



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

전기변색소자 적용을 위한 칼코게나이드계
삼원화합물 박막 특성 연구

A Study on the Characteristics of Ternary Chalcogenide
Thin Films for Electrochromic Devices

2020年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

유 명 한

전기변색소자 적용을 위한 칼코게나이드계
삼원화합물 박막 특성 연구

指導教授 金南勳

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함.

2019年 10月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

유 명 한

유명한의 博士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 조 금 배 印

委 員 朝鮮理工大學校 教授 박 용 섭 印

委 員 朝鮮大學校 教授 고 필 주 印

委 員 朝鮮大學校 教授 손 윤 국 印

委 員 朝鮮大學校 教授 김 남 훈 印

2019年 12月

朝鮮大學校 大學院

Contents

ABSTRACT

I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
A. 전기변색소자	3
1. 전기변색소자의 구성	4
2. 전기변색소자의 특성	11
B. 칼코게나이드 화합물	14
1. 칼코게나이드 화합물	14
2. 칼코게나이드 화합물의 광유도 현상	16
3. 스위칭 특성	22
4. 칼코게나이드 전기변색소자 구조 및 특성	25
III. 실험 조건 및 방법	29
A. 박막 및 소자의 제작	30
B. 박막 및 소자의 분석	33

IV. 실험의 결과고찰 36

 A. 칼코게나이드 삼원화합물의 광학대비 특성 36

 B. 칼코게나이드 삼원화합물의 스위칭 특성 54

 C. 스위칭 및 광학대비 최적화 85

V. 결론 111

Reference

List of Tables

Table 1. Examples of ionic conducting electrolyte for electrochromic device	5
Table 2. Classification of photoinduced phenomenon	17
Table 3. Target value of the proposed electrochromic device ...	28
Table 4. Process condition	31
Table 5. Thickness control for composition ratio control	31

List of Figures

Fig. 1. Structure of Electrochromic Device	3
Fig. 2. $D^+ - D^-$ defect of pair generation	18
Fig. 3. E-q diagram for the generation of a $D^+ - D^-$ pair	18
Fig. 4. Photoinduced anisotropy and redirection of chalcogenide materials (a) before photoinduce, (b) after photoinduce	20
Fig. 5. I-V properties of chalcogenide compounds	23
Fig. 6. Voltage-time characteristics according to pulsed voltage application	25
Fig. 7. Proposed of electrochromic device	26
Fig. 8. Composition method of chalcogenide ternary compound	27
Fig. 9. RF magnetron co-sputter(I.D.T. ENG.)	32
Fig. 10. Rapid thermal process(GD Tech)	32
Fig. 11. Principles of X-ray diffraction (XRD) analysis	33
Fig. 12. Atomic ratio for each sample in Experiment I	37
Fig. 13. Crystallinity of thin films with varying S, Se contents	38
Fig. 14. Lattice parameter of thin films with varying S, Se contents	39
Fig. 15. Volume of unit cell of thin films with varying S, Se contents	39
Fig. 16. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in amorphous structures	40
Fig. 17. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in crystalline structures	41
Fig. 18. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (a)	42
Fig. 19. Mean transmittance of each wavelength area in sample (a)	42
Fig. 20. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (b)	43

Fig. 21. Mean transmittance of each wavelength area in sample (b)	44
Fig. 22. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (c) ·	45
Fig. 23. Mean transmittance of each wavelength area in sample (c)	46
Fig. 24. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (d) ·	47
Fig. 25. Mean transmittance of each wavelength area in sample (d)	47
Fig. 26. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (e) ·	48
Fig. 27. Mean transmittance of each wavelength area in sample (e)	49
Fig. 28. Mean transmittance from 300–3000 [nm] of thin films with varying S, Se contents	50
Fig. 29. Mean transmittance from 380–780 [nm] of thin films with varying S, Se contents	50
Fig. 30. Tauc plot of $(ahv)^2$ versus the photon energy (hv) of thin films with varying S, Se contents in amorphous structures	51
Fig. 31. Optical band gap of thin films with varying S, Se contents in amorphous structures	52
Fig. 32. Tauc plot of $(ahv)^2$ versus the photon energy (hv) of thin films with varying S, Se contents in crystalline structures	52
Fig. 33. Optical band gap of thin films with varying S, Se contents in crystalline structures	53
Fig. 34. Atomic ratio for each sample in Experiment II	55
Fig. 35. Crystallinity of thin films with varying Te, S contents	56
Fig. 36. Grain size of thin films with varying Te, S contents	57
Fig. 37. Lattice parameters of thin films with varying Te, S contents	57
Fig. 38. Volume of unit cells of thin films with varying Te, S contents ·	58

Fig. 39. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in amorphous structures 59

Fig. 40. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in crystalline structures 59

Fig. 41. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (a) · 60

Fig. 42. Mean transmittance of each wavelength area in sample (a) 61

Fig. 43. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (b) · 62

Fig. 44. Mean transmittance of each wavelength area in sample (b) 62

Fig. 45. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (c) · 63

Fig. 46. Mean transmittance of each wavelength area in sample (c) 64

Fig. 47. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (d) · 65

Fig. 48. Mean transmittance of each wavelength area in sample (d) 65

Fig. 49. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (e) · 66

Fig. 50. Mean transmittance of each wavelength area in sample (e) 67

Fig. 51. Mean transmittance from 300–3000 [nm] of thin films with varying Te, S contents 68

Fig. 52. Mean transmittance from 380–780 [nm] of thin films with varying Te, S contents 68

Fig. 53. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (a) · 69

Fig. 54. Mean transmittance of each wavelength area in sample (a) 70

Fig. 55. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (b) · 71

Fig. 56. Mean transmittance of each wavelength area in sample (b) 71

Fig. 57. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (c) · 72

Fig. 58. Mean transmittance of each wavelength area in sample (c) 73

Fig. 59. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (d) · 74

Fig. 79. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in amorphous structures	89
Fig. 80. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in crystalline structures	90
Fig. 81. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (a)	91
Fig. 82. Mean transmittance of each wavelength area in sample (a)	91
Fig. 83. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (b)	92
Fig. 84. Mean transmittance of each wavelength area in sample (b)	93
Fig. 85. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (c)	94
Fig. 86. Mean transmittance of each wavelength area in sample (c)	94
Fig. 87. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (d)	95
Fig. 88. Mean transmittance of each wavelength area in sample (d)	96
Fig. 89. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (e)	97
Fig. 90. Mean transmittance of each wavelength area in sample (e)	97
Fig. 91. Mean transmittance from 300-3000 [nm] of thin films with varying S, Se, Te contents	98
Fig. 92. Mean transmittance from 380-780 [nm] of thin films with varying S, Se, Te contents	99
Fig. 93. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (a)	100

Fig. 94. Mean reflectance of each wavelength area in sample (a) 100

Fig. 95. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (b) 101

Fig. 96. Mean reflectance of each wavelength area in sample (b) 101

Fig. 97. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (c) 102

Fig. 98. Mean reflectance of each wavelength area in sample (c) 103

Fig. 99. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (d) 104

Fig. 100. Mean reflectance of each wavelength area in sample (d) ... 104

Fig. 101. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (e) 105

Fig. 102. Mean reflectance of each wavelength area in sample (e) ... 106

Fig. 103. Mean reflectance from 300–3000 [nm] of thin films with varying S, Se, Te contents 107

Fig. 104. Mean reflectance from 380–780 [nm] of thin films with varying S, Se, Te contents 107

Fig. 105. Tauc plot of $(ah\nu)^2$ versus the photon energy $(h\nu)$ of thin films with varying S, Se, Te contents in amorphous structures ... 108

Fig. 106. Optical band gap of thin films with varying S, Se, Te contents in amorphous structures 109

Fig. 107. Tauc plot of $(ah\nu)^2$ versus the photon energy $(h\nu)$ of thin films with varying S, Se, Te contents in crystalline structures ... 110

Fig. 108. Optical band gap of thin films with varying S, Se, Te contents in crystalline structures 110

ABSTRACT

A Study on the Characteristics of Ternary Chalcogenide Thin Films for Electrochromic Devices

Yoo, Myoung Han

Advisor : Prof. Nam-Hoon Kim, Ph. D.

Department of Electrical Engineering

Graduate School of Chosun University

Due to the depletion of fossil fuels and radiation safety problems of nuclear power plants, it is urgent to measure to reduce energy consumption in order to decrease consumption relative to energy production. Recently, a lot of research is being conducted on electrochromic technology, which is one of measures to reduce energy consumption. Smart window, which is one of the typical applications for the electrochromic devices, is an element whose optical properties vary with the electrical energy exerted from the outside, and has advantages such as low energy consumption, stable memory effect, and high discoloration efficiency. These characteristics not only increase energy efficiency in buildings or vehicles, but also increase the environmental and operational convenience.

The basic structure of the conventional electrochromic device is composed of the relatively complex structure such as electrode / positive

electrochromic material / electrolyte / negative electrochromic material / electrode. WO_3 material is typical of the anodically electrochromic material, while NiO is representative of the cathodically electrochromic material. The device is manufactured by inserting ions into electrolyte or electrochromic material during device fabrication. However, the electrochromic devices of such a structure require a lot of production cost or process time because the structure is very complicated with many fabrication processes.

Therefore, this thesis intends to use chalcogenide compounds as a method to replace the electrochemical operation and device structure of the conventional electrochromic devices. Chalcogenide materials have been reported to change their optical properties as they change their phase from amorphous to crystalline or vice versa. It can be applied as an electrochromic device by utilizing the changing of the optical characteristics at the time of phase change the property of high-speed set-up and reset, ultimately satisfy the requirements of high discoloration efficiency, high-speed operation, high stability and low manufacturing cost.

Using the co-sputtering method, the composition of the three chalcogen elements of sulfur (S), selenium (Se) and tellurium (Te) was changed to produce the ternary chalcogenide thin films for the electrochromic devices. This thesis first proposed an electrochromic device using the ternary chalcogenide thin films, and successfully presented the optimum conditions for electrochromic devices with the proper optical transmittance, optical contrast, switching speed and low power consumption. This study is believed to simplify the complex process and structure of the conventional electrochromic devices, thus reducing process time and cost and significantly reducing power consumption.

I. 서론

현대사회의 큰 문제는 화석연료 고갈과 원자력 발전의 방사능 안전성 문제이다. 환경학자들은 200년 안에 화석연료가 고갈 될 것으로 예상하고 있으며, 원자력 발전의 경우 삶의 질 향상을 위해 폐기를 원하는 사람들이 지속적으로 증가하고 있다. 따라서 에너지 생산량과 대비해 소비량을 줄이기 위하여 에너지 소비 저감 대책이 시급할 것으로 보인다.

최근 에너지 소비량을 줄이기 위한 대책 중 하나로 전기변색 기술에 많은 연구가 진행되고 있다. 전기변색소자는 외부에서 가해주는 전기에너지에 따라 광학적 특성이 변하는 소자로 낮은 에너지 소비, 안정적 메모리 효과, 높은 변색 효율 등과 같은 장점으로 인해 자동차 백미러, 스마트윈도우, 디지털 디스플레이 등 다양한 응용분야에 적용 가능하다[1]. 이에 따라 전기변색의 세계 시장 규모는 지속적인 성장을 이루고 있다. 또한 전기변색 소자의 대표적인 응용분야인 스마트윈도우에서는 능동적으로 투과도를 조절할 수 있으며, 적외선 차단 또한 수동 조절이 가능하다. 이러한 특성을 통해 건물이나 차량 내부 등에서 에너지 효율을 증대시킬 수 있을 뿐만 아니라 친환경적이며 조작성의 편의성 또한 증대될 수 있다.

기존의 전형적인 전기변색 소자의 기본적인 구조는 전극/양극성 변색물질/전해질/음극성 변색물질/전극의 구조로 이루어져 있으며, 전해질을 통한 이온의 이동으로 인해 산화-환원 반응을 통해 변색이 되는 특성을 가진다. 전이금속 산화물 양극성 변색물질에는 WO_3 물질이 대표적이며, 음극성 변색물질은 NiO가 대표적이다. 이를 통합한 구조인 투명전극/ WO_3 /전해질/NiO/투명전극 형태의 변색소자 연구가 많이 진행 중에 있으며, 소자 제작 중에 전해질이나 변색물질에 이온을 삽입하여 소자를 제작한다[1]. 전이금속 산화물을 이용한 전기변색소자는 조성과 구조의 다양성, 우수한 전기변색 특성, 저렴한 비용, 전기화학적 안정성, 높은 내구성 등의 다양한 장점을 가지기 때문에 많

은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 이러한 구조의 소자들은 다중 층으로 구조가 복잡하며 변색물질에 이온삽입 등의 추가공정이 필요하므로 공정시간과 제작비용을 많이 요구한다. 따라서 본 논문에서는 전기변색 소자의 전기화학적 동작 및 소자구조를 대체하기 위한 방법으로 칼코게나이드 화합물을 사용하는 것을 제안한다.

칼코게나이드 화합물은 스위칭 및 메모리 소자, 제로그래피, 상변화 기록 등의 다양한 응용분야에 폭넓게 사용 중인 소재다. 칼코겐 물질 중 셀레늄(Se)과 텔루륨(Te)은 잠재적 응용가능성으로 인해 널리 연구되어 왔다. 칼코게나이드 화합물은 유연한 구조를 가지고 있으며 각각의 원자는 주변 환경을 조정해 균형요건을 충족시킬 수 있다. 이들 물질에 대한 관심은 벌크 및 박막형태의 제작이 용이한 것으로부터 발생한다. Se-Te 화합물의 경우 경도, 결정화 온도, 감광성이 높고 노화가 적기 때문에 순수한 칼코겐보다 더 많은 장점을 가지고 있다[2]. 또한 칼코겐 화합물의 물리적 특성은 이들의 조성에 의존한다. Se-Te 이원 화합물에서 구리(Cu), 비스무트(Bi), 안티모니(Sb), 주석(Sn), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg) 등과 같은 제 3원소의 첨가는 호스트 화합물의 특성을 변화시키고 화학적 개질제로서 작용할 수 있으며, 이들은 칼코게나이드의 특성을 현저하게 변화시키는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 칼코게나이드 삼원화합물 형태에서 전기변색 소자 적용을 위한 투과율 기반 광학특성과 스위칭 속도 개선을 위한 전기특성을 연구하고자 한다. 일반적으로 칼코게나이드 물질은 비정질에서 결정질로 상변화 시 광학적 특성 또한 변화하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 상변화 시의 광학 특성 변화와 고속의 Set, Reset이 가능한 특성을 활용하여 전기변색소자로 적용이 가능할 것으로 예측되며, 궁극적으로 높은 변색효율과 고속 동작 및 높은 안정성, 낮은 제조비용 등의 요건을 만족하는 전기변색 소자의 개발을 하는 것을 목표로 한다.

II. 이론적 배경

A. 전기변색소자

전기변색(electrochromism)은 금속 물질이 산화·환원반응에서 착색 및 탈색 되는 현상을 이용한 것이다. 전기변색 박막(EC film)은 환원반응에 의해 착색 현상이 발생하는 양극 착색 물질과 산화반응에 의해 착색현상이 발생하는 음극 착색 물질이 있다[1]. 그림 1은 전형적인 전기변색소자의 구조를 나타낸 것이며 EC film(A)는 산화 착색 물질, EC film(C)은 환원 착색 물질을 나타낸 것이다. 소자의 양전극에 전압을 인가하면 전기변색 박막 내로 수소나 리튬(Li), 나트륨(Na) 등의 알칼리 금속 이온이 삽입되고 동시에 같은 수의 전자가 외부 회로를 통해 전기변색 박막 내로 인입된다. 이러한 전극에서의 환원반응이 가시광선 영역에서의 광 흡수율을 변화시키는데, 주로 높은 산화가를 갖는 전이 원소 산화물들인 WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Nb_2O_5 와 같은 산화물들에서 이러한 전기변색 현상을 관찰할 수 있다[1]. 이와 같은 전이 금속 산화물들은 주로 주기율표 4-10족에 포함된 원소들로 원소에 따라 전기변색 특성이 각각 다르게 나타난다.



Fig. 1. Structure of Electrochromic Device

1. 전기변색소자의 구성

a. 전해질

전해질은 이온전도를 위한 이동경로로 사용되며 크게 4가지 조건이 요구된다. 첫 번째는 화학적으로 안정한 특성을 가져야한다는 것이다. 전해질은 여러 구성 물질들과 화학반응을 일으키지 않아야하며, 용매와 변색물질이 서로 안정하게 존재할 수 있도록 해야 한다[2]. 두 번째는 넓은 온도범위에서 높은 전기전도도를 가져야하는 것이다. 전해질의 이온전도도는 소자의 성능과도 큰 관련성이 있기 때문에 전기전도도가 높아야 한다. 또 이온전도도는 유전율 및 점도와도 관계가 있는데, 유전율이 높을수록 전기전도도는 높으며 점도가 낮을수록 전도도는 증가한다. 세 번째는 넓은 전위영역에서 전기화학적으로 안정해야하는 것이다. 낮은 전위를 갖는 음극물질에 대하여 환원반응을 일으키지 않기 위해 용매의 환원전위는 음극물질의 전위보다 낮아야 한다. 또한 높은 전위를 갖는 전이금속산화물에 대하여 용매가 산화반응을 일으키지 않기 위해 용매의 산화전위가 양극물질의 전위보다 높아야한다. 유기화합물의 환원전위는 분자궤도 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지와 관련이 있으며, 산화전위는 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지와 관련이 있기 때문에 동시에 높은 LUMO 에너지 및 낮은 HOMO 에너지를 만족시킨다면 내산화-환원성이 우수한 전해질을 얻을 수 있다[2]. 그러나 이와 같은 극성용매의 LUMO, HOMO 간 에너지차이는 용매 종류에 관계없이 거의 같다는 것이 Yamaki 등 연구에 의해 보고되고 있고 이와 같은 에너지 준위 관계를 만족시키는 것은 쉽지 않은 것으로 판단된다. 네 번째는 안정성이 높으며 독성이 없어야한다는 것이다. 인체에 무해한 전해질의 사용이 요구되고 As 계통의 염은 발암물질이기 때문에 사용이 제한된다. 또한 LiClO_4 는 낮은 농도의 유기 용매에서 폭발할 가능성이 있기 때문에 사용이 제한된다. 전해질로는 H^+ (수소), Li^+ (리튬) 이온 등의 이온전도가 가능한

전해질로서 PEO(poly-ethylene oxide) 형태의 고분자전해질 또는 LiNbO_3 나 수화된 MgF_2 , Ta_2O_5 등의 무기 전해질이 사용된다. 무기전해질의 경우에는 전도도가 높고 투명하지만 가공에 있어 문제점이 많다. 전해질의 이온전도도는 측정방법과 연구진들에 따라 다르고, 실제 보고되고 있는 전도도는 재현성에 있어 한계가 있다. 표 2에는 일반적으로 전기변색소자에 사용되고 있는 전해질과 전도도를 나타내었다. 전기변색 소자에서 전해질 선택은 변색물질과 함께 전기변색특성을 유지하는데 중요한 역할을 수행하며 현재는 고체형 표시소자 및 전지 등에서 많이 연구되고 있는 PEO 타입의 고분자전해질이 많이 사용되는데, 이는 가공이 쉬우며 박막이 필름상태로 이온전도성을 가지기 때문에 실용화를 위한 연구에 널리 이용되고 있다. 또한 고분자 전해질의 장점은 기체발생이나 전해질의 누액 등과 같은 문제가 발생하지 않는 것과 박막형성이 가능하고 다양한 디자인과 크기로 제조가 가능하며 화학적 구조 변화에 따라 전해질의 재료가 다양해질 수 있다는 점이다[2].

Table 1. Examples of ionic conducting electrolyte for electrochromic device

Type		Conductivity [S/cm]
Aqueous	1M H_2SO_4 + water	3×10^1
	1M LiOH + water	1.5×10^1
	1M LiClO_4 + water	7.4×10^2
	1M KOH + water	2.1×10^1
	1M LiClO_4 + Acetonitrile	4×10^2
Hydrated inorganics	$\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4×10^3
	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 3.92\text{H}_2\text{O}$	1×10^3
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1×10^3
Polymers	Poly-AMPS ^a	1×10^2
	Poly-VAP ^b	
	modified a-PEO ^c + LiCF	$1 \times 10^{1-4}$
Lithium inorganics	LiNbO_3	1×10^7
	$\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	1×10^7
	LiAlSiO_4	4.7×10^6

PEO는 여러 전해질과 비교해 전형적인 고분자전해질로서 1970년대 집중적으로 연구된 최초의 고분자 전해질이다. PEO 골격 내의 산소는 알칼리 금속의 양이온과 배위 결합이 가능한 전자공여점이 있기 때문에 고분자가 이온 중 하나 또는 양자와 배위 결합하여 이온을 분리시키고 결국 이온성 전도체가 된다. 또 하나의 안정한 상의 형태를 이루기 위해 폴리머 및 염의 용해과정에서 음의 자유에너지가 요구되고 용해엔트로피의 감소는 폴리머와 이온 결합하였을 때 고분자 사슬구조 정렬과 연관이 됨을 알 수 있다. 고분자에 의한 이온들의 용매와 엔트로피는 염의 격자 에너지를 넘어서야 한다. 구조적으로 가장 강한 상호작용을 얻기 위해서는 고분자의 양이온 주위에 배위 자리의 수가 최대인 경우다. 가장 좋은 폴리머 호스트는 항상 그들의 구조에서 배위원자들 O와 N을 가지고 있으며, 둘 다 강염기이다. 강산-강염기 또는 약산-약염기인 경우에 가장 안정적인 형태로 결합한다. 따라서 강산의 양이온은 큰 음이온과 결합하고 낮은 총괄격자에너지와 연관된다.

LiClO_4 , LiBF_4 , LiSO_3CF_3 등과 같이 큰 음이온과 낮은 격자 에너지를 가진 Li염은 높은 격자 에너지를 갖는 LiCl 과 LiBr 할라이드와 비교 시 높은 전도도를 가지게 되며 이러한 Li 염을 가소성 염이라 한다. 알칼리 금속염 화합물은 PEO의 반복단위 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 를 사용하여 제조될 수 있으며 반복단위에서의 에테르 산소는 알칼리 금속염과 배위된다. 전자 공여 원자를 포함하는 다른 고분자 또한 비슷한 방법으로 배위된다.

양이온은 호스트 재료의 분절운동과 에테르 산소사이에 양이온의 교환에 의해 이동할 수 있다. 따라서 높은 이온전도도를 가진 이온 전도체를 디자인할 때 사슬의 높은 분절운동과 배위의 높은 교환 정도는 중요하다. 이온의 이동은 이온 호핑 메커니즘으로 설명할 수 있다. 이온은 고체상태의 고분자 내로 이동이 쉽지 않지만 거대 고분자의 분절 운동을 따라 이동할 수 있기 때문에 충분한 분절운동이 계에 주어진다면 이온의 이동은 쉬워질 수 있다.

b. 전기변색물질

전기변색 소자의 구성요소인 전기변색물질은 다양한 재료가 있으며 그 중 무기물로는 전이금속 산화물을 이용한 연구가 폭 넓게 진행되고 있다. 전이금속 산화물 변색물질은 환원(양극)형 발색물질과 산화(음극)형 발색물질로 나눌 수 있다. 환원형 발색물질에 가장 많이 적용되고 있는 물질은 삼산화텅스텐(WO_3)과 삼산화몰리브덴(MoO_3) 등을 예로 들 수 있으며, 이들은 전자를 얻어 환원되면 발색을 한다. 또한 산화형 발색물질에는 산화니켈(NiO)과 이산화이리듐(IrO_2), 삼산화로듐(RhO_3) 등이 주로 사용되며, 이들은 전자를 잃어 산화될 때 발색을 한다. MO_n 형태로 나타내는 금속산화물 중 가장 널리 연구되고 널리 쓰이는 것은 WO_3 이다[3]. WO_3 는 일반적으로 투명한 연녹색을 띠지만 알칼리 금속이온(I^+)이나 수소이온(H^+)과 결합해 환원되면 푸른색을 띠게 되고, 이때 색의 농도는 환원의 정도로 조절 가능하다. 이러한 전이금속 산화물에서 전기변색성은 다음 식 (1)로 설명될 수 있다.



M : 전이금속물질

I^+ : 수소이온(H^+) 또는 리튬이온(Li^+)

e^- : 전자

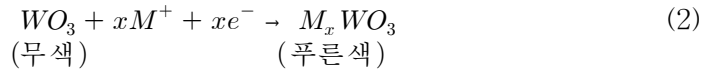
$n : 3$: 결함페로브스카이트(defect perovskite)인 경우

2 : 금홍석(rutile)인 경우

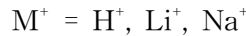
1.5 : 탄화규소(carborundum)인 경우

1 : 암염(rock-salt)인 경우

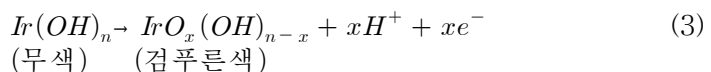
환원형 발색물질인 WO_3 의 발색현상에 대해서는 다양한 설명이 가능하다. 전해질 M^+X^- 가 존재하는 전기화학전지에서 음극인 WO_3 막은 식 (2)와 같은 반응에 의해 텅스텐브론즈(tungsten bronze)로 바뀌게 되며, 이때 텅스텐브론즈는 WO_3 의 밴드갭(3.5 [eV])보다 더 작은 밴드갭(1.4 [eV])을 가지게 되며 광학적으로 흡수가 증가해 청색을 띠는 것으로 보고되고 있다.



$$0 < x < 0.25$$



텅스텐 산화물의 형태는 모퉁이를 공유하는 8면체 WO_3 에 의해 만들어지는 정육면체 구조로 이루어져 있다. 정육면체의 내부 공간은 게스트 이온이 들어갈 수 있는 가능성이 있다. WO_3 격자에 채워져 있는 부분적인 이온의 수는 보통 M_xWO_3 형태의 화학식에서 첨자 x 로 나타낸다. 이러한 과정은 이온 삽입이나 전자주입이라고 하는 양극화를 통해 진행된다. 즉 전자들이 전자구조를 변형하는 동안에 삽입된 이온들은 게스트 산화물 격자를 확장시키며, 이는 M^+ 이 WO_3 격자의 틈에서 이온화되는 동안에 주입된 전자들이 W_6^{+} 이 W_5^{+} 로 변함으로 인해 남는 것으로 설명할 수 있다. 이러한 반응은 초기 산화물과는 다른 전기적, 광학적 특성을 가진 텅스텐브론즈의 형성에 도움이 된다. 기존의 WO_3 는 투명한 연녹색 낮은 전기전도체지만 이온이 삽입된 M_xWO_3 상태는 높은 전도체이며, 흡수파장 0.5-0.6 [μm] 범위에서 푸른색의 색상을 띠게 된다. 산화형 변색물질인 IrO_3 의 변색현상을 설명하기 위해 Gottesfeld 등은 식 (3)과 같은 양성자-전자주입 메커니즘을 제안하였다.



전이금속 산화물은 박막형태로 증착된 상태로 전기변색 현상을 나타낸다. 이와 같은 무기물 재료는 광학대비나 산화-환원 안정성 등에 있어서 장점을 가지지만 박막제조 시 진공증착법(vacuum evaporation), 화학증착법(chemical vapor deposition), 스퍼터링법(sputter deposition) 등과 같은 방법을 사용해야하며, 가공성이 낮아 대면적의 제작이 어려운 단점을 가지고 있다. 또한 균일한 박막 제작이 힘들고 박막의 두께조절에 기술적인 어려움 등이 있어 효율적인 박막제조 공정을 위한 연구들이 진행되고 있다.

헤테로 고리나 공유결합기를 가진 유기화합물 중 일부는 전기변색성을 나타내는데, 이 중 가장 많은 연구가 진행되고 있는 화합물은 비올로겐(viologen)이다. 비올로겐은 전자를 얻어 환원될 때 색을 띠는 환원형 발색물질로 산화되면 무색을 띠며 환원될 때 생성되는 라디칼(radical) 양이온은 청자색을 띤다. 이러한 발색현상은 처음 순환되는 환원반응까지는 가역적이며 부반응이 없기 때문에 수차례 순환될 수 있지만 더 환원되면 가역성이 떨어지며 색의 변화가 약해진다. 알킬기로 치환된 파라쿼트(paraquat)나 디헵틸 비올로겐(diheptyl viologen)의 경우에 bis-cation은 염기성용액 내에서 알킬기가 이탈되는 반응에 통해 환원제로 작용할 수 있는 알코올(alcohol)이 생성되며, 라디칼 양이온(V^+)은 산소와 반응해 알킬기 이탈반응을 일으켜 가역성이 떨어지고, 불용성 불순물이 침적되어 가역반응이 저해되므로 변색횟수가 약 5천-1만번 순환된 후에는 전기변색성이 사라지게 된다. 하지만 양이온 라디칼들의 부반응을 줄이기 위해 β -시클로덱스트린(β -cyclodextrin, β -CD)을 첨가하면 디헵틸 비올로겐이 β -CD와 화합물을 형성하게 되어 전극에 잔류물이 생기는 것을 방지할 수 있다. 또한 p-cyanophenylviologen(p-CV)과 페로시안화칼륨에 시클로덱스트린 등을 첨가해 녹색을 띠는 전기변색 현상을 유도할 수 있으며, p-CV와 페로시안화칼륨의 용액에 과량의 하이포아인산 나트륨이나 염화칼륨을 넣게 되면 환원반응이 일어날 때 침전현상이 생기는 것을 막을 수 있다. 페로시안화나트륨은 산화-환원전위가 비올로겐 화합물과 비슷하기 때문에 다시 전압을 걸어주지 않더라도 알킬 비올로겐(alkyl

viologen) 화합물과 반응해 적자색을 나타내기도 한다. 이와 같이 비올로젠과 같은 dipyrindine 유도체는 합성이 쉬우며 치환기나 첨가제에 유무에 따라 색상과 변색전위를 바꿀 수 있는 장점이 있지만 고체형의 전기변색소자에는 사용이 불가능하므로 고분자 사슬에 dipyrindine 유도체를 이용하거나 SnO₂나 ITO 같은 유리 표면에 실릴(silyl)을 결합하여 dipyrindine 유도체를 결합시키는 방법 등이 연구되고 있다. 이렇게 유도체로 치환된 전기변색물질은 더욱 우수한 광학대비와 응답속도를 얻을 수 있다.

비올로젠 화합물 이외에도 디프탈로시아닌 화합물, 전하이동 착체로 알려진 테트라싸이아폴발렌 화합물, 전압이나 전류의 차단에 민감한 색변화를 보이는 디메틸 테레프탈레이트 등도 전기변색 유기화합물로 알려져 있다. 그리고 카르보닐기나 시안기로 치환된 니트로벤젠의 유도체들이 유기용매에서 환원되면 음이온 라디칼로 바뀌며 색을 띠기 때문에 이 또한 전기변색에 응용될 수 있다. 전기변색 표시소자에 이용되는 유기화합물은 태양빛에 의해 분해되어 수명이 단축될 수 있는 문제점이 있으나 이들을 적절하게 섞으면 원하는 색을 나타낼 수 있어 광범위하게 응용되고 있다.

전도성고분자는 금속의 전기적, 광학적, 자기적인 특성과 기존 고분자의 기계적 성질이나 가공성을 동시에 가진 물질로 과거 다양한 종류의 전도성고분자들이 연구되었다. 전도성고분자는 이온에 의해 통전되는 이온전도성고분자와 홀(hole)에 의해 통전되는 전자전도성고분자로 나뉜다. 이온전도성고분자는 이온기가 고분자에 공유결합 되어있는 고분자염과 액체 전해질처럼 염을 해리시킬 수 있는 고분자고체전해질로 나눌 수 있다. 고분자염은 건조된 상태에서 반대이온(counter ion)들이 고분자 이온과 강한 정전기적 인력으로 인해 부도체 특성을 나타내지만 용매가 존재할 경우 전기가 흐르게 된다. 전자전도성고분자에는 절연체인 고분자와 전도체인 카본블랙, 금속분말, 섬유 등을 혼합해 전도성을 부여하는 방법으로 만든 전도성복합체와 본질적으로 전도성을 가진 본성전도성 고분자(intrinsically conducting polymer)로 나뉜다. 전도성 복합체는 제작이 간단하기 때문에 이미 전기, 전자산업에 많이 응용

되고 있으며, 일정한 전도도를 유지하면서 가공성의 향상 및 염가의 제품을 제작하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 그러나 카본블랙, 금속분말 등의 첨가는 기계적 성질을 저하시킬 수 있어 문제점이 있다. 본성전도성 고분자는 합성금속(synthetic metal)으로도 불리 운다. 본성전도성고분자는 금속 또는 이온의 도핑을 통해 산화-환원되어 분자 내 또는 분자 간 전자가 쉽게 이동 가능한 전자구조를 가지게 된다. 이와 같은 화학적, 전기화학적 방법에 이용해 전기전도도를 부도체로부터 금속도체의 영역까지 변화시킬 수 있으며, 기계적인 특성 또한 기존 고분자의 우수한 기계적 특성을 갖게 할 수 있어 전도성 복합체와 비교해 많은 장점을 가진 소재다. 전도성고분자는 박막상태에서 산화-환원에 따라 색변화를 나타내는데, 그 이유는 전도성고분자가 산화-환원(또는 도핑-비도핑)하게 되면 고분자의 기본 골격의 전자밀도가 변화하여 에너지 또한 변화기 때문에 전자의 전이가 가능해져 변색이 가능하게 된다. 대부분의 전도성 고분자 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리푸란 등은 전기변색성을 보인다. 이중 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜은 공기 중에서 안정적이고 색대비의 효과가 크기 때문에 다양한 연구가 진행되고 있다.

2. 전기변색소자의 특성

a. 변색효율(coloration efficiency, CE)

전기변색소자 특성에 있어서 변색효율(CE)은 매우 중요하다. 변색효율은 가해진 전하량에 얼마나 변색이 되었는가를 의미한다. 변색효율은 광밀도 변화량(optical density change= ΔOD)과 전하량(charge density= Q_d)에 밀접한 관계가 있다. 여기서 ΔOD 는 탈색 되었을 때 투과도(T_b)와 변색되었을 때의 투과도(T_c)의 비에 로그함수를 취해 정의되어지며 다음 식 (4), (5)로 CE와 ΔOD 를 나타낼 수 있다.

$$\Delta OD(\lambda) = \log \left[\frac{T_b}{T_c} \right] \quad (4)$$

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{Q_d} [cm^2/C] \quad (5)$$

ΔOD 와 CE 는 일반적으로 파장에 대한 함수로 나타내며, 전기변색소자가 요구하는 CE 값은 주입된 전하량에 비해 큰 값을 요구한다.

b. 응답시간(response time)

전기변색소자 특성을 결정하는 두 번째 요소는 응답시간이다. 탈색된 상태에서 완전한 변색 상태에 걸리는 시간(또는 변색된 상태에서 완전한 탈색되는데 걸리는 시간)이 짧아야 좋은 특성을 나타낸다고 볼 수 있다. 그러나 전형적인 전기변색 소자는 LCD(liquid crystal display) 나 CRT(cathode ray tube)와 비교해 응답시간 면에서 현저하게 느린데, 그 이유는 하전된 이온들이 전해질과 음극 또는 양극재료 안으로 확산되는데 시간이 필요하기 때문이다[1]. 따라서 전기변색 소자를 구성하고 있는 전도층(conducting layer)의 전기전도도, 전해질의 이온 확산도, 전기변색재료의 전기전도도 및 이온 확산도가 응답시간을 결정짓는 중요한 요소다.

c. 수명(cycle life)

수명은 변색과 탈색 과정이 얼마나 반복될 수 있는냐에 따라 소자의 수명을 결정짓는 요소이다. 변색과 탈색의 과정이 반복되는 동안 고상(solid phase)이나 화학적인 부작용으로 인한 물리적 결함이 발생하여 이러한 과정이 지속되지 못하는 경우가 발생할 수도 있다. 전기변색 소자를 제조하는데 있어서 궁극적인 목표는 수명을 장기간으로 늘릴 수 있어야 하는 것이다.

d. 메모리 효과(optical memory)

전기변색 물질을 디스플레이로 적용했을 때 장점 중 하나는 메모리 효과이다. 메모리 효과는 외부에서 가하는 전위를 제거해도 변색된 상태로 유지되는 시간을 의미한다. 전기변색 소자의 메모리 효과의 비슷한 예로 2차 전지에서 충전 시 충전된 상태를 지속적으로 유지하는 능력을 들 수 있으며 소자 내부의 전하 재결합을 방지하는 것이 중요하다.

e. 내구성(long-term stability)

전기변색소자 전극의 안정성은 전기적, 화학적 안정성과 연관이 깊다. 산화-환원 반응의 활성이 줄면 전기변색의 색대비가 떨어지고, 결과적으로 전기변색 소자의 성능이 떨어지게 된다. 산화-환원 반응의 활성이 감소되는 원인은 과전압에 의한 비가역적인 산화반응이나 환원반응이 일어나는 것, 전극과 전해질에 의한 적외선 강하, 소자 내에 존재하는 물이나 산소에 의한 부반응 등을 예로 들 수 있다. 따라서 전기변색 소자의 내구성을 향상시키기 위한 방법으로는 전극 표면의 결함을 줄이고, 산화 전극과 환원 전극 사이에 전하량의 균형을 이뤄야 하며, 외부의 산소 및 수분이 침투하지 않도록 밀봉을 잘 해야 하는 것이다. 일반적으로 상업적으로 이용하기 위해서는 5만-10만 번 이상의 사이클 내구성을 확보해야 된다.

B. 칼코게나이드 화합물

칼코게나이드 화합물은 주기율표의 16족에 속하는 칼코젠 원소로 구성되는 2원계 이상의 화합물 반도체이며, 이는 반금속으로 분류된다[3]. 칼코게나이드 물질은 상변화 특성 및 광전변환 특성을 이용하여 광소자, 광메모리, 전기메모리, 의료기기 등에 사용되고 있다. 최근 빠른 스위칭 특성을 주제로 한 연구들이 진행되면서 차세대 원천소재로 평가되어 전 세계적으로 많은 연구들이 진행되고 있으며 고유가 및 환경오염의 대책으로 신재생에너지 활용분야가 확대되고 있다.

1. 칼코게나이드 화합물

칼코게나이드 물질은 지난 수십 년간 광학 재료(optical material)로 응용되어 왔다. 칼코게나이드 물질은 적외선 영역에서의 높은 투과율과 낮은 광손실, 대기 중 습기에 대한 안정성, 광학 특성에서의 높은 비선형성 등을 가지고 있으며, 무엇보다 근적외선-중적외선-원적외선 영역의 넓은 범위의 파장에서 우수한 투과 특성을 가진다.

원자의 결합방식에는 1차 결합이라고 불리는 금속결합(metallic bond), 공유결합(covalent bond), 이온결합(ionic bond)이 있으며, 2차 결합에는 반데르발스 결합(van der waals bond)이 있다. 1차 결합은 주로 전자쌍을 주고받거나 공유하는 형태의 결합을 말하며 비교적 강한 결합에 속한다. 공유결합은 전자를 받으려는 성향이 강한 비금속 원소들이 상호 간에 전자를 공유하며 형성되고, 금속결합이나 이온결합과는 다르게 고정된 방향성 관계(directional relationship)를 가진다. 칼코게나이드 물질의 공유결합성은 파울링 식으로 계산할 수 있으며, 이는 식 (6)에 나타내었다.

$$\text{이온결합분율(\%)} = \left[1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}} \right] \times 100 (\%) \quad (6)$$

전기음성도란 원자가 전자를 받아 음이온이 되려는 상대적 성질을 말하며, 이 차이가 심한 경우에는 이온성 특성이 강해지고, 반대로 작은 경우에는 공유성 특성이 강해진다. 전기음성도와 이온결합 특성과의 관계식을 통해 자외선 영역에서 장파장 적외선(long-wave infrared, LWIR)까지 넓은 파장 영역에서 높은 투과 특성을 갖는 알칼리 할라이드(alkaline halide), 알칼리 희토류 할라이드(alkaline earth halide)와 칼코게나이드 화합물의 결합 특성을 비교한 연구도 보고된 바 있다[1].

알칼리 할로젠화물에 적용하면 평균 50 [%] 이상의 이온성을 가지게 되며 (NaCl: $\Delta 2.1$, 67 [%]의 이온 성분) 알칼리 희토류 할로젠화물도 평균 50 [%] 이상의 이온성을 (CaF_2 $\Delta 3.0$, 89 [%]의 이온 성분) 가진다. 반면 산소 결합을 제외한 6족의 칼코겐 원소와 4족 원소의 결합은 8 [%]의 이온성 특성을 가지며, 6족 칼코겐 원소와 5족 원소의 결합은 평균 4 [%] 미만의 이온성 특성을 가진다. 이온 및 금속 물질의 결합에서는 결합각도(directional relationship)는 중요하지 않지만, 공유 결합은 힘에 의해 변하는 것을 거부하는 가장 가까운 이웃에 대한 매우 구체적인 결합각도를 가진다. 따라서 이온결정이나 금속과 같이 일정한 용융 온도(melting temperature)에서 자연적으로 결정화되는 물질과는 다르게 고온 작업에서도 유리 구조 단위들(사면체, 팔면체)은 결정격자와 같은 규칙적인 배열을 이루지 못한다.

칼코게나이드 이원화합물은 단일 물질일 때와 비교하여 더 큰 정도, 더 높은 감광성, 더 높은 결정화 온도 및 더 낮은 노화 효과 등이 장점으로 나타나는 것으로 보고되고 있으며[4], 칼코게나이드 이원화합물에 제 3물질 첨가 역시 이미 많은 연구들을 통해 보고되고 있다.

칼코겐 원소인 황(S), 셀레늄, 텔루륨 등은 각각 원자 8개로 고리구조 형태를 이루고 있다. S_8 형태의 구조에 셀레늄이나 텔루륨을 첨가할 경우 S_8 형태의 고리를 끊고 여기에 각 물질들이 치환되는 구조들이 많이 나타날 수 있으며, Se_8 형태의 구조에 황이나 텔루륨을 첨가할 경우 Se_8 고리구조를 끊고 그 지점에 황과 텔루륨이 치환되는 구조가 많이 나타날 수 있다. 또한 Te_8 형

태의 구조에 황과 셀레늄을 첨가하면 Te_8 고리구조를 끊고 황과 셀레늄이 치환되는 구조가 많이 나타날 수 있다.

2. 칼코게나이드 화합물의 광유도 현상

칼코게나이드 화합물의 광유도 현상은 유기광의 편광상태에 따라 스칼라 효과 및 벡터 효과로 구분된다. 스칼라 효과는 광흑화 현상 및 광 굴절률 변화 등으로 인해 나타나는 현상이며, 벡터 효과는 이색성, 복굴절 등을 통해 설명되는 광유도 이방성, 광유도 자이로트로피(gyrotropy), 편광된 광도핑 등으로 나타나는 현상이다. 표 2는 스칼라 효과와 벡터 효과에 대해 나타낸 것이다.

a. 광흑화 현상(photodarkening effect)

광흑화 현상이란 비정질 칼코게나이드 화합물의 대표적 광유도 현상으로 에너지 대역폭 이상의 빛을 박막에 조사하면 흡수가 장파장 쪽으로 이동해 동일 파장에서 흡수계수 및 굴절률이 증가하고 광학밴드갭이 감소하는 현상을 말한다[1]. 또 광흑화 된 영역은 열처리에 의해 유리질 천이온도(T_g) 영역에서 흡수단이 단파장으로 이동하는 가역적 반응으로 인한 열표백 현상이 발생한다.

광흑화 현상에 관한 이론적 해석은 다양한 모델이 제시되었으나 가장 적합한 해석 방법으로 DMS(Davis-Mott-Street) 모델을 기초로 한 해석과 double well potential 모델이 사용되고 있다[3]. DMS 모델에서는 비정질 반도체의 금지대폭에 국재상태(localized states)를 만드는 결함을 뎅글링본드라고 정의하고 있다[1]. 비정질 상태의 실리콘(Si), 게르마늄(Ge)에서 얻어진 전자스핀 공명 신호를 중성 뎅글링본드 결함(D^0), 즉 결함을 못하고 남은 한 개의 전자가 비결합 케도에 존재하는 결함으로 인한 결과로 보았다[1,3].

Table 2. Classification of photoinduced phenomenon

	스칼라 현상	벡터 현상
광유도 효과	광흑화, 광굴절을 변화	광유도 이방성 (2색성, 복굴절)
유도빔 편광상태	독립적	의존적
구성	일부의 칼코게나이드 화합물	대부분의 칼코게나이드 화합물
열처리 온도	유리질전이온도(T_g) 근처	유리질전이온도(T_g) 이하

그러나 칼코게나이드 물질의 경우 결함들이 D^0 로 존재하지는 않고 중성 결합 간의 전자 이동이 발생해 전자가 없는 빈 땀글링본드 궤도를 가진 결함 (D^+) 및 스핀 쌍으로 두 개의 전자가 점유된 땀글링본드 궤도를 갖는 결함 (D^-)의 대전쌍으로 존재한다[5]. 이렇게 대전된 땀글링본드 모델의 기본적인 특성은 그림 2와 같은 단일 원자체인 α -Se을 통해 쉽게 이해할 수 있다. 평균 2배위를 가진 α -Se은 일부 링 구조를 갖고 있지만 대부분 1차원의 사슬 구조를 갖는 것으로 알려져 있다. 같은 배치(q)에서 사슬 끝에 존재하는 두 개의 D^0 사이의 전자교환은 두 전자 간 반발력과 관련된 에너지를 극복하게 하는 에너지인 정(+)의 상관에너지를 필요로 한다. 그러나 D^+ 중심에서 발생하는 여분의 결합인 격자 뒤틀림을 동반하는 구조적 이완과정으로 인해 D^+-D^- 대전 중심쌍은 더욱 안정된 배치상태(q')가 된다. 결과적으로 q 상태의 $2D^0$ 가 가진 에너지에 비해 비교적 안정한 배치인 q' 상태에서의 D^-D^+ 대전 중심쌍이 가진 에너지가 U_{eff} 만큼 낮아진다. 즉, 음의 유효 상관에너지 (negative effective correlation energy)는 $-U_{\text{eff}}$ 를 갖는다[7].



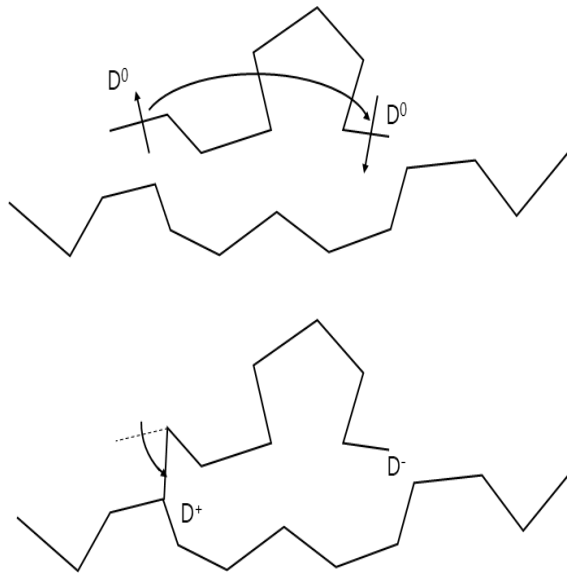


Fig. 2. D^+D^- defect of pair generation

대전 중심쌍은 격자 뒤틀림으로 인해 초기상태보다 U_{eff} 정도의 에너지를 방출하게 되며, 이때 안정화가 이루어져 준안정 상태라 할 수 있다. 만약 대전쌍이 격자뒤틀림 없이 전자 이동만 발생하면 이 대전쌍은 $2D^0$ 보다 U 만큼 에너지가 높은 여기 상태다.

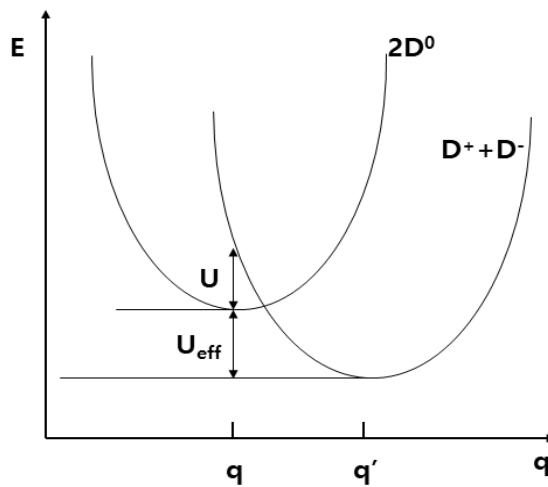


Fig. 3. E-q diagram for the generation of a D^+D^- pair

또한, DMS 모델에서는 D^- 의 격자 뒤틀림은 무시할 수 있을 정도로 작고 D^+ 는 격자 뒤틀림에 의해 구조적으로 큰 변위가 발생한다고 가정했다. DMS 모델의 결함인 D^0 , D^+ , D^- 의 갭 내 에너지 준위를 고려해 식 (7)이 실제 $-U_{\text{eff}}$ 의 발열적 반응을 나타내는 과정을 보면, D^- 에서 하나의 전자가 제거되면서 D^0 가 되고 추가로 또 다시 전자가 제거되면 D^+ 로 전환이 발생한다. 실제 D^- 와 D^+ 를 살펴보면 1전하-0스핀이며 D^0 는 0전하-1스핀이다. 이외에도 또 다른 다중 전하상태가 없으면 D^- 와 D^+ 의 농도는 동일하며, D^0 생성은 열적 활성화를 통해 D^- 로부터 D^+ 로 전자 전달 기능만 가지며 낮은 농도로 생성 가능하게 된다[6]. D^+ 에 가전자대 내에 있는 하나의 전자를 더해 D^0 를 생성시키는 데는 E_1 만큼의 에너지가 소요되며, D^0 에 다른 이차 전자를 더해 D^- 를 생성시키는 데는 E_2 만큼의 에너지가 필요하다고 가정한 반응식[7]은 식 (8)과 식 (9)로 나타낼 수 있으며, 이 식을 통해 식 (10)의 반응식을 얻을 수 있다.



만약 E_1 이 E_2 보다 큰 값을 가지면, $E_1 - E_2$ 는 양의 값을 가지게 되기 때문에 전체 반응은 발열적으로 발생하여 $-U_{\text{eff}}$ 를 갖는다.

b. 광유도 이방성(photoinduced anisotropy)

광유도 이방성은 Tikhomirov, Elliott 등에 의해 제시 된 모델로 밴드갭 이하의 에너지로 광유도 시에 유리질에 나타나는 이방성 현상을 원자가 교변쌍 모델을 통해 해석한 것이다[10]. 이 방식에서는 밴드갭 이하의 광유도 시 유리질 박막에 선형 이색성이 발생하는 과정을 두 가지의 세부 과정들로 나뉘

질 수 있다고 가정했다. 첫 번째 과정은 방향성을 가지는 결합들이 생성되는 것이며, 두 번째 과정은 그러한 센터들의 광학적 자극에 대한 방향설정이다. 또한 광유도 이방성의 미시적 근원을 광의 편광상태에 민감한 쌍극자 모멘트를 가진 본질적 원자가-교번쌍이라고 가정했다. 그림 4는 광유도 이방성의 미시적 모델을 간략화 하여 나타낸 그림으로 2, 3, 8, 10번의 본질적 원자가-교번 쌍으로 양쪽 끝 부분에 양(+)과 음(-)으로 하진 된 칼코젠 원소들이 각각 결합을 달리하게 되면서 그 방향성이 나타나게 된다. 광유도 이방성과 광유도 자이로트로피와 같은 벡터 현상들은 주로 결합들이 주요한 역할을 수행한다. 일반적으로 광 노출 전에는 유리질이 등방성 상태이므로 본질적 원자가-교번쌍은 그림 4(a)에서와 같이 각각 다른 방향으로 일관성 없이 위치하지만, 광 노출 후에는 본질적 원자가-결합 쌍은 광원의 편광 방향과 평행한 방향으로 쌍극자 모멘트가 바뀐다.

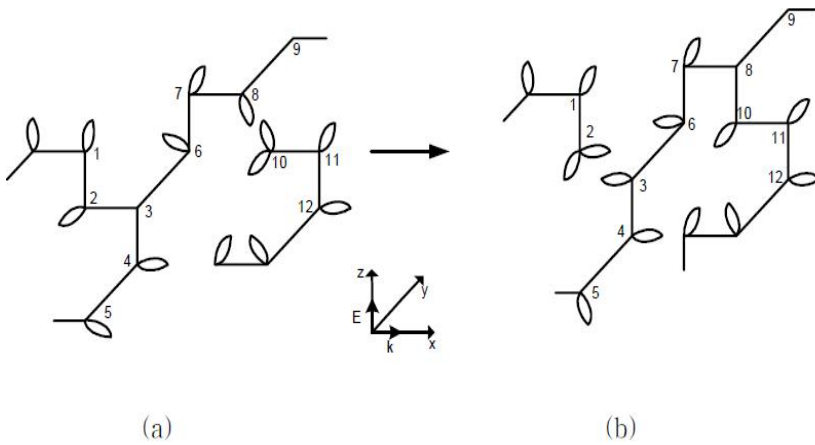
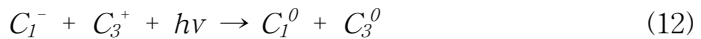


Fig. 4. Photoinduced anisotropy and redirection of chalcogenide materials (a) before Photoinduce, (b) after Photoinduce [1]

그림 4(b)에서 수직 편광 상태를 갖는 광유도에 의해 2, 3, 8, 10번의 결합이 유기광의 편광상태와 동일한 방향으로 바뀌는 것을 알 수 있다. 결과적으로 칼코게나이드 물질에 선형으로 편광된 빛을 장시간 노출시키면 유리질은 이방성 구조를 형성하게 된다. 이때, 거시적 이방성을 일으키는 본질적 원자가-교번 쌍의 밀도는 매우 낮다($\sim 5 \times 10^{17}$ [cm⁻³]). 따라서 이들이 큰 이방성을 발생시키기 위하여 본질적 원자가-교번쌍과 그 주위환경과의 강한 상호작용이 존재해야 한다.

Lyubin 등의 연구에서는 본질적 원자가-교번쌍의 수가 밴드갭 이상의 광노출의 영향으로 증가한다는 실험결과를 통해 다음과 같은 두 가지 세부과정을 원자가-교번쌍 모델로 해석하였다. 밴드갭 이상의 광유도는 광흡화를 수반하기 때문에 스칼라 현상의 근원인 원자가-교번쌍을 생성시키지만 이들 중 부분적으로는 본질적 원자가-교번쌍처럼 방향성을 가진다.

식 (11)에 나타낸 바와 같이 선형 이색성 발생과정의 첫 번째로 밴드갭 이상의 광학에너지가 조사되어 정상적인 결합구조의 결합이 끊어지고 전자전달 과정에 의해 쌍극자 결합이 생성된다. 이러한 쌍극자 결합들이 유기광의 편광 방향과 다른 경우에 식 (12)에서처럼 다시 광유도에 의해 여기 된다. 모든 중성 결합들은 상대적으로 매우 불안정하기 때문에 식 (13)에서처럼 비방사 형태로 천이를 하며 유기광의 편광 방향에 의존하는 쌍극자 결합들이 형성된다. 결과적으로 유기광과 평행한 측정광의 흡수는 적어지므로 이색성의 크기는 점차적으로 증가한다.



이색성이란 매질 내 결합력에 의해 전자기파에 대응하는 전자의 진동에 따라 광 흡수의 이방성이 나타나는 것을 의미한다. 이러한 이색성은 식 (14)를 통해 구할 수 있다.

$$D(\text{dichroism}) = 2 \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = (a_{\perp} - a_{\parallel})h \quad (14)$$

여기서, I_{\parallel} 과 I_{\perp} 는 측정광의 투과도 세기를 말하며 아래첨자는 측정광의 편광상태를 의미한다. 여기서, \parallel 는 수평 편광 상태를 \perp 는 수직 편광 상태를 의미한다. 또한 a_{\perp} , a_{\parallel} 는 측정광의 수직 및 수평 편광상태에 대한 물질의 흡수계수를 뜻하며 h 는 시료의 두께이다.

광유도 복굴절(Δn)은 위상차이(phase difference) 공식인 $\Delta\phi = 2\pi\Delta n d / \lambda$ 의 관계식을 이용해 식 (15)를 구하고, 식 (15)를 이용해 유도한 식 (16)을 통해 구할 수 있다.

$$I_{\perp} = I_0 \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \right) \quad (15)$$

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \times \arcsin \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_0}} \quad (16)$$

여기서, I_0 와 I_{\perp} 은 각각 샘플과 검광자(analyzer)를 투과한 광이 측정광의 선형 편광 방향과 수평, 수직하게 투과된 빛의 세기를 말하며, d 는 박막의 두께, λ 는 측정광의 파장이다.

3. 스위칭 특성

그림 5는 일반적인 칼코게나이드 화합물의 I-V 특성을 나타낸 것이다. 이러한 스위칭 현상은 Ovshinsky에 의해 처음으로 발견되었으며, 기상증착법(evaporation)에 의해 증착된 0.5 [μm] 두께의 칼코게나이드 박막에서 문턱 전압 이상이 됐을 때 고 저항 상태에서 저 저항상태로 급작스러운 천이가 발생함을 관찰하였다[8]. 이후 이러한 전기 스위칭 현상은 많은 칼코게나이드 화합물과 금속-산화물, 비정질 반도체에서 관찰되어지고 있다.

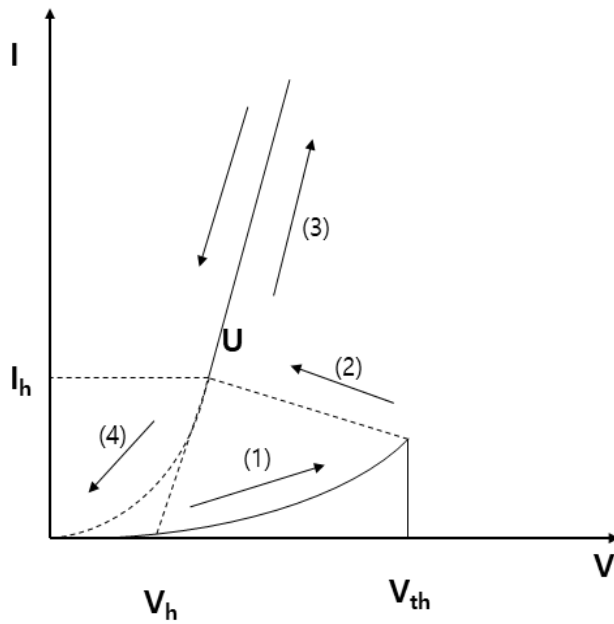


Fig. 5. I-V properties of chalcogenide compounds

그림 5에 나타난 것과 같이 칼코게나이드 화합물의 I-V 특성은 고 저항 영역, 부정저항 영역, 저저항 영역, 유지전류 영역으로 나눌 수 있다. 전기가 가해지지 않은 경우의 비정질 반도체는 식 (17)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (17)$$

여기서 σ 는 전기전도도를 나타내며, T 는 온도를 의미한다. σ_0 는 초기상태의 전도도를 의미하며 약 10^3 [$\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$] 정도의 값을 가진다. 또한 E_a 는 활성화 에너지를 말하며 0.5 [eV] 정도이다.

a. 고저항 영역(off-set)

고저항 영역에서는 보이는 바와 같이 선형 혹은 오믹 I-V 특성이 낮은 전계에서 관측됨을 알 수 있다. 이 영역에서는 특히 전류 전도가 트랩 제어 초핑공정(trap-controlled hopping process)과 정공유사 폴라존의 광자보조 초핑공정(photon-assisted hopping process of hole-like polarons) 기구에 의해 제한되기 때문에 높은 전기적 비저항을 나타낸다.

b. 부성저항 영역

부성저항 영역에서와 같이 문턱전압(V_{th}) 이상의 전압이 인가된 후 전류는 급격하게 증가하는 반면 전압은 급격하게 감소한다[15]. 이 같은 현상을 전기적 스위칭이 발생했다고 한다. 이러한 현상은 일반적으로 전기적, 열적 영향에 기인하는 것으로 보고되고 있다.

c. 저저항 영역(on-set)

저저항영역에서와 같이 전기 스위칭이 일어날 후 전기 저항은 매우 낮게 떨어지는데 일반적으로 $10^3 \sim 10^4$ 배 정도 낮은 값으로 떨어지게 된다. 이 저항비는 칼코게나이드 물질의 두께 및 조성을 통해 바뀔 수 있다.

d. 유지전류(I_h) 이하의 영역

저저항 상태에서 전류인가가 I_h 이하로 떨어지게 될 때 I-V 특성은 칼코게나이드 물질의 종류나 조성에 따라 두 종류의 전기적 특성을 가지게 된다. 첫 번째 특성은 재료의 상태가 저저항 상태에서 다시 고저항 상태로 변화하는 것이고, 두 번째 특성은 저저항 상태가 계속 유지되는 것이다. 첫 번째의 경우에는 임계값 스위칭이라 하며, 두 번째의 경우는 메모리 스위칭이라 불린다. 특히 메모리 스위칭에서는 비정질-결정질 또는 결정질-비정질 상태의 상변화를 수반하게 된다. 전기 전도 경로에서 발생한 줄열(joule heating)을 통해 결정상을 가역적으로 변화시킨다.

e. on/off 특성

메모리 스위칭 특성을 갖는 칼코게나이드 화합물에서 on/off 특성은 매우 중요하다. 그림 6은 메모리 스위칭 소자를 on/off 하기 위한 펄스전압 인가에 따른 전압-시간 특성을 나타낸다. 박막의 on-set을 위한 펄스전압은 낮은 전압으로 긴 시간을 인가해야 하며, off-set을 위한 방법으로 높은 펄스전압을 짧은 시간동안 인가하여 진행할 수 있다.

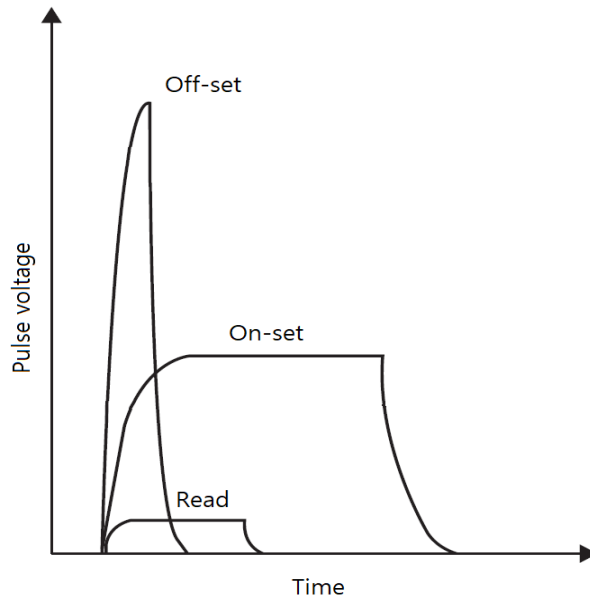


Fig. 6. Voltage-time characteristics according to pulsed voltage application

4. 칼코게나이드 전기변색소자 구조 및 특성

그림 7은 본 논문에서 제안하는 칼코게나이드 화합물을 적용한 전기변색소자의 구조를 나타낸다. 기존의 전기변색소자는 이온삽입 등의 추가적인 공정과 복잡한 스택구조를 제작하기 위한 공정시간과 제조비용 등이 많이 소요되

었다. 본 논문에서 제안하는 전기변색소자는 칼코게나이드 물질의 상변화(비정질↔결정질) 시 광학적 특성이 변한다는 사실에 착안하여 구조를 상·하부 전극과 변색물질 만으로 디자인하여 구조를 획기적으로 단순화하여 공정시간과 제조비용을 줄이고자 한다.

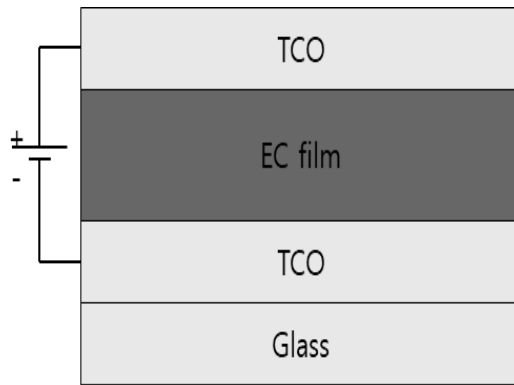


Fig. 7. Proposed of electrochromic device

기존의 전기변색 소자는 다중 층. 추가적인 이온삽입, 지속적 전계인가 등의 문제를 가지고 있다. 칼코게나이드 화합물을 전기변색에 적용할 경우 단일 층으로도 전기변색이 가능하며 추가적인 이온삽입 공정이 없다. 또한 상변화 후 지속적인 전계인가 없이도 상태를 유지하기 때문에 전력소비의 절감 효과도 얻을 것으로 예상된다.

그림 8은 칼코게나이드 삼원화합물의 각 물질 함량에 따른 광학대비 및 스위칭특성을 비교하기 위해 삼원도표를 통한 실험계획을 나타낸 것이다. 각 타겟은 S-Se, Se-Te 화합물로 제작된 것이 있는데, 이를 제작한 이유는 두 개의 건(gun)을 이용한 동시스퍼터링으로 삼원화합물을 제작하기 위함이다. 각 화합물의 원자량 비는 삼원도표 내에서 최대한 광범위한 조성변화를 비교하기 위한 것으로 원자량 비를 S(90) : Se(10), Se(90) : Te(10)으로 제작하였

다. 첫 번째 실험에서는 칼코게나이드 삼원화합물의 광학대비 개선을 위하여 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 $Se_{90}Te_{10}$ 타겟의 동시스퍼터링 시간을 조절하여 제작할 예정이며, 검은 점선 선상에 각 조건들이 나타날 것으로 보인다. 두 번째 실험은 칼코게나이드 삼원화합물의 스위칭 특성을 개선하기 위하여 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 Te 타겟의 동시스퍼터링 시간을 조절하여 제작할 예정이며, 푸른 점선 선상에 각 조건들이 나타날 것으로 보인다. 세 번째 실험은 앞선 실험들의 중간 정도 특성을 얻기 위하여 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 $Se_{50}Te_{50}$ 타겟의 동시스퍼터링 시간을 조절하여 제작할 예정이며, 붉은 점선 선상에 각 조건들이 나타날 것으로 보인다. 마지막으로 실험결과들을 토대로 각 조건별로 비정질-결정질로의 상 변화에 따른 광학대비 및 스위칭 특성을 측정하여 비교·검토할 것이다.

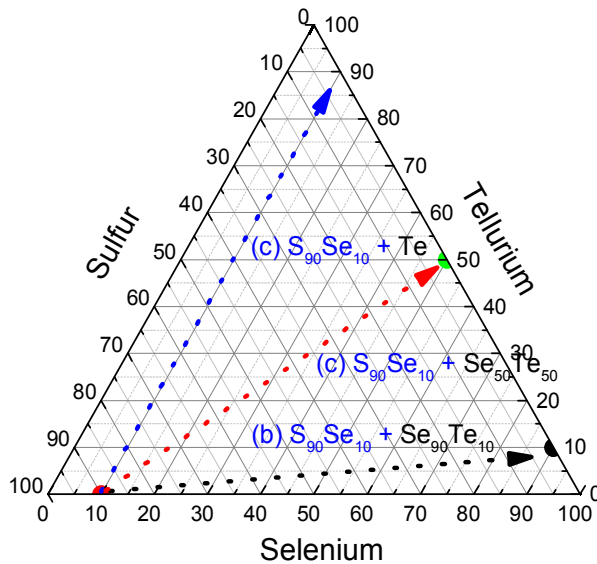


Fig. 8. Composition method of chalcogenide ternary compound

본 논문에서 제안된 소자의 성능 목표를 표 3에 제시하였다. 칼코게나이드 화합물의 구동전압, 응답속도, 내구성, 수명 등은 이미 많은 연구에서 증명 되었으므로, 기존의 전기변색소자에 상응하는 수준으로 제작하는 것을 목표로 한다. 그러나 칼코게나이드 물질들은 흡수율이나 반사율이 높은 특성을 가진 물질들이 많기 때문에 기존 전기변색소자의 투과율을 100 [%] 이상 재현해내는 것은 어려울 것으로 예측된다. 제안된 소자는 기존 전기변색소자와 착색원리가 상이하기 때문에 소자 특성을 정확히 매칭시켜 분석하는 것은 어려울 것으로 예상되지만 구동전압 및 투과율 등은 비교가 가능할 것으로 판단된다. 구동전압은 전류스weep I-V 특성곡선을 통해 증명할 수 있으며, 투과율은 비정질, 결정질 상태의 박막의 투과율을 측정하여 비교할 예정이다. 변색 효율에 있어서 기존 전기변색소자는 가해진 전하량과 탈색 전후 투과율에 로그함수를 취한 값을 이용해 계산되었지만, 제안된 소자는 전기변색이 상전이로 이루어지기 때문에 변색효율 공식에 적용이 힘들다. 따라서 가시광 영역 및 전체 측정영역에서의 비정질(탈색)-결정질(착색) 사이의 평균투과율을 비교하여 투과율을 비교하고자 한다.

Table 3. Target value of the proposed electrochromic device

	기존 전기변색소자	제안된 소자(목표값)
원리	전하이동	상전이
대표물질	WO ₃ /EL/PB/유기물	칼코게나이드 물질
구동전압	1-3 [V]	1-3 [V]
응답속도	≤ 1 [min]	≤ 1 [min]
태양광평균투과율	5-80 [%]	기존의 50 [%] 수준
내구성 및 수명	우수, 10년 이상	10년 이상

Ⅲ. 실험 조건 및 방법

본 논문에서는 칼코게나이드 전기변색 소자 적용을 위하여 Se-Te-S계 삼원화합물을 동시스퍼터링법을 사용하여 칼코겐 원소들의 조성을 변화시키며 박막을 제작하였다. 칼코겐 원소인 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 3가지 물질이 각각 다른 조성으로 함유된 타겟들을 사용하여 칼코게나이드 삼원화합물을 제작하였으며, 개별 타겟 물질의 증착 두께를 다르게 하여 각 물질의 조성변화를 만들었으며, 이때 비정질-결정질 사이의 결정성 및 광학적 대비를 측정하고 이를 비교·검토하였다. 또한 ITO 기판 상에 칼코게나이드 삼원화합물 박막을 증착하고 상부에 전극을 부착하여 소자 형태로 제작하였으며, 이를 I-V 특성 분석을 이용해 스위칭 특성을 분석하였다. 이러한 분석들을 이용해 각 조성별 소자들이 전기변색소자로서 적용가능한지 그 가능성을 분석하였다. 첫 번째 실험에서는 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 $Se_{90}Te_{10}$ 타겟을 사용하였고 스퍼터링 파워를 고정하고 각 타겟의 스퍼터링 시간을 조절하여 박막두께를 일정하게 유지한 상태로 개별 타겟 물질의 두께를 조절하며 제작하였다. 두 번째 실험에서는 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 Te 타겟을 이용해 이전 실험과 같이 스퍼터링 파워를 고정하고 각 타겟의 스퍼터링 시간을 조절해 박막 및 소자를 제작하였다. 세 번째 실험은 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 $Se_{50}Te_{50}$ 타겟을 사용하여 박막 및 소자를 제작하였다. 각 조건에서 비정질-결정질로의 상변화 확인을 위하여 열처리된 박막을 XRD 분석 및 전류스위프 I-V 특성을 통해 확인하였으며, 상변화에 따른 광학대비는 UV-visible spectrometer를 통해 측정하였다. 또한 소자형태로 제작된 샘플은 반도체 특성 분석기(parameter analyzer)를 이용한 I-V 특성을 통해 스위칭 특성을 분석하였다. 마지막 결론에서는 모든 실험 결과들을 토대로 광학대비와 스위칭특성을 비교해 전기변색소자로의 적용을 위한 최적의 칼코게나이드 삼원화합물을 제시하고자 한다.

A. 박막 및 소자의 제작

RF 마그네트론 스퍼터링법은 챔버 내 불활성가스를 이용해 플라즈마를 발생시키고 이를 타겟의 표면에 충돌시켜 물질을 원자, 분자, 클러스터 단위로 분리되게 만들어 기판에 부착시키는 증착방법으로 넓은 증착면적과 우수한 배향성을 가진 양질의 박막을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 여러 개의 타겟을 사용하여 동시에 증착이 가능하기 때문에 스퍼터링 파워나 시간을 이용해 박막의 화학적 조성을 조절하는 것이 가능하다.

칼코게나이드 삼원화합물 박막은 코닝글래스(20x20mm²) 기판에 RF 마그네트론 스퍼터링(IDT Engineering Co.)을 이용하여 평균 200 [nm] 두께로 증착되었으며, 주문 제작한 타겟들을 조합하여 동시스퍼터링법으로 증착하였다. 타겟 표면의 산화막을 제거해 양질의 막을 얻기 위하여 공통적으로 본 스퍼터링 전에 3 [min] 동안 예비 스퍼터링을 진행하였으며, 본 스퍼터링은 파워를 10 [W]로 고정하였고 셔터를 이용해 증착되는 시간을 조절하여 샘플의 조성비를 조절하였다. 전체 실험 조건에서 스퍼터링의 초기 진공은 1.0×10^{-5} [Torr] 로 설정하였으며 본 증착 시 진공도는 7.5×10^{-3} [Torr] 로 설정하였다. 또한 아르곤(Ar) 가스의 분압을 50 [sccm]으로 설정하였다.

스퍼터링 공정은 표 4에 나타낸 바와 같다. 모든 타겟의 파워는 10 [W]로 고정하였으며, 조성비를 조절하기 위한 방법으로 셔터를 이용해 각 타겟의 스퍼터링 시간을 조절하여 두께비를 조절하였다. 각 타겟의 증착 두께는 표 5에 나타낸 바와 같다. 첫 번째 실험에서는 S₉₀Se₁₀(99.99%) 타겟과 Se₉₀Te₁₀(99.99%) 타겟을 사용하여 동시스퍼터링법으로 증착하였으며, 두 번째 실험은 S₉₀Se₁₀(99.99%) 타겟과 Te(99.99%) 타겟을 사용하였고, 세 번째 실험은 S₉₀Se₁₀(99.99%) 타겟과 Se₅₀Te₅₀(99.99%) 타겟을 사용하였다.

Table 4. Process condition

Sputtering	RF Power	10 [W]	
	Base Pressure	1.0×10^{-5} [Torr]	
	Vacuum Pressure	7.5×10^{-3} [Torr]	
	Ar gas	50 [sccm]	
	Pre-sputtering Time	3 [min]	
Annealing	Temperature	#1	180 [°C]
		#2	200 [°C]
		#3	200 [°C]
	Time	#1	18 [min]
		#2	10 [min]
		#3	15 [min]
	N ₂ gas	30 [sccm]	

Table 5. Thickness control for composition ratio control

Thickness [nm]	#1	S ₉₀ Se ₁₀	160	130	100	70	40
		Se ₉₀ Te ₁₀	40	70	100	130	160
	#2	S ₉₀ Se ₁₀	160	130	100	70	40
		Te	40	70	100	130	160
	#3	S ₉₀ Se ₁₀	160	130	100	70	40
		Se ₅₀ Te ₅₀	40	70	100	130	160



Fig. 9. RF magnetron co-sputter(I.D.T. ENG.)



Fig. 10. Rapid thermal process(GD Tech)

그림 10은 실험에 사용한 급속열처리(Rapid Thermal Annealing, RTA)장비를 나타낸 것으로, 급속열처리 장비는 온도를 빠르게 상승하거나 하강시키는 것이 가능하기 때문에 열 소모비용(thermal budget)을 크게 줄일 수 있는 공정이다. 비정질 박막의 결정화 시 구조적, 광학적 특성을 시험·분석하기 위하여, 열처리는 30×10^{-3} [Torr]의 진공상태에서 질소(N_2)가스 분압을 30 [sccm]으로 설정하여 열처리를 진행하였다. 각 실험별로 결정화가 진행되는 온도 및 시간을 표4와 같이 180 [°C], 30 [min]과 200 [°C], 10 [min]으로 각각 다르게 설정하여 열처리를 진행하였다. 이는 다양한 조건으로 온도 및 시간을 조절하여 선행 실험한 결과 박막의 휘발 및 비결정화를 제척하기 위한 최적 조건을 조사하여 결정한 것이다.

B. 박막 및 소자의 분석

비정질-결정질 상태의 박막을 분석하기 위해 고분해능 박막용 X-선 회절 분석기(XRD, PANalytical, X'pert PRO MRD)을 사용하여 40 [kV], 30 [mA], X-선 소스 Cu K_{α} 방사선($\lambda = 1.54 \text{ [\AA]}$)조건으로 박막의 미세구조를 $2\theta = 20 \sim 80^{\circ}$ 범위에서 관찰하였다. 또한 전계방출형주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4700)과 결합된 에너지 분산 X-선 분광기(EDS)를 사용하여 박막의 조성을 분석하였다. 자외선-가시 분광광도계(Varian Techtron, Cary500scan)을 이용해 박막의 투과율 및 반사율 변화를 측정하였다.

제작된 박막의 결정성을 분석하기 위해 XRD를 통해 분석하였으며, 측정된 2θ (회절각, 입사각 θ 의 2배) 및 반치폭(full width half maximum, FWHM) 등을 이용하여 결정립크기(grain size), 격자상수(lattice parameter), 단위 셀 체적(unit cell volume) 등을 분석하였다.

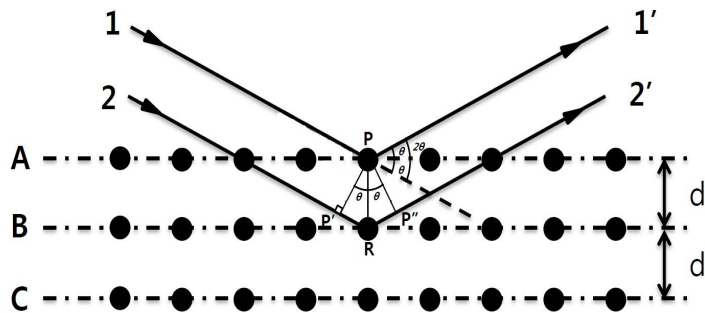


Fig. 11. Principles of X-ray diffraction (XRD) analysis

격자상수의 변화는 밀도 함수 이론(DFT) 계산에 따라 상변화에너지 장벽을 감소시켜 낮은 온도에서도 상전이를 일으킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[1]. 따라서 상전이를 이용한 전기변색소자에서는 격자상수 또한 중요한 요소로 작용될 것으로 예상된다.

X-ray 회절분석의 원리는 그림 11에 나타내었으며, 임의 결정의 원자사이의 간격이 d 이고 원자는 평행한 격자면(A, B, C)으로 배열된다. 결정에서의 파장 λ 의 X-선은 입사각 θ 에 의해 조사된다. 그뒤 X-선이 원자에 의해 모든 방향으로 흩어지게 된다. 또한 X-선은 간섭효과에 의해 강화된다. 이 현상을 회절현상이라 하고 X-선 발생 회절 현상을 X-선 회절이라고 한다. 입사 X-선 파장(λ)과 입사각(θ)과 격자면(d) 사이에 회절현상이 발생하면 다음 식 $2d\sin\phi = n\lambda$ 과 같은 관계가 성립된다. 이식을 브래그 방정식이라고 한다. X-선의 입사각(θ)이 결정되면 격자면 간격(d)이 결정됨을 알 수 있다. 일반적으로 X-선 회절은 입사각 θ 보다 2θ (회절각)가 사용된다. 그 이유는 측정 시스템의 기하학적 배열에 잘 반영되어 있다. 회절 X-선 세기를 기록할 때 강도는 복수의 상이한 회절 피크로부터 얻어질 수 있다. 결정구조는 재료와 가르고 회절 유형(패턴)은 재료의 고유한 값이다.

측정에 나온 2θ 값과 반치폭 값을 이용하여 결정립크기를 구할 수 있는데, $D = (k\lambda/\beta\cos\theta)n$ 과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 D 는 결정립크기를 의미하며, k 는 결정질 모양에 따른 상수 값으로 본 논문에서는 0.94의 값을 사용하였다. λ 는 Cu K_α 방사선의 파장으로 $1.5406 [\text{\AA}]$, β 는 반치폭, θ 는 입사광선과 산란평면 사이의 각도인 브래그 각을 나타낸다. 제작된 박막의 경우 일반적으로 여러 동소체를 가진 비금속으로써 6방 정계(hexagonal) 형태의 구조를 가지므로 식 $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}$ 을 통해 격자상수를 계산할 수 있다. 여기서 d 는 격자간 거리를 의미하며, h, k, l 은 밀리지수, a 와 c 는 격자상수를 의미한다. 격자간 거리 d 와 피크를 통한 밀리지수의 값을 알면 각 연립방정

식을 이용해 격자상수 a 와 c 의 값을 구할 수 있게 된다. 격자상수 값이 구해 지게 되면 식 $V = 3\sqrt{3}a^2/2 \times c$ 와 같이 단위 셀 체적을 구할 수 있는데, 이 값 육각평면에 높이를 곱한 값과 같다.

제작된 칼코게나이드 화합물 박막의 비정질-결정질 상태의 조성은 에너지 분산형 분광분석법(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)에 의해 측정되었다. EDS는 전자주사현미경(SEM)에 부착되어 사용하는 성분분석이 가능한 장비이다. 기본적인 원리는 시료에 전자빔을 주사하면 원자가 에너지를 받아 여기상태가 되는데, 여기된 전자가 안정화 되면 특정 X-선을 방출하게 된다. 이때 물질마다 방출되는 X-선의 고유 에너지가 다르기 때문에 이 값을 통해 물질을 이루는 성분을 분석하는 방식이다. EDS의 장점은 조작이 간단하고 분석시간이 빠르며, 현미경을 통해 측정하고자 하는 부분의 선택적 측정이 가능한 것이다. 시료의 크기가 제한적이며 유기성분에 대한 신뢰도가 낮으며, 고체 상태만 가능하고 전처리를 필요로 하는 단점이 있다. 하지만 본 논문에서는 EDS의 단점으로 인한 영향이 없는 무기물 삼원화합물 박막을 측정하였기 때문에 신뢰도에는 영향이 없을 것으로 판단된다.

제작된 칼코게나이드 화합물 박막의 비정질-결정질 사이의 광학적 특성 변화를 측정하기 위해 자외선-가시광 분광 광도계(UV-visible spectrophotometer)를 사용하였다. 투과율 및 반사율을 측정하여 비정질-결정질 사이의 광학대비를 분석하였으며, 계산식을 통해 흡수계수 및 광학 밴드갭 등을 구할 수 있었다. 일반적인 분광광도계의 원리는 비교적 간단하다. 자외선(ultra violet) 및 가시광선은 회절격자로부터 성분과장으로 분리된다. 그 다음 각 단일 컬러빔은 반투명 미러장치에 의해 두 개의 동일한 강도의 빔으로 분할된다. 하나의 빔(시료빔)은 투명한 용매에서 측정하고자하는 시료를 포함한 작은 투명용기를 통과한다. 다른 하나의 빔(레퍼런스빔)은 용매가 포함된 동일한 용기를 통과하게 된다. 이 두 전자빔의 강도를 검출기에 의해 측정하고 비교해 샘플의 특성을 측정하게 된다.

IV. 실험의 결과고찰

A. 칼코게나이드 삼원화합물의 광학대비 특성

칼코게나이드 셀레늄(Se)-텔루륨(Te) 화합물에 황(S)을 첨가하면 광학적 특성이 청색편이(blue shift)되어 가시광영역의 투과율이 증가하는 것으로 보고되고 있다. 칼코게나이드 삼원화합물의 전기변색소자로의 적용을 위해서는 가시광 영역에서 높은 투과율을 가져야한다. 따라서 본 실험에서는 Te을 고정하고 S과 Se이 변화하는 조건으로 박막을 제작하여 가시광영역에서 높은 투과율을 가지는 전기변색소자로의 적용 가능성을 평가하였다.

실험 결과를 살펴보면 S과 Se의 변화가 동시에 일어났기 때문에 S의 변화만의 영향으로 분석할 수 없지만 Te이 일정할 때 S의 감소 및 Se의 증가에 따른 삼원화합물 박막의 구조적, 광학적 특성을 살펴보고, 제안된 구조로 제작된 소자의 I-V 특성을 통해 스위칭 특성을 살펴보았다.

그림 12는 EDS 측정 결과를 나타낸 것으로 분석 결과를 삼원도표로 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 전체 성분 중 Te이 약 11 [%] 정도로 크게 변하지 않고 S과 Se의 변화가 큰 것이 특징이다. 각 박막은 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 $Se_{90}Te_{10}$ 타겟의 동시 스퍼터링 중 파워는 일정하게 하고 증착시간을 조절하여 각 타겟의 증착두께를 제어하며 제작하였다. 각 시료는 원자백분율로 계산하여 나타내었을 때, (a) $Se_{40.23}Te_{12.40}S_{47.37}$, (b) $Se_{42.56}Te_{11.21}S_{46.23}$, (c) $Se_{44.20}Te_{11.69}S_{44.11}$, (d) $Se_{47.86}Te_{12.27}S_{39.87}$, (e) $Se_{51.43}Te_{11.63}S_{36.94}$ 등으로 나타났다. 연구 목표에서 제시하였던 조건만큼의 큰 폭의 변화는 발생하지 않았지만, 황은 47 [%]에서 36 [%]까지 약 11 [%] 감소하는 변화를 보였으며, 셀레늄은 40 [%]에서 51 [%]까지 약 11 [%]의 증가하는 경향성을 나타내었다.

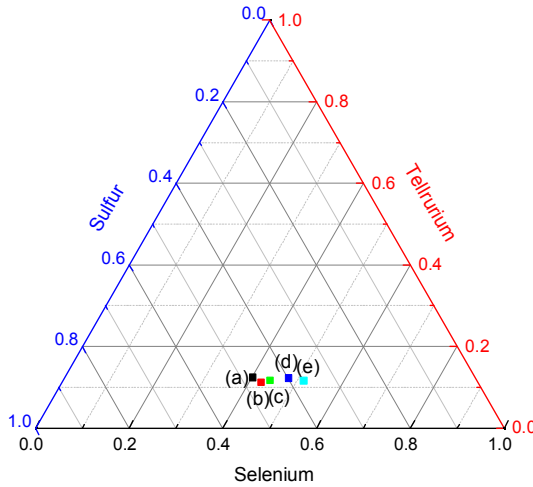


Fig. 12. Atomic ratio for each sample in Experiment I

그림 13은 각 조성별 결정질 박막의 XRD 측정 결과를 나타낸 것으로 (a)에서 (e) 조건으로 갈수록 피크의 강도가 높아지는 것으로 나타났다. (a)에서 (e) 조건으로 갈수록 Se은 함량은 증가하고 S의 함량은 감소하는 형태이다. 기존의 연구들을 살펴보면 Se 화합물의 결정화는 어렵다는 사실을 알 수 있다[23, 26]. 그러나 본 논문의 실험 결과에서는 Se이 증가하는 경향성인데도 결정화가 더 잘 이루어지는 형태로 결과가 나타났다. 이는 삼원화합물의 결정화에서 S에 의한 영향이 Se의 영향보다 더 큰 것으로 추론된다. 결론적으로 동일한 결정화 조건에서 S의 함량이 감소할수록 결정화가 잘 이루어졌다. (a), (b), (c) 조건의 경우 결정화가 잘 이루어지지 않아서 반치폭(full width at half maximum, FWHM)과 회절각(2θ) 확보가 어려웠고, (d), (e) 조건에 대하여 분석을 진행하였다. 결정화된 박막은 각각 23.34° , 29.07° 부근에서 (100), (101)의 지배적인(dominant) 피크가 발생하였으며, 이 피크는 각각 S 및 Se-Te의 결합과 관련한 피크이다. S과 관련된 피크는 (d)와 (e) 조건에서 비교적 뚜렷하게 나타났으며, 나머지 조건에서는 발견되지 않은 것으로 보아 S 함량이 일정 수준 이상에서는 결정질로 상변화하기 어려운 것으로 판단된다.

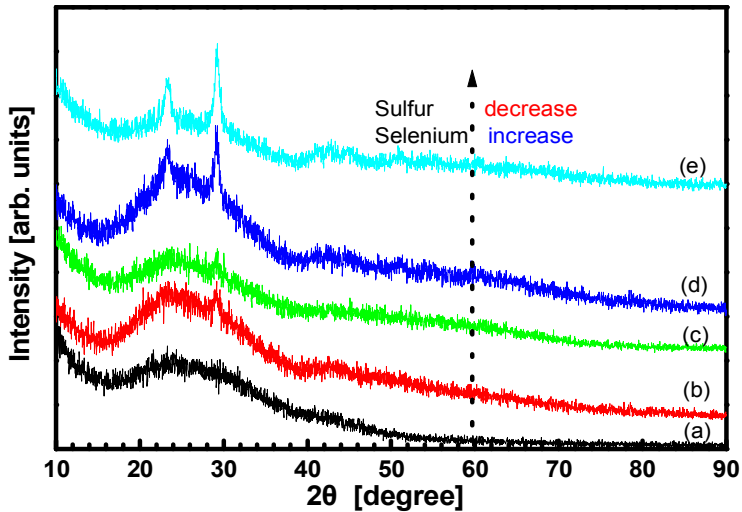


Fig. 13. Crystallinity of thin films with varying S, Se contents

브래그 공식을 이용해 계산된 (d) 조건의 결정립크기는 3.25 [nm]이고 (e)는 5.15 [nm]로 계산되었고, 격자 결합인 결정립계(grain boundary)의 감소를 나타낸다. 그림 14는 육방정계형(hexagonal) 결정질에 적용되는 브래그 법칙의 $1/d^2=4(h^2+hk+k^2)/3a^2+l^2/c^2$ 식과 (100), (101)피크를 통해 격자상수 a 와 c 를 계산한 값을 그래프로 나타낸 것이다. 그림 14에서 a 는 0.439 [nm]에서 0.441 [nm]로 증가하고 c 는 0.518 [nm]에서 0.512 [nm]로 감소하는 형태로 나타났다. 그림 15는 육방정계 체적 공식인 $3\sqrt{3}/2 \times a^2 \times c$ 를 이용해 단위 셀의 부피를 계산 것이다. 결정립 크기 증가는 격자상수 a 의 증가로 인해 증가한 것으로 판단되며, 단위 셀의 부피는 격자상수 c 의 감소폭이 격자상수 a 의 증가폭보다 비교적 높은 관계로 인해 260.25×10^{-3} [nm³]에서 258.27×10^{-3} [nm³]으로 소폭 감소하였다.

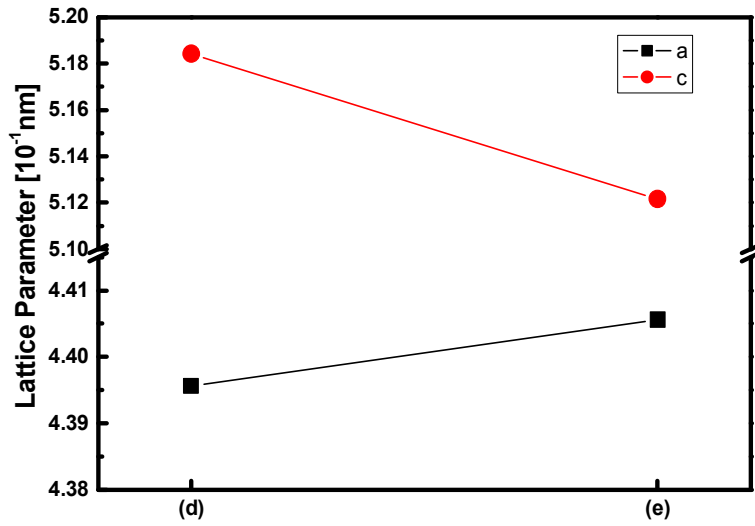


Fig. 14. Lattice parameter of thin films with varying S, Se contents

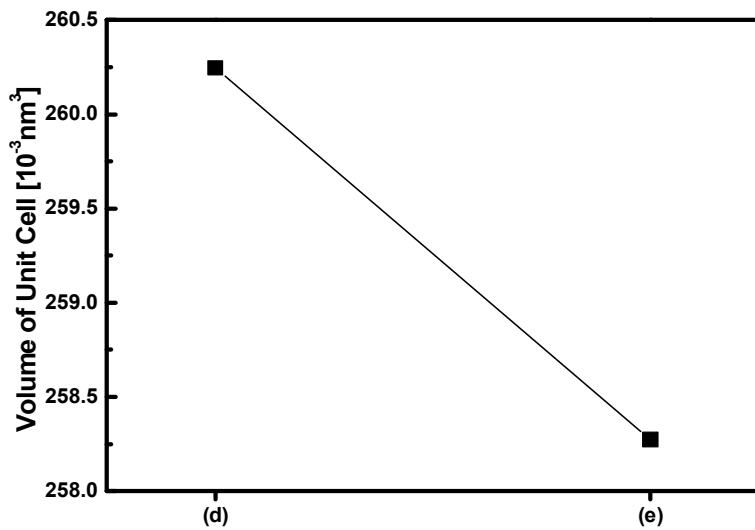


Fig. 15. Volume of unit cell of thin films with varying S, Se contents

그림 16은 각 조건별 비정질 박막의 투과율을 나타낸 것이다. 그림에 보이는 바와 같이 (a), (b) 조건을 황의 기준으로 살펴봤을 때 S이 감소하면 투과율 또한 감소하는 것으로 나타났다. 특히 근적외선(near-infrared, NIR) 영역에서 S이 감소할수록 투과율이 감소하는 폭이 큰 것으로 나타났다. (b)와 (c) 조건 사이에 약 600~1200 [nm] 파장 대에서는 투과율이 급격하게 증가하는 것으로 나타났고, 이는 비정질 상태의 박막이 약 600~1200 [nm] 파장 대에서 반사율이 영향으로 인해 나타난 현상으로 판단된다. 또한 (c)에서 (e)로 갈수록 적색편이(red shift) 현상과 투과율이 증가하는 현상이 발생하는 것으로 관찰되었는데, 이것은 S의 함량이 감소함에 따라 반사가 이루어지는 파장대의 이동 및 반사율의 감소로 인한 것으로 판단된다. 1200 [nm] 이후 파장 범위에서는 (a)에서 (e)로 갈수록 투과율은 감소하는 형태로 나타났는데, 이는 S의 감소로 인한 영향으로 판단된다.

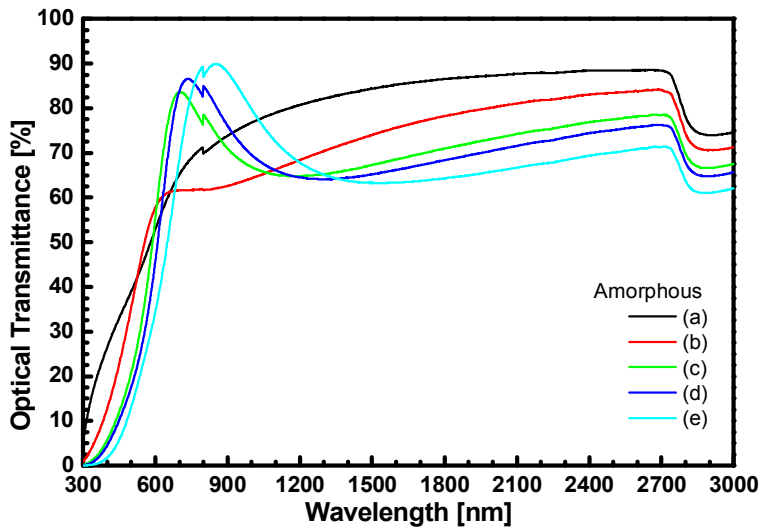


Fig. 16. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in amorphous structures

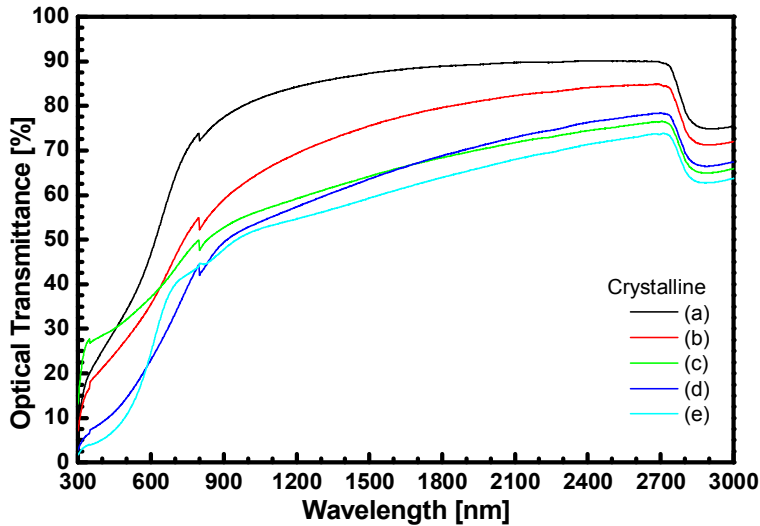


Fig. 17. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in crystalline structures

그림 17은 각 조건별 결정질 박막의 투과율을 나타낸 것으로 상변화 전 투과율 보다는 상대적으로 감소하는 형태로 나타났다. (a), (b) 조건의 경우 투과율의 차이가 크게 나타나지 않았는데 이는 XRD 결과와 비교해 볼 때 S 조성이 높을 때에 결정화가 잘 이루어지지 않은 것에서 기인한 현상으로 보인다. (a), (b), (c)와 (d), (e)를 구분하여 300~600 [nm]의 파장 대를 살펴보면 (a), (b), (c) 그룹은 (d), (e) 그룹과 비교해 큰 투과율을 나타내는 것을 보이는데, 이는 XRD 결과에서 S의 단일결정 피크인 (100) 회절피크와 연관되어 있음을 알 수 있다. 300~600 [nm] 파장 범위에서 (c)와 (d)를 살펴보면 투과율이 비교적 급격하게 감소하는 현상을 발견할 수 있다. 따라서 결정화 이후 큰 광학대비를 얻기 위해서는 (d) 조건의 조성비를 참고하여 추가실험을 진행할 수 있을 것으로 판단된다.

그림 18은 (a) 조건의 상변화 전후의 투과율을 나타낸 그림이다. 상변화 전후의 투과율은 파장 범위와 관계없이 큰 차이를 보이지 않았으며 이는 결정화가 잘 이루어지지 않아 나타나는 현상으로 판단된다.

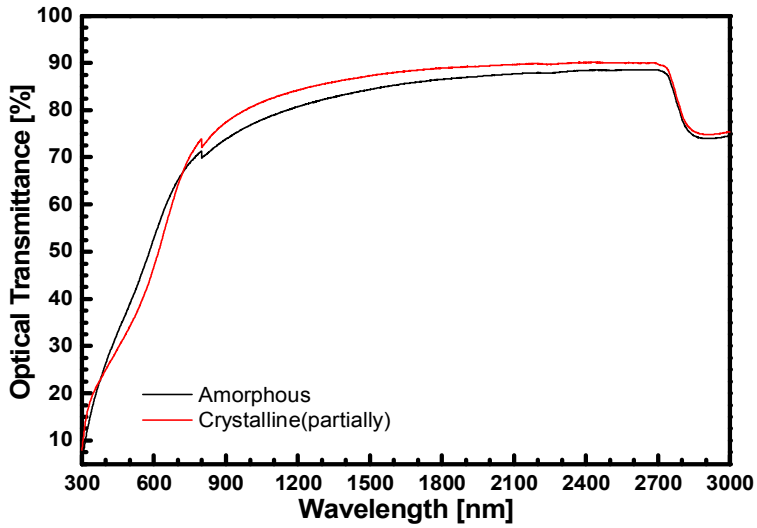


Fig. 18. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (a)

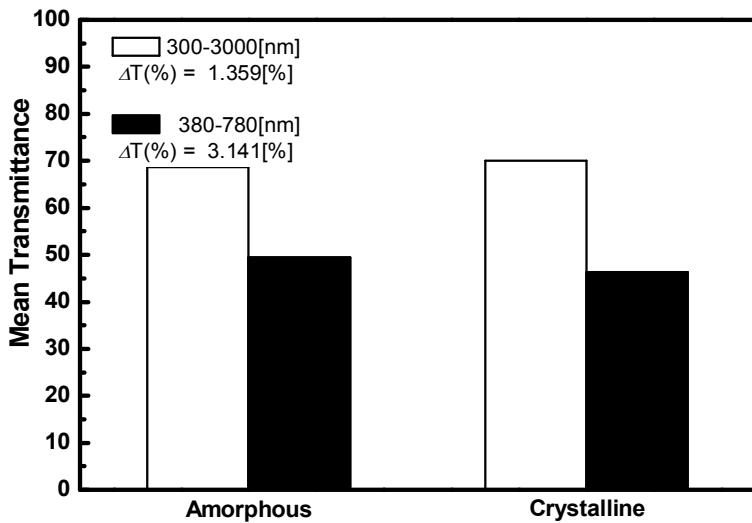


Fig. 19. Mean transmittance of each wavelength area in sample (a)

그림 19에서는 각각 자외선(UV)~근적외선(NIR) 영역인 300~3000 [nm]과 가시광 영역인 380~780 [nm] 파장에서 상변화 전후 (a) 조건의 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 68.652 [%]에서 결정질 70.010 [%]로 1.359 [%] 증가하는 형태로 나타났고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 49.380 [%]에서 결정질 46.239 [%]로 3.14 [%] 감소하는 형태로 나타났다. 여기서 투과율 대비가 크지 않은 것은 S의 함량이 많아 다른 조건들과 같은 결정화 조건에서 결정성장이 제대로 이루어지지 않아 비정질과의 차이가 크지 않아 나타나는 현상으로 보인다.

그림 20은 (b) 조건의 상변화 전후 투과율을 비교한 그림이다. 결정질 300~400 [nm] 파장에서 비정질보다 높은 투과율을 나타냈는데, 이는 결정성장 과정에서 S의 (100) 피크의 성장이 제대로 이루어지지 않아 투과율이 증가한 것으로 판단된다.

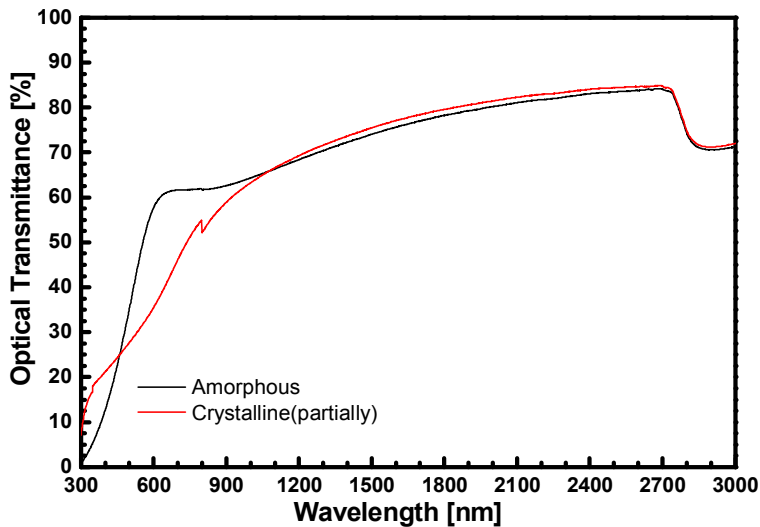


Fig. 20. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (b)

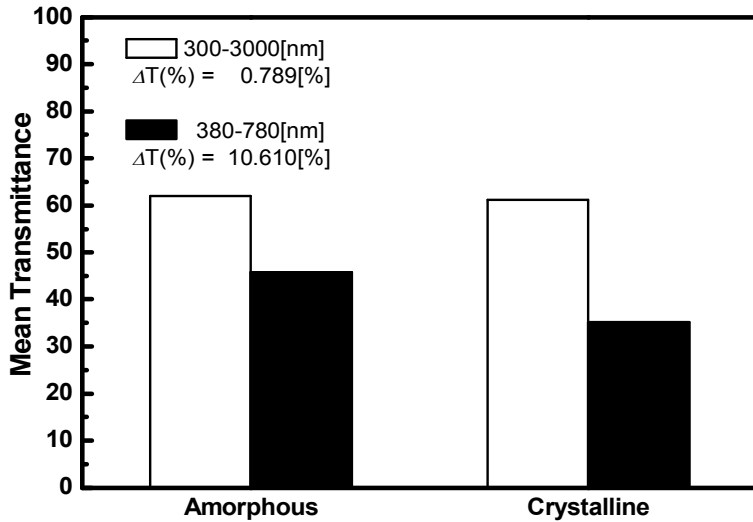


Fig. 21. Mean transmittance of each wavelength area in sample (b)

그림 21에서는 동일한 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장 범위에서 (b) 조건의 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 61.994 [%]에서 결정질 61.206 [%]로 0.789 [%] 감소하는 형태로 나타났고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 45.781 [%]에서 결정질 35.171 [%]로 10.610 [%]감소하는 형태로 나타났다. (a) 조건과 비교하여 300~3000 [nm] 영역에서의 투과율의 차이는 더 작은 값이 나타났으나, 가시광 영역에서의 투과율 차이는 약 3.3배로 증가하였다. 이는 박막 조성에 따른 결정성장과 관련이 큰 것으로 보인다. XRD 결과를 비교하여 살펴보면 (a) 조건에서는 나타나지 않았던 Se-Te 관련 (101)피크가 (b) 조건에서는 유의미한 수준의 강도로 나타났다. 이러한 결정성으로 인해 가시광 영역의 광학대비가 더 증가한 것으로 판단된다. 다만 반치폭을 측정할만한 수준의 강도가 아니었기 때문에 결정성 분석에서는 제외되었다.

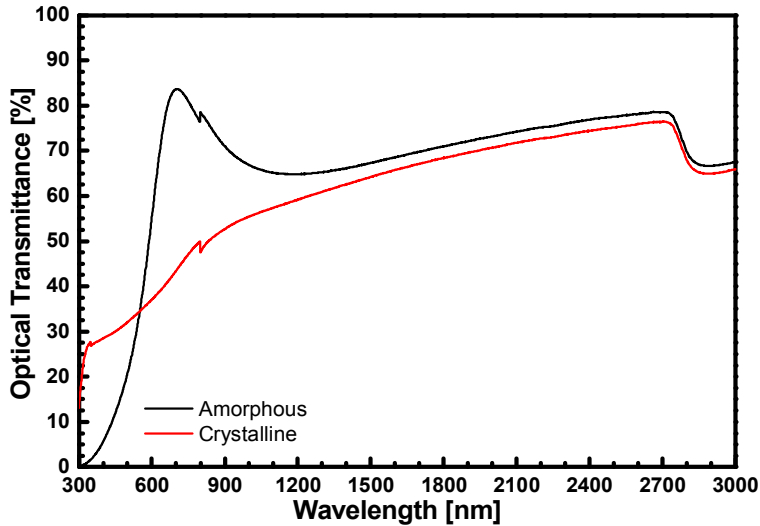


Fig. 22. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (c)

그림 22는 (c) 조건의 상변화 전후 투과율을 비교한 그림이다. 500~800 [nm] 파장에서 (b), (c) 조건의 비정질 박막의 투과율을 살펴보면 조성의 변화로 인해 최대 85 [%]까지 투과율이 증가 하는 것으로 나타났다. 결정화 후 투과율은 전체적인 감소폭이 크게 나타났지만 300 [nm] 파장부터 투과율의 증가가 약 30 [%]까지 급격하게 증가하여 가시광 영역의 광학대비는 크지 않았다. 이러한 현상은 앞서 언급하였던 S과 관련한 (100)피크의 유무에 따른 영향으로 판단된다.

그림 23에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장에서 (c) 조건의 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 전체측정 영역에서의 투과율은 비정질 59.053 [%], 결정질 54.729 [%]로 4.324 [%] 차이를 보였으며, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 46.973 [%], 결정질 36.860 [%]로 10.113 [%] 차이를 보였다. (b) 조건과 비교하여 그래프 상으로는 가시광 영역에서의 큰 차이가 예상되었으나, 결과적으로 아주 미세한 차이만 있었는데, 이는 (c) 조건의 결정화 후 투과율이 300 [nm] 파장범위부터 약 30 [%] 정도까지 급격하게 증가하여 나타난 현상이지만, 그 이유에 대해서는 조사가 필요하다.

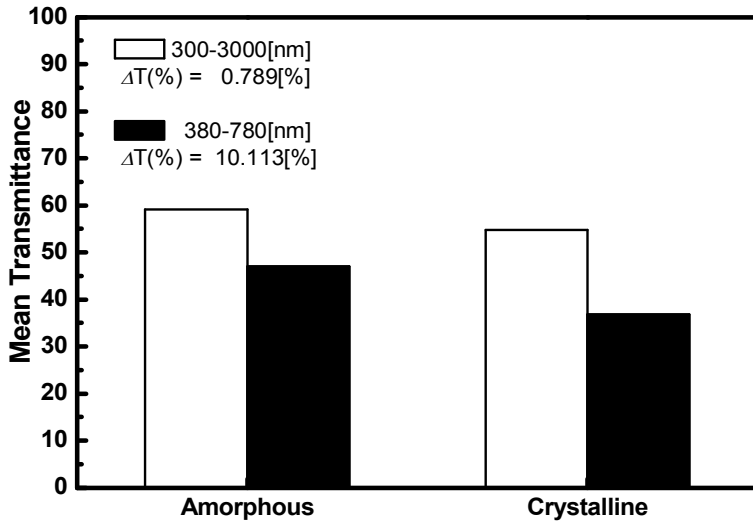


Fig. 23. Mean transmittance of each wavelength area in sample (c)

그림 24는 (d) 조건의 상변화 전후 투과율을 비교한 그림이다. (c) 조건과 비교하여 결정질 박막의 300 [nm] 이후 파장에서 투과율이 비교적 낮게 나왔다. 이는 S에 기인한 (100) 피크와 유관한 현상으로 판단된다.

그림 25에서는 동일한 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장에서 (d) 조건의 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 57.755 [%], 결정질 52.341 [%]로 5.414 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 44.043 [%], 결정질 22.571 [%]로 21.472 [%]의 차이를 보였다. 앞선 조건들과 비교하여 가시광 영역은 약 2배에서 7배 정도까지 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. (c) 조건에서의 비정질 박막의 투과율이 (d) 조건과 비교했을 때 약간 적색편이 된 것 이외에는 큰 차이가 없었으나 결정질 박막의 300~700 [nm] 파장대에서 투과율이 매우 낮은 것이 큰 영향을 미친 것으로 보인다. 이는 앞서 설명한바와 같이 S과 관련한 (100) 피크와 유관한 현상으로 판단된다.

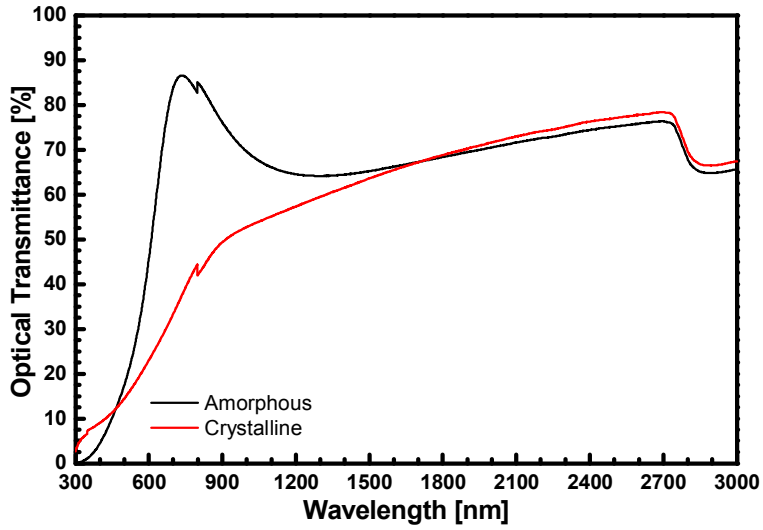


Fig. 24. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (d)

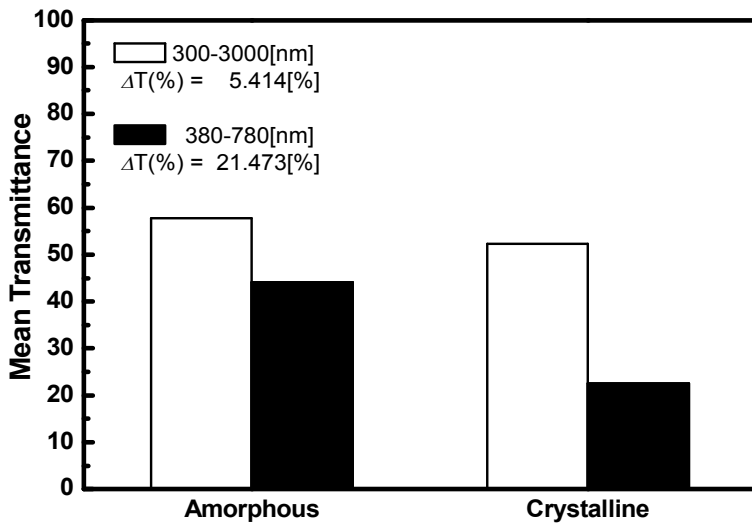


Fig. 25. Mean transmittance of each wavelength area in sample (d)

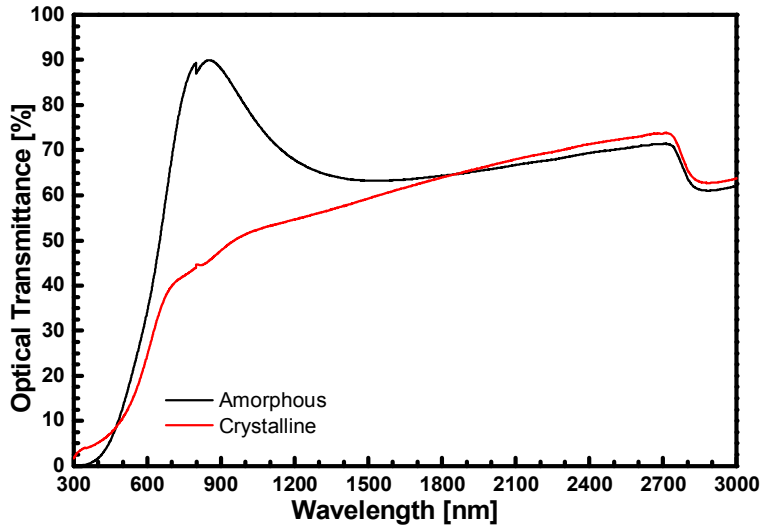


Fig. 26. Transmittance of thin films with varying S, Se contents in sample (e)

그림 26은 (e) 조건의 상변화 전후 투과율을 비교한 그림이다. (d) 조건과 마찬가지로 결정질 박막의 300 [nm] 이후 파장에서 투과율이 (c) 조건과 비교해 낮은 값으로 나타났다.

그림 27에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장에서 (e) 조건의 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 55.661 [%], 결정질 49.453 [%]로 6.208 [%]의 차이를 보였으며, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 36.029 [%], 결정질 23.010 [%]로 13.019 [%]의 차이를 보였다. (d) 조건과 비교하여 300~3000 [nm] 영역에서의 평균 투과율의 차이가 조금 증가 한 것으로 보이며, 비정질 투과율이 실제적으로는 가장 높았으나 적색편이 현상으로 인해 장파장 영역으로 투과율이 이동하면서 실제 가시광 영역에서의 투과율 차이는 (d) 값의 약 60 [%]에 해당하는 값으로 나타났다.

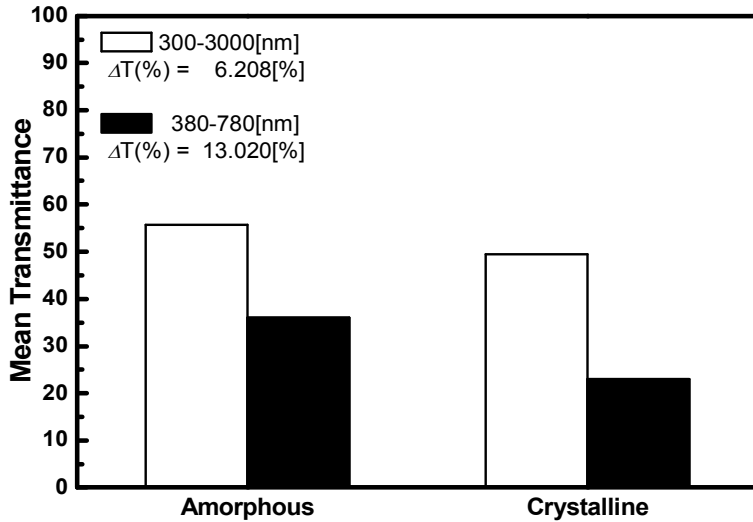


Fig. 27. Mean transmittance of each wavelength area in sample (e)

그림 28은 (a)~(e) 조건의 300~3000 [nm] 파장에서의 상변화 전후 평균 투과율을 비교한 그림이다. 비정질 박막의 평균 투과율은 약 68 [%]에서 약 56 [%]까지 감소하였는데, 이는 S와 Se의 함량 변화로 인해 흡수율과 반사율의 변화가 일어나 나타난 현상으로 판단된다. 또한 결정화 후에는 약 70 [%]에서 약 49 [%]까지 감소하였다. 300~3000 [nm] 파장 영역의 평균 투과율 및 광학대비는 (e) 조건에서 가장 큰 것으로 나타났다.

그림 29는 (a)~(e) 조건의 380~780 [nm] 파장에서의 상변화 전후 평균 투과율을 비교한 그림이다. 비정질 박막의 가시광 영역에서는 (e) 조건을 제외하고 약 46~49 [%]의 평균 투과율을 나타내었으며, 결정질에서는 약 46 [%]에서 약 22 [%]까지 큰 변화율을 보였다. 이는 조성의 차이에 의한 결정화 영향에 의한 것으로 보인다. 가시광 영역의 광학대비가 가장 큰 조건은 (d) 조건으로 21.471 [%]의 광학대비를 나타냈다.

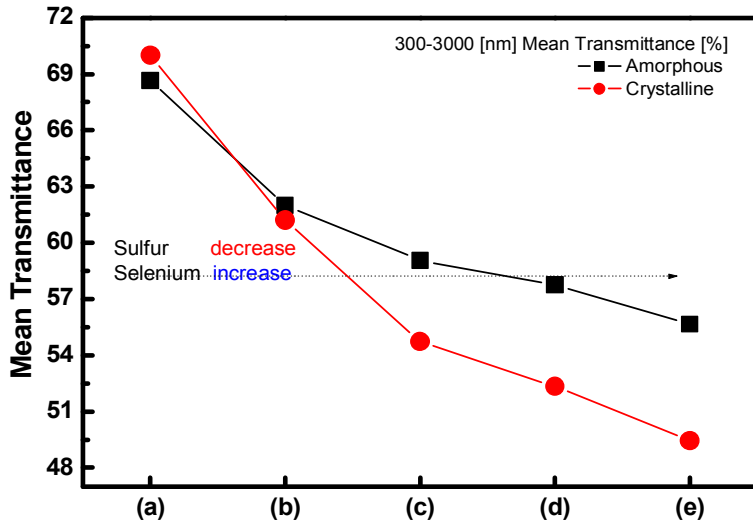


Fig. 28. Mean transmittance from 300–3000 [nm] of thin films with varying S, Se contents

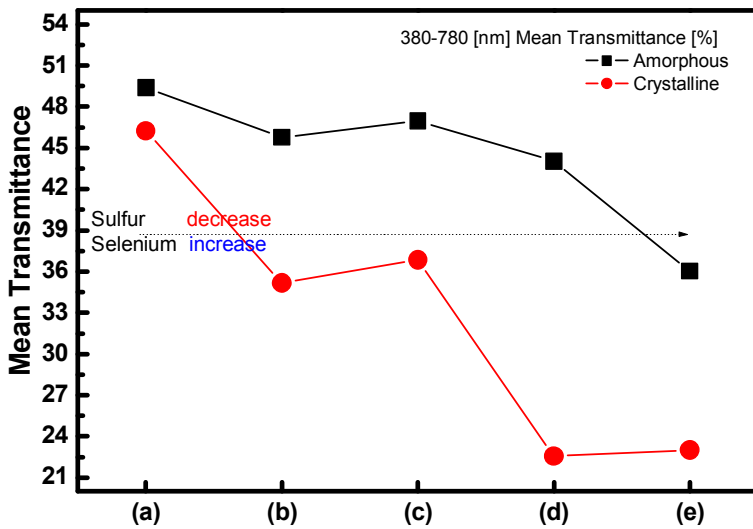


Fig. 29. Mean transmittance from 380–780 [nm] of thin films with varying S, Se contents

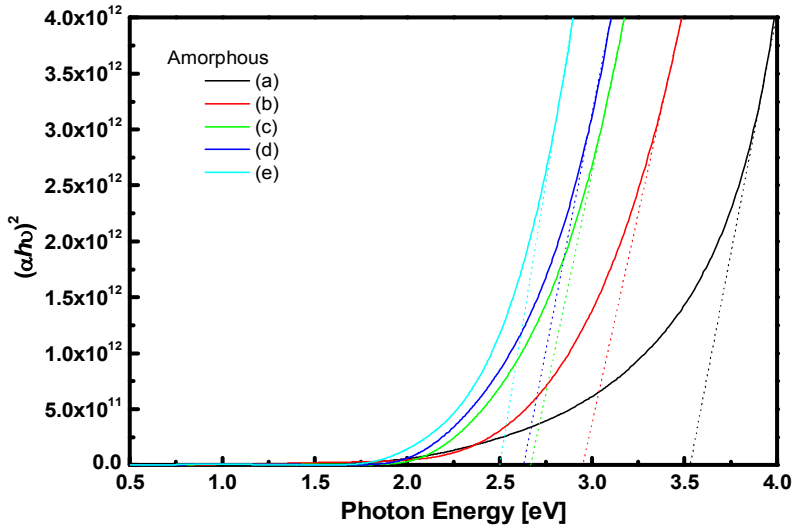


Fig. 30. Tauc plot of $(\alpha hv)^2$ versus the photon energy (hv) of thin films with varying S, Se contents in amorphous structures

그림 30은 Tauc plot의 에너지 축으로 접선을 외삽하여 각 조건에 따른 비정질 박막의 광학밴드갭을 나타낸 것이다. 광학밴드갭은 그림 31에서와 같이 각각 3.531, 2.949, 2.665, 2.630, 2.499 [eV]를 나타내었으며, (a)조건이 3.531 [eV]로 가장 높은 광학밴드갭을 나타내었다. 이는 가시광 영역 등 단파장 영역에서부터 투과율이 가장 좋을 것을 의미한다. 또한 (c), (d), (e)조건은 적색편이 현상으로 인해 광학밴드갭이 (a), (b)와 비교해 낮은 값으로 나타났다.

그림 32는 동일한 방식으로 접선을 외삽하여 각 조건에 따른 결정질 박막의 광학밴드갭의 확보 과정을 나타낸 것이다. 광학밴드갭은 그림 33에서와 같이 각각 2.232, 2.048, 1.924, 1.782, 1.898 [eV]를 정리할 수 있으며, (a) 조건이 2.232 [eV]로 가장 높은 광학밴드갭을 나타냈다. 상변화 전후 광학밴드갭을 통해 (a) 조건이 상변화 전후 단파장 영역에서 가장 투과율이 높을 것으로 판단된다. 또한 삼원화합물의 S 함량 비중이 높을수록 박막의 투과율은 증가할 수 있으나 결정화에 필요한 상전이 에너지가 증가해 효율이 저하될 것으로 판단된다.

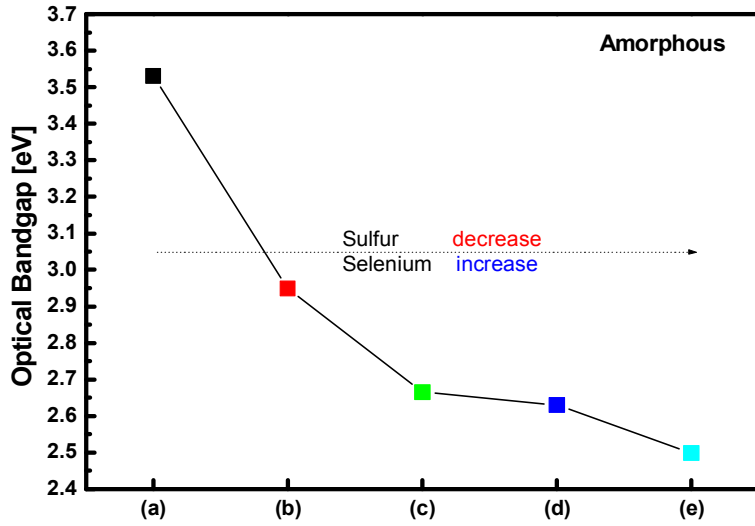


Fig. 31. Optical band gap of thin films with varying S, Se contents in amorphous structures

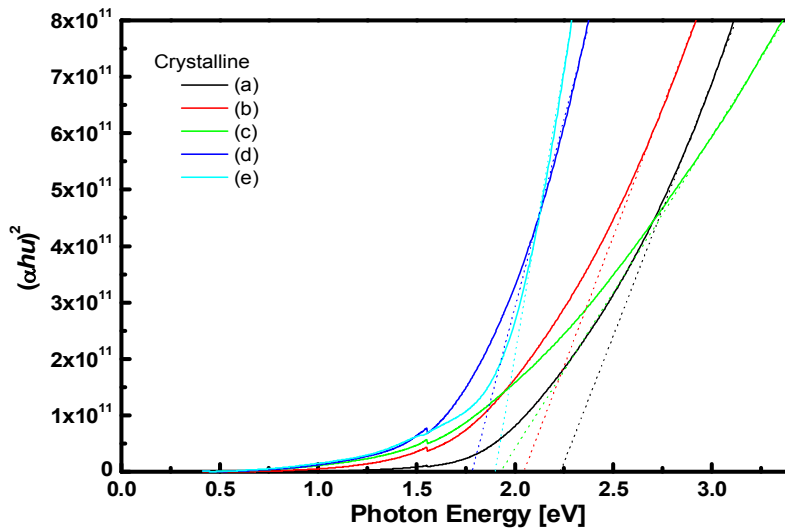


Fig. 32. Tauc plot of $(\alpha hv)^2$ versus the photon energy (hv) of thin films with varying S, Se contents in crystalline structures

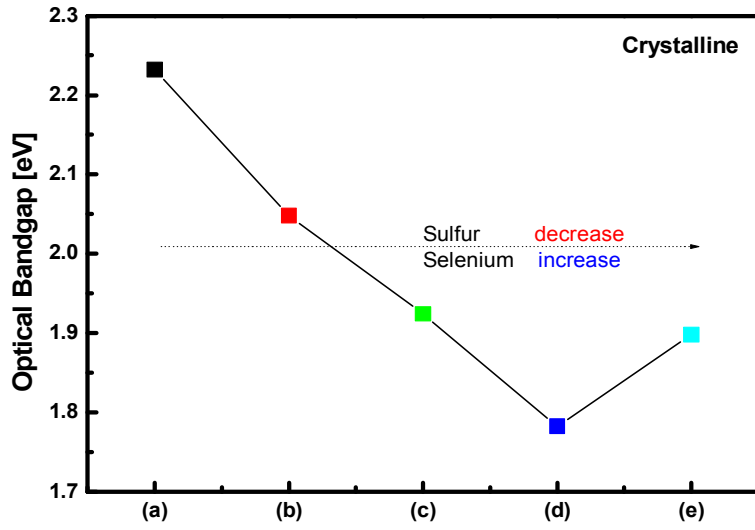


Fig. 33. Optical band gap of thin films with varying S, Se contents in crystalline structures

B. 칼코게나이드 삼원화합물의 스위칭 특성

선택된 S, Se, Te 3가지 칼코겐 원소 중 Te은 가장 결정화가 잘되는 물질로 보고되고 있다. 따라서 전기변색의 스위칭 특성을 개선하기 위해서는 세 물질 중 Te의 조성비가 클수록 같은 온도에서 결정화가 더 빠르게 일어날 것으로 예상하였다. 선행연구를 통해서 삼원화합물에서 Te의 함량이 증가할수록 같은 온도, 시간 조건에서 결정화가 더 잘 이루어지는 것으로 나타났으며, 이를 통해 스위칭 특성이 개선될 수 있음을 확인하고 실험을 설계하였다. 그러나 Te의 반사율이 매우 높은 관계로 투과율은 만족할만한 수준에 이르지 못할 것이기 때문에 전기변색소자 적용을 위해서는 적절한 조성비의 선정이 중요하다.

그림 34는 EDS 측정 결과를 삼원도표로 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 전체 성분 중 Se이 약 13 [%] 정도로 크게 변하지 않고 S과 Te의 변화가 큰 것이 특징이다. 이러한 조건은 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 Te 타겟의 동시 스퍼터링 중 파워는 같게 하고 시간을 다르게 하여 조성을 변화시켰다. 각 시료는 (a) $Se_{13.17}Te_{31.03}S_{55.80}$, (b) $Se_{14.61}Te_{26.24}S_{59.15}$, (c) $Se_{14.06}Te_{42.37}S_{43.57}$, (d) $Se_{12.64}Te_{27.15}S_{60.21}$, (e) $Se_{6.6}Te_{40.52}S_{52.88}$ 로 나타났다. 연구 목표에서 제시하였던 조건만큼의 큰 폭의 변화는 발생하지 않았지만, Te은 26 [%]정도에서 42 [%]정도까지 약 16 [%]의 증가율을 보였으며 S은 60 [%]정도에서 53 [%]정도 까지 약 7 [%]정도 감소하는 변화를 보였다. Te의 변화만의 영향으로 분석할 수 없지만 Se이 일정할 때 S 및 Te의 변화에 따른 삼원화합물 박막의 구조적, 광학적, 스위칭 특성을 살펴보고자 한다.

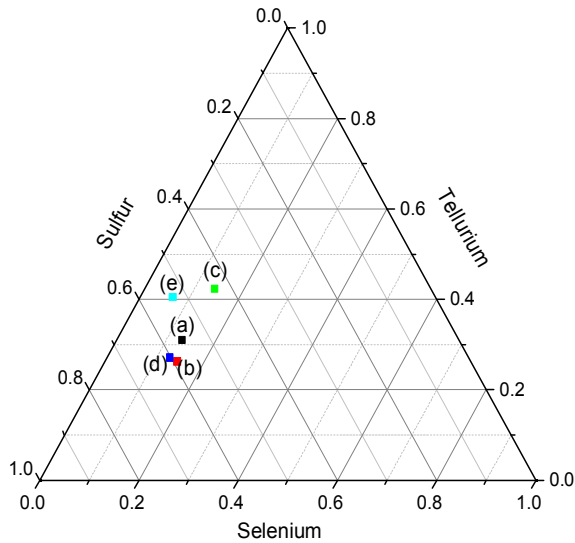


Fig. 34. Atomic ratio for each sample in Experiment II

그림 35는 각 조건별 XRD 측정 결과를 나타낸 것으로 (a) 조건에서 (e) 조건으로 갈수록 주요 피크의 강도가 높아짐을 알 수 있다. (a) 조건에서 (e) 조건으로 갈수록 S은 감소하고 Te이 증가하는 형태이다. 결정화 된 박막은 각각 23.13° , 28.32° 부근에서 (100), (101)의 주요 피크가 발생하였으며, (100) 피크는 회절각이 증가하는 방향으로 이동하며 강도 또한 증가하고 (101) 피크는 회절각이 감소하는 방향으로 이동하며 강도 또한 증가하였다. S의 감소로 인해 비교적 결정화가 쉽게 이루어져 (e) 조건으로 갈수록 주요 피크의 강도가 증가하는 것으로 보이며 23.13° 부근에 발생한 피크는 S (100) 피크, 29.88° 부근에서 발생한 피크는 Se-Te의 화합물로 인한 (101) 피크이다. 그러나 (101) 피크가 (a) 조건에서 (e) 조건으로 진행 될수록 회절각이 감소하는 방향으로 시프트 되는 경향이 있었는데, 이는 Se-Te 화합물의 피크가 Te의 증가에 따른 영향으로 같은 결정화 조건에서 Te이 증가할수록 비정질에서 결정질로 상변화가 잘 이루어진 것으로 볼 수 있다.

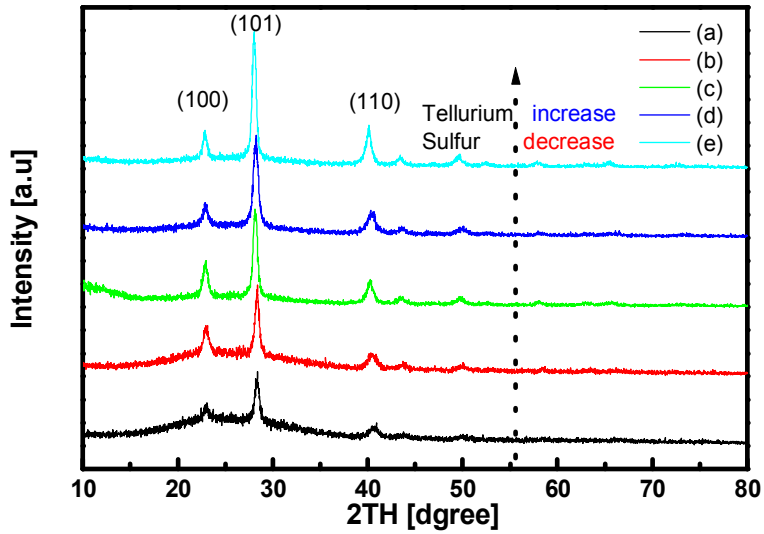


Fig. 35. Crystallinity of thin films with varying Te, S contents

그림 36은 계산된 결정립크기를 나타내고 있으며, 그 값은 3.55, 6.71, 12.31, 4.63, 15.17 [nm]로 나타났다. 전체적으로 결정립크기가 증가하는 추세이나, (d) 조건에서 결정립크기가 작게 나타났다. 그림 37은 육방정계형에 적용되는 브래그 법칙의 $1/d^2=4(h^2+hk+k^2)/3a^2+l^2/c^2$ 식과 (100), (101) 메인피크를 이용해 격자상수 a 와 c 를 계산한 값을 그래프로 나타낸 것이다. 격자상수 a 는 증가하는 추세이나 (d) 조건에서 소폭 감소하는 형태로 나타났으며, 격자상수 c 는 ‘W’ 형태로 나타났다. 단위 셀 부피는 격자상수 a 에 비례하는 형태로 나타났으나, 격자상수 c 의 변화폭으로 인해 (b), (c)와 (d), (e)사이에서 큰 변화를 나타냈다. 또한 그림 38에서는 육방정계 체적 공식인 $3\sqrt{3}/2 \times a^2 \times c$ 를 이용해 단위 셀 부피를 계산하여 나타내었다.

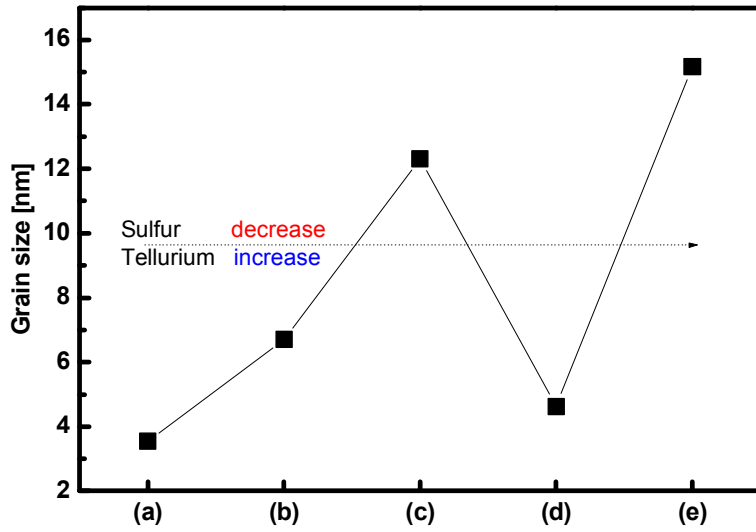


Fig. 36. Grain size of thin films with varying Te, S contents

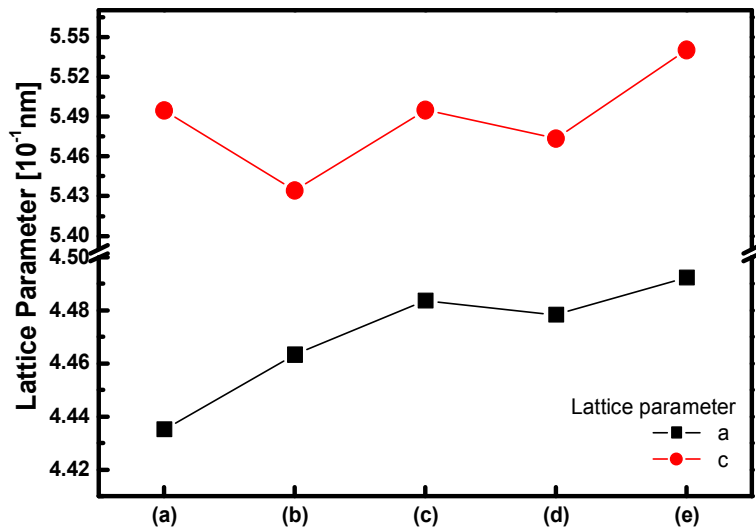


Fig. 37. Lattice parameters of thin films with varying Te, S contents

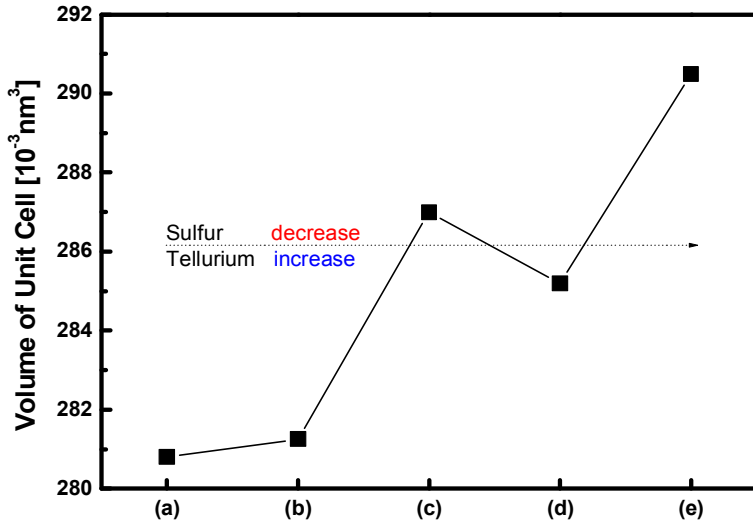


Fig. 38. Volume of unit cells of thin films with varying Te, S contents

그림 39는 각 조성비 조건에 따른 비정질 박막의 투과율을 나타낸 것이다. 전체적으로 가시광 영역의 투과율이 낮게 나온 것은 Te 함량의 증가로 반사가 더 잘 이루어져 발생하는 현상으로 판단된다. 그림 39에 볼 수 있는 바와 같이 (a) 조건에서 (e) 조건으로 갈수록 가시광 영역에서 적색편이 현상이 발생하였다. 이는 Te의 증가로 인해 발생하는 것이며, (e) 조건의 경우는 가시광 영역의 투과율이 매우 낮은 것으로 나타났다. 또한 (b) 조건부터는 근적외선 영역에서 간섭패턴이 나타났다.

그림 40은 결정질 박막의 투과율을 조성비에 따라서 나타낸 것으로 비정질 박막의 투과율 보다는 전체적으로 감소하는 형태로 나타났다. 전체적인 투과율 감소는 있었으나 그 값이 크지 않았으며, (a), (b)의 경우에만 300~1500 [nm] 부근에서 감소량이 비교적 큰 것으로 나타났다.

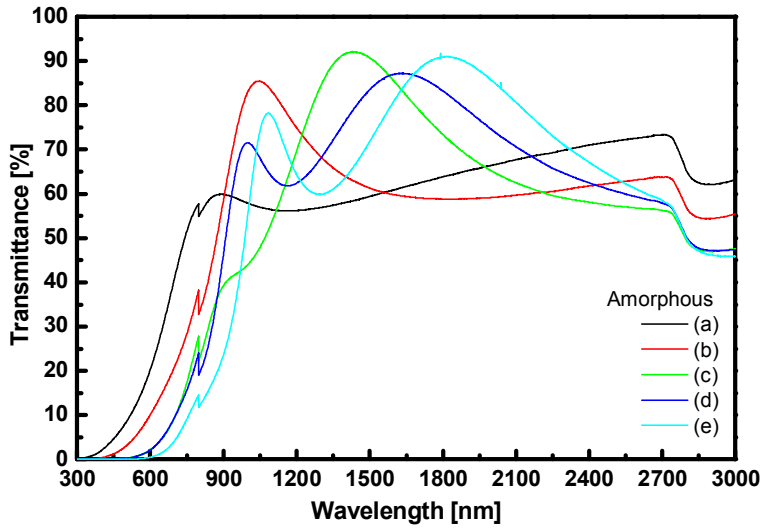


Fig. 39. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in amorphous structures

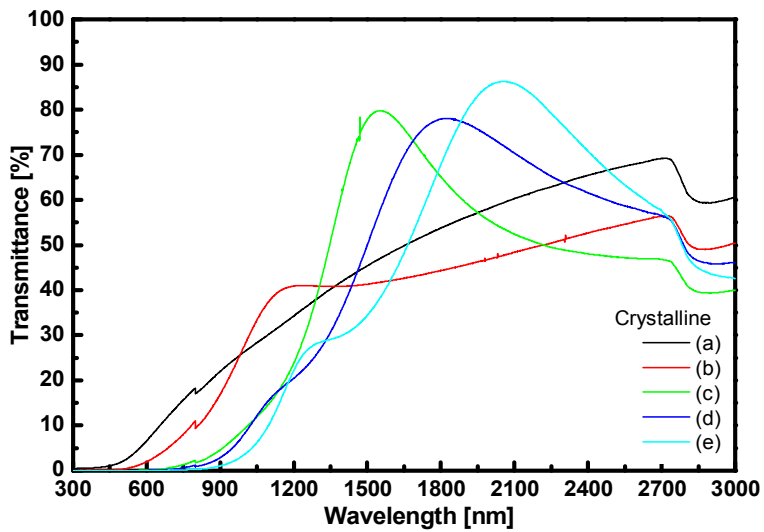


Fig. 40. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in crystalline structures

그림 41은 (a) 조건의 상변화 전후 투과율을 나타낸 그림이다. 상변화 전 결정질 박막에서 높은 투과율을 기대하였으나 Te의 영향으로 인해 가시광 영역의 투과도가 매우 낮게 나왔다.

그림 42에서는 각각 자외선(UV)~근적외선(NIR) 영역인 300~3000 [nm][nm]과 가시광 영역인 380~780 [nm] 파장에서 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서 비정질 55.784 [%], 결정질 42.719 [%]로 13.065 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서는 비정질 22.095 [%], 결정질 6.714 [%]로 15.38 [%]의 차이를 나타내었다. 300~3000 [nm] 영역보다 가시광 영역에서의 차이가 더 큰 이유는 500~900 [nm] 파장에서 상변화 전후 반사율이 급격하게 감소하여 발생하는 현상으로 판단된다.

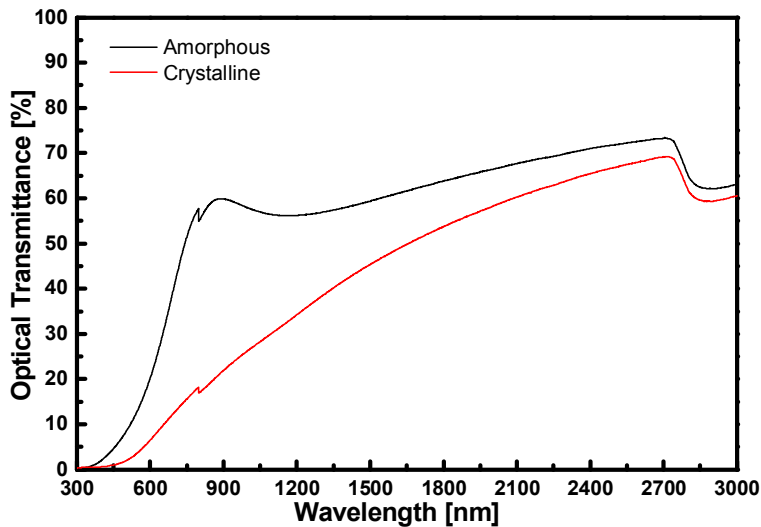


Fig. 41. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (a)

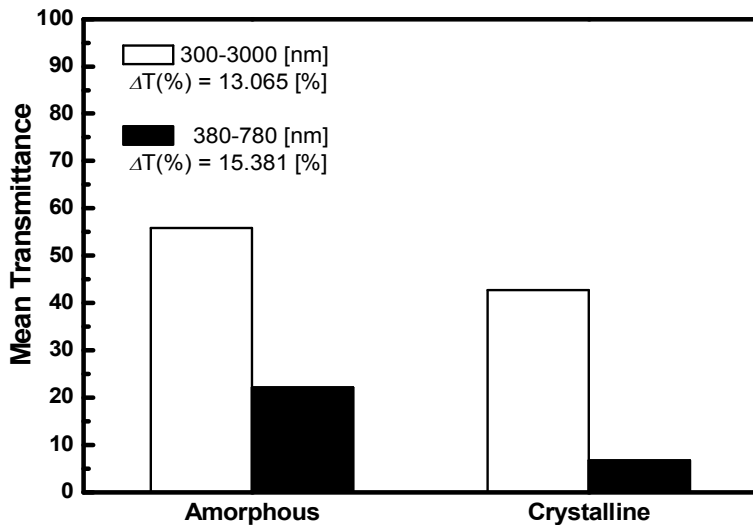


Fig. 42. Mean transmittance of each wavelength area in sample (a)

그림 43은 (b) 조건의 상변화 전후 투과율을 나타낸 그림이다. 상변화 전 비정질 박막의 투과율은 약 86 [%]까지 측정되었으나 적색편이 현상으로 인해 가시광 영역보다는 근적외선 영역에서 더 높은 투과율을 나타내었다.

그림 44에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장 범위에서 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서는 비정질 52.945 [%], 결정질 36.265 [%]로 16.681 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서는 비정질 11.129 [%], 결정질 2.665 [%]로 8.464 [%]의 차이를 나타내었다. (a) 조건과 비교하여 전체 영역에서의 차이는 증가하고 가시광 영역의 차이는 감소하였는데, 이는 Te의 조성비 증가로 적색편이 현상이 발생하여 투과율이 장파장 영역으로 이동하여 생긴 현상으로 판단된다.

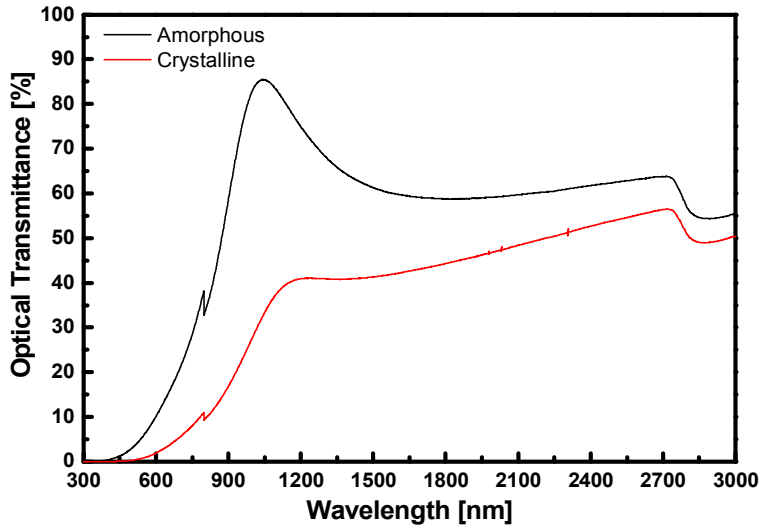


Fig. 43. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (b)

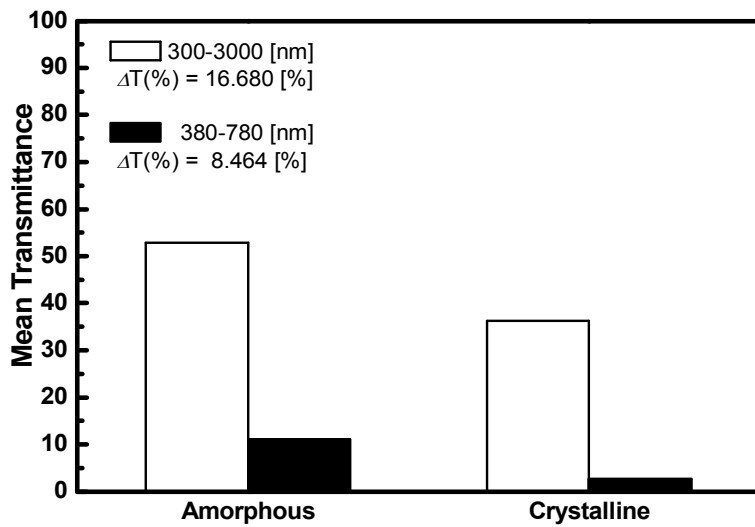


Fig. 44. Mean transmittance of each wavelength area in sample (b)

그림 45는 (c) 조건의 상변화 전후 투과율을 나타낸 그림이다. 상변화 전후 모든 조건에서 가시광 영역의 투과율은 높았으나 광학대비는 (b) 조건보다 감소하였다.

그림 46에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장 범위에서 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 52.327 [%], 결정질 37.298 [%]로 15.029 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 4.748 [%], 결정질 0.036 [%]로 4.444 [%]의 차이를 나타내었다. 반사율을 살펴보면 300~3000 [nm] 영역에서 11.951 [%] 감소하였으며, 380~780 [nm] 영역에서 19.249 [%] 만큼 감소하였다. 700~900 [nm] 파장에서 반사율의 감소가 있었으나 그 값이 크지 않아서 투과율의 큰 증가는 일어나지 않아 가시광 영역의 투과율 차이는 크지 않게 나타났다. 이는 투과율은 감소하였으나 흡수가 크게 증가하여 나타나는 현상으로 판단된다. 또한 1200~2000 [nm] 파장에서 반사율이 크게 감소하였으며 흡수도 크지 않아 이 영역에서의 투과율은 크게 증가한 것으로 나타났다.

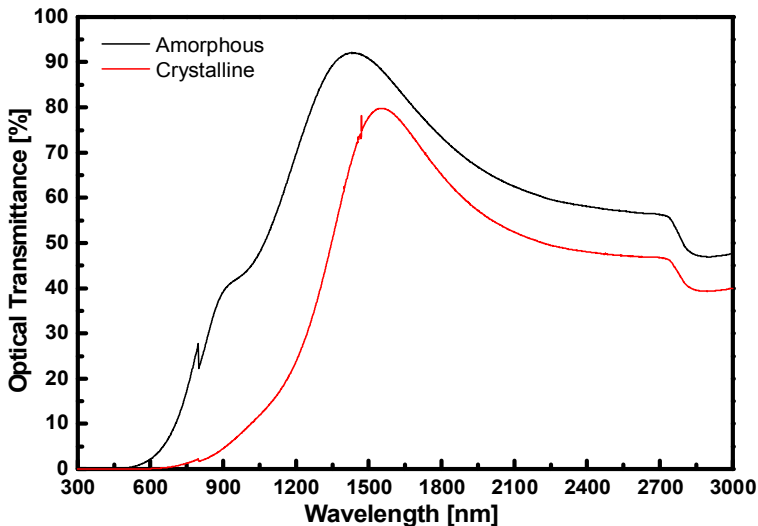


Fig. 45. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (c)

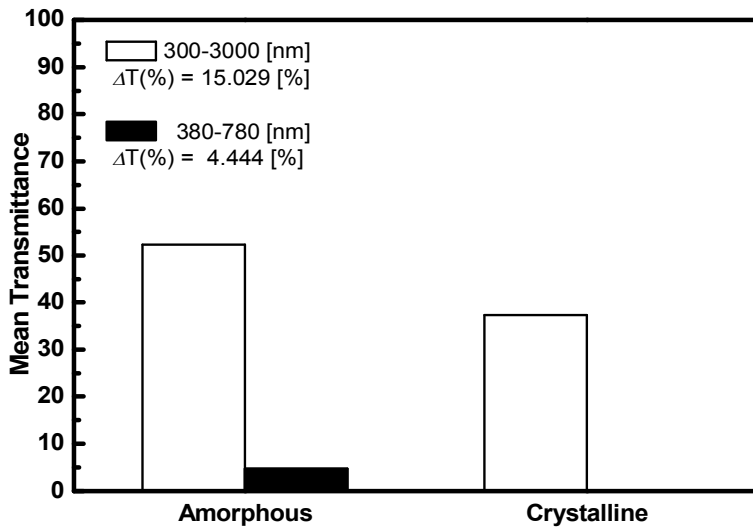


Fig. 46. Mean transmittance of each wavelength area in sample (c)

그림 47은 (d) 조건의 상변화 전후 투과율을 나타낸 그림이다. 상변화 전 비정질 박막은 근적외선 영역에서 (c) 조건보다 넓은 범위 파장에서 높은 투과율을 나타냈으며, 상변화 후 결정질 시료는 더 낮은 투과율을 나타내 근적외선 영역의 광학대비가 증가하였다.

그림 48에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장 범위에서 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 54.775 [%], 결정질 40.095 [%]로 14.680 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 4.467 [%], 결정질 0.126 [%]로 4.341 [%]의 차이를 나타내었다.

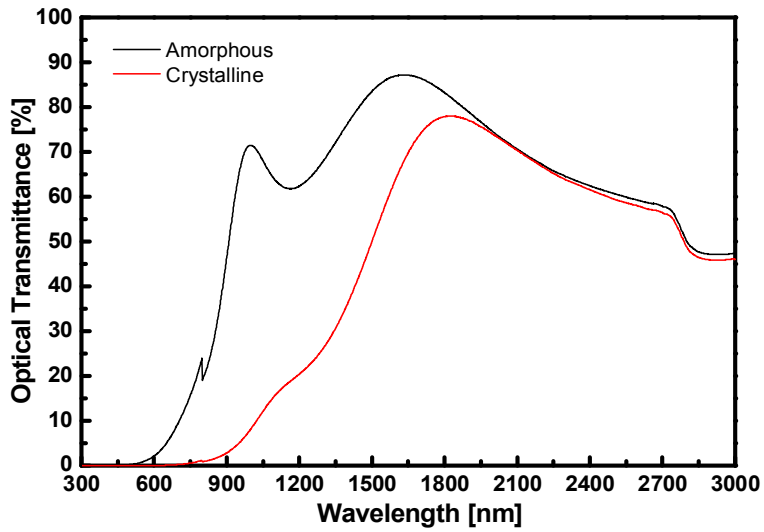


Fig. 47. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (d)

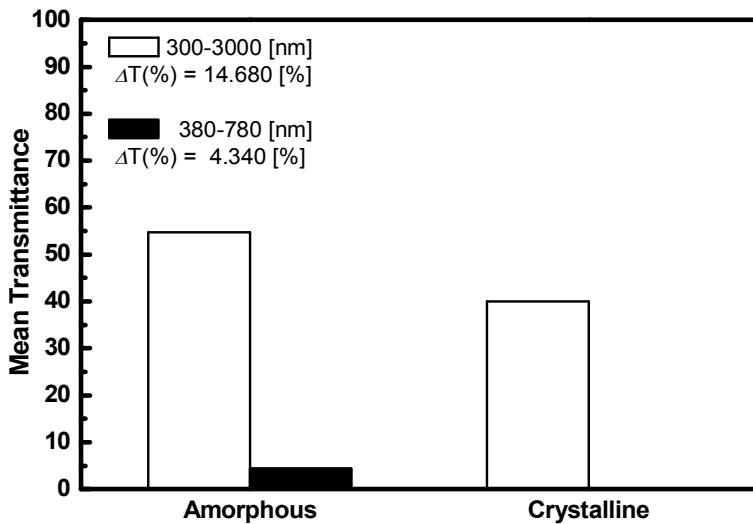


Fig. 48. Mean transmittance of each wavelength area in sample (d)

그림 49는 (e) 조건의 상변화 전후 투과율을 나타낸 그림이다. (d) 조건과 비교하여 크게 변화는 없었으나 적색편이로 인해 결정질로 상변화 후 가시광 영역의 투과율은 거의 0 [%]에 가까웠다.

그림 50에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장에서 상변화 전후 평균 투과율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 54.292 [%], 결정질 36.699 [%]로 14.592 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서의 투과율은 비정질 2.137 [%], 결정질 0.020 [%]로 2.117 [%]의 차이를 나타내었다. 반사율은 300~3000 [nm] 영역에서 7.935 [%] 감소하였으며, 380~780 [nm] 영역에서 15.951 [%] 감소하였다. 가시광 영역에서의 상변화 전후 반사율 감소는 약 16 [%]를 보였으나 투과율은 2 [%] 정도의 차이만 나타났는데 이는 박막의 흡수율이 크게 증가해 나타난 현상이다.

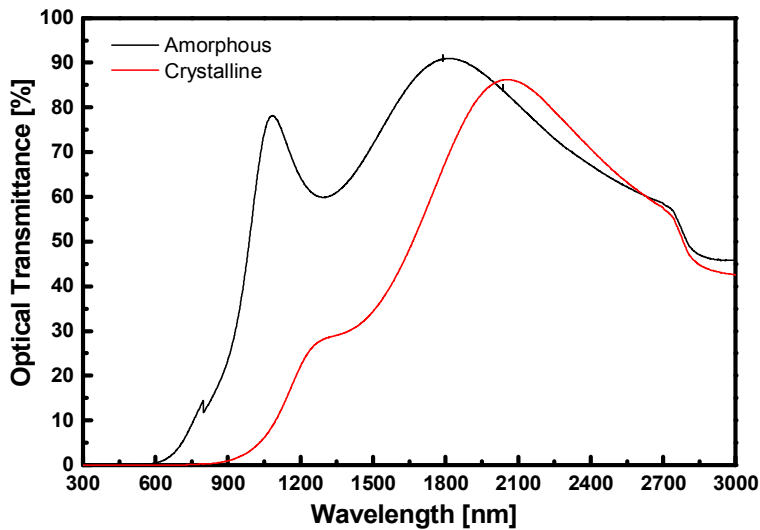


Fig. 49. Transmittance of thin films with varying Te, S contents in sample (e)

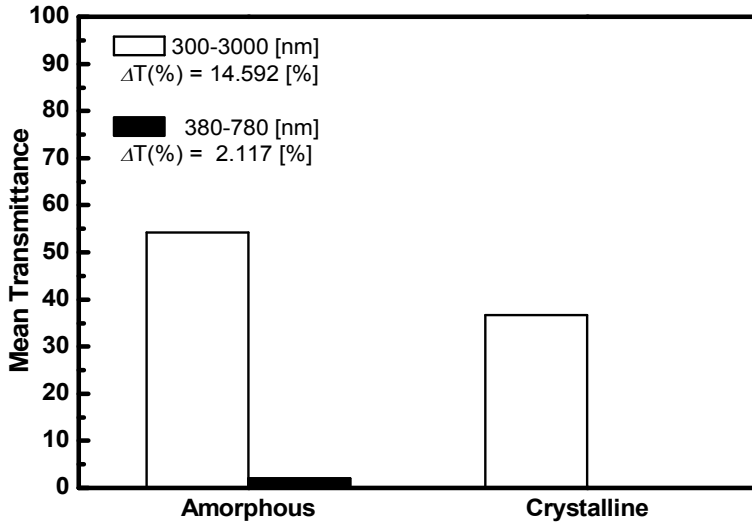


Fig. 50. Mean transmittance of each wavelength area in sample (e)

그림 51은 300~3000 [nm] 영역의 평균 투과율을 비교한 그림이다. 상변화 전 비정질 박막의 평균 투과율은 53~56 [%] 대에서 크게 변화하지 않았다. 또한 (a) 조건에서 평균 투과율이 가장 높게 나왔는데 이는 텔루륨의 함량이 적어 반사 및 흡수가 적게 일어나 나타난 현상이다.

그림 52는 가시광 영역인 380~780 [nm] 파장대의 평균 투과율을 조건별로 비교한 그림이다. 상변화 전 비정질 박막의 평균 투과율은 Te의 조성비가 증가할수록 약 22 [%]에서 약 2 [%] 대까지 감소하는 것으로 나타났다. 상변화 후 결정질 박막의 평균 투과율 또한 감소하는 경향으로 나타났으며, (c) 조건부터는 거의 0 [%]에 가까운 투과율을 나타내었다. Te의 조성비가 가장 작은 (a) 조건에서 가시광 영역의 광학대비가 가장 크게 나타났으며, 다른 조건들도 Te의 증가 경향에 따라 점차 광학대비가 감소하는 것으로 나타났다.

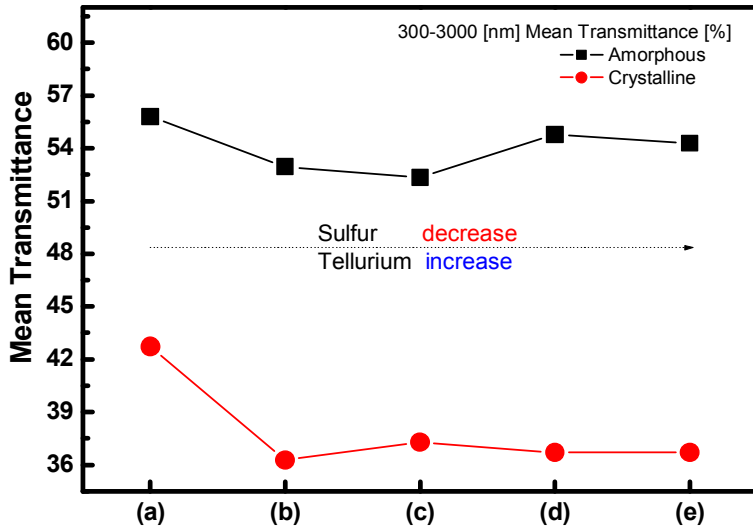


Fig. 51. Mean transmittance from 300–3000 [nm] of thin films with varying Te, S contents

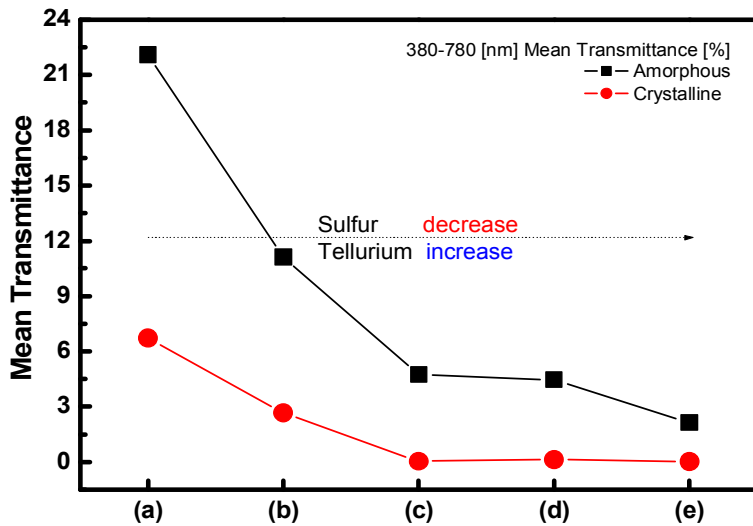


Fig. 52. Mean transmittance from 380–780 [nm] of thin films with varying Te, S contents

그림 53은 (a) 조건의 상변화 전후 반사율을 나타낸 그림이다. 300~600 [nm], 900~1500 [nm] 영역에서 비교적 높은 반사율을 나타냈다.

그림 54에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장에서 상변화 전후 평균 반사율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서 반사율은 비정질 29.424 [%], 결정질 41.095 [%]로 11.671 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서는 비정질 21.420 [%], 결정질 39.907 [%]로 18.487 [%]의 차이를 나타내었다. 전체적으로 결정질 박막에서 평균 반사율이 증가하는 형태로 나타났는데, 이는 삼원화합물의 결정화로 인해 반사율이 증가한 것으로 판단된다.

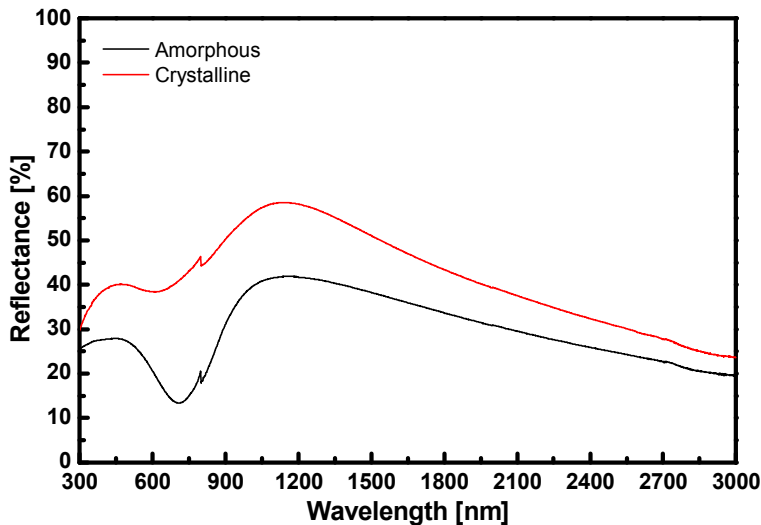


Fig. 53. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (a)

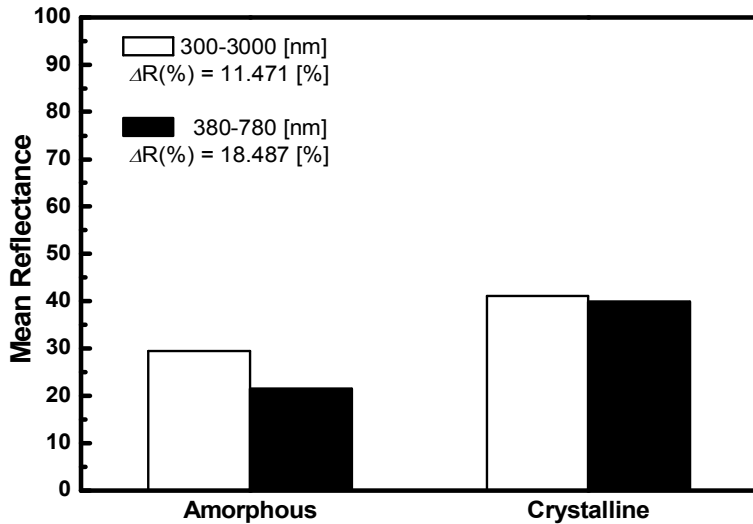


Fig. 54. Mean reflectance of each wavelength area in sample (a)

그림 55는 (b) 조건의 상변화 전후 반사율을 나타낸 그림이다. 전체적으로 비정질보다 결정질에서 반사율이 증가하였다. 비정질 800~1300 [nm] 영역에서 반사율이 매우 낮게 측정되었고 결정화되며 반사율이 증가하였다.

그림 56에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장에서 상변화 전후 평균 반사율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서 반사율은 비정질 31.271 [%], 결정질 45.733 [%]로 14.462 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서는 비정질 28.233 [%], 결정질 42.637 [%]로 14.404 [%]의 차이를 나타내었다. 앞선 (a) 조건과 비교하여 800~1300 [nm] 파장 대에서 반사율이 급격하게 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이는 Te의 조성비가 증가하면서 반사율이 낮은 파장이 적색편이하어 이동한 것으로 판단된다.

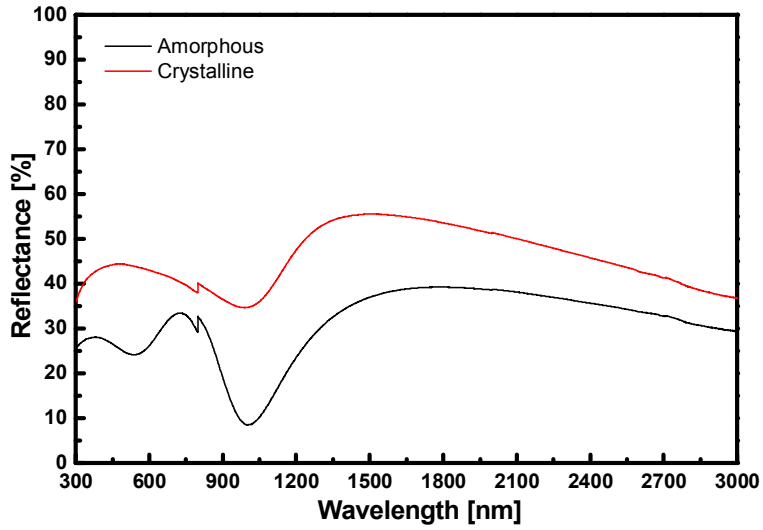


Fig. 55. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (b)

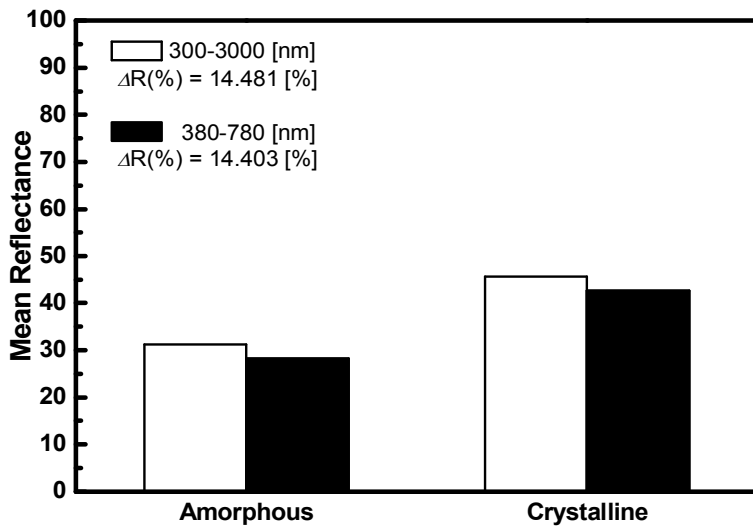


Fig. 56. Mean reflectance of each wavelength area in sample (b)

그림 57은 (c) 조건의 상변화 전후 반사율을 나타낸 그림이다. 1100~1800 [nm] 영역에서 반사율이 비교적 낮게 나타났다.

그림 58에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장에서 상변화 전후 평균 반사율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서 반사율은 비정질 29.389 [%], 결정질 41.340 [%]로 11.951 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서는 비정질 24.682 [%], 결정질 43.931 [%]로 19.249 [%]의 차이를 나타내었다. 비정질 박막의 평균 반사율은 전체 측정 영역이 가시광 영역보다 더 높았으나, 결정질 박막의 평균 반사율은 가시광 영역에서 평균 반사율이 더 높게 측정되었다.

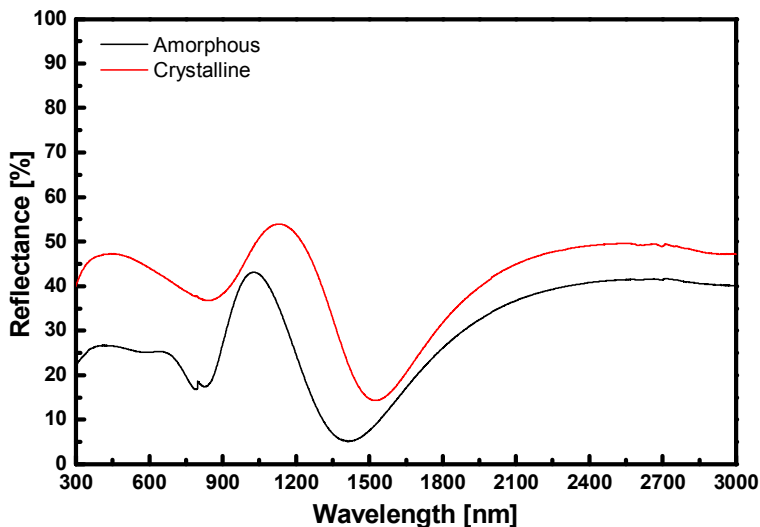


Fig. 57. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (c)

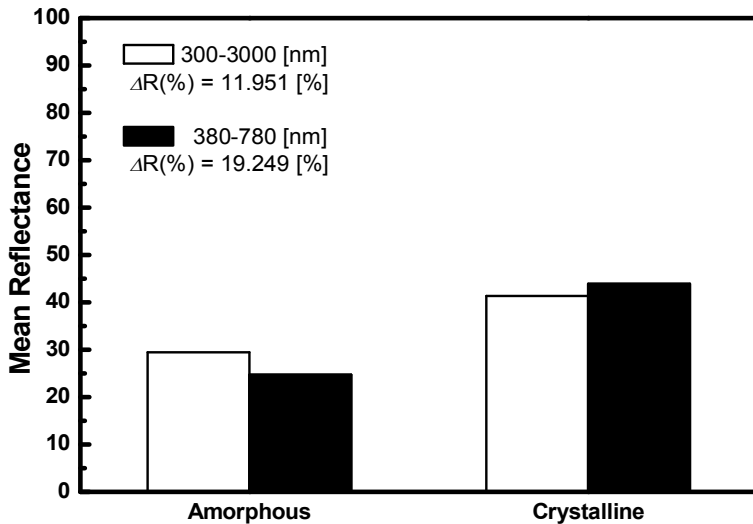


Fig. 58. Mean reflectance of each wavelength area in sample (c)

그림 59는 (d) 조건의 상변화 전후 반사율을 나타낸 그림이다. 상변화 전 비정질 박막의 800~1000 [nm] 영역에서 반사율이 매우 낮게 측정되었다. 또한 1100~1500 [nm] 영역에서 반사율이 비교적 높게 나타났으며 1900 [nm] 이후 파장에서는 큰 차이없이 비슷한 반사율을 나타내었다.

그림 60에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장 범위에서 상변화 전후 평균 반사율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서 반사율은 비정질 26.243 [%], 결정질 35.786 [%]로 9.543 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서는 비정질 26.206 [%], 결정질 36.062 [%]로 9.856 [%]의 차이를 나타내었다. 전체 영역과 가시광 영역의 반사율 차이는 크게 없었으며, 상변화 전 비정질 박막의 500~800 [nm] 영역에서 반사율의 급격한 감소가 있었으나 흡수로 인해 투과율에는 큰 영향을 미치지 못한 것으로 보인다.

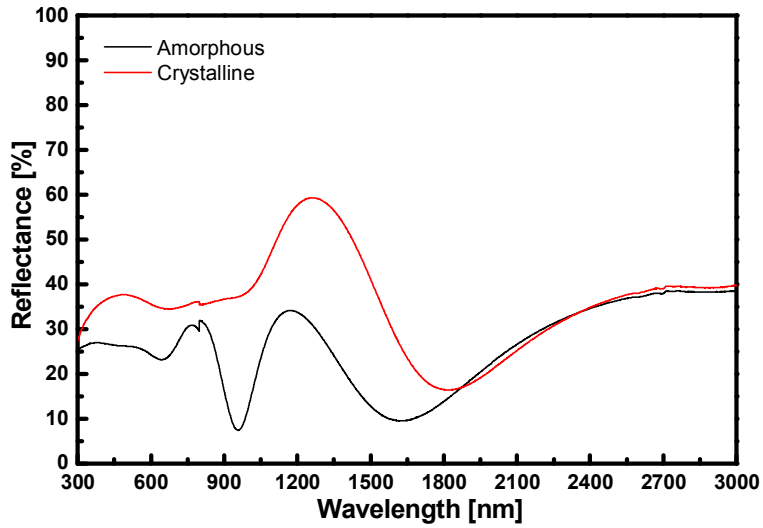


Fig. 59. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (d)

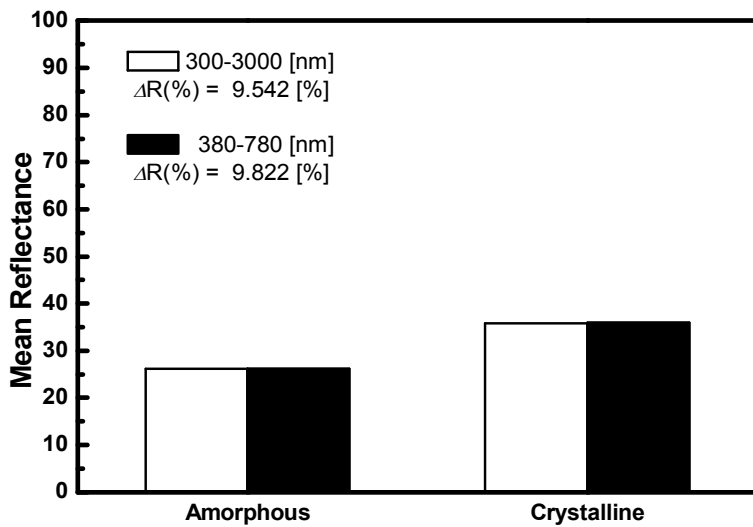


Fig. 60. Mean reflectance of each wavelength area in sample (d)

그림 61은 (e) 조건의 상변화 전후 반사율을 나타낸 그림이다. (d) 조건과 비슷한 형태로 비정질 박막의 900~1200[nm] 영역에서 반사율이 매우 낮게 측정되었다. 또한 1200~1800 [nm] 영역에서 반사율이 비교적 높게 나타났다.

그림 62에서는 300~3000 [nm], 380~780 [nm] 파장 범위에서 상변화 전후 평균 반사율과 그 변화량을 나타내었다. 파장대 별로 평균값을 계산하여 분석한 결과, 300~3000 [nm] 영역에서 반사율은 비정질 26.355 [%], 결정질 34.290 [%]로 7.935 [%]의 차이를 보였고, 가시광 영역인 380~780 [nm] 영역에서는 비정질 23.261 [%], 결정질 39.211 [%]로 15.950 [%]의 차이를 나타내었다. (c) 조건과 비슷하게 비정질 박막의 평균 반사율은 전체 측정 영역이 가시광 영역보다 더 높았으나, 결정질 박막의 평균 반사율은 가시광 영역에서의 평균 반사율이 더욱 높게 측정되었다.

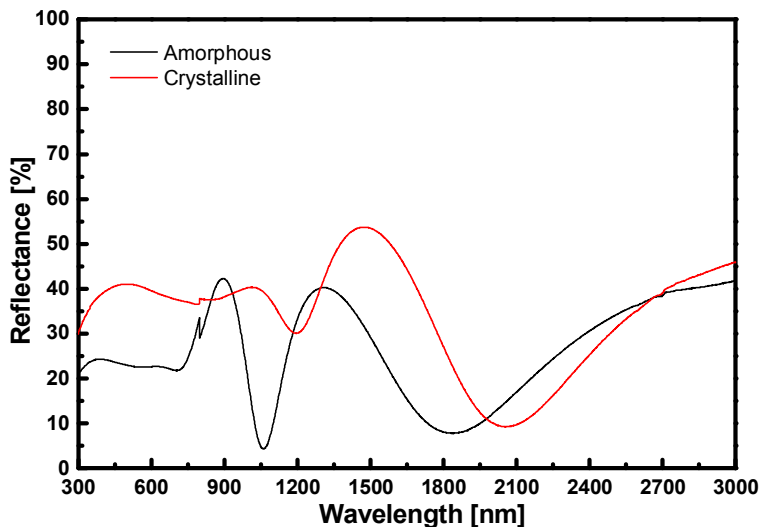


Fig. 61. Reflectance of thin films with varying Te, S contents in sample (e)

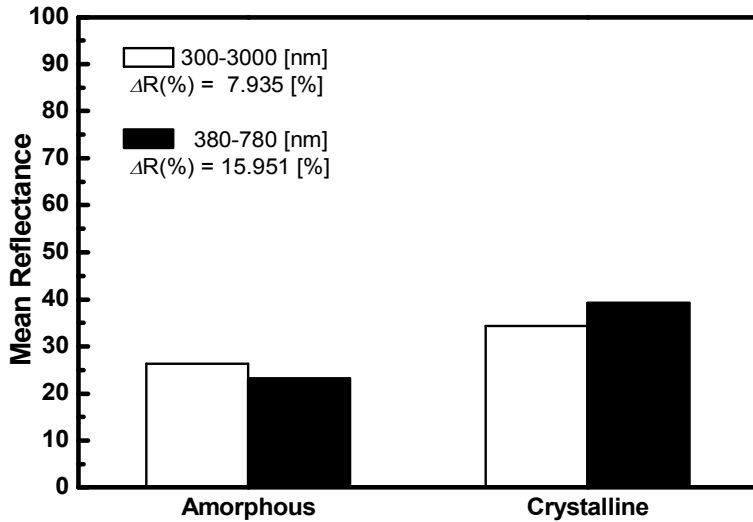


Fig. 62. Mean reflectance of each wavelength area in sample (e)

그림 63은 300~3000 [nm] 영역의 평균 반사율을 비교한 그림이다. 전체 측정 영역에서 (b) 조건을 제외한 나머지 조건은 반사율이 감소하는 방향으로 나타났으나 투과율 또한 감소하는 형태로 나타났는데, 이는 흡수율의 증가로 인한 현상으로 판단된다. 반사율 대비가 가장 큰 조건은 (b)로 약 14.4 [%]의 차이를 나타냈다.

그림 64는 380~780 [nm] 가시광 영역의 평균 반사율을 비교한 그림이다. (c) 조건에서 결정질 박막의 평균 반사율이 가장 높은 것으로 나타났으며, 반사율 대비 또한 가장 큰 값인 약 19 [%]로 나타났다. 비정질 박막의 가시광 영역의 반사율이 가장 낮게 측정된 시료는 (a) 조건이었으며, Te이 증가할수록 반사율이 매우 높아져서 전기변색소자로는 사용이 어려울 것으로 판단된다.

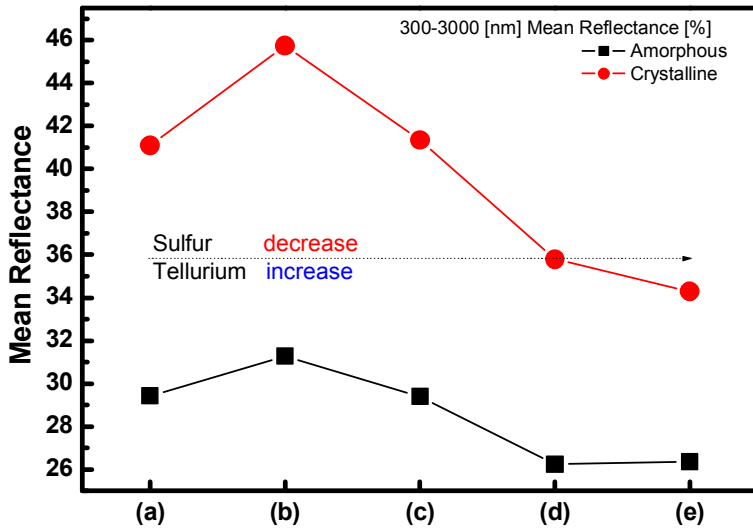


Fig. 63. Mean reflectance from 300–3000 [nm] of thin films with varying Te, S contents

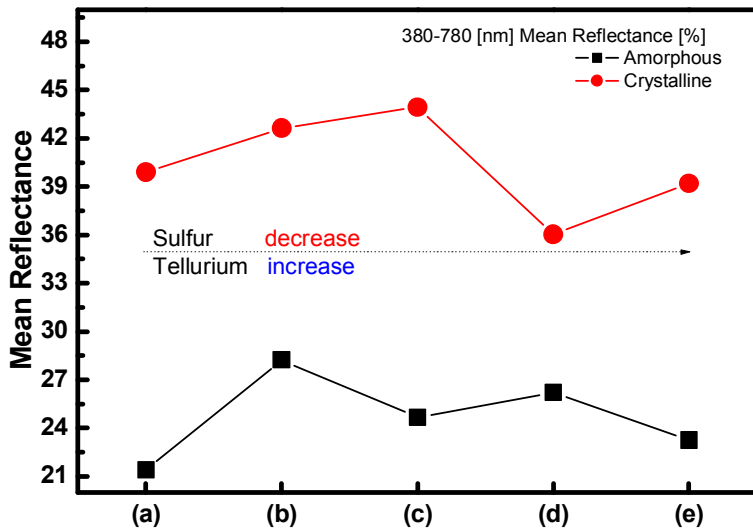


Fig. 64. Mean reflectance from 380–780 [nm] of thin films with varying Te, S contents

그림 65는 Tauc plot의 에너지 축으로 접선을 외삽하여 각 조건에 따른 비정질 박막의 광학밴드갭을 나타낸 것이다. 광학밴드갭은 그림 66에서와 같이 각각 2.613, 2.342, 1.995, 1.990, 1.825 [eV]를 나타내었으며, (a) 조건에서 (e) 조건으로 갈수록 광학밴드갭이 감소하는 경향으로 나타났다. 이는 Te의 조성비가 증가할수록 가시광 영역에서의 평균투과율이 감소하는 것으로 나타난다. 그림 67은 그림 65와 동일한 방식으로 선을 외삽하여 결정질 박막의 광학밴드갭을 나타낸 것이며, 그림 68에서와 같이 각각 2.131, 2.048, 1.729, 1.636, 1.516 [eV]를 나타내었다.

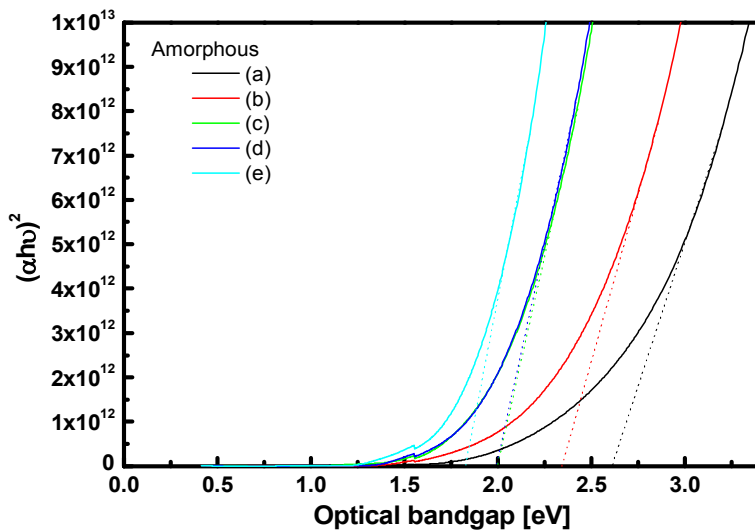


Fig. 65. Tauc plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus the photon energy $(h\nu)$ of thin films with varying Te, S contents in amorphous structures

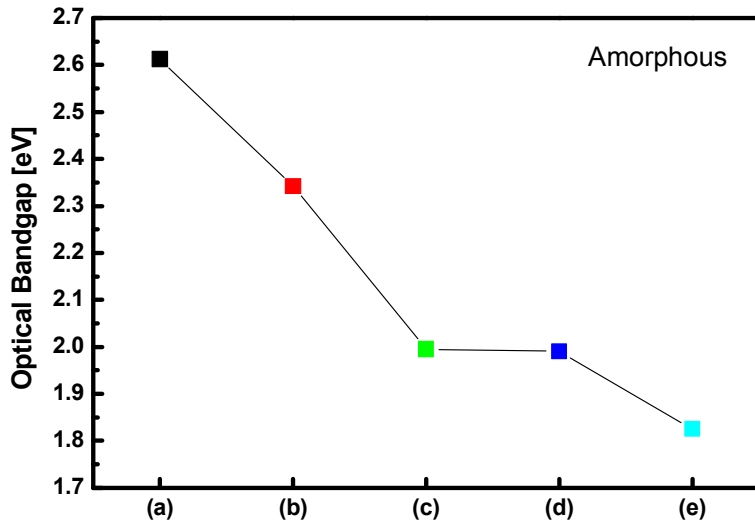


Fig. 66. Optical band gap of thin films with varying Te, S contents in amorphous structures

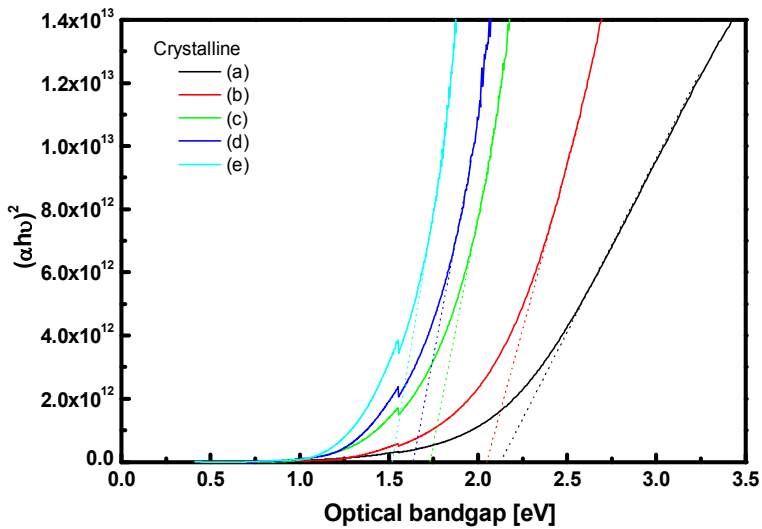


Fig. 67. Tauc plot of $(\alpha hv)^2$ versus the photon energy (hv) of thin films with varying Te, S contents in crystalline structures

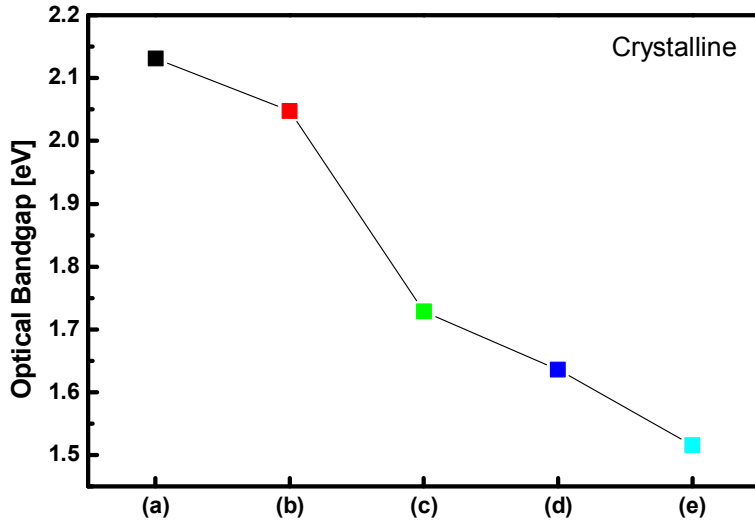


Fig. 68. Optical band gap of thin films with varying Te, S contents in crystalline structures

각 조건의 I-V 특성을 측정하기 위해 20×20 [mm^2]의 ITO(indium tin oxide) 기판 위에 박막을 증착하고 상부에 실버페이스트 사용해 시료를 제작하였다. 측정은 Keithley사의 Parameter Analyzer(4200A-SCS)를 사용하였다. 전기변색 소자의 I-V 특성 평가는 비정질-결정질 사이의 I-V 특성과 동작저항(dynamic resistance) 특성을 확인하기 위해 0~200 [μA]까지 전류를 120 [nA] 씩 증가시키면서 그에 따른 *in-situ* 소자 전압을 측정하였다. 초기 상태의 비정질 시료에 전류를 점차 증가시키면, 문턱전압(threshold voltage, V_{th}) 이후에 상변화 구동력에 해당하는 줄열(joule heat) 효과가 유도되는 과정에서 부정저항(negative resistance) 특성이 나타나며 전압이 급격하게 떨어진다. 이후 다시 저저항 상태에 해당하는 기울기로 전압이 증가하는 형태로 나타난다. 이러한 현상은 상변화 물질의 전기적 스위칭 현상이며, 높은 저항특

성을 가진 비정질 상태에서 낮은 저항 특성을 가진 결정질 상태로 상전이하는 현상을 나타낸다. 또한 이를 Set(비정질→결정질) 동작이라고도 하며, 한번 결정화된 샘플은 동일한 조건으로 재측정해도 부성저항 특성이 나타나지 않고 선형적인 I-V 특성만을 나타낸다. 따라서 초기상태가 다른 두 I-V 곡선이 서로 일치하게 되면 결정화가 된 것으로 볼 수 있다. 이때 선형적인 I-V 특성으로 얻을 수 있는 저항을 동작저항이라고 하고, 이 저항의 증가는 Reset(결정질→비정질) 동작의 소비전력을 줄이기 위한 효과적인 줄열 전달이 가능하게 한다. 전기변색을 위한 상변화에서 I-V 특성에 주목할 것은 문턱전압인데, 소자의 Set 동작을 위해 문턱전압보다 큰 전압을 인가해줘야 하므로 낮은 문턱전압은 상변화물질 설계에서 저전력을 위한 중요한 요소이다. 또한 두 번째 전류 인가 시 두 곡선이 일치하기 시작하는 지점의 전류 및 전압이 낮을수록 가역적(reversible) 상변화 물질에서 Reset 동작의 저전력화가 가능한 것으로 보고되고 있다.

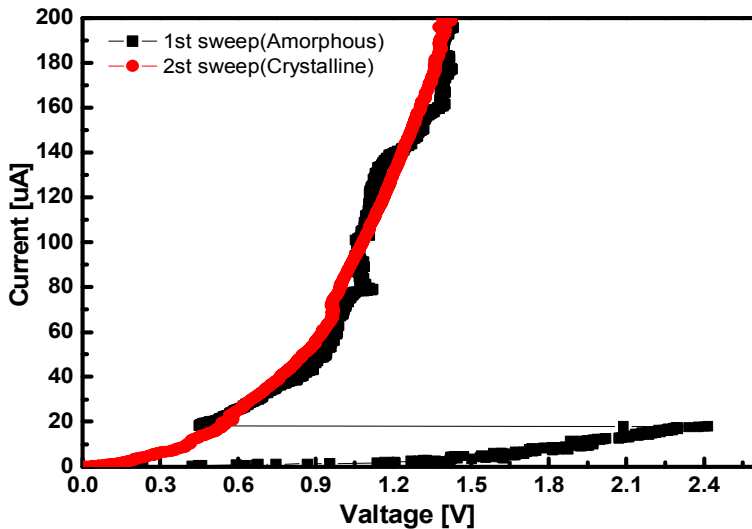


Fig. 69. Current sweep I-V curve of sample (a)

그림 69는 (a) 조건의 박막 시료에서 전류 인가에 따른 상변화를 나타낸 것으로 동작저항 특성을 관찰 할 수 있다. 첫 번째 전류 인가 시 시료의 Set 전 저항은 약 1.3×10^5 [Ω]으로 높았으며, Set 동작이 일어난 후와 두 번째 전류 인가 시에 저항은 약 2.5×10^4 [Ω]으로 낮은 저항을 나타냈다. 문턱전압은 2.41 [V]로 나타났다. 두 곡선이 서로 만나는 지점은 0.45 [V] 정도로 나타났으며, 이를 통해 Reset 동작 전력이 비교적 낮을 것으로 사료된다.

그림 70은 (b) 조건의 전류 인가에 따른 상변화를 나타낸 것으로 첫 번째 전류인가 시 시료의 Set 전 저항은 약 1.3×10^5 [Ω]으로 높았으며, Set 동작이 일어난 후와 두 번째 전류 인가 시에 저항은 약 5.8×10^4 [Ω]으로 낮은 저항을 나타냈다. 문턱전압은 3.01 [V]로 (a) 보다 높게 나타났다. 두 곡선이 서로 만나는 지점은 약 1.32 [V]로 Reset 동작 전력이 (a)와 비교해 높을 것으로 판단된다.

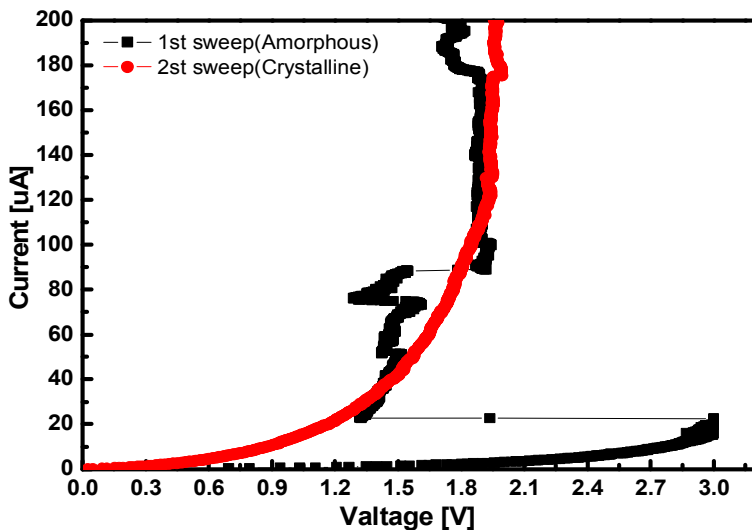


Fig. 70. Current sweep I-V curve of sample (b)

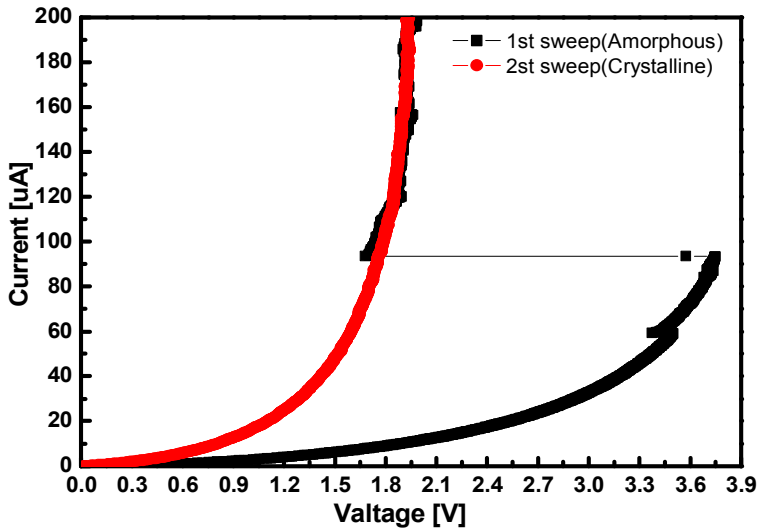


Fig. 71. Current sweep I-V curve of sample (c)

그림 71은 (c) 조건의 박막 시료에서 전류 인가에 따른 상변화를 나타낸 것으로 첫 번째 전류 인가 시 시료의 Set 전 저항은 4.1×10^4 [Ω]으로 높았으며, Set 동작이 일어난 후와 두 번째 전류 인가 시에 저항은 1.2×10^4 [Ω]으로 낮은 저항을 나타냈다. 문턱전압은 3.74 [V]로 (a), (b) 조건보다도 높게 나타났다. 두 곡선이 서로 만나는 지점은 1.7 [V] 정도로 Reset 동작 전력이 이전 조건과 비교해 높을 것으로 판단된다.

그림 72는 (d) 조건의 박막 시료에서 전류 인가에 따른 상변화를 나타낸 것으로 첫 번째 전류 인가 시 시료의 Set 전 평균 저항값은 4.9×10^4 [Ω]으로 매우 높았으나, Set 동작이 일어난 후와 두 번째 전류 인가 시에 평균 저항값은 1.3×10^4 [Ω]으로 낮은 저항을 나타냈다. 문턱전압은 4.25 [V]로 이전 조건 보다 증가하는 추세로 나타났다. 두 곡선이 서로 만나는 지점은 1.94 [V] 정도로 Reset 동작 전력 또한 높아졌을 것으로 판단된다.

그림 73은 (e) 조건의 박막 시료에서 전류 인가에 따른 상변화를 나타낸 것으로 첫 번째 전류 인가 시 샘플의 Set 전 저항은 1.9×10^5 [Ω], 두 번째 전류 인가 시 저항은 1.1×10^4 [Ω]의 저항을 나타냈다. 문턱전압은 6.76 [V]로 나타

낮으며, 두 곡선이 서로 만나는 지점은 1.8 [V] 정도로 Reset 동작 전력이
 (d) 조건보다는 낮을 것으로 판단된다.

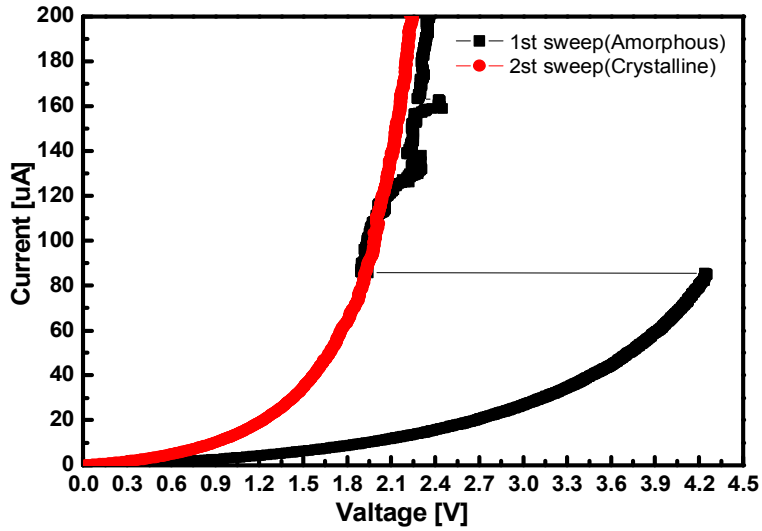


Fig. 72. Current sweep I-V curve of sample (d)

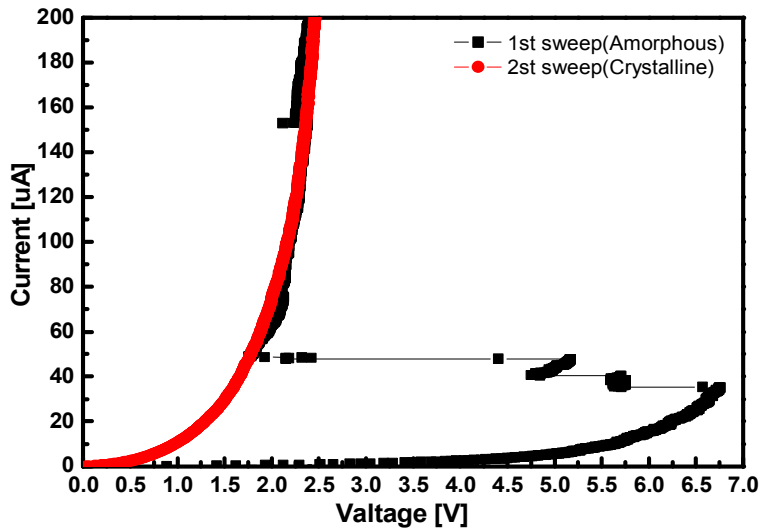


Fig. 73. Current sweep I-V curve of sample (e)

C. 스위칭 및 광학대비 최적화

앞의 실험에서 투과율 및 광학대비를 개선하기 위한 실험과 스위칭 특성을 개선하기 위한 실험을 진행하였다. 하지만 광학대비 개선을 위한 실험에서는 결정화(상변화)가 매우 힘들어 스위칭 특성이 좋지 않았으며, 스위칭 특성을 위한 실험에서는 가시광 영역의 투과율이 매우 낮게 측정되어 전기변색소자로의 적용이 힘들 것으로 판단되었다. 따라서 이 두 실험에서 전기변색소자 적용을 위한 최적 특성을 얻기 위한 조건을 설정하여 실험을 진행하였다. S, Se, Te 칼코겐 원소들을 삼원도표의 중앙 부분에 위치할 수 있도록 공정조건을 서레하였고, 각 조건들로 제작된 박막의 구조적, 광학적 특성을 살펴보고, 제안된 구조로 제작된 소자의 I-V 특성을 활용해 스위칭 특성을 살펴보았다.

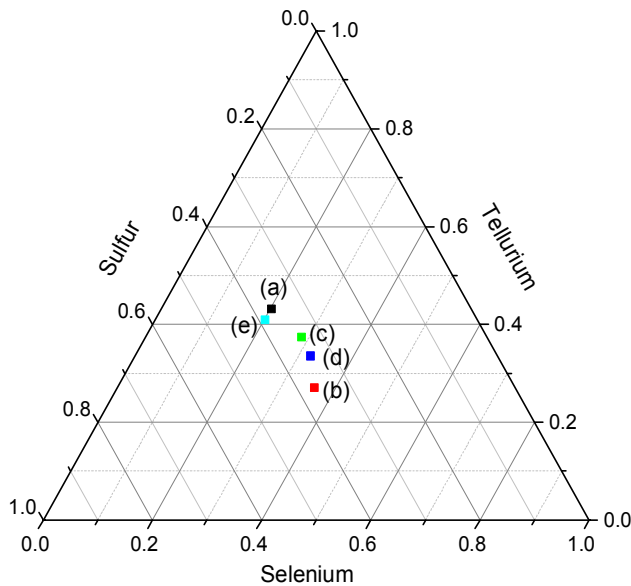


Fig. 74. Atomic ratio for each sample in ExperimentIII

그림 74는 EDS 측정 결과를 나타낸 것으로 분석 결과를 삼원도표로 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 전체 성분 중 Se은 20-36 [%]까지 다양하게 변화하였으며 Te은 27-43 [%], S은 33-38 [%]로 변화하였다. 이러한 조성 변화는 $S_{90}Se_{10}$ 타겟과 $Se_{50}Te_{50}$ 타겟을 증착 시간을 다르게 하여 증착두께를 조정하여 제작하였다. 각 시료들은 원자백분율로 계산하여 나타내었을 때 (a) $Se_{20.21}Te_{43.2}S_{36.59}$, (b) $Se_{36.08}Te_{27.09}S_{36.83}$, (c) $Se_{28.65}Te_{37.39}S_{33.96}$, (d) $Se_{32.17}Te_{33.53}S_{34.29}$, (e) $Se_{20.19}Te_{40.95}S_{38.86}$ 로 나타났다. 비교적 S의 함량이 크게 변하지 않았고, Se과 Te의 변화량이 컸기 때문에 이 두 물질의 영향으로 분석을 진행하였다.

그림 75는 각 조건별 XRD 측정 결과를 나타낸 것으로 (a) 조건에서 (e) 조건으로 갈수록 비교적 강도가 높아지는 것으로 나타났다. (a), (c) 조건의 경우 결정화가 잘 진행되지 않았으며, (b), (d), (e) 조건의 경우 (100), (101)의 주요 피크가 비교적 뚜렷하게 나타났다.

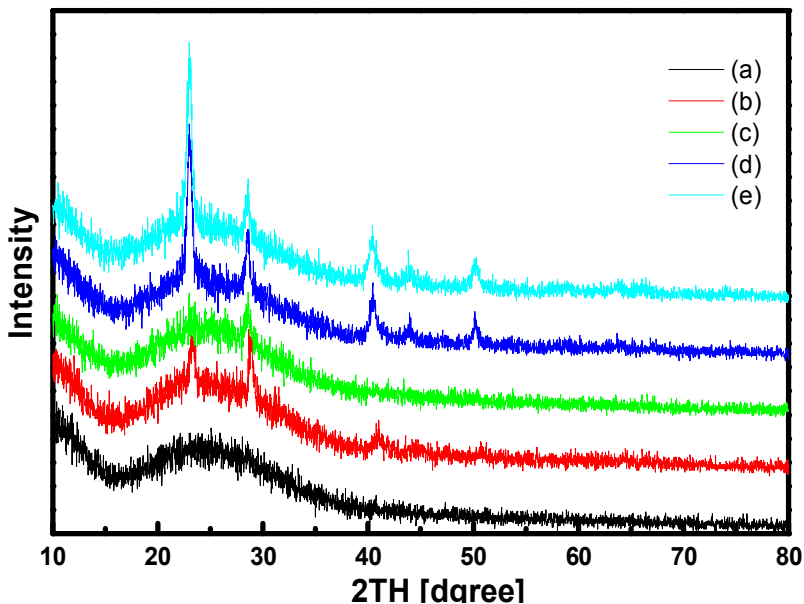


Fig. 75. Crystallinity of thin films with varying S, Se, Te contents

그림 76은 각 조건에 따른 결정질 박막의 결정립크기를 나타낸 것이며, 각각 3.520, 1.403, 7.823, 9.917 [nm]의 값을 나타내었다. 그러나 (a) 조건에서는 주요 피크의 확인이 불가능하여 (b)-(e) 조건에 대해서만 분석되었다. XRD 그래프의 결과에서 볼 수 있듯이 결정화가 더 잘 진행될수록 결정립크기도 더 크게 나타났으며, (c) 조건에서는 비교적 결정화가 잘 이루어지지 않아 1.403 [nm] 정도로 작은 값이 나타났다. 그림 77은 격자상수 a 와 c 의 계산 값을 나타낸 것으로 (c) 조건에서 격자상수 a 의 값은 비교적 작고 c 값이 큰 것으로 나왔다. 그림 78에 나타낸 단위 셀 부피는 비교적 선형적인 증가를 나타냈는데 이는 (c)에서 격자상수 c 의 값이 다른 조건들에 비해 높아 전체적인 셀부피는 크게 다르지 않기 때문인 것으로 판단된다.

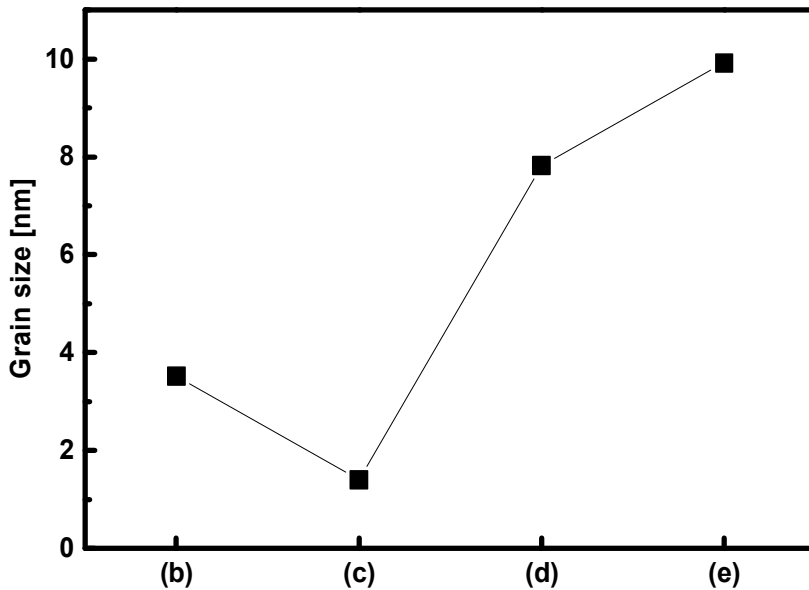


Fig. 76. Grain size of thin films with varying S, Se, Te contents

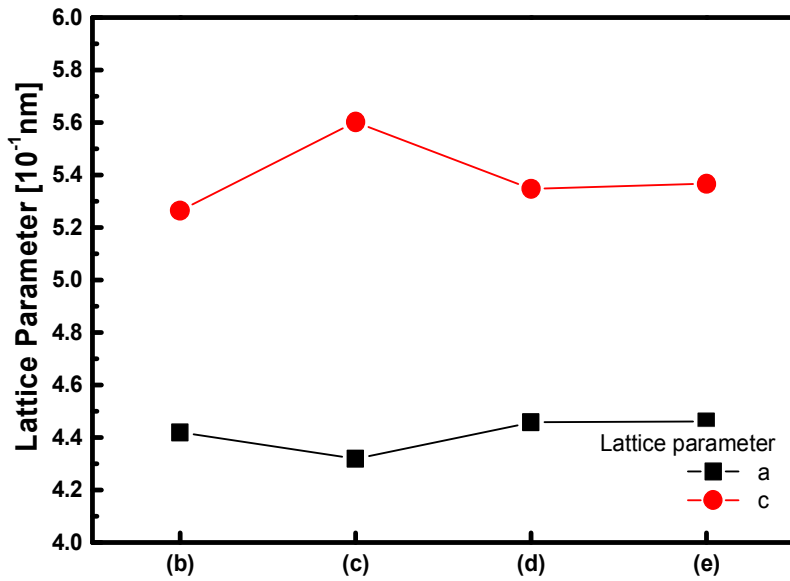


Fig. 77. Lattice parameter of thin films with varying S, Se, Te contents

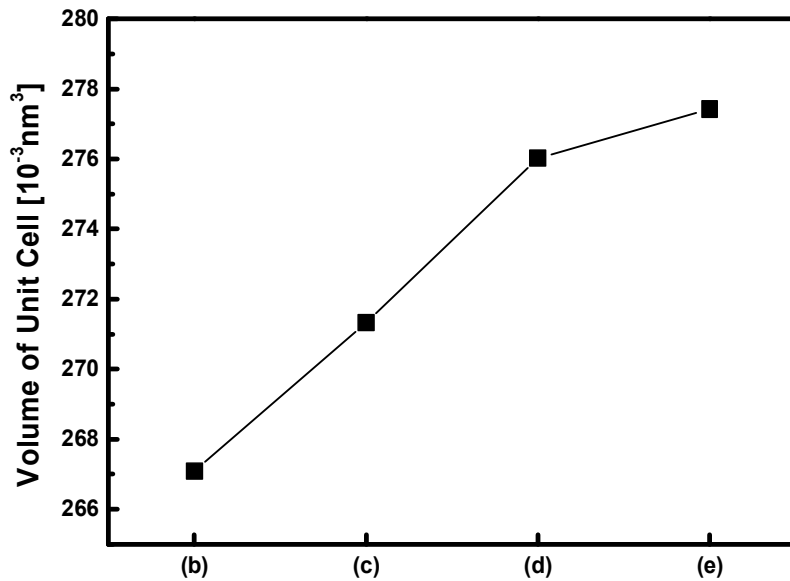


Fig. 78. Volume of unit cell of thin films with varying S, Se, Te contents

그림 79는 비정질 박막의 투과율을 나타낸 것으로 가시광 영역에서 (a) 조건에서 (e) 조건으로 갈수록 소폭의 적색편이 현상이 발생하였다. 이전 실험 결과와 비교하였을 때 가시광영역의 투과율은 증가한 것으로 나타났다. 1000 [nm] 이후 파장에서는 (c) 조건이 (b) 조건보다 투과율이 증가하는 것으로 나타났다.

그림 80은 결정질 박막의 투과율을 나타낸 것으로 (a)~(c) 조건에 비해 (d), (e) 조건에서 크게 투과율의 감소가 나타난 것을 알 수 있다. 또한 300 [nm] 이후 파장에서 (a)~(c) 세 조건의 경우 투과율이 높게 나왔는데 이는 (100) 피크 강도가 없거나 매우 낮은 시료에서 발생하였다. 반대로 (d), (e) 조건의 경우에는 (100) 피크 강도가 매우 높게 나온 결과일 때에 300~500 [nm] 파장에서 매우 낮은 투과율을 관찰 할 수 있었다. 따라서 결정질 상태에서 가시광 영역의 투과율을 낮추기 위해서는 (100) 피크를 발생하는 결정 성장과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

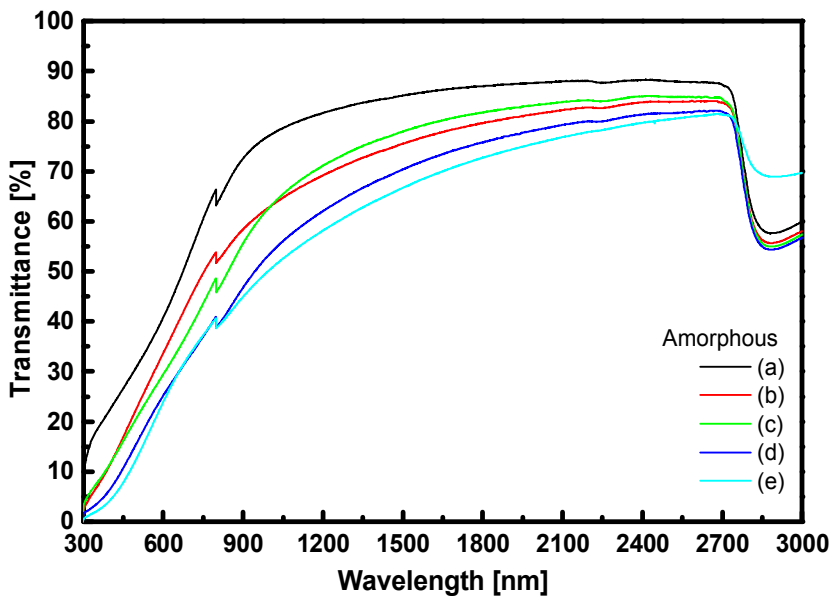


Fig. 79. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in amorphous structures

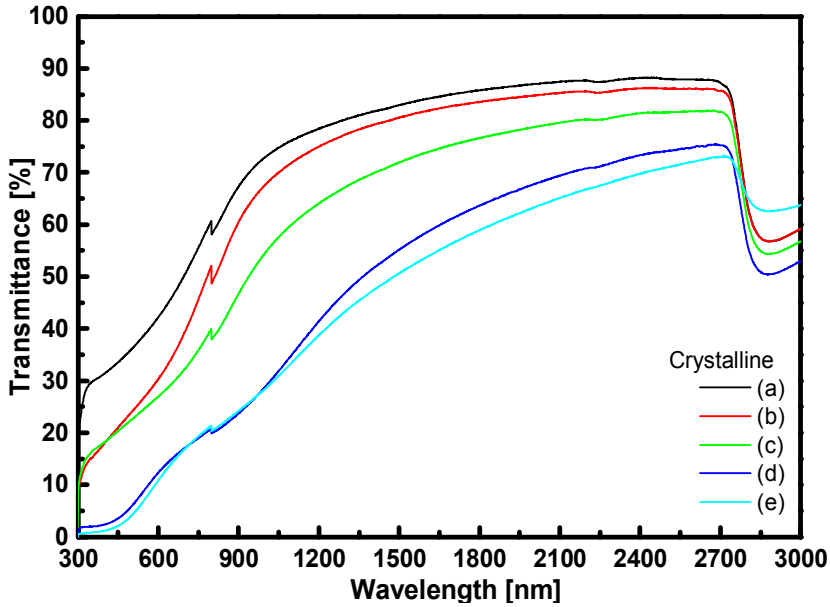


Fig. 80. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in crystalline structures

그림 81은 (a) 조건의 비정질-결정질 상태의 투과율을 나타낸 것이다. 상변화 전후에 큰 차이는 발생하지 않았으나 결정질의 300~500 [nm] 파장에서 투과율이 크게 증가하였고, 이는 (100) 피크에 의한 영향으로 보인다.

그림 82는 전체 영역과 가시광 영역의 평균투과율을 비교한 것으로 전체 영역에서의 평균투과율은 약 75 [%]에서 0.786 [%] 정도만 변화하였으며, 가시광 영역에서는 약 42 [%]에서 1.969 [%] 변화하는 형태를 나타냈다. 상변화 후 결정질 상태에서 투과율이 더 감소할 것으로 예상하였으나, (a) 조건의 경우 동일 결정화 조건에서 결정성장이 잘 이루어지지 않았으며, 특히 결정질 박막의 300~500 [nm] 파장에서의 투과율이 크게 증가하여 오히려 결정질 박막의 투과율이 더 높은 값을 나타내게 되었다.

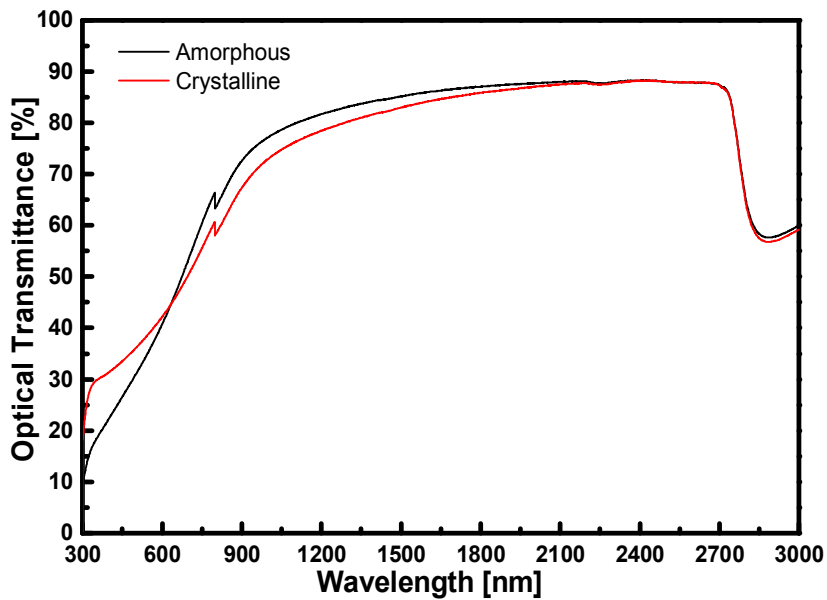


Fig. 81. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (a)

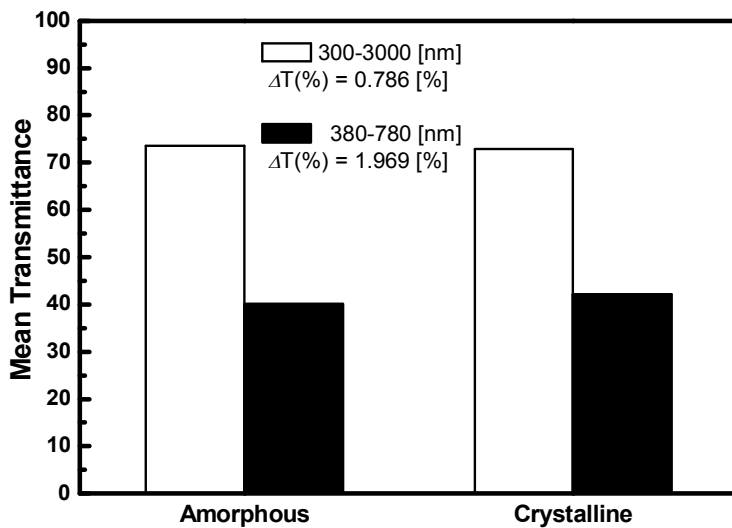


Fig. 82. Mean transmittance of each wavelength area in sample (a)

그림 83은 (b) 조건의 상변화 전후(비정질-결정질) 박막의 투과율을 나타낸 것으로 앞선 (a) 조건과 비교했을 때 전체적인 투과율은 감소하였고 광학대비 또한 크게 증가하지 않았다. 또한 결정질 박막의 300 [nm] 파장 이후 최대 15 [%]까지 투과율이 증가하면서 가시광 영역에서의 광학대비 또한 좋지 않을 것으로 예상된다. 약 500 [nm], 800 [nm] 부근에서 상변화 전후의 투과율이 반전에서 재반전 되는 현상이 나타났는데 이는 결정화 된 박막에서의 반사율이 영향을 미친 것으로 보인다.

그림 84는 (b) 조건의 전체 영역과 가시광 영역의 평균 투과율은 비교한 그림으로, 전체 영역에서는 약 65 [%]에서 68 [%]정도까지 약 2.799 [%]의 광학대비를 나타냈다. 또한 가시광 영역에서는 약 30 [%] 대에서 0.893 [%] 만큼 매우 낮은 광학대비를 나타내었다. 이러한 현상이 일어난 이유는 앞선 (a) 조건에서와 같이 결정성장이 잘 이루어지지 않은 것도 있으나 반사율로 인해 투과율의 역전 및 재역전 등이 가시광 영역에서 이루어져 광학대비가 크지 않게 나온 것으로 보인다.

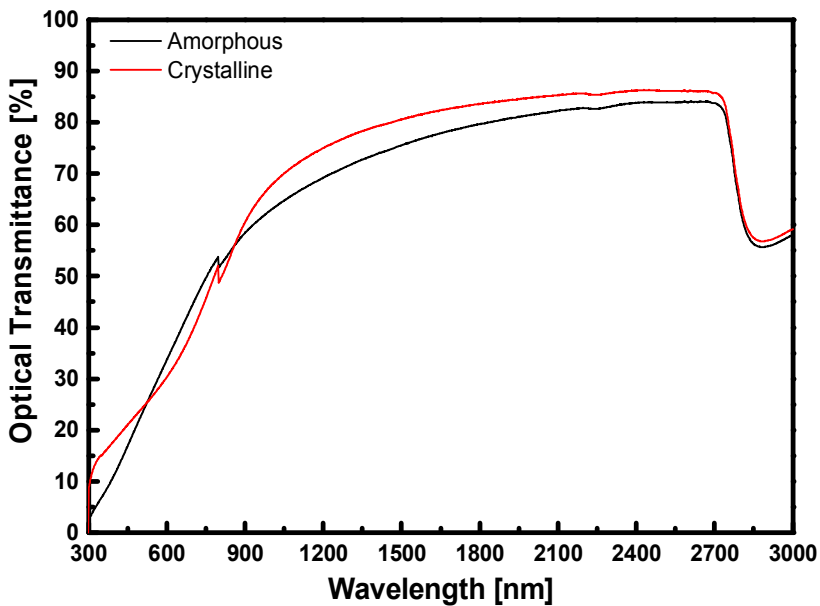


Fig. 83. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (b)

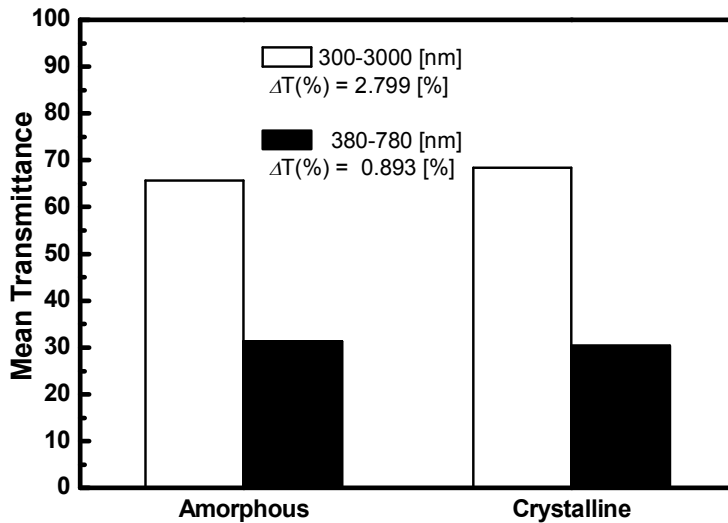


Fig. 84. Mean transmittance of each wavelength area in sample (b)

그림 85는 (c) 조건의 상변화 전후(비정질-결정질) 투과율을 비교한 그림으로 앞선 조건들과 비교해 600 [nm] 파장 이후 광학대비는 소폭 증가한 것으로 나타났다. 그러나 (b) 조건과 같이 상변화 후 결정질 박막의 300 [nm] 파장 이후 투과율이 15 [%] 이상으로 급증하면서 가시광 영역에서의 광학대비가 좋지 않은 것으로 나타났다.

그림 86은 (c) 조건의 전체 영역과 가시광 영역의 평균투과율을 비교한 그림이며, 앞선 조건들과 비교해 전체 영역의 평균투과율 대비가 3.974 [%]를 나타내었다. 가시광 영역에서 평균투과율도 약 27 [%]대에서 1.233 [%]만큼의 차이를 나타냈다. (a)~(c) 조건의 경우 가시광 영역에서 광학대비가 크지 않은 것은 상변화 후 결정화가 잘 이루어지지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

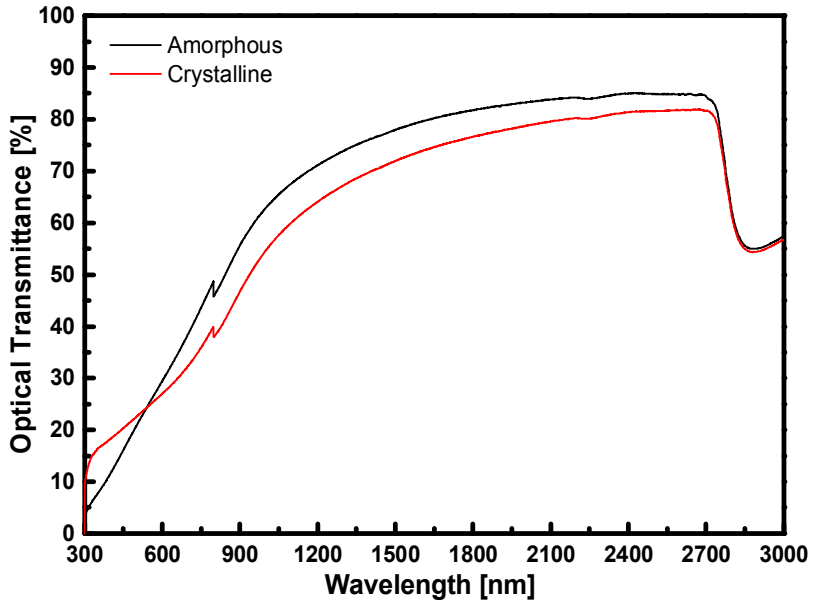


Fig. 85. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (c)

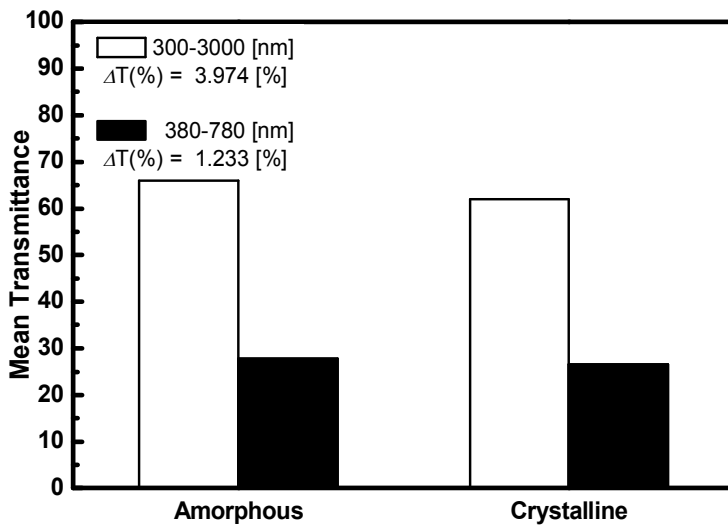


Fig. 86. Mean transmittance of each wavelength area in sample (c)

그림 87은 (d) 조건의 상변화 전후(비정질-결정질) 박막의 투과율을 나타낸 것으로 앞선 조건들과 비교해 비교적 높은 광학대비를 나타내었다. 상변화 후 결정질 박막에서 300 [nm] 파장 이후 투과율이 매우 낮은 값을 나타내었으며 이는 (100) 피크의 결정성 성장이 잘 이루어져 나타난 현상으로 판단된다.

그림 88은 (d) 조건의 전체 영역과 가시광 영역의 평균투과율을 비교한 그림이다. 전체 영역에서는 약 60 [%]에서 48 [%]로 12.302 [%] 만큼의 평균투과율 감소가 있었으며, 가시광 영역에서는 약 22 [%]에서 10 [%]까지 11.901 [%]의 평균투과율 감소가 있었다. 전체적인 평균투과율의 감소는 칼코게나이드 물질이 결정질에서 반사율이 높은 것에 기인한 것으로 판단된다.

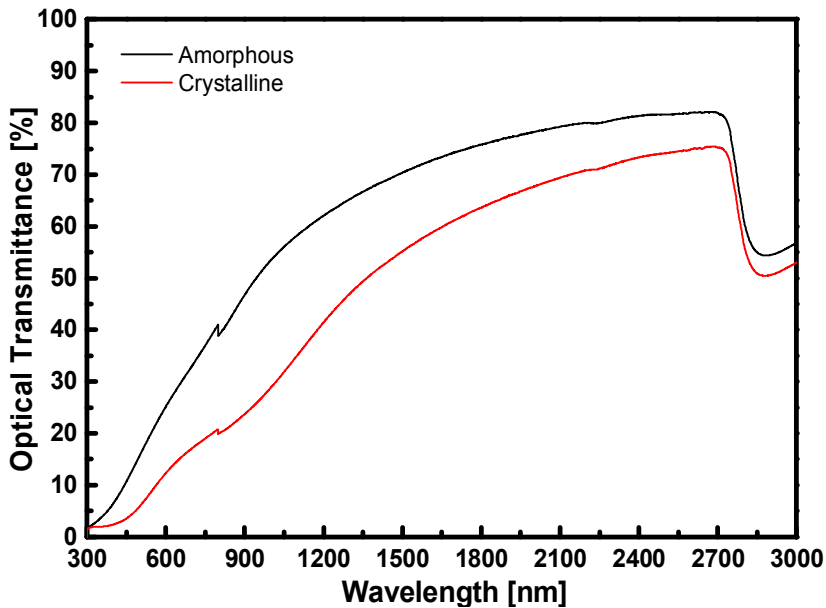


Fig. 87. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (d)

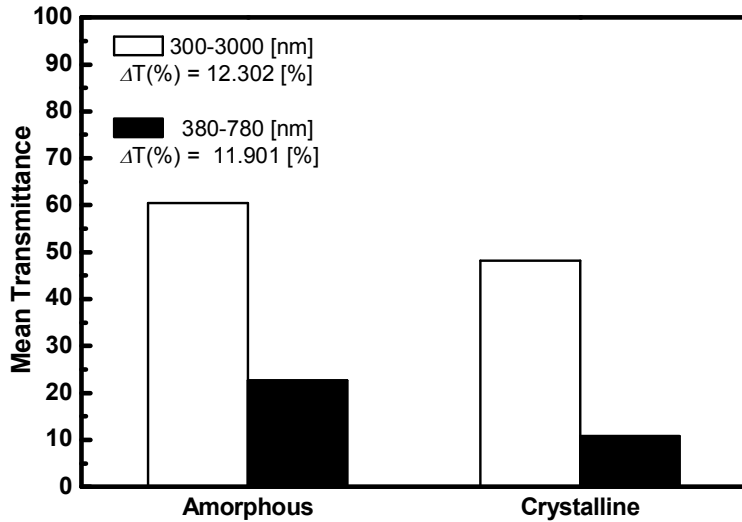


Fig. 88. Mean transmittance of each wavelength area in sample (d)

그림 89는 (e) 조건의 상변화 전후(비정질-결정질) 투과율을 나타낸 것이며 (d) 조건과 거의 비슷한 형태로 투과율이 나타났다. (d) 조건과 큰 차이는 없었지만 전체적인 투과율이 소폭 감소하였고, 광학대비는 증가한 것으로 나타났다.

그림 90은 전체 영역과 가시광 영역의 평균투과율을 비교한 그림이다. 전체 영역에서는 약 60 [%]에서 47 [%]까지 12.932 [%]의 광학대비를 나타내었으며 가시광 영역에서는 약 21 [%]에서 19 [%]까지 약 11.526 [%]의 광학대비를 나타내었다. 앞선 (d) 조건과 비교해 큰 차이가 없이 대부분 비슷한 수준의 값으로 나타났다.

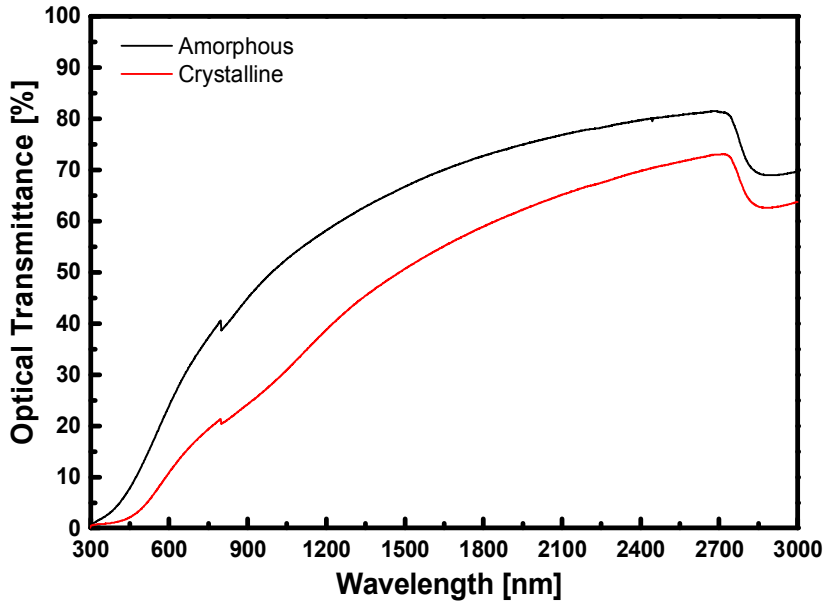


Fig. 89. Transmittance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (e)

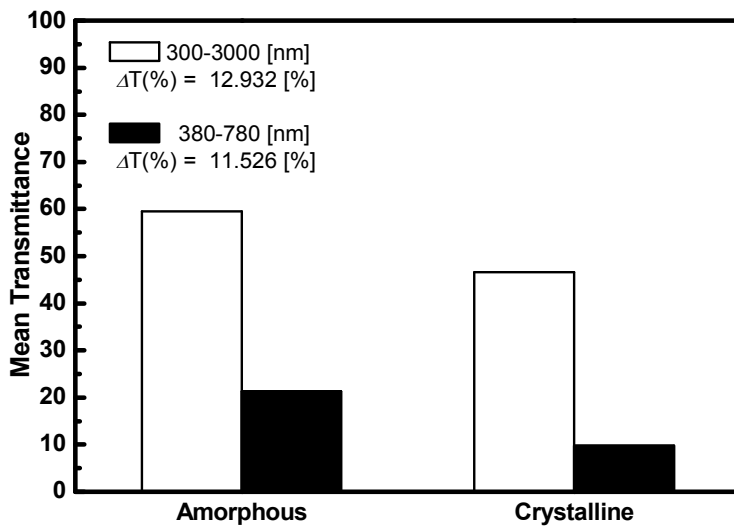


Fig. 90. Mean transmittance of each wavelength area in sample (e)

그림 91은 전체 영역에서의 평균투과율을 비교한 그림이다. 비정질 상태에서는 (a)~(e) 조건으로 갈수록 약 73 [%]에서 60 [%]까지 감소하는 형태를 나타냈다. 결정질의 박막 또한 감소하는 경향이었으나 비정질 상태와 비교해 (c) 조건 이후 (d) 조건부터 상대적으로 크게 감소하는 형태를 나타내었다. (e) 조건에서 광학대비가 가장 크게 나타났으며, (d)와 (e) 조건의 차이는 크게 나지 않았다.

그림 92는 가시광 영역에서의 평균투과율을 비교한 그림으로 상변화 전(비정질) 박막에서는 비교적 선형적인 평균투과율 감소가 있었다. 결정질 박막에서는 (c) 조건 이후 (d) 조건부터 상대적으로 크게 감소하여 광학대비가 개선되었다. (b), (c) 조건의 경우에도 부분적인 결정질이 이루어져 상변화 후 투과율이 감소하는 경향이 나타났으나, (100) 피크의 결정성장이 잘 이루어지지 않은 이유로 인해 투과율 대비가 크지 않게 나타났다.

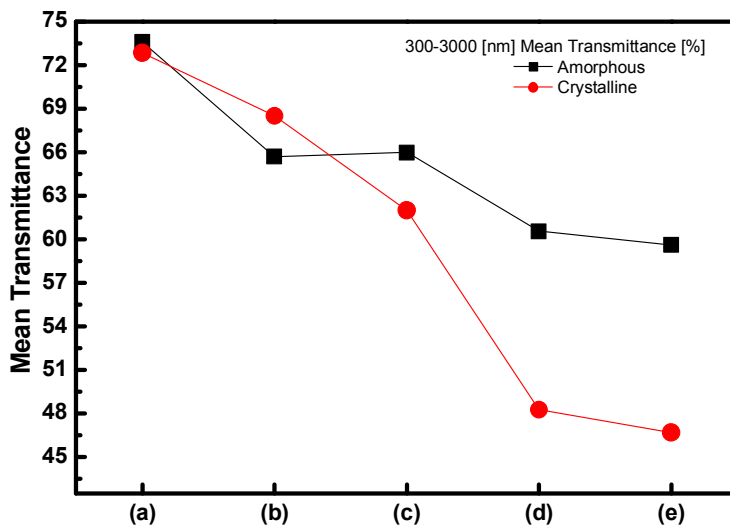


Fig. 91. Mean transmittance from 300–3000 [nm] of thin films with varying S, Se, Te contents

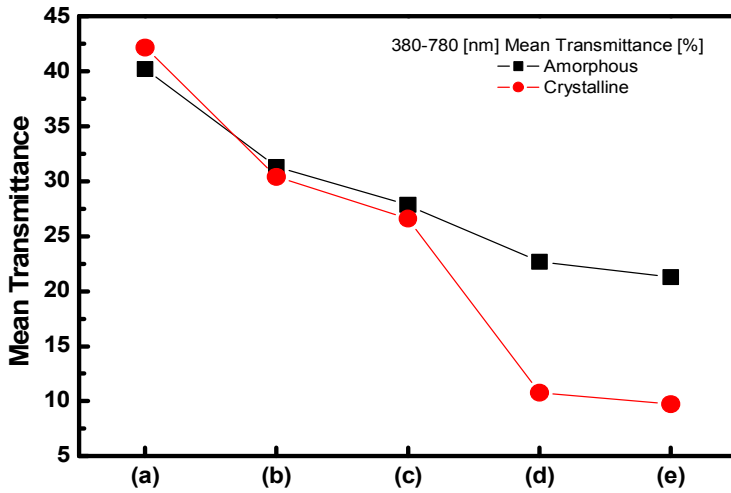


Fig. 92. Mean transmittance from 380-780 [nm] of thin films with varying S, Se, Te contents

그림 93은 (a) 조건에서의 반사율은 나타낸 그림으로 상변화 전후(비정질-결정질) 모두 1200 [nm] 이후 파장에서 약 10 [%] 정도의 반사율을 나타냈다. 그림 94에 전체 영역과 가시광 영역의 평균반사율을 비교하였다. 전체 영역에서는 1.804 [%] 만큼의 차이를 나타내었고, 가시광 영역에서는 7.480 [%] 만큼의 차이를 나타내었다. (a) 조건에서는 결정화 시 적외선 영역에서는 거의 차이를 나타내지 않았으며, 가시광 영역에서는 반사율이 더 낮아졌는데 이로 인해 투과율이 높아졌을 것으로 판단된다.

그림 95는 (b) 조건의 반사율을 나타낸 그림이며 (a) 조건과는 다르게 결정화 후에 가시광 영역의 반사율이 더 높아져 광학대비 결과를 얻을 수 있었다. 또한 1000 [nm] 파장 이후에는 결정화 후에 반사율이 더 낮아진 것으로 나왔다. 그림 96은 영역별로 평균반사율을 비교한 그림으로 전체 영역에서 보다 가시광 영역에서의 반사율이 더 높게 측정되었다. 또한 전체 영역에서는 1.496 [%] 만큼의 차이를 나타냈으며, 가시광 영역에서는 13.132 [%]로 비교적 높은 차이를 나타냈다.

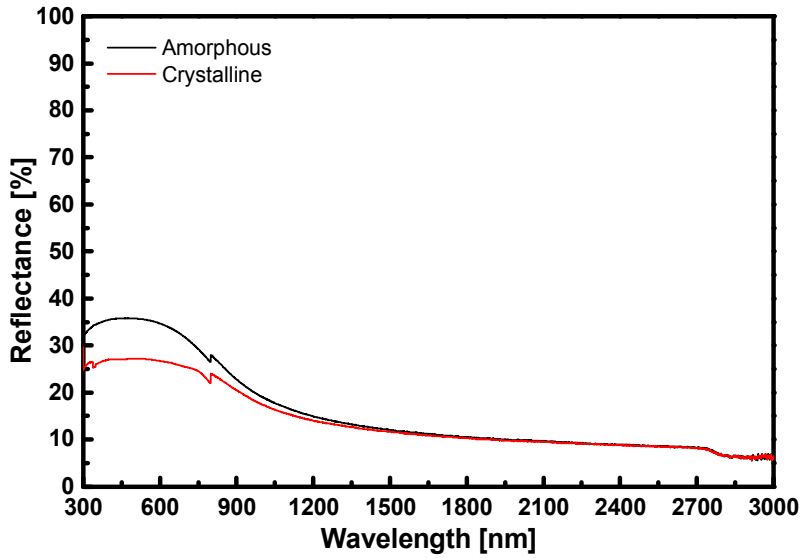


Fig. 93. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (a)

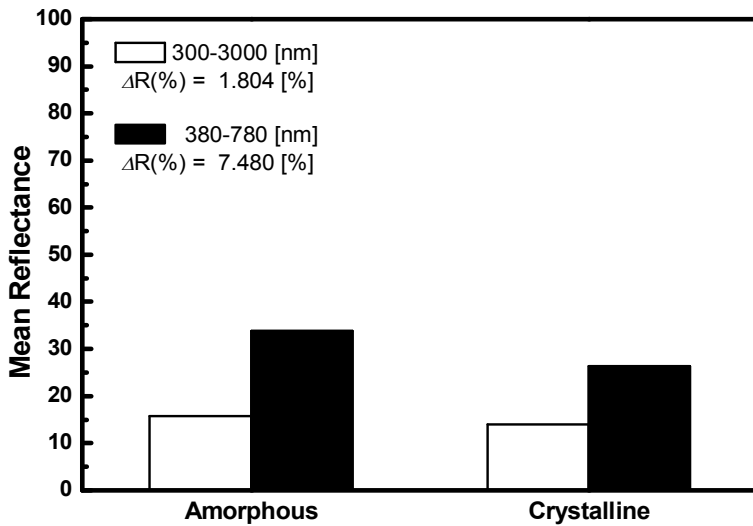


Fig. 94. Mean reflectance of each wavelength area in sample (a)

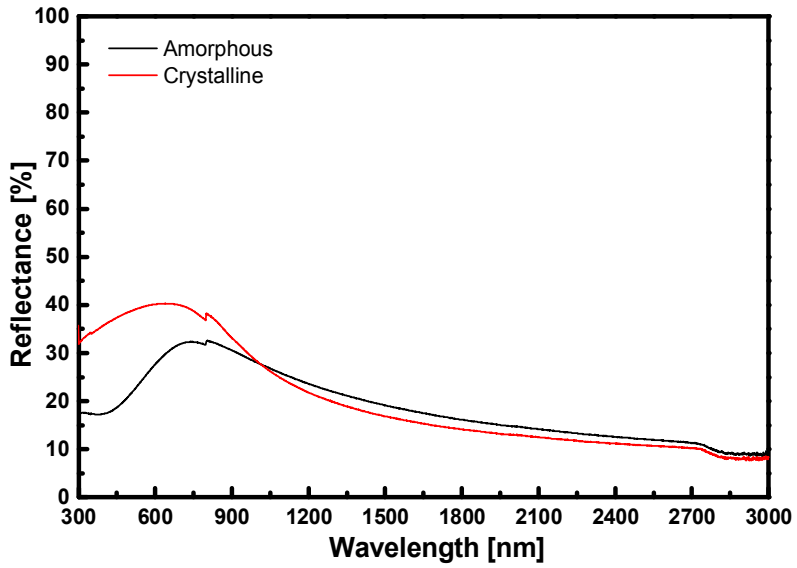


Fig. 95. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (b)

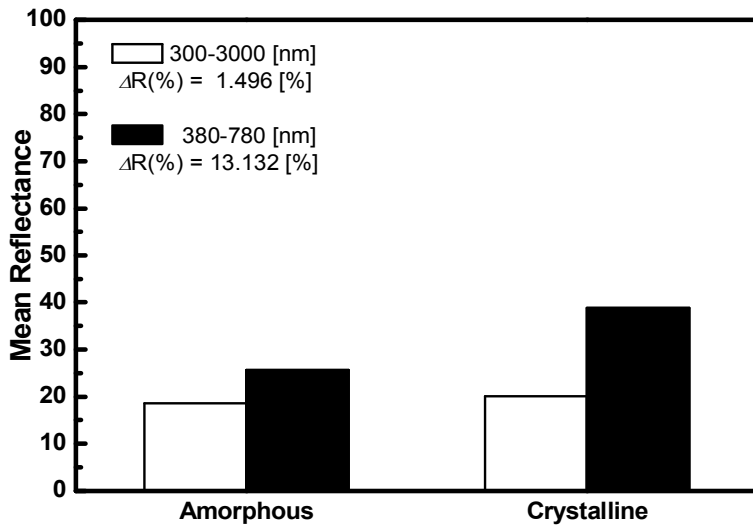


Fig. 96. Mean reflectance of each wavelength area in sample (b)

그림 97은 (c) 조건의 반사율을 나타낸 것으로 가시광 영역의 반사율이 비정질 상태에서 (a) 조건보다 높게 측정되었으며, 결정질 박막에서의 반사율과는 큰 차이를 나타내지 않았다. 그림 98은 (c) 조건의 평균반사율을 비교한 그림으로 전체 영역에 비해 가시광 영역의 평균반사율이 매우 높게 측정되었다. 이 조건은 (a) 조건과 비슷하게 비정질 반사율이 더 높게 측정되었으며, 이는 (a), (c) 조건이 상변화가 가장 잘 이루어지지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 전체 영역에서의 평균반사율은 0.471 [%]로 거의 차이가 나지 않았으며, 가시광 영역에서 평균반사율은 4.281 [%] 차이로 전체 영역에서의 반사율 차이보다는 높았으나 비교적 매우 낮은 차이를 나타냈다.

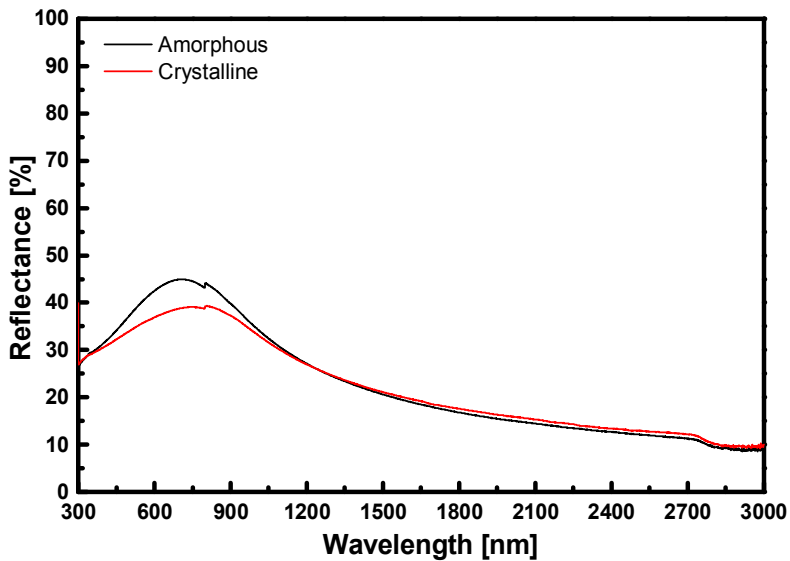


Fig. 97. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (c)

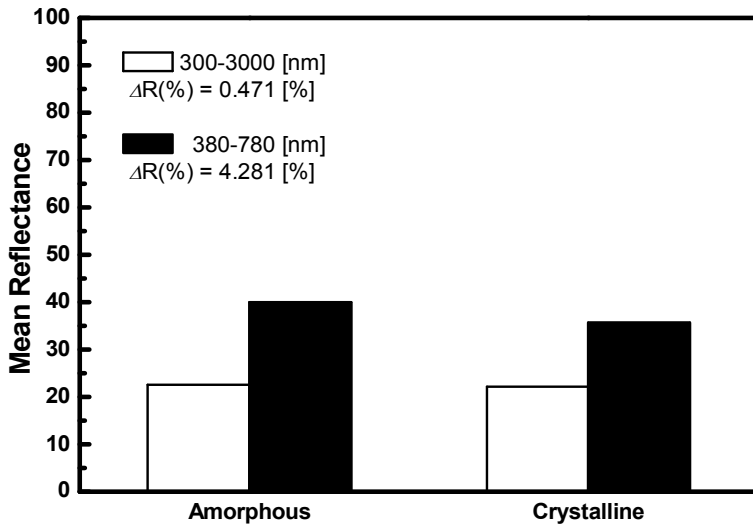


Fig. 98. Mean reflectance of each wavelength area in sample (c)

그림 99는 (d) 조건의 상변화 전후(비정질-결정질) 박막의 반사율을 나타낸 그림이다. 전체적인 반사율은 이전 조건과 비교해 높은 값을 나타냈으나 비정질-결정질 사이의 반사율 차이는 비교적 높은 값으로 나타났다. 그림 100에서 영역별 평균반사율 차이를 비교하였다. 전체 영역에서는 비정질-결정질 사이에 9.944 [%]의 평균반사율 차이가 있었으며, 가시광 영역에서는 10.461 [%]의 차이를 나타냈다. 앞선 조건들과 비교하여 적외선 영역에서의 평균반사율 차이도 매우 높아졌으며, 가시광 영역의 평균반사율 차이도 매우 커졌음을 알 수 있다. 다만 비정질-결정질 상태 모두 전체 파장 대에서 반사율이 매우 높게 나타났다.

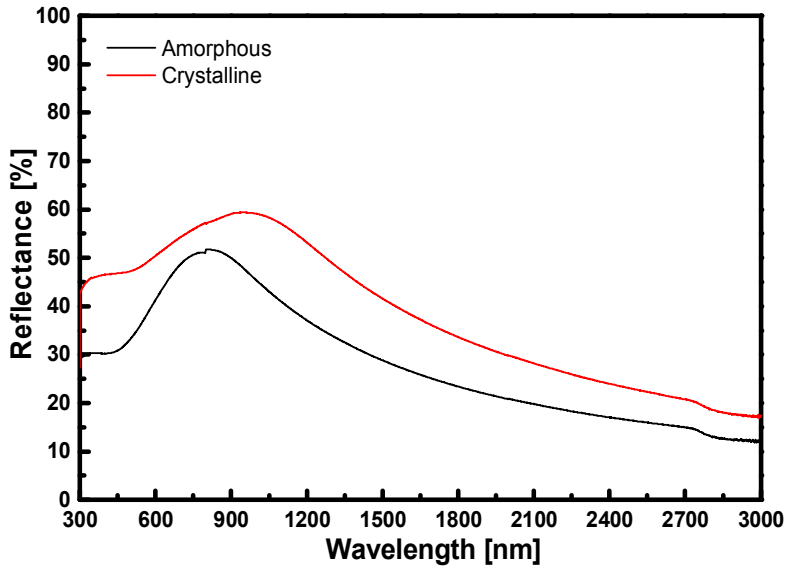


Fig. 99. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (d)

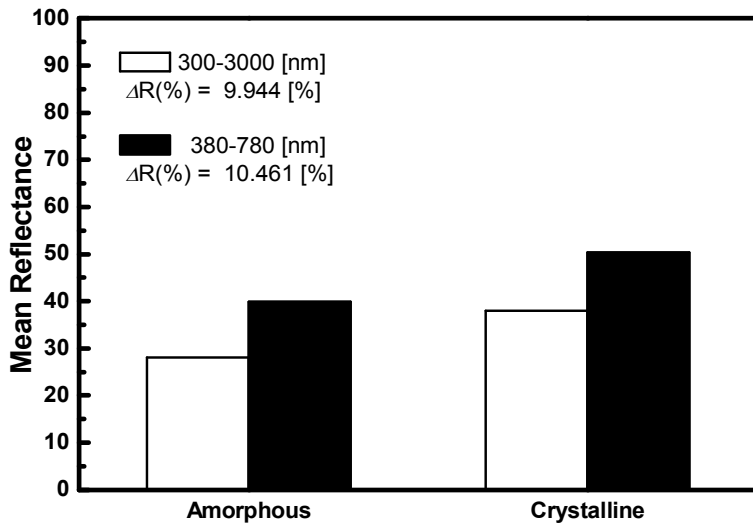


Fig. 100. Mean reflectance of each wavelength area in sample (d)

그림 101은 (e) 조건의 반사율을 나타낸 그림이다. (d) 조건과 비슷하게 전체적인 반사율이 매우 높게 나왔으며, 반사율 차이 또한 앞선 (a)~(c) 조건과 비교하여 높은 값을 나타내었다. 그림 102는 영역별 평균반사율을 비교한 그림이다. 전체 영역에서 10.966 [%]의 차이를 나타냈으며, 가시광 영역에서 12.249 [%] 만큼의 차이를 나타내었다. 앞선 (d) 조건과 비교해 가시광 영역이나 전체 영역에서의 반사율이 소폭 감소하였고 평균반사율 차이는 더 증가하였으므로 조건 중 가장 우수한 특성을 나타낸 것으로 판단된다.

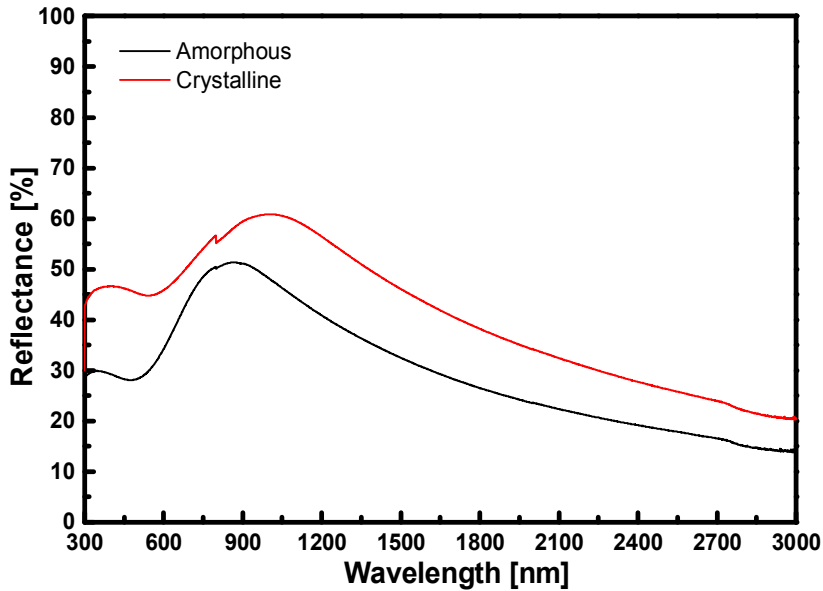


Fig. 101. Reflectance of thin films with varying S, Se, Te contents in sample (e)

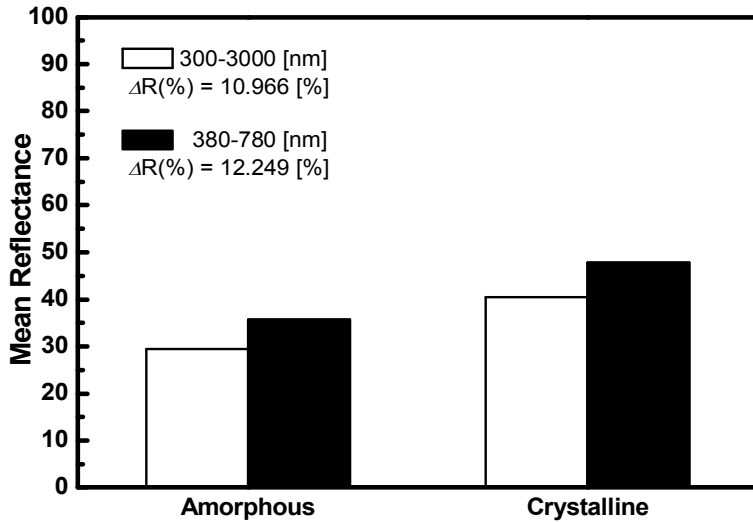


Fig. 102. Mean reflectance of each wavelength area in sample (e)

그림 103은 전체 영역에서의 평균반사율을 나타낸 그림으로 비정질 박막에서는 비교적 선형적인 반사율 증가가 있었으며, 결정질 박막에서 (c) 조건 이후 반사율이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 앞선 평균투과율 그래프와 비교해보면 칼코게나이드 삼원화합물 박막의 투과율은 반사율과 크게 연관성이 있다는 것이 증명된다.

그림 104는 가시광 영역에서의 평균반사율을 비교한 그림으로 평균투과율 비교 그래프와는 다르게 일정한 경향성이 없이 나타났다. 전체적인 영역에서는 반사율과 투과율에 큰 관계가 있는 것으로 판단됐으나 가시광 영역에서는 또 다른 변수인 흡수율이 관계되는 것으로 판단된다. 비정질 상태의 박막 중 (b) 조건이 가장 낮은 평균반사율을 나타내었고 (d) 조건 이후 평균 반사율이 감소하는 형태로 나타났다. 결정질의 박막의 경우에 (c) 조건에서 평균반사율이 크지 않은 것으로 나왔으며, (d) 조건 이후 (e) 조건에서 또한 반사율의 감소가 있었다.

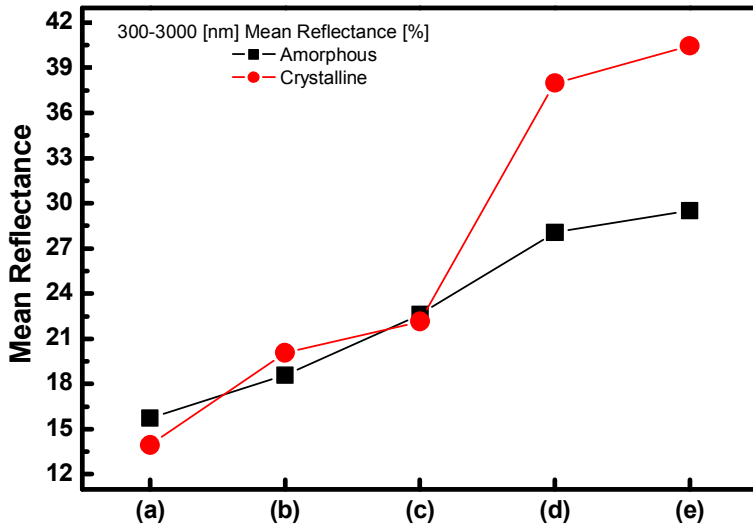


Fig. 103. Mean reflectance from 300–3000 [nm] of thin films with varying S, Se, Te contents

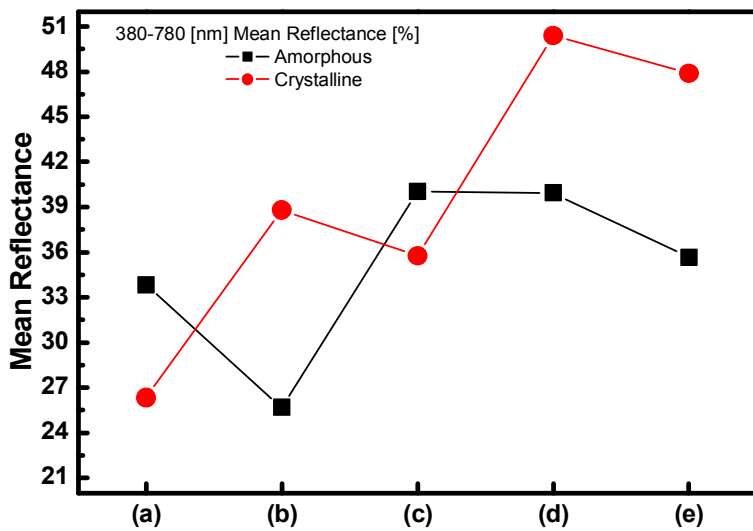


Fig. 104. Mean reflectance from 380–780 [nm] of thin films with varying S, Se, Te contents

그림 105는 비정질의 광학밴드갭을 나타낸 것이다. 광학밴드갭은 그림 106
 에서와 같이 각각 3.340, 2.678, 2.538, 2.403, 2.278 [eV]를 나타냈으며, (a) 조
 건이 3.340 [eV]로 가장 높은 광학밴드갭을 나타내었다. (b)~(e) 조건에서는
 비교적 선형적인 변화가 있었으나 (a), (b) 조건 사이에서는 상대적으로 큰
 차이를 보였다. 이는 조성에 의한 영향이 가장 클 것으로 판단된다. 광학밴드
 갭은 스위칭과는 비례한 관계가 될 것으로 예상되나 투과율과는 반비례한 관
 계가 있으므로 적절한 조성비가 필요할 것으로 사료된다.

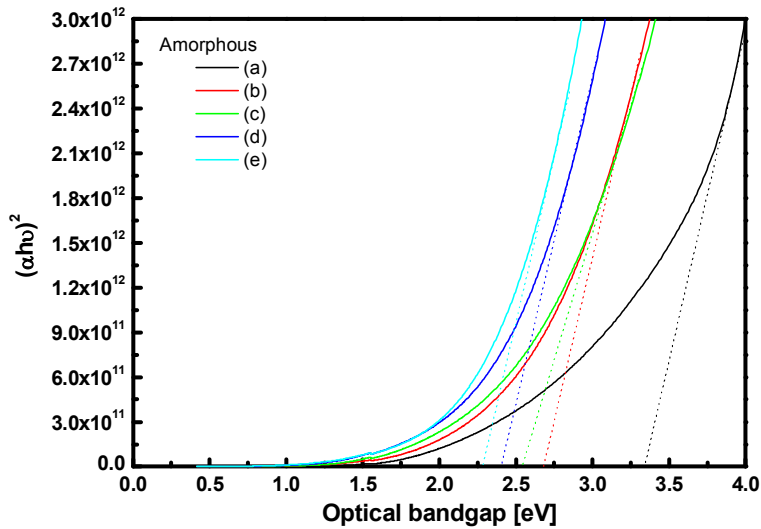


Fig. 105. Tauc plot of $(\alpha hv)^2$ versus the photon energy (hv) of thin
 films with varying S, Se, Te contents in amorphous structures

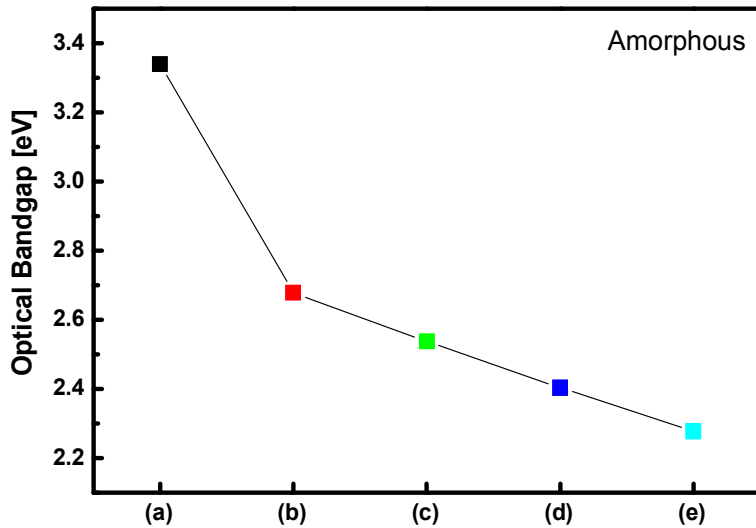


Fig. 106. Optical band gap of thin films with varying S, Se, Te contents in amorphous structures

그림 107은 그림 65와 동일한 방식으로 접선을 외삽하여 결정질 박막의 광학밴드갭을 나타낸 것이다. 전체적으로 결정화 후 밴드갭이 감소하였으므로 가시광 영역의 투과율이 감소한 것으로 예상해 볼 수 있다. 광학밴드갭은 그림 108에서와 같이 각각 2.035, 1.820, 1.754, 1.426, 1.525 [eV]를 나타내었으며, (a) 조건이 2.035 [eV]로 가장 높은 광학밴드갭을 나타내 투과율면에 있어서는 (a) 조건이 가장 이상적일 것으로 판단되나, 실제 투과율 측정에서는 광학대비가 크지 않은 것으로 나타났다. (d) 조건에서 결정화 시 가장 밴드갭이 낮았으며 비정질-결정질 사이 밴드갭 차이도 가장 크게 나타났다.

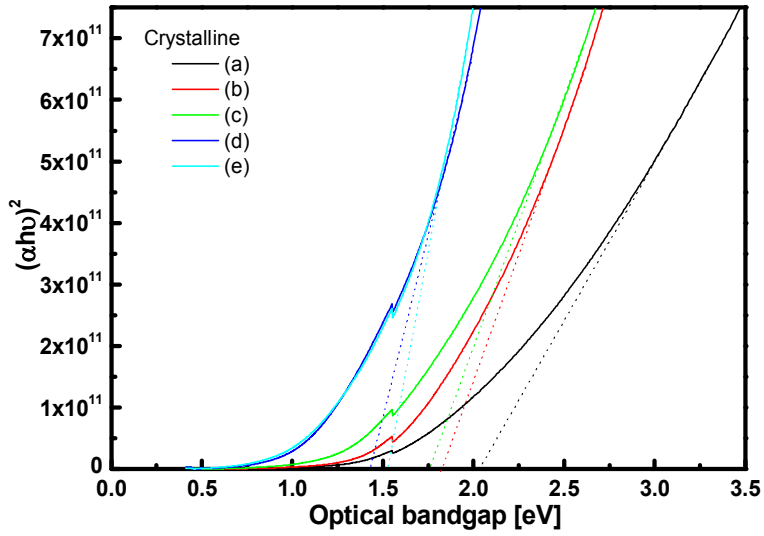


Fig. 107. Tauc plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus the photon energy ($h\nu$) of thin films with varying S, Se, Te contents in crystalline structures

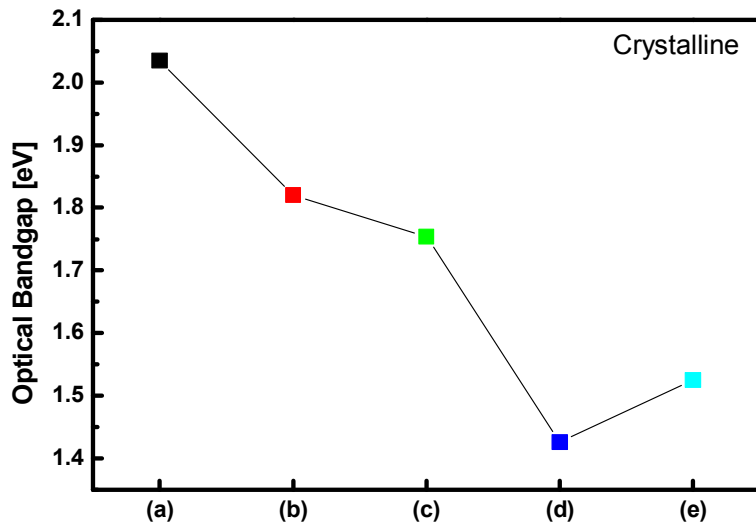


Fig. 108. Optical band gap of thin films with varying S, Se, Te contents in crystalline structures

V. 결론

본 논문에서는 동시스퍼터링법을 사용하여 칼코겐 물질들의 조성을 변화시켜 칼코게나이드 삼원화합물 박막을 제작하였다. 칼코겐 물질인 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 3가지 물질을 사용하여 칼코게나이드 삼원화합물을 제작하였으며, 코닝글래스($20 \times 20 \text{mm}^2$) 기판에 RF마그네트론 스퍼터링으로 동시스퍼터링하여 평균 200 [nm] 두께로 증착되었다. 타겟 표면의 산화막을 제거해 양질의 막을 얻기 위하여 공통적으로 본 스퍼터링 전에 3 [min] 동안 예비스퍼터링을 진행하였으며, 본 스퍼터링은 파워는 10 [W]로 고정하고 서터를 이용해 증착되는 시간을 조절하여 시료의 조성비를 조절하였다.

전기변색소자 적용을 위하여 우선적으로 투과율 특성 개선을 위한 실험에서는 Se-Te 화합물에 S를 첨가하면 투과율이 청색편이되어 가시광 영역의 투과율이 증가하는 특성을 활용하여, 실제 S의 함량이 높은 시료에서 투과율을 개선할 수 있는 것으로 나타났다. 가시광 영역에서 비정질 상태의 박막에서는 특정 조건을 제외하고 약 46~49 [%]의 평균 투과율을 나타내었으며, 결정질 박막에서는 약 46 [%]에서 약 22 [%]까지 큰 변화율을 보였다. 이중 가시광 영역의 광학대비가 가장 큰 조건은 비정질-결정질 사이의 광학대비가 21.471 [%]로 나타났다. 또한 칼코게나이드 화합물로 처음 목표에 제시하였던 기존 전기변색소자 투과율의 50 [%] 수준을 만족하는 우수한 결과를 획득하였다. 그러나 S의 조성비가 높아질수록 결정화가 잘 이루어지지 않았기 때문에 스위칭 특성은 좋지 않은 것으로 나타났다.

전기변색소자의 스위칭 특성을 개선하기 위하여 결정화되기 쉬운 특성을 갖는 Te을 조성을 증가시키며 실험을 진행하였는데, Te의 조성비가 증가할수록 같은 조건에서 결정화가 더 빠르게 일어난 것으로 나타났다. 실제 칼코게나이드 삼원화합물에서 Te이 차지하는 비중이 클수록 스위칭 특성은 개선

된 것으로 나타났다. 하지만 Te의 반사율이 매우 높은 관계로 투과율은 만족할만한 수준에 이르지 못하였으며, 스위칭 특성 또한 Te이 증가함에 따라 Set 전압이 2.42 [V]에서 최대 6.76 [V]까지 증가하였고, Reset 동작전력 또한 두 곡선이 만나는 지점의 전압이 0.45 [V]에서 최대 1.94 [V]까지 커져 Reset 동작전력이 커진 것으로 나타났다. 따라서 적절한 Te의 조성비의 결정이 필요할 것으로 보인다.

따라서 전기변색소자에서 요구되는 광투과율, 광학대비 및 스위칭 특성을 확보하기 위하여, 칼코게나이드 삼원화합물의 조성비를 재설계하여 최적의 특성을 확보할 수 있음을 확인하였다. 하지만 S 및 Se의 결정성이 어려운 관계로 스위칭 특성을 보다 개선하는 연구가 더욱 진행되어야 할 필요성이 있다. 또한 비정질 상태에서 비교적 반사율이 높게 나와 가시광 영역의 투과율이 낮게 측정되었는데, 이 부분 또한 연구가 더욱 필요할 것으로 판단된다.

본 연구를 통해 기존의 전기변색소자의 복잡한 공정과 구조를 간단히 하여 공정시간과 비용을 줄일 수 있고 전력소모량을 현저히 줄일 수 있는 차세대 전기변색 소자에의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 광투과율 및 광학대비 개선을 위한 실험을 통해 칼코게나이드 물질 중에 투과율을 크게 증가시킬 수 있음을 입증하였다. 스위칭 특성 개선 실험에서는 상대적으로 큰 Set 전압이 나타났으나, 추가적인 실험을 통해 개선할 수 있을 것으로 기대된다. 종합적인 결과를 살펴보면 칼코게나이드 삼원화합물을 활용한 전기변색소자는 기존의 전기변색소자보다 우수한 광투과율, 광학대비 등의 성능은 확보하지 못했지만 구조적, 화학적 변화를 통해 충분히 성능을 개선할 수 있을 것으로 사료되고, 전기변색소자 응용 범위에 폭넓게 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

Reference

- [1] 민혜경, '전도성고분자를 이용한 전기변색소자의 제작 및 특성연구' 명지대학교 대학원, (1997).
- [2] Pramesh Chandra, Arvind Kumar Verma, R. K. Shukla and Anchal Srivastava, 'Effects of annealing on structural and optical properties of $\text{Se}_{90-x}\text{Te}_{10}\text{Cu}_x$ ', Pure and Applied Physics, (2017) p459-469
- [3] 여철호, '홀로그래픽 데이터 저장 매질로 이용하기 위한 칼코게나이드 박막의 광기록 특성에 관한 연구', 광운대학교 대학원, (2004).
- [4] 박정일, '칼코게나이드 박막에서 홀로그래픽 광기록 특성에 대한 연구', 광운대학교 대학원, (2003).
- [5] 정훈, '화학기상/원자층 증착법을 이용한 텅스텐/니켈 산화막의 전기변색소자로서의 특성 평가', 전남대학교 대학원, (2008).
- [6] 서재희, ' $\text{Al}_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ ($x=0,0.06,0.1$) 박막의 상변환 특성연구', 전남대학교 대학원, (2010) 210.
- [7] 박철진, '비정질-결정질 가역적 상변환 소자용 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막의 W, C 도핑에 따른 열적 안정성 평가', 전남대학교, (2017).
- [8] 백승철, 'PRAM을 위한 Si첨가 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 상전이 특성 연구', 전남대학교 대학원, (2011).
- [9] 양성준, '비정질 칼코게나이드 박막의 상변화에 따른 열적, 전기적 특성 연구', 광운대학교 대학원, (2005).
- [10] 최혁, '칼코게나이드 물질의 Memory 응용에 관한 연구', 광운대학교 대학원, (2008).
- [11] 정홍배, 이현용, '(Se,S)를 기본으로한 비정질 박막의 광유기 이방성 및 편광격자 형성', (1999).
- [12] 김현구, 'Ge1Se1Te2 비정질 물질을 사용한 차세대 메모리 소자의 응용과 성능 향상 연구', 광운대학교, (2008).
- [13] 장덕레, '리튬 설퍼 이차 전지용 액체 전해액의 특성에 대한 연구', 아주대학교, (2003).
- [14] 이기남, '비정질 As-Ge-Se-S 박막을 이용한 홀로그래픽 기록 및 소거특성에 관한 연구', 광운대학교, (2004).

- [15] 채해석, ‘셀레늄 과잉 전구체를 활용한 비셀렌화 스퍼터링 CIGS 박막 특성 연구’, 조선대학교 산업기술융합대학원, (2018).
- [16] 이재민, ‘비정질 $\text{Ge}_1 \text{Se}_1 \text{Te}_2$ 박막의 상변화에 따른 열적 특성 및 전기적 특성’, 광운대학교, (2005).
- [17] Agostino Pirovano, Andrea L. Lacaita, ‘Low-Field Amorphous State Resistance and Threshold Voltage Drift in Chalcogenide Materials’, IEEE, (2004) p714-719.
- [18] Dinesh Ch. Sati, A. Dahshan, Pankaj Sharma, ‘Photoinduced Effects for Amorphous Chalcogenide Semiconductors’, Applied Materials Today, (2019), p142-158.
- [19] Laurent Calvez, Zhiyong Yang and Pierre Lucas, ‘Composition dependence and reversibility of photoinduced refractive index changes in chalcogenide glass’, JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, (2010).
- [20] M.I. Abd-Elrahman, A.A. Abu-Sehly, Y.M. Bakier, M.M. Hafiz, ‘Thickness and optical constants calculation for chalcogenide-alkali metal $\text{Se}_{80}\text{Te}_8(\text{NaCl})_{12}$ thin film’, Spectrochimica Acta, (2017) p243-248.
- [21] Volodymyr V. Khomyak, Olexiy M. Slyotov, and Sergiy M. Chuprya, ‘Optical and photoluminescence properties of $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films’, APPLIED OPTICS, (2014).
- [22] A. Redaelli, A. Pirovano, F. Pellizzer, A. L. Lacaita, ‘Electronic Switching Effect and Phase-Change Transition in Chalcogenide Materials’, IEEE, (2004), p684-686.
- [23] Numan Salah, Sami S Habib and Zishan H Khan, ‘Direct bandgap materials based on the thin films of $\text{Se}_x\text{Te}_{100-x}$ nanoparticles’, Nanoscale Research Letters, (2012).
- [24] L. Xu, Y. Li, N. N. Yu, Y. P. Zhong, and X. S. Miao, ‘Local order origin of thermal stability enhancement in amorphous Ag doping GeTe, APPLIED PHYSICS LETTERS, (2015).
- [25] Pramesh Chandra, Arvind Kumar Verma, R. K. Shukla and Anchal Srivastava, ‘Effects of annealing on structural and optical properties of $\text{Se}_{90-x}\text{Te}_{10}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 10, 20$) thin films’, International Journal of Pure and Applied Physics, (2017).
- [26] K. A. Aly, A. Dahshan & A. M. Abousehly, ‘Compositional

- dependence of the optical properties of amorphous $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ thin films', *Philosophical Magazine*, (2014).
- [27] K. A. Aduloju, Nicholas Saidu, A.T Fatigun, O.R Salau, G. E. Adesakin, 'Tuning Some Optical Parameters of SeA_x (A= Fe:Sn) Chalcogenides For photovoltaic Applications', *IOSR Journal of Applied Physics*, (2018).
- [28] Adam A. Bahishti, M.A. Majeed Khan, B.S. Patel, F.S. Al-Hazmi, M. Zulfequar, 'Effect of laser irradiation on thermal and optical properties of selenium-tellurium alloy', *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2009).
- [29] Mainika, Pankaj SHARMA, S. C. KATYAL, 'A Study of Impurities (Ag, Bi & Ge) on the optical properties of Se-Te thin films', *Journal of Non-oxide Glasses*, (2009).
- [30] N.M. Abdelazim, A.Y. Abdel-Latief, A.A. Abu-Sehly, M.A. Abdel-Rahim, 'Determination of activation energy of amorphous to crystalline transformation for $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ using isoconversional methods', *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2014).
- [31] Omar A.Lafi, Mousa M.A. Imran, Nazem I. Abu-Shaweesh, Fares M. Al-Kurdi, 'Effect of chemical ordering on the crystallization behavior of $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10-x}\text{Sn}_x$ ($x=2, 4, 6, \text{ and } 8$) chalcogenide glasses', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2014).
- [32] H.E. Atyia, A.S. Farid, 'Non-isothermal crystallization kinetics of ternary $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10-x}\text{Pb}_x$ glasses', *Journal of Crystal Growth*, (2016).
- [33] Faisal A Al-Agel, 'Optical and structural properties of amorphous $\text{Se}_x\text{Te}_{100-x}$ aligned nanorods', *Nanoscale Research Letters*, (2013).
- [34] Arvind Kumar Verma, Nishant Kumar, Anchal Srivastava, 'Optical studies of pure $\text{Te}_{90}\text{Se}_{10}$ and $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ chalcogenide', *American Institute of Physics*, (2015).
- [35] M.A. Alvi, A.A. Al-Ghamdi, Jamal H. Madani, 'Synthesis and characterization of Bi doped Se-Te nanostructured thin films', *Measurement*, (2014).