고 박막의 광 특성은 double beam spectrophotometer(UV-3101PC, SHIMADAZU)에 의해 파장 범위 300~3000 nm 영역에서 조사하였다. 그리고 광 발광(PL) 측정은 여기광원으로 200 mW He-Cd Laser를 사용하였으며 분광기 monochromator(CVI. DK 242)에서 측정된 스펙트럼을 광증배관(Barle, C31034A-05), 포토카운터 등으로 측정, 컴퓨터에 저장하였다.

또한 ITO glass 위에 동일한 조건으로  $WO_3$ /CdS 박막을 만들고 대향전극으로  $V_2O_5$  박막을 100 nm 두께로 같은 방법으로 증착하여 상보형 EC 소자, ITO glass/ $WO_3$  박막 / $LiClO_4$ (lithium polymer electrolyte)-PC(propylene carbonate)/ $V_2O_5$  구조로 제작하였다. 제작된 EC 소자에 대한 특성은 대향전극,  $V_2O_5$  박막과 ITO/ $WO_3$  박막사이에 직류전압을 가역적으로 인가,  $WO_3$  박막에서 착색(coloration), 탈색(bleaching) 일어나는 것을 확인하였다. 실험은 (+)와 (-) 양극에 약 2분씩 전압을 인가한 후 전류를 동시에 측정하였으며 전하량은 C/A meter(hf-201, HUKUTO DENKO)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 논의

진공증착법(thermal evaporation)으로 제작된  $WO_3$ /CdS/glass 박막은 glass와  $WO_3$  사이 CdS-interlayer의

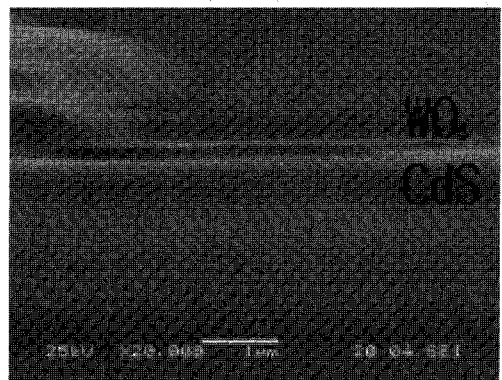


Fig. 1. The cross section(SEM) of  $WO_3$ /CdS/glass structure.

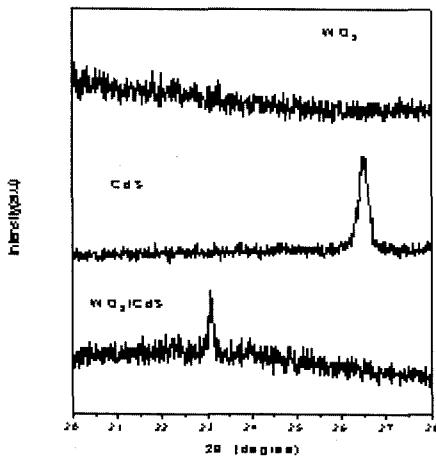


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of WO<sub>3</sub>, CdS, and WO<sub>3</sub>/CdS thin films.

두께가 500Å(또는 1000Å)로 제작되었다. Fig. 1의 SEM 사진으로 glass와 WO<sub>3</sub> 사이에 CdS-interlayer가 잘 나타나 있다.

박막에 대한 결정구조는 X-선회절 법으로 측정하였다. Fig. 2는 glass 위에 각각 CdS 박막, WO<sub>3</sub> 박막, 그리고 WO<sub>3</sub>/CdS 박막 순으로 측정된 X-선회절 스펙트럼이다. CdS 박막의 경우 X-선 회절선이 26.5°에서 피크가 크게 나타나 있는데, 박막이 hexagonal 구조 (002)임을 보여준다. 이것은 열처리 전 CdS 박막이 hexagonal 구조를 나타내는 일반적인 것과 일치한다 [8]. 그러나 WO<sub>3</sub> 박막의 경우 amorphous 상태를 보여주었으며 CdS를 interlayer로 삽입한 WO<sub>3</sub>/CdS 박막의 경우 23°에서 피크를 보여 주고 있는데 이것은 WO<sub>3</sub>의 monoclinic 구조 (020)면을 나타낸다[9]. 이러한 현상은 WO<sub>3</sub>와 CdS 를 double layer로 만들 때, 100°C로 예열하는 과정에서 결정화 한 것으로 해석된다.

한편 제작한 CdS, WO<sub>3</sub> 및 WO<sub>3</sub>/CdS 박막에 대한 전기적 비저항을 4-point probe법으로 측정하였다. 대표적인 값, CdS, WO<sub>3</sub> 및 WO<sub>3</sub>/CdS의 비저항은 각각  $4.61 \times 10^3$ ,  $7.59 \times 10^3$ ,  $6.29 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  보이었다. 여기서 CdS 박막보다 WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/CdS 이 더 큰 비저항 값을 나타낸 것은 WO<sub>3</sub>의 stoichiometric 조성과 박막 제조과정에 산소(O<sub>2</sub>)의 개입에 따라 산화에 기인한 것으로 생각된다[10].

또한 박막에 대한 광 투과율을 확인하고자 박막에 대한 투과 스펙트럼을 300~3000 nm 파장 영역에서 조사하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 각각 WO<sub>3</sub>와 WO<sub>3</sub>/CdS 박막에 대한 광투과 스펙트럼이다. 두 경우 투과율이

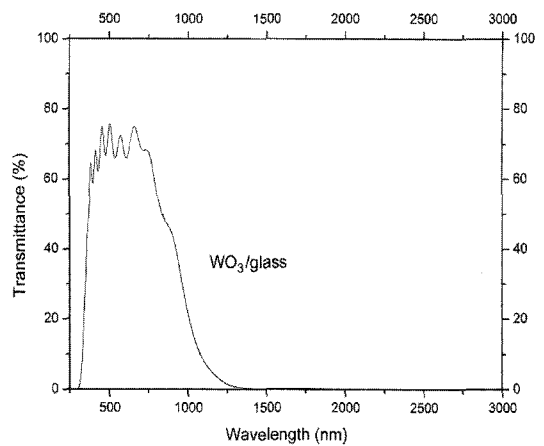


Fig. 3. The optical transmission spectrum WO<sub>3</sub>/glass.

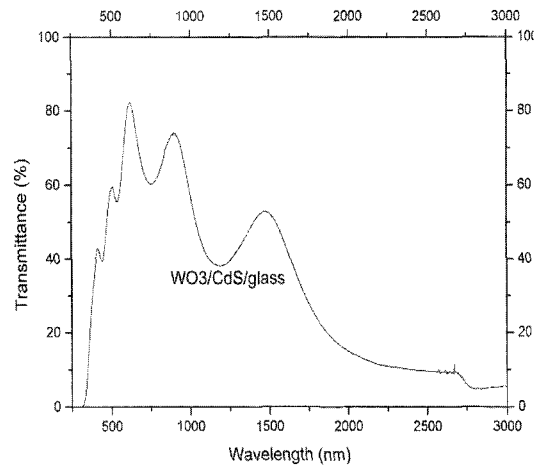


Fig. 4. The optical transmission Spectrum of WO<sub>3</sub>/CdS thin film.

최대 70~80% 정도로 큰 차이를 보이고 있지 않으나 WO<sub>3</sub>박막의 경우 380 nm에서 cut on 되고 1000 nm 파장의 near-IR 영역에서 급격한 감소를 보인 반면, WO<sub>3</sub>/CdS박막이 장 파장쪽으로 이동(shift)하고 투과 파장영역이 넓어지고 있는데 이렇게 투과영역이 넓어진 것은 CdS-interlayer 영향이라 할 수 있다.

그리고 포토크로믹 효과(photochromic effect)에서 CdS-interlayer가 가질 수 있는 또 다른 가능성은 CdS 박막을 바닥 재료(underneath)로 사용하므로써 electron-hole pairs를 보다 높게 형성하고 이로 인한 광학적 여기(excitation)에 기여하고 있음을 보여주는 것이다[1].

여기서 WO<sub>3</sub>/CdS 박막에 대한 발광 메커니즘을 알

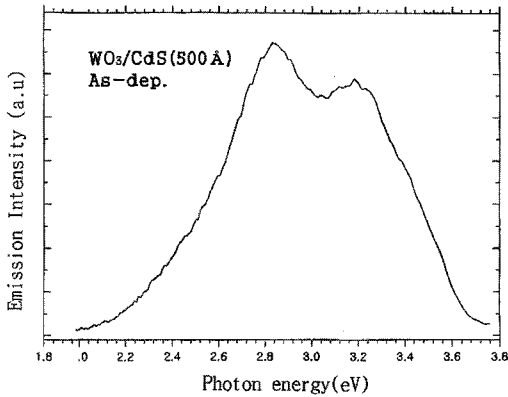


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of  $\text{WO}_3/\text{CdS}$  (500 Å) thin film at 300°K.

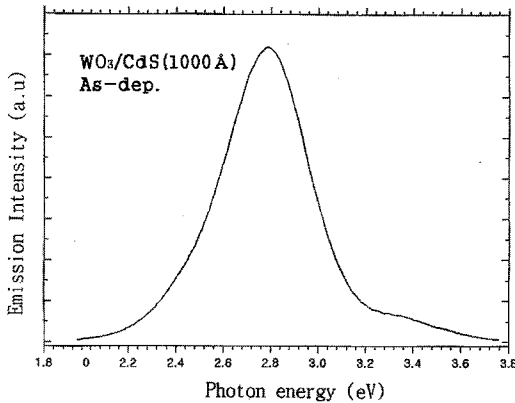


Fig. 6. Photoluminescence spectrum of  $\text{WO}_3/\text{CdS}$  (1000 Å) thin film at 300°K.

기 위해 상온에서 PL 측정이 수행되었다. PL 측정을 통해 에너지 갭과 광 흡수와 발광 메커니즘을 확인할 수 있는데 Fig. 5는 CdS-interlayer의 두께가 500Å이고 그 위에 4000Å 두께로 증착된  $\text{WO}_3$  박막에 대한 PL 스펙트럼이고 Fig. 6은 CdS-interlayer 두께가 1000Å인  $\text{WO}_3$  박막의 PL 스펙트럼이다. 상온에서 보여주는 주 피크 의미는 주로 free electron에 의한 소위 band to band transition이다[11]. 따라서 Fig. 5에서 2.8 eV와 3.2 eV에서 두 개의 발광센터를 가지는 것은 CdS- $\text{WO}_3$  mixed-layer(2.8 eV)와  $\text{WO}_3$ -layer(3.2 eV) 함께 보여주는 것이고 Fig. 6은 CdS- $\text{WO}_3$  mixed-layer 형성 새로운 박막을 만들어 낸 것으로 해석할 수 있다. 이런 현상은 동일한 두께(500Å)의 박막들을 350°C 450°C 550°C 온도로 열처리하였을 때, 450°C 이상 온도에서 뚜렷한 결과 보여준다. 이것은 열처리 후 결정화가 이루어지는

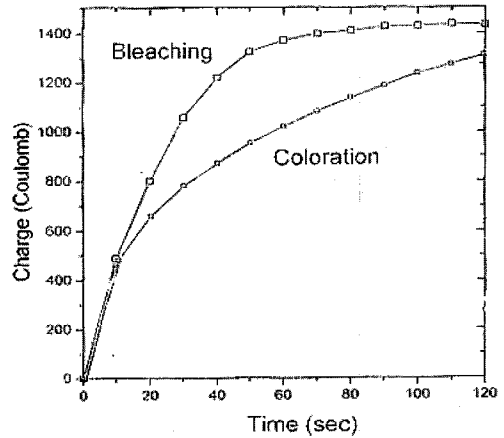


Fig. 7. The coloration and bleaching property of EC device ( $\text{WO}_3$ ).

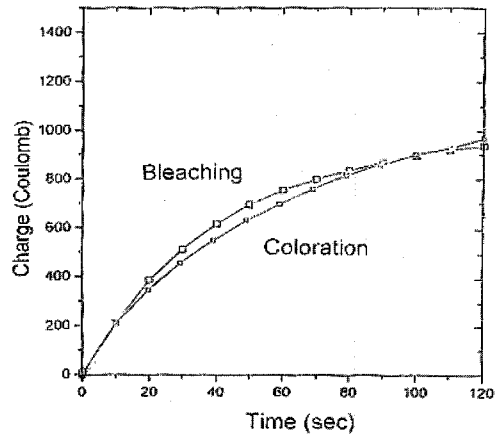


Fig. 8. The coloration and bleaching property of EC device ( $\text{WO}_3/\text{CdS}$ ).

것으로 볼 수 있다[12]. 그러나 Bechinger 등이 CBD (chemical bath depo-sition) 방법으로 제작한  $\text{WO}_3$ -CdS 박막에서 CdS charge carrier 유입에 의한 2.54 eV와는 다른 의미를 갖게 하는 것이다[1]. 또한 Fleisch 등의  $\text{WO}_3$  powder에 대한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측정에서 fermi level ~0.8 eV 아래에 만들 것으로 보는 결론과도 일치하지 않는다[1, 13].

이러한  $\text{WO}_3/\text{CdS}$  박막에 대하여 대항전극으로  $\text{V}_2\text{O}_5$  박막을 사용한 상보형 전기소자(EC);  $\text{WO}_3/\text{CdS}/\text{ITO}$  glass 박막 /  $\text{LiClO}_4$  (lithium polymerelectrolyte)-PC/  $\text{V}_2\text{O}_5$  구조에 대한 전기변색에 관하여 가시영역 (400~600 nm)에서 측정해 본 결과, 착색(coloration), 탈색(bleaching)이 양호한 특성을 나타내었다. Fig. 7은  $\text{WO}_3$  박막에 대하여 Fig. 8은  $\text{WO}_3/\text{CdS}$  박막을 가지고

시험한 전기변색 특성을 각각 보여준다.

EC 소자에 각각 3 V 전압을 인가한 후 약 2분 동안 변색을 보여준다. WO<sub>3</sub>박막이 WO<sub>3</sub>/CdS 에 비해 탈색, 착색에 불균형을 이룬 것은 환원 탈색 재료인 WO<sub>3</sub>와 산화탈색 재료인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 사이의 불균형[13] 때문이거나, WO<sub>3</sub>박막 내에 CdS-interlayer로 인해 300-500 nm 파장 범위에서 일어나는 환원탈색 효과 보다 500-1100 nm 파장에서 나타나는 산화탈색 효과가 극대화 한 것으로 생각된다[1].

#### 4. 결 론

진공증착법(thermal evaporation)으로 기판과 WO<sub>3</sub> 사이에 CdS-interlayer(두께; 500Å 또는 1000Å)가 삽입된 WO<sub>3</sub>/CdS/glass 구조로 제작되었다. 제작된 CdS, WO<sub>3</sub> 및 WO<sub>3</sub>/CdS 박막의 대표적인 비저항 값은 각각  $4.61 \times 10^3$ ,  $7.59 \times 10^3$ ,  $6.29 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  값을 나타내었다.

박막의 X-선회절 특성에서 interlayer로 사용될 CdS 박막은 26.5°에서 주 피이크가 나타났는데 이것은 as-deposition CdS의 전형적인 hexagonal 구조(002)를 보여주었다. WO<sub>3</sub> 박막의 경우 amorphous 상태를 나타내고, CdS가 inter-layer로 사용된 WO<sub>3</sub>/CdS 박막에서는 23°에서 나타난 피이크로 미루어 WO<sub>3</sub>의 monoclinic 구조(020)임을 확인할 수 있었다.

또한 박막에 대한 광 투과 특성은 CdS, WO<sub>3</sub>와 WO<sub>3</sub>/CdS 박막 모두 투과율이 최대 70~80%를 보이고 cut on 파장이 CdS는 510 nm, WO<sub>3</sub>가 380 nm, 이들 두 재료의 double layer WO<sub>3</sub>/CdS의 경우 파장이 장파장 쪽으로 크게 이동하였다. 이것은 각각의 에너지 갭인 CdS의 2.42 eV와 WO<sub>3</sub>의 3.25 eV에 복합 layer WO<sub>3</sub>/CdS 박막이 에너지 갭이 변화(shift)를 한 것으로 해석된다.

그리고 PL 스펙트럼에서, CdS-interlayer의 두께가 500Å인 CdS/WO<sub>3</sub>박막은 2.8 eV와 3.2 eV 두 개의 발광 센터를 보인 것은 두 종류 WO<sub>3</sub>와 WO<sub>3</sub>-CdS mixed 박막을 나타낸 반면, CdS-interlayer가 1000Å인 CdS/WO<sub>3</sub>박막은 완전 mixed 박막임을 보여준 것이다. 이들 피이크는 electron-hole pair에 의한 소위 band to band transition에 기인한 것으로써 CdS와 WO<sub>3</sub>의 각각의 에너지 갭 3.25 eV 및 2.42 eV와 관련이 있음을 알 수 있다. 여기서 WO<sub>3</sub>-CdS 박막이 2.8 eV에서 발광센터의 중심을 이루는 CdS-interlayer 효과 에너지 갭의 가시 영역으로 변환(shift)과 더불어 양호한 포토크로믹 효과도 기대할 수 있다. 그러나 Bechinger 등이 CBD 법에 의한 WO<sub>3</sub>-CdS 박막의 2.54eV 값과도 큰 차이를 보

였다.

또한 WO<sub>3</sub>/CdS 박막에 대한 상보형 EC 소자(WO<sub>3</sub>/CdS/ITOglass박막/LiClO<sub>4</sub>(lithium-polymer electrolyte)-PC/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 구조)가 WO<sub>3</sub> 비정질 WO<sub>3</sub> 단독 EC 소자보다 양호한 변색, 착색(coloration), 탈색(bleaching)을 보여주었다.

#### 참고문헌

1. Bechinger, C., Wirth, E. and Leiderer, P., "photo-chromic coloration of WO<sub>3</sub> with visible light", Applied Physics Letter, Vol. 68(20), pp.2834-2836, 1996.
2. Gavriluk, A. I., "Photochromism in WO<sub>3</sub> thin films", Electromica Acta, Vol. 44, pp.3027-3037, 1999.
3. Yang, Y. A., Cao, Y. W., Chen, P., Loo, B. H. and Yao, J. N., "Visible-light photochromism in electrolytically pretreated WO<sub>3</sub> thin films", J. of physical chemistry solids, Vol. 59(9), pp.1667-1670, 1998.
4. Zhang, J. G., Benson, D. K., Tracy, C. E., Deb, S. K., Czanderna, A. W. and Crardall, R. S., "Optimization study of solid-state electrochromic devices based on WO<sub>3</sub>/Lithium-polymer electrolyte/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structure", J. of Electrochemical Society, Vol. 141(10), pp.2795-2800, 1994.
5. Lianyong, S., Jinghuai, F. and Zuhong, L., "Photochromic and photoelectrochemical behavior of thin semiconductor WO<sub>3</sub> films", Materials Chemistry and Physics, Vol. 51, pp.85-87, 1997.
6. Faughman, B. W. and Crandall, R. S., "Electrochromic displays based on WO<sub>3</sub>", Topic in Applied Physics, Springer-Verlag, pp.181, 1980.
7. Park, S. H., Chung, J. Y., Cho, B. H. and Kim, Y. H., "A study on the Optical properties and electrochromism of amorphous WO<sub>3</sub> films", Korean J. of Materials Research, Vol. 3(6), pp.632-637, 1993.
8. Zelaya-Angel, O., Alvarado-Gil, J. J. and Lozada-Morales, R., "Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition", Applied Physics Letter, Vol. 64(3), pp.291-293, 1994.
9. Schirmer, O. F., Wittwer, V., Baur, G. and Brandt, G., "Dependence of WO<sub>3</sub> electrochromic absorption on crystallinity", J. of Electrochemical society: Solid-State Science and Technology, Vol. 124(5), pp.749-753, 1977.
10. Kobayashi, Y., Terada, S. and Kubota, K., "Epitaxial growth of WO<sub>3</sub> thin films on MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Thin Solid Films, Vol. 168, pp.133-139, 1989.
11. Chung, C. H. and Tai, C. H., "Luminescence of ZnSe semiconductor" J. of Luminescence, Vol.12/13, pp.

- 917-921, 1976.
12. 김근목, “진공증착법으로 제작한 박막의 photo-chromic 특성”, 수원대논문집, 제22호(인쇄 진행중), 2004.
  13. Cho, B. H. and Kim, Y. H., “Charaterization of  $V_2O_5$  thin films as a counter electrode for complementary electrochromic Devices”, J. of the Korean Institute of Electrical Electronic Material Engineers, Vol. 9(7), pp. 690-695, 1996.
  14. Ha, S. H., Cho, B. H. and Kim, Y. H., “A study on the optical properties of lithium injection in electrochromic thin films”, Korean J. of Materials Research, Vol. 5(7), pp. 802-807, 1995.