

전기저항 측정법을 이용한 Pd박막의 수소화 특성 측정

조영신, 이호재*, 이종숙**

강원대학교 과학교육과

*속초여자고등학교

**홍천군 내면중학교

Measurement of Hydrogenation Characteristics of Pd Film by Using Electrical Resistivity
Measurement Technique

Young-Sin Cho, Ho-Jae Lee*, Jong-Suk Lee

Dept. of Science Education Kangwon National Univ.

*Sokcho Girl's High School

**Nae-myoun Junior High School

Abstract

4-probe resistivity measurement technique was used to study kinetics of hydrogen absorption-desorption on Pd film(520 Å thick) at room temperature upto 1 bar. Kinetics data are fitted well to 1st order kinetics equation in α and α' phases. In $\alpha+\alpha'$ phase, absorption kinetics was very complicated, but it could be explained partially with nucleation and growth process. $\ln(dR/dt)$ vs. time plot gives rate constant k value(R is resistance of sample, t is time). k value for absorption is $4^{-6} \times 10^{-4}/\text{sec}$ in α phase. k is increasing upto $4 \times 10^{-2}/\text{sec}$ as hydrogen pressure increasing in α' phase. k is proportional to $\ln(\text{Pop}/\text{Peq})$, where Peq is equilibrium plateau pressure and Pop is the opposing pressure. In contrast to bulk

sample k value was decreasing with increasing number of A-D cycling in α' phase absorption.

1. 서론

미래의 청정에너지원으로서 수소에너지를 이용하려는 연구가 여러 가지로 진행되고 있다. 수소 에너지의 이용에는 수소 생산, 수송, 저장, 사용 등의 많은 분야의 연구가 골고루 이루어져야 한다. 우리가 원하는 수소에너지를 잘 이용하려면, 보다 많은 양의 수소를, 보다 안전하게 수송하고 저장할 수 있어야 한다. 수소저장방법 중의 하나로 많은 양의 수소를 안전하게 수소저장합금에 저장시키는 방법이 연구되고 있다. 수소저장 합금들이 수소와 상호작용을 하면서 수소기체에 포함된 미량의 불순물들(산소, 탄소, ...)에 의하여 쉽게 poisoning 되어 수소 흡수, 방출 효율이 떨어지게 된다.¹⁻³⁾ 이를 방지하기 위하여 많은 경우 Pd 박막을 보호 피막으로 사용하고 있다. 또한 Pd박막은 수소 센서물질, 촉매물질, 광자기 기록물질(다층 Co/Pd박막), MOS의 gate electrode 등으로 사용되고 있다. 그러나 Pd 박막 자체에 대한 수소 흡수 방출에 따른 열역학적, 전기적 특성 변화등이 체계적으로 연구되어 있지 않았기 때문에 Pd 박막을 사용한 물질들의 실험 결과를 정량적으로 분석하는데 많은 어려움이 있었다. 이 실험에서는 Pd 박막의 수소화특성을 알아보기 위하여 박막과 후막의 경계에 해당하는 520Å 두께의 시료를 제작하여 실온에서, 0에서 1기압까지의 범위에서 여러 단계로 수소 압력을 변화시키면서 시간에 따라 변화하는 전기저항값을 측정하였다. Matthiessen's rule 에 따라서 Pd 시료의 전기비저항은 Pd 내에 있는 수소의 농도에 비례하므로 시료의 전기비저항값의 변화를 측정하여 분석하면 수소흡수 동역학에 관한 분석을 할 수 있다.

$$\rho_{PdH_x}(T) = \rho_i + \rho_{Pd}(T) + \rho_H(T). \quad (1)$$

여기서 ρ_i 는 잔류저항(residual resistance), $\rho_{Pd}(T)$ 는 Pd 박막의 전기비저항, $\rho_H(T)$ 는 흡수된 수소에 의한 전기비 저항값으로 $\rho_H(T) = \alpha C_H(T)$ 이다. 여기서 $C_H(T)$ 는 수소의 농도이다.

2. 실험방법

고진공장치(진공도 10^{-7} torr) 내에서 기판위에 팔라듐 박막(두께 520Å)을 열증착방식에 의하여 증착시킨다. 박막은 형태가 $0.8\text{mm} \times 10\text{mm}$ 정도가 되도록 금속 마스크를 사용하여 제작한다. 기판의 온도를 350°C 온도 영역에서 박막을 제작하여 Pd 시료가 기판에 밀착되도록 하였다. 시료 제작시의 기판은 사파이어($10\text{mm} \times 14\text{mm}$)를 사용하였고 증착 전의 압력은 1×10^{-7} torr 였고, 증착 중의 압력은 $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ torr 를 유지하였다. 증착속도는 평균 $1\text{Å}/\text{sec}$ 였다. 증발원과 기판사이의 거리는 약 20cm였다. Pd의 증발원은 순도 99.95%의 Pd리본($50 \times 15 \times 0.5\text{mm}^3$)에 직접 전류(125Amp)를 흘려 보내서 가열하여 사용하였다.

증착된 Pd 박막에 직경 25 micro meter 의 알루미늄 선을 초음파 용접하여 4-probe 저항 측정용 시료를 준비하였다(용접후 실제 저항측정부분은 폭 0.83mm, 길이 6.2mm이다). 이 시료를 수소화 장치내에 장치하고 시료 공간을 진공 펌프를 사용하여 진공 시킨 후 고순도 수소(99.999%)를 상온에서 서서히 가한다(최고 1기압까지). 시료는 사전 열처리를 하지 않은 상태로 수소화장치에 설치하였다. 수소 압력의 변화에 따른 시료의 전기 저항변화의 시간의존성을 DMM(Keithley, Model 196)으로 측정하고, 온도는 PT-100 소자의

전기저항값 변화를 DMM(Keithley, Model 195A)으로 측정하여 GPIB (HP 82335 HP-IB Model)을 통하여 PC(IBM AT)에 기록하였다. 수소 압력을 다시 감압시키면서 위와 같은 방법으로 저항 변화를 측정한다. 수소 흡수 방출 횟수에 따른 수소화 특성 변화를 알아 보기 위하여 위의 과정을 수 차례 반복하였다.

수소 압력은 압력 트랜스듀서(pressure transducer, WIKA Model 1290)로 측정하여 PC에 입력하였다. 온도 변화에 따른 저항 측정값의 오차를 줄이기 위하여, 두께 5cm의 스티로폼으로 가로 120cm, 세로 60cm, 높이 40cm로 만든 보온상자안에 수소화장치를 넣어 보온시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 Pd박막의 수소 흡수, 방출과정에서 전기비저항이 시간에 따라서 변화하는 것을 보여준다. 수소를 시료에 가한 후 평형 상태에 도달하는데 걸리는 시간은 α 상에서는 90분, α' 상에서는 10분 정도 걸렸다. 그림에서 볼 수 있듯이 단일 상영역(α 상, α' 상)에서는 시료의 전기 비저항값은 시간에 따라서 기하급수(exponential)형태로 증가하였으나 혼합상($\alpha + \alpha'$ 상)에서는 sinusoidal 형태를 나타내었다. 이러한 곡선의 형태는 수소의 흡수와 정이 각각 확산(diffusion)과정과 핵생성과 성장(nucleation and growth, NG)과정⁴⁾을 나타낸다.

1) 확산(diffusion)과정 : Pd 금속 내부로 수소가 단순확산되는 과정이다. 이 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = 1 - \exp(-kt) \quad (2)$$

여기서 r 은 반응율(reacted fraction)으로써 $(R-R_0)/(R_\infty-R_0)$ 이고, t 는 시간, k 는 확산상수이다.

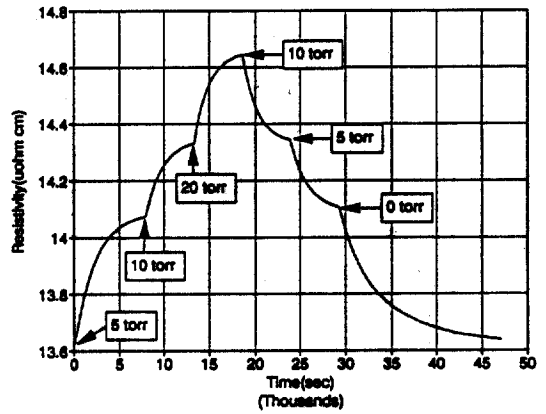


Fig. 1 Resistivity vs. time of Pd film(520 Å) at room temperature at various hydrogen pressure.(10th A-D cycle)

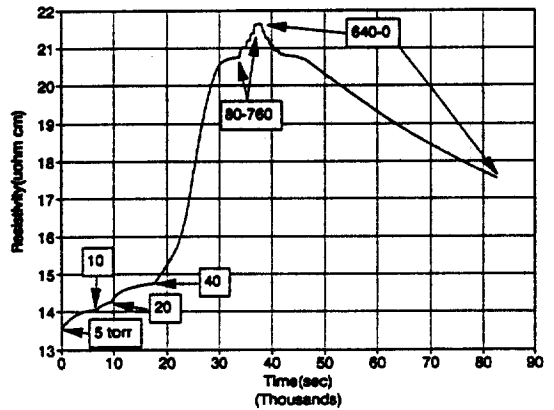


Fig. 2 Resistivity vs. time of Pd film(520 Å) at room temperature at various hydrogen pressure.(20th A-D cycle)

2) 핵생성과 성장(nucleation and growth)과정 : 수소가 Pd박막의 표면에 흡수될때 박막의 표면에 핵을 형성하고, 그 핵을 중심으로 수소가 흡수되기 시작하여 점점 성장하는 과정이며, 다음 방정식으로 나타낼 수 있다.

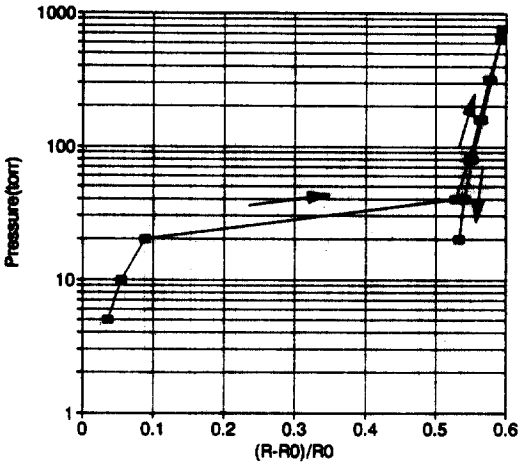


Fig. 3 Hydrogen pressure vs. $(R-R_0)/R_0$ of Pd film(520Å) at room temperature (10th A-D cycle), where R_0 is resistivity of hydrogen free Pd

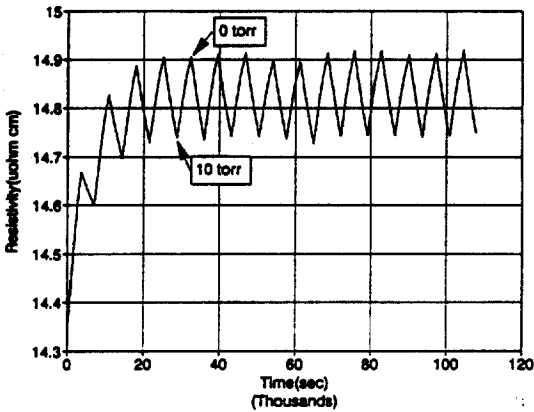


Fig. 4 Resistivity vs. time of Pd film(520Å) at room temperature (24th-38th A-D cycle)

$$r = 1 - \exp(-k^2 t^2) \quad (3)$$

Fig. 3은 시료에 수소를 최고 1기압까지 넣을 때 시료의 전기비저항값이 수소가 없는 시료의 전

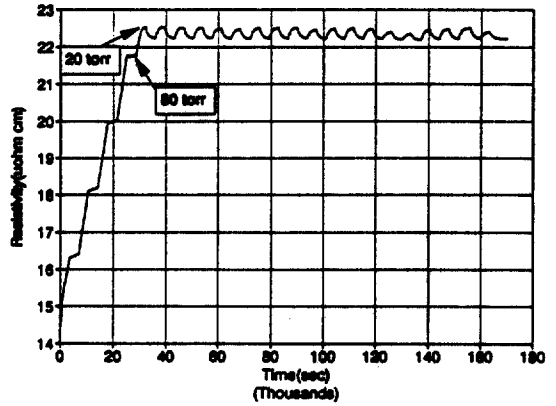


Fig. 5 Resistivity vs. time of Pd film(520Å) at room temperature (39th-61th A-D cycle)

기비저항값에 비하여 최고 60%까지 증가하는 것을 보여준다. 전체적인 곡선의 모양은 PCT 곡선과 거의 같다. 이는 앞에서 언급하였던 시료의 전기비저항의 변화는 시료내에 흡수되는 수소의 농도에 정비례함을 보여주는 것이다.

Fig. 4 와 5는 수소를 반복적으로 흡수·방출시킬 때 시료의 전기비저항값의 변화를 보여준다. 두 실험 모두 수소 가압과 감압은 한시간 간격으로 이루어졌다. 실험초기의 3~4회정도에서는 전기비저항값이 계속 증가하는 추세를 나타내지만 그 이후에는 거의 같은 전기비저항값을 반복적으로 나타내었다. 이는 시료의 구조적인 변화가 초기의 수소 흡수·방출에서 거의 다 이루어지고 그 이후에는 변화가 없음을 보여주는 것이다. 이러한 경향은 아마 수소흡수·방출에 따른 박막시료내의 dislocation 또는 microcrack 등의 수가 초기에는 증가하다가 더 이상의 증가가 일어나지 않기 때문인 것으로 사료된다. 덩어리 시료와는 다르게 65번의 수소흡수·방출실험 후에도 시료는 분말로 되지 않았다. 단지 시료의 부분 부분(전체 박막 면적

의 5%이하의 면적)이 기관으로부터 분리되어졌다.

박막에 수소가 흡수·방출되는 확산상수 k 는 방정식(2)와 (3)을 이용하여 구할 수 있으나 반응율을 계산할 때 R_{∞} 값을 정확하게 결정하기 어렵다. 완전한 평형상태에 도달할 때 까지 기다린 후 그 실험결과를 이용하여야 하지만, 현실적으로 너무나 오랜시간이 소요되기 때문에 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 평형상태에 100%에 도달하기 전에 그 다음 수소압력을 가하게 된다. 따라서 R_{∞} 값은 이 실험 결과를 외삽하여 결정하게 된다. r 값과 k 값이 외삽에 의하여 결정된 R_{∞} 값에 너무나 민감하게 변화하기 때문에 의미있는 자료를 얻기 힘들다. 이와같은 오차를 제거하기 위하여 다음과 같이 새로운 자료 분석방법을 사용하였다.

1) 확산(diffusion)과정

$$\begin{aligned}
 r &= 1 - \exp(-kt) \\
 dr/dt &= k \exp(-kt) \\
 dr/dt &= d[\langle R / (R_{\infty} - R_0) \rangle - \langle R_0 / (R_{\infty} - R_0) \rangle] / dt \\
 &= (R_{\infty} - R_0)^{-1} dR/dt \\
 dR/dt &= (R_{\infty} - R_0) k \exp(-kt) \\
 \ln(dR/dt) &= \ln[(R_{\infty} - R_0)k] - kt \quad (4)
 \end{aligned}$$

2) 핵생성과 성장(nucleation and growth)과정

$$\begin{aligned}
 r &= 1 - \exp(-k^2 t^2) \\
 dr/dt &= 2k^2 t \exp(-k^2 t^2) \\
 dR/dt &= (R_{\infty} - R_0) (k^2 t^2 \exp(-k^2 t^2)) \\
 \ln(dR/dt) &= \ln[2(R_{\infty} - R_0) k^2] + \ln t - k^2 t^2 \\
 \ln(dR/dt) &= \ln[2(R_{\infty} - R_0) k^2] - k^2 t^2 \quad (5)
 \end{aligned}$$

여기서 R 은 시간 t 에서의 시료의 전기비 저항값이다. 확산과정의 방정식 (4)를 이용하여 $\ln(dR/dt)$ vs. t 의 그림에서 기울기를 구하면 확산상수 k 값을 R_{∞} 값을 알지 않아도 구할 수 있게 되어 R_{∞} 값의 결정에서 기인하는 오차를 제거할

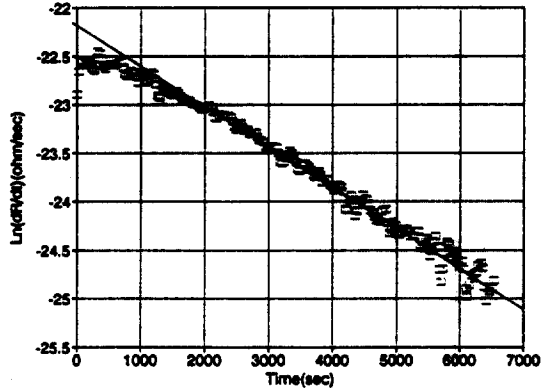


Fig. 6 $\ln(dR/dt)$ vs. time of Pd film(520 Å) at room temperature at 5 torr absorption(20th A-D cycle)

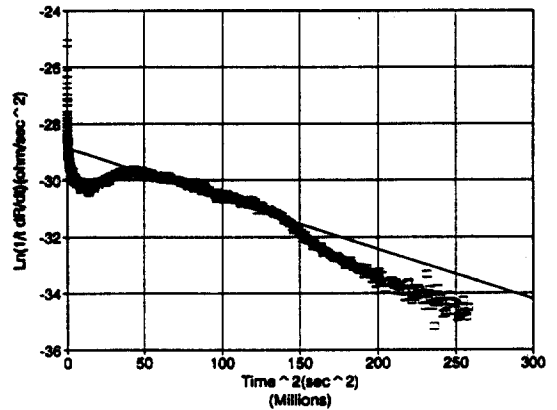


Fig. 7 $\ln(1/t dR/dt)$ vs. t^2 of Pd film(520 Å) at room temperature at 40 torr absorption.(20th A-D cycle)

수 있게 된다. 핵생성과 성장 과정에 대한 k 값을 결정하는 것도 위와 같은 방법을 사용하여 $\ln(dR/dt)$ vs. t^2 Fig에서 기울기를 구하여 k 값을 결정할 수 있다.(Fig. 6, 7)

Fig. 8 은 수소 압력을 단계별(0, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640torr)로 변화시키면서 수소를 가압, 감

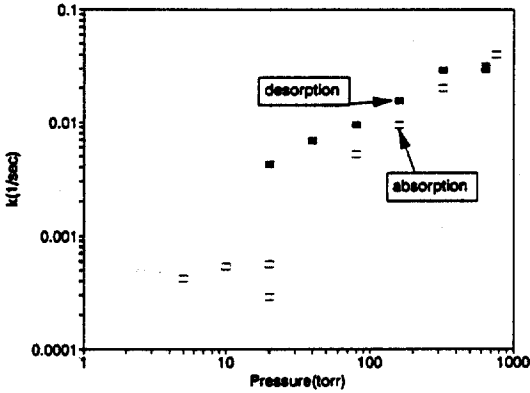


Fig. 8 Diffusion constant k vs. hydrogen pressure of Pd film(520Å) at room temperature at various hydrogen pressure.(20th A-D cycle)

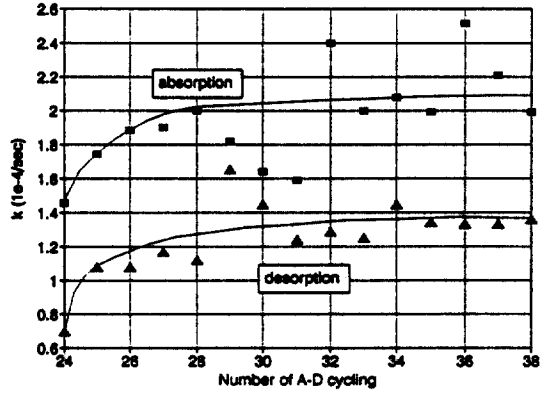


Fig. 9 Diffusion constant k vs. hydrogen pressure of Pd film(520Å) at room temperature(24th-38th A-D cycle, 0 torr->10 torr->0 torr->10 torr...)

압시킨 실험 결과를 이용하여 위에서 설명한 새로운 분석방법으로 k 값을 구한 결과를 보여 준다. 단 일상(α 상, α' 상)영역의 실험결과는 Fig. 6에서와 같이 확산과정으로 설명되어졌다. α 상에서의 k 값은 $4 \sim 6 \times 10^{-4}/\text{sec}$ 이며, α' 상에서는 수소의 압력이 증가할수록 k 값이 증가하여 최고 $4 \times 10^{-2}/\text{sec}$ 까지 변화하였다.

혼합상($\alpha + \alpha'$ 상)의 실험결과는 단순한 모델로 설명되어지지 않는 복잡한 것이었으나 Fig. 7에서와 같이 일부분의 실험결과는 핵형성과 성장 과정으로 설명되어 질 수 있다.

Fig. 9와 10은 α 상과 α' 상에서 수소 흡수-방출을 반복하였을 때의 수소확산상수 k 값이 수소 흡수·방출 횟수에 따라 변하는 것을 보여준다. α 상에서는 보통의 덩어리 시료에서 볼 수 있듯이 수소 흡수·방출이 반복됨에 따라 k 값이 점차 증가하다가 후기에는 거의 증가하지 않았다. 수소 흡수시의 k 값은 수소 방출시의 값에 비하여 대체로 두 배 정도의 크기이며 그 산란정도가 크다. α

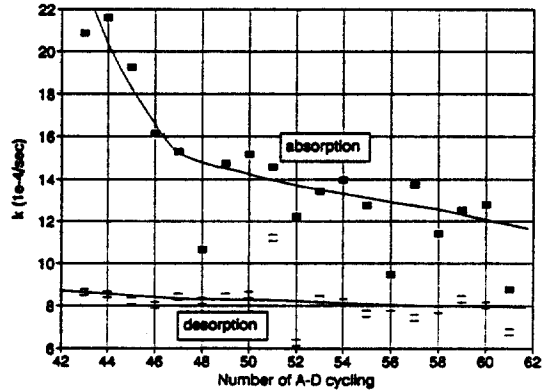


Fig. 10 Diffusion constant k vs. hydrogen pressure of Pd film(520Å) at room temperature(43th-61th A-D cycle, 20 torr->80 torr->20 torr->80 torr...)

상에서는 보통의 덩어리 시료와는 전혀 다른 경향을 보여준다. 수소 흡수·방출이 반복됨에 따라 흡수시에는 k 값이 초기에는 급격히 감소하다가 그 감소하는 율이 줄어들었다. 이러한 경향이 520Å

두께 시료만의 특이한 현상인지 아니면 박막에서 공통적으로 나타나는 size effect에 의한 것인지에 대한 확인 실험은 추후에 진행될 것이다. 이와는 대조적으로 수소 방출 시에는 k값의 변화는 거의 나타나지 않았다. Fig. 9와 마찬가지로 k값의 산란 정도는 수소 흡수시보다 수소 방출시에 비하여 크다. 이는 수소 흡수시에 시료의 구조적인 변화-수소 흡수에 의한 격자의 팽창과 그에 기인한 결합수의 변화-가 수반됨을 보여 준다고 본다.

수소흡수·방출 동역학에 미치는 구동력(driving force)의 영향을 알아보기 위하여 고원평형압력의 2~5배(흡수시) 또는 1/2~1/5배(방출시)로 수소 압력을 조정하면서 전기저항의 변화를 측정하였다. 열역학적인 구동력은 자유에너지(free energy)변화 즉 금속수소화물과 가스상의 수소사이의 화학전위차에 비례하며 다음식으로 표현된다.⁵⁾

$$\mu_{op} - \mu_{eq} = -RT \ln(P^{-x/2}) = (x/2) RT \ln(\text{Pop}/\text{Peq}) \quad (6)$$

여기서 Peq는 $\alpha + \alpha'$ 상인 mixed phase에서의 equilibrium plateau pressure, Pop는 opposing pressure이다. Pd(두께 520Å)의 경우 고원평형압력 Peq를 40torr로 하였고, 수소 흡수시에는 $N = \text{Pop} / \text{Peq}$, 수소 방출시에는 $N = \text{Peq} / \text{Pop}$ 로 하여 N을 2배, 3배, 4배, 5배로 변화시키면서 전기저항을 측정하였다. Fig. 11은 확산상수 k와 lnN의 관계를 나타낸 것인데, 수소 흡수시에는 구동력에 비례하여 k값이 큰 비율로 증가하였지만 수소 방출시에는 이와는 대조적으로 그 증가율이 작았다. 이는 수소 흡수·방출 반복 실험에서와 비슷한 결과이다.(Fig. 9와 10) 수소 흡수시의 k값의 변화는 구동력이 큰 영역에서는 방정식(6)에서 제의한 것과 같은 경향을 보여 주었지만 구동력이 작은 영역에서는 이와는 다른 경향을 나타내었다. 이는

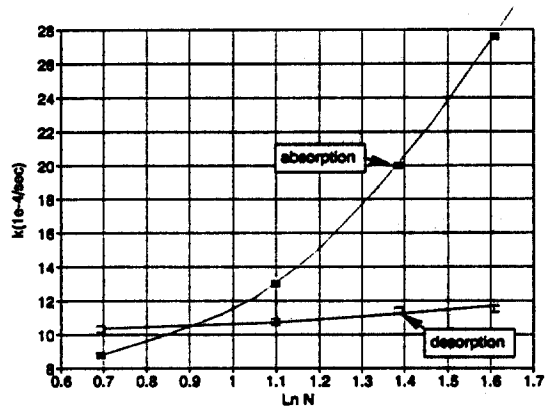


Fig. 11 Diffusion constant k vs. lnN (=Pop/Peq) of Pd film(520Å) at room temperature at various hydrogen pressure.(62th-65th A-D cycle)

위의 방정식으로 나타내어진 기작과는 다른 기작이 구동력이 작은 영역에서 일어나고 있음을 보여 준다.

4. 결론

열증착 방법으로 제작된 두께 520Å의 Pd 박막에 실온에서 수소가스를 1기압까지 단계적으로 가압하면서 수소 흡수시의 전기저항 변화를 측정하였다. 단일상(α 상, α' 상)영역의 실험결과는 확산과정으로 설명되어졌으며, α 상에서의 k값은 $4 \sim 6 \times 10^{-4}/\text{sec}$ 이며, α' 상에서는 k값이 최고 $4 \times 10^{-2}/\text{sec}$ 까지 증가하였다. 혼합상($\alpha + \alpha'$ 상)의 실험결과의 일부는 핵형성과 성장(nucleation and growth process)으로 설명되어 질 수 있었다. 수소 흡수·방출시 확산상수는 $\ln N (= \text{Pop}/\text{Peq})$ 값에 비례하였다. 덩어리 시료와는 대조적으로 수소 흡수·방출 반복 실험시 α' 상에서는 k값이 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글 : 이 연구는 1996년 산학협동재단 학술연구비 지원에 의한 결과로 이에 감사드리며 연구에 많은 도움을 주신 네덜란드 자유대학의 R. Griessen 과 N. Koeman에게 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Lee and R. Glosser, J. Appl. Phys, 57(12)(1985), 5236
2. Ming-way Lee and R. Glosser, Zeitschrift

- fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd.147, S. 27-32(1986), 665
3. F. A. Lewis, "The Palladium Hydrogen System", Academic Press, London and New York(1967), 53-67
4. N. Gerard, J. of Less-Common Metals, 131 (1987), 13
5. K. R. Clay, A. J. Goudy, R. G. Schweibenz and A. Zarynow, J. of the Less-Common Metals, 166(1990), 153