

PdH_x 박막의 광투과도

조영신

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

Optical Transmittance of PdH_x Thin Film

Young sin Cho

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

Abstract

The change of optical transmittance of PdH_x thin film due to hydrogen concentration change was measured at room temperature. Pd film(312Å thick) was made by thermal evaporation on glass substrate. Hydrogen absorption and desorption cycling effect on optical transmittance was measured 4 times in the pressure range between 0 and 640 torr. Ratio of optical transmittance to the change of ln pressure(torr) increases with increasing number of hydrogen A-D cyclings in the β phase.

1. 서론

미래의 청정 에너지원으로 수소에너지가 연구되고 있다. 수소는 연소된 후에 부산물로 수증기만을 만들기 때문에 수소 기체는 대기오염원을 줄이기 위한 이상적인 연료라고 할 수 있다. 이러한 수소 에너지를 이용하기 위한 공학적인 연구가 진행되고 있으며 일부 국가에서는 실용화하여 시제품들을 생산하고 있다. 그러나 수소에너지를 이용하는데 큰 걸림돌 중의 하나는 수소의 폭발성에 대한 일반인들의 두려움이다. 수소 기체는 무색, 무취한 상태이기 때문에 인간의 감각기관으로는 수소 기체가 공기중에 누출된 것을 감지하기 어렵다. 공기내의 수소 함유량이 4.0~75 부피%일 때 폭발이 일어날 수 있기 때문에 수소 기체의 누출을 감지하고 폭발을 사전에 예방하는 것은 수소에너지를 안전하게 사용하기 위한 필수 조건이라고 할 수 있다.

수소 가스를 감지하는 몇몇 종류의 센서들이 개발되어 있다. 센서의 구성물로 써는 반도체 세라믹(SnO_2 , ZnO , ...)과 양성자성 도체(protonic conductor)(SrCeO_3) 그리고 백금전선 등이다. 일반적인 센서는 표면을 청결히 하고 감도를 강화시키기 위해 150°C 의 높은 온도가 필요하다. 수소가스와 전기 소자(electrical resistivity, electromotive force, capacitance)가 서로 상호작용하여 나타나는 전기소자의 특성 변화를 통하여 수소기체의 감지가 가능하게 된다. 위와 같은 센서들의 문제점은 센서가 비교적 높은 온도에만 작동이 가능하다는 점이다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 실온에서 동작하는 센서가 최근 연구되고 있다¹⁾.

이 센서는 얇은 Pd 박막으로 구성되어 있는데 Pd 박막의 광투과도(Optical

transmittance)가 실내 공기 속의 수소 농도에 따라 변화하는 성질을 이용한 것이다. 이 센서는 실내온도에서의 작동뿐만 아니라 높은 감도와 간단히 조립할 수 있다는 점, 그리고 광섬유에 적합하다는 이유로 주목받고 있다.

Pd에 수소가 흡수되면 Pd의 전자에너지 준위에 변화가 생기게 된다^{2,3)}. 이러한 에너지 준위의 변화에 의하여 Pd의 광투과도에 변화가 생기게 된다. 따라서 시료내에 흡수되는 수소의 양을 광투과도의 변화를 측정함으로써 알아낼 수 있다. 다른 실험들에 의하여 Pd 박막의 수소 압력 조성 곡선은 잘 알려져 있다. 이 곡선을 이용하면 박막내의 수소 농도와 광투과도와의 관계도 알아낼 수 있다.

이 연구에서는 진공증착 방법에 의하여 제작된 두께 312 \AA 의 Pd 박막에 수소 기체를 단계별로 가압하면서 수소 압력 변화에 의한 광투과도의 변화를 측정하고 분석하였다.

2. 실험

Pd 박막($2 \times 7.5 \text{ mm}^2$)을 진공내(증착중 진공도= 10^{-5} mb)에서 유리(Corning 2948) 기판 위에 열 증착하였다. 이때 기판을 200°C 로 가열하여 박막의 접착성을 향상하도록 하였다. 증착속도는 0.1 \AA/sec 이고 증발원과 시료사이의 거리는 약 20 cm 이었다. 박막의 두께는 증착과정에서 두께 측정기를 사용하여 측정하였다. 시료의 두께가 300 \AA 이하일 경우 수소 흡수에 의한 광투과도변화량이 너무 적어 측정에 어려움이 있

고, 두께가 400Å 이상의 후막일 경우에는 수소 흡수 방출시 박막이 기판에서 분리되는 경향이 있기 때문에 시료의 두께가 300Å 범위가 되도록 제작하였다.

시료에 수소 장입은 기체 상태의 고순도 수소 (순도 = 99.999%)를 사용하여 압력 단계별로 가압(최고 640torr까지)하는 방법을 사용하였다. 수소 압력 측정은 압력 트랜스듀서(WIKA Model 1290)를 이용하였다. 광투과도 측정을 위한 실험장치는 그림 1~3 과 같다. 광원으로는 12V, 50W의 할로겐 등(MR-16 DICHROIC HALOGEN LAMP)을 사용하였으며 광원의 전면에 알루미늄판의 구멍 크기를 조절하여 시료에 가해지는 광량을 조절하였다. 이것은 빛의 양에 따라서 저항 변화의 민감도가 달라지는 광트랜지스터의 특성에 기인한다. 광트랜지스터의 특성이 빛의 세기가 큰 영역에서는 광포화가 일어나서 전압의 변화가 잘 나타나지 않는다. 따라서, 실험시 광트랜지스터의 이와 같은 특성을 고려하여 빛의 세기를 조절하여 주어야 한다. 또한 빛의 난 반사에 의한 영향을 줄이기 위하여 광 트랜지스터 앞을 알루미늄 호일로 감싸 박막을 통과한 빛만이 광 트랜지스터에 도달할 수 있도록 보완하였다. 광트랜지스터와 Pd 박막사이의 거리는 5mm로 하였다.

박막내의 수소 농도의 변화에 의한 광투과도의 변화로 인하여 광트랜지스터에 도달하는 광량이 달라지게 된다. 이 광량의 변화는 전기회로내의 저항 양단에 걸리는 전압의 변화로 나타나게 된다(그림 3). 따라서 수소 흡수 방출에 의한 Pd 박막의 광투과도 변화량을 저항 양단에 걸리는 전압의 변화

량을 측정하여 계산하였다.

저항 양단의 전압변화는 DMM(Keithley Model 196)으로 측정하고, 시료의 온도는 PT-100을 DMM(Keithley Model 195A)에 연결하여 측정하였으며, DMM으로 읽혀진 데이터들을 HPIB 카드 (HP Model 82335 HP-IB interface card)를 통하여 PC에 기록하였다. 온도변화에 의한 광트랜지스터의 특성변화와 Pd 박막의 광투과도의 변화를 줄이기 위하여 시료실 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 시료 용기를 두께 5 cm 의 스티로폼으로 제작한 보온 상자 속에 설치하고 자동온도 조절장치를 사용하였다. 온도 조절을 효율적으로 하기 위하여 소형 환풍기를 사용하여 보온 상자내의 공기를 강제 순환시켰다(그림 1).

시료를 활성화시키기 위하여 30°C에서 일정 압력의 수소를 가한 후 30분 후에 진공시키는(30분간 진공시킴) 실험을 총 92회 반복하였다. 초기의 수소 압력은 최대 2torr로 하였으나 단계적으로 5, 10, 20torr로 압력을 증가시키면서 시료를 활성화시켰다. 수소 흡수 실험은 30°C에서 수소 압력을 0torr에서 640torr까지 단계적으로 변화시키면서 총 4 회 시행하였다. 수소 압력은 수소흡수 시 발생하는 반응열로 인한 시료의 손상을 방지하기 위하여 가능한한 작은 압력 단계(0, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 260, 360, 460, 560, 640 torr 등으로)로 조정하였다. 시료내에 수소를 가압하는 데 걸리는 시간은 평균 7시간 소요되었다. 일반적으로 시료내의 수소가 완전히 빠져나와 원래의 광투과도로 되돌아 오는데 걸리는 시간은 가압시에 비하여 훨씬 긴시간이 소요되므로 수소를 가

압하고 감압한 후에는 시료를 진공상태에서 10시간 이상 둔 후 후속 실험을 시행하였다.

3. 결과 및 토론

시료의 활성화 단계와 수소 흡수 특성 측정 실험에서 박막의 광투과량의 변화량과 전기회로내의 저항의 양단에 걸리는 전압의 변화량은 비례 관계에 있으므로 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$(T-T_0) / T_0 = (V-V_0) / V_0 ,$$

여기서 T_0 와 T 는 초기의 광투과도와 수소 흡수시의 광투과도이며, V_0 와 V 는 초기의 저항양단의 전압과 수소 흡수시의 전압값을 나타낸다.

그림4는 실온에서의 Pd 박막 시료의 활성화 단계 중 후반부의 일부를 보여 준다. 수소 흡수 방출 반복횟수가 약 70회까지는 시료의 광투과도는 수소 흡수시에 증가하고 수소 방출시에 감소하는 경향을 보이면서 전체적으로는 점차적으로 광투과도값이 증가하는 추세를 나타내었다. 수소 흡수 방출 횟수가 70회 이상일 때부터 광투과도값의 변화는 일정한 범위에서 반복적으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 시료의 광투과도의 변화가 재연성을 가지면 시료가 충분히 활성화되었다는 것을 나타내므로 수소 흡수에 의한 광투과도 특성곡선을 얻기 위한 실험을 시작하였다.

실온에서 수소의 압력을 최고 640torr 까지 변화 시켰을 때의 Pd 박막 시료의 광투과도 변화를 측정한 결과는 그림 5 와 같

다. 최초의 광투과도의 변화 곡선을 보면 0에서 80 torr 영역까지는 광투과도가 서서히 변화하였으나 β 상영역에서는 광투과도가 급격히 변하는 양상을 나타내었다. 이는 β 상영역에서 전자의 에너지 준위 변화량 증가에 의한 광투과도의 변화량 증가로 볼 수 있다. 수소 흡수 방출의 횟수를 증가시켰을 때 광투과도 특성 곡선의 변화를 살펴 보면 저압영역에서는 광투과 곡선의 기울기가 상당히 완만해져서 수소 압력 변화에 거의 무관함을 나타내었고, β 상영역에서는 광투과도 곡선의 기울기가 최초 실험의 경우보다 더 급해지는 것을 볼 수 있었다. 수소 압력에 대한 광투과도 변화의 기울기값은 다음 표와 같다.

Table 1. The change rate of optical transmittance of Pd film(312Å thick) with respect to \ln of hydrogen pressure in torr(unit = $(1/\ln p)$ (torr)).

	0~80 torr	160~640 torr
1st absorption	0.0203	0.109
4th absorption	~0	0.189

위의 표에서 보면 수소 흡수 방출 과정이 반복되면서 고압영역에서는 시료의 광투과도 반응 특성이 향상되고 저압에서는 오히려 나빠지는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 경향은 전체 수소 분압 영역에서 일정한 감도를 가져야 하는 수소 감지 센서로서는 부적합하다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위하여서는 저압에서의 수소 흡수시의 광투과도 감소 현상의 원인을 규명하

는 연구가 있어야 할 것이다.

4. 결론

진공 증착한 Pd 박막(312Å 두께)에 수소를 기체 상태로 가압, 감압하면서 광투과도 변화를 측정하였다. 실온에서 약 70여회의 수소 흡수 방출로 시료를 활성화 할 수 있었으며, 수소 압력을 최고 640 torr 까지 변화시키면서 광투과도의 변화를 총 4회 반복하여 측정하였다. 수소 압력을 증가시킬 때 시료의 광투과도는 저압 영역에서는 서서히 증가하는 반면 고압영역에서는 급격히 변화하는 경향을 보였다. 수소 흡수 방출 횟수를 거듭할수록 광투과도 특성은 저압영역에서는 나빠지고 고압영역에서는 항상됨을 알 수 있었다.

감사의 글

저자는 이 실험의 시료제작을 위하여 수고한 김창원, 광투과도 실험과 분석을 위하여 수고한 천희영과 최은진, 광투과도 실험에 대한 자문을 해 주신 신승호교수님에게 감사드린다.

참고 문헌

1. Yong-su Oh, Jun-ichi Hamagami, Yuichi Watanabe, Masasuke Takata and Hiroaki Yanagida, J. of the Ceramic Society of Japan, 101(1993), 618-620
2. D . E. Eastman, J. K. Cashion and A. C. Switendick, Phys. Rev. Lett., 27(1971), 35-38
3. F. Antonangeli, A. Balzarotti, A. Bianconi, E. Burattini, P. Perfetti, and N. Nistico, Physics Lett., 55A(1975), 309-310

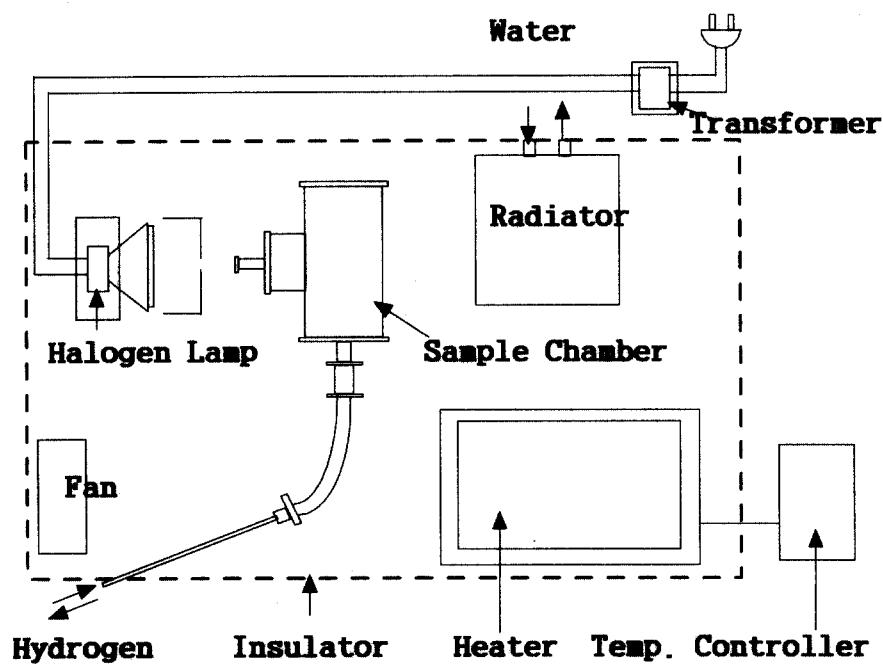


Fig. 1. Schematic diagram of optical transmittance measurement of PdH_x film.

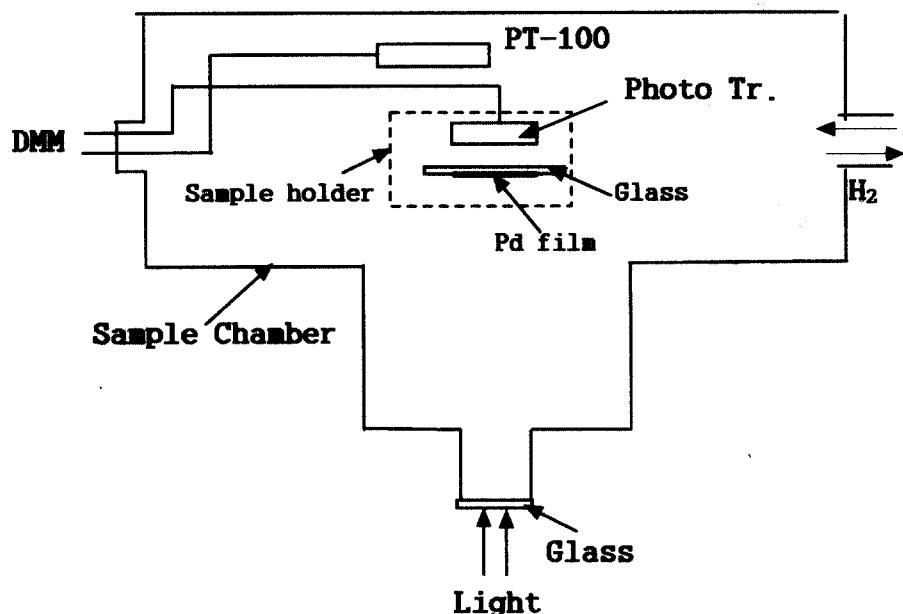


Fig. 2. Diagram of sample chamber.

조영신

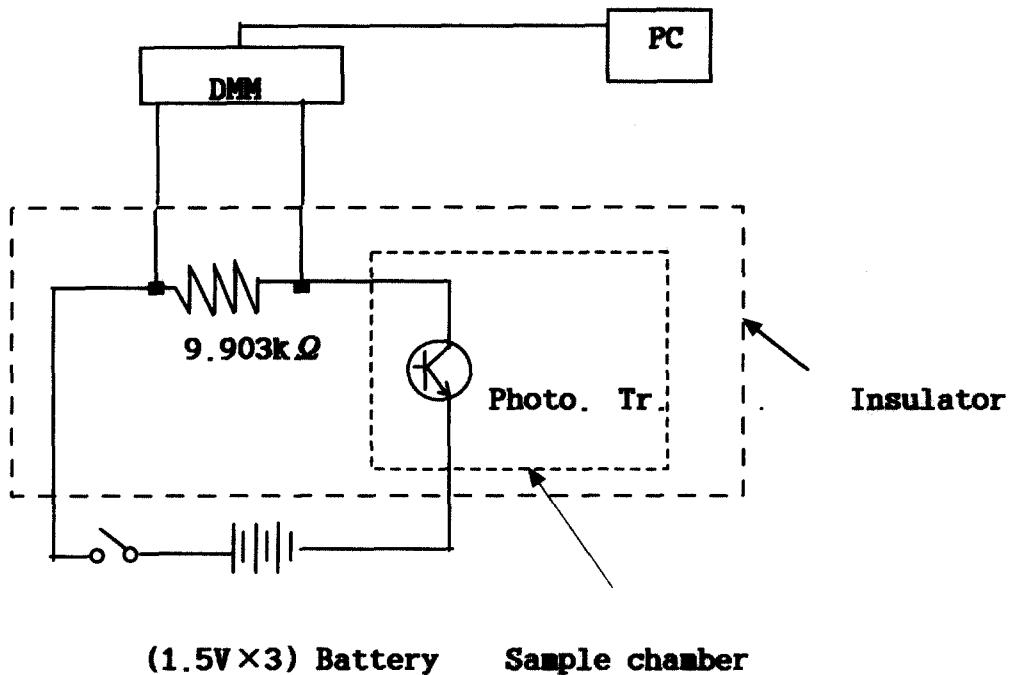


Fig. 3. Electric circuit diagram of phototransistor for measurement of optical

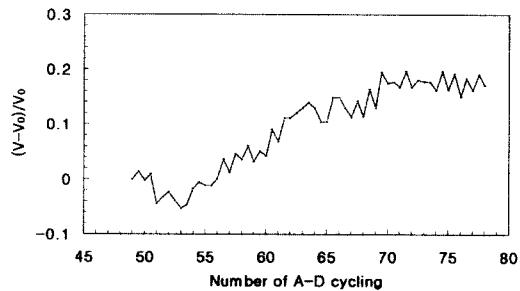


Fig. 4. Plot of number of hydrogen absorption and desorption vs. relative optical transmittance of PdH_x film (312 Å thick) at room temperature.

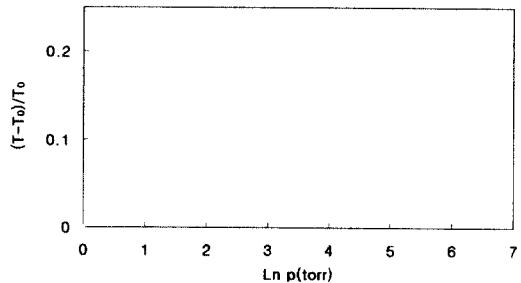


Fig. 5. Plot of $\ln p(\text{torr})$ vs. relative optical transmittance of PdH_x film (312 Å thick) at room temperature. ◇ is 1st absorption data and ◆ is 4th absorption data.