

## Pd 박막의 전기저항-수소농도 이력현상

이은송이 · 이준민 · 전계진 · 이우영\*

연세대학교 신소재공학과

### Hysteresis Behavior in Electric Resistance-hydrogen Concentration of Pd Thin Films

Eunsongyi Lee, Jun Min Lee, Kye Jin Jeon, and Wooyoung Lee\*

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Abstract :** We report on hysteresis behavior in the electrical resistance-hydrogen concentration of Pd thin films. The variation of the electrical resistance has been investigated during the process of absorption and desorption of hydrogen gas ( $H_2$ ) as a function of thickness of Pd thin films. The hysteresis behavior in the electrical resistance with  $H_2$  concentration was found for Pd thin films and consists of  $\alpha$  phase,  $\alpha + \beta$  phase, and  $\beta$  phase regions. The sensitivity of Pd thin films with  $H_2$  concentration was found to follow Sieverts' law in the  $\alpha$  phase region. However, the sensitivity was observed to increase abruptly with  $H_2$  concentration in the  $\alpha + \beta$  phase co-exist region. This is because Pd-H interaction is stronger in the  $\beta$  phase than in the  $\alpha$  phase and needs a higher concentration gradient as a driving force to desorb. The formation of the  $\beta$  phase also was observed to cause the structural change because of the lattice expansion during absorption. The hysteresis height and the trace of structural change were affected by the thickness of the Pd film. As the film becomes thinner, the hysteresis height becomes lower and the amount of delamination on the surface becomes smaller. For films thinner than 20 nm in thickness, the delamination was not found but electrical resistance hysteresis was still observed.

(Received December 22, 2008)

**Keywords :** Palladium (Pd), hydrogen ( $H_2$ ), sensor, resistance-pressure hysteresis, absorption, desorption, structural change

## 1. 서 론

팔라듐(Pd)의 특이한 수소흡수특성 때문에 팔라듐(Pd)-수소(H) 계는 금속-수소 계에서 수소저장, 촉매, 수소센서 등의 응용 측면에서 오랫동안 지속적인 관심을 받아왔다 [1,2]. 최근에는 화석연료 고갈 및 환경오염 문제로 인해 수소에너지가 대체 에너지원으로 각광을 받고 있는데 수소는 공기 중 4% 이상의 농도에서 쉽게 폭발하는 특성으로 인해 수소 누출을 신속히 감지하기 위한 수소센서의 개발이 절실히 요구되고 있다. 수소 감지를 위해 최근 가장 많이 접근하고 있는 방식은 전기적 특성을 측정하는 방식으로, 통상의 전자소자와의 결합이 용이하다. 그 중에서도 저항측정 방식은 Pd 박막에 흡수된 수소에 의해 유도된 Pd 박막 자체의 전기적 저항변화 측정을 바탕으로 한 것이다 [3-7]. 저항측정 방식의 센서는 기존의 상용화

된 가열식(hot wire type) 센서 [8]에 비해 수소에 대해 선택적이고, 반도체 공정을 적용하는 금속산화물반도체 (metal-oxide-semiconductor, MOS) 센서 [9,10]보다 제작하기가 훨씬 쉽다. 특히 비저항 변화 [4,7,11]에 의한 것은 Pd 나노 입자의 부피팽창에 의한 저항변화 방식 [5,6,12]보다 낮은 수소농도의 검지가 가능하다.

Pd의 수소흡수(absorption) 및 탈착(desorption) 메커니즘은 약 50년 전 Lewis [2]에 의해 연구되기 시작하였는데, Pd-H 계의 압력-조성 등온선(pressure-composition isotherm) 및 수소 조성비와 전기적 저항의 상관성이 제시되었다. 그러나 대부분의 연구는 수소저장을 위한 전해질 충전 방식(electrolytic charging method)이었기 때문에 상압보다 높은 압력에서 얻어졌다. 근래에 와서 기체상태 방식(gas phase method) [13,14]이 연구되었지만, Pd는 여전히 높은 압력 범위의  $H_2$ (수소가스)에 노출되었다. 최근에는 상압 하의  $H_2$  노출에 대해 Pd 박막을 이용한 수소 센서에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다 [4,11,15-18].

\*Corresponding author : Wooyoung Lee  
[Tel: +82-2-2123-2834, E-mail: wooyoung@yonsei.ac.kr]

상온에서 수소의 흡수와 탈착이 진행되는 동안, Pd 박막에는  $\alpha$  상( $\alpha$  phase)의 고용체(solid solution)와  $\beta$  상( $\beta$  phase)의 수소화물(hydride) 사이에서 상전이(phase transition)가 일어난다. 이 때 수소농도에 대한 전기저항의 이력 거동(hysteresis behavior) [2,13,14,19]과 박막의 구조변형 [20-24]이 유도된다. 여기서 박막의 구조변형은 변형된 박막의 형상에 따라 blistering과 peeling [20], 형태적 특색(morphological peculiarities) [21], 나노구조물(nanostructures) [22], 용기(protrusions) [23] 등으로 보고되었다. 이러한 상전이를 억제하기 위하여 Pd 합금 [15,19,25], 완충층 삽입 [15,26], 기판의 개질 [11,12,16-18,22] 등의 다양한 접근이 연구되었다. 그러나, 수소센서의 개선을 위한 순수 Pd 자체의 상전이 특성에 대한 연구는 단지 몇몇에 불과하다. 특히 Pd 박막의 전기적 특성과 관련해서는 수소농도에 따른 비저항 변화 [2-4,7,11,13,14]에만 초점이 맞춰졌을 뿐 상전이에 따른 저항 변화 [13,17,19,25,27]의 연구는 거의 없다. 즉, 상압에서 센서로서 농도 변화에 대한 가역성과 관련된 Pd 박막의 전기저항-수소농도의 이력에 대한 연구가 아직까지 보고된 바 없다. 또한 전기저항-수소농도에서의 이력현상과 박막의 구조변형은 둘 다  $\alpha$  상과  $\beta$  상의 상전이에 기인하므로 이를 동시에 측정하고 관찰하여 분석하는 것이 필요하다.

본 논문은 순수 Pd 박막의 수소 흡수와 탈착 과정에서 저항이력과 구조 변형과의 관계 및 막 두께가 이러한 현상 발생에 미치는 영향에 대하여 기술하였다. 수소농도는  $N_2$ (질소가스)를 이용하여 조절하였고 상압, 상온에서 측정하였다. 측정 결과  $H_2$ 에 Pd 박막을 노출시켰을 때 수소농도에 대한 Pd 박막의 전기저항은 흡수와 탈착 과정에서 이력현상(hysteresis behavior)을 나타내며, 이력 높이는 막 두께가 얇아질수록 감소하였다. 더불어 상전이를 수반하는 수소농도보다 낮은 영역에서는 Pd 박막의 전기저항 변화가 Sieverts' law를 따르는 것을 확인하였다. 본 연구는 상전이에 동반되는 Pd 박막의 전기저항 변화와 박막의 구조적 변형을 최초로 동시에 조사함으로써 수소농도에 따른 박막의 전기저항 이력 현상을 규명하고 Pd 박막 수소센서 설계 시 중요한 기준을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

Pd 박막은 열산화층이 있는 Si(100) 기판 위에 초고진공 DC 자기 스퍼터(ultra high-vacuum DC magnetron sputter)로 진공도  $1.2 \times 10^{-3}$  Torr에서 증착하였다. 박막의 두께는

5 nm에서 100 nm로서 증착 시간을 조절하여 제작하였다. 4-단자 전기저항 측정을 위해 박막 표면과 인쇄회로기판(printed circuit board, PCB)을 가는 금선으로 연결하고, 인쇄회로기판을 약 250 ml 용량의 측정용 চে임버(test chamber) 안에 장착하였다. 측정용 চে임버는 전원공급장치(Kethley 236) 및 나노계측기(Kethley 2182)와 연결되어 이들을 통해 신호를 얻었다. 모든 시스템은 GPIB 인터페이스 카드를 통해 PC와 연결되어 있어 랩뷰(LabView) 프로그램을 통해 제어되고 저장되었다.

चे임버는 기체 주입구와 방출구로 구성되어 있다. 기체는 질량흐름조절기(Mass flow controller, MFC)로 조절하여 기체 주입구를 통해 চে임버 안으로 들어가고, 방출구를 통해 바깥으로 빠진다. 방출구에는 역류방지 밸브(check valve)가 장치되어 চে임버 안이 상압보다 높을 경우 기체가 바깥으로 빠져 나오게 되므로 চে임버 안은 상압으로 유지된다.  $H_2$ 의 농도는  $N_2$ 와 혼합하여 조절하였다. 즉, 질량흐름조절기로  $H_2$ 와  $N_2$ 의 양을 조절하여 분자수 비를 맞추으로써 전체 기체에 대한  $H_2$ 의 상대농도를 조절하였다.

## 3. 결과 및 고찰

두께 5~100 nm로 제작된 Pd 박막의 수소농도에 대한 저항을 측정하였다. 그림 1은 100 nm 두께의 Pd 박막을 질소에 노출시키며 저항을 안정시킨 후 1%와 2%의  $H_2$ 에 노출시켰다가 다시  $N_2$ 에 노출시켰을 때의 전기저항 변화를 보여 준다. Pd이  $H_2$ 에 노출되면 수소분자가 Pd 표면에 흡착되고 수소원자로 분해되어 Pd 면심입방(face centered cubic, fcc) 격자의 팔면체 침입형 자리(octahedral interstitial site)로 확산되어 들어가므로 저항이 증

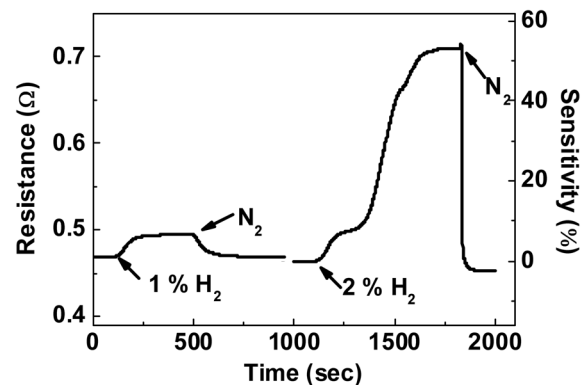


Fig. 1. The real-time electrical resistance response of a Pd thin film with 100 nm in thickness exposure to 1% and 2% hydrogen gas ( $H_2$ ) at room temperature.

가한다. 또한  $H_2$  대신  $N_2$ 가 인가되면  $H_2$ 의 분압이 감소하므로 수소원자의 탈착이 일어나 수소원자가 모두 빠져 나오게 되고, 저항이 감소한다. 그림 1의 화살표는 각각  $H_2$ 와  $N_2$ 를 노출시켰을 때를 가리키며, 흡수와 탈착 과정 동안 저항 변화가 매우 뚜렷한 것을 볼 수 있다. 이러한 수소원자는 전자가 이동할 때 산란을 일으켜서 전기저항을 증가시킨다. 수소에 노출되었을 때 Pd 박막의 전기적 저항이 증가하는 현상은 Pd 표면에 흡착된 수소분자들 [7]이나 격자 안으로 확산되어 들어간 수소원자에 의해 전자가 산란(scattering)되거나 [28], 상전이 동안 공공(vacancies)이나 전위(dislocation)와 같은 결함(defect)에 의해 유도된 변형(deformation)에 산란 [14,17]되기 때문이다. 그 중 낮은 수소농도 영역에서 저항 증가는 주로 Pd 안으로 확산된 수소원자들에 의한 것이다.

수소 노출 시 초기저항에 대한 박막의 상대적 저항 변화는 민감도(sensitivity)  $S$ 라고 하며, 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = \frac{\Delta R}{R} \times 100(\%) = \frac{R_{H_2} - R_{N_2}}{R_{N_2}} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서  $R_{H_2}$ 와  $R_{N_2}$ 는 각각  $H_2$ 와  $N_2$ 에 노출되었을 때의 저항이다. 수소에 노출시키기 전 초기저항 값을 기준으로 계산된 민감도  $S$ 는 그림 1의 오른쪽 y축에 나타나 있다. 또한 반응시간( $T_{90}$ )은 수소화 과정에 걸리는 시간으로, 주어진 수소농도에서 전체 저항변화의 90%에 도달할 때의 시간으로 정의된다. 1%  $H_2$ 에 노출된 박막의 경우,  $S$ 는 대략 5.5%이고  $T_{90}$ 은 130 sec이다. 또한 반복적인 1% 수소 노출에서 각 사이클은 동일한 거동을 보였다.

2%  $H_2$  노출 시에는 첫 번째 사이클이 두 번째 이후 사이클과는 다른 모습을 보인다. 즉, 첫 번째 사이클에서는 반응시간이 매우 오래 걸리며 중간 안정단계가 있는 저항증가 거동을 보인다. 저항증가 시에 첫 번째 변곡점에서  $S$ 는 대략 7.6%로, 이것은 1%  $H_2$ 에 대한 전체  $S$ 보다 약간 높은 것이다. 이 지점은 Pd-H 계의  $\alpha$ 상 최대값 지점으로 이 점 이후에서 저항은 급격히 증가하는데,  $\beta$ 상이 생성되기 시작하여  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상이 공존한다.  $\alpha$ 상은  $S = 43\%$  ( $R = 0.66 \Omega$ )의 두 번째 변곡점을 지나면서 완전히 사라지고  $\beta$ 상만으로 이루어진 구역이 존재한다. 2%  $H_2$ 에서 전체  $S$ 는 거의 53%이며, 1%  $H_2$ 에서의 값보다 10배 정도 크다. 변곡점을 포함한 이러한 계단모양의 곡선은 탈착 과정에서는 보이지 않으며 탈착은 빠른 시간에 이루어진다.

또한 첫 번째 변곡점을 지날 때부터 박막 위에서 구조 변화(structural change)가 일어나는 것을 관찰했다. 박막 표면에는 처음에 작고 불룩하게 부푼 부분이 형성되었다. 시간이 지나고 저항이 증가하면, 이 부푼 부분이 매우 커져서 변형 영역의 시작점이 되어 사방으로 확산되었고 박막은 기판 표면에서 들뜨게 되면서 [20-23] 저항도 갑자기 증가하였다 [27]. 이것은 수소 흡수에서 유도된 팽창에 의해 표면에 수직인 방향의 내부응력(internal stress)이 Pd 박막과 기판 사이의 계면에서의 접착력(adhesion force)보다 컸음을 의미한다. 즉, 수소 흡수에 의한 내부응력이 박막의 구조변형(structural change)의 원인이다. 2%  $H_2$ 에 Pd 박막이 처음 노출되었을 때는 스트레스에 의해 Pd 박막과 Si 기판이 떨어지는 비가역적인 변형이 일어나므로 첫 번째 사이클에서는 저항증가에 시간이 오래 걸린다. 한편 이러한 변형은 비가역적이기 때문에, 수소가 탈착되어  $\beta$ 상이  $\alpha$ 상으로 되돌아왔을 때에도 저항은 거의 원래 값으로 돌아가지만 부피 팽창에 의한 변형의 흔적은 계속해서 남는다.

수소농도를 0~2% 사이에서 단계적으로 증가 및 감소시킬 때 Pd 박막의 저항변화를 그림 2에 나타내었다. 수소농도 변화는 오른쪽 세로축을 따르는 점선으로 표현하고, 수소농도 변화에 따른 저항변화는 왼쪽 세로축을 따르는 굵은 실선으로 표현하였다. 이 때 저항의 변화가 큰 부분에서는 수소농도를 0.1%씩 변화시키고 완만한 부분에서는 0.25%씩 변화시켰다. 수소 흡수과정에서는 초기 수소농도 증가 부분에서  $S$ 가 서서히 증가하다가 1.5%에서 증가 경향이 달라지기 시작하고 1.6%~1.7%에서 급격한 증가를 보인다. 즉 1.5%의 수소농도가 Pd-H계의 최대  $\alpha$ 상 지점이고, 이 때부터  $\beta$ 상이 생성되어 공존상 영역이 이어진

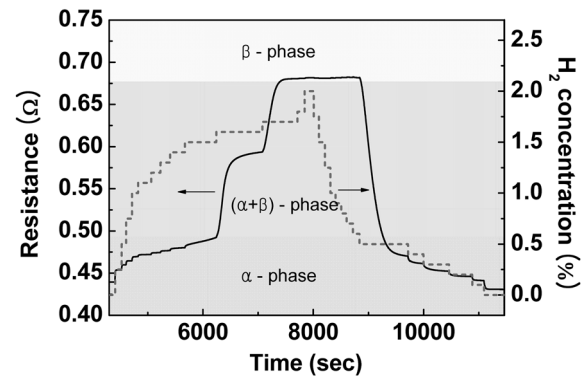


Fig. 2. The variations of resistance and  $H_2$  concentrations with the process of absorption and desorption for a Pd thin film with  $t = 100$  nm. The left y-axis shows the resistance change (solid lines) corresponding to the  $H_2$  concentration (dashed line right y-axis).

다. 저항이 0.67 Ω까지 증가한 뒤에는 큰 변화를 보이지 않는데, α 상이 완전히 사라져 β 단독 상을 이루는 것으로 보인다. 또한 수소농도를 감소시키면서 탈착을 진행시키면 0.6% 수소농도까지 β 상이 그대로 유지되어 저항이 변하지 않는 이력현상을 보인다. 그러나 0.5%의 H<sub>2</sub>에 노출시키면 저항이 급격히 감소하여 α 상으로 되돌아온다.

이러한 전기저항의 거동으로부터, Pd-H계는 세 개의 영역으로 나눌 수 있다. 1.4%까지 수소농도가 증가함에 따라 S가 서서히 증가하는 영역은 고용체(solid solution)인 α 단일 상(single phase) 영역이다. 이 때 1.4% 수소농도는  $p_{\alpha\max/abs}$ 으로 정의되고 S는 이 점에서 대략 9.3%이다. S가 약 55.1%까지 급격히 증가하는 구간은 α+β 상 영역, 즉 공존상 영역(coexist phase region)이다. 공존상 이후 수소농도가 1.7%( $p_{\beta\min/abs}$ )보다 높은 경우는, 수소농도가 2%까지 증가해도 S는 단지 0.15%만 변하는데 이 영역이 β 단일 상 영역이다. 반면, 탈착 과정에서는 0.6%까지 내려가도 S가 감소하지 않는데 이 농도는  $p_{\beta\min/des}$ 으로 정의되고, β 단일 상이 계속 유지된다. 0.5% H<sub>2</sub>에 노출시켰을 때 S는 공존상에서 급격한 감소를 거친 후 0.4% 수소( $p_{\alpha\max/des}$ ) 이하에서 서서히 감소하여 거의 처음 값으로 돌아온다. 100 nm Pd 박막에 대해 이러한 S 변화에 기반한 세 영역의 구분을 그림 2에서 볼 수 있다.

α 상에서 S는 수소농도가 증가할수록 증가하며, 다음과 같은 Sieverts 법칙을 따른다 [7,19].

$$S \propto \frac{H}{Pd} = \frac{1}{K_s} (pH_2)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

이 때 Pd-H계에서 Pd 원자 수에 대한 수소원자 수의 비로 정의되는 H/Pd은 S에 비례한다. 여기서, K<sub>s</sub>는 Sieverts 상수이고, pH<sub>2</sub>는 수소 분압이다. 수소농도에 따른 민감도의 변화를 fitting하여 α 상 영역에서 실험결과 값이 모두 Sieverts 법칙을 잘 만족시킴을 확인할 수 있었다.

공존상 영역에 들어서면, Pd 박막 안에 α와 β 상이 둘 다 있기 때문에 S는 다음과 같이 α와 β 상의 비율에 의존한다 [14].

$$S = f_{\alpha}(S_{\alpha\max/abs}) + f_{\beta}(S_{\beta\min/abs}) \quad (3)$$

이 때  $f_{\alpha}$ 와  $f_{\beta}$ 는 각 상의 비율이다. 그리고  $S_{\alpha\max/abs}$ 와  $S_{\beta\min/abs}$ 은 각각  $p_{\alpha\max/abs}$ 와  $p_{\beta\min/abs}$ 에서의 민감도이다. 따라서 S의 급격한 증가로부터 큰 저항을 가지는 β 상이 형성되었음을 알 수 있다. β 상 형성과정에서 발생하는 공공(vacancies)나 전위(dislocation)과 같은 결함의 형성 또한

큰 저항증가의 원인이 된다.

β 상에서 Pd의 격자상수는 대략 3.5% 증가하는데, 이에 의한 응력은 박막의 구조 변형(structural change)을 유도한다. α 상에서 β 상이 핵생성되어 성장하면, α와 β 상의 격자상수 차이 [2,14,15]에 의해 상경계(phase boundary)에서 탄성응력(elastic stress)이 발생하고, 기관에 구속된 박막이 팽창함에 따라 기관과 박막의 계면에서 압축응력(compressive stress)이 유도된다. 이를 해소하기 위해 박막 표면에는 수포 모양으로 박막의 변형이 생기는데,  $p_{\alpha\max/abs}$ 에서부터 관찰되기 시작하였다.

β 상으로 상전이한 후, S는  $p_{\beta\min/abs}$  이상에서  $S_{\beta\min/abs}$  값을 유지한다.  $S_{\beta\min/abs}$ 는 수소 흡수 과정 동안의  $p_{\beta\min/abs}$  이상에서 뿐만 아니라 0.6% 수소농도까지 내려가는 탈착 과정에서도 유지된다. 수소의 흡수와 탈착은 H-H 상호작용과 Pd-H 상호작용에 영향을 받는데 이와 같은 이력 현상은 두 상호작용의 기여도가 다르기 때문에 일어난다. 따라서 Pd-H 상호작용에 의한 수소 흡수는 쉽게 발생하는 반면 β 상에서의 수소 탈착은 박막주변과 Pd-H계 사이의 더 높은 농도 구배(gradient)에 의해 일어난다. 그 결과 훨씬 낮은 분압  $p_{\beta\min/des}$ 에 이르러야 β 상이 α 상으로 다시 전이되므로 탈착 동안 급격한 S의 감소가 지연되어 수소농도에 대한 전기저항의 이력현상(hysteresis behavior)을 일으키게 된다.

그림 3에서는 Pd 박막의 두께에 따른 수소농도에 대한 전기저항의 이력현상을 조사하였다. 그림 3은 5~100 nm 두께의 Pd 박막에 대하여 0~10% 범위의 수소농도에서 흡수와 탈착 과정에서 일어나는 S의 변화를 보여준다. 그림 3으로 알 수 있듯이, Pd 박막의 두께에 따라서 공존상 영역에서 명확한 차이를 보인다 [17,27,29]. 이력 곡선의

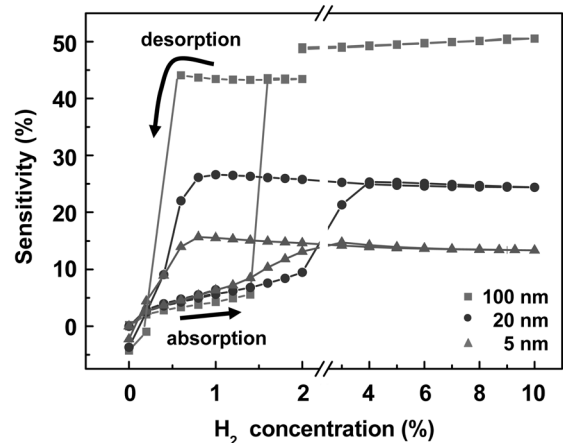


Fig. 3. The hysteresis curves in sensitivity versus H<sub>2</sub> concentration for Pd films with various thicknesses.

높이, 즉  $S_{\text{cmax/abs}}$ 와  $S_{\text{βmin/abs}}$ 의 차이는 막 두께가 감소함에 따라 감소하는데, 이것은 두께가 얇아질수록 기판이 더 박막을 잘 붙잡는 클램핑효과(clamping effect) 때문인 것으로 추측된다 [27,28]. β 상에서는 Pd 박막 내부의 팔면체 침입형 자리에 수소원자가 들어가서 Pd 격자 간격이 벌어져 부피가 10.9% 팽창한다. 그러나 얇은 막의 경우에는 막이 기판에 구속되어 있으므로 수소 흡수와 격자 팽창이 억제되어서 상전에도 억제된다. 따라서 클램핑 효과는 Pd 박막이 얇을수록 더 크다는 것을 알 수 있다. 그림 3에서 볼 수 있듯이, 5 nm 박막의 경우 두꺼운 박막과는 달리 급격한 저항 변화를 보이는 부분이 나타나지 않는다.

클램핑 효과는 Pd 박막의 구조 변형의 발생에도 반영된다. 앞에서 언급했던 것처럼, 박막의 구조 변형은 상전이 때문에 발생한다. 박막의 두께가 얇아지면, 이력 높이가 감소할 뿐 아니라 구조변형의 정도가 감소하고 형태가 달라진다. 그림 4는 2% H<sub>2</sub>에 노출시킨 후 두께에 따른 Pd 박막 표면의 구조변형에 대한 광학현미경 사진을 보여 준다. 그림 4(a)는 100 nm 두께의 Pd 박막에 대한 것인데, 박막이 크게 팽창하여 심한 주름을 가진 모양으로 생겨난 것과 같이 박막의 구조변형, 즉 blister[20,21]을 잘 보여 준다. 이와 같은 박막에서 큰 주름의 크기는 대략 300~500 μm, 높이는 최대 100 μm 정도이고 여러 blister가 박막 표면 전체를 덮고 있다. 50 nm 두께 박막의 경우[그림 4(b)], 주름의 크기가 눈에 띄게 작아졌음을 알 수 있다. 또한 주름 모양 이외에 전화선 모양의 buckle (telephone core buckle)도 관찰되는데, 이러한 형태는 계면 점착(adhesion)과 관련하여 Hutchinson 등 [30]이 보

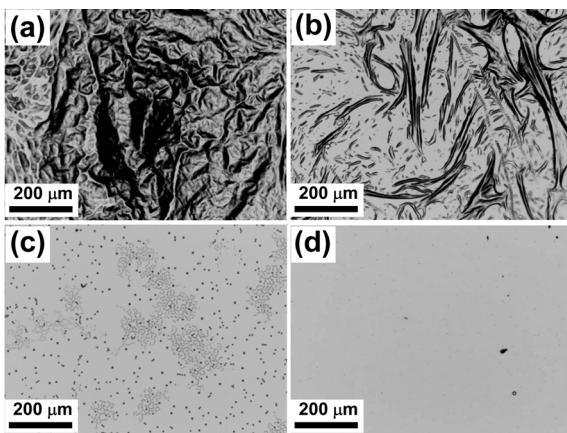
고한 적이 있다. 30 nm 두께 박막의 경우[그림 4(c)] 두 가지 종류의 변형을 볼 수 있는데, 선 모양의 무늬와 많은 작은 점들이다. 선 모양의 무늬는 식물의 수염뿌리와 같고, 박막 표면에서 국부적으로 관찰된다. 반면 많은 작은 점들은 박막 전면에 걸쳐 발생되었다. 이들은 다각뿔 모양으로 그 높이는 선 모양의 무늬보다 약간 더 높았다. 한편, 박막의 구조변형은 20 nm 두께의 박막에서는 거의 발견되지 않았다[그림 4(d)]. 즉, Pd 박막이 얇아질수록 변형된 영역이 줄어들고 blister나 buckle의 크기가 감소하는 경향을 보여준다. 그러나 20 nm 두께 이하의 박막에서 박막의 구조적 변형은 발생하지 않지만 수소농도에 따른 전기저항의 이력현상은 여전히 관찰되었다(그림 3 참조). 박막의 두께가 5 nm까지 얇아지더라도 박막 표면의 변형은 관찰되지 않으나 저항이력은 여전히 나타난다 [29].

본 연구는 수소농도에 따른 전기저항의 이력현상과 박막의 구조변형이 둘 다 α 상과 β 상의 상전이로 인해 발생하는 것을 확인하였다. 하지만 Pd 박막의 두께가 20 nm 이하일 때 상전이에 의한 전기저항의 이력현상은 관찰되지만 구조 변형은 관찰되지 않았다. 이것은 박막이 얇을 경우 기판의 클램핑 효과가 우세하여 상전이가 일어나더라도 구조 변형이 발생하지 않는 것으로 추측된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 Pd 박막을 수소가스 (H<sub>2</sub>)에 노출시킬 때 상전이에 의한 수소농도에 대한 전기저항의 변화와 박막의 구조 변형을 동시에 관찰하여 그 상관성에 대해 조사하였다. 상압, 상온에서 Pd 박막의 수소에 대한 민감도(S)는 α 상 영역에서 수소농도에 대한 함수로써 Sieverts 법칙과 잘 일치함을 확인하였다. 100 nm 두께의 Pd 박막의 전기저항은 수소농도 1.5%까지 서서히 증가(α 상 영역)하다가 수소농도가 그 이상이 되면 급격히 증가하고(공존상 α + β 영역) 수소농도가 더 증가하여도 전기저항은 더 이상 증가하지 않는다(β 상 영역). 또한 Pd 박막은 수소의 흡수와 탈착 과정에서 수소농도에 대한 전기저항의 이력현상(hysteresis behavior)을 보인다.

수소의 흡수와 탈착은 H-H 상호작용과 Pd-H 상호작용으로 이루어지는데 이와 같은 이력 현상은 두 상호작용의 기여도가 다르기 때문에 일어난다. 따라서 Pd-H 상호작용에 의한 수소 흡수는 쉽게 발생하는 반면 β 상에서의 수소 탈착은 외부와 Pd-H계 사이의 더 높은 농도 구배(gradient)에 의해서 일어난다. 이력 곡선에서의 전기저항



**Fig. 4.** Optical microscopy images of the delamination on the surface of the Pd thin films after exposure to 2% hydrogen gas. The thicknesses of the Pd thin films were 100 nm (a), 50 nm (b), 30 nm (c), and 20 nm (d), respectively.

크기의 변화는 박막의 두께가 얇아짐에 따라 감소하는 경향을 보이는데 이는 박막의 두께가 얇아질수록 공존상 ( $\alpha + \beta$  상) 영역이 줄어들기 때문이다. 20 nm 이하 두께의 박막에서 수소농도에 대한 전기저항의 이력현상이 일어나지만 기관의 clamping 효과에 의해서 박막의 구조적 변형은 관찰되지 않았다.

### 감사의 글

본 연구는 국방과학연구소 과제 국방나노응용특화센터 사업, 2008년도 과학재단 특정기초연구사업(R01-2008-000-21078-0) 및 서울시 연구사업개발 사업(10816)에 의하여 지원되었음.

### REFERENCES

1. T. Graham, XVIII. *Royal Society of London*, 399 (1866).
2. F. A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press (1967).
3. S. Lomperski, M. Anselmi, and I. Huhtiniemi, *Meas. Sci. Technol.* **11**, 518 (2000).
4. Daniel B. Wolfe, J. Christopher Love, Kateri E. Paul, Michael L. Chabynec, and George M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2222 (2002).
5. Frederic Favier, Erich C. Walter, Michael P. Zach, Thorsten Benter, and Reginald M. Penner, *Science* **293**, 2227 (2001).
6. T. Xu, M. P. Zach, Z. L. Xiao, D. Rosenmann, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 203104 (2005).
7. A. L. Cabrera and R. Aguayo-Soto, *Catalysis Letters* **45**, 79 (1997).
8. A. Katsuki and K. Fukui, *Sensors and Actuators B* **52**, 30 (1998).
9. K. I. Lundstrom, M. S. Shivaraman, and C. M. Svensson, *J. Appl. Phys.* **46**, 3876 (1975).
10. B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, C. R. Abernathy, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1123 (2004).
11. M. Krishna Kumar, M. S. Ramachandra Rao, and S. Ramaprabhu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 2791 (2006).
12. Kevin Luongo, Altagrace Sine, and Shekhar Bhansali, *Sensors and Actuators B* **111-112**, 125 (2005).
13. Y. Sakamoto, K. Takai, I. Takashima, and M. Imada, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 3399 (1996).
14. Y. Sakamoto, and I. Takashima, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10511 (1996).
15. Petra Fedtke, Marion Wienecke, Mihaela-C. Bunescu, Marlis Pietzak, K. Deistung, and Erika Borchardt, *Sensors and Actuators B* **100**, 151 (2004).
16. J. W. Elam, A. Zinovev, C. Y. Han, H. H. Wang, U. Welp, J. N. Hryn, and M. J. Pellin, *Thin Solid Films* **515**, 1664 (2006).
17. Dongyan Ding, Zhi Chen, and Chi Lu, *Sensors and Actuators B* **120**, 182 (2006).
18. F. Rahimi, A. Irajizad, and F. Razi, *Synthesis and Reactivity in Organic: Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* **37**, 377 (2007).
19. R. C. Hughes, W. K. Schubert, and R. J. Buss, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 249 (1995).
20. R. C. Hughes, W. K. Schubert, T. E. Zipperian, J. L. Rodriguez, and T. A. Plut, *J. Appl. Phys.* **62**, 1074 (1987).
21. M. V. Goltsova, Yu. A. Artemenko, and V. I. Zaitsev, *J. Alloys Compd.* **293-295**, 379 (1999).
22. Andreas Othonos, Kyriacos Kalli, and Din Ping Tsai, *Applied Surface Science* **161**, 54 (2000).
23. R. Dus, R. Nowakowski, and E. Nowicka, *J. Alloys Compd.* **404-406**, 284 (2005).
24. P. R. Cha, J. Y. Kim, H. K. Seok, and Y. C. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **46**, 296 (2008).
25. A. K. M. Fazle Kibria and Y. Sakamoto, *Mater. Sci. Eng. B* **35**, 256 (1998).
26. A. Chtanov and M. Gal, *Sensors and Actuators B* **79**, 196 (2001).
27. M. Nicolas, L. Dumoulin, and J. P. Burger, *J. Appl. Phys.* **60**, 3125 (1986).
28. K. J. Jeon, M. H. Jeun, Eunsongyi Lee, J. M. Lee, Kyoung-II Lee, Paul von Allmen, and W. Y. Lee, *Nanotechnology* **19**, 495501 (2008).
29. Constantinos Christofides and Andreas Mandelis, *J. Appl. Phys.* **68**, R1 (1990).
30. M.-W. Moon, K.-R. Lee, K. H. Oh, and J. W. Hutchinson, *Acta Mater.* **52**, 3151 (2004).