

【 論 文 】

Black Chrome 태양광 선택 흡수막의 표면 분석

Surface Analysis of Black Chrome Solar Selective Coatings

이 길 동* 최 영 희* 오 정 무*

Kil Dong Lee Young Hi Chea Paul Chungmoo Auh

ABSTRACT

The thermal degradation of electroplated black chrome coating on Ni substrates has been investigated by using Auger electron spectroscopy technique.

The sample was prepared by electroplating at 20°C for 20 seconds with the current density at 0.4A/cm². Its surface oxidation process was investigated with 1 hour annealed sample for a temperature range of 300-550°C. While its optical solar absorption was dominated by fine metallic Cr particles, thermal degradation was occurred primarily by oxidation of metallic Cr particles as increasing the annealing temperature.

1. 서 론

태양열 집열기를 국산화 개발하는데 있어서 제일 중요한 핵심 부품인 선택흡수막은 집열관의 표면에서 집열효율을 높이고 복사에 의한 열손실을 줄이기 위해 필수적이며, 대부분의 집열관 표면은 선택흡수막 처리를 하고 있다. 효과적인 선택흡수막은 태양의 복사스펙트럼 영역 $0.3 \mu\text{m} < \lambda < 2.0 \mu\text{m}$ 에서는 높은 흡수율(α)을 가지고 흡수막의 작동온도에 해당하는 열복사 스펙트럼 영역 $2.0 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ 에서는 낮은 복사율(ϵ)을 가져야 한다.¹⁾ 선택흡수막에 대한 연구는 Tabor²⁾가 이론적

으로 그 가능성을 제시한 후 electrodeposition, chemical vapour deposition, sputter deposition, spray, chemical oxidation chemical dipping 등의 제조공정을 사용하여 여러 연구자들에 의하여 활발하게 많은 종류의 재료들이 제작연구³⁻⁸⁾되어 왔다. 이 중에서 전기도금법으로 제작된 absorber-reflector metal tandem 형태의 black chrome 선택흡수막은 높은 흡수율 및 고온 안정성 때문에 태양집열관으로 널리 실용화되고 있으나 아직까지 표면처리 전해액의 조성, 최적처리조건 등의 제조공정은 명확히 알려지지 않고 있다. 최근 black chrome 선택흡수막의 표면물성에 대한 실험연구는 큰 진전이 있었으며 특히 고온에서 표면산화가 표면구조 변화에 미치는 영향을 집중적으로 연구하는것은 우수한 태양집열관 제작

* 정회원 : 한국동력자원연구소

** 본 연구는 1988년도 과학기술처연구비 지원에 의해서 일부가 수행되었음.

을 위해서는 매우 중요한 과제이다. 고온용 태양선택 흡수면은 비선택 흡수면에 비해 고온 안정성이 높아야 함은 물론이지만은 최소한 흡수율은 0.94 이상, 동작온도에서 복사율은 0.3 이하가 되어야 한다고 알려져 있다.⁹⁾

본 연구는 Ni기판에 전기도금으로 시료를 제작한 후 광흡수 특성을 조사하고 온도상승에 따른 표면산화 과정은 Auger Electron Spectroscopy(AES)로 분석하였다.

II. 이론

AES스펙트럼의 분석은 주로 AES hand book에 따랐으며 선택흡수막의 표면층에서의 분석된 각 원소의 농도계산은 Chang¹⁰⁾에 의해 제안된 방법을 사용 하였는데 이식은 다음과 같이 유도된다.

분석기에 의해 모여진 Auger 천이 i 에 의한 전류 I_i 는

$$I_i = AI_p X_i \rho DB \phi \psi RT \quad (1)$$

이다. 여기서 사용된 표기법은 각각의 인자가 다른 인자에 대해 독립이 아니기 때문에 단지 상징적인 기호에 불과하다. A 는 입사 비임이 조사된 면적 (cm^2), I_p 는 입사비임 여기 강도 (A/cm^2), ρ 는 원자밀도 ($atom/cm^3$), D 는 탈출깊이 (cm), B 는 후방 산란 인자 (> 1), ϕ 는 이온화 단면적 ($cm^2/atom$), ψ 는 Auger 천이 확률, R 은 표면의 거칠기 인자, T 는 기기 의존 인자이다.

원소 i 와 농도 X_i 가 균일분포를 갖는 표면을 고려하면 순수한 원소에 대하여는 $X_i = 1$ 이므로 (1)식은

$$b_i I_i^0 = D_i (E_i) \quad (2)$$

로 쓸수 있다.

여기서 0 는 순수한 상태의 원소를 나타내고

b_i 는 남은 모든 인자를 표시하며 E_i 는 Auger 천이 에너지이다.

균일하게 혼합된 표면에 대하여는

$$b_i' I_i = X_i D_a (E_i) \quad (3)$$

여기서 D_a 는 평균탈출 깊이이다.

D_a 를 계산하기 위하여 저지능을 정의하면

$$S_i (E_i) = 1 / D_i (E_i) \quad (4)$$

이고 모든 원소들의 총 저지능은

$$S_a (E_i) \approx \sum X_j S_j (E_i) \approx \sum X_j / D_j (E_i) = 1 / D_a (E_i) \quad (5)$$

이다. 여기서 \approx 는 S_j 가 화학적 환경에 대하여 독립이 아니기 때문에 사용 했으며 모든 D_j 는 하나의 에너지 E_i 에 대하여 계산해야 한다.

X_i 의 해는

$$X_i = \frac{b_i' I_i D_i (E_i)}{b_i I_i^0 D_a (E_i)} \quad (6)$$

이다. 근사적으로 $b_i' = b_i$ 로 두고 I_i^0 를 제거하기 위하여 역 Auger 감도 인자 α 를 도입하면

$$\alpha_i I_i^0 = I_i^s \quad (7)$$

이다. 여기서 s 는 표준원소이다.

그러면

$$X_i = \frac{\alpha_i I_i D_i (E_i)}{I_i^s D_a (E_i)} \quad (8)$$

되고, 끝으로 I_i^0 는

$$\sum_j X_j = 1 \quad (9)$$

식을 사용하면 제거할 수 있다. 즉

$$X_i = \frac{\alpha_i I_i D_i (E_i)}{I_i^s D_a (E_i)} / \sum_j \frac{\alpha_j I_j D_j (E_j)}{I_j^s D_a (E_j)}$$

$$= \frac{\alpha_i I_i D_i(E_i) / D_a(E_i)}{\sum_j \alpha_j I_j D_j(E_j) / D_a(E_j)} \quad (10)$$

가 된다. D_a 계산은 약간 곤란하기 때문에 탈출 깊이 D_s 를 갖는 표준원소 s 를 도입하면

$$D_j(E_i) = \eta_{sj} D_s(E_i) \quad (11)$$

이다. 정의에 의하여 $\eta_{ss} = 1$ 이고, η_{sj} 는 일반적으로 원소 j 뿐만 아니라 에너지 E_i 에 의존한다. 그러므로

$$D_a(E_i) = D_s(E_i) / \sum_k \frac{X_k}{\eta_{sk}} \quad (12)$$

이다. 만약 η 가 에너지에 독립이라면 (10)식은

$$X_i = \frac{\alpha_i I_i D_i(E_i) / D_s(E_i)}{\sum_j \alpha_j I_j D_j(E_j) / D_s(E_j)} \quad (13-a)$$

$$= \frac{\alpha_i I_i \eta_{si}}{\sum_j \alpha_j I_j \eta_{sj}} \quad (13-b)$$

가 된다.

Auger 스펙트럼에서 η 효과는 $X_1 = X_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ 인 이원계 화합물을 고찰하면 볼 수 있다. $s = 1$ 로 두면 $I_1 = n_{12} I_2$ 가 된다. 탈출 깊이가 짧은 물질일 수록 탈출 깊이가 긴 물질보다 큰 Auger 피이크가 주어진다.

$\eta = 1$ 이면 (13) 식은

$$X_i = \frac{\alpha_i I_i}{\sum_j \alpha_j I_j} \quad (14)$$

가 된다. 여기서 I_i 는 Auger 스펙트럼에서 원소 i 에 대한 Auger 천이의 피이크 때 피이크의 높이이며 X_i 는 원소 i 의 농도이고 j 는 검출된 원소의 수이다.

III. 실험방법

1. 시료제작

시료는 두께 1 mm의 Ni기판을 사용하여 광

학적 측정에 적합하게 2 cm × 3 cm의 크기로 절단하여 앞서 보고된 시료 제작방법과 분실험실에서 제조한 전해액¹¹⁾을 사용하여 Fig. 1과 같은 전기도금장치를 제작하여 전기도금법에 의해 black chrome 태양광선택흡수막을 제작하였다. 이때 최적 도금조건은 전류밀도 0.4 A/cm², 도금시간 20 sec., 전해온도 20°C에서 최소한 흡수율이 0.90이상인 시료를 얻을 수 있었으며, 이러한 조건은 nucleation 입자크기 및 입자의 구조를 결정하는데 적합하였다.

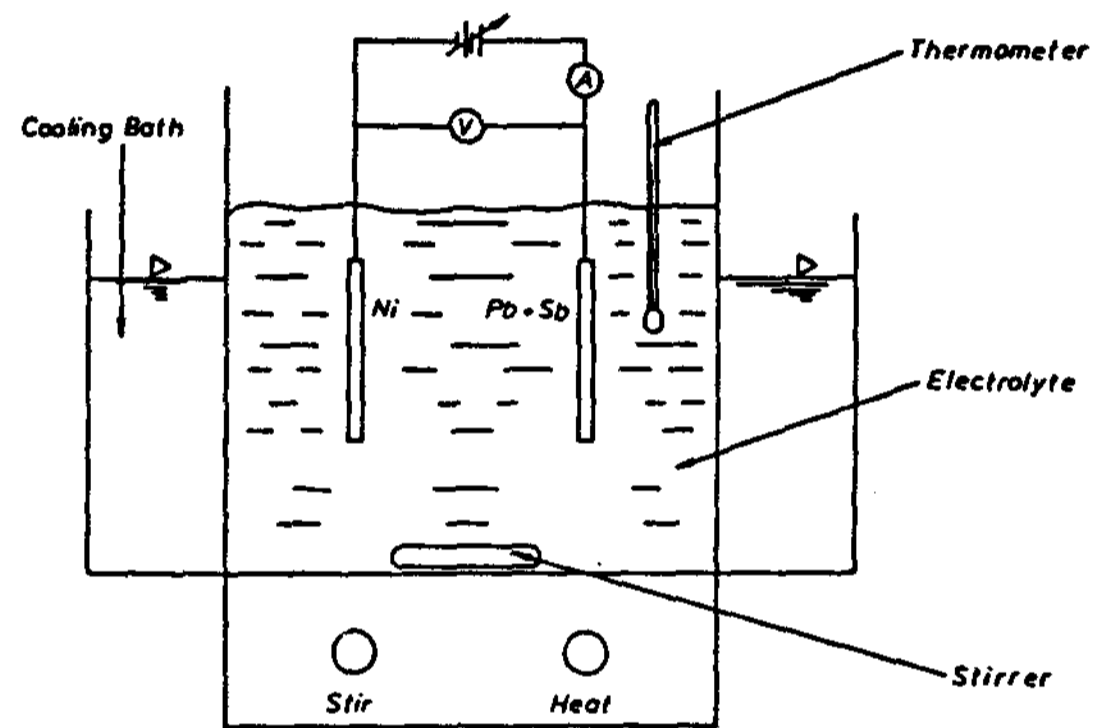


Fig. 1 Schematic diagram of electroplating arrangement for black chrome coating

여기서 양극은 S_b 가 2-5% 함유된 $Pb + S_b$ 의 합금을 사용하였으며 음극에는 black chrome을 처리할 Ni기판을 달았다. 양극과 음극의 면적비는 본 실험에서는 2:1로 하였다. 한편 전해액은 강한 침식성을 가짐으로 도금조의 선택에는 세심한 주의가 필요하며 도금시에는 유독가스의 발생이 심하므로 도금실의 환기에 각별한 배려를 해야된다. 폐액은 반드시 Cr^{+3} 이온으로 환원시켜서 처리해야 된다.

2. 측정

태양흡수율 (α)을 결정하기 위해 total

hemispherical reflectance 는 integrating sphere spectrophotometer(varian carry 17 D)로 파장 0.2 - 1.8 μm 영역에서 측정하였다. 이 반사율로 부터 태양흡수율 (α)

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} W(\lambda) [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_0^{\infty} W(\lambda) d\lambda} \quad (15)$$

로 계산할 수 있다.

여기서 W(λ)는 파장에 따른 AM(air mass) 1.5태양복사강도, R(λ)는 directional-hemispherical spectral reflectance이다.

실제 계산은 weighted ordinate method 에 따라 Lind와 Pettit¹²⁾가 제시한 것처럼 AM 1.5 스펙트럼을 20개의 파장 interval로 나누어서 수행하였다. 복사율 (ε)은 정반사율 [r(λ)]을 파장 2.5 - 50 μm 영역에서 IR spectrophotometer (Perkin-Elmer 599)로 측정하여 Kirchhoff의 법칙에 따라 복사율 [(ε)]

$$\epsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) = 1 - r(\lambda) \quad (16)$$

을 구하고 100 °C 흑체복사의 규격화된 파장 분포에 대한 면적비로써 복사율을 계산하였다. 온도상승에 따른 표면산화는 SAM(Scanning Auger electron microscopy, Perkin Elmer, PHI 610 multiprobe system)을 사용하였는데 이 장치에는 cylindrical mirror analyzer, differentially Pumped ion gun, computer system등이 부착되어 있으며 Auger image까지 분석 가능하다. 시료는 sample manipulator에 장치하고 Auger spectrum 조사는 입사전자 beam의 에너지 3keV, beam의 전류는 0.3 μA로 하였다.

AES depth profile 은 Ar을 chamber 내에 주입시켜 2 × 10⁻⁸ torr에서 4 keV, 전류밀도 40 μA/cm²의 Ar⁺ ion beam 충격으로 sputtering 시켜 측정 하였으며 이때 sputt-

ering율은 80 Å/min으로 하였다.

IV. 실험결과 및 논의

1. 표면 광흡수 특성

Fig. 2는 공기중 분위기에서 300-500 °C 까지 각각 1시간씩 가열되화 시킨후 UV-VIS-NIR 반사율 변화를 나타내었다. 가열되화전 시료 (before heating)의 반사율은 가시광선 영역에서는 가장 낮게 측정되어 흡수율이 0.94로 가장 높게 계산되었으나 자외선 영역에서는 300-450 °C 온도에서 가열 되화된 시료의 반사율 보다 약간 높았다. 특히 550 °C에서 가열되화된 시료의 반사율은 가열전 시료의 경우 보다는 0.2 μm - 2 μm영역에서 상당히 증가되고 있으며 동시에 2 μm - 50 μm 영역에서의 적외선 반사율도 약간 높게 나타났다.

가시광선 영역에서 반사율은 온도상승에 따라 선형적으로 증가함을 보이고 있으나, 적외선영역 (2 μm - 50 μm)에서의 반사율은 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 효과는 Lampert¹³⁾에 의해서도 관찰된바 있으며 이 결과는 온도가 상승함에 따라 표면의 산화물이 증가되어 흡수율과 복사율이 감소한다고 설명할 수 있다. 한편, 이 그림에서는 광 흡수 전이는 2 μm 근방에서 일어나는 것을 추

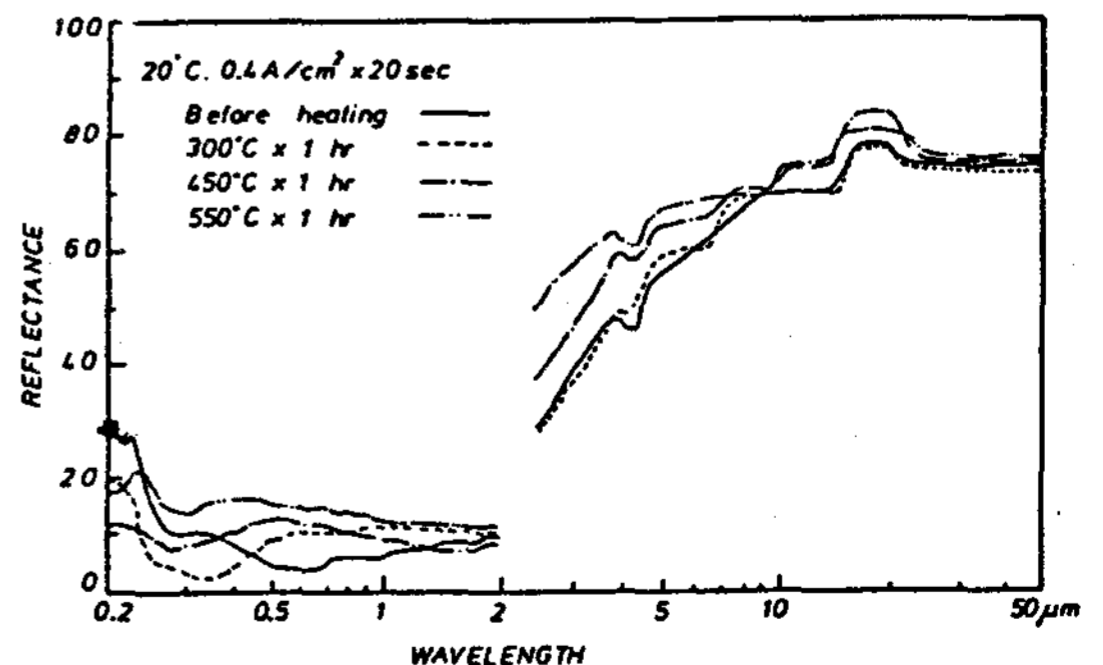


Fig. 2 Spectral reflectance of the samples heated in air for 1 hour at 300 °C-550 °C range

정할수 있으나 막의 두께, 기판의 반사율, Cr 입자크기와 형태 및 분포상태에 따라 변한다. 전이가 일어난 후의 적외선 반사율은 일반적으로 black chrome 막의 표면층 보다는 주로 기판물질에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 14)

실제 고온용 집열기의 효율은 복사율 보다는 흡수율에 의한 영향을 많이 받기 때문에 고온에서 장시간 동안 초기의 높은 흡수율을 일정하게 유지 시키는 것이 중요하다.

Table 1은 식 (15), (16)을 이용하여 계산한 흡수율 및 복사율을 나타내었다.

Table 1 Integrated absorptance and emittance (100°C) for heat treated black chrome in air

Sample No.	Heat Treatment	Absorptance (α)	Emittance (ϵ)	Degradation ($\Delta\alpha$)
KCR-a	none, as prepared	0.94	0.26	0
KCR-b	300°C x 1 hr	0.90	0.27	-0.04
KCR-c	450°C x 1 hr	0.88	0.24	-0.06
KCR-d	550°C x 1 hr	0.86	0.24	-0.08

Table. 1에서 온도상승 ($T > 300^\circ\text{C}$)에 따라 열퇴화가 일어나는 것을 알 수 있는데 이러한 결과는 표면의 많은 부분에 Cr 산화물이 형성되어 있음을 추정할 수 있다.

Holloway¹⁵⁾ 등은 Cr 산화물 (Cr_2O_3)의 농도가 70 % 이상 되면 흡수율이 크게 감소하고 복사율은 Cr 산화물양의 증가에 따라 선형적으로 약간 감소한다고 보고하였다.

따라서 본 실험결과는 Holloway¹⁵⁾ 등의 실험결과와 비교해 보면 300°C 이하의 온도에서는 Cr 산화물은 표면층에서 70 % 이하로 존재하여 열적안정성이 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 제작한 시료의 흡수율 (α) = 0.94, 열퇴화 ($\Delta\alpha$) = -0.08의 값은 Lampert¹⁶⁾가 Chromonyx 전해액을 사용하여 Ni plated Cu 위에 black chrome 처리한 흡수막 (흡수율 = 0.93)을 600°C에서 1시간 가열퇴화시킨후 측정된 열퇴화 = -0.20 및 SOLAR-L-foil¹⁷⁾ (흡수율 = 0.98)의 열퇴화 = -0.26 및 다른 연구들¹⁸⁻¹⁹⁾과 비교해 보면 본 실험에서 제작한 시료의 열적 안정성은 약간 우수

하나 흡수율은 낮다. 이것은 black chrome 전해액의 조성 및 시료 제작방법에 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

2. AES 표면분석

Fig. 3는 Ni 기판위에 제작한 선택흡수막의 표면 Auger 스펙트럼이다.

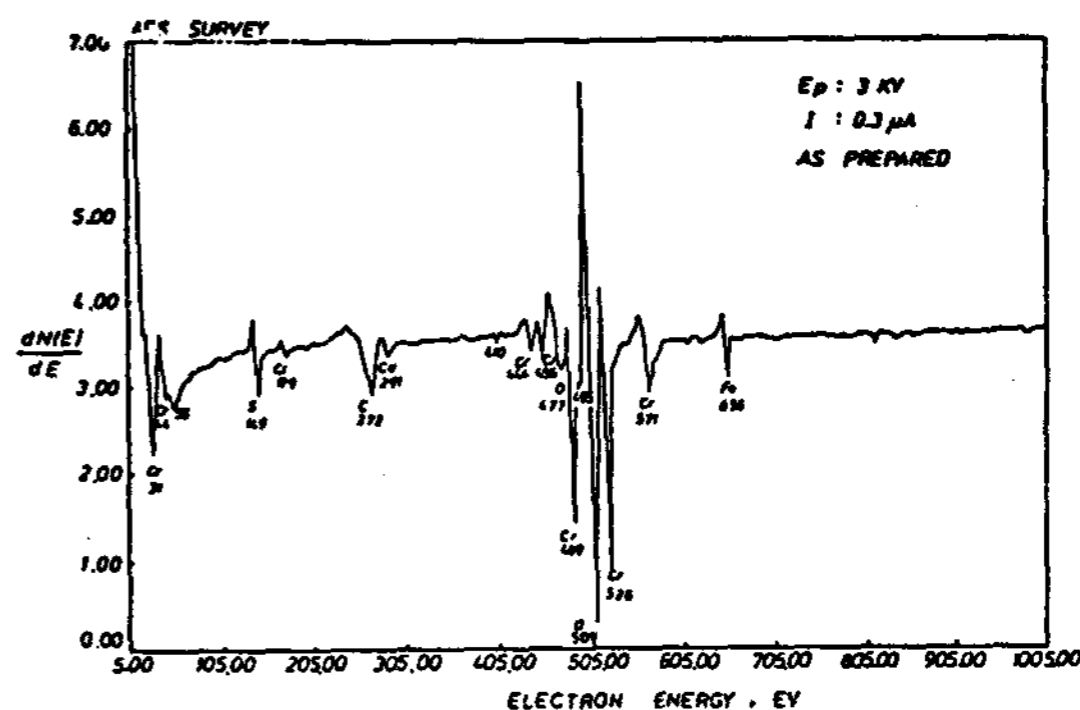


Fig. 3 Auger electron spectrum of the black chrome coating of the as-prepared sample

제작된 시료표면에서는 oxygen KLL의 principal peak 509ev와 526ev에서 Cr LMM전이에 의한 peak가 강하게 나타났으며 그의 표면 불순물로서 C, S, Fe, Ca, Cl 등의 peak도 볼 수 있었는데 이러한 원소는 대부분 도금과정에서 포함된 불순물이다.

특히 상업적으로 대량 생산할 때는 전해액 속에 미량의 불순물이 혼입되지 않도록 세심한 주의가 필요하다. Fig.4-7은 depth profile을 시행한 후 식 (14)을 사용하여 계산한 각 원소의 농도비를 나타내었다. 이 그림에서 제작된 시료의 표면조성인 Cr은 기판쪽으로 갈수록 증가하고 O는 감소하는 경향을 보이고 있는데 이러한 효과가 높은 선택흡수성을 나타내는 것으로 보여진다. 또 300°C까지는 Cr과 O의 농도비는 큰 변화를 보이지 않고 있으나 450°C 및 550°C에서는 제작된 시료에 비해 O의 농도는 증가하고 Cr의 농도는 현저히 감소하였다.

또한 0°C-300°C에서 가열되화 시킨후 표면층에 나타난 Ni은 초기의 기판효과이며 450°C에서 Ni의 확산이 일어나기 시작하여 550°C에 가서는 Ni 기판물질의 확산증가 및 Cr 산화물의 volume fracton이 증가되어 계면확장이 일어났음을 볼 수 있다.

이러한 점들을 미루어 보아 온도상승에 따른 광흡수 퇴화의 주원인은 표면의 bulk내에 있는 금속의 Cr의 산화증가 및 기판물질 Ni의 확산에 그 원인이 있는 것으로 보여진다.

여기서 C가 표면에 농축된 것이 검출되었으나 표면의 bulk 전체에도 나타났다.

이것은 Ni기판물질에 포함된 불순물 C가 확산된 것이며 정확한 실험을 위해서는 고순도 (99.997%)의 Ni 기판이 필요하다.

원자의 최외각 전자는 local bonding configuration에 큰 영향을 받기 때문에 좀더 상세한 표면분석을 하기 위해서 온도변화에

따른 저에너지 valence level의 depth profile을 시행하고 그 결과를 Fig.8-11에 나타내었다.

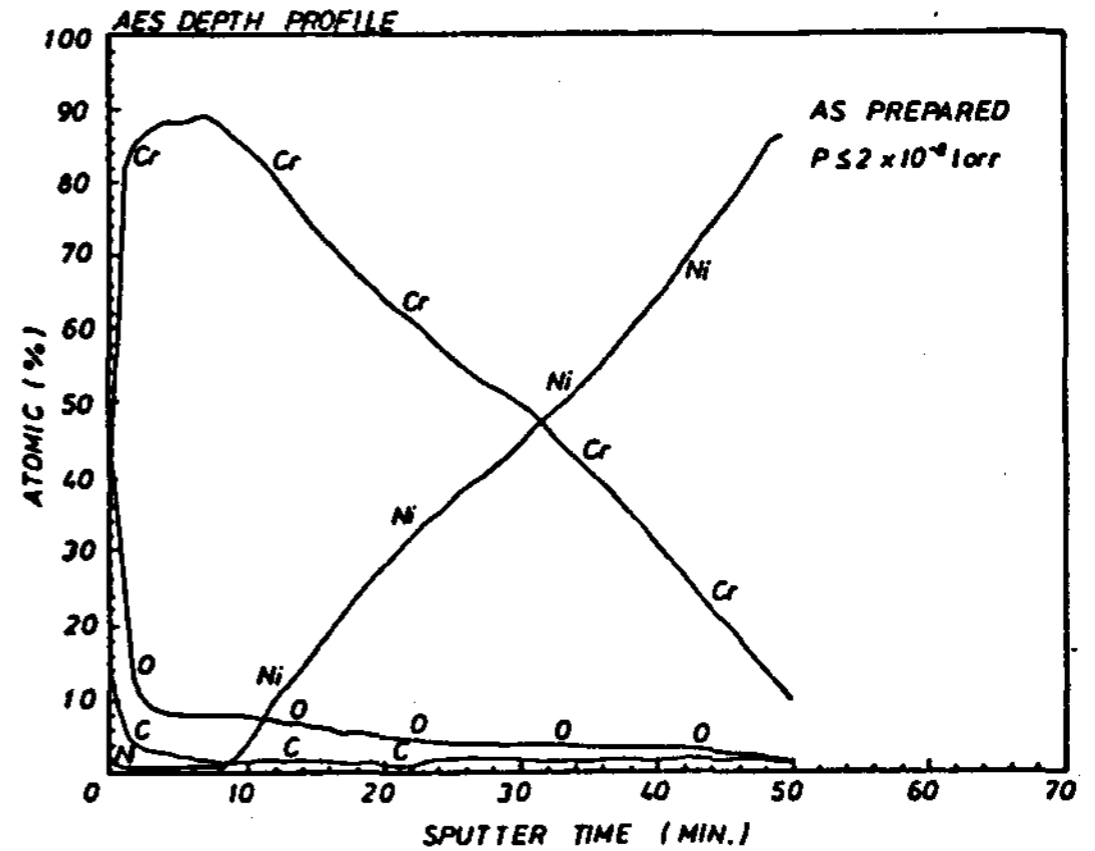


Fig. 4 AES depth profile of the as-prepared black chrome coating

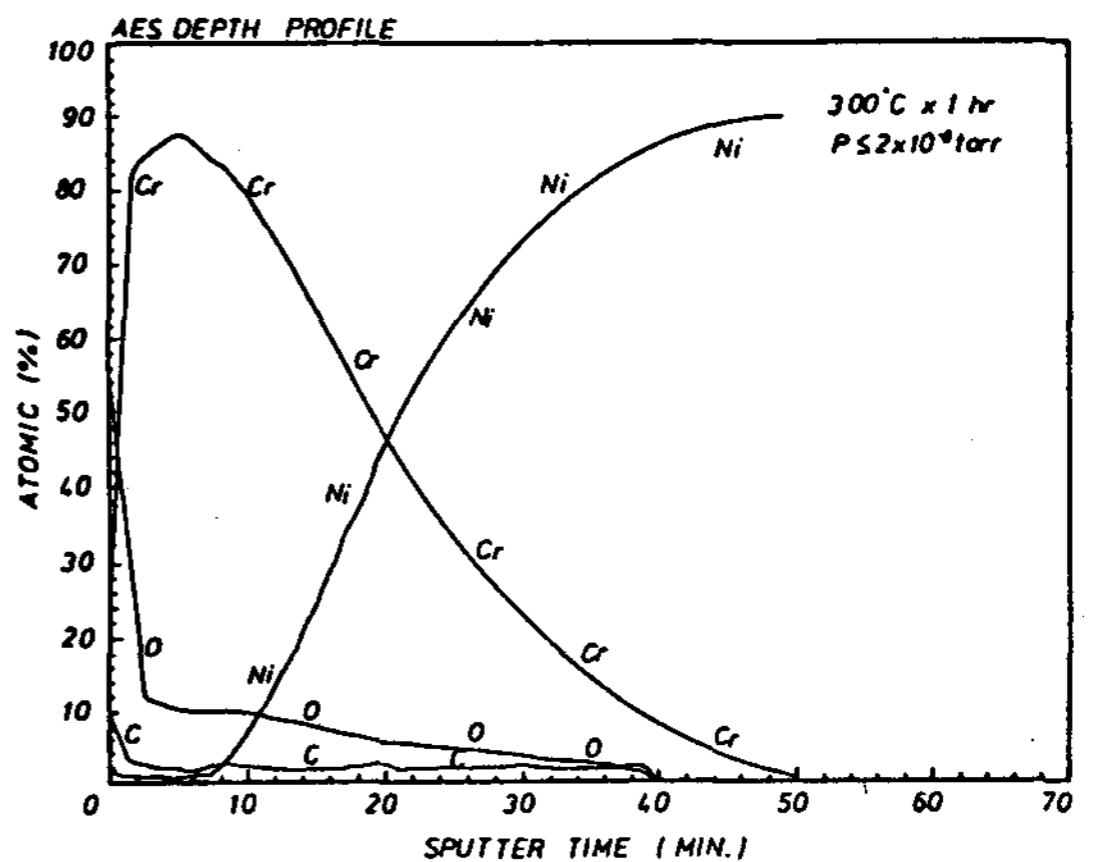


Fig. 5 AES depth profile of the black chrome coating heated in air for 1 hour at 300°C

35eV에서의 Cr peak는 제작된 시료에서 관찰되어졌지만 가열되화된 시료에는 31eV, 35eV, 44eV의 Cr peak가 보여진다. 제작된 시료에서의 35eV Cr peak는 film bulk 전체에 퍼져 있음을 볼 수 있으며 50분간 Ar⁺ ion 충격후 Cr peak는 2분간 Ar⁺ ion 충격후 시료 SF(Scale Factor) 215 및 50분 충격후 시료의 SF 301를 고려해도 상당히 감소함을 볼 수 있다.

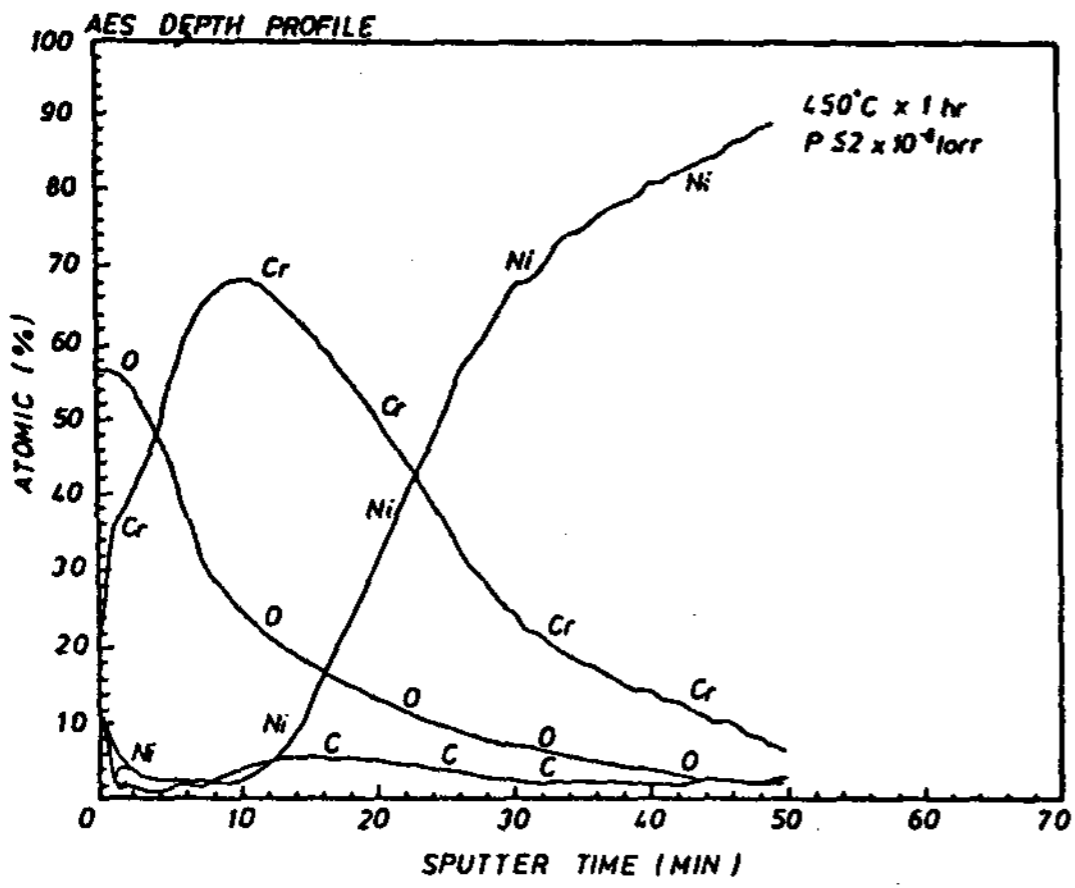


Fig. 6 AES depth profile of the black chrome coating heated in air for 1 hour at 450°C

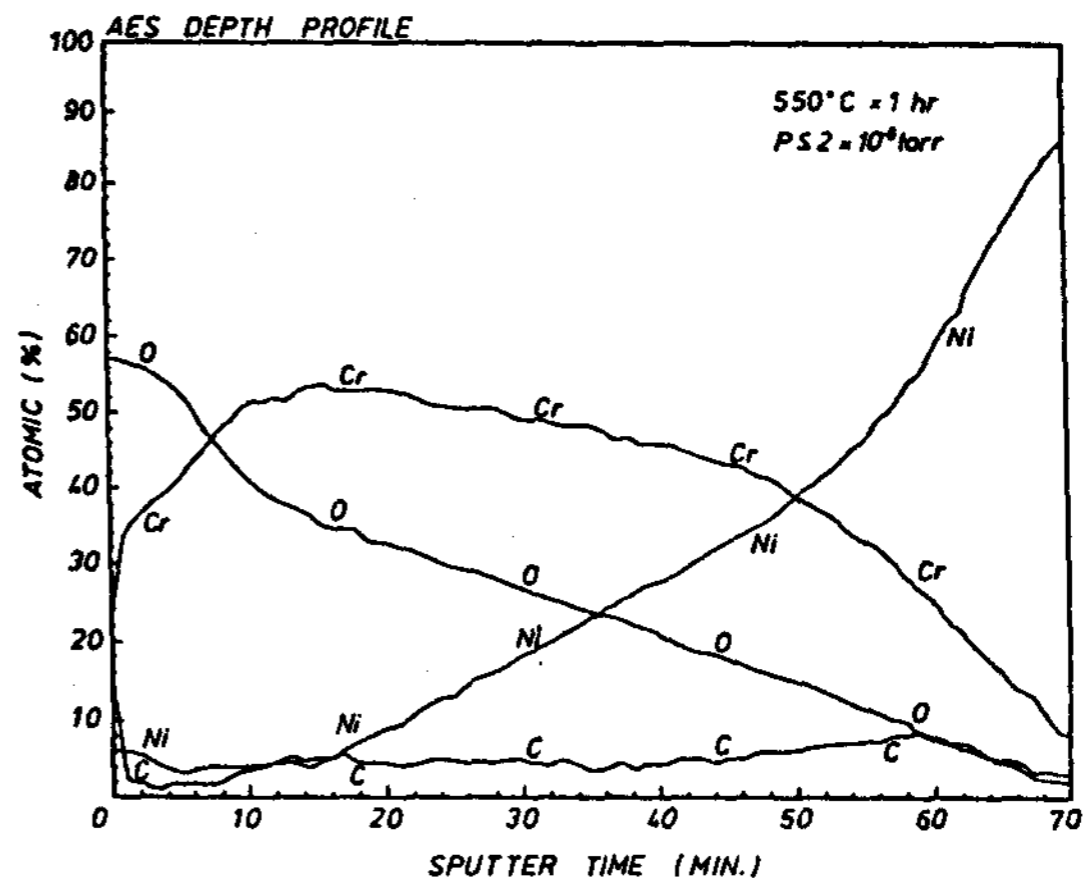


Fig. 7 AES depth profile of the black chrome coating heated in air for 1 hour at 550°C

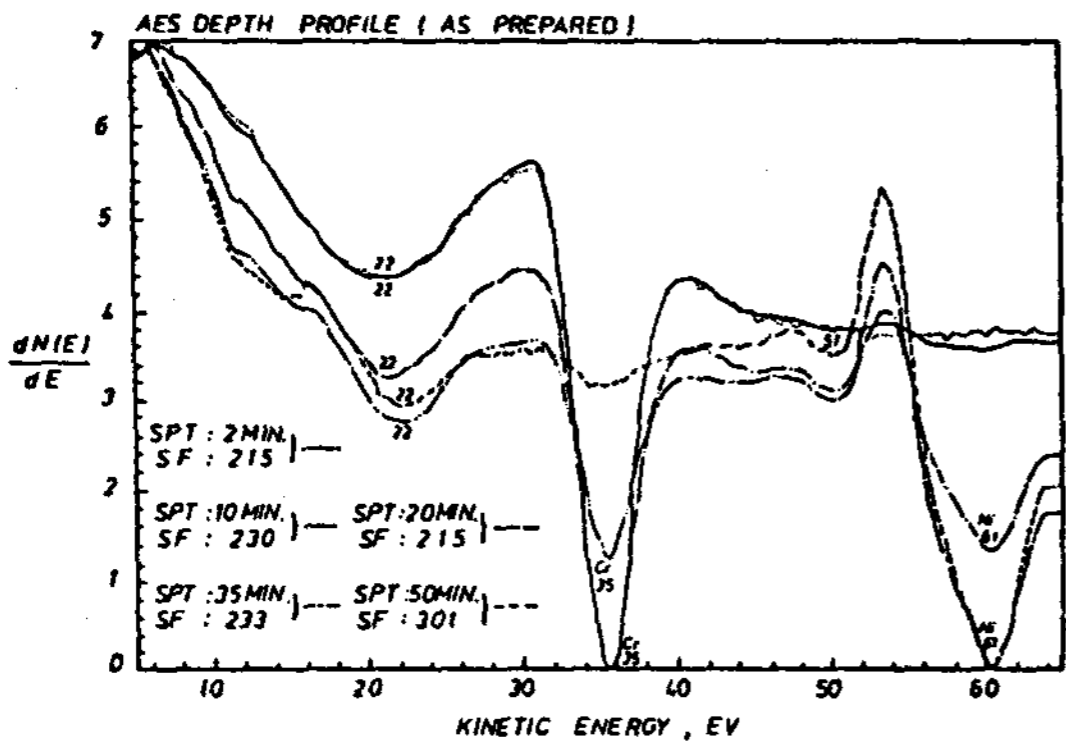


Fig. 8 AES depth profile of valence levels of as-prepared black chrome coating

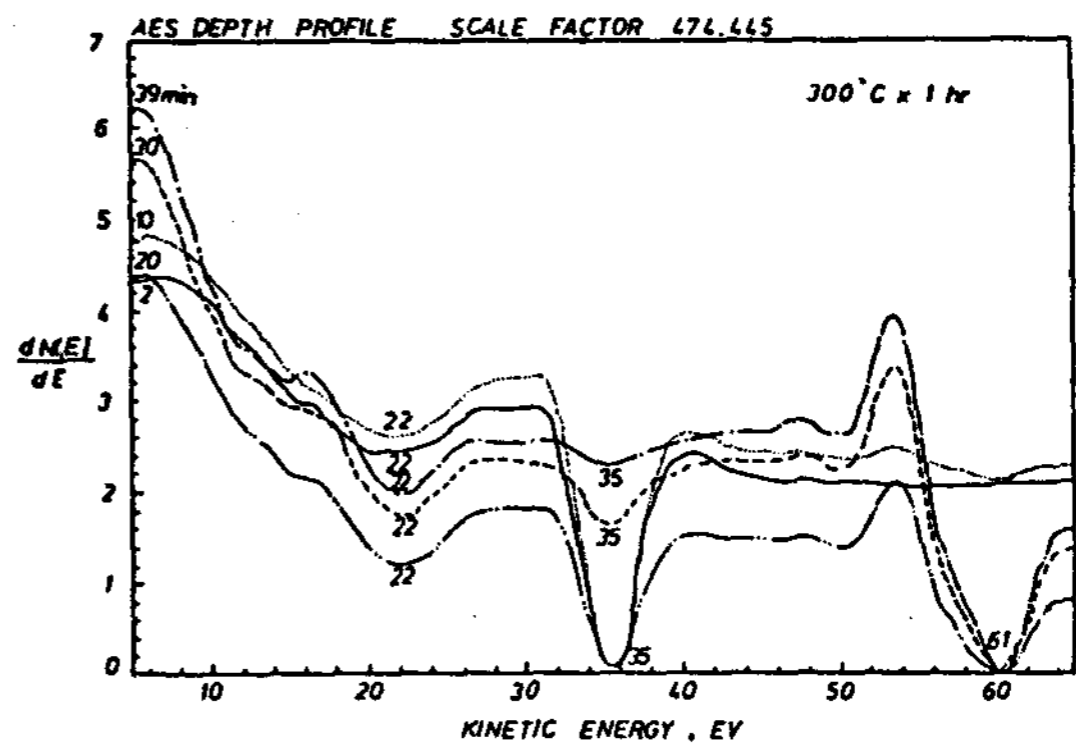


Fig. 9 AES depth profile of valence levels after heating in air for 1 hour at 300°C

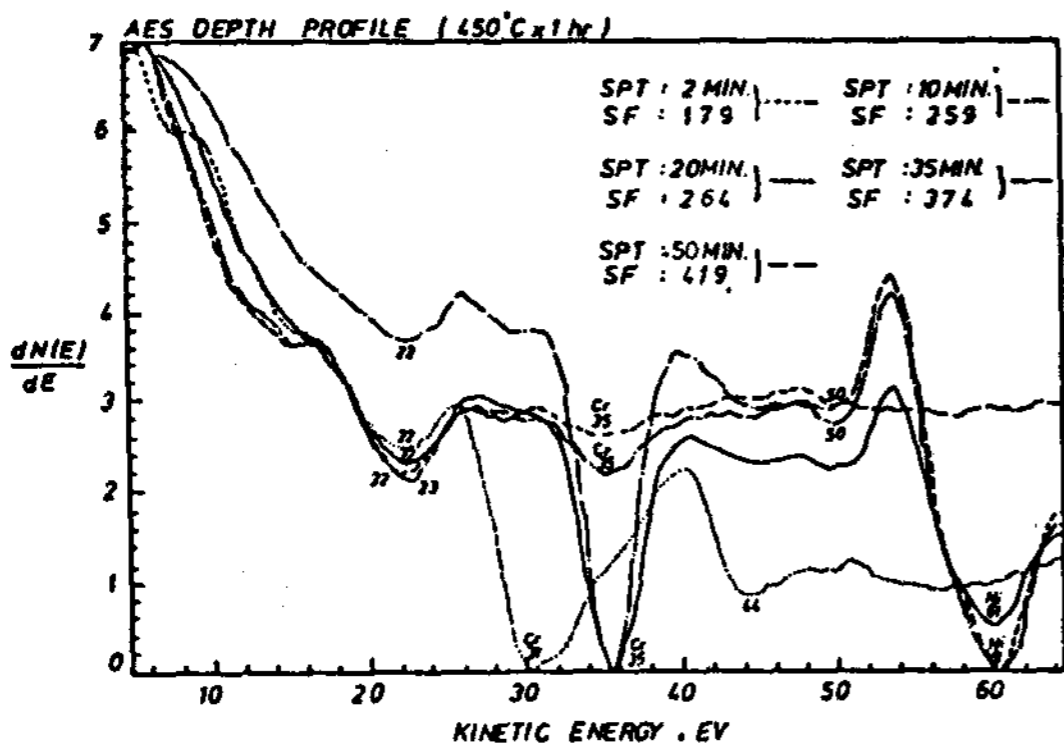


Fig. 10 AES depth profile of valence levels after heating in air for 1 hour at 450°C

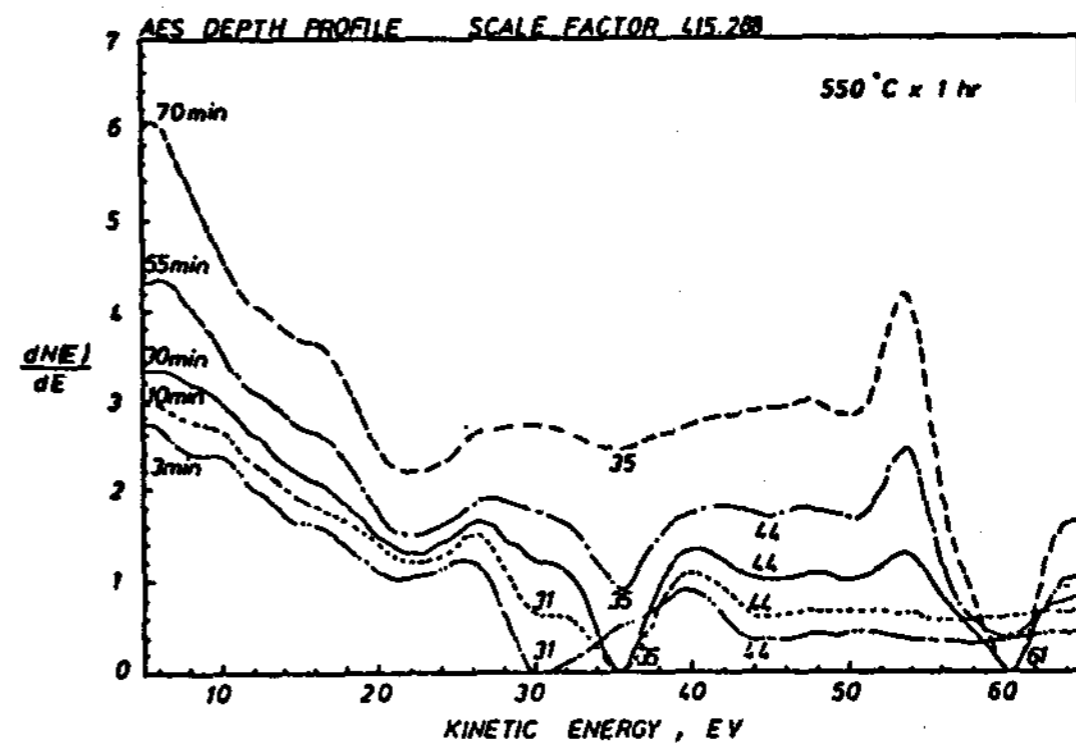


Fig. 11 AES depth profile of valence levels after heating in air for 1 hour at 550°C

Ekelund²⁰⁾ 등은 single crystal chromium의 Cr 산화과정은 3개의 저에너지 Auger 전이에 해당하는 peak을 확인하고 36eV peak는 clean Cr M_{III} , $M_{IV,V}$, $M_{IV,V}$ 전이, 31eV에서의 전이는 Cr 표면의 화학 흡착된 산소에 의한 것 46eV 전이는 Cr의 ordered oxides (Cr_2O_3)의 존재와 관련된 것이라고 밝힌바 있다.

이러한 점들을 미루어 보아 본 실험에서 확인된 31eV, 44eV 전이 peak는 Cr 일부가 이미 여러가지 산화물 상태에 있음을 추정할 수 있으며 450°C 및 550°C에서 가열되화된 시료에서 확인되었다.

그러나 31eV, 44 eV peak에서 Cr hydroxide의 존재여부는 분명하지 않지만 가열된 시료에서 31eV, 44 eV peak 전이는 대단히 중요하다. 그리고 온도상승 (300°C-550°C)에 따라 35eV에서의 Cr peak는 제작된 시료에 비해 약하게 나타났다.

현재의 실험결과로서는 막내에는 화학 흡착된 산소가 많으며 Cr 모두는 화학 흡착된 산소를 가진 Cr 혹은 Cr_2O_3 가 존재하는 것으로 보여진다.

V. 결 론

본 실험에서 제조한 전해액을 사용하여 최적 도금조건인 전류밀도 $0.4 A/cm^2$, 도금시간 20 초, 전해온도 20°C에서 Ni기판위에 black chrome 처리를 하여, 제작한 시료의 표면 산화 과정을 AES, UV-VIS-NIR Spectrophotometer로 조사한 결과 온도상승 ($T > 300^\circ C$)에 따른 광흡수 퇴화의 주원인은 표면의 bulk 내에 있는 금속 Cr의 산화증가 및 Ni기판물질의 확산에 있다는 것이 밝혀졌다. 제작된 시료의 AES 스펙트럼에서 기판쪽으로 Cr의 양은 증가하고 O는 감소하였는데 이러한 조성 변화가 높은 광흡수의 원인이 되는 것으로 보여진다.

또한 표면을 AES로 분석한 결과 black chrome 선택 흡수막 제작시 포함된 Ca, Fe, Cl, S 등의 불순물을 검출할 수 있었다.

REFERENCES

1. B.O. Seraphin, Topics in Applied Physics, 31, B.O. Seraphin, Ed (Berlin: Springer-Verlag, 1979).
2. H. Tabor, Bull. Res. Counc. of Israel 5A, p. 119 (1956).
3. David D. Allred, Sol. Energy Mater. 12, pp. 87-129, (1985).
4. Edwin Erben and Roland Bertnger and August Mühlratzer, Sol. Energy Mater, 12, pp. 239-248 (1985).
5. T. Pavlovic and A. Ignatiev, Sol. Energy Mater, 16, pp. 319-331 (1987).
6. HU Xingfang et al, Sol. Energy Mater, 17, pp. 207-215 (1987).
7. G.L. Harding, J. Thin Solid Films, 38, p. 109 (1976).
8. G. Zajac, G.B. Smith and A. Ignatiev, J. Appl. Phys. 51, p. 5544 (1980).
9. G.B. Smith, A. Ignatiev, Sol. Energy Mater, 2, pp. 461-467 (1980).
10. Philip E. Kane, Characterization of Solid Surfaces (New York, Plenum, Chapt 20, 1976).
11. 이길동, 최영희, 김건호, 노지현, 새물리, 28(4)(1988).
12. M.A. Lind, R.B. Pettit and K.D. Masterson, J. Sol. Energy Eng., Trans. ASME, 102, p. 34 (1980).
13. C.M. Lampert, in K. Boer and B. Glen (eds.), Sun II, Proc. 1979 International Solar Energy Society Meet., Pergamon,

- New York, p. 161 (1979).
14. C.M. Lampert and J. Washburn, Sol. Energy Mater. 1, p. 81 (1979).
 15. P.H. Holloway et al, Thin Solid Films, 72, p. 121 (1980).
 16. C.M. Lampert, Proceeding 2nd Annual Conference on Absorber Surface Solar Receivers, SERI TP. 49-182 (1979).
 17. 이길동, 최영희, 김건호, 노지현, 새물리, 27(6) (1987).
 18. 윤수인, 노동택, 노지현, 김정남, 새물리, 20, p.215 (1980).
 19. 윤수인, 노동택, 노지현, 김정남, 새물리, 22, p.24(1982).
 20. S. Ekelund and C. Layrag, Surface Science, 49, P. 179 (1973).