

## 수소 기체에 의한 Al/Pd 박막의 전기 특성 변화

조영신<sup>†\*</sup>

강원대학교 과학교육학부

## Electrical Characteristic Change of Al/Pd Film by Hydrogen Gas

Youngsin Cho<sup>†\*</sup>

Dept. of Science Education

Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon, 200-701, Korea

### ABSTRACT

Al film(135.5 nm thick) with Pd film(39.6 nm thick) on the top of it was made by thermal evaporation method. Electrical resistance change due to hydrogen absorption and desorption was measured by four point measurement method. The sample was activated by hydrogen absorption and desorption cycling at room temp. Hydrogen was introduced into the film by increasing hydrogen gas pressure step by step up to 640 torr at room temp. The resistance change ratio was decreased to 12 % with increasing hydrogen pressure in contrast to normal metal behavior. This strange tendency was not understood yet. Further study is needed to find out the mechanism of hydrogen absorption in Al in Al/Pd film.

**주요기술용어** : Electrical resistance(전기저항), Film(박막), Hydrogen absorption(수소 흡수), desorption(방출), Activation(활성화)

### 1. 서 론

청정 에너지원<sup>1)</sup>인 수소를 잘 이용하기 위하여서는 수소를 안전하게 많이 저장하였다가 손쉽게 꺼내어 사용할 수 있어야 한다. 이러한 조건을 만

족하는 방법 중의 하나가 금속에 수소를 저장하는 방법이다<sup>2,3)</sup>. 금속이 덩어리형태일 때는 수소의 흡수와 방출에 시간이 걸리는 문제가 있다. 금속을 박막의 형태<sup>4,5)</sup>로 제작하면 표면적이 넓기 때문에 수소 흡수와 방출이 빠르게 진행될 수 있다.

이 연구의 목적은 수소를 가벼운 금속인 Al에 저장하는 방법을 고안하는 것이다. 그 방법 중의 하나로 Al을 박막으로 제작하고 그 표면의 수소 친화력을 높이기 위하여 Pd 박막을 Al 박막 위에

<sup>†</sup> Corresponding author : yscho@kangwon.ac.kr

증착하는 방법을 시도하려는 것이다. 이 박막에 기체 상태의 수소를 640 torr 까지 가압시켰다가 다시 감압하면서 박막내의 전기 저항의 변화를 측정하여 수소 흡수 방출 특성을 조사하였다.

## 2. 연구방법 및 이론

### 2.1 시료 제작

이 연구에서는 상온에서 수소를 잘 흡수하고 방출하는 Pd<sup>(6-8)</sup>을 박막(두께 39.6 nm) 형태로 제작하여 수소의 흡수 방출 특성의 기본 기초를 연구하였다. 수소 저장 합금 방법의 단점인 금속 자체의 무게 문제를 해결하기 위한 시도로써 Al 박막에 수소를 흡수 방출하는 실험을 하였다. Al 은 가벼우며 가격이 저렴한 장점이 있지만 수소의 흡착력이 약하여 수소 흡수에 어려움이 많다. 따라서 Al 박막(두께 135.5 nm)의 표면에 Pd 층(두께 39.6 nm)을 증착시켜서 수소 흡수 방출 특성을 측정하였다. Al 박막과 Pd 박막을 별도로 제작하여 수소 흡수 방출 특성을 측정하고, Al/Pd 박막의 실험 결과에서 Al 만의 변화를 계산하는 데 사용하였다.

박막은 진공 열 증착기를 이용하여 제작하였다. 전기 저항 측정용 시료는 생물 실험용 커버 글라스(두께 0.2 mm)를 3\*10 mm 크기로 절단하여 사용하였다. Al으로는 순도 99.999%, Pd는 99.99%의 원료를 사용하였고, 고진공 다층막 증착장치로는 대한 진공 엔지니어링 DMC-400BM을 사용하였고, 진공 증착기 내부에 시료 두께를 측정하는 X-tal 두께 측정기기는 Edwards FTM5를 사용하여 측정하였다. 증착시 기관의 온도는 300°C에서 증착했다.

### 2.2 전기 저항 측정

시료가 박막이기 때문에 덩어리 시료와 같은 방법을 이용할 수 없다. 4극 전기저항 측정을 위하여 직경 25 μm Al 선 4개를 구리 기판에 초음파 용접하였다. 전압 단자 사이의 거리는 2~7

mm 이었고, 시료의 폭은 1 mm이다. 두층의 박막이 평행으로 쌓여 있다고 보면 전기 저항은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$1/R_{Al/Pd} = 1/R_{Al} + 1/R_{Pd}$$

여기서 R<sub>Al</sub>, R<sub>Pd</sub>, R<sub>Al/Pd</sub> 는 각각 Al, Pd, Al/Pd 박막의 전기 저항값들이다.

### 2.3 활성화 과정 및 수소 흡수 방출 과정

박막은 제작 후에 박막내의 스트레스를 제거하기 위하여 활성화 과정을 거쳤다. 상온에서 수소를 5 또는 10 torr 로 가압하였다가 진공 펌프로 수소를 뽑아내는 과정을 약 10회 정도씩 반복하였다. 상온에서 수소를 기체 상태로 640 torr 까지 압력을 증가시켜서 시료에 흡수시켰다가 다시 압력을 0 torr 로 강하시키면서 수소 방출 특성을 측정하였다.

### 2.4 박막의 상태 모델 설정

처음에는 샌드위치 형태로 평행한 필름 2개를 같이 붙여 놓은 형식으로 생각하였다.(샌드위치 모델, Fig 1)

그러나 전자 현미경으로 미세한 범위로 촬영한 결과 Al은 Pd보다 큰 덩어리 형태였고, Pd 역시 작기는 하였지만, 덩어리 상태였다. 샌드위치 모델을 약간 변형하여 시루떡 모델(SEM모델, Fig. 2)을 설정하였다. (SEM사진들은 10만배로 확대해 찍은 것이다.)

Al/Pd의 합성 저항을 계산해 보니 실제 저항과

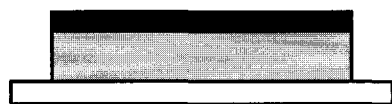


Fig. 1 Sandwich model.

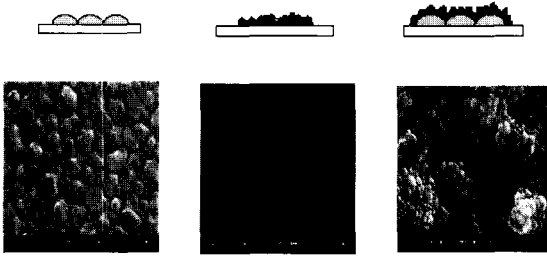


Fig. 2 SEM pictures of Al, Pd, Al/Pd samples(from left to right).

전혀 맞지 않았다. 실제로 이중박막이라면 두개의 합성저항은 둘 중에 더 작은 저항보다 더 작아야 하는데, 실제로는 훨씬 컸기 때문에 모델을 수정해서 Pd이 끊어진 형태로 Al위에 올라가 있다고 가설을 세웠다. (최종 모델, Fig. 3)

Al/Pd 시료의 전기 저항값에서 Al 자체의 전기 저항을 계산하기 위하여 Al 위의 Pd 시료의 모양은 최종모델과 같은 형태이지만 저항값의 계산을 위하여 가상의 평균 두께를 가진 Pd 박막이 Al 위에 있는 형태의 샌드위치 모델(Fig. 4)을 설정하여 최종 계산을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 활성화 과정

시료를 증착하고 나면 팔라듐과 알루미늄 분자 안의 수소가 들어갈 자리에 있는 불순물 -각종 기체나 이물질들을 제거하기 위해 시료에 수소(0~5~0 torr)를 넣었다 빼냈다 하며 활성화를 시켰다. 수소를 넣을 때 전기 저항이 증가하고, 수소를 빼낼 때는 전기 저항이 감소하게 된다. Fig.



Fig. 3 Final model of sample.

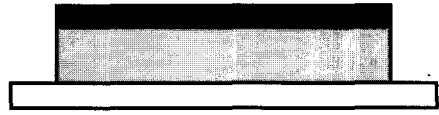


Fig. 4 Model of effective thickness of Pd film on the top of Al film.

5에서 볼 수 있듯이 활성화 초반에는 저항이 조금씩 증가하였으나 약 20회 이후에는 저항의 변화가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다.

### 3.2 수소 압력에 따른 저항의 변화

#### 3.2.1 Al시료의 저항 변화

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 수소 기체를 640 torr 까지 가압하였는데도 Al 박막의 저항 변화는 0.009 % 이다. 이 값은 실험 오차 범위에서 저항의 변화는 없다고 볼 수 있다. 즉 Al 박막에 수소가 전혀 흡수되지 않음을 알 수 있다.

#### 3.2.2 Pd시료의 저항 변화

Fig. 7은 일반적인 Pd 박막의 저항 변화 추세를 보여 주고 있다. 즉, 상온에서 Pd 박막에 수소가 잘 흡수되고 방출됨을 알 수 있다.

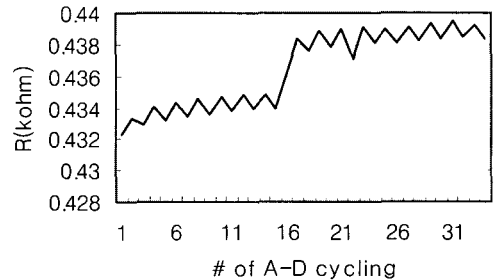


Fig. 5 Resistance change of Al/Pd sample in hydrogen absorption and desorption cycling.

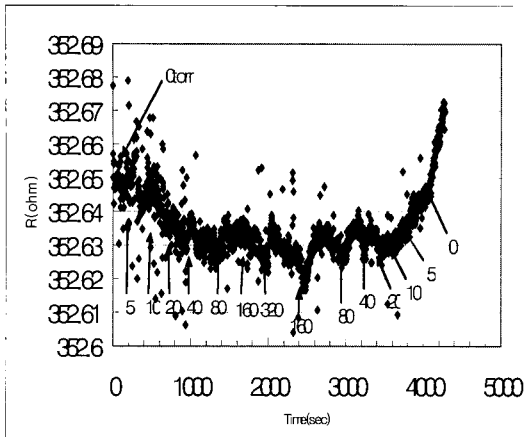


Fig. 6 Resistance change of Al film(135.5 nm thick) vs. hydrogen pressure at room temp.

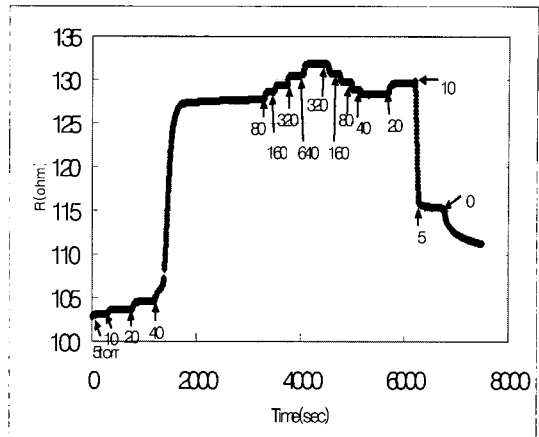


Fig. 7 Resistance change of Pd film(39.6 nm thick) vs. hydrogen pressure at room temp.

### 3.2.3 Al/Pd 시료의 저항 변화

이중 박막인 Al/Pd 시료의 전기 저항의 변화는 단일 박막의 저항 변화와는 아주 다른 양상을 보이고 있다. 이중 박막의 경우 전기 저항은 두개의 다른 금속의 전기 저항이 병렬 상태로 연결되어 있기 때문에 이 그림으로부터 직접적인 정보를 바로 알아 낼 수 없다. 이 실험 결과에서 수소 흡수를 용이 하게 하기 위하여 Al 박막 위에 덮어 씌운 Pd 박막의 전기 저항 성분을 제거하여야 Al 박막 자체의 전기 저항 변화값을 알아 낼 수 있다.

### 3.2.4 Pd/Al 시료 내의 Al 박막의 저항 변화

위의 이론들을 이용하여 수소 압력 변화에 의한 Al/Pd 시료 내의 Al 자체의 전기 저항 변화는 Fig. 9에 나타내었다.

Al 박막만 있을 때의 저항 변화는 거의 없었으나 Al 박막 표면에 Pd 박막을 39.6 nm 두께로 입혔을 때는 수소 가압과 감압에 의한 저항 변화가 뚜렷하게 나타났다. 저항의 변화는 640 torr에서 최대 12 %까지 감소하였다. 이러한 감소현상에 대한 구체적인 원인은 아직 밝혀지지 않았고 추후 연구에서 밝힐 계획이다.

## 4. 결 론

유리 기판위에 두께 135.5nm Al 박막을 증착하고 그 위에 두께 39.6nm Pd 박막을 증착한 시료는 수소를 흡수·방출하는 특성을 보였다. 상온에서 수소 1기압에서 Al 시료의 전기저항 12% 감소하였다. 다른 연구자들의 결과<sup>9)</sup>를 보면 Al/Pd 이중박막에서 박막들의 두께를 여러 가지로 나누어서 수소 흡수에 가장 효율이 높은 두께를 제시하였다. Pd 박막의 두께가 Al 박막의 수소 흡수에

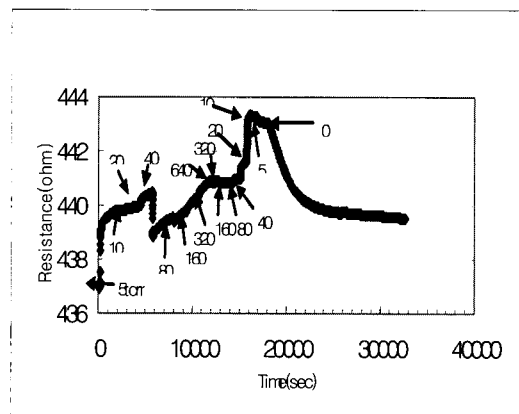


Fig. 8 Resistance change of Al/Pd film(Al 135.5nm, Pd 39.6 nm thick) vs. hydrogen pressure at room temp.

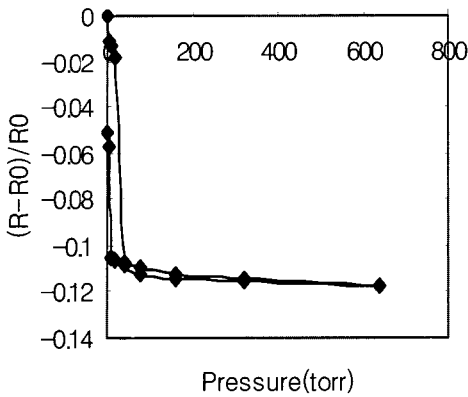


Fig. 9 Relative resistance change of Al film in Al/Pd film(Al 135.5 nm, Pd 39.6 nm thick) vs. hydrogen pressure at room temp. R<sub>0</sub> is the initial resistance of Al film.

미치는 영향과 Al 시료내의 수소 흡수에 따른 물리적인 변화의 원인을 규명할 계획이다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단 지원(2004년도 과학고 영재교육 내실화 지원사업 R&E 프로그램)으로 수행되었으며, 저자는 이 실험을 위하여 시료를 제작하고 실험 결과를 얻고 분석하는데 도움을 준 강원대학교의 김향희, 김동확과 강원과학고 등 학교의 김세호, 김필우, 이용완에게 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 김길환, 수소에너지, 현대과학신서 113, 전파과학사, 1981.
- 2) J. Volkl and G. Aleford, Topics in Applied Physics, G. Alefeld and J. volkl ed., Springer, New York, Vol 28, 1978
- 3) J. Volkl and G. Aleford, Topics in Applied Physics, G. Alefeld and J. volkl ed., Springer, New York, Vol 29, 1978
- 4) D. E. Azofeifa and N. Clark, "Hall coefficient and resistivity of hydrogenated Pd in thin films", Zeitschrift fur Phys. Chem. NF, Bd. 163, 1989, pp. 621-626.
- 5) C. Nylander, M. Armgarth, and C. Svensson, "Hydrogen induced drift in palladium gate metal-oxide-semiconductor structure", J. Appl. Phys. Vol. 56, No. 4, 1984, pp. 1177-1188.
- 6) F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London and New York, 1967.
- 7) Young-sin Cho, J. S. Lee and C. W. Kim, "The hydrogen absorption kinetics in very thin Pd film( $\alpha$  phase)", 수소에너지, Vol. 9, No. 1, 1998, pp. 25-30.
- 8) 조영신, "PdHx 박막의 광투과도", 수소에너지, Vol. 12, No. 3, 2001, pp. 201-209.
- 9) D. E. Azofeifa, N. Clark, A. Amador and A. Saenz, "Determination of hydrogen absorption in Pd coated Al thin films", Thin Solid Film, Thin Solid Film, Vol. 300, No. 1-2, 1997, pp. 295-298.