

TiO₂ 반도체 용사피막의 광전극 특성에 미치는 용사조건에의 영향

Effects of Plasma Spraying Conditions on Photoelectrode Properties of Plasma Sprayed TiO₂ Semiconductor

경북대학교 * 박정식, 박경지

I. 서론

세라믹 용사피막은 세라믹 자신의 특성인 내열성, 단열성, 내마모성, 전기절연성 등이 우수하기 때문에 재료의 보호피막으로서 기계, 전기, 항공, 철강 등 각종 공업 분야에 폭넓게 적용되고 있다. 이러한 보호피막으로서 세라믹 용사피막의 적용이외에, 최근 주목받고 있는 고체전해질, 반도체, 고온초전도 등의 고기능성, 특히 fine 세라믹의 특성을 유효하게 이용한 용사피막의 적용이 있다. 그리고 이러한 고기능 피막이 주목받고, 현재 연구 개발이 활발히 수행되고 있으며, 금후 이 분야의 적용 확대가 여러가지로 고려되고 있다.

본 연구는 에너지 분야에서 용사피막의 적용으로 TiO₂ rutile 분말 단독과 첨가 물을 첨가한 rutile 분말을 용사하여 TiO₂ 피막을 제작하고 용사조건과 용사시의 첨가물이 생성피막의 광전극특성에 미치는 영향을 조사함으로써 우수한 n-형 반도체 TiO₂(rutile) 전극 작성의 지침이 되는 것을 목적으로 하고 있다.

II. 실험 방법

TiO₂ 피막의 작성은 플라즈마 용사장치(METCO-7M)를 이용하였다. 플라즈마 출력은 16-49 kW, 용사분위기는 대기 및 감압(100 Torr, Ar)에서, 플라즈마 가스는 Ar(100 l/min) 단독 및 Ar-H₂ 혼합가스(Ar 100 l/min, H₂ 0 - 11.8 l/min)로 하였다. TiO₂용사분말은 昭和電工 K-30M, METCO, 日本研磨製를 사용하여 플라즈마 용사법에 의해 소재표면(SUS304)에 절연성의 알루미늄 피막을 만들고, 그위에 TiO₂ 플라즈마 용사피막을 만들었다.

다음으로 TiO₂ 플라즈마 용사피막을 대기중에서 1000°C, 5분간 열처리 한 후 열처리 전후의 피막의 중량차로 부터 용사피막의 산소탈리량을 구했다. X-선 회절 및 광전류의 변화를 조사함으로써 TiO₂ 용사피막의 생성상을 분석하고 rutile상 및 생성상 anatase 변태와 광전류와의 관계를 용사분위기, 분말송급가스 및 작동가스 수소에 대하여 검토하였다.

III. 실험결과 및 고찰

그림 1은 각종 TiO₂ 분말에 대하여 대기분위기중 작동가스수소가 없이 제작한 용사피막의 광전류를 나타낸 것이다. 광전류가 METCO, 昭和電工, 日本研磨材에서 제작한 TiO₂ 용사피막의 순으로 작았다. 일본연마재에서 제작한 분말의 경우는 Fe₂O₃가, METCO는 Al₂O₃ 산화물이 많이 존재한다. 따라서 용사분말중 Fe₂O₃의 존재는 용사피막의 광전류를 저하시키고, Al₂O₃의 존재는 광전류를 증가시키는 것으로 판단된다.

그림 2는 플라즈마 가스를 아르곤 또는 헬륨을 사용하여 TiO₂ 용사피막을 제작하여 그 광전류를 측정 한 결과이다. 이때 작동가스수소는 사용하지 않았다. 플라즈마가스로 아르곤을 사용하여 제작한 용사피막의 경우가 헬륨의 경우보다 광전류치가 크게 나타났다. 이것은 플라즈마의 온도가 아르곤을 사용했을때보다 헬륨의 경우가 높아 용사피막의 산소탈리량을 크게 하였기 때문이라고 판단된다.

그림 3은 작동가스수소 유무 및 감압처리를 했을때 제작된 TiO₂ 용사피막의 광

전류치를 나타낸 것이다. 이 경우 광전류는 감압보다 대기가, 그리고 수소유(이하 수소량 10 l/min) 보다 수소무에서 제작한 피막의 쪽이 크다는 것을 알 수 있다.

그림 4는 TiO₂ 분말에 각종 산화물을 첨가한 복합 TiO₂ 분말을 사용하여 대기중 용사분위기에서 플라즈마 작동가스중 수소유무의 용사 조건에서 제작한 용사피막에 대하여 각 첨가산화물에 대하여 복합 TiO₂ 용사피막전극의 광전류를 나타낸 것이다. 어떤 산화물 첨가의 경우에도 용사피막 전극의 광전류는 작동가스 수소가 있는 경우 보다 없는 경우에서 제작한 피막의 쪽이 크게 나타났다. 그리고 작동 가스 수소유무에 관계없이 Al₂O₃ 산화물을 첨가하여 제작한 용사피막의 광전류는 크고, Fe₂O₃ 산화물을 첨가하여 제작한 용사피막의 광전류는 작게 되었다.

그림 5는 첨가산화물에 따라 제작된 용사피막에서 I_R[rutile (101) 면의 X-선 회절강도에 대한 (110) 면의 강도 비율]에 대한 광전류(P_c)를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 대기 용사분위기 및 작동가스 수소유의 용사조건에서는 Al₂O₃, SrCO₃, ZrO₂, Cr₂O₃ 및 La₂O₃ 첨가물의 경우는 높은 I_R과 광전류 값을 가지나, 그 이외의 첨가물은 낮게 나타나고 있다. 그러나 작동가스에 수소가 없는 용사조건에서는 첨가물에 관계없이 높은 I_R 값을 나타내고, I_R에 대해 대략 일정한 광전류 값을 나타내고 있다.

그림 6은 대기중에서 플라즈마 가스 Ar, 작동가스로는 수소가 없이 제작한 TiO₂ 용사피막의 광전류를 용사분말송급가스가 Ar 및 질소일 경우에 대하여 나타냈다. 송급가스로 Ar을 사용했을 경우가 질소의 경우보다 광전류치가 크게 나타났다.

IV. 결 론

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

1. TiO₂ 플라즈마 용사피막의 광전류특성에서, 탈리량이 많고 전기전도도가 커지면, 광전류는 작아졌다. 이것은 용사중 환원이 많이되어 magneli, Ti₃O₅, Ti₂O₃ 상이 생성되어 피막이 금속성을 가지고 반도체의 성질을 소멸하기 때문인 것으로 판단된다.
2. TiO₂ 플라즈마 용사피막의 광전류는 분위기로서는 감압보다 대기의 용사조건에서 제작한 경우가, 플라즈마 가스로서는 He에서 제작한 경우보다 Ar의 경우가, 용사분말 송급장치로서는 N₂보다 Ar에서 제작한 경우가 큰 값을 가졌다.

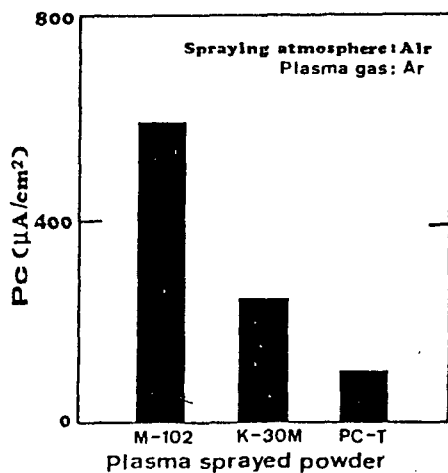


Fig. 1 Pc(photocurrent density) of plasma sprayed TiO₂ coatings for three kinds of powders.

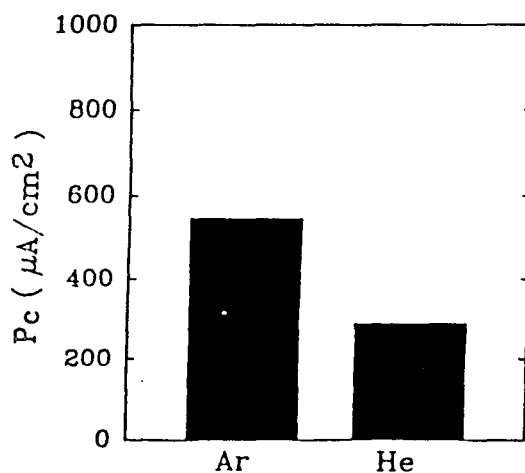


Fig. 2 Pc of TiO₂ coatings for plasma gas. Ar and He in plasma spraying.

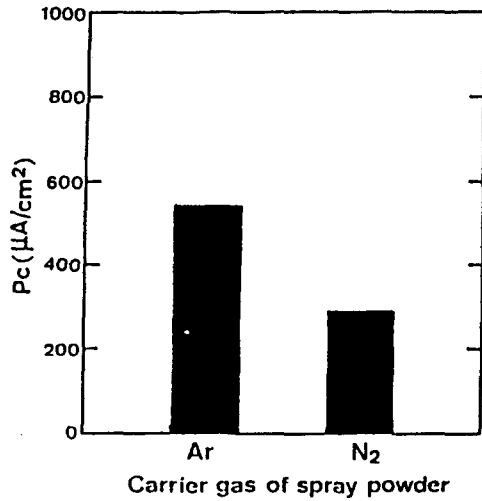


Fig.3 Pc of plasma sprayed TiO₂ coatings for the plasma spraying atmosphere.

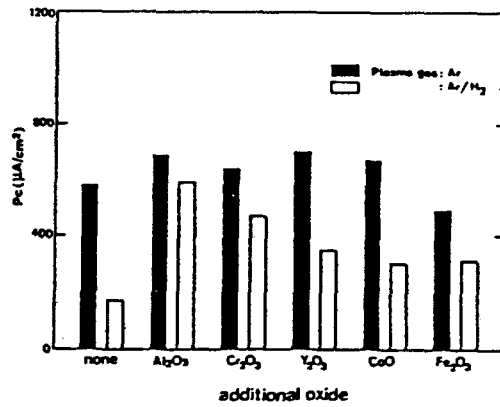
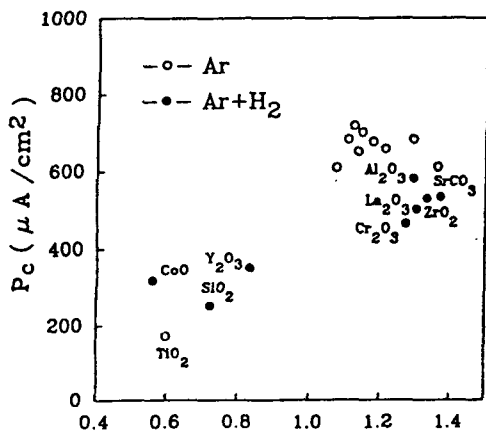


Fig.4 Pc of plasma sprayed TiO₂ coatings for the additional oxides.



X-ray peak intensity ratio of rutile (110) and (101) plane, I_2

Fig.5 Relation between photocurrent(Pc) and X-ray diffraction intensity ratio I_2 of TiO₂ coatings plasma-sprayed with auxiliary gas Ar and H₂(10 l/min) in air.

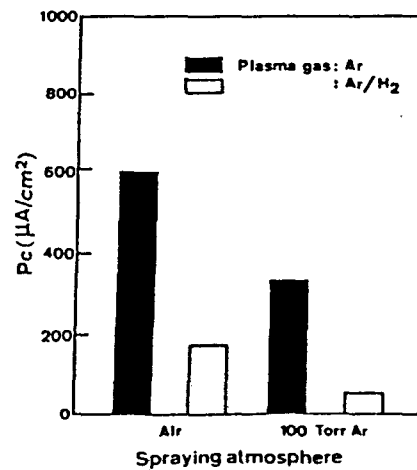


Fig.6 Pc for gas of spray powder, Ar and N₂ in plasma spraying.