

## Pd 박막의 두께 변화에 의한 수소화 특성 변화

조 영 신

강원대학교 과학교육과  
강원도 춘천시 효자2동 192-1, 200-701

### Thickness Dependence of Hydrogenation Characteristics on Pd Films

Young-Sin Cho

Department of Science Education, Kangwon National University  
Chuncheon, Kangwon, 200-701

Abstract : Thermally evaporated Pd films on substrate were hydrogenated upto 1 bar of hydrogen gas at room temperature. Thickness dependence on hydrogenation on Pd film is examined in the thickness range between 60Å and 800Å. Hydrogenation kinetics of thinner films(thinner than 500Å) and that of thicker films are different. Thin film(thickness < 200Å, substrate temp. = RT) showed recrystallization due to hydrogen induced heat. Hydrogen was absorbed by chemisorption process in  $\alpha$  phase of thinner films, and diffusion process in  $\alpha'$  phase of thicker films respectively.

#### 1. 서 론

수소를 포함하고 있는 금속은 여러가지 특이한 현상들을 나타내고 있다. 특히 박막 형태의 금속에 수소가 흡수되면 덩어리(bulk)에서는 볼 수 없는 박막의 두께 변화에 따른 size effect를 관찰할 수 있다. 덩어리 시료에서는 얻기 어려운 물리적인 극한 조건(초고압, 초저온, 대전류, 급격한 온도 경사)에서의 실험을 박막에서는 쉽게 수행할 수 있고 이러한 조건에서 얻어진 실험결과들은 이론의 검증에 중요한 자료들이 된다.

수소저장합금등이 수소와 상호작용을 하면서 수소 기체에 포함된 미량의 불순물들(산소, 탄소, ...)에 의하여 쉽게 poisoning되어 수소 흡수, 방출 효율이 떨어지게 된다<sup>1-6)</sup>. 이를 방지하기 위하여 많은 경우 Pd 박막을 보호피막으로 사용하고 있다. 그러나 Pd 박막 자체에 대한 열역학적, 전기적 특성이 체계적으로 연구되어 있지 않았기 때문에 Pd 박막을 보호 피막으로 한 금속 박막 system<sup>7,8)</sup>의 실험 결과를 정량적으로 분석하는데 많은 어려움이 있었다. 지금까지 연구되어진 Pd 박막은 주로 덩어리의 물리적 특성이 많이

나타나는 1000Å 두께 이상의 시료에 국한되었다. 이 실험에서는 size effect가 뚜렷한 영역에서 여러가지 두께의 박막들을 제작하여 실온에서, 0에서 1기압까지 수소 압력을 변화시키면서 Pd 박막의 수소화 특성을 측정하였다. 박막에 흡수되는 수소의 양이 극히 적기 때문에 박막의 질량 변화 측정 또는 수소화 장치 내의 수소 압력 변화 측정 등의 방법을 사용할 수 없다. 수소 농도와 Pd의 전기 비저항은 수소 농도 약 70%까지는 정비례<sup>8)</sup>하므로 박막 시료의 전기 비저항을 측정하여 Pd박막의 수소화 특성을 분석하였다. Pd박막의 수소 흡수 방출 동역학(kinetics)의 변화에 미치는 여러가지 영향들(박막 제작 조건 차이, 수소 압력, 수소 흡수 방출 횟수 등)을 분석하였다.

## 2. 실험방법

Ultra high vacuum(UHV, 진공도  $10^{-7}$  torr)내에서 기판위에 팔라듐 박막을 thermal evaporation방식에 의하여 증착시킨다. 박막은 형태가 0.8mm × 10mm 정도가 되도록 금속 마스크를 사용하여 제작한다. 기판의 온도를 실온에서 350°C온도 영역으로 조정하면서 박막을 제작하여 기판온도의 변화에 따른 Pd 박막의 물리적 특성 변화를 측정하였다.

Pd 4와 5시료(표1 참고) 제작시의 기판은 corning glass 2948을 사용하였고 증착 전의 압력은  $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$  torr였고, 증착 중 압력은  $1 \sim 2 \times 10^{-6}$  torr를 유지하였다. 증착속도는 평균 1Å/sec였다. Pd의 증발원은 알루미늄이 곁이 있는 텅스텐 가열선(B3 type)에 순도 99.99%의 Pd 덩어리를 넣고 가열하여 사용하였다. Pd 933~Pd 938 시료 제작시의 기판은 sapphire판(10 × 14mm<sup>2</sup>)을 사용하였고 증착 전의 압력은  $1 \times 10^{-7}$  torr였고, 증착 중의 압력은  $2 \sim 3 \times 10^{-6}$  torr를 유지하였다. 증착 속도는 평균 1Å/sec였다. Pd의 증발원은 순도 99.95%의 Pd 리본(50 × 15 × 0.5 mm<sup>3</sup>)에 직접 전류(125Amp)를 흘려 보내서 가열하여 사용하였다.

Pd 박막에 직경 25micro meter의 알루미늄 선을 초음파 용접하여 4-probe 저항 측정용 시료를 준비하였다.

Table 1. Table of Pd film samples.

sample	Pd4	Pd5	Pd933	Pd934	Pd935	Pd937	Pd938
thickness(Å)	180	60	800	180	310	520	670
substrate temp.(°C)	RT	RT	300	300	300	350	350

이 시료를 별다른 처리(열처리, 활성화 과정)를 하지 않고 수소화 장치내에 장치하고 시료 공간을 진공 펌프를 사용하여 진공 시킨 후 고순도 수소(99.999%)를 상온에서 서서히 가한다(최고 1기압까지). 이때 수소 평형 압력의 변화에 따른 시료의 전기 저항을 digital multimeter(DMM)과 personal computer를 사용하여 자동 기록하였다. 수소 압력을 다시 감압시키면서 위와 같은 방법으로 저항 변화를 측정하였다. 수소 흡수 방출 횟수에 따른 수소화 특성 변화를 알아보기 위하여 위의 과정을 수차례 반복하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 두 가지 다른 두께의 Pd 박막의 수소 흡수 특성 곡선들이다. 같은 조건으로 제작된 Pd 박막들이나 단지 두께가 다른 것 때문에 서로 다른 수소화 특성을 보이고 있다. 두꺼운 Pd 933 시료는 덩어리 시료와 유사하게 0.333bar에서 급격하게 증가하여 거의 최대치에 도달하였다. 그러나 얇은 Pd 935 시료는 0.333 bar에서부터 시료의 전기저항이 서서히 증가하다가

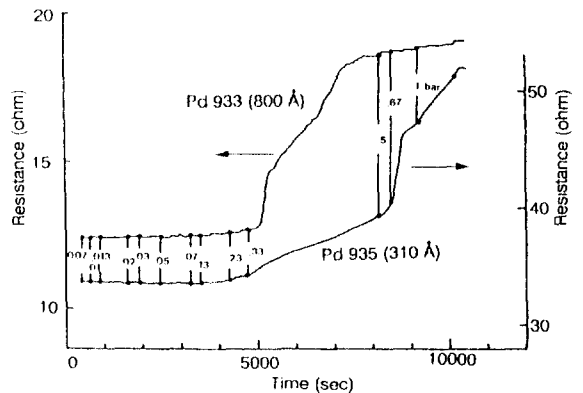


Fig. 1. Hydrogenation characteristics of thin films at room temperature.

0.67bar부터 급격히 증가하고 1.0bar 이후에 포화값에 도달하게 되어 800Å 두께의 시료와 다른 수소화 경향을 보였다.

그림 2는 거의 같은 조건에서 제작된 여러 가지 다른 두께의 Pd 박막들의 전기 저항 대 수소압력 그림이다. 그림 2에서 덩어리 시료에 가까운 시료들(Pd 933, 937, 938)의 경우는 one-step 형태를 나타내고 있으나 두께 500Å 이하의 시료들 (Pd 934, 935)의 경우는 two-step 형태의 특성을 보여준다. 이로부터 500Å이하의 두께의 박막과 500Å이상의 박막이 서로 다른 물리적 특성을 가짐을 알 수 있다. 310Å 두께 시료의 경우 수소 흡수에 800Å 시료보다 높은 압력이 요구되나 180Å 두께 시료의 경우는 낮은 수소압력에서 수소 흡수가 시작됨을 알 수 있다. 그러나 수소 흡수 후의 전기 비저항값은 수소 흡수전의 값에 비하여 대체로 50% 정도 증가하였다. 상온의 기판위에 증착된 Pd 4, Pd 5 시료들은 위에서 고찰한 시료들과는 다르게 수소

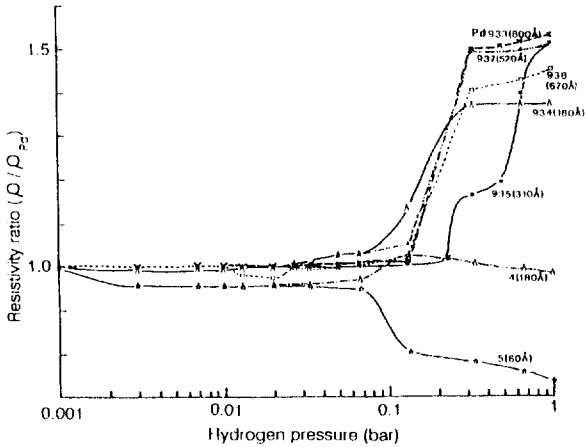


Fig. 2. Relative resistivity vs. hydrogen pressure of Pd films at room temperature.

가 흡수되면서 전기저항이 감소(최대 25%)하였다. 이는 수소 흡수에 의한 발열에 기인한 박막내의 re-crystallization<sup>10)</sup>에 의한 저항 감소량이 수소 흡수로 인한 불순물(수소) 농도 증가에 기인한 전기 저항의 증가량보다 크기 때문에 일어나는 현상이라고 볼 수 있다.

1차 수소 흡수 방출 실험후에 박막 시료를 수소화

장치에서 꺼내어 현미경 관찰을 한 결과 박막의 두께가 얇을 수록 기판으로부터의 박막의 분리 정도가 감소하는 경향을 보였으며 상온의 기판위에 제작된 두께 700Å이상의 두꺼운 시료들은 박막이 기판으로부터 거의 다 분리되었다. 따라서 Pd 박막 증착시에는 박막의 기판 부착도를 높이기 위하여 350°C 정도로 기판을 가열해야 한다.

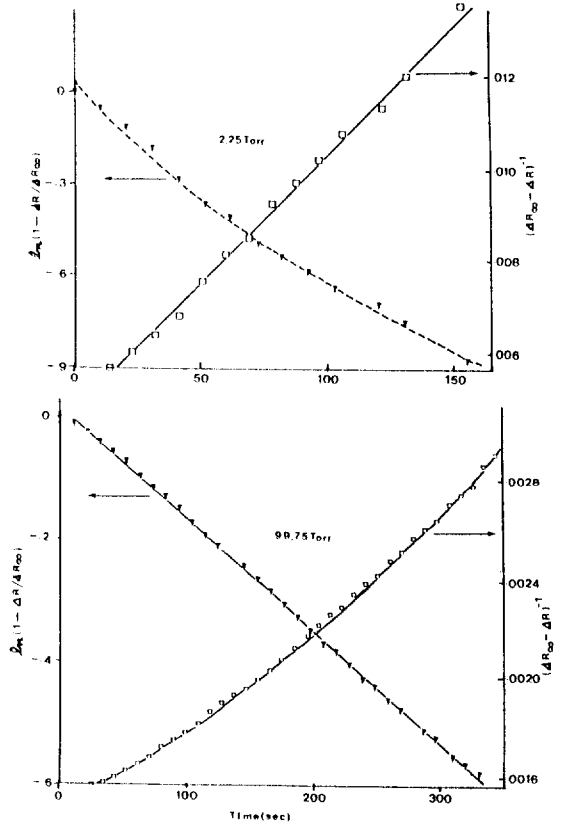


Fig. 3. Time dependence of kinetics of Pd 5 sample (60 thick) at room temperature.

Pd 박막의 수소 흡수에 의한 전기 저항 변화의 동역학은 다음과 같이 두가지 단계로 나누어 표현한다<sup>10)</sup>.

1. 1st order 과정 : 이 과정은 단순 확산 과정으로 다음 식으로 나타낸다.

$$R(t) = \Delta R_{\infty} e^{-kt} + R(\infty) \quad (1)$$

여기서  $\Delta R_{\infty} = R(0) - R(\infty)$ ,  $k^I =$  확산상수,  $t =$  시간 이다.

2. 2-nd order 과정 : 이 과정은 화학흡착되는 과정으로 다음과 같이 나타낸다.

$$(\Delta R_{\infty} - \Delta R)^{-1} = k^{II}t + \Delta R_{\infty}^{-1} \quad (2)$$

그림 3은 위의 식(1)과 (2)를 이용하여 Pd 5(60Å) 시료의 동역학이 위의 두 과정 중 어떤 과정에 속하는지를 알아 보기 위한 것이다. 전기 비저항의 시간의 변화에 따른 변화 자료를 두가지 종류의 함수(식 (1), (2))를 사용하여 그려 본 후 그림 중에서 자료값들이 정비례하는 함수를 찾아 내면 그 시료의 동역학을 표현해 주는 함수를 찾게 된다.  $\alpha$  상(2.25 torr)에서는 동역학이 화학흡착과정(2nd order 과정)에 해당되며,  $\alpha'$  상(99.75 torr)에서는 단순확산과정(1st order 과정)에 해당된다는 것을 알 수 있다.

표 2는 여러 시료들의 여러 압력 단계에서의  $k^I$ 과  $k^{II}$  값들을 보여준다.

Table 2. Diffusion constants,  $k^I$  and  $k^{II}$ , of Pd films at room temperature.

sample	Pd5 (60Å)	Pd4 (180Å)	Pd934 (180Å)	Pd935 (310Å)	Pd937 (520Å)	Pd938 (670Å)	Pd933 (800Å)
$k^I(10^{-3}\text{sec}^{-1})$ in $\alpha$ -phase	4	6	7	-	5	-	1.5
$k^I(10^{-3}\text{sec}^{-1})$ in $\alpha'$ -phase	1.5	3	40	4	12	7	4.5

sample	Pd5 (60Å)	Pd4 (180Å)	Pd934 (180Å)	Pd935 (310Å)
pressure(bar)	0.003	0.003	0.027	0.05
$k^{II}(10^3(\text{cm s})^{-1})$	0.67	7.8	19.1	5.6
$\Delta R_{\infty} k^{II}(10^{-3}\text{s}^{-1})$	10	14	3.2	1.2

표 2에서 볼 수 있듯이  $k^I$  값은 고온의 기판위에 증착된 시료(Pd 933-938)는  $\alpha$ 상과  $\alpha'$ 상에서 시료의 두께가 두꺼워질수록 감소하는 추세를 보이며 상온의 기판위에 증착된 시료들(Pd 4, 5)의 경우와 반대되는 경향을 나타낸다. 동일한 시료의  $\alpha$ 상과  $\alpha'$ 상에서의  $k^I$ 값을 비교하면 상온의 기판위에 증착된 시료들은  $\alpha$ 상에서의  $k^I$ 값이, 고온의 기판위에 증착된 시료들은

$\alpha'$ 상에서의  $k^I$ 값이 각각 큰 것을 알 수 있다. 이러한 경향성의 원인은 아직 규명되지 않았다.  $k^{II}$  값은 대부분 낮은 시료의  $\alpha$ 상에서 구하여졌는데 어떤 경향성을 결정하기에는 자료의 수가 아직 부족한 편이다. 이는 향후 계속되는 연구에서 분석되어 질 예정이다. Pd 934 시료와 Pd 937 시료에 대하여 상온에서 수소 흡수 방출을 5회 ( $0 \rightarrow 0.333 \rightarrow 0$  기압) 실험한 결과 수소 흡수 방출 횟수가 증가할수록  $k^I$  값이 증가하는 추세를 나타내며 시료가 두꺼울수록  $k^I$  값이 급속하게 증가하였다(그림 4 참고). 이는 수소 흡수 방출에 의하여 시료가 활성화 되어 시료내에서의 수소의 확산이 용이해졌음을 나타낸다.

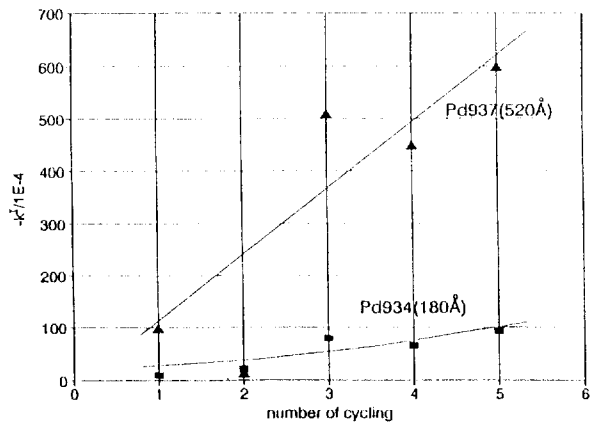


Fig. 4. Diffusion constants (in absorption) changes due to hydrogen absorption desorption cycling of Pd films at room temperature.

#### 4. 결 론

열증착 방법으로 제작된 두께 60~800Å의 Pd 박막에 실온에서 수소가스를 1기압까지 단계적으로 가압하면서 수소 흡수시의 전기저항 변화를 측정하여 수소화 특성을 분석하였다. 수소 흡수시의 동역학(kinetics)은 시료의 두께에 따라, 시료의 제작 조건에 따라 현저하게 달라졌다. 시료의 두께 500Å을 경계로 하여 서로 다른 수소화 경향을 나타내었다. 그러나 수소 흡수후의 전기 비저항은 수소 흡수전에 비하여 약 50% 증가하였다. 박막의 두께가 두꺼울수록 덩어리 시료

의 수소화 특성에 유사하며 박막이 얇고 상온의 기판위에 제작된 시료일수록 수소 압력이 증가함에도 불구하고 전기저항이 줄어들었다. 이러한 현상은 수소 흡수시에 발생하는 반응열에 의한 Pd 입자들의 재결정 (recrystallization)에 의하여 불완전성 (imperfection) 이 줄어든 것으로 볼 수 있다. 시료의 두께가 얇고  $\alpha$ 상 영역에서는 화학 흡착 과정에 의하여, 시료의 두께가 두껍고  $\alpha'$ 상 영역에서는 단순 확산 과정에 의하여 수소가 흡수 방출됨을 알 수 있었다. 수소 흡수 방출을 거듭함에 따라 확산 상수가 증가하는 경향을 나타내었다.

## 후 기

이 연구는 1992년 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과로 이에 감사드리며 연구에 대한 많은 도움을 주신 네덜란드 자유대학교의 R. Griessen, D. G. de Groot, 와 N. Koeman에게 감사드립니다. 과제번호 KOSEF 921-0200-004-2

## 참 고 문 헌

1. R. Feenstra, R. Griessen, and D. G. de Groot, J. Phys. F : Met. Phys. 16(1986), 1933

2. G. Adachi, K. Niki, and J. Shiokawa, J. Less-Common Met. 81 (1981), 354  
 3. G. Adachi, K. Niki, and J. Shiokawa, J. Less-Common Met. 88 (1982), 213  
 4. G. Adachi, H. Sakaguchi, K. Niki, N. Nagai, and J. Shiokawa, J. Less-Common Met. 89 (1985), 107  
 5. H. Wenzl, K. Klatt, D. Meuffels, and K. Papathanassopoulos, J. Less-Common Met. 89(1983), 489  
 6. H. G. Wulz and E. Fromm, J. Less-Common Met. 118 (1986), 315  
 7. H. J. G. Draaisma, F. J. A. den Broeder, and W. J. M. de Jonge, J. Appl. Phys. 63 (1988), 3479-3481  
 8. C. Nylander, M. Armgarth, and C. Svensson, J. Appl. Phys. 56(4) (1984), 1177-1188  
 9. F. A. Lewis : "The Palladium Hydrogen System", Academic Press, London(1967) 51  
 10. F. Antonangeli, A. Balzarotti, A. Bianconi, E. Burattini, P. Perfetti, and A. Kisiel, Phys. Stat. Sol. (a), 42 (1977), K41