(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0063741
(43) 공개일자 2014년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/15 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7008063
(22) 출원일자(국제) 2012년08월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년03월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/051757
(87) 국제공개번호 WO 2013/032790
국제공개일자 2013년03월07일
(30) 우선권주장
61/528,124 2011년08월26일 미국(US)

(71) 출원인
더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아
미국 캘리포니아 94607-5200 오클랜드 12층 프랭클린 스트리트 1111
(72) 발명자
밀러런, 델리아
미국 94618 캘리포니아 오크랜드 클레어몬트 애비뉴 5995
탄기라라, 라비서브하쉬
미국 94040 캘리포니아 마운틴 뷰 아파트먼트 오르테가 애비뉴 487 #2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

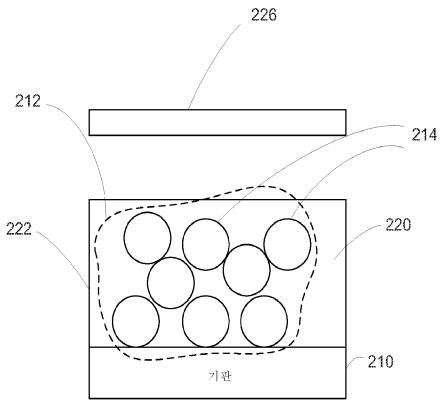
전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 **나노구조화된 투명 도전성 옥사이드 전기변색 소자**

(57) 요 약

본원에 기술된 구체예들은 전기변색 소자를 제공한다. 예시적 구체예에서, 전기변색 소자는 (1) 기판, 및 (2) 기판에 의해 지지되는 막을 포함하며, 여기서 막은 투명 도전성 옥사이드(TCO) 나노구조물들을 포함한다. 추가 구체예에서, 전기변색 소자는 (a) 나노구조물들이 그 안에 엠베딩되어 기판 위에 정위된 전해질 나노구조물 혼합물을 생성시키는 전해질, 및 (b) 혼합물 위에 정위된 상대 전극을 추가로 포함한다. 추가 구체예에서, 전기변색 소자는 기판과 혼합물 사이에서 기판 상에 침적된 도전성 코팅을 추가로 포함한다. 추가 구체예에서, 전기변색 소자는 혼합물 위에 정위된 제 2 기판을 추가로 포함한다.

대 표 도 - 도2b



(72) 발명자

로르데스, 안나

미국 94703 캘리포니아 버클리 파커 스트리트 1825

부온산티, 라파엘라

미국 94804 캘리포니아 리치몬드 버크 애비뉴 4834

가르시아, 기예르모

미국 94618 캘리포니아 오크랜드 클레어몬트 애비뉴 5995

특허청구의 범위

청구항 1

기판; 및 기판에 의해 지지되는 막을 포함하는 전기변색 소자로서, 막이 투명 도전성 옥사이드(TCO) 나노구조물들을 포함하는 전기변색 소자(electrochromic device).

청구항 2

제 1항에 있어서, 기판이 유리를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 3

제 1항에 있어서, 기판이 투명한 물질을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 4

제 1항에 있어서, 기판이 플라스틱을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 5

제 1항에 있어서, 기판이 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 6

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 TCO 나노결정(nanocrystal)들을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 7

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 TCO 나노와이어(nanowire)들을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 8

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 TCO 나노로드(nanorod)들을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 9

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 TCO 나노다공성 물질을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 10

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 주석-도핑된 인듐 옥사이드(ITO)를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 11

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 알루미늄-도핑된 아연 옥사이드(AZO)를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 12

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 갈륨-도핑된 아연 옥사이드를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 13

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 인듐, 갈륨-도핑된 아연 옥사이드를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 14

제 1항에 있어서, 나노구조물들이 인듐-도핑된 아연 옥사이드를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 15

제 1항에 있어서,

나노구조물들이 그 안에 엠베딩되어 기판 위에 정위된 전해질 나노구조물 혼합물을 생성시키는 전해질; 및 혼합물 위에 정위된 상대 전극을 추가로 포함하는 전기변색 소자.

청구항 16

제 15항에 있어서, 전해질이 무기 물질을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 17

제 15항에 있어서, 전해질이 폴리머를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 18

제 15항에 있어서, 전해질이 겔(gel)을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 19

제 15항에 있어서, 전해질이 유기 액체를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 20

제 15항에 있어서, 전해질이 수성 액체를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 21

제 15항에 있어서, 상대 전극이 전기변색 막을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 22

제 15항에 있어서, 상대 전극이 전이금속 옥사이드를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 23

제 22항에 있어서, 전이금속 옥사이드가 니켈 옥사이드를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 24

제 22항에 있어서, 전이금속 옥사이드가 바나듐 옥사이드를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 25

제 22항에 있어서, 전이금속 옥사이드가 티탄 옥사이드를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 26

제 15항에 있어서, 기판과 혼합물 사이에서 기판 상에 침적된 도전성 코팅을 추가로 포함하는 전기변색 소자.

청구항 27

제 26항에 있어서, 코팅이 투명한 물질을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 28

제 26항에 있어서, 코팅이 TCO를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 29

제 26항에 있어서, 코팅이 그래핀(graphene)을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 30

제 26항에 있어서, 코팅이 카본 나노로드들을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 31

제 26항에 있어서, 코팅이 금속 나노와이어들을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 32

제 15항에 있어서, 혼합물 위에 정위된 제 2 기판을 추가로 포함하는 전기변색 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] **관련 출원**

[0002] 본 출원은 2011년 8월 26일에 출원된 미국가특허출원번호 제61/528,124호를 우선권으로 주장하며, 이는 본원에서 참고로 포함된다.

[0003] **정부 지원에 대한 설명**

[0004] 본 발명은 미국에너지부(U.S. Department of Energy)에 의해 수여된 계약번호 DE-AC02-05CH11231호에 따른 정부 지원으로 이루어진 것이다. 미국정부는 본 발명의 일부 권리를 갖는다.

[0005] **분야**

[0006] 본원에 기술된 구체예들은 전기변색 소자(electrochromics)의 분야에 관한 것으로서, 특히 나노구조화된 투명 도전성 옥사이드 전기변색 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0007] 플라즈몬 스위칭(plasmonic switching)의 중요한 요건은, 거대- 또는 마이크로-스케일 소자들에 적용되던지 간에, 반복된 사이클링(cycling) 하에서의 안정성이다. 실제로, 이는 스마트 윈도우 코팅(smart window coating)에 대한 여러 다른 유망한 전기변색 기술들의 적용을 제한하는 결정적인 요인이다[26].

[0008] 국부화된 표면 플라즈몬 흡수 특징들은 반도체 나노결정들에서 높은 도핑 수준에서 발생하고, 그 특징은 근적외선 범위에서 나타난다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 기판, 및 기판의 표면 상에 배치된 안티몬-도핑된 주석 옥사이드 층의 단면 다이아그램의 일 예를 도시한 것이다.

도 2a 내지 2d는 상이한 전기변색 소자의 부분들의 단면 다이아그램의 예들을 도시한 것이다.

도 3a 내지 3d는 상이한 나노결정의 현미경 사진의 예들을 도시한 것이다.

도 3e는 유기 리간드로 캡핑되고 소수성 용매 중에 분산된 도 3a 내지 3d에 도시된 나노결정의 투과 스펙트럼의 예들을 도시한 것이다.

도 4a는 전기 전도성 막으로 나노결정을 가공하는 일 예를 도시한 것이다.

도 4b는 상이한 나노결정 전기 전도성 막의 투과 스펙트럼 그래프의 예를 도시한 것이다.

도 5는 나노결정 막으로부터 포름산의 탈착 그래프의 일 예를 도시한 것이다.

도 6은 막의 어닐링 온도에 대한 나노결정 막의 시트 저항(sheet resistance) 그래프의 일 예를 도시한 것이다.

도 7a 내지 7c, 8, 9a 내지 9c, 10, 11, 및 12는 상이한 나노결정 막 또는 상이한 전기변색 소자의 상이한 성질들의 그래프의 예들을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 나노입자들을 사용한 전기변색 소자(electrochromic device)들은 미국특허번호 제6,712,999호에서와 같이 종래에 설명되었다. 이러한 나노구조화된 전기변색 소자들은 안티몬-도핑된 주석 옥사이드와 같은 물질들을 사용하

였다. 도 1은 기판, 및 기판의 표면 상에 배치된 안티몬-도핑된 주석 옥사이드 층의 단면 다이아그램의 일 예를 도시한 것이다. 일부 전기변색 막들은 배터리 전극들과 유사하다.

[0011] 금속성 나노구조물들의 국부화된 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance; LSPR) 특징들은 센서, 표면 강화 분광법(surface enhanced spectroscopy), 및 광전지(photovoltaic cell)에서의 광-포획에 대해 영향을 나타내었다[1-5]. 금속들과는 달리, 도핑된 반도체의 플라즈몬 공명 주파수는 물질의 조성을 변화시킴으로써 변경되어, 광의 플라즈몬 변조(plasmonic manipulation)에 대한 새로운 기회를 형성시킬 수 있다. 실제로, 명확한(well-defined) LSPR 특징들은 최근에 고도로 도핑된 반도체 나노결정(NC), 특히 투명 도전성 옥사이드, 예를 들어 주석-도핑된 인듐 옥사이드(ITO)의 광학(적외선) 스펙트럼에서 관찰되었다[6-8].

[0012] 이러한 광학적 특징들은, 플라즈몬 피크(plasmon peak)의 일부가 화학적 도핑 수준을 기반으로 하여 조정될 수 있기 때문에, 크게 관심을 갖는다. 그러나, 플라즈몬의 화학적 미세조정(chemical tuning)은 물질의 조성에 의해 고정되는데, 이는 일반적으로 동적으로 변경되지 못할 수 있다. 아주 최근에는, 구리가 부족한 Cu_2S 및 Cu_2Se NC의 LSPR이 산화 또는 환원 화학적 처리에 응하여 이동하는 것으로 나타났지만, 이러한 조성-유도된 광학적 반응은 Cu^+ 이온의 특별히 높은 이동성에 의존적이며, 산화성 도핑을 역전시키기 위한 메카니즘이 여전히 확실하지 않다[9,10].

[0013] CdSe NC 막의 전기화학적 도핑은 종래에 가시광 밴드갭 흡수의 개시에서 여기자 피크를 바래게 하고 원적외선 영역에서 신규한 밴드내 흡수 피크(intraband absorption peak)를 도입하는 것으로 나타났다[11,12].

[0014] 금속 나노구조물들(예를 들어, Au 또는 Ag)에서, 높은 백그라운드 전하 밀도에 의한 극심한 스크리닝(acute screening)은 LSPR 피크의 이동을 최대 10 또는 20 nm로 제한한다.

[0015] NC의 표면을 캡핑하는 탄화수소 리간드는 인접한 NC들 사이에 고도의 절연 배리어를 형성한다. 단순한 공기 어닐링은 LSPR 특징을 구조적 산소 공동(structural oxygen vacancy)을 채움으로써 자유 캐리어(free carrier)의 트랩핑과 일치하게 사라지게 한다[16].

[0016] 문헌에 보고되고 현재 시장에 출시되어 있는 전기변색 윈도우 코팅은 NIR 투과율에 대한 아주 보통의 동적 범위와 함께, 가시광을 가장 크게 변조시킨다[26].

[0017] 본원에 기술된 구체예들은 전기변색 소자를 제공한다. 예시적 구체예에서, 전기변색 소자는 (1) 기판, 및 (2) 기판에 의해 지지된 막을 포함하며, 여기서 막은 투명 도전성 옥사이드(TCO) 나노구조물들을 포함한다. 추가 구체예에서, 전기변색 소자는 (a) 나노구조물들이 그 안에 엠베딩되어 기판 위에 정위된 전해질 나노구조물 혼합물을 생성시키는 전해질, 및 (b) 혼합물 위에 정위된 상대 전극을 추가로 포함한다. 추가 구체예에서, 전기변색 소자는 기판과 혼합물 사이에서 기판 상에 침적된 도전성 코팅을 추가로 포함한다. 추가 구체예에서, 전기변색 소자는 혼합물 위에 정위된 제 2 기판을 추가로 포함한다.

[0018] 도 2a를 참조로 하여, 예시적 구체예에서, 구체예는 기판(210), 및 기판(210)에 의해 지지된 막(212)을 포함하며, 여기서 막(212)은 투명 도전성 옥사이드(TCO) 나노구조물들(214)을 포함한다. 추가 구체예에서, 도 2b에 도시된 바와 같이, 구체예는 나노구조물들(214)이 그 안에 엠베딩되어 기판(210) 위에 정위된 전해질 나노구조물 혼합물(222)을 생성시키는 전해질(220), 및 혼합물(222) 위에 정위된 상대 전극(226)을 추가로 포함한다. 추가 구체예에서, 도 2c에 도시된 바와 같이, 구체예는 기판(210)과 혼합물(222) 사이에 기판(210) 상에 침적된 도전성 코팅(230)을 추가로 포함한다. 추가 구체예에서, 도 2d에 도시된 바와 같이, 구체예는 혼합물(222) 위에 정위된 제 2 기판(240)을 추가로 포함한다.

[0019] **기판**

[0020] 예시적 구체예에서, 기판(210)은 유리를 포함한다. 예시적 구체예에서, 기판(210)은 투명한 물질을 포함한다. 예시적 구체예에서, 기판(210)은 플라스틱을 포함한다. 예시적 구체예에서, 기판(210)은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함한다.

[0021] **나노구조물들**

[0022] 예시적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 TCO 나노결정들을 포함한다. 예시적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 TCO 나노와이어들을 포함한다. 예시적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 TCO 나노로드들을 포함한다. 예시

적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 TCO 나노다공성 물질을 포함한다.

[0023] 예시적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 주석-도핑된 인듐 옥사이드(ITO)를 포함한다. 예시적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 알루미늄-도핑된 아연 옥사이드(AZO)를 포함한다. 예시적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 갈륨-도핑된 아연 옥사이드를 포함한다. 예시적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 인듐, 갈륨-도핑된 아연 옥사이드를 포함한다. 예시적 구체예에서, 나노구조물들(214)은 인듐-도핑된 아연 옥사이드를 포함한다.

[0024] **전해질**

[0025] 예시적 구체예에서, 전해질(220)은 무기 물질을 포함한다. 예시적 구체예에서, 전해질(220)은 폴리머를 포함한다. 예시적 구체예에서, 전해질(220)은 겔(gel)을 포함한다. 예시적 구체예에서, 전해질(220)은 유기 액체를 포함한다. 예시적 구체예에서, 전해질(220)은 수성 액체를 포함한다.

[0026] **상대 전극**

[0027] 예시적 구체예에서, 상대 전극(226)은 전기변색 막을 포함한다. 예시적 구체예에서, 상대 전극(226)은 전이금속 옥사이드를 포함한다. 특정 구체예에서, 전이금속 옥사이드는 니켈 옥사이드를 포함한다. 특정 구체예에서, 전이금속 옥사이드는 바나듐 옥사이드를 포함한다. 특정 구체예에서, 전이금속 옥사이드는 티탄 옥사이드를 포함한다.

[0028] **도전성 코팅**

[0029] 예시적 구체예에서, 도전성 코팅(230)은 투명한 물질을 포함한다. 예시적 구체예에서, 도전성 코팅(230)은 TCO를 포함한다. 예시적 구체예에서, 도전성 코팅(230)은 그래핀을 포함한다. 예시적 구체예에서, 도전성 코팅(230)은 카본 나노로드들을 포함한다. 예시적 구체예에서, 도전성 코팅(230)은 금속 나노와이어들을 포함한다.

[0030] **실시예**

[0031] 본원에 기술된 구체예들은 특정 실시예에 의해 보다 상세히 기술될 것이다. 하기 실시예는 예시 목적을 위해 제공되는 것으로서, 어떠한 방식으로도 본원에 기술된 구체예들을 제한하거나 규정하도록 의도되지 않는다.

[0032] **재료 및 방법**

[0033] 예시적 구체예에서, 구체예는 도 3a, 도 3b, 도 3c 및 도 3d에 도시된 바와 같이, 전구체 반응성을 균형화시키고 공급 원료에서 인듐 및 주석 함량을 조정함으로써 여러 크기 및 도핑 수준의 콜로이드성 ITO NC를 합성하는 것을 포함한다. 본원에 기술된 구체예들은 문헌 절차[6,7]의 변형을 포함한다. 예시적 구체예에서, 이에 따라 얻어진 NC는 소수성 용매들 중에서의 분산을 촉진시키는 유기 리간드들로 캡핑된다. 이러한 분산물의 투과 스펙트럼은 도 3e에 도시된 바와 같이, 피크의 위치가 도핑 수준과 관련된 명확한 LSPR 피크들을 나타낸다. LSPR의 주파수(ω_{LSP})는 벌크 플라즈몬 주파수(ω_P)에 비례하며, 이는 자유 캐리어 농도(n)(1)의 제곱근에 따라 변한다.

$$\omega_{LSP} \propto \omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0}} \quad (1)$$

[0034]

[0035] 본원에 기술된 구체예들의 주석 함량의 합성 변수는 n을 조작하고, 이는 또한 ω_{LSP}를 조정한다. LSPR 공명 주파수는 크기(1)에 따라 훨씬 덜 강력하게 변하고, 이에 따라, 이는 본 활성 코팅의 성질을 미세 조정함에 있어 유사-독립 변수로서 이용 가능하다.

[0036] LSPR의 동적 변조를 가능하게 하기 위하여, NC는 도 4a에 도시된 바와 같이 대략 150 nm 두께의 전기 전도성 막으로 가공된다. 헥산과 옥탄의 혼합물로부터의 스핀 코팅에 의한 균일한 비-산란 막의 침적은 NC의 표면을 캡핑하는 탄화수소 리간드들에 의해 촉진된다. 그러나, 이러한 리간드들은 인접한 NC들 사이에 고도로 절연성인 배리어를 형성시키는데, 이는 제거되어야 한다. 본원에 기술된 구체예들은 포름산의 용액에 NC 막을 액침시킴으로써 본래의 벌크한 올레산 리간드들을 작은 분자들로 대체하여, 막 내에 질량-작용 유도된 리간드 교환이 이루어지게 하는 것을 포함한다[17]. 포름산은 휘발성이고, 도 5에 도시된 바와 같이, 불활성 환경에서 저온 어닐링에 의해 탈착될 수 있다. 막의 시트 저항은 어닐링 온도가 최대 500℃까지 됨에 따라 떨어지지만, 이는 도 6에 도시된 바와 같이, 200℃ 어닐링 이후에 센티미터-스케일의 샘플 치수에 비해 평면내에서 수행하기에 이미 충분히 낮다. 본원에 기술된 구체예들은 막을 250℃에서 어닐링하는 것을 포함하는데, 이는 낮은 열처리 비용을 갖

는 잘 수행되는 막을 재현 가능하게 제공한다.

[0037] 막 침적 및 가공의 각 스테이지에서, 흡수 피크는 도 4b에 도시된 바와 같이 보다 긴 파장으로 이동되는데, 이는 NC 막의 구조 및 자유 캐리어 농도의 가능한 변화에 대한 의문을 일으킨다. 첫째로, 결정립 크기가 고정된 채로 유지된다는 것이 확인되었으며, x-선 회절 패턴 및 피크 폭은 어닐링 후에 변하지 않은 채로 유지되었다. 광학 투과 스펙트럼을 적용하기 위해 확장된 Drude 모델이 사용되었다. 이러한 모델은 캐리어 농도, 유전 환경, NC의 체적 분율의 가능한 변화, 뿐만 아니라 NC 표면이 화학적으로 개질됨에 따라 일어날 수 있는 댐핑(damping)의 변화를 고려하였다[18,19]. 우수한 피트(fit)는 흡수 피크의 이동이 주로 용매 분산물 중에서 매우 낮은 것에서 올레산 리간드를 함유한 침적시 막에서 0.35로 및 마지막으로 리간드 교환되고 어닐링된 막에서 0.47로 증가하는 ITO 체적 분율의 결과일 수 있다고 결론을 짓는 실험 데이타로 달성되었다. 증가하는 ITO 체적 분율은 인접한 NC들 간의 커플링을 향상시켜 각 가공 단계와 보다 친밀하게 접촉되게 하고, NC 주변의 평균 유전 환경을 형성시킨다[20,21]. 플라즈몬 주파수의 매우 적은 변화가 관찰되었는데, 이에 따라 막 가공 동안에 자유 캐리어 농도가 매우 적게 변화한다.

[0038] 이들의 표면 플라즈몬 공명을 능동적으로 변조시키기 위하여, NC 막은 전기화학적 전지에서 작업 전극으로서 정위되었으며, 인시튜 투과 스펙트럼이 인가된 전위에 따라 기록되었다. 전해질의 강력한 흡수 밴드의 출현으로 인하여, 인시튜 측정은 400 내지 2200 nm의 스펙트럼 범위로 제한되었다. 이의 개방 회로 전압에서 막의 광학적 스펙트럼은 유전 환경에서의 변화와 일치하는, 공기 환경에서의 이의 스펙트럼과 비교하여 최소의 변화를 나타내었고, 이는 NC 표면에서 어떠한 화학적 반응도 일어나지 않음을 명시하는 것이다. 네가티브 바이어스를 인가함에 따라, 도 7a에 도시된 바와 같이, SPR 피크는 보다 높은 에너지로 이동되고, 보다 강렬하게 된다. 두 가지의 변화 모두는 방정식 (1)에서와 같이 플라즈몬 공명 주파수를 이동시키고 LSPR 피크에서 소광을 비례하여 증가시키는 자유 캐리어 농도(n)의 변조와 일치하였다[1].

[0039] 이러한 결과는 나노결정상 Sb-SnO_2 막의 분광전기화학적 반응에 대한 이전의 보고서와 현저한 차이를 나타낸다[22,23]. 그러한 경우에, 인가된 전위는 무시될 정도의 이동을 유도하여, 플라즈몬 흡수 특징의 세기만을 변화시킨다. 고밀도의 표면 트랩이 표면 부근의 자유 캐리어의 큰 결핍을 야기시키며, 이러한 결핍 영역의 두께 변화가 심지어 전자들이 주입되거나 추출될 때에도 거의 일정한 ω_{LSP}를 설명하기 위해 제안된다는 것이 제시되었다. 본원에 기술된 구체예들에서 관찰된 LSPR 피크의 큰 이동은 일부 구체예들에는 비교적 이러한 표면 결함 사이트가 존재하지 않는다는 것을 시사한다.

[0040] 실제로, 본원에 기술된 구체예들에서의 표면 플라즈몬 공명의 변조가 금속성 나노구조물들에서 확인된 것과 더욱 유사하고[14], 최근에 유전층과 ITO의 평면 계면에서 입증된 것과 관련이 있다[24]는 것이 제안되었다. 후자의 경우에서, 얇은 (~5 nm) 축적 영역에서의 자유 캐리어 농도는 ITO 막과 유전층의 반대 측면 상의 상대 전극 사이에 전위를 인가함으로써 변조되었다. 플라즈몬 공명이 초기 상태에서 관찰된 것 보다 더욱 짧은 파장 및 더욱 긴 파장 둘 모두로 이동하기 때문에, 축적 및 결핍 영역 각각은 NC 표면 부근에 형성된다는 것이 시사된다. 이러한 가설은 보다 작은 NC에 대해 보다 큰 변조를 예상하는데, 이의 전체 체적은 강력하게 변조된 축적/결핍 영역 내에 놓일 수 있다. 실제로, 유사한 화학적 도핑 수준의 NC와 비교하여, 두 개의 극대치의 인가된 바이어스 간의 소광 변화의 크기는 도 7b에 도시된 바와 같이 NC 직경에 따른다. 이에 따라, 작은, 고도로 도핑된 NC의 경우에, 본원에 기술된 구체예는 심지어 전자들이 주입되거나 추출되었을 때에도, 거의 일정한 ω_{LSP}를 차지하기 위해 각 NC 및 전체 막의 체적에 대해 관련된 자유 캐리어 농도, 및 플라즈몬 주파수를 크게 변조시킬 수 있다.

[0041] **결과**

[0042] 이러한 동적 변화는 확장된 Drude 모델을 이용하여 전기화학적으로 변조된 NC 막의 스펙트럼을 피팅함으로써 정량적으로 평가된다. 전체 전기화학적 전지의 절대 투과율은 계면들을 적절하게 처리하기 위한 모델링을 위해 사용되었다. ITO 나노결정 막과 관련된 자유 파라미터들에 대하여, 수치들의 신뢰성은 다양한 초기 조건들로 시작하고 물리적으로 적절한 한계 내에서 모든 파라미터들을 유지시킴으로써 평가되었다. ω_P가 출발 조건들과는 무관하게 동일한 수치들 부근으로 신뢰성 있게 수렴되어, ω_P 및 n이 도 7c 및 도 8에 도시된 바와 같이, 전기화학적 전지에 인가된 바이어스에 따라 얻어질 수 있다는 것이 발견되었다. 자유 캐리어 농도는 거의 3배 만큼 변하여서, 두 개의 극대치 사이의 플라즈몬 주파수에서 거의 두 배의 변화를 야기시켰다.

[0043] 플라즈몬 공명에서의 이러한 큰 변화는 마이크론-스케일 플라즈몬 소자에 적용 가능할 수 있거나, 심지어 단일-

나노결정 수준에서 영향력을 나타낼 수 있다[2,14]. 평면 ITO 막의 경우와는 달리, NC 막을 통한 투과는, 보다 훨씬 큰 표면적으로 인하여 크게 변한다. 전기통신과 관련된 1.55 ㎛ 광의 투과를 위한 콘트라스트 비가 어떠한 최적화 없이 12:1(~11 dB)을 초과한다는 것이 주지된다. 화학적 도핑 수준을 조정함으로써, NIR에서 임의의 특정 파장의 변조는 본원에 기술된 구체예들을 통하여 최대화될 수 있다.

[0044] LSPR 변조를 기반으로 한 동적, 분광-선택적 윈도우 코팅의 가능한 성능은 도 9a에 도시된 바와 같이 막 두께에 따라, 본원에 기술된 구체예들에 따른 NC 막의 동적 투과율을 측정함으로써 조사된다. 보다 두꺼운 막에서, 표면 플라즈몬 흡수는 포화되어, 높은 투과와 낮은 투과 사이에 보다 날카로운 에지를 제공하고 네가티브 바이어스에서 NIR 투과율을 최소화한다. 그러나, 포지티브 바이어스에서의 최대 NIR 투과율 및 가시광 투과율에 일반적으로 악영향을 미쳤다. 이러한 상호 절충(trade-off)은 가시광 투과율에 대해 최소한의 영향을 나타내면서 NIR 투과율의 동적 범위가 최대화되는 최적의 두께를 야기시킨다.

[0045] 스마트 윈도우 성능에 대한 이러한 동적 광학 성질의 영향은 도 9b에 도시된 바와 같이, 310 nm 두께의 NC 막의 투과율 스펙트럼을 태양광 스펙트럼으로 컨볼루션시킴(convolute)으로써 평가될 수 있다. 어두운 영역들은 막이 "블리칭된(bleached)" 상태(포지티브 바이어스) 및 "착색된" 상태(네가티브 바이어스)에 있을 때 투과되는 태양광 스펙트럼의 일부를 나타낸 것이다. 가시광이 두 가지 상태 모두에서 거의 투과되지만 NIR 광이 크게 변조된다는 것이 명백하다. 이러한 곡선들을 적분하면, 두 가지 상태들 사이에서 전체 투과율의 21% 차이 및 태양광 스펙트럼의 NIR 부분의 투과율의 35% 차이가 발견되었다. 이는 이미 나노결정 크기, 화학적 도핑 수준, 커플링 및 막 두께의 추가적인 최적화에 의해 가능하게 이용 가능한 추가 이득과 함께, 윈도우를 위한 태양 가열의 실질적인 변조를 나타낸다. 한편, 도 9c에 도시된 바와 같이 인간 육안으로 가시화 가능한 태양 일사의 단지 6% 변조를 나타내고, 심지어 착색된 상태에서, 이러한 광의 92% 이상이 전기 조명을 필요로 하지 않도록 이용 가능하게 유지된다.

[0046] 본원에 기술된 구체예들의 예비 내구성 시험에서는 사실상, 도 10에 도시된 바와 같이, 여러 충전-방전 사이클에 대해 이들의 전기화학적 성질에 있어 어떠한 변화도 나타내지 않았으며, CdSe NC 막은 손상(degradation) 없이 적어도 10,000회 사이클링되었다[12]. 본원에 기술된 구체예들의 안정성은 축적/결핍 층이 NC 표면 부근에서 가역적으로 스위칭되는 상기에 제안된 메카니즘과 일치한다. 통상적인 전기변색 코팅[26] 또는 최근에 보고된 플라즈몬 Cu_2S 및 Cu_2Se NC와는 달리, 이러한 작동 원리는 활성 물질을 통한 양이온 이동을 수반하지 않는다[9,10]. 다시 말해서, 스위칭은 용량성(capacitive)이며, 본원에 기술된 구체예들은 수퍼캐패시터의 전극과 같이 작동한다.

[0047] 용량성 스위칭의 가설은 Li^+ 함유 전해질에서의 NC 막의 분광 전기화학적 반응을 테트라부틸암모늄(TBA^+) 전해질에서의 이의 거동과 비교함으로써 시험되었다. Li^+과 달리, TBA^+는 물리적으로 너무 커서 삽입하기 어려워서, 단지 용량성 기여를 나타낸다[23]. 순환 전압전류법에 의해 기록된 충전 프로파일은 두 개의 전해질에 대해서 유사하며, 주입되고 추출된 전체 전하는 도 11에 도시된 바와 같이 거의 동일하다. 더욱더 검토하면, NIR 광학적 반응은 도 12에 도시된 바와 같이 구분되지 않는다. 명확하게, 삽입(intercalation)은 관찰된 플라즈몬 공명의 최대 변조를 달성하기 위해 요구되지 않는다. 이에 따라, 배터리 및 전기변색 전극 물질에 대한 원칙적인 손상 경로, 즉 반복된 삽입 및 탈삽입(deintercalation)으로부터의 변형[26]은 본원에 기술된 구체예들의 용량성 작동 메카니즘에 의해 피하게 되었다. 착색 효율(coloration efficiency)은 또한 도 12에 도시된 바와 같이, 통상적인 전기변색 막에 비해 여러 배 개선된다.

[0048] 삽입 없이, 주입된 캐리어를 용량성으로 보정하는 효율은 전극 물질로서 ITO의 선택으로 제한되지 않으며, 이는 오히려 한 자릿수의 나노미터 스케일 상에서의 나노구조화의 직접적인 결과이다. 다른 플라즈몬 NC, 뿐만 아니라 WO_3와 같은 통상적인 전기변색 물질들을 포함하는, 충전 및 방전 하에서 광학적 성질을 변화시키는 임의의 물질은 원칙적으로, 이러한 방식으로 작동될 수 있다[27]. 이에 따라, 본원에 기술된 구체예들은, 사이클링에 대해 튼튼하여 스마트 윈도우 및 광학적 변조의 다른 적용들에 대한 타겟화된 반응 특징들을 달성하기 위한 물질 선택에 대한 옵션들을 크게 확장시키는 나노결정-기반 전기변색 전극들의 디자인에 대한 새로운 패러다임(paradigm)을 제시한다.

[0049] **용도**

[0050] 본원에 기술된 구체예들을 통한 투과율의 전기화학적 변조는 특히 동적 "스마트 윈도우(smart window)" 적용을 위해 특히 고려된다. 이러한 경우에, 본원에 기술된 구체예들은 효과적으로 나노플라즈몬 원리로 작동하는, 마크로플라즈몬 소자(macroplasmonic device)의 일부일 수 있다. 태양광 적외선으로부터 유도된 열 부하는 본원에 기술된 구체예들에 의해 변하는 외부 환경에 반응하여 동적으로 변조될 수 있지만, 가시광 투과율은 본원에 기술된 구체예들에 의해 일광 사용을 위해 유지될 수 있다[25].

[0051] **일반**

[0052] 본원에 기술된 구체예들은, ITO NC 막의 표면 플라즈몬 공명이 완전 가역적 전기화학적 도핑을 통해 동적으로 미세 조정될 수 있어, 이에 따라 반도체 LSPR 특징들의 전기적 변조의 가능성을 실현시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 그러나, 본원에 기술된 구체예들의 LSPR 변조는 Au 또는 Ag LSPR의 전기화학적 반응과 더욱 유사한, 자유 전자들의 집합적 반응(collective response)이다[13,14].

[0053] 본원에 기술된 구체예들의 LSPR은 근적외선(NIR) 스펙트럼(전기통신 파장들을 포함)의 대부분을 포함하는 범위에 걸쳐 동적으로 이동하여, 나노플라즈몬 소자로 또는 이의 밖으로 광학적 커플링을 조절하거나 분광학적 특징들의 플라즈몬 향상을 미세조정함을 포함하는 잠재적인 적용을 가능하게 할 수 있다[15]. 본원에 기술된 구체예들은 태양광 적외선의 투과율을 동적으로 변조시킬 수 있다. 이들의 우수한 가시광 투과성을 고려하여, 이러한 변조는 발달된, 에너지 절약형 "스마트 윈도우" 상에 동적 코팅을 위한 독특한 기회를 제공한다.

[0054] **추가적인 물질**

[0055] *물질*

[0056] 인듐 아세틸아세토네이트(In(acac)3, 99.99%), 주석 비스(아세틸아세토네이트) 디클로라이드(Sn(acac)2Cl2, 98%), 주석 아세테이트(Sn(Ac)4, 99.99%), 미리스트산(MA, ≥ 98%), 1-옥타데센(ODE, 90%), 및 올레산(OLAC, 90%)을 Aldrich로부터 구입하고, 추가 정제 없이 사용하였다. 올레일아민(OLAM, 90%)을 Acros로부터 획득하였다.

[0057] *방법*

[0058] ITO 나노결정 합성

[0059] ITO 나노결정(NC)의 합성은 문헌 프로토콜(6,7)의 약간의 변형을 기반으로 한 것으로서, 표준 슈랭크-라인(Schlenk-line) 기술을 이용하여 불활성 분위기 하에서 수행된 것이다. 상세하게:

[0060] a) 16.8%의 Sn를 갖는 4 nm 직경의 ITO: In(acac)3(1 mmol), Sn(acac)4(0.2 mmol), 및 MA(3 mmol)를 3목 플라스크에서 20 mL의 ODE와 혼합하고, 진공 하, 110℃에서 2 시간 동안 탈기시켰다. 이후에, 온도를 295℃로 상승시키고, 1 mL의 상기 탈기된 ODE 중 3M OLAM 용액을 빠르게 주입하였다. 용액 온도는 280℃로 떨어졌으며, 1 시간 동안 유지시켰다. 용액은 거의 순간적으로 황색이 되었고, 이후에 오렌지 색으로 변하고, 마지막으로 주입하고 10분 내에 진한 녹색으로 변하였다. 이후에, 온도를 추가 1 시간 동안에 240℃로 추가로 감소시켰다. 10mL의 클로로포름을 최종 반응 혼합물에 첨가하고 에탄올로 침전시킴으로써 NC를 수집하였다. 추가 침전 및 세척을 헥산/에탄올로 수행하였다. 마지막으로, NC를 1:1 옥탄:헥산의 혼합물에 분산시켰다.

[0061] b) 4.4%의 Sn을 갖는 7 nm ITO NC: 7g의 OLAM 중에 In(acac)3(0.5mmol) 및 Sn(acac)2Cl2(0.027mmol)를 함유한 용액을 50mL 3-목 플라스크에서 혼합하고, 질소 하, 250℃에서 5시간 동안 자석을 이용하여 교반하였다. 용액은 전구체 염들이 용해됨에 따라 투명하게 되었고, 진한 황색으로 진행한 후에, 250℃에 도달 시에 진한 청녹색으로 변하였다. 에탄올로의 침전, 원심분리, 헥산 중에 재분산의 반복된 단계 후에 최종 생성물을 수집하고, NC 분산물을 추가로 안정화시키기 위해 및 20㎕ OLAM 및 40㎕ OLAC를 첨가하였다. 헥산 중의 재분산 및 에탄올로의 재침전의 3회 사이클 후에, ITO NC를 1:1 옥탄:헥산의 혼합물에 재분산시켰다.

[0062] c) 4.4%의 Sn을 갖는 10nm ITO NC: 2mmol의 In(acac)3 및 0.11mmol의 Sn(acac)2Cl2를 사용하여 7nm NC에 대해 기술된 것과 동일한 절차를 통하여 NC를 수득하였다.

[0063] d) 4.4%의 Sn을 갖는 12nm ITO NC: 25 mL 플라스크를 사용하고 OLAM을 2.3g으로 감소시킴으로써 7nm NC에 대해 기술된 것과 동일한 절차를 통해 NC를 수득하였다.

[0064] e) 9.4%의 Sn을 갖는 12nm ITO NC: Sn(acac)2Cl2를 0.054mmol로 증가시킴으로써 7nm NC에 대해 기술된 것과 동

일한 절차를 통해 NC를 수득하였다.

[0065] 원소 분석

[0066] 원소 분석을 Varian 720/730 시리즈 분광계를 구비한 유도 결합형 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES)으로 수행하였다. ITO 샘플을 진한 HCl에 용해시켰다. 추출된 Sn 함량에 대한 상대적 오차는, 각 측정 당 9회의 반복을 기초로 하여 측정된 바와 같이 보고된 백분율의 3% 이내이다.

[0067] 형태학적 분석

[0068] 저- 및 고-해상도 TEM을 JEOL 2100 현미경을 이용하여 200 kV의 가속 전압에서 수행하였다. 매우 얇은 카본-코팅된 구리 그리드의 표면 상에 NC를 함유한 헥산 용액 한 방울을 건조시킴으로써 TEM 분석용 샘플을 제조하였다.

[0069] 막 제조

[0070] 스핀캐스팅 기술(spincasting technique)을 이용하여 ITO 나노결정의 박막을 생성시켰다. 유리 기판을 초음파 처리를 이용하여 3 단계 공정으로 세정하였다: 15분 2% Helmenex 용액을 지닌 탈이온수, 15분 아세톤, 15분 이소프로판올. 3회의 린스를 각 초음파처리 단계 사이에서 수행하였다. ITO 나노결정(~67 mg/ml)의 1:1 옥탄/헥산 용액을 이용하여, 30㎕를 2.5cm x 2.5cm 유리 기판 상에 분산시켰다. 스핀닝 레시피(spinning recipe)는 30초 동안 초기 1000RPM 스핀 이후 20초 동안 4000RPM으로 이루어진다. 이러한 것들을 1M 포름산/아세토니트릴 용액에서 45분 동안 함침시킴으로써 인시튜 리간드 교환을 나노결정 막 상에서 수행하였다. 샘플들을 아세토니트릴로 린싱하고, 열처리 전에 질소 건(nitrogen gun)으로 건조시켰다. 모든 샘플들을 아르곤 환경 하, 250℃에서 1 시간 동안 가열시켰다. 막 두께를 증가시키기 위한 추가 층을 위해 전체 공정을 반복하였다. 막 에지를 샘플로부터 제거하여 스핀코팅으로부터 생성된 불량한 균일성의 영역을 제거하였다. 5nm 크롬 접착층을 갖는 110nm 두께의 금 콘택트를 샘플의 한 에지에서 열적으로 증발시켰다.

[0071] 막 특징분석

[0072] Vecco Dektak 150+ Profiler를 이용하여 각 후가공 단계 사이에서 막 두께를 측정하고, Zeiss Gemini Ultra-55 분석학적 주사전자현미경을 이용하여 90도 단면 이미지로 확인하였다. 막 형태를 GADDS 구역 검출기가 장착되고 Cu Kα, 1.54 Å의 파장에서 40 kV 및 20 mA에서 작동하는 Bruker D8-Discover X-선 회절기를 사용하여 후가공 단계 사이에서 체크하였다.

[0073] 전기화학적 측정

[0074] 전기화학적 측정을 위해 무수 0.1M 리튬 퍼클로레이트/프로필렌 카보네이트 전해질 용액에 함침된 막을 준비하였다. 별도의 리튬 호일들을 상대 전극 및 기준 전극 둘 모두용으로 사용하였다. 이러한 막들을 기준 전극에 대해 1.5V 내지 4V의 전위 범위에서 구동시켰다. 다양한 전위에서 막의 인시튜 광학 스펙트럼을 획득하였다. 이러한 스펙트럼을 수분이 소요되는 광학적 반응을 안정화시킨 후에 수집하였다. 그러나, 이는 스위칭 속도에 대한 고유 한계가 아니고, 낮은 평면내 전도도에 의해 제한될 것이다. 하부(스퍼터링된) ITO 막에 의해 지지된 나노결정은 훨씬 더욱 빠르게 스위칭되지만, 이러한 구성은 투과 스펙트럼의 해석을 단순화하는 것을 방해한다. 전해질의 경로 길이는 측정 동안 ~2mm이다. 전위 한계들 사이에서의 전하 측정을 10 μA 소스 전류(sourced current)를 갖는 대시간 전위차법(chronopotentiometry) 기술을 이용하여 수행하였다. 5회 사이클을 각 측정에서 수행하였으며, 최종 수치를 이러한 세트로부터 평균처리하였다. 막 사이클링(film cycling)을 순환 전압전류법 기술을 이용하여 수행하였다. 막을 1 mV/s 스캔 속도에서 전위 한계들 사이에서 평균 10회 사이클링하였다. 모든 전기화학적 측정을 무수 0.1M 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(TBAP)/아세토니트릴 전해질과 함께 반복하였다. 이러한 셋업(set up)에서, 백금 와이어를 상대 전극으로 사용하였다. 0.01M AgNO3/0.1M TBAP/아세토니트릴 용액에 함침된 은 와이어로 이루어진 Ag/Ag+ 기준 전극을 기준 전극으로서 사용하였다. 리튬 기반 전해질에 의해 셋팅된 조건들과 매칭시키기 위하여, 기준 전극에 대해 -1.55V 내지 0.95V의 전위 범위 사이에서 막을 구동시켰다. 단위 구역 당 관련된 전하를 갖는 포지티브 바이어스와 네가티브 바이어스 간의 광학 밀도의 변화 비를 획득함으로써 착색화 효율을 계산하였다. 모든 전기화학적 측정을 아르곤 글로브 박스에서 Bio-logic VSP 일정 전위기(potentiostat) 및 ASD Quality Spec Pro VIS/NIR 분광계로 수행하였다.

[0075] *Drude 모델링*

[0076] ITO 나노결정 용액, 박막, 및 전기화학적 반쪽 전지 디바이스의 반사 투과율(specular transmittance)을 Scout 소프트웨어 패키지(www.wtheiss.com)를 이용하여 시뮬레이션하였다. 각 경우에서, 실험의 기하학적 구조가 정

확하게 고려되어야 하기 때문에, 절대 투과율을 모델링하였다. ITO 나노결정에 대한 광학 상수를 피팅하기 전에, 기판, 큐벳, TCE, 및/또는 전해질의 투과율을 상당 수의 자유 파라미터들을 사용하여 모델링하였다. 백그라운드 투과율에 대한 양호한 피트를 수득한 후에, 이러한 자유 파라미터들을 ITO 투과율 스펙트럼을 피팅하기 전에 고정시켰다.

[0077] 각 기하학적 구조에 대하여, Maxwell-Garnett(MG) 유효 매질 근사치를 이용하여 ITO 나노결정 층들을 모델링하였다. 통상적으로, 브러그만 유효 매질 근사치를 체적 분율이 약 0.3 초과일 때 도전성 나노결정 막에 대해 사용하였다(18,19). 그러나, 이러한 모델이 이러한 연구에서 박막에 대한 피트와 같이 양호한 것으로 제공되지 않은 것으로 밝혀졌으며, 이는 0.4 이상의 체적 분율을 갖는다. 이는, 브러그만의 모델이 입자들 간의 전자 커플링을 고려하며 ITO 막이 4 포인트 프로브 측정으로 시험할 때 모두 측면 전도성이기 때문에 놀라운 것이다.

[0078] 350 내지 2500nm 스펙트럼 범위에 대하여, 측정된 데이타를 기술하기 위해 전기 감수율(electric susceptibility)에 대한 4개의 구성성분들이 요구되었다. 일정한 유전 백그라운드가 제 1 구성성분이다. 밴드갭 흡수는 O'Leary-Johnson-Lim 모델(28)을 이용하여 설명되었는데, 이는 이전에 ITO에 적용되었던 것이다(29). 그러나, 이러한 모델은 채워지지 않은 포물선 밴드로의 흡수를 가정한 것으로서, 이는 분명히 고도로 도핑된 ITO에 대한 경우가 아니다. 이와 같이, 이러한 모델은 밴드갭을 정량적으로 고려하기 위해 선택되었으며, 추출된 밴드갭 파라미터로 거의 표현되지 않는다. 이러한 전기 감수율에 대한 제 3 구성성분은 가전자대(valence band)에서 전도 밴드(conduction band)의 상단 절반의 UV 흡수를 기술하는 조화 진동자(harmonic oscillator)이다(29).

[0079] 제 4 및 최종 구성성분은 확장된 Drude 이론에 의해 기술된 자유 캐리어 흡수이다. 이온화된 불순물 산란은 고도로 도핑된 반도체에서 전자 수송에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이러한 산란은 댐핑 상수(damping constant)의 주파수 의존성을 고려함으로써 확장된 Drude 이론에서 설명된다. ITO에 대해 유용한 것으로 입증된 통상적으로 사용되는 경험적 모델이 선택되었다(19,29). 이는 댐핑 파라미터의 $\omega^{-3/2}$ 의존성(31)을 고려하는 다른 분석학적 모델(18,30)과 매우 유사한 결과를 제공한다.

[0080] 상당한 수의 매우 상이한 초기 추측과 함께 출발하여, 모든 경우에서 동일한 수치로 수렴하기 때문에 피팅된 플라즈마 주파수에 대한 높은 수준의 신뢰성이 얻어졌다. 이는 박막, 용액 및 전기화학적 반쪽 전지 디바이스에서 연구된 모든 기하학적 구조에 대해서도 그러하다. 통상적으로, 모델에 의해 추출된 막 두께는 또한 신뢰성이 있고, 프로파일로미터(profilometer) 측정에 잘 따른다. 마지막으로, 입자 부근 유전 기능은 인가된 전위에 따라 조직적으로 변하는 것으로 확인되었다. 이는 주입되고 추출된 전자 전하에 응하는 전해질의 국소적 재편성의 가설과 일치한다. 이러한 유전 기능 모델링의 세부사항은 공개될 것이다.

[0081] 참조 문헌

[0082] 1. Link, S. & El-Sayed, M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 8410-8426.

2. Liu, N., Tang, M. L., Hentschel, M., Giessen, H. & Alivisatos, A. P. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. *Nature Mater.* **2011**, doi:10.1038/nmat3029.

3. Larsson, E. M., Langhammer, C., Zoric, I. & Kasemo, B. Nanoplasmonic probes of catalytic reactions. *Science* **2009**, 326, 1091-1094.

4. Elghanian, R., Storhoff, J. J., Mucic, R. C., Letsinger, R. L. & Mirkin, C. A. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *Science* **1997**, 277, 1078-1081.

5. Atwater, H. A. & Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Mater.* **2010**, 9, 205-213.

6. Giltsrap, R. A., Capozzi, C. J., Carson, C. G., Gerhardt, R. A. & Summers, C. J. Synthesis of a nonagglomerated indium tin oxide nanoparticle dispersion. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4163-4166.

7. Choi, S., Nam, K. M., Park, B. K., Seo, W. S. & Park, J. T. Preparation and optical properties of colloidal monodisperse and highly crystalline ITO nanoparticles. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2609-2611.

8. Kanehara, M., Koike, H., Yoshinaga, T. & Teranishi, T. Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near IR region. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17736-17737.

9. Luther, M. J., Jain, P. K., Ewers, T. & Alivisatos, A. P. Localized surface plasmon resonance arising from free carriers in doped quantum dots. *Nature Mater.* **2011**, 10, 361-366.

10. Dorfs, D. *et al.* Reversible Tunability of the Near-Infrared Valence Band Plasmon Resonance in $Cu_{2-x}Se$ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, doi:10.1021/ja2016284.

11. Wang, C., Shim, M. & Guyot-Sionnest, P. Electrochromic nanocrystal quantum dots. *Science* **2001**, 291, 2390-2392.

12. Guyot-Sionnest, P. & Wang, C. Fast voltammetric and electrochromic response of semiconductor nanocrystal thin films. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7355-7359.

13. Ung, T., Giersig, M., Dunstan, D. & Mulvaney, P. Spectroelectrochemistry of Colloidal Silver. *Langmuir*, **1997**, 13, 1773-1782.

14. Novo, C., Funston, A. M., Gooding, A. K. & Mulvaney, P. Electrochemical Charging of Single Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14664-14666.

15. Boltasseva, A. & Atwater, H.A. Low-Loss Plasmonic Metamaterials. *Science* **2011**, 331, 290.

[0083]

16. Yamada, N. *et al.* Donor compensation and carrier-transport mechanism in tin doped In_2O_3 films studied by means of conversion electron^{119}Sn Mossbauer spectroscopy and hall effect measurement. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, 39, 4158-4163.

17. Zarghami, M. H. *et al.* P-Type PbSe and PbS quantum dot solids prepared with short chain acids and diacids. *ACS Nano* **2010**, 4, 2475-2585.

18. Ederth, J., Heszler, P., Hultaker, A., Niklasson, G. A. & Granqvist, C. G. Indium tin oxide films made from nanoparticles: Models for the optical and electrical properties. *Thin Solid Films* **2003**, 445, 199-206.

19. Solieman, A. & Aegerter, M. A. Modeling of optical and electrical properties of In_2O_3:Sn coatings made by various techniques. *Thin Solid Films* **2005**, 502, 205-211.

20. Ghosh, S. K. & Pal, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to application. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4797-4862.

21. Halas, N. J., Lal, S., Chang, W.-S., Link, S. & Nordlander, P. Plasmon in strongly coupled metallic structures. *Chem. Rev.* **2011**, doi:10.1021/cr200061k.

22. Zum Felde, U., Haase, M. & Weller, H. Electrochromism of highly doped nanocrystalline SnO:Sb. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9388-9395.

23. Pflughoefft, M. & Weller, H. Spectroelectrochemical analysis of the electrochromism of antimony-doped nanoparticulate tin-dioxide electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10530-10534.

24. Feiganbaum, E., Diest, K. & Atwater, H. A. Unity-order index change in transparent conducting oxides at visible frequencies. *Nano Lett.* **2010**, 10, 21112116.

25. Lee, E. S. *et al.* "Advancement in Electrochromic Windows" (CEC-500-2006-052, California Energy Commission, PIER, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, 2006).

26. Baetens, R., Jelle, B. P. & Gustavsen, A. Propeties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the art review. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2010**, 94, 87-105.

27. In fact, there is some suggestion in the literature that NiO-based electrochromic films, may in some cases operate on pseudocapacitive principles. For example, see: S. E. Lee, C. E. Tracy, Y. Yan, J. R. Pitts, S. K. Deb, Solid state nanocomposite electrochromic pseudocapacitors. *Electrochem. Sol. Stat. Lett.* **2005**, 8, A188-A190.

28. O'Leary, S. K., Johnson, S. R. & Lim, P. K. The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis. *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 3334-3340.

[0084]

29. Mergel, D. & Qiao, Z. Dielectric modelling of optical spectra of thin In_2O_3:Sn films. *J. Phys. D* **2002**, 35, 794-801.

30. Hamberg, I. & Granqvist, C. G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films - basic optical-properties and applications to energy-efficient windows. *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 123-159.

31. Gerlach, E. Carrier scattering and transport in semiconductors treated by the energy-loss method. *J. Phys. C.* **1986**, 19, 4585-4603.

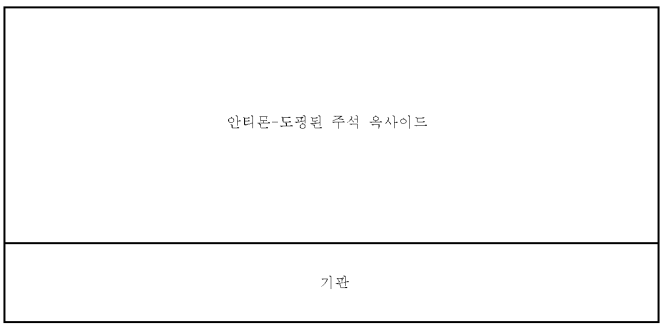
[0085]

[0086] 결론

[0087] 상기 설명 및 실시예가 예시적인 것이고 제한적이지 않은 것으로 의도되는 것으로 이해되어야 한다. 여러 구체예들은 상기 설명 및 실시예를 읽을 시에 당업자에게 명백하게 될 것이다. 이에 따라, 본원에 기술된 구체예들의 범위는 상기 설명 및 실시예를 참조로 하여 결정되지 않고, 이러한 청구범위에 대한 균등물의 전체 범위와 함께, 첨부된 청구범위를 참조하여 결정되어야 한다.

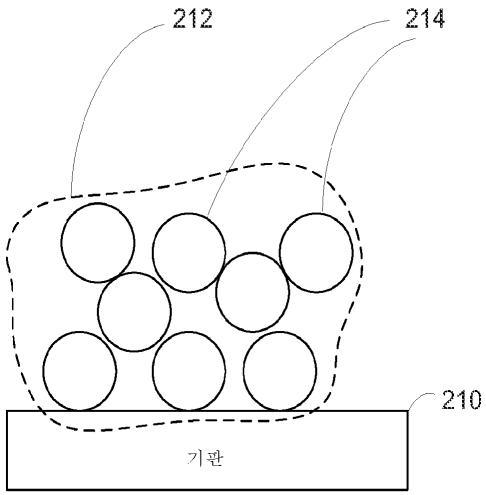
도면

도면1

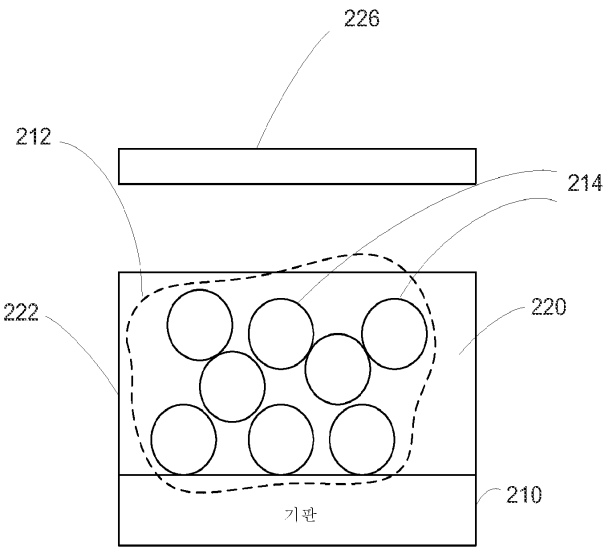


(종래 기술)

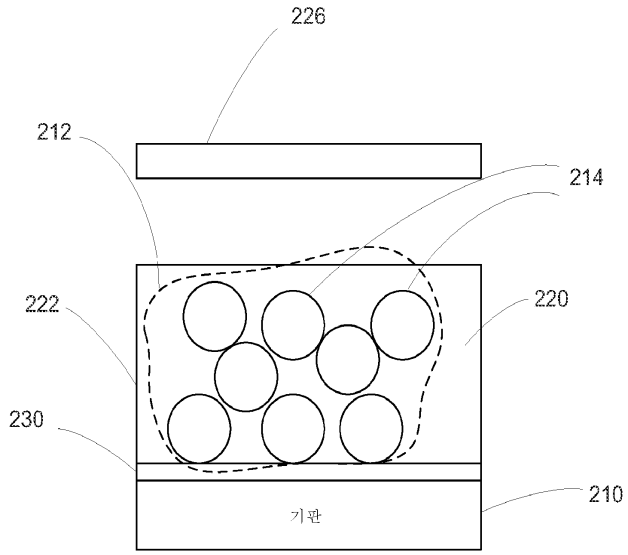
도면2a



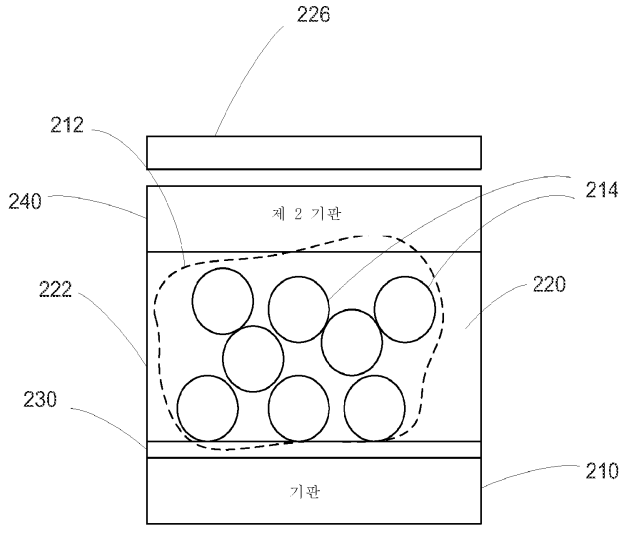
도면2b



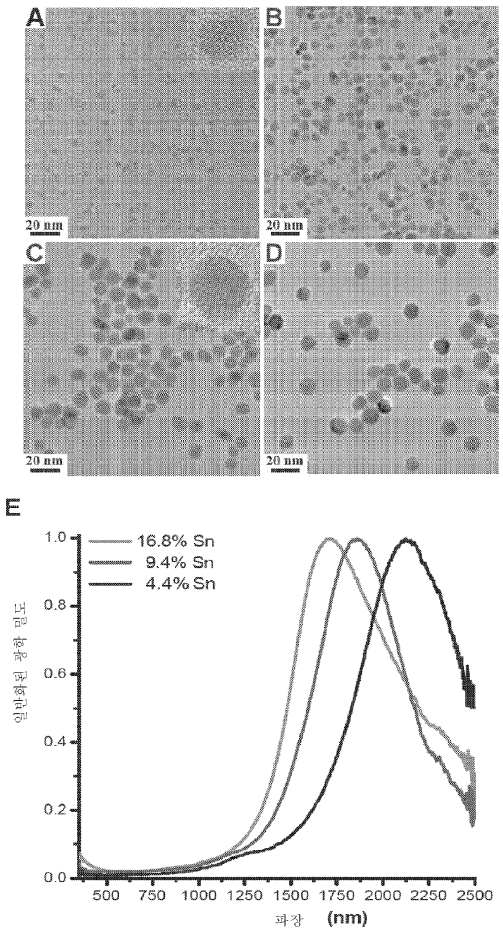
도면2c


226
212
214
222
220
230
210
기판

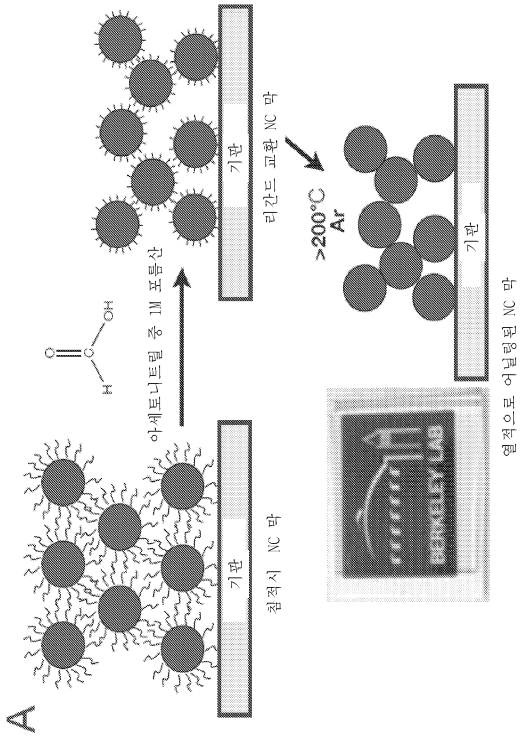
도면2d


226
212
240
제 2 기판
214
222
220
230
210
기판

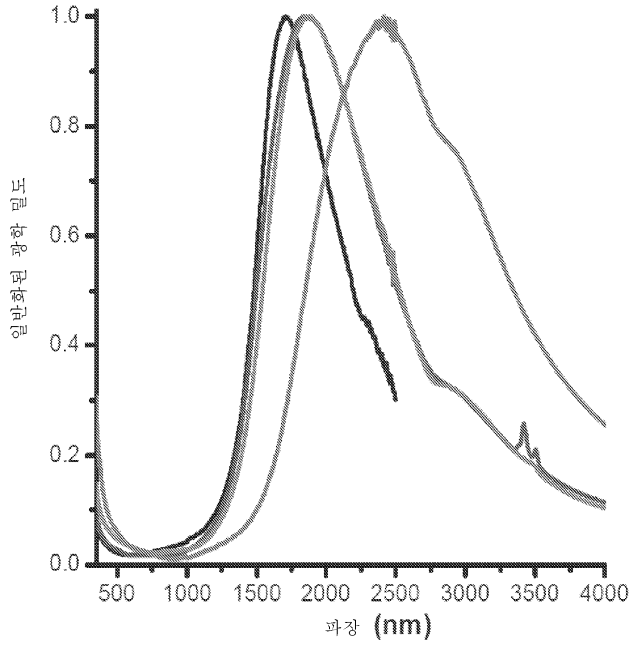
도면3


A
B
C
D
20 nm
20 nm
20 nm
20 nm
E
16.8% Sn
9.4% Sn
4.4% Sn
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
2250
2500
파장 (nm)

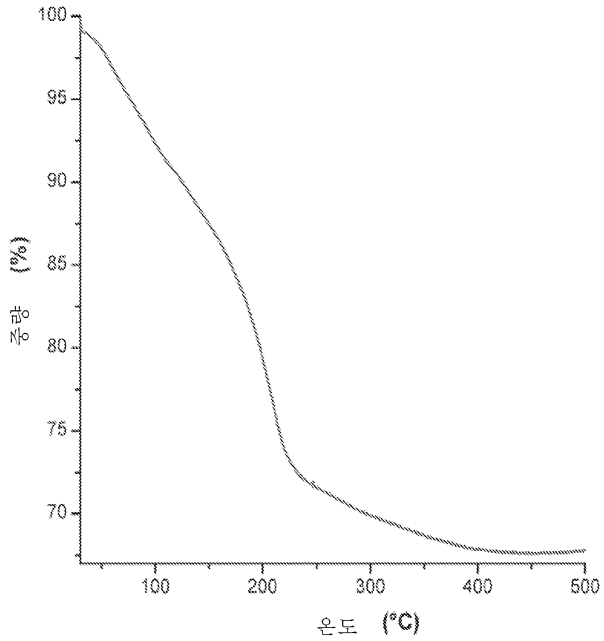
도면4a


A
기판
침적시 NC 막
아세토니트릴 중 1M 포름산
기판
리간드 교환 NC 막
>200°C
Ar
기판
열적으로 어닐링된 NC 막

도면4b

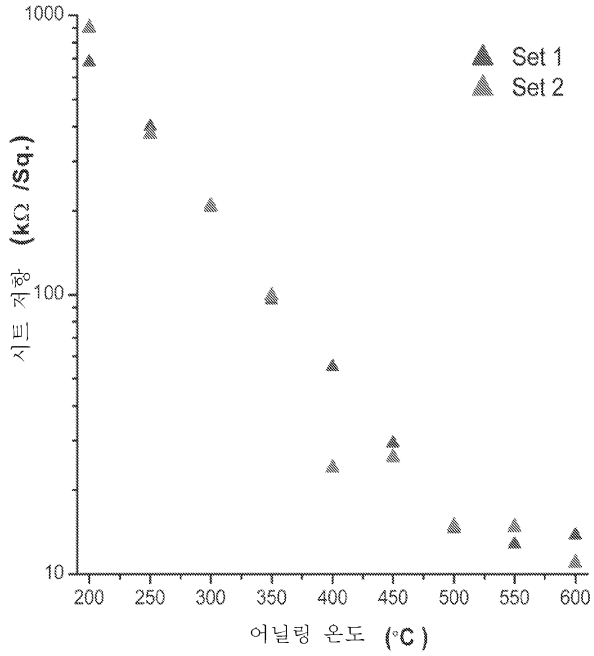

일반화된 광학 밀도
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
파장 (nm)

도면5



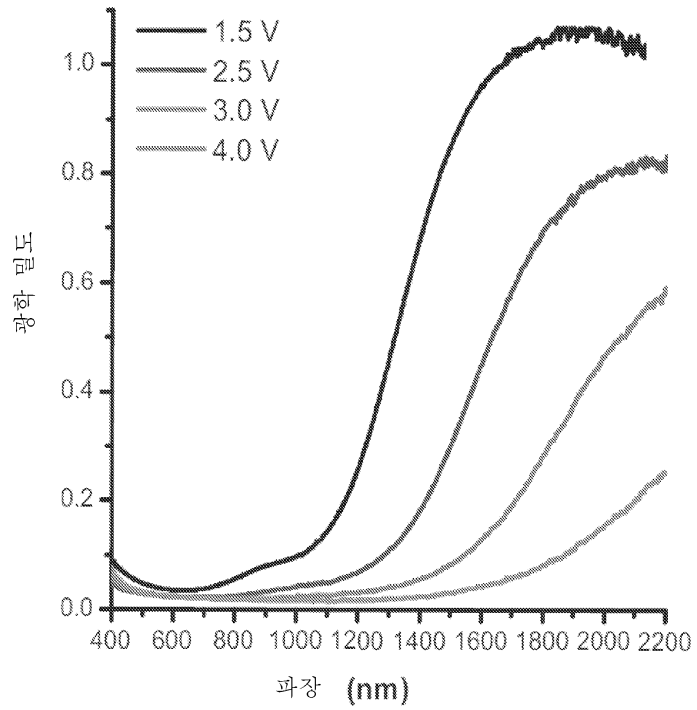
질소 환경, 5°C/min 의 가열 속도에서의
포름산의 열중량 측정 분석

도면6

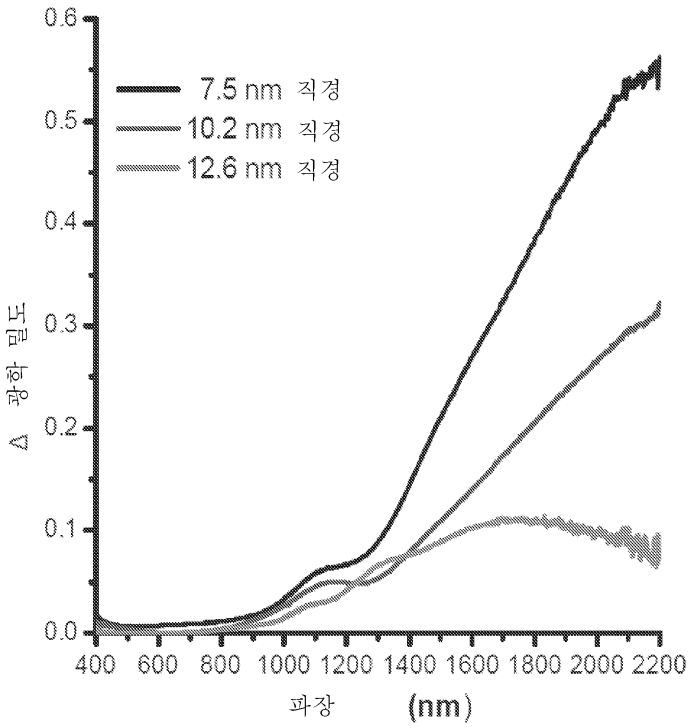


두 세트의 9.4% 주석-도핑을 지닌 11.6±1.5 nm
ITO 나노결정 막에 대한 어닐링 온도에 따른 시트 저항

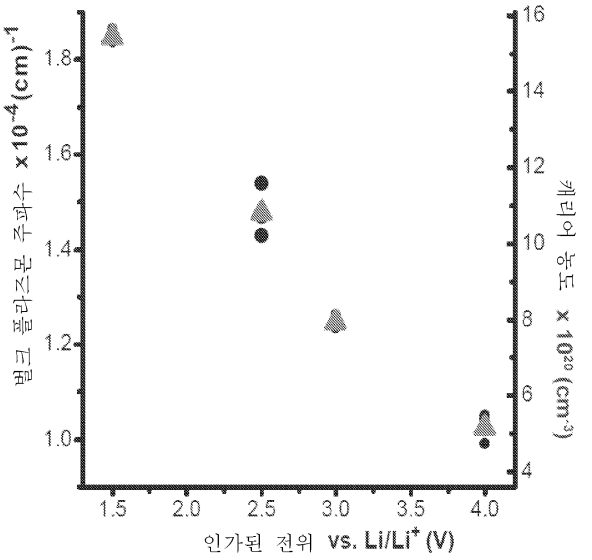
도면7a


1.5 V
2.5 V
3.0 V
4.0 V
광학 밀도
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200
파장 (nm)

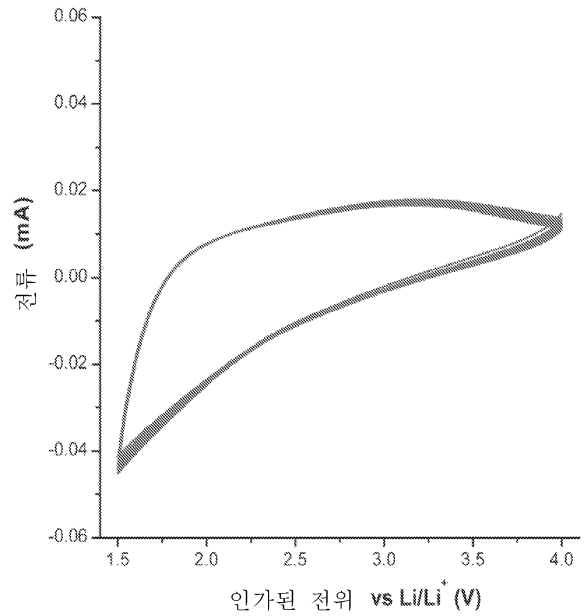
도면7b


7.5 nm 직경
10.2 nm 직경
12.6 nm 직경
Δ 광학 밀도
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200
파장 (nm)

도면7c

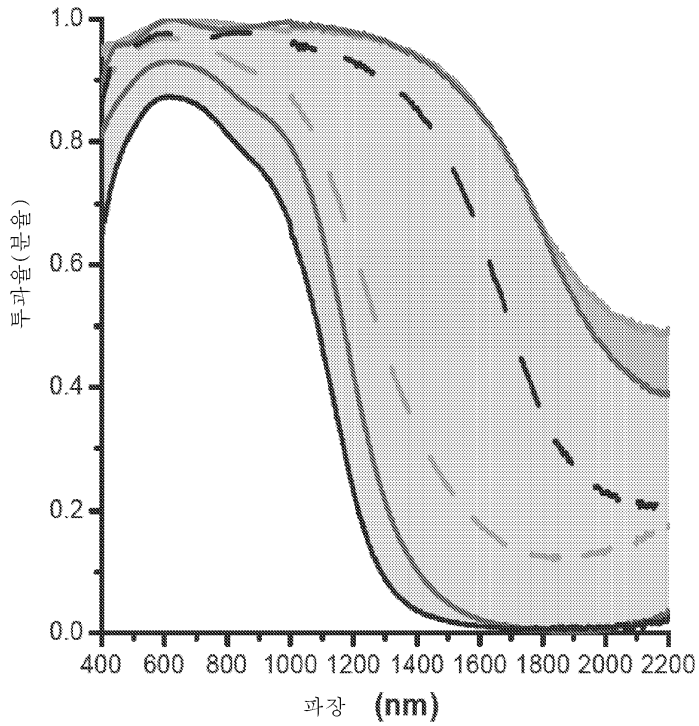


도면8

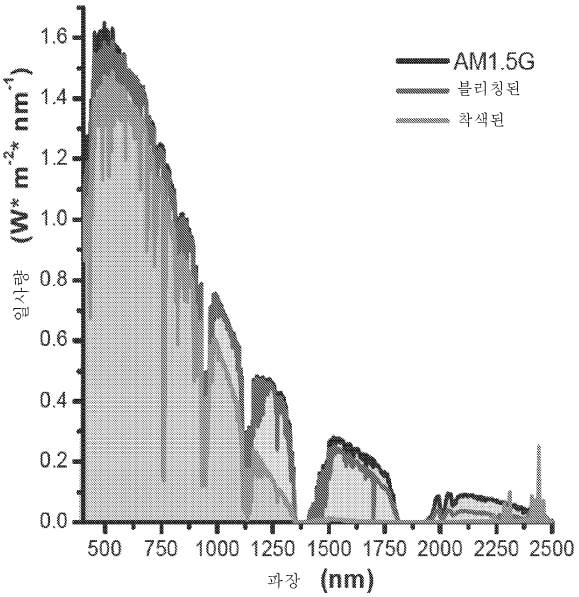


0.1M $LiClO_4$/프로필렌 카보네이트 전해질에서 ITO 나노결정 막의 순환 전류전류곡선. 10회 사이클을 나타냄. 3.5±0.5 mC 의 평균 충전/방전이 각 사이클에서 나타남.
모든 전위는 Li/Li^+ 전극를 기준으로 함.

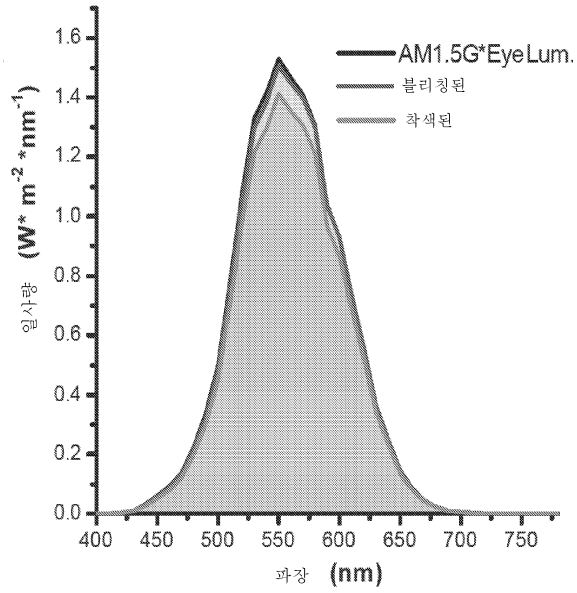
도면9a


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
투과율(분율)
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200
파장 (nm)

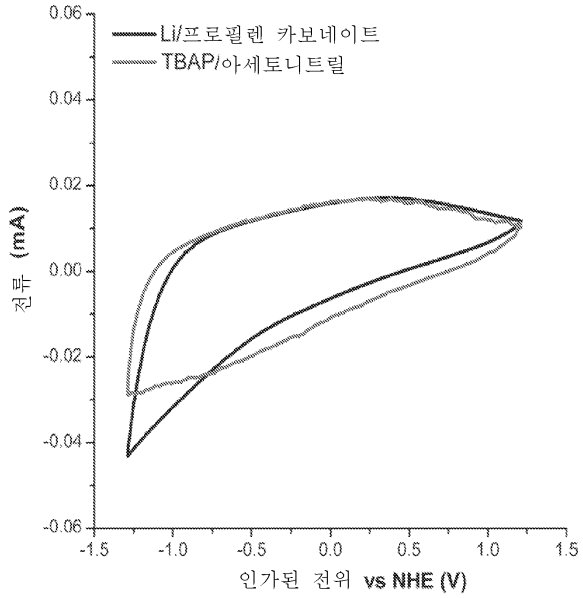
도면9b


AM1.5G
블리칭된
착색된
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
일사량 (W* m-2* nm-1)
500 750 1000 1250 1500 1750 2000 2250 2500
파장 (nm)

도면9c

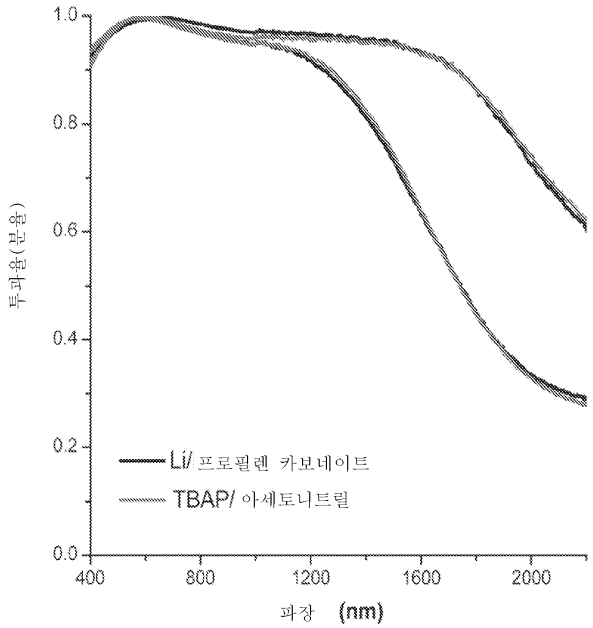


도면10



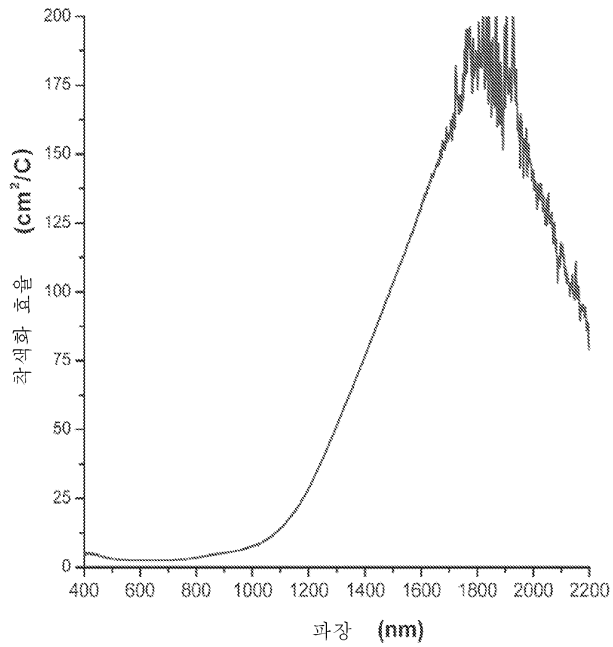
프로필렌 카보네이트 전해질 중 0.1M LiClO4(검정색), 아세토니트릴(TBAP) 전해질 중의 0.1M 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(적색)에서의 ITO 나노결정 막의 순환 전압전류곡선. 3.5±0.5mC 및 3.3±0.4mC의 평균 충전/방전이 각 Li+ 사이와 TBAP 사이를 각각에서 확인됨. 명확한 비교를 위해, 모든 전위는 정상 수소 전극(NHE)에 대해 보고됨.

도면11



프로필렌 카보네이트 중 0.1M LiClO4 전해질(검정색), 아세토니트릴 중 0.1M 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트 전해질에서의 착색화된(-1.3V vs NHE) 및 표백된(1.2V vs NHE) 상태에서 ITO 나노결정 막의 투과율 스펙트럼.

도면12



프로필렌 카보네이트 중 0.1M LiClO4 전해질에서 4V(표백된) 내지 1.5V(착색화된) vs Li/Li+에서 구동된 ITO 나노결정 막의 착색화 효율