태양열 집열기에 사용될 선택흡수막의 성능 평가

이길동*

*경기대학교 전자물리학과(gdlee@kyonggi.ac.kr)

Performance Evaluation of Selective Coatings for Solar Thermal Collectors

Lee, Kil-Dong*

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

Abstract

Metal-metal oxide (M-M oxide) cermet solar selective coatings with a double cermet layer film structure were deposited on the Al-deposited glass substrate by using a directed current (DC) magnetron sputtering technology. M oxide (CrO and ZrO) was used as the ceramic component in the cermets, and Cr and Zr used as the metallic components. In addition, black Cr (Cr-Cr₂O₃ cermet) solar selective coatings were deposited on the Ni-plated Cu substrate by using a electroplating method for comparison. The thermal stability tests were carried out for performance evaluation of solar coatings. Reflectance measurements were used to evaluate both solar absorptance (α) and thermal emittance (ϵ) of the solar coatings before and after thermal testing by using a spectrometer. Optical properties of optimized cermet solar coatings were $\alpha \simeq 0.94-0.96$ and $\epsilon \simeq 0.1$ (100 °C). The results of thermal stability test of M-M oxide solar coatings showed that the Cr-CrO cermet solar selective coatings were more stable than the Zr-ZrO cermet selective coatings at temperature of both 400 °C in air and 450 °C in vacuum. The black Cr solar selective coatings were degraded in air at temperature of 400 °C. The main optical degradation modes of these coatings were diffusion of metal atoms, and oxidation.

Keywords : 서밋 태양 선택흡수막(Cermet solar selective coatings), 마그네트론 스퍼터링 기술(Magnetron sputtering technology), 열적안정성 시험(Thermal stability tests), 성능평가(Performance evaluation), 광퇴화(Optical degradation).

1. 서론

태양 선택흡수막 (solar selective coating)은 태양열 냉난방과 온수 급탕시스템에서 가장 중

요한 소재중의 하나이다. 선택흡수막의 광학적 특성과 재질은 온수 급탕시스템의 열손실과 열흡수에 큰 영향을 미친다. 따라서 태양 스펙트럼 파장 영역인 0.3-2.5 μm 영역에서 태

submit date : 2012. 4. 14, judgment date : 2012. 5. 7, publication decide date : 2012. 7. 16
communication author : Lee, Kil-Dong(gdlee@kyonggi.ac.kr)

양흡수율 (α)이 최대가 되고 동시에 집열기의 작동온도에 해당하는 적외선 영역 2.5-50 μm 에서는 열복사율 (ϵ)이 최소가 되는 선택흡수막을 개발하는 것은 에너지를 절감하기 위해서 가장 시급한 과제이다. 최근에 연구된 선택흡수막 중에 금속과 유전체의 복합물질 즉 cermet 박막은 태양 복사에너지 영역에서 강한 흡수 피크를 나타내고 적외선 영역에서 투명할 뿐만 아니라 태양열 광열변환 장치에서의 고온안정성이 우수하여 선택흡수막으로 광범위하게 사용되고 있다.¹⁻⁸⁾ 평판형 집열기에 사용되는 black Cr (Cr-Cr₂O₃ cermet) 선택흡수막도 전기도금법으로 제작하여 광범위하게 가장 많이 사용하고 있으나 오염 문제 때문에 스퍼터링(sputtering) 방법을 사용하여 제작할 수 있다. 집중적인 cermet 태양 선택흡수막에 대한 연구 결과 DC (direct current) 마그네트론 스퍼터링법으로 Al-N, W-AlN, Mo-AlN, SS (stainless steel)-AlN cermet 선택흡수막 등을 이중층 구조를 갖는 cermet층 (double cermet layer film structure)으로 제작하여 성능을 획기적으로 개선하는 방법이 연구개발되었다.⁶⁾ 이중층 cermet 구조를 갖는 선택흡수막은 높은 광열 변환효율을 갖는 것으로 확인되었으며 이때 이중층 cermet는 본질적인 태양복사선의 흡수 특성과 내부적으로 간섭효과에 의해 효과적으로 흡수를 증가시키는 역할을 한다.⁶⁻⁸⁾ 특히 SS-AlN cermet 선택흡수막은 상업적으로 대량 생산되어 흡수율 $\alpha=0.95$, 복사율 $\epsilon=0.05$ 이 얻어졌으며⁶⁾ 열적안정성도 상당히 증가되었다. Sweet 등⁹⁾은 black Cr 선택흡수막의 열적안정성을 조사하여 박막내 Cr의 충진율 (volume fraction)이 10 % 감소할 때 흡수율이 감소함을 설명하기도 하였다.

따라서 본 연구에서는 Al이 증착된 유리 기판 위에 광열 변환효율과 열적안정성이 우수한 이중층의 구조를 갖는 M(metal) - M oxide (Cr-CrO, Zr-ZrO) cermet 선택흡수막을 DC 마그네트론 스퍼터링으로 제작하여 가열퇴화 시킨 결과와 그리

고 전기도금법으로 제작된 black Cr 선택흡수막을 가열 퇴화시켜서 그 성능을 비교 평가 하였다.

2. 실험

2.1 시료제작

M-M oxide cermet 선택흡수막은 평판형 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 제작하였다.²⁻⁴⁾ 스퍼터링 장치는 여러 논문에서 잘 설명되어 있다.²⁻⁴⁾ 두 개의 스퍼터링 과녁은 진공조의 밑부분의 수평판 위에 설치되어 있다. M 금속 과녁물질은 냉각수가 흐르는 구리판 전극에 고정시켰다. 이때 Al (순도 99.8 %)과 M 금속 과녁물질은 같은 수평높이에 설치되어 있다. M 금속 과녁으로는 Zr과 Cr 과녁이 사용되었다. Zr 과녁 (순도 99.8 %)과 Cr 과녁 (순도 99.8 %)의 직경은 둘다 약 50 mm이고 두께는 각각 5 mm와 2 mm이다. Al 과녁의 직경은 약 50 mm이고 두께는 4 mm이다. 기판 홀다는 과녁 위에 90 mm위에 설치하여 수직축 위에서 회전하도록 하였다. 진공조의 초기압력은 -1×10^{-3} Pa로 하였다. 기판은 기판 홀다 위에 고정시키고 난 후 산소 (Ar 88 % + O₂ 12 %)와 아르곤 분위기에서 기판 홀다를 번갈아 회전시키면서 M 금속과 Al을 스퍼터링하여 이중층 cermet의 구조를 갖인 4개의 다층 박막 Glass/Al/M-M oxide/M-M oxide/Al₂O₃ cermet으로 구성된 선택흡수막을 제작하였다. 흡수층인 두 개의 M-M oxide cermet 층은 진공조내 산소 주입량을 조절하여 첫 번째 cermet 층은 낮은 금속충진율 [Low Metal Volume Fraction (LMVF)]을 갖고 Al 기판 근처에 있는 두 번째 cermet층은 높은 금속충진율 [High Metal Volume Fraction (HMFV)]을 갖도록 서로 다른 금속 충진율을 갖게 하였다. 제작한 cermet Cr-CrO, Zr-ZrO 그리고 black Cr 선택흡수막과 성능을 비교하기 위해 black Cr 선택흡수막은 chromonyx type 도금액을 사용하여 전기도금법으로 제작한 materials technology

inc.(USA)에서 구입한 시료를 사용하였다. 시료는 잘 연마된 Cu 기판위에 Ni 층을 도금시킨 후 그 기판 위에 다시 black Cr 선택 흡수막 (두께 약 200 nm)이 전착되었다.

2.2 측정

선택흡수막의 반사율은 실온에서 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계(UV / VIS / NIR, Varian Carry)를 사용하여 반사율을 측정하고 또한 적외선 분광기(Shimadzu IR-470)와 적외선 분광분석기(FTIR, Bruker IFS-66/S)를 사용하여 파장 범위 2.5-25 μm 영역에서 적외선 반사율을 측정하였다. 선택흡수막의 열적안정성을 조사하기 위해 열처리는 전기로를 사용하여 실온 상태에서 시료를 전기로에 집어 넣어 일정한 온도(400 $^{\circ}\text{C}$)로 서서히 증가시켜 일정시간 동안 유지시킨 후 다시 실온으로 냉각시킨 후 시료를 꺼내어 반사율을 측정하였다. 한편 진공중 분위기에서의 열처리는 $\sim 10^{-6}$ Torr 진공에서 450 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 4시간 동안 열처리 하였다. 박막의 구조는 X-선 실험으로 결정하였다.

3. 실험결과 및 논의

3.1 Zr- ZrO cermet 선택흡수막

최적시료를 결정하기 위해 DC 스퍼터 조건을 달리하여 제작한 많은 M-M oxide cermet 선택흡수막의 흡수율의 계산은 파장 0.3-3.0 μm 영역에서 박막 표면에 거의 수직 입사하는 광 반사율을 측정한 값과 AM(air mass)2 스펙트럼을 이용하여 계산하였으며 열복사율은 파장 2.5-25 μm 영역에서는 100 $^{\circ}\text{C}$ 흑체복사에 대해 계산하였다.¹⁰⁾

Fig. 1은 DC 스퍼터링으로 제작한 Zr-ZrO cermet 선택흡수막의 흡수율에 대한 열복사율 변화를 나타내었다. 박막의 구조는 모두 동일하지만 Zr-ZrO cermet내의 금속 층진율과 박막 두께만 다르게 제작하였다. Al 반사체, HMFV

cermet, LMVF cermet, Al_2O_3 의 두께는 각각 대략 100 nm, 70 nm, 60 nm, 80 nm 였다. 그림에서 맨 아래 오른쪽으로 갈수록 α 이 높고, 맨 위 오른쪽 위에서 아래쪽으로 갈수록 ϵ 이 낮다. 최적화된 Zr-ZrO cermet 선택흡수막의 성능은 약 $\alpha=0.96$, $\epsilon=0.05$ 을 얻을 수 있었다. 박막의 구조는 X선 실험결과 비정질임을 확인 할 수 있었다.

Fig. 1. The variation of absorbance and emittance for samples prepared with different sputtering conditions.

Fig. 2는 최적화된 Zr-ZrO cermet 선택흡수막 RZr503d 시료의 반사율을 파장 0.3-25 영역에서 측정한 예를 Cr-CrO cermet 선택흡수막 RCr411d 시료와 비교해서 나타내었다. 이 반사율로부터 계산한 RZr503d 시료의 흡수율과 복사율은 각각 약 $\alpha=0.96$, $\epsilon=0.05$ 였다. 그림에서 파장 0.6 μm 과 1.6 μm 근처에서 반사율이 아주 낮은 두 위치를 볼 수 있는데 이것은 이중층 Zr-ZrO cermet에서의 광 간섭현상 때문이다. 이 간섭현상은 정현함수의 형태로 반사율이 증가된 후 감소하는 것으로 특성화되며 이 정현함수의 커브 위치는 막 두께와 관련된다. 선택흡수막은 높은 광열변환 효율을 갖는 것 외에도 고온에서는 열퇴화 현상 때문에 선택흡수성이 감소 하기 때문에 고온 내구성이 우수해야 된다. 고온 안정성은 집광형 집열기, 진공관식 집열기 등에 응용성이 있기 때문에 선택흡수막의 성능을 평가 할 수 있는 대단히 중요한 특성인자다. 특히 높은 온도에서의 선택흡수막의 열처리는 온도의 함수로써 박막의 성능과 내구성에 대한 특성을 쉽게 얻을 수 있다.

Fig. 2. The optimized reflectance spectra of the Zr-ZrO and Cr-CrO cermet coatings.

Fig. 3은 공기중 분위기 400 °C 온도에서 Zr-ZrO와 Cr-CrO cermet 선택흡수막의 열적 안정성을 비교하기 위해 열처리 시간의 함수로 흡수율의 변화를 나타낸 것이다.^{3,4)} 그림에서 알 수 있듯이 Zr-ZrO cermet와 Cr-CrO cermet 선택흡수막은 열처리 전에는 각각 $\alpha=0.94$, $\epsilon=0.10$ 그리고 $\alpha=0.96$, $\epsilon=0.10$ 이 각각 얻어졌다. 이 결과는 열처리 시간이 경과함에 따라 Zr-ZrO cermet 선택흡수막이 Cr-CrO cermet 선택흡수막 보다 빠르게 흡수율의 광퇴화가 일어나고 있음을 의미한다. 복사율은 주로 Al기판에 좌우되므로 열처리 전과 후 복사율 변화는 큰 변화가 없이 두 시료의 경우 0.10-0.14 이내로 계산되었다.

Fig. 4는 Zr-ZrO cermet 선택흡수막의 열적 안정성을 조사하기 위해 진공 $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ Torr 에서 Zr-ZrO와 Cr-CrO cermet 선택흡수막 Cr02409d와 Zr02423b의 시료를 450 °C 온도에서 4시간 동안 열처리 전과 후의 반사율 변화를 파장 0.3-25 μm 영역에서 비교하여 나타낸 것이다.

Fig. 3. The variation of Absorptance as a function of annealing time.

그림에서 알 수 있듯이 제작된 Cr02409d 시료와 진공중에서 열처리된 시료 Cr409Ha의 경우는 파장 0.3-25 μm 영역에서는 반사율의 변화가 없음을 알 수 있다. 이 반사율로부터 계산된 $\alpha=0.94$, $\epsilon=0.12$ 였으며 4시간 열처리후 Cr409Ha 시료는 $\alpha=0.94$, $\epsilon=0.11$ 였다. 막표면은 안정하였다. 제작된 Zr02423b시료를 열처리 한 후 시료 Zr423Ha 선택흡수막 에서의 반사율은 제작된 시료에 비해 파장 0.3-25 μm 영역에서 반사율의 변화가 크게 일어난 것을 볼 수 있다.

Fig. 4. Reflectance spectra of the Zr-ZrO and Cr-CrO cermet coatings before and after heating in vacuum.

실제로 Zr423Ha 시료의 표면을 관찰한 결과 박막이 심하게 손상되어 박막의 껍질이 여러 군데 부분적으로 벗겨지고 또한 변색된 것을 확인하였다. 이것은 온도조절기의 고장으로 갑자기 온도가 순간적으로 700 °C로 상승하여 박막의 표면이 손상된 것으로 보여진다. 그러나 Cr409Ha의 시료는 안정하였다. 특히 Zr423Ha 시료의 반사율로부터 미루어보아 선택흡수막 내 이중층 cermet가 파괴되어 가시광선 영역에서의 간섭현상이 사라진것을 추정할 수 있다. 이 결과의 주요 원인은 고온에서의 진공중 열처리에 의해 Zr423Ha 다층박막 시료에서의 계면확산과 진공중에 남아있는 여분의 산소에 의한 표면산화에 의해 선택흡수성이 크게 저하된 것으로 믿어진다. 적외선 반사율이 크게 감소된 것은 고온에서 표면 산화가 증가되면서 산화물의 격자진동이 일어나 적외선 흡수가 증가되어 반사율이 감소한 것으로 믿어진다. 따라서 복사율이 증가되었다. 이 반사율로

부터 계산된 α 와 ϵ 는 열처리 전 Zr02423b 시료의 경우는 $\alpha=0.95$, $\epsilon=0.11$ 였으나 4시간 열처리 후 Zr423Ha 시료는 $\alpha=0.97$, $\epsilon=0.34$ 가 계산되었다. 흡수율이 증가 된 것은 박막 표면의 변색 때문인 것으로 사료된다. 이 실험결과로 미루어보아 태양 에너지박막을 진공중 450 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 4시간 동안 열처리한 결과 Cr-CrO cermet 선택흡수막이 Zr-ZrO cermet 선택흡수막 보다 안정함을 알 수 있었다.

3.2 Cr-CrO cermet 태양 선택흡수막

이중층 cermet의 구조를 갖는 Cr-CrO cermet 선택흡수막 Glass/Al/Cr-CrO/ Cr-CrO/ Al_2O_3 를 DC 스퍼터링으로 제작하였다.

Fig. 5는 제작한 이중층 cermet의 구조를 갖는 Cr-CrO cermet 선택흡수막(Glass/Al/Cr-CrO/ Cr-CrO/ Al_2O_3)의 흡수율에 대한 열복사율 변화를 나타내었다. 막의 구조는 모두 동일하지만 Cr-CrO cermet 내의 금속 층진율과 막 두께만 다르게 하여 많은 시료를 제작하였다.

Fig. 5. The variation of absorptance and emittance for coatings prepared with different sputtering conditions.

이 반사율로 부터 계산한 Cr-CrO cermet 선택흡수막의 최적화된 흡수율과 복사율은 각각 약 $\alpha=0.951$, $\epsilon=0.035$ 였다 (RCr411d 시료). 최적화된 Cr-CrO cermet 선택흡수막 RCr411d 시료의 반사율은 시료 RZr503d ($\alpha=0.957$, $\epsilon=0.050$)와 비교해서 앞의 Fig. 2에 잘 나타나 있다.

초기에는 선택흡수성 α/ϵ 은 RCr411d 시료 ($\alpha/\epsilon = 27.2$)가 RZr503d시료 ($\alpha/\epsilon = 19.1$)보

다 크다.

3.3 Black Cr 선택흡수막

Fig. 6은 열처리전 black Cr 선택흡수막 시료 (As-prepared, 시료 B) 와 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 44 시간 열처리한 black Cr 선택흡수막 시료 G를 0.2 - 25 μm 영역까지의 반사율을 비교해서 나타낸 것이다. 시료 G의 시료는 열처리전 시료 (As-prepared)에 비해 자외선-가시광선-근적외선 영역에서는 크게 증가하였으나 적외선 영역에서는 두 시료의 반사율은 큰 변화가 없다. 이 반사율로부터 계산된 시료 G의 $\alpha=0.79$, $\epsilon=0.07$ 이고 가열전 시료 B는 $\alpha=0.96$, $\epsilon=0.08$ 이었다. 열처리 전 시료는 파장 2.5 μm 에서 전이가 가파르게 일어나 흡수율이 증가 되었다. 시료 G의 경우는 고온에서 광퇴화가 일어나 가시광선 영역에서 반사율이 증가 되었다.

Fig. 6. Reflectance of the black Cr before and after heating in air.

Fig. 7은 black Cr 선택흡수막을 공기중 분위기에서 300 - 450 $^{\circ}\text{C}$ 까지 장시간 동안 가열 퇴화시킨 후 자외선-가시광선-근적외선 영역의 반사율 변화를 나타내었다.

Fig. 7. Reflectance spectra of the black Cr before and after heating in air.

그림에서 보면 시료 D ($300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 33\text{h}$)는 가열 전 시료 B보다 $1.2 - 2.2\text{ }\mu\text{m}$ 영역에서 반사율이 높게 측정되어 α 가 0.96에서 0.94로 약간 감소하였다. 그러나 시료 G의 반사율은 $0.2 - 2.2\text{ }\mu\text{m}$ 영역에서 크게 증가하여 $\alpha=0.79$ 로 크게 감소하였다. 그러나 ϵ 은 주로 기판물질 Cu/Ni에 좌우되므로 큰 변화가 없었다. 선택 흡수막에서의 ϵ 는 열처리에 의해 약간 감소하는 경우도 있었으나 이것은 박막에서 수분의 손실 때문인 것으로 보여진다. 시료 D의 경우 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 α 가 큰 변화가 없으므로 열적 안정성이 있는 것으로 평가된다. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 시료 외관은 뒤틀리기 시작하여 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 진한 연두색으로 변색하였다. 이 결과는 주로 표면에 Cr이 산화되어 Cr 산화물이 형성된 것으로 보여지며 이것은 시료의 열처리에 의해 표면조성이 변한 것을 입증해준다. 그러나 시료의 두께(200 nm)가 얇아 X-ray 회절 실험에서는 산화물 구조는 확인되지 않았다. 따라서 위 그림에서 나타난 결과를 미루어 보면 온도상승에 따른 반사율 증가는 표면 조성인 금속 Cr 입자의 부분적 산화와 기판물질 Cu가 표면층에 확산되어 선택흡수성이 퇴화가 일어난 것으로 추정된다. 이 결과는 여러 연구자의 결과와 일치하였다.¹¹⁻¹²⁾

Fig. 8은 적외선 반사율 ($2.5-25\text{ }\mu\text{m}$)을 나타낸 것이다. 이 그림의 특징은 약 $15\text{ }\mu\text{m}$ 영역에서 시료 B보다 시료 G가 크게 감소한 것을 나타내고 있으나 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 흑체복사에 대해 계산한 결과 복사율 ϵ 는 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 8. Infrared reflectance spectra of the black Cr

Table 1은 Fig. 6과 7의 반사율로부터 계산한 열처리 전과 후의 black Cr 시료 B, D, E, F 그리고 G의 시료의 흡수율과 복사율의 계산 결과를 요약해서 나타내었다.

Table 1. Absorptance and emittance of the black Cr solar selective coating before and after heating in air.

Sample No.	Thermal annealed	α	ϵ	$\Delta\alpha$
B	As-prepared	0.96	0.08	0
D	$300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 33\text{h}$	0.94	0.12	0.02
E	$400\text{ }^{\circ}\text{C} \times 7\text{h}$	0.83	0.06	0.13
F	$450\text{ }^{\circ}\text{C} \times 7\text{h}$	0.79	0.08	0.17
G	$450\text{ }^{\circ}\text{C} \times 44\text{h}$	0.79	0.07	0.17

Table 1에서 알 수 있듯이 시료 D는 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 온도에서 표면성분 Cr이 산화되어 광퇴화 ($\Delta\alpha$)가 일어남을 볼 수 있다. 시료 F의 경우는 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도에서는 표면 산화와 기판 물질의 확산이 일어나 $\Delta\alpha=0.17$ 이 되었음을 알 수 있다. 이것은 전계 방출 주사 전자현미경 (field emission SEM(FESEM/EDX), Jeol JSM-7500F)을 이용하여 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)로 상대 평가한 원소의 정성 분석한 결과는 Table 2에서 확인할 수 있었다. Table 2에서 알 수 있듯이 시료 F와 G 시료에서는 기판물질 Cu가 표면쪽으로 확산이 일어나고 산소량이 크게 증가하여 Cr 산화물이 증가됨을 추정할 수 있었다. 그러나 Ni 물질은 큰 변화를 나타내지 않았다.

Fig. 9는 전계 방출 주사 전자현미경으로 온도상승에 따른 black Cr 선택흡수막 시료 B, F 및 G의 중심 부분을 40,000배로 확대하여 사진으로 나타낸 것이다. 이때 상 분해능을 증가시키기 위해 1-3 nm의 Pt를 박막표면 위에 증착시켜 관찰하였다. 표면구조는 길쭉한 많은 grain들이 모여서 덩어리 형태로 형성되어 다공성의 구조로 되어 있으나 시료 B와 비교해서 큰 변화를 보이지 않고 있다. 시료 B의 입자 크기는 50-170 nm, 시료 F의 입자 크기는 40-160 nm, 시료 G의 입자 크기는 30-157 nm

였다. G의 시료는 B의 시료에 비해 일부 작은 구형입자와 작고 길쭉한 많은 grain들이 모여서 덩어리 형태가 뒤섞여 있는 것을 볼 수 있었다.

Table 2. Atomic composition of black Cr coatings before and after heating in air.

Sample No.	Element/Atomic %
B	C/29.42, O/25.30, Cr/7.60, Ni/37.68
D	C/14.90, O/33.05, Cr/9.70, Ni/42.35
E	C/10.26, O/35.76, Cr/9.73, Ni/44.25
F	C/9.85, O/35.20, Cr/9.39, Ni/44.81 Cu/0.75
G	C/10.09, O/38.16, Cr/10.25, Ni/40.63 Cu/0.86

(B)

(F)

(G)

Fig. 9. Surface morphology of the black Cr samples.

이 결과로 미루어 보면 입자의 크기와 분포 및 형태 변화도 일부 선택 흡수 퇴화에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 따라서 실제 고온용 집열기에서의 열퇴화 현상은 그 집열효율을 저하시켜 집열기 사용 기간을 단축시킬 수 있다. 최근에는 박막의 열적안정성을 증가시키기 위해 고용점 Mo 금속 물질을 Cr 도금액에 첨가하여 산화를 지연시켜 열적 안정성을 향상시킬 수 있는 연구가 수행되고 있다.¹³⁾

3.4 선택흡수막의 성능평가 기준

가속된 흡수막의 특성은 Bostron 등¹⁴⁾이 사용한 성능 기준식 PC(performance criterion)에 따라 정량화 되었으며 SHC(Solar Heating and Cooling) Task 27에 의해 수정된 PC는 아래 식으로 주어진다.

$$PC = -\Delta\alpha + 0.5\Delta\epsilon \leq 0.05 \quad (1)$$

여기서 $\Delta\alpha, \Delta\epsilon$ 는 각각 가열전과 후의 흡수율 변화와 복사율의 변화이다. 한 예로 진공중에서 450 °C 온도에서 4시간 열처리한 Cr02409d, Zr02423b의 경우 PC의 값은 각각 -0.005, 0.135이므로 시료 Zr02423b는 (1)식을 만족하지 못해 열퇴화 시험에서 실패임을 확인할 수 있다. 그리고 black Cr 시료 B도 PC=-0.175가 되어 역시 (1)식을 만족하지 못하였다. 그러나 Cr02409d시료는 (1)식을 만족하여 열퇴화 시험에서 가장 안정하였다.

4. 결 과

DC 마그네트론 스퍼터링 기술을 이용하여 성능이 우수한 이중층 cermet의 구조를 갖는 M-M oxide cermet 태양 선택흡수막을 제작하고 또한 black Cr 선택흡수막과 열적안정성을 조사하여 그 성능을 비교 평가하였다. 최적화된 전형적인 M-M oxide cermet 선택흡수막의 광학적 특성은 $\alpha=0.94-0.96$ 그리고 $\epsilon \approx$

0.1을 얻었으며 증착 온도가 실온에서 제작된 M-M oxide cermet 흡수층의 구조는 X선 회절 실험 결과 비정질이었다. 공기중 400 °C 에서는 Zr-ZrO cermet 선택흡수막의 열적안정성이 불안정하여 Cr-CrO cermet 선택흡수막 보다 빠르게 흡수막의 광퇴화가 일어났다. 진공중 450 °C 의 온도에서 열처리한 결과 Cr-CrO cermet 선택흡수막의 열적안정성은 우수하였으나 Zr-ZrO cermet 선택흡수막은 광퇴화가 일어났음을 확인할 수 있었다. Black Cr 선택흡수막은 300 °C 이하의 온도에서 열적안정성이 있었으며 고온에서는 주로 Cr 입자의 산화와 Cu의 확산에 의해 흡수율이 감소하였음을 확인 할 수 있었으며 그리고 입자의 크기와 분포 및 형태 변화도 선택 흡수 퇴화에 영향을 미쳤다. Cr02409d 시료는 성능기준식을 만족하여 열퇴화 시험에서 가장 안정하였다.

후 기

본 연구는 2011학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음 (과제번호: 2011-025).

Reference

1. X. Xiao, L. Miao, G. Xu, L. Lu, Z. Su, N. Wang and S. Tanemura, Appl. Surf. Sci. 257, 10729 (2011).
2. K. D. Lee, J. Korean Phy. Soc. 49, 187 (2006).
3. K. D. Lee, J. Korean Phy. Soc. 55, 1487 (2009).
4. K. D. Lee, J. Korean Sol. Energy. Soc. 28, 33 (2008).
5. Q. C. Zhang, M. S. Hadavi, K. D. Lee, and Y. G. shen, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 723 (2003).
6. Q.-C. Zhang, Sol Energy Mater. and Sol Cells 62, 63 (2000).
7. Q.-C. Zhang, D. R. Mills. J. Appl. Phys. 72, 3013 (1992).
8. Q.-C. Zhang, D. R. Mills. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 27, 273 (1992).
9. J. M. Sweet, R. B. Pettit and M. B. Chamberlain, Sol. Energy Maer. 10, 251 (1984).
10. J. A. Duffie and W. A. Beckman, Solar Engineering of Thermal Processes, 2nd ed. (Wiley-Interscience, New York, 1991).
11. G. Zajac, G. B. Smith and A. Ignatiev, J. Appl. Phys. 51, 5544 (1980).
12. K. D. Lee, W. C. Jung and J. K. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62, 63 (2000).
13. G. B. Smith and A. Agnatiev, Sol. Energy Mater. 4, 119 (1981).
14. T. K. Bostrom, E. Wackelgard and G. Westin, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 89, 197 (2005).