

수소흡수시 Pd 박막 시료의 두께 변화에 따른 전기저항의 변화

조영신

강원대학교 사범대학교 과학교육학부
200-701 강원도 춘천시 효자2동 192-1

Change of Electrical Resistivity of PdH film as a Function of Film Thickness

Young-sin Cho

Division of Science Education, Kangwon National University
Chuncheon, Kangwon, 200-701, Korea

초록

진공 증착 방법으로 제작한 Pd박막(두께 180~670Å)에 상온에서 수소기체를 흡수-방출시킬 때의 전기저항값의 변화를 측정하였다. 저항값 변화의 최대값은 시료의 두께에 따라서 달라졌다. $(\Delta R_w/R_0)_{\beta_{\min}}$ 값은 670Å 시료는 0.61이었으며, 180Å 시료는 0.34이었다. 같은 두께의 시료일 경우 시료의 제작 조건에 따라 저항값의 변화는 다른 경향을 보였다.

Abstract

Pd films(180~670Å thick) were made by thermal evaporation. Electrical resistance of the films was measured during hydrogen absorption-desorption process at room temperature. Resistance changes as a function of hydrogen pressure in thin films of the PdH system show a strong dependence on film thickness. $(\Delta R_w/R_0)_{\beta_{\min}}$ for a 670Å film is 0.61. For a 180Å film, this is 0.34. Resistance change also depends on sample preparation condition.

1. 서론

청정에너지로 알려져 있는 수소의 이용을 위하여 많은 이론적인 연구와 기술적인 연구가 진행되고 있다.¹⁾ 수소의 생산, 저장, 운반, 사용등의 여러 분야에 걸친 연구가 진행되고 있다. 수소저장 방법중에서 금속내에 수소를 저장하는 방법이 많이 연구되고 있다. 금속내에 수소를 저장할 때 문제되는 것 중의 하나는 금속 표면에서의 수소흡착과 금속내부로 확산을 저해하는 금속 표면의 poisoning 현상이다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 한가지 방법으로 Pd박막을 금속의 표면에 입히는 기술이 연구되고 있다.

이 연구에서는 Pd 박막을 여러 가지 두께로 제작하여 수소 흡수-방출시에 시료내의 수소 농도의 변화에 미치는 시료의 두께변화의 영향을 연구하였다. Pd시료내의 수소농도와 전기저항값은 비례하기 때문에^{2,3)} 박막시료내의 수소농도의 변화를 시료의 전기저항을 측정하므로써 손쉽게 측정할 수 있다. 또한 같은 두께의 시료의 제작 조건을 달리

하여 시료제작 조건이 시료의 수소흡수-방출에 미치는 영향도 관찰하였다.

2. 실험

실험에 사용된 시료들의 제작과정과 활성화과정들이 표 1에 정리되어 있다. 박막시료 중 시료 a는 99.99% Pd를 알루미늄 코팅된 텅스텐보트를 가열하여 유리기판위에 열증착하였다. 증착전 압력은 $5 \sim 10 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 이고 증착중 압력은 $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 를 유지하였다. 시료 b~e들은 순도 99.99%의 Pd 리본($50 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}^3$)에 직접 전류를 흘려 보내서 가열하여 열증착하였다. 증착전 압력은 $1 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 였으며 증착중의 압력은 $2 \sim 3 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 이었다. 증착속도는 1 A/sec 이고 증발원과 시료사이의 거리는 20cm이었다. 박막들의 두께는 증착과정에서 thickness monitor를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Characteristics of the Pd samples

name	thickness (Å)	size(mm ²)	substrate temp.(°C)	resistivity change during activation process
a	180	3.7×1.0	room temp ¹⁾	74.7→57.5 μΩcm (32 A-D)
b	180	2.4×0.9	300 ²⁾	20.7→20.5 μΩcm (13 A-D)
c	310	6.1×1.1	300 ²⁾	22.3→22.1 μΩcm (47 A-D)
d	520	6.2×0.8	350 ²⁾	~14.4 μΩcm (no activation process)
e	670	6.0×1.0	350 ²⁾	15.5→15.4 μΩcm (91 A-D)
f	bulk(wire)	88mm long Ø 0.127mm	as received from Aldrich Chem. Co.	11.5→11.7 μΩcm (61 electrolysis in H ₂ SO ₄ with 1~200mA, 3~60min)

1) film on Corning 2948 glass, 2) films on sapphire

표준 DC-4극 전기 비저항 측정법을 사용 하기 위하여 시료의 양쪽 끝에 직경 25 μ m의 알루미늄선을 초음파 용접하였다. 시료는 스테인레스강으로 제작된 sample holder내에 장치하였고, 수소 압력은 압력트랜스듀서 (pressure transducer) (WIKA Model 1390)를 이용하였다. 시료의 저항값의 변화는 DMM(Keithley Model 196)으로 측정하고, 온도는 Pt-100을 DMM(Keithley Model 195A)에 연결하여 측정하였다. DMM으로 읽은 값들은 HPIB카드(HP Model 82335 HP-IB interface card)를 통하여 PC(IBM AT)에 기록하였다.

박막시료들의 활성화를 위하여 30 $^{\circ}$ C에서 고순도 수소기체를 0 \rightarrow 2 \rightarrow 0torr 압력단계로 sample holder 내에 넣었다가 빼냈다는 반복하였다. 수소 흡수-방출(A-D cycle)시 시료의 전기저항값이 평형값에 도달할 때까지 반복하였다. 덩어리 시료인 Pd wire는 물은 황산속에 Pd시료를 넣고 전기분해방법을 이용하여 수소를 흡수-방출시켜서 활성화시켰다. 시료a를 제외한 시료들은 활성화 과정에서 전기비저항값은 1~2%범위에서 변화하였으나, 상온의 기판위에 증착된 시료a는 활성화 과정에서 전기비저항값이 약 23% 감소하였다. 이는 수소 흡수-방출시에 발생하는 열에 의하여 박막시료내에 남아 있던 결함들이 제거되어 전기비저항이 감소된 것으로 보인다.

수소 흡수-방출시의 시료의 전기비저항 변화를 측정하기 위하여 25~30 $^{\circ}$ C 온도 영역에서, 순도 99.999% 수소기체를 0~640 Torr 압력범위에서 단계적으로 가압과 감압을 반복하였다.

3. 실험결과 및 분석

Fig. 1은 시료에 수소를 흡수-방출시켰을

때 볼수 있는 전형적인 실험 결과를 보여준다. α 영역에서는 전기비저항과 수소농도는 정비례의 관계가 있음이 알려져있기 때문에 시료내의 수소농도를 계산할 수 있다. 그림에서 볼 수 있드시 시료내의 수소 농도는 수소 가압후 약 5분이내에 평형값에 도달되었다. 이와는 다르게 수소 방출시는 수소기체를 빼내고 진공시킨후 약 70분 후에 평형값에 도달하였다.

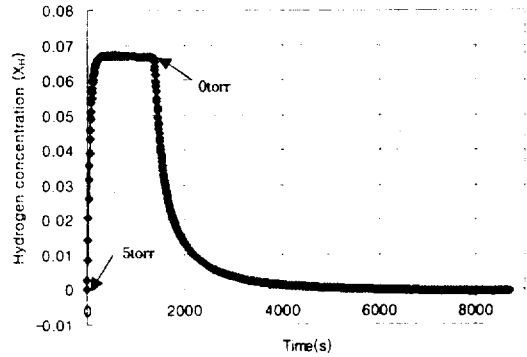


Figure 1. Hydrogen concentration vs. time plot of Pd film(670Å thick) at 35 $^{\circ}$ C.

Fig. 2는 α 영역에서의 수소 가압후의 전기비저항의 평형값들을 사용하여 Pd내의 수소농도(전기비저항값)가 Sieverts 법칙을 만족하는지를 확인한 그림이다.

$$X_H = K P_{H_2}^{1/2},$$

여기서 X_H 는 수소농도, K는 비례상수, P_{H_2} 는 수소 압력이다. 1~3Torr 영역에서는 정비례의 관계를 보여주고 있으나 4Torr이상의 영역에서는 정비례관계에서 약간 벗어남을 볼 수 있다.

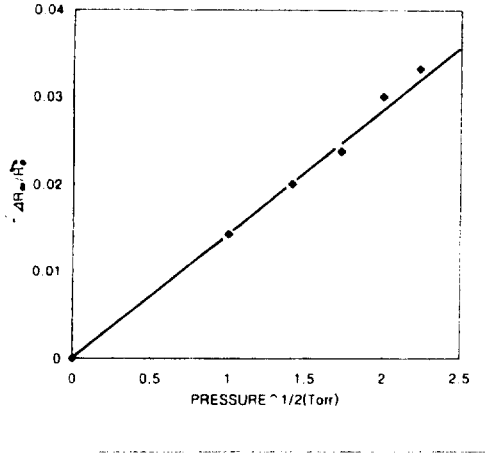


Figure 2. $\Delta R_{\infty}/R_0$ vs. (hydrogen pressure)^{1/2} plot of Pd film(670Å thick) at 25°C.
 $\Delta R_{\infty}/R_0 = (R_{\infty} - R_0)/R_0$, R_0 is resistance of hydrogen free sample and R_{∞} is resistance at the equilibrium state.

Fig. 3는 시료에 수소를 단계적으로 가압-감압하면서 측정되어진 시료의 전기저항값의 변화를 보여준다. 각 압력 단계에서의 전기저항값의 평형값을 얻은 후 $\frac{\Delta R}{R_0}$ 과 수소압력과 관계를 Fig. 4로 나타내었다. 여기서 $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ 이고, R_0 는 수소가압전의 시료의 전기저항값이다. Fig. 4에서 볼수 있드시 수소 기체를 가압-감압할 때 시료의 저항값의 변화가 시료의 두께에 따라 다른 경향을 나타냄을 볼수 있다. 시료a를 제외한 시료들의 저항변화 추세는 대체로 비슷함을 알 수 있다. 같은 두께의 두 시료(시료a와 시료b)의 실험 결과를 비교하여 보면, 시료a는 다른 시료들에서 나타나는 고원평형단계가 없는 것을 볼수 있다. 이는 시료a 제작시, Pd입자가 상온의 기관 위에 증착될 때 Pd입자들 사이에 생성되었던 여러 가지 종류의 결합들이 시료 활성화 과정에서 완전히 제거되지 않았음을 시사한다.⁴⁾

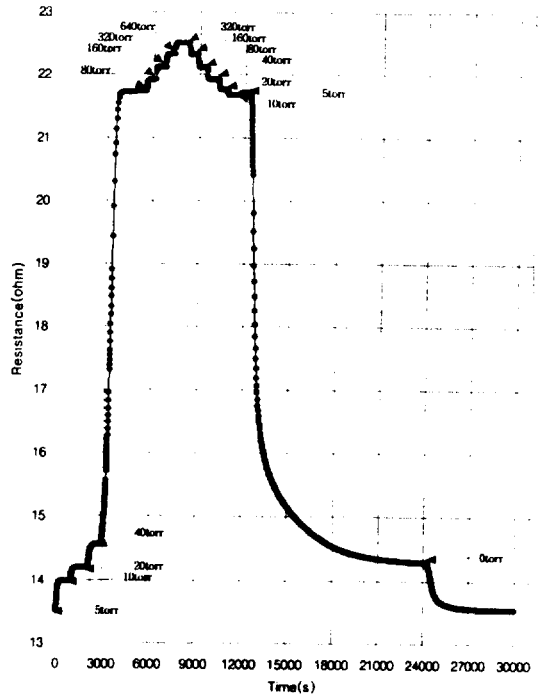


Figure 3. Resistance vs. time plot of Pd film(670Å thick) at various hydrogen pressure at 30°C.

Fig. 4에서 각 시료의 β 영역의 수소 농도 최소값 $(\Delta R_{\infty}/R_0)_{\beta \min}$ 을 읽어서 시료의 두께와의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 덩어리 시료의 값은 선행연구의 결과(0.65²⁾, 0.68^{4,5)})와 같은 값을 보여주었으나 박막시료의 값들은 Lee와 Glosser⁶⁾의 값들에 비하여 큰값 들임을 볼 수 있다. 그러나 두 실험 결과에서 볼 수 있는 공통적인 경향은 시료가 얇아질수록 $(\Delta R_{\infty}/R_0)_{\beta \min}$ 값이 작아진다는 것이다. 이러한 경향은 Pd박막에 대한 PCT 실험 결과^{7,8)}에서도 동일하게 관찰될 수 있는 것이다. 두 실험 결과에서 볼 수 있는 차이는 시료들의 제작조건과 실험조건의 차이에서 기인한 것으로 사료된다.

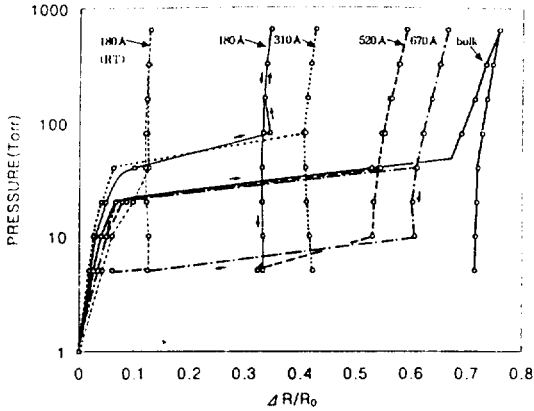


Figure 4. Hydrogen pressure vs. fractional change in resistance of Pd films. $\Delta R/R_0 = (R-R_0)/R_0$, R_0 is resistance of hydrogen free sample.

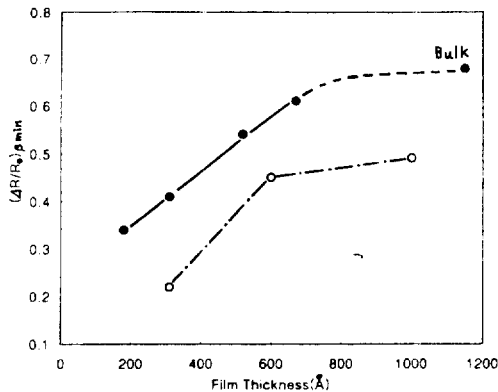


Figure 5. $(\Delta R/R_0)\beta_{\min}$ vs. thickness of Pd films. ● is present work and ○ is Lee and Glosser's work⁶⁾.

4. 결론

진공 증착 방법으로 제작한 Pd박막(두께 180~670 Å)에 상온에서 수소기체를 흡수-방출시킬 때의 전기저항값의 변화를 측정하였다. 저항값 변화의 최대값은 시료의 두께

가 얇아질수록 작아지는 경향을 보였다. $(\Delta R/R_0)\beta_{\min}$ 값은 670 Å 시료는 0.61이었으며, 180 Å 시료는 0.34이었다. 같은 두께의 시료일 경우 시료제작시의 기판의 온도가 높은 시료에 수소가 더 많이 흡수됨을 알 수 있었다.

후기 : 이 연구에 사용된 시료들을 제공해 준 고려대학교 금속공학과와 이성래교수와 김상록, 네덜란드 자유대학교 물리학과 R. Griessen과 N. Koeman에게 감사드리며, 실험결과를 얻고 논문 작성에 도움을 준 유정국, 엄대현, 이호재, 최소연, 안형준, 심춘자, 홍현하에게 감사드립니다.

참고문헌

1. F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London and New York(1967), 53-67
2. J. C. Barton, F. A. Lewis and I. Woodward, Trans, Faraday Soc, 59(1962) 1201-1207
3. W. Auer and H. J. Grake, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, Bd. 78. Nr.1(1974) 58-67
4. 엄대현, 유정국, 조영신, 수소에너지 Vol. 9. No. 3(1998) 127-133.
5. T. B. Flanagan and F. A. Lewis, Z. Phys. Chem. Neue Folge 27 (1961) 104.
6. Ming-may Lee and R. Glosser, Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd.147, S. 27-32(1986) 665-670
7. R. Feenstra, G J de Bruin-Hordijk, H L M Bakker, R Griessen and D G de Groot, J. Phys. F13, L13(1983) 71-76
8. Ming-Way Lee and R. Glosser, J. Appl. Phys. 57(1985) 5236-5239