

TiO₂ 반도체 용사피막의 광전극 특성에 미치는 용사조건의 영향[#]

박정식* · 박경채**

Effects of Plasma Spray Conditions on Photoelectric Properties of Plasma Sprayed TiO₂ Semiconductor[#]

J. S. Park* and K. C. Park**

Key Words : plasma spraying(플라즈마 용사), electrical conductivity (전기전도도), oxygen loss(산소 탈리), photocurrent(광전류), auxiliary gas(보조가스), LPPS(Low Pressure Plasma Spraying, 저압플라즈마용사)

Abstract

In this study, plasma spraying has been used to produce TiO₂ polycrystalline coatings from TiO₂ powders. The physical and chemical properties of plasma sprayed TiO₂ coatings depend greatly on plasma spraying conditions. The electrical resistivity, oxygen concentration, photocurrent and crystal structure of plasma sprayed TiO₂ coatings has been studied.

The results are as follows :

1. The oxygen loss and electrical conductivity of TiO₂ plasma sprayed coatings increased by low pressure and high amount of auxiliary gas, hydrogen in plasma spraying.
2. Oxygen loss increase electrical conductivity, and decrease photocurrent of TiO₂ plasma sprayed coatings.
3. Photocurrent of TiO₂ plasma sprayed coatings manufactured in atmospheric pressure is higher than that of low pressure.

[#] 1993. 5. 7 춘계발표대회 발표

* 학생회원, 경북대학교 대학원 금속공학과

** 정회원, 경북대학교 공과대학 금속공학과

1. 서 론

과학기술의 급속한 발전에 의해 재료의 온도, 압력 등 사용환경이 보다 엄격해지고 재료의 고기능화에 대한 요구가 점점 증가하고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위해 재료자신의 개발보다도 복합재료 등 신소재의 개발이 필요하다. 복합재료의 제작을 고에너지 밀도의 플라즈마 제트를 이용하여 재료표면에 피막을 형성하는 플라즈마 용사법은 우수한 특징으로 인해 각 공학분야에서 사용이 확대되고 있다¹⁾.

그 중에서 세라믹 용사피막은 세라믹 자신의 특성인 내열성, 단열성, 내마모성, 전기절연성 등이 우수하기 때문에 재료의 보호피막으로서 기계, 전기, 항공, 철강 등 각종 공업분야에 폭넓게 적용되고 있다. 이러한 보호피막으로서 세라믹 용사피막의 적용이 외에 최근 주목받고 있는 고체전해질, 반도체, 고온 초전도 등의 고기능성, 특히 fine 세라믹의 특성을 유효하게 이용한 용사피막의 적용이 있다. 따라서 이러한 고기능 피막이 주목받고, 현재 연구 개발이 활발히 수행되고 있으며, 금후 이 분야의 적용확대가 여러가지로 고려되고 있다²⁻⁴⁾.

플라즈마 용사중 고온의 플라즈마 제트에 TiO₂ 입자가 용사된 경우에도 생성된 피막은 내마모성이 우수한 기계적성질을 가짐과 동시에 수소 등의 고온환원성 분위기중에서 산소가 탈리됨으로서 결정구조가 다른 화합물이 생성되고 전기전도성, 광화학 특성 등 흥미있는 변화를 나타내고 있다.

TiO₂ 반도체전극은 열처리에 의한 산화, anode 산화, CVD 소결 등 각종 방법에 의해 제작되고 있으나, 유효한 반도체 전극의 제작 방법으로는 대면적으로 비표면적이 큰 다공성의 산화물 피막이 용이하게 얻어지는 졸-겔법, 플라즈마 용사법이 주로 사용되고 있다⁵⁾. 그러나 그 전극특성에 대해서는 아직 명확히 밝혀진 점이 없다.

따라서 이들 중에서 가장 공업적으로 유효한 피막형성법인 플라즈마 용사법을 이용하여 TiO₂ 다결정의 전극피막을 만들어 그 광전극특성을 조사하는 것은 이 분야의 발전에 큰 역할을 할 것으로 기대된다. 이러한 피막의 제작으로 플라즈마 용사중의 TiO₂(rutile) 용사분말은 고온 환원성 분위기에서 산소가 탈리됨으로서 용사피막의 결정구조 변화가 생기고, 이에 따라 전기전도성 및 광화학적 특성의 변화를 나

타낸다⁶⁾.

이상과 같이 플라즈마 용사법으로 제작된 TiO₂ 피막의 광전기적 성질은 용사조건, 첨가물질의 종류, 열처리에 의해 큰 변화를 나타내므로 고기능 피막 제작을 위해 플라즈마 용사법은 유효한 수단이라고 생각된다.

본 연구는 에너지 분야에서 용사피막의 적용으로 TiO₂ rutile 분말 단독과 첨가물을 첨가한 rutile 분말을 용사하여 TiO₂ 피막을 제작하고 용사조건 및 용사시의 첨가물이 생성피막의 광전극특성에 미치는 영향을 조사함으로써 우수한 n-형 반도체 TiO₂(rutile) 전극 제작의 지침이 되는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

TiO₂ 피막의 작성은 플라즈마 용사장치(METCO-7M)를 이용하였다. 전기전도도 및 산소탈리량 측정용의 경우 플라즈마⁻출력은 38 KW, 용사분위기는 대기에서, 플라즈마 가스는 아르곤(100 l/min) 단독 또는 보조가스로 수소를 사용하였다. 그리고 TiO₂ 용사분말은 표 1의 B분말을 사용하였다. 소재는 60 mm × 50 mm × 6 mm의 SUS304 강을 사용하여, 플라즈마 용사법에 의해 소재표면에 절연성의 알루미늄 피막을 만들고, 그위에 TiO₂ 플라즈마 용사피막을 만들었다. 이렇게 작성된 TiO₂ 플라즈마 용사피막의 전기전도도는 Van der Pauw⁷⁾가 제안한 4단자법 전기저항 장치로 측정하였다.

다음으로 TiO₂ 플라즈마 용사피막을 대기중에서 1000°C, 5시간 열처리 한 후 열처리 전후의 피막의 중량차로 부터 용사피막의 산소탈리량을 구했다. 그리고 X-선 회절법에 의해 용사피막의 결정상을 해

Table 1 Chemical compositions of plasma spray TiO₂ powders(wt%).

powder	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
A	98.60	1.03	0.08	0.07	0.13	0.05	0.04
B	99.30	0.21	0.14	0.07	0.14	0.04	0.07

Table 2 Plasma spraying conditions.

	air plasma spraying	LPPS
spraying atmosphere	atmospheric air	Ar : 100Torr
plasma gas(Ar, He)	100 l/min	100 l/min
auxiliary gas(H ₂)	0-11.8 l/min	0 l/min
plasma power	38 kw	38 kw
spraying distance	100 mm	200 mm

석하였다.

광전류 측정용의 용사재는 표 1에 나타난 A, B, 2종류의 TiO₂ 분말(입경 10-40 μm)을, 소재는 Ti 판(25 × 15 × 3 mm³)을 사용하였으며, 표 2에 나타난 용사조건으로 두께 60 μm의 용사피막을 제작하였다. 이들 분말의 X-선 회절결과는 그림 1과 같다.

X-선 회절(Cu target, 20mA, 40kV)에 의해 TiO₂ 용사피막의 생성상을 분석하고 rutile상 및 생성상 anatase 변태와 광전류와의 관계를 용사분위기, 분말송급가스, 보조가스 수소 및 첨가산화물 등의 영

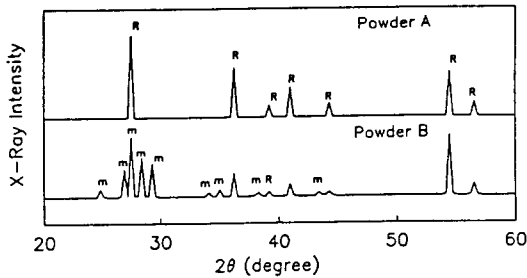


Fig. 1 XRD results of TiO₂ powders before spraying. (R : rutile, m : magneli)

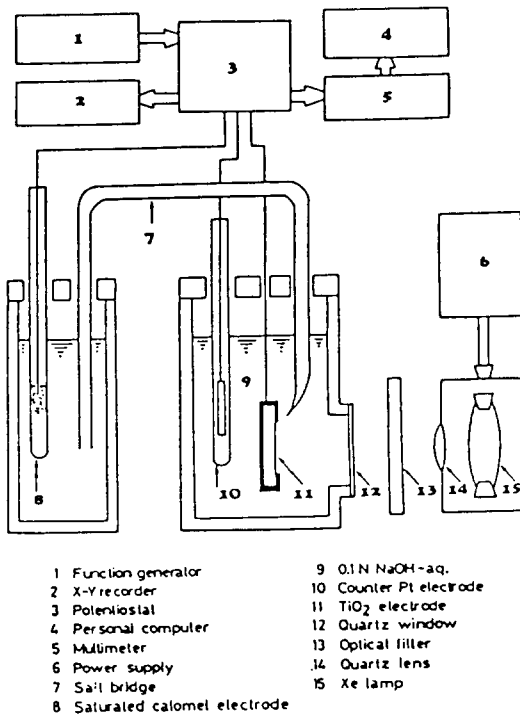


Fig. 2 Photoelectrolysis cell apparatus.

향에 대하여 검토하였다.

그림 2는 광전류 측정장치의 모식도이다. 광전류는 전해액으로서 0.1N NaOH 수용액, 대극(counter electrode)으로서 pt전극, 참조전극으로서 포화카로멜전극, 광원으로서 300W Xe 램프를 사용한 광전해조장치를 이용하여 측정하였다. 이 때 나타나는 광전류의 변화는 그림 3과 같으며, 본 실험에서의 사용한 광전류(P)는 정상상태의 값(P_{c-st})을 사용하였다^{8,9}.

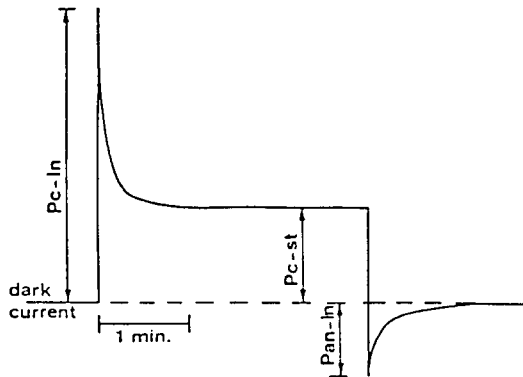


Fig. 3 Typical transient photoresponse of plasma sprayed TiO₂ coatings.

3. 실험결과 및 고찰

대기중에서 플라즈마 용사를 행할 경우, 플라즈마 제트가 초고온(약 10,000°C)이므로 미립자상의 용사 재료(수 ~ 수백 μm)는 용사중 이러한 고온환경하에 노출되어 산소 등 가스와의 반응, 열분해반응이 생긴다. 따라서 용사 후 피막은 용사전 재료와 비교해서 결정구조, 미세조직, 화학조성 등이 크게 변하고, 이것이 용사 피막의 물성에 큰 영향을 미친다.

산화물계 세라믹에서도 TiO₂, Cr₂O₃ 등은 플라즈마 용사중 결정구조와 물성변화를 받기 쉽고, ZrO₂, Al₂O₃ 등은 비교적 안정하다. 또 다른 탄화물 및 질화물계 세라믹은 이러한 변화를 받기 쉽고, 피막형성이 곤란

한 경우도 있다.

TiO₂(rutile) 용사분말은 황백색이지만 대기중에서 플라즈마 용사후의 피막은 흑색으로 변한다. TiO₂ 플라즈마 용사피막은 플라즈마 용사조건, 예를들면 용사분위기, 플라즈마 가스 및 보조가스에 따라 전기전도도 및 광전극특성의 변화가 일어난다. 따라서 TiO₂ 플라즈마 용사피막의 광전극특성 변화에 미치는

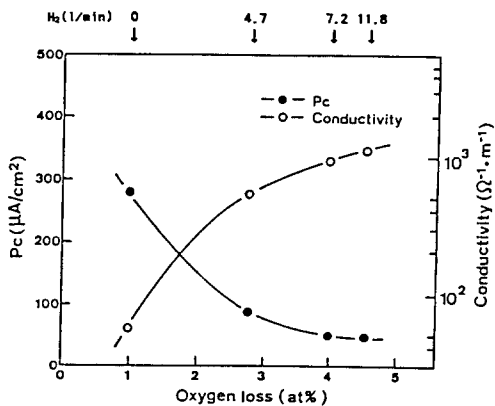


Fig. 4 Photocurrent and electric conductivity of TiO₂ coatings as a function of oxygen loss in plasma spraying.

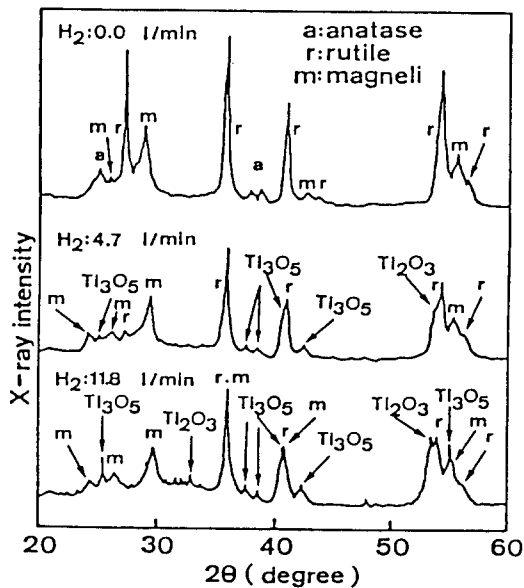


Fig. 5 XRD results of TiO₂ coatings made by plasma spraying in air with different flow rates of H₂ in the plasma gas.

플라즈마 용사조건의 영향에 대해서 조사해 보았다.

그림 4는 용사분말 B를 이용하여 대기분위기, 플라즈마 가스 아르곤에서 제작한 용사피막의 보조가스량 및 산소탈리량에 따른 광전류 및 전기전도도의 변화를 나타낸 것이다. 보조가스 수소량이 증가하면 산소탈리량도 증가하였다. 그리고 산소탈리량이 증가하면 전기전도도는 증가하지만 광전류값은 감소하고 있다. 이것에 대한 생성상을 살펴보기 위해 그림 5에 수소가스 량의 증가에 따른 X-선 회절결과를 나타냈다. 수소량이 증가함에 따라 산소탈리량이 증가, 즉 수소량이 증가하면 생성상인 TiO₂가 magneli (Ti_nO_{2n-1}, n≥4)로 천이하며, 이에 따라 피막이 전도체로 바뀌어 전기전도도는 증가하였다. 그러나 광전류는 TiO₂에서 다소 산소가 탈리한 n-형 반도체 (TiO_{2-x})가 되어야만 증가하는 특성을 가지므로 전기전도도와는 역의 관계를 갖는다고 판단된다.

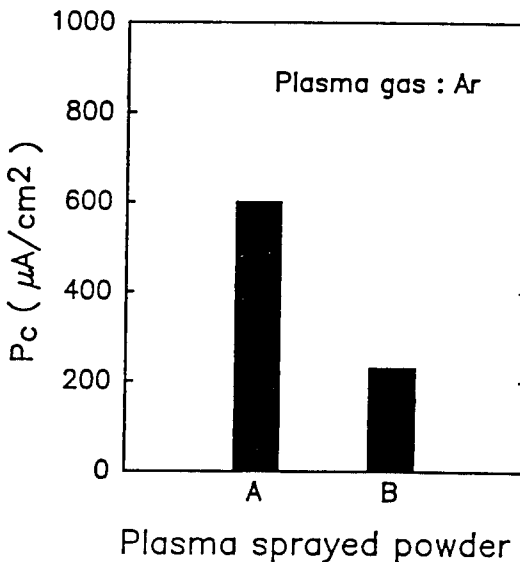


Fig. 6 Pc(photocurrent density) of plasma sprayed TiO₂ coatings for two kinds of powder.

그림 6은 각각의 TiO₂ 분말에 대하여 대기분위기, 플라즈마 가스 아르곤, 보조가스 수소가 없이 제작한 용사피막의 광전류를 나타낸 것이다. 광전류는 용사분말 A에서 제작한 TiO₂ 용사피막이 용사분말 B에서의 용사피막 보다 크게 나타났다.

이 결과를 그림 1의 X-선 회절피크와 비교하면 용사분말 A는 rutile 회절 피크만이 존재하는데, 용사분말 B의 경우는 rutile상에 magneli상이 많이 존

제한다. 또한 용사분말 A는 불순물 Al_2O_3 가 용사분말 B 보다 다량 함유되어 있다. 이것으로 부터 magneli상의 존재는 광전류를 저하시키고, 불순물 Al_2O_3 는 광전류를 증가시키는 것으로 판단된다⁹⁻¹¹⁾.

이후부터는 상기에서 광전류치가 높게 나타난 용사분말 A를 사용하여 용사피막을 제작한 경우만을 검토하였다.

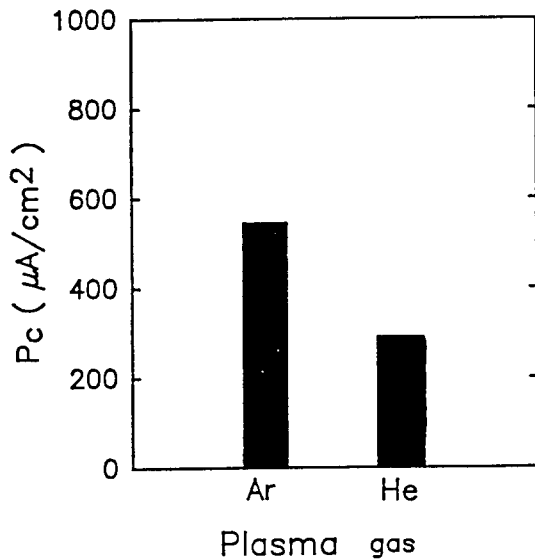


Fig. 7 Photocurrent of TiO₂ coatings for different plasma gases, Ar and He in plasma spraying.

그림 7은 플라즈마 가스로 아르곤 또는 헬륨을 사용하여 TiO₂ 용사피막을 제작하여 그 광전류치를 측정 한 결과이다. 이 때 보조가스 수소는 사용하지 않았다. 플라즈마가스로 아르곤을 사용하여 제작한 용사피막의 경우가 헬륨의 경우보다 광전류치가 크게 나타났다. 이것은 표 3과 같이 플라즈마 가스의 해리에 따른 해리열의 차이로 인해, 플라즈마의 온도가 아르곤을 사용했을 때 보다 헬륨의 경우가 높아 용사피막의 산소탈리량이 증가하였기 때문이라고 판단된다.

Table 3 Dissociation energy of plasma gases.

	Ar	He	N ₂
해리열(KJ/mol)	1520	2372	1403

이상과 같이 플라즈마 가스로서 아르곤을 사용했을 경우가 광전류치가 크게 나타나므로 이하는 플라즈마 가스로 아르곤을 사용한 경우만을 고려하였다.

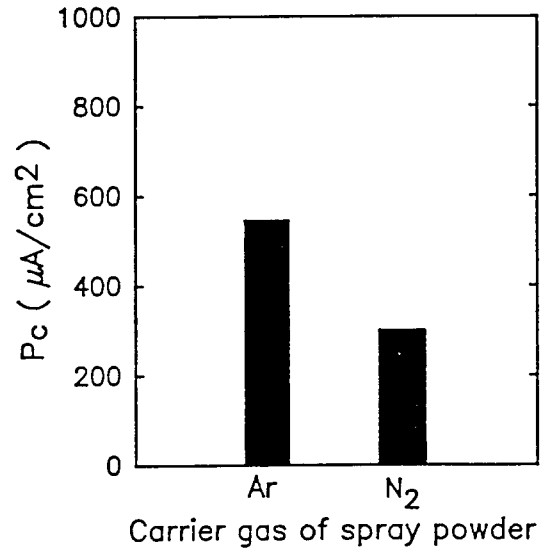


Fig. 8 P_c of plasma sprayed TiO₂ coatings for carrier gases of spray powder, Ar and N₂ in plasma spraying.

그림 8은 대기중에서 플라즈마 가스로서 아르곤, 보조가스 수소가 없이 제작한 용사피막에서 용사분말 송급가스로 아르곤 또는 질소를 사용했을 때의 광전류를 나타낸 것이다. 용사분말 송급가스로 아르곤을 사용했을 경우가 질소의 경우보다 용사피막의

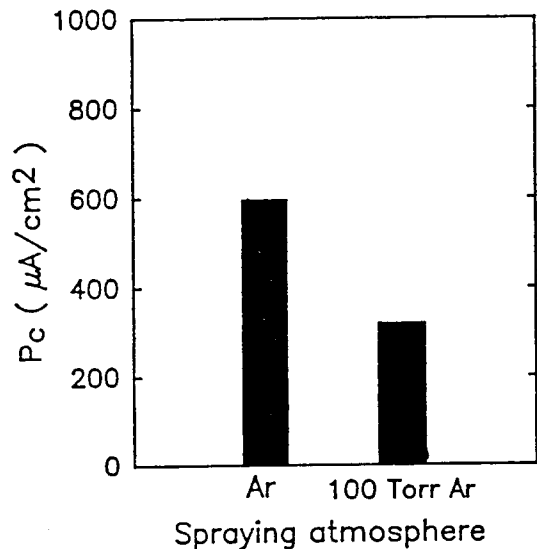


Fig. 9 P_c of plasma sprayed TiO₂ coatings for the auxiliary gas, H₂ in air.

광전류치가 크게 나타났다. 이것은 송급가스 질소는 아르곤보다 TiO₂의 환원을 용이하게 하기 때문으로 분석된다.

그림 9는 대기중 플라즈마 가스 아르곤에서 보조 가스 수소 유·무에 따른 광전류의 변화를 나타낸 것이다. 이하 수소유는 수소유량 10 l/min 이고, 수소무는 수소유량 0 l/min를 나타낸다. 수소가 없이 제작한 피막의 광전류가 크게 나타났다. 이것은 보조가스 수소가 TiO₂의 환원을 촉진시켰기 때문으로 사료된다.

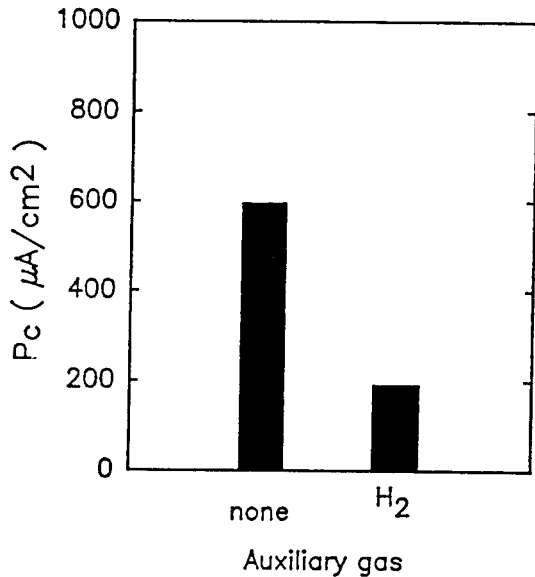


Fig. 10 P_c of plasma sprayed TiO₂ coatings for the plasma spraying with plasma gas Ar.

그림 10은 보조가스 수소가 없을 경우, 용사분위기를 대기 및 감압분위기에서 제작한 용사피막의 광전류를 나타낸 것이다. 이 경우 대기분위기에서 제작한 용사피막의 광전류가 감압분위기보다 크게 나타났다. 그림 9와 그림 10을 검토하기 위하여 생성상의 회절강도를 비교하여 보았다.

상기조건에서 제작한 용사피막의 X-선 회절결과를 그림 11에 나타냈다. (a)는 용사분위기로서 대기, 보조가스 수소가 없이, (b)는 대기분위기중에 수소 첨가로, (c)는 감압분위기중에 수소없이 제작한 TiO₂ 용사분말의 X-선 회절 결과이다. 용사분말은 완전 rutile상을 나타내고, 용사로서 magneli 및 anatase 상이 생성됨을 알 수 있다. 용사분위기로서 대기중, 보조가스 수소가 사용되지 않은 용사조건에서 제작한

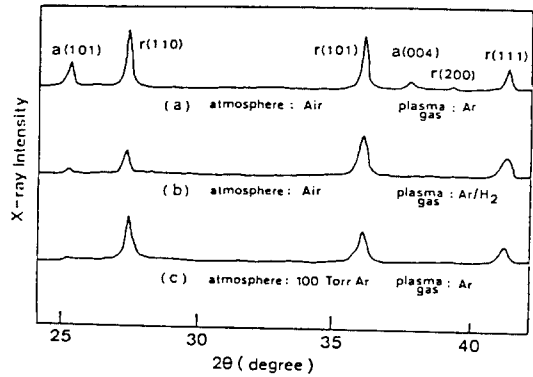


Fig. 11 XRD results of TiO₂ coatings plasma-sprayed with various plasma spray conditions.

용사피막의 X-선 회절 피크를 기준으로하여 용사 조건을 변화시켜 제작한 용사피막에 있어서 rutile 상의 회절 피크를 검토하면, rutile상 (101)결정면의 X-선 회절 강도는 용사분위기가 대기에서 감압으로 변화하는 것에 의해 감소하고, rutile상 (110)결정면의 X선 회절 강도는 보조가스 수소가 있는 경우에 크게 감소함을 알 수 있다.

그림 12는 TiO₂ 분말에 각종 산화물을 1 wt% 첨가한 복합 TiO₂ 분말을 사용하여 대기중 용사분위기에서 보조가스 수소 유무의 용사 조건에서 제작한 용사피막의 경우, 각 첨가산화물에 대하여 복합 TiO₂ 용사피막전극의 광전류를 나타낸 것이다. 어떤 산화물 첨가의 경우에도 용사피막 전극의 광전류는 보조가스 수소를 사용한 경우보다 사용하지 않은 경우에 크게 나타났다. 그리고 보조가스 수소 유무에 관계없이 Al₂O₃ 산화물을 첨가하여 제작한 용사피막

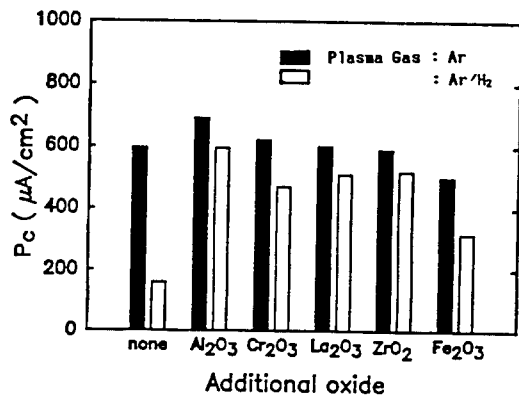


Fig. 12 P_c of plasma sprayed TiO₂ coatings for the additional oxides.

의 광전류가 가장 크고, Fe₂O₃ 산화물을 첨가하여 제작한 용사피막의 광전류가 가장 작게 나타났다. 이것은 앞에서의 용사피막 전극의 광전류에 미치는 TiO₂ 분말의 불순물의 영향과 동일한 결과이다.

다음은 앞 항에서 설명했듯이 광전류치가 크게 나타난 산화물 복합 용사피막을 공기중 질소와의 관계로 살펴보았다.

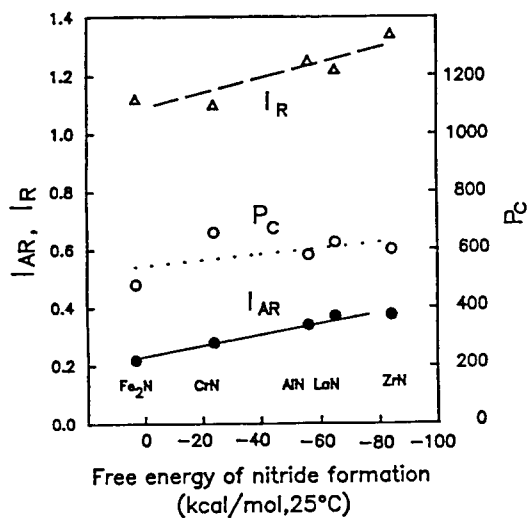


Fig. 13 I_R, I_{AR} and P_C of TiO₂ coatings plasma-sprayed with plasma gas Ar for nitride formation free energy of additional oxides.

그림 13은 대기중 보조가스 수소가 없는 경우, 그림 14는 대기중 보조가스 수소가 있을 경우에 대하여, 질화물 생성 자유에너지에 따른 I_R[rutile (101) 면의 회절강도에 대한 (110) 면의 강도비], I_{AR}[rutile (101) 면의 회절강도에 대한 anatase (101) 면의 강도비] 및 광전류변화를 나타낸 것이다. 여기서 용사에 의한 rutile의 산소탈리 결정면이 반도체적 성질을 좌우하기 때문에, 즉 rutile의 경우 (110)면에 의해 반도체 성질이 변하므로 I_R과 생성 anatase의 생성량에 대해 검토하기 위하여 rutile에 대한 anatase의 양적 비교로서 I_{AR}를 도입하였다.

보조가스 수소가 없을 경우는 첨가물의 질화물 생성 자유에너지의 증가에 따라 I_R, I_{AR} 및 광전류 값이 증가하고 있다. 따라서 I_R 및 I_{AR} 값이 커지면 용사 피막의 환원이 적게 일어나 광전류치가 커진다는 사실을 알 수 있다. 따라서 용사의 경우 초고온이 되면 공기중에서의 질소의 영향을 검토하는 것이 바람직

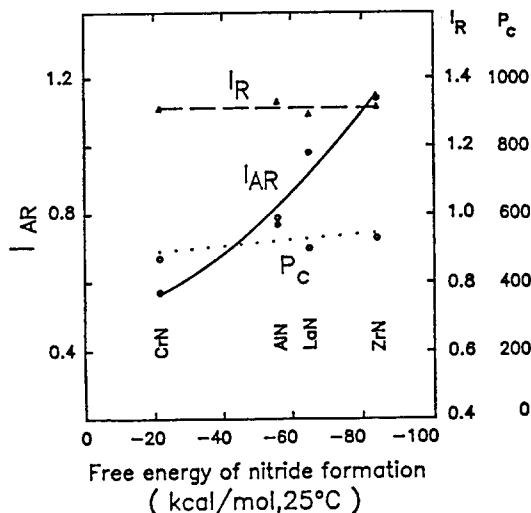


Fig. 14 I_R, I_{AR} and P_C of TiO₂ coatings plasma-sprayed with plasma gas Ar and auxiliary gas H₂(10 l/min) for nitride formation free energy of additional oxides.

하다고 판단된다.

보조가스 수소가 있을 경우는 첨가물의 질화물 형성 자유에너지의 증가에 따라 I_R와 광전류는 거의 일정하나 I_{AR}는 증가하고 있다. 이로부터 첨가산화물에 따라서 공기중 질소는 수소가 존재하면 anatase 생성에는 매우 기여하고 있지만, rutile상의 환원에는 그다지 영향을 미치지 못하였다. 따라서 광전류치는 I_R에 의존하여 변화한다고 판단된다. 또 질화물을 생성시키기 쉬운 원소를 첨가하여 보조가스 수소분 위기에서 용사하면 rutile이 anatase로 변태하기 용이하다. 즉 수소가 anatase 생성반응에 적극 기여함을 알 수 있다.

4. 결 론

이상과 같이 플라즈마 용사법으로 제작한 TiO₂ 반도체 피막의 응용에 대한 연구에서 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. TiO₂ 플라즈마 용사피막의 산소탈리량은 용사 분위기의 감압 정도가 커지고, 보조 가스 수소량이 많아지면 더욱 많아졌다. 또한 전기전도도도 매우 증가함을 보였다.
2. TiO₂ 플라즈마 용사피막의 광전류특성에서, 산

소탈리량이 많고 전기전도도가 커지면, 광전류는 작아졌다. 특히 극히 적은 환원온은 TiO₂ 자체가 절연체이기 때문에 광전류치가 작게되므로 가장 우수한 광전극 특성을 나타내기 위해서는 적당한 환원량이 요구되어 진다고 판단된다.

3. TiO₂ 플라즈마 용사피막의 광전류는 분위기로서 감압보다 대기의 용사조건에서 제작한 경우, 플라즈마 가스로서는 헬륨의 경우보다 아르곤에서 제작한 경우, 용사분말 송급가스로서는 질소보다 아르곤, 용사분말의 첨가산화물로는 Al₂O₃가 존재하는 경우, 보조가스로 수소를 사용한 경우보다는 사용하지 않았을 때 큰 값을 가졌다.

후 기

이 연구는 1992년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임.(과제번호 KOSEF 921-0600-006-1)

참 고 문 헌

- 1) 青山忠明譯：プラズマ 溶射法, 日ソ通信社, (1978)
- 2) S. R. Levine, R. A. Miller and P. E. Hodge : Thermal Barrier Coatings for Heat Engine Components, SAMPEQ., Vol.12, (1980), p.20
- 3) P. F. Becher, R. W. Rice, C. Cm. Wu and R. L. Jones : Factors in the Degradation of Ceramic Coatings for Turbine Alloys, Thin Solid Film, Vol.53, (1978), p.225
- 4) S. R. Levine, R. A. Miller and S. Stecura : Impro-

ved Performance Thermal Barrier Coatings, High Temp. Corrosion, Int'l. Conf., San Diego, CA., March (1981)

- 5) 横尾俊信：半導體電極による 太陽光の エネルギー 變換：日本金屬學會會報, Vol.28, (1987), p.171
- 6) A. D. Inglis, Y. Le Page, P. Strobel and C. M. Hurd : Electrical Conductance of Crystalline Ti_nO_{2n-1} for n = 4-9, Solid State Phys., Vol.16, (1983), p.317
- 7) L. J. Van der Pauw : A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, Philip Res. Rep., Vol.13, (1958), p.1
- 8) D. Laser and A. T. Bard : Semiconductors Electrode, Digital Simulator of Open-circuit Photopotentials, J. Electrochem. Soc., Vol.123, (1976), p.833
- 9) H. P. Maruska and A. K. Ghosh : Transition-metal Dopants for Extendary the Response of Titanate Photoelectrolysis Anode, Solar Energy Materials, Vol.7, (1979), p.237
- 10) S. E. Lindquist, B. Finnstrom and L. Tegner : Photoelectrochemical Properties of Polycrystalline TiO₂ Thin Film Electrodes on Quartz Substrates, J. Electrochem. Soc., Vol.130, (1983), p.351
- 11) A. K. Ghosh and H. P. Maruska : Photoelectrolysis of Water in Sunlight with Sensitized Semiconductor Electrodes, J. Electrochem. Soc., Vol.124, (1977), p.1516