

[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol. 26, No. 1, 2006

고온용 서밋 태양선택흡수막의 증착

이길동*

*경기대학교 물리학과 (gdlee@kyonggi.ac.kr)

Deposition of Cermet Solar Selective Coatings for High Temperature Applications

Lee, Kil-Dong*

*Dept. of Physics, Kyonggi. University (gdlee@kyonggi.ac.kr)

Abstract

Cr-CrO cermet solar selective coatings with a double cermets layer film structure were prepared using a special direct current (dc) magnetron sputtering technology. The typical films structures from surface to bottom substrate were measured to be an Al₂O₃ anti-reflection layer on a double Cr-CrO cermet layer on an Al metal infrared reflection layer. Optical properties of optimized Cr-CrO cermet solar selective coating were absorptance (α) = 0.95 and emittance (ϵ) = 0.10 (100 °C). Atomic force microscopy (AFM) image showed that Cr-CrO cermet film was very smooth and their grain size was also very small. The results of thermal stability test showed that the Cr-CrO cermet solar selective coatings were stable for use at temperature of 400 °C.

Keywords : 태양선택흡수막(solar selective coatings), 마그네트론 스팍터링(magnetron sputtering,), 광학적특성 (Optical properties), 열적안정성(Thermal stability)

1. 서 론

최근 급속도로 발전되고 있는 태양에너지 응용 기술은 기술적으로나 경제적으로 꾸준한 진보가 계속되고 있으며 과학적인 기술혁신이 이루어지고 있다. 특히 태양열 온수기와 난방 부문에서는 많

은 진전이 있었다. 태양에너지 이용 기술 분야 중에서 환경문제 해결방안과 에너지 절약 효과가 높고 비교적 그 응용이 쉬운 건물의 냉난방, 태양열 온수기, 태양열 건조기, 태양열 조리기, 태양열 증류기, 태양열 발전 등의 기초요소가 되는 것은 태양열 집열기 (solar collector)이다. 태양열 집

열기를 개발하는 데에 있어서 제일 중요한 핵심 부품인 태양 선택흡수 박막 (solar selective surface)은 집열판의 표면에서 집열효율을 높이고 복사에 의한 열 손실을 줄이기 위해 필수적이며, 대부분의 집열판 표면은 선택흡수막 표면처리를 하고 있다. 효과적인 태양 선택흡수박막은 태양의 복사 스펙트럼 영역 $0.3 \mu\text{m} < \lambda < 2.0 \mu\text{m}$ 에서는 태양 흡수율 (α)이 높고 흡수막의 작동온도에 해당하는 열복사 스펙트럼영역 $2.0 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ 에서는 열복사율 (ϵ)이 낮은 특성을 갖고 있다¹⁾. 금속과 유전체의 복합물질로 이루어진 cermet 박막은 태양복사에너지 영역에서 강한 흡수 피크를 나타내고 적외선 영역에서 투명하기 때문에 태양 선택흡수박막으로 사용되고 있다. 태양 선택흡수박막으로써 cermet 물질에 대한 연구는 Tabor²⁾, Gier, Dunkle 등³⁾에 의해 연구된 이후 최근에 광범위하게 연구되고 있는 물질이다. 연구된 cermet 태양 선택흡수박막은 SiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , 혹은 MgO 내에 Cu, Au, Ni, Mo, Cr, Co, Pt, W 등⁴⁾⁻²¹⁾이 포함된 복합물질로 이루어진 박막이며 주로 광학적 특성과 열적안정성 특성은 물질마다 다르다. 흑색크롬 Cr-Cr₂O₃ cermet 태양 선택흡수박막은 전기도금법으로 제작하여 태양 집열기에 가장 광범위하게 많이 사용하고 있으나 환경오염 문제로 dc (direct current) 스파터링 방법이 많이 사용되고 있다. 광열변환효율이 우수한 cermet 태양 선택흡수막은 dc 스파터링 방법을 사용하여 제작할 수 있다. 최근에 cermet 태양 선택흡수박막에 대한 집중적인 연구결과, dc 마그네트론 스파터링 법으로 W-AlN (aluminium nitride) cermet, Mo-AlN cermet, SS (stainless steel)-AlN cermet, Zr-ZrO cermet 태양선택흡수박막 등을 이중층의 구조를 갖는 cermet층 (double cermet layer structure)으로 제작하여 선택흡수박막의 성능과 열적안정성을 획기적으로 개선시켰다²²⁻²³⁾. 태양 복사스펙트럼 영역에서 반사율

을 감소시키기 위해 박막의 광학적 특성을 컴퓨터 모델링 하여 분석한 결과 막 표면에서 기판 쪽으로 갈수록 금속입자의 충진율 (metal volume fraction)을 막과 기판의 계면 쪽으로 갈수록 증가시키면 이중층 cermet 선택흡수박막 구조는 높은 광열변환 효율을 가지며 흡수막의 내부적인 흡수와 간섭효과에 의해 입사하는 태양복사선의 흡수를 증가시키는 것으로 확인 되었다²²⁾.

따라서 본 연구에서는 dc 마그네트론 스파터링법으로 Al 기판위에 이중층의 구조를 갖는 Cr-CrO (Cr-Cr₂O₃) cermet 태양 선택흡수박막을 제작하여 광학적 특성, 구조, 열적안정성 등을 조사하였다.

2. 실험

Cr-CrO cermet 태양 선택흡수박막은 평판형 dc 마그네트론 스파터링 장치를 제작하여 증착하였다. 시스템 개략도는 그림 1에 나타나 있다²³⁾.

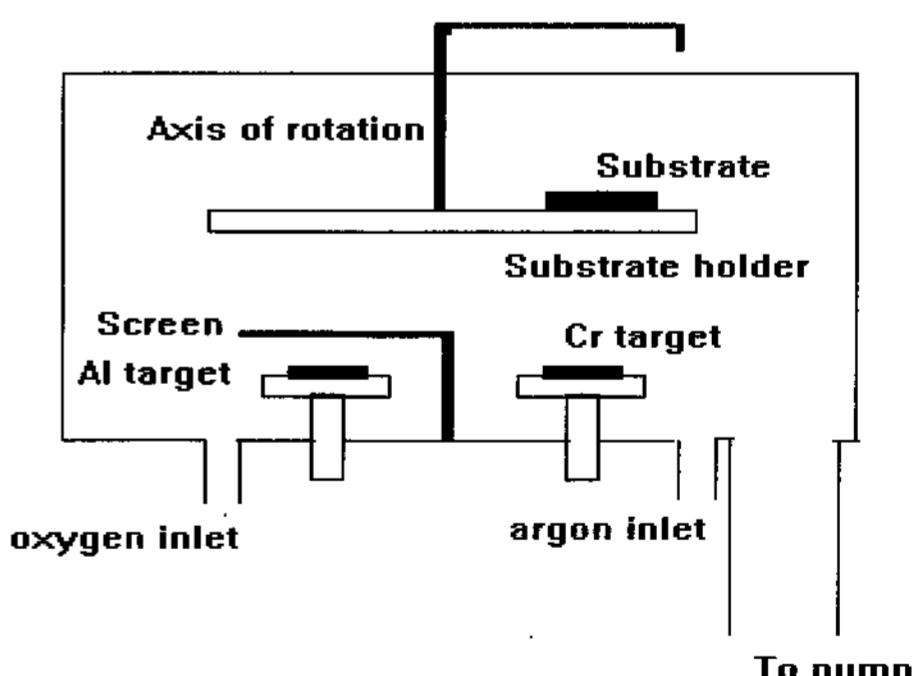


그림 1. Schematic diagram of the planar dc sputtering apparatus for the deposition of Cr-CrO cermet solar coatings.

두 개의 스파터링 과녁은 진공조의 밑 부분의 수평판 위에 설치되어 있다. Cr (순도 99.9 %)과 Al (순도 99.8 %) 과녁물질은 냉각수가 흐르는 구리판 전극에 고정시켰다. 이때 두 과녁물질은 같은 수평높이에 설치되어 있다. Cr과 Al 과녁의 직

경은 약 5 cm이고 두께는 각각 0.2 cm와 0.5 cm이다. 기판홀다는 표적에서 12 cm위에 설치하여 수직축 위에서 회전하도록 하였다. Cr과 Al과의 중심에서 기판의 회전축까지의 거리는 같도록 약 20 cm로 하였다. 기판은 직경 2.5 cm의 구멍이 뚫린 기판홀다 위에 유리기판을 놓고 꺾쇠로 고정시켰다. 스파터링 Ar가스는 Cr 표적 근처의 진공조의 주입구로 흘러가도록 하였으며 반응성 O₂ 가스 (Ar 88 % 와 O₂ 12 % 혼합가스)는 Al 표적 근처의 진공조 주입구로 흘러들어가도록 하였다. Ar과 O₂ 가스가 진공조로 주입되는 율은 서로 무관하게 분리된 두 개의 가스유량계로 조절하였다. Ar과 O₂ 가스가 포함된 진공조속에서 연속적으로 스파터링 조건을 바꾸면서 Cr과의 Al을 스파터링 하여 Cr-CrO cermet 박막을 증착하였다. 이때 진공조 압력은 Cr과의Al이 완전히 산화되지 않도록 적은 양의 산소를 진공조에 주입시켜서 금속 Cr과 유전체 CrO가 존재하는 cermet 박막이 형성되도록 하였다. Ar과 O₂의 총스파터링 압력 P(Ar + O₂)는 약 0.40 Pa 이었으며 초기 진공도는 약 1.5 × 10⁻³ Pa 이었다. Cr-CrO cermet 선택흡수막을 증착하기 위해서는 먼저 진공조의 Ar 가스 분위기에서 유리기판을 Al과의Al 위에 있는 기판홀다에 장착하여 수분간 지속시켜 증착시킨 후 다시 기판홀다 회전축을 Cr과의Al 위쪽으로 회전시켜서 진공조의 Ar과 O₂ 가스 분위기에서 Cr-CrO cermet 이중층을 연속적으로 증착시켰다. Cr-CrO cermet 층을 이중층으로 제작하기 위해서는 스파터링 조건을 달리하여 Al위에 Cr금속 충진율이 큰 Cr-CrO cermet 층 (HMVF, High Metal Volume Fraction)을 먼저 증착한 후 다시 그 위에 금속충진율이 낮은 Cr-CrO cermet 층 (LMVF, Low Metal Volume Fraction)을 연속적으로 증착시켰다. 마지막으로 기판홀다 회전축을 Al과의Al 위쪽으로 다시 회전시켜서 Ar과 O₂ 가스 분위기에서 투명한 반사방지막 Al oxide (Al₂O₃) 박막을 증착시켰다. Cr과의Al과의Al의 증착시간은 서로 무관

하게 제어하였다. cermet 층을 증착할 때의 작동 전류는 약 0.44 A로 일정하게 유지시키고 증착시간, 아르곤 및 산소양 등을 변화시키면서 cermet 각 층의 두께를 조절하여 금속충진율을 변화시켜 제작하였다. Cermet 층을 이중층으로 증착하는 동안 진공조내 Ar + O₂ 가스의 총압력 P(Ar + O₂)는 0.40 Pa로 정하고 반응성 산소 가스의 분압 P(O₂)는 0.05 Pa로 하였다. Al과 Al₂O₃을 증착하기 위한 작동전류는 각각 0.20 A로 하였다. 최종적으로 맨윗층 Al₂O₃ 반사방지막은 진공조의 총압력 P(Ar + O₂)는 0.40 Pa 그리고 산소부분 압은 0.05 Pa의 진공조 분위기에서 dc 반응성 마그네트론 스파터링으로 LMVF의 Cr-CrO cermet 층 위에 증착하였다.

표 1은 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수박막 RCr02411b 시료를 제작하기 위한 스파터링 조건의 한 예를 나타내었다.

표 1. The reactive sputtering parameters of Cr-CrO cermet solar selective coating

Layer	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	P(Ar+O ₂) (Pa)	Current/Voltage (A/V)	Time (sec)	Presputtering (sec)
Al	6.0	-	0.40	0.20/660	180	-
Cr-CrO (HMVF)	4.6	1.4	0.40	0.44/360	80	120
Cr-CrO (LMVF)	2.2	3.8	0.40	0.44/360	85	-
Al ₂ O ₃	2.0	4.0	0.40	0.20/580	225	-

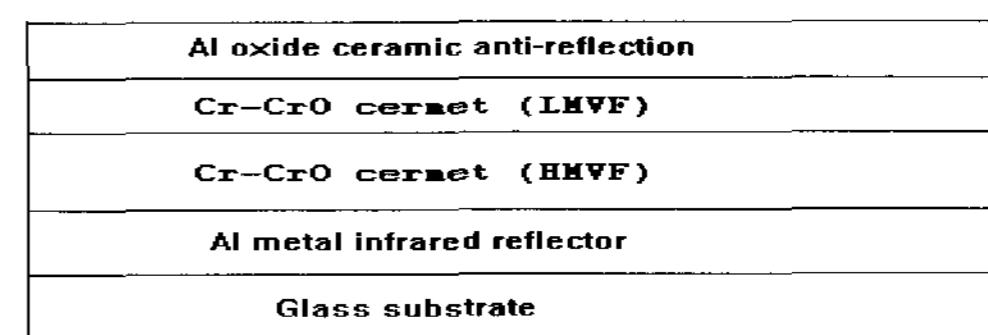


그림 2. Schematic diagram of a deposited Cr-CrO cermet solar selective films with the double cermets layer structure.

그림 2는 dc 반응성 마그네트론 스파터링으로 제작한 이중층의 구조를 갖는 Cr-CrO cermet 태

양선택흡수막[glass/Al/Cr-CrO(LMVF)/Cr-CrO(HMVF)/Al₂O₃] 구조의 개략도를 나타내었다.

표면에서 기판 쪽으로 맨 위층은 태양흡수를 증가시키기 위해 투명한 반사방지막인 ceramic Al₂O₃층 그리고 그 아래는 흡수층인 두 개의 균일한 Cr-CrO cermet층으로 구성되어 있으며 Al₂O₃ 반사방지막 근처의 첫 번째 cermet층은 낮은 금속 충진율을 가지고 Al 기판근처에 있는 두 번째 cermet층은 높은 금속 충진율을 갖는다. 그 아래층은 기판물질의 열복사율을 줄이기 위해 적외선 반사율이 높은 Al 금속 박막이 이루어져 있다. 마지막으로 맨 아래는 유리 기판이다. 이때 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수막의 높은 흡수율은 효과적으로 막내부에서의 위상 간섭에 의해 흡수가 일어나며 열복사율은 금속기판에 의해 지배되므로 간섭현상은 선택흡수성을 설명할 수 있는 중요한 이유 중의 하나인 것으로 사료된다. 따라서 이중층의 구조를 갖는 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수막에서 간섭의 최소와 최대가 일어나는 위치와 크기의 조절은 대단히 중요하다. 여러 스파터링 조건에서 Al 금속과 Cr-CrO cermet 및 Al₂O₃ ceramic의 막 두께는 Tencor P-10 표면 profiler를 이용하여 측정하였다. Cr-CrO cermet 층의 각 층의 두께는 약 70 nm가 넘지 않도록 조절하였다. 선택흡수막의 흡수율은 Varian Carry 5E 자외선-가시광선-적외선 분광기와 파장범위 0.3-3.0 μm에서 거울반사 반사율(specular reflectance)을 실온에서 측정하고, 선택흡수막의 성능을 상대 비교를 하기 위해 air mass 2 스펙트럼과 Duffie²⁴⁾의 방법을 이용하여 계산하였다. 열복사율은 실온에서 Shimadzu IR-470 적외선 분광기를 사용하여 파장범위 2.5-25 μm영역에서 적외선 반사율을 측정하고 100 °C 흑체복사에 대해 결정하였다. Cr-CrO 흡수층의 표면구조, 입자높이 및 표면 거칠기(roughness)는 AFM (Atomic Force Microscopy, Auto-Prove CP, Park Scientific

Instruments)를 사용하여 평가하였다. AFM 스캔면적은 5 x 5 μm² 이었으며 256 x 256 화소의 분해능을 갖고 있었다.

선택흡수막의 열적안정성을 조사하기 위해 열처리는 전기로를 사용하여 실온 상태에서 먼저 시료를 전기로에 집어넣어 일정한 400 °C 온도로 서서히 증가시켜 일정시간 동안 유지시킨 후 다시 실온으로 서서히 냉각시킨 후 시료를 꼬집어내어 반사율을 측정하였다. 반사율을 측정한 시료는 다시 이 시료를 전기로 속에 넣어 450 °C의 일정한 온도로 서서히 가열시켜서 일정시간 유지시킨 후 실온으로 다시 서서히 냉각시킨 후 시료를 꼬집어내어 반사율을 다시 측정하였다. 이러한 누적 가열하는 방식으로 시료를 열처리 하였다.

3. 실험결과 및 논의

일반적으로 금속 Cr과 유전체 CrO (Cr₂O₃)로 이루어진 복합물질 cermet막을 제작하기 위한 방법은 Cr과녁을 반응성 스파터링 방법으로 제작을 하는 것이며 산화가 기판물질, 과녁물질, 가스 등에서 일어나기 때문에 화학당량적인 조성을 갖는 산화막을 제작하기 위해서는 특히 진공조 속에 주입되는 Ar과 O₂ 양의 조절은 대단히 중요하다.

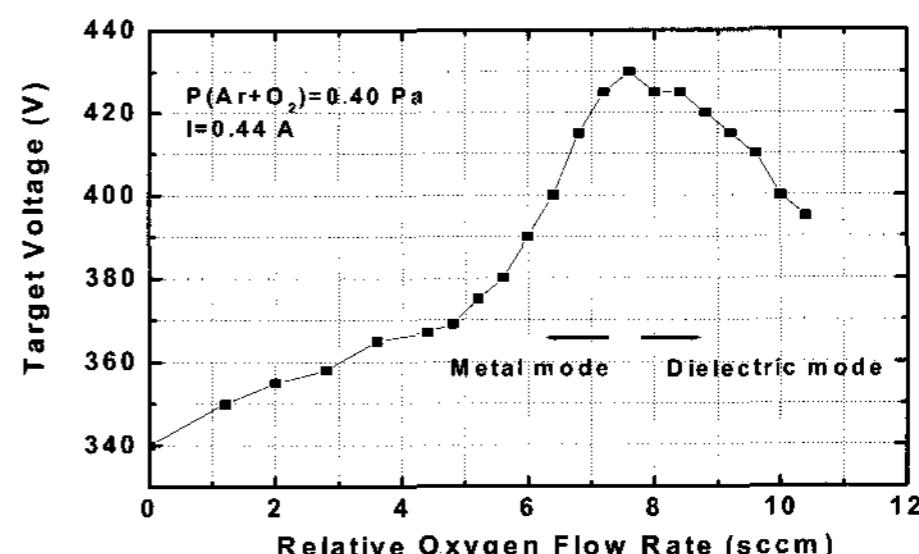


그림. 3. Characteristics curves of cathodic voltage versus reactive oxygen flow rate.

그림 3은 Cr 금속 과녁 전류(I) 약 0.44 A와 총압력 [P(Ar + O₂)]가 약 0.40 Pa에서 상대적

인 O_2 주입 양에 따른 Cr 금속 과녁의 전압 변화를 나타내었다.

진공조는 로터리펌프와 확산펌프를 사용하여 초기 진공은 약 1.5×10^{-3} Pa로 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 진공조내 Ar과 반응성 O_2 가 혼합된 가스 혼합 상태에서 스파터링이 시작되는 동안 O_2 주입 양이 점차 증가하여 임계 값인 약 7.5 sccm (standard cubic cm/min)에 도달하면 Cr과녁이 완전히 산화되어 전압은 급격히 감소 (증착률 감소)하고 증착된 막은 Cr 금속에서 유전체 CrO로 전이가 일어나는 것을 볼 수 있다. 즉 금속모드에서 유전체모드 (산화물)로 전이가 일어난 것을 확인 할 수 있다. 두 모드 사이의 전이는 보통 급격하고 이력곡선 형태로 나타나며 유전체 모드에서 O_2 주입 양을 다시 임계값 이하로 감소시키면 과녁 표면의 산화물은 스파터링되면서 금속모드로 다시 전이가 일어난다. 이것은 전류가 일정하게 유지될 경우 과녁표면에 형성된 산화물에서 방출된 많은 이차전자들은 플라즈마 (plasma) 임피던스를 낮게 하여 전압의 감소가 발생하여 특성 이력곡선이 형성되는 것으로 사료된다. 따라서 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수박막을 제작하기 위해서는 Cr 금속과 유전체 CrO가 복합된 박막을 증착하는 것은 대단히 중요하다. 본 실험에서는 반응성 O_2 주입 양을 7.5 sccm 이하로 낮게 하여 태양광 흡수율이 증가 될 수 있도록 금속 Cr과 유전체 CrO로 이루어진 cermet 막을 증착하였다. 정확한 O_2 주입양은 실험적으로 결정하였다. 진공조내에 O_2 주입양이 임계값 이하로 주입시켜 제작된 막은 대부분 금속 Cr(약간의 Cr산화물 포함)으로 이루어지고 또한 진공조내 플라즈마 색깔은 청색이지만 임계값 이상인 높은 O_2 주입 양에서는 박막은 완전히 산화되어 진공조내 플라즈마 색깔은 붉은 색으로 변한 것을 관찰 할 수 있었다.

표 2는 최적 선택흡수성을 얻기 위해 스파터링 조건을 변화시켜 제작한 전형적인 여러 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수박막의 흡수율과 복사율을

나타내었다. 이 반사율로부터 $\alpha = 0.93 - 0.95$, $\epsilon = 0.09 - 0.10$ (100°C) 이 얻어졌다.

표 2. Typical result of optical measurements for the Cr-CrO cermet solar selective coatings.

Film	α	ϵ	$\frac{\alpha}{\epsilon}$
RCr02328f	0.93	0.09	10.3
RCr02405e	0.93	0.09	10.3
RCr02411b	0.95	0.10	9.5
RCr02411c	0.93	0.10	9.3
RCr02411d	0.95	0.09	10.6
RCr02412a	0.94	0.10	9.4
RCr02412c	0.95	0.09	10.6
RCr02412d	0.95	0.09	10.6

그림 4는 최적화된 전형적인 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수박막 RCr02411b의 한 예를 파장 0.3 – 25 μm 영역에서 반사율의 변화를 나타내었다. 이 반사율로부터 $\alpha = 0.95$, $\epsilon = 0.10$ (100°C) 이 계산되었다. 이 시료는 그림 2의 구조를 갖는 다층박막으로 제작된 것이다. 이 그림에서 파장 0.5 μm 과 1.5 μm 근처에서 반사율이 아주 낮은 두 위치를 볼 수 있는데 이것은 이중층 Cr-CrO cermet에서의 광간섭현상 때문이다. 이 간섭현상은 정현함수 파의 형태로 특성화되며 이 정현함수의 커브 위치는 막 두께와 관련된다. 특히 가시광선 영역에서 반사율이 크게 감소한 것은 Cr-CrO cermet (LMVF) 위에 반사방지막 Al oxide (Al_2O_3) 가 증착되었기 때문이다.

그림 5는 진공챔버내 O_2 의 양 2.0 sccm, Ar 양 4.0 sccm을 주입하여 제작한 Cr-CrO 흡수층의 구조와 표면 거칠기 (roughness)를 평가하기 위해 그 예로 Si (100) 기판 위에 제작한 전형적인 Cr-CrO 흡수층의 3차원 AFM상을 나타내었다. 연구된 스캔면적이 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 인 경우 root mean square roughness (rms), peak-to-valley roughness (P-V) 그리고 center-line average

roughness (R_a)는 각각 0.420, 6.78, 0.308 nm 이었으며 Cr-CrO 흡수 층의 입자 높이는 약 5 nm 이다. 막 두께는 약 70 nm 이었다. 이 AFM상에서 볼 수 있듯이 Cr-CrO cermet 표면은 특징이 없고 평편하고 대단히 균일하고 입자낱 알의 크기는 아주 미세하여 비정질임을 추정 할 수 있다.

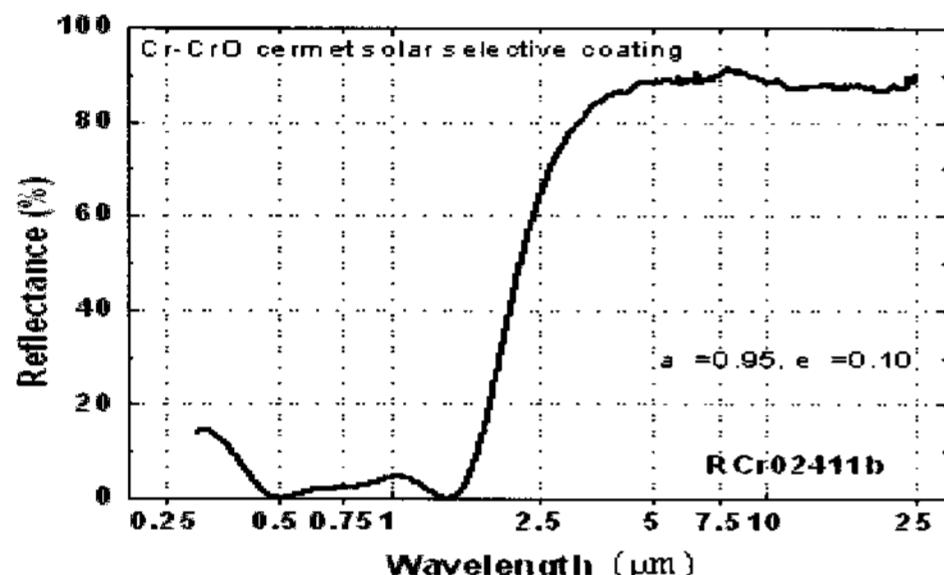


그림 4. The spectral reflectance of the deposited Cr-CrO cermet solar selective coating.

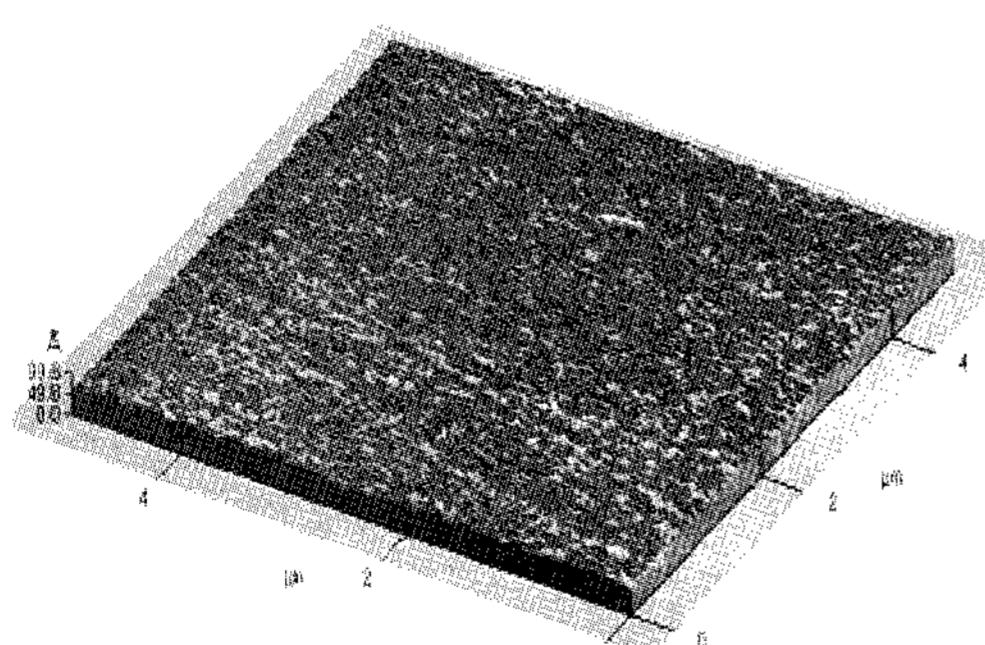


그림 5. Typical AFM image of the three-dimensional configuration of Cr-CrO cermet film deposited on Si wafer.

고온에서 태양집열기에 태양 선택흡수박막을 사용하기 위한 시료의 열적안정성의 평가는 또 다른 중요한 특성인자다. 막의 열적안정성을조사하기 위해 전기로를 사용하여 공기 중 분위기 400°C 및 450°C 의 온도에서 Cr-CrO cermet 태양선택흡수박막 Cr02405e의 시료 (표 2에서 선택한 시료)를 장시간 동안 누적 가열하는 방식으로 열처리 하

였다

그림 6은 제작된 Cr-CrO cermet 태양선택흡수박막 Cr02405e 시료를 400°C 온도에서 7시간 가열한 후 시료 Cr02405eHg를 다시 450°C 에서 33시간 가열시킨 시료 Cr02405eHk의 반사율 변화를 나타낸 것이다.

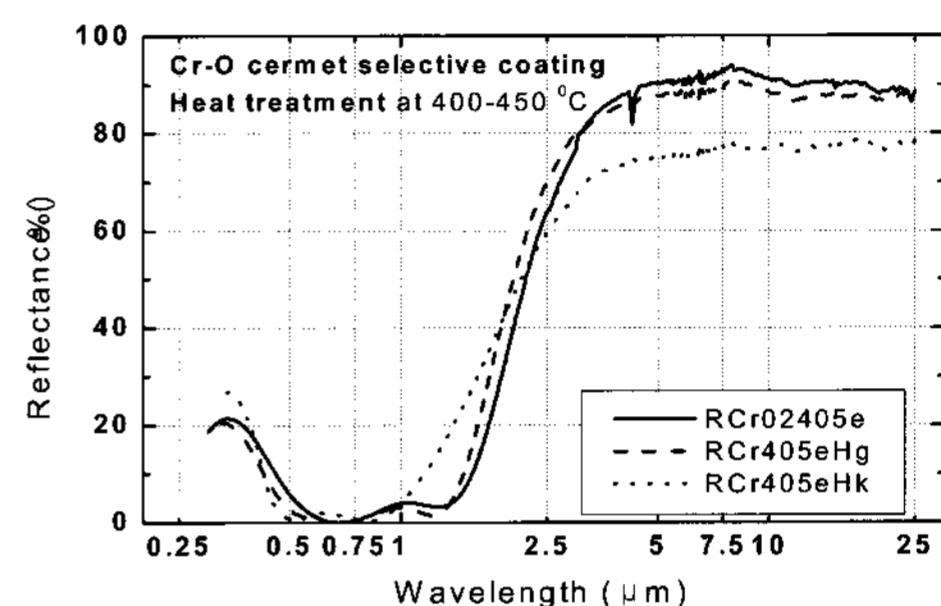


그림 6. Spectral reflectance of the Cr-CrO cermet solar selective coatings before and after heating in air at $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$.

400°C 온도에서는 안정하나 450°C 온도에서는 적외선 반사율이 상당히 증가 된 것을 볼 수 있었다. 이 결과 역시 고온에서의 Al기판 물질의 확산 때문인 것으로 보인다. 이 실험 결과로부터 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수박막은 열처리온도 400°C 에서는 열적안정성이 안정하고 450°C 에서는 열적안정성이 불안정한 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 미루어보아 이 시료의 퇴화는 기판 물질 Al이 Cr-CrO cermet 층 쪽으로 확산이 일어나고 또한 흡수층의 Cr이 산화되어 막의 광퇴화가 일어난 것으로 사료된다. 이 결과는 전기도금법에 의해 흑색 Cr 태양 선택흡수박막을 Ni, Cu, Fe 등 의 기판물질 위에 제작하여 고온에서 열처리 할 경우, 기판 물질이 Cr 층 쪽으로 확산이 일어나 Cr 태양 선택흡수박막의 광퇴화가 일어난다고 지적한 사실과 유사하다¹⁾.

표 3은 그림 6의 반사율 측정결과로부터 계산한 열처리 전과 후의 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수박막의 흡수율과 복사율의 결과를 요약해서 나타내

었다. 표에서 알 수 있듯이 공기중 400°C 온도에서 짧은 시간동안 가열한 경우는 안정하였으나 450°C 온도에서 장시간 누적 가열 한 시료 RCr405eHk는 흡수율이 감소하고 열복사율은 크게 증가되어 열처리에 의해 태양 선택흡수막의 광퇴화($\Delta\alpha = -0.01$)가 일어난 것을 알 수 있었다.

표 3. Integrated absorptance and emittance for the Cr-CrO cermet solar selective coatings before and after heating in air.

Sample	Heat treatment	α	ε	$\Delta\alpha$
RCr02405e	none, as-prepared	0.93	0.09	0
RCr405eHg	$400^{\circ}\text{C} \times 7\text{ h}$	0.93	0.11	0
RCr405eHk	($400^{\circ}\text{C} \times 7\text{ h}$ + $450^{\circ}\text{C} \times 33\text{ h}$)	0.92	0.23	-0.01

4. 결 론

평판형 dc 마그네트론 스팍터링법을 이용하여 성능이 우수한 이중층의 구조를 갖는 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수막을 제작하였다. 태양 선택 흡수막의 구조는 4개의 다층박막으로 제작되었으며 표면에서 기판 쪽으로 맨 위층은 태양흡수를 증가시키기 위해 투명한 반사방지막인 ceramic Al_2O_3 , 그 아래층은 흡수 층인 두 개의 Cr-CrO cermet 층, 그 아래층은 기판물질의 열복사율을 줄이기 위해 적외선 반사율이 높은 Al 금속 박막으로 이루어져 있었다. 스팍터링 변수를 변화시켜 제작된 최적화된 전형적인 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수막의 광학적 특성은 $\alpha = 0.95$ 그리고 $\varepsilon = 0.10$ (100°C)을 얻었다. 전형적인 Cr-CrO cermet 흡수층의 AFM 상은 균일한 미세한 입자들로 분포되어 있었다. Cr-CrO cermet 태양 선택흡수막의 열적안정성은 누적가열 시험결과, 400°C 의 온도영역에서는 안정하고 450°C 에서는 열적안정성이 불안정하여 흡수막의 광퇴화가 일어난 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- K. D. Lee, W. C. Jung and J. K. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62, 63 (2000).
- H. Tabor, in *Transactions of the Conference on the Use of Solar Energy, The Scientific Basis, Tucson, October 31 - November 1, 1955* (University of Arizona Press, Tucson, AZ, 1958), 2, Part 1A, p. 24 ; Bull.
- J. T. Gier and of R. V. Dunkle, 1955 in *Transactions of the Conference on the Use of Solar Energy, The Scientific Basis, Tucson, October 31 - November 1, 1955* (University of Arizona Press, Tucson, AZ, 1958), 2, Part 1A, p. 41.
- J. C. Fan and P. M. Zavracky, Appl. Phys. Letter. 29, 478 (1977).
- H. G. Graighead and R. A. Buhrman, J. Vac. Sci. Technol. 15, 269 (1978).
- D. R. McKenzie, Appl. Phys. Lett. 34, 25(1979).
- H. G. Graighead, R. Bartynski, R. A. Buhrman, L. Wojcik and A. J. Sievers, Sol. Energy Mater. 1, 105 (1979).
- D. M. Trotter and A. J. Sievers, Appl. Opt. 19, 711 (1980).
- G. A. Nyberg and R. A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. 40, 129 (1982).
- G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 41, 773 (1982).
- G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, J. Mater. Sci. 18, 3475 (1983).
- G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, Appl. Phys. 55, 3382 (1984).
- J. A. Thornton and J. L. Lamb, Sol.

- Energy Mater. 9, 415 (1984).
14. J. Blain, C. Le. Bel, R. G. Saint-Jacques and F. Rheault, J. Appl. Phys. 58, 490(1985).
 15. W. Pekruhn, L. K. Thomas, I. Broser, A. Schroder and U. Wenning, Sol Energy Mater. 13, 199 (1986).
 16. J. Lafai, S. Berthier, C. Sella and T. K Vien, Vacuum 36, 125 (1986).
 17. L. K. Thomas and C. Tang, Sol Energy Mater. 18, 117 (1989).
 18. T. S. Sathiaraj, R. Thangaraj and O. P. Agnihotri, Sol Energy Mater. 18, 343 (1989).
 19. F. Garnich and E. Sailer, Sol Energy Mater. 20, 81 (1990).
 20. C. M. Lampert, *Theory and Modeling of Solar Materials, in Solar Collectors, Energy Storage, and Materials*, ed. by F. D. Winter (The MIT Press, Massachusetts, 1991), p. 904.
 21. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *Selective Solar Absorbing Surface Coatings: Optical Properties and Degradation, in Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*, edited by C. G. Granqvist (Pergamon Press, Oxford, 1991), p. 70.
 22. Q.-C. Zhang, Sol Energy Mater. and Sol Cells 62, 63 (2000).
 23. Q.-C. Zhang, M. S. Hadavi, K. D. Lee and T. G. Shen, j. Phys. D. Appl. Phys. 36, 723 (2003).
 24. J. A. Duffie and W. A. Beckman, *Solar Engineering of Thermal Processes*, 2nd ed.(Wiley-Interscience, New York, 1991).