

PdH_x 박막의 두께 변화에 의한 전기비저항의 온도 의존성 변화

조 영 신

강원대학교 과학교육과

강원도 춘천시 효자2동 192-1, 200-701

Temperature Dependence Change of Electrical Resistivity
on PdH_x Films due to Film Thickness Change

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. Temperature dependence change of electrical resistivity on Pd films is examined in the thickness range between 60 Å and 990 Å. Resistivity of Pd is fitted well with Bloch-Grüneisen formula. Debye temperatures of Pd films are about 254 K, which are 20 K lower than that of bulk Pd. Debye temperature is not sensitive to film thickness change. Temperature of substrate during evaporation changes temperature dependence of resistivity of films much. Optical phonon contribution increases with decreasing temperature of PdH_x.

1. 서 론

수소는 미래의 청정 에너지원으로써 많은 과학자들의 연구대상이 되어 왔다. 수소를 이용하려면 수소를 가장 효율적으로 생산하고, 운반하

며, 저장하고, 이용(연소, 연료전지, Heat pump...)할 수 있는 방법이 개발되어야 한다. 수소를 안전하게, 많이 저장할 수 있는 방법중의 하나로 금속내에 수소를 저장시키는 방법이 연구되고 있다¹⁻⁸⁾. 금속내에 수소가 흡수되면 여러

가지 금속의 물성들이 변화한다. 수소는 질량이 가볍기 때문에 acoustic phonon 향으로만 되어 있던 금속의 전기비저항에 optical phonon 향을 첨가하게 되어 전기비저항의 온도 의존성이 달라지게 된다.

금속을 박막형태로 제작하면 금속의 표면적이 넓어지고 수소가 빨리 흡수 방출되어 전체적으로 열역학적인 동작 효율이 좋아지게 되는 반면 전기저항은 size effect 를 나타내게 되어 그 값이 커지게 된다. 본 연구에서는 여러가지 금속의 산화 방지 박막과 촉매등으로 사용되는 Pd 박막의 두께와 제작조건등을 다르게 하여 시료를 제작하였다. 상온에서 50K 까지의 온도변화 구역에서의 전기저항의 변화를 측정하여 수소흡수, 시료의 두께, 시료 제작조건등이 Pd 박막의 물리적 특성에 어떤 영향을 주는지 연구하였다.

2. 실험방법

Pd 박막을 초고진공 (진공도 10^{-7} torr) 내에서 기판위에 열 증착방식에 의하여 제작하였다. 박막은 형태가 $0.8\text{mm} \times 10\text{mm}$ 정도가 되도록 금속 마스크를 사용하여 제작한다. 기판의 온도를 실온에서 350°C 온도 영역에서 조정하면서 박막을 제작하였다.

Pd 2, 4와 5 시료(표 1 참고) 제작시의 기판은 corning glass 2948을 사용하였고 증착 중 압력은 $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ torr를 유지하였다. 증착속도는 평균 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 였다. Pd의 증발원은 알루미늄이 있는 텅스텐 가열선(B3 type)에 순도 99.99%의 Pd 덩어리를 넣고 가열하여 사용하였다. Pd 932~Pd 938 시료 제작시의 기판은 sapphire 판을 사용하였고 증착 중의 압력은 $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ torr를 유지하였다. 증착 속도는 평균 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 였다. Pd의 증발원은 순도 99.95%의 Pd 리본

($50 \times 15 \times 0.5\text{mm}$)에 전류(125Amp)를 흘려 보내서 가열하여 사용하였다.

Table 1. Table of Pd film samples.

Sample	Pd2	Pd4	Pd5	Pd932	Pd933	Pd934	Pd935	Pd937	Pd938
thickness (Å)	990	180	60	800	800	180	310	520	670
substrate (°C)	RT	RT	RT	RT	300	300	300	350	350

Pd 박막에 직경 25 micro meter의 알루미늄 선을 초음파 용접하여 4-probe 저항 측정용 시료를 준비하였다. 이 시료를 별다른 처리 (열처리, 활성화 과정)를 하지 않고 sample holder에 부착시켜서 수소화가 가능한 continuous flow cryostat 내에 장치하고 시료 공간을 진공 펌프를 사용하여 진공 시키고, continuous flow cryostat 를 사용하여 시료를 냉각 시킨후 서서히 가열 시키면서 전기 저항을 측정한다. 온도는 실온에서 50K까지 변화시키며, 냉각은 약 70분, 가열은 4시간 30분 정도 걸리도록 조정한다. 시료의 전기 저항 변화를 digital multi meter (DMM)과 personal computer를 사용하여 자동 기록하였다. 고순도 수소(99.999%)를 상온에서 서서히 가하여 (최고 1 기압까지) 시료에 수소를 장입시킨후 위와 같은 방법으로 온도를 변화시키면서 수소 흡수후의 Pd 박막의 전기비저항 변화를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1 은 박막의 두께는 같지만 제작시의 기판의 온도가 다른 두 시료들의 수소흡수 전과 수소흡수 후의 전기비저항의 온도 의존성을 나

타낸 것이다. 수소흡수전의 두 시료들의 전기비저항값의 온도 의존성을 비교하면 Pd 4의 ρ_i 값과 $d\rho/dT$ 값이 Pd 934 시료의 값들에 비하여 크다. 이는 Pd 4시료제작시 기판의 온도가 낮아서 Pd이온들의 쌍임에 불완전성(imperfection)이 큰 것을 알 수 있다. 수소흡수 후의 Pd 4 시료의 전기 비저항의 온도 의존성은 Pd 934 와 거의 같음을 이 그림에서 볼 수 있다. 이는 두 시료의 수소농도가 거의 같음을 알 수 있으며 Pd 934 의 수소흡수 후의 전기저항은 상온에서 약 38% 증가하였고 50K에서는 약 190% 증가하였다. 이러한 증가는 수소가 Pd 결정내에 불순물(impurity)로 행동함으로써 유발된 것으로 볼 수 있으며 실온에서 Pd 4의 ρ 값의 변화가 거의 없는 것은 Pd 내의 H 농도증가에 의한 ρ 증가와 수소흡수에 의한 Pd의 재결정(recrystallization)에 의한 ρ 감소가 거의 같았다고 추정할 수 있다. PdH_x의 온도 의존성은 Pd에 비하여 상당히 약화되었다. PdH_x 시료의 전기저항의 온도의존곡선에서 저온영역(50K 근처)에서 orderdisorder phase transition이 일어나는 것으로 알려져 있

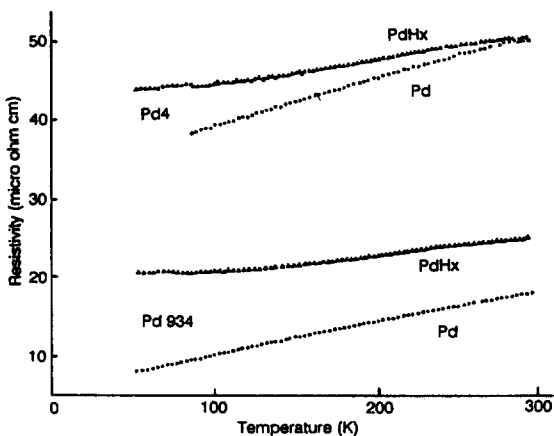


Fig. 1. Resistivity vs. temperature of 180 Å thick films (Pd 4, Pd 934) before and after hydriding: Figure

다. 그러나 이 transition에 대한 구체적인 이론식은 아직 제시되어 있지 않았기 때문에 이론식과 실험 결과와의 비교는 가능하지 않다.

Pd 박막의 온도 변화에 의한 전기 저항 변화의 경향은 덩어리 시료일 때와 유사하다. 금속의 전기 저항은 Bloch-Grüneisen 공식을 이용하여 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\rho(T) = \rho_i + C(T/\theta)^5 \int_0^{T/\theta} Z^5 / ((e^Z - 1)(1 - e^{-Z})) dz \dots\dots\dots (1)$$

여기서 C는 상수, ρ_i 는 잔류저항, θ 는 Debye 온도, T는 절대 온도이다. Simplex program을 이용하여 실험 결과와 식 (1)을 비교하여 가장 적합한 ρ_i , C, θ 값을 정하였다. 실험오차의 범위내에서 실험결과는 식(1)과 아주 잘 맞았다. Fig. 1의 Pd934 시료의 경우 $\rho_i = 7.1 \mu\Omega\text{cm}$, $C = 37 \mu\Omega\text{cm}$, $\theta = 238 \text{ K}$ 의 값들이 얻어졌다. Debye 온도 값은 시료의 두께가 얇아짐에 따라 다소 줄어드는 경향을 보이거나 상관 관계가 강하지 않았다. 그러나 시료가 두꺼울수록 덩어리 시료의 Debye 온도값에 접근함을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용한 시료들의 평균 Debye 온도값은 254K로써 덩어리 시료의 Debye 온도값 (270~276K) 9,10) 보다 약 20 K 정도 낮은 값이다.

식 (1)은 고온 영역에서 다음 식과 같이 linear relation 을 가진다.

$$\rho(T) = A \lambda_i T \dots\dots\dots (2)$$

여기서 $A \lambda_i$ 는 상수이다. $A \lambda_i$ 값과 시료의 두께와의 상관관계를 그려보면 Pd 5(60 Å)을 제외한 시료들은 대체로 $A \lambda_i = 4.5 \times 10^{-8} \Omega\text{cm/K}$ 이나 500 Å 근처에서 최저치를 나타낸다. Pd 5 시료의 경우에는 다른 시료의 값의 약 3배의 값을

가진다. 이러한 차이는 이 시료의 두께가 60 Å 이기 때문에 연속된 막을 형성하지 못하고 island 를 형성하고 있기 때문에 연속된 막의 경우보다 큰 온도 경사를 가진다고 추정할 수 있다.

Fig. 2는 거의 같은 조건 (시료제작시 기판의 온도가 300~350°C)에서 제작된 Pd 박막들의 수소 흡수전과 수소 흡수(최초의 수소 흡수) 후의 전기저항의 차이 ($\rho = \rho_{PdHx} - \rho_{Pd}$)의 온도의존성을 보여준다. 이 곡선들은 두가지 분류로 나눌 수 있겠다. 두께가 600 Å 이상인 시료들(Pd 932,933,938)의 곡선들은 170K 보다 높은 온도에서 두께가 600 Å 이하인 시료들(Pd 934,935, 937)에 비하여 기울기가 완만해지는 것을 볼 수 있다. 따라서 시료의 수소흡수특성 및 $\Delta\rho$ 의 온도 의존성이 두께 600 Å 을 경계로 하여 달라진다는 것을 알 수 있다. 이와는 달리 상온의 기판위에 제작된 시료의 두께가 가장 두꺼운 Pd 2(990 Å)의 경우 1 차 수소흡수 후의 $\Delta\rho$ 값은 거의 실험 오차내에서 없다. 이는 Pd 박막이

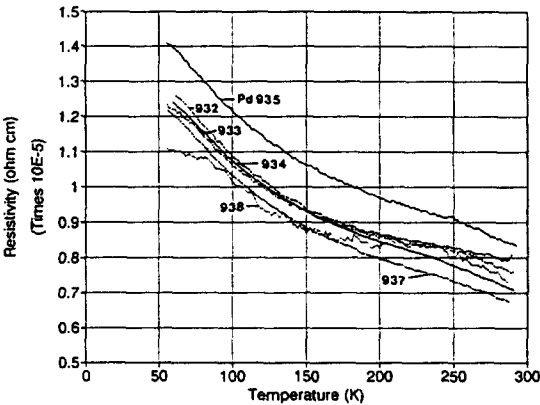


Fig. 2. Added resistivity vs. temperature of Pd films.

* Pd 932(800 Å), Pd 933(800 Å), Pd 934 (180 Å), Pd 935(310 Å), Pd 937(520 Å), Pd 938(670 Å)

아직 활성화(activation)되지 않았기 때문이다. 2 차 수소흡수후의 $\Delta\rho$ 는 덩어리 시료의 경우와 같은 경향을 나타내었다. Pd2 시료의 두께보다 얇은 시료들(Pd 4, 5)은 Pd2 시료와는 다르게 1 차 수소흡수가 쉽게 진행되었다.

수소화 천이금속의 경우 phonon spectrum은 두가지 영역-acoustic 부분과 optic 부분으로 분리된다. 또한 수소저장 금속내의 수소농도가 높지않은 경우의 전기 비저항값은 Matthiessen's rule 에 따르므로 Pd 박막의 수소 흡수전의 전기비저항과 수소흡수후의 비저항은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{수소흡수전: } \rho_{Pd}(T) = \rho_i + \rho_{Pd}^{ac}(T) \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{수소흡수후: } \rho_{PdHx}(T) = \rho_i + \rho_{Pd}^{ac}(T) + \rho_H^{op}(T) \dots\dots\dots(4)$$

수소흡수전에는 optical part가 없고 단지 acoustic part 만 존재한다. 식 (3)와 (4)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\rho_{Pd}^{ac}(T) = \rho_{Pd}(T) - \rho_i \dots\dots\dots(3)$$

$$\rho_{Hop}(T) = \rho_{PdHx}(T) - \rho_{Pd}(T) = \text{added testivity} \dots\dots\dots(4)$$

여기서 ρ_i 는 잔류저항 값을 의미한다. $\rho_{Hop}(T) / \rho_{Pd}^{ac}(T)$ 의 값을 각 시료마다 계산하여 Fig (Fig. 3, 4)을 그리면 전체 전기비저항 내에서 optical phonon과 acoustic phonon의 비율이 온도에 따라 어떻게 변화하는지를 알 수 있다. 그림 3에서 Pd 5(60 Å)의 경우는 다른 시료와는 전혀 다른 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 아주 얇은막에서 볼 수 있는 재결정 (recrystallization) 현상¹¹⁾과 표면산란 (surface scattering) 현상에 기인한 것으로 볼 수 있다. 이 부분에 대한 해석은 계속 연구 중이다.

Fig. 4 는 거의 같은 조건에서 제작된 여러 두께의 서로 다른 시료들에 대한 그림이다. 전체적으로 같은 경향을 나타내고 있으나 Pd 938 (670 Å) 시료는 다른 시료들에 비하여 증가율이 적다. 이는 앞에서 지적한 바와 마찬가지로 600 Å 두께를 경계로 박막의 물리적 특성이 달라짐을 보여준다.

Fig. 3 과 4 를 비교하면 실온의 기판위에 제작된 시료들의 경우 $\rho_{Hop(T)}/\rho_{Pd^{ac}(T)}$ 값은

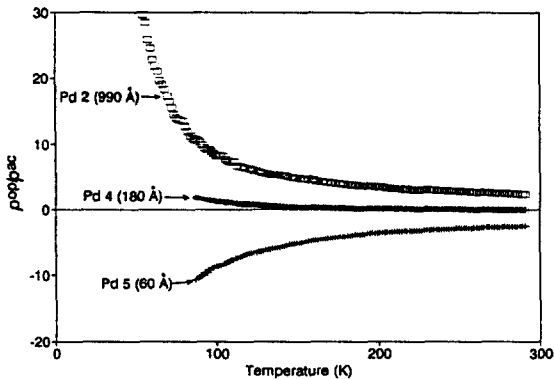


Fig 3. $\rho_{H^{op}}/\rho_{Pd^{ac}}$ vs. temperature of Pd films(evaporated films on unheated substrate).

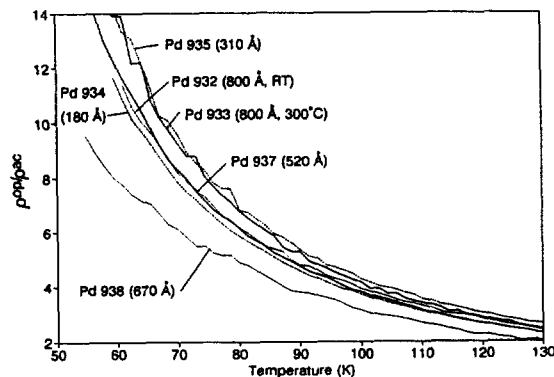


Fig 4. $\rho_{Hop}/\rho_{Pd^{ac}}$ vs. temperature of Pd films(refer text):

시료의 두께 변화에 민감하게 변화하지만, 고온의 기판위에 제작된 시료의 경우 $\rho_{Hop(T)}/\rho_{Pd^{ac}(T)}$ 값은 시료의 두께에 큰 영향을 받지 않는다. 이는 전자의 경우 시료의 구조에 결합이 많고 이 결합은 수소 흡수에 많은 영향을 줄 수 있다.

4. 결 론

Pd 금속의 박막 시료를 진공 열증착 방법에 의하여 사파이어 기판위에 60에서 990 Å 사이의 여러 단계 두께로 제작하였다. 수소흡수 전과 수소흡수후의 전기저항의 온도 의존성을 상온에서 50K까지의 온도영역에서 측정하였다. BlochGrneisen 방정식을 사용하여 전기저항의 실험결과에 맞는 Debye 온도는 254K로써 덩어리 시료보다 20K 정도 낮은 값이다. Debye 온도는 박막의 두께에 크게 영향을 받지 않았다.

$\rho_{H^{op}(T)}/\rho_{Pd^{ac}(T)}$ 값은 고온의 기판위에 제작된 시료는 두께 변화에 큰 영향이 없었으나 상온의 기판위에 제작된 시료의 경우 시료의 두께가 얇아질수록 그 값이 줄어 들었다. 이러한 현상은 수소흡수시에 발생하는 반응열에 의한 Pd 입자들의 재결정(recrystallization)에 의하여 불완전성(imperfection)이 줄어든 것으로 볼 수 있다. 수소흡수에 의하여 전기저항의 optical phonon 부분은 온도가 낮아질수록 그 영향이 커졌다. 이러한 경향은 시료의 두께 600 Å를 경계로 달라졌다.

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 KOSEF921-0200-004-2

References

1. J. Volk1 and G. Alefeld, Topics in Applied Physics, G. Alefeld and J. Volk1 ed., Vol 28 (Springer, New York, 1978).
2. A. J. Maeland, J. Less-Common Met. 89 (1983) 173
3. D. Shaltiel, I. Jacob and D. Davidov, J. Less-Common Met.53 (1977) 117
4. R. Griessen and A. Driessen, Phy. Rev B, 30 (1984) 4372
5. A. C. Switendick, Z. Phys. Chem. N. F. 117 (1979) 89
6. M. Gupta and J. P. Burger, Phys. Rev B, 24 (1981) 7099
7. C. D. Gelatt, H. Ehrenrieck, and J.A. Weiss, Phys. Rev B, 17 (1978) 1940
8. J. Volk1 and G. Alefeld, opics in Applied Physics, G. Alefeld and J. Volk1 ed., Vol 29 (Springer, New York, 1978).
9. J. M. Rowe, J. J. Rush, H. G. Smith and Mark Monstoller, and H. E. Flotow, Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1297-1300
10. Y. S. Cho and R. G. Leisure, Phys. Rev. B38 (1988) 5738-5751
11. F. Antonangeli, A. Balzarotti, A. Bianconi, E. Burattini, P.Perfetti, and A. Kisiel, Phys. Stat. Sol. (a) 42 (1977) K41