

흑색크롬 태양광 선택흡수막의 Rutherford산란

이길동·최영희·오정무

한국동력자원연구소

Rutherford Backscattering of Black Chrome Solar Selective Coatings

Kil-Dong Lee · Young-Hi Chea · Paul-Chungmoo Auh

Korea Institute of Energy & Resources

요 약

기관물질이 흑색크롬 선택흡수막의 열적 안정성에 미치는 영향이 RBS에 의해서 조사되었다.

공기중 450°C에서 24시간 열처리한 시료의 열퇴화를 연구하기 위해 선택흡수막의 기관물질로서는 구리, 니켈, 스테인레스스틸기판이 사용되었다.

기관물질 확산의 실험 결과가 논의되었으며 스테인레스스틸 기판위에 제작된 시료의 기관물질의 확산이 적게 일어났음을 알수 있었다.

ABSTRACT

The influence of substrate materials on the thermal stability of black chrome coating was investigated by Rutherford backscattering spectrometry(RBS).

In order to study thermal degradation the sample were annealed in air for 24 hour at temperature of 450.

Cu, Ni, and S.S(Stainless steel 304) were used as substrate for selective coating.

The experimental results of substrate diffusion was discussed.

It was found that little diffusion of substrate material occurred for the sample prepared on stainless steel.

I. 서 론

최근 AES, SIMS 및 XPS 등 표면분석장치가 개발됨에 따라 태양열재료의 구조와 조성분석, 계면의 안정성, 확산, 부식에 관해 광범위하게 연구가 수행되고 있다.^{1,2,4,5)}

특히 박막의 구조와 조성변화는 막의 물리적, 화학적, 광학적, 구조적 특성 등에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{1,2)}

가장 열적 안정성이 우수한 것으로 알려진 흑색크롬 선택흡수막도 태양복사선을 받아들일 때 광화학적 변화 이외에도 주로 광열변환을 일으켜 온도가 300°C 이상 상승하면 구조와 조성변화에 의해서 성능이 저하된다.

따라서 고온 내구성이 강한 선택흡수막을 개발하기 위해서는 온도상승에 따른 막의 구조와 조성변화에 대한 연구는 대단히 중요한 과제이다.

현재 MeV급 이온 빔 연구 분야 중에서 ⁴He 이온을 주로 사용하는 RBS(Rutherford Back-scattering Spectrometry)분석법은 박막의 두께 및 깊이변화에 따른 원소조성분포에 관한 정보를 제공하는 유용한 방법으로 고에너지 이온이 표적물질의 원자핵과 탄성충돌을 하게 되면 핵의 종류에 따라 후방산란되는 입자의 에너지가 달라지게 된다. 그리고 이러한 탄성충돌 외에도 진행방향에 따른 에너지 손실정도는 매질의 원소조성과 침투깊이의 함수가 된다. 따라서 후방 산란되는 입자의 에너지 스펙트럼을 분석함으로써 박막의 여러가지 성질을 규명할 수가 있다.

본 연구에서는 아직까지 Rutherford 산란실험에 의한 선택흡수막의 조성변화에 대한 연구는 수행된 바 없으므로 산란실험을 통하여 열처리 온도에 따른 흑색크롬막의 깊이에 따른 원소의 조성변화 분포를 결정하여 기판물질의 열적 안정성을 조사하였다.

II. Rutherford 산란 이론

전하 Z_1 , 질량 M_1 , 속도 V_1 의 입사입자가 전하 Z_2 , 질량이 무한히 큰 표적핵에 의해서 산란

된다고 생각하면 표적핵은 입사입자에 비해서 질량이 매우 크므로 상호작용하는 동안 움직이지 않는다고 가정할 수 있다.

이때 Rutherford의 미분산란 단면적 공식은

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{M_1 V_1^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \dots \dots \dots (1)$$

으로 주어진다.^{3,4)}

그러나 실제의 대부분 표적핵들의 질량은 무한대가 아니고 유한하다. 따라서 입사입자가 큰 에너지로 때리면 다소 움직인다. 가벼운 원소일수록 그 반동이 심하다. 따라서 이 반동과 그것의 크기로 인하여 탄성산란 피크가 서로 다른 위치에 다른 크기로 나타나게 된다. 이 피크를 분석하면 표적물질의 조성원소와 조성비를 알아낼수 있다. 표적핵의 유한질량의 효과를 고려하면 탄성산란에서는 후방산란인자 (back scattering kinematic factor) K 를 사용하여 충돌전의 에너지 E_0 에 대한 충돌 후의 에너지 E_1 의 비는

$$K = \frac{E_1}{E_0} \dots \dots \dots (2)$$

으로 보정된다.

여기서 K 는

$$K = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2$$

$$= \left(\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2 \quad : \theta = 180^\circ$$

$$= \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \quad : \theta = 90^\circ \quad \dots \dots \dots (3)$$

이다.

표적핵의 질량이 유한할때 Rutherford 산란 미분 단면적은 다음과 같이 된다.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{[\cos \theta + [1 - (\frac{M_1}{M_2} \sin^2 \theta)^2]^{\frac{1}{2}}]^2}{[1 - (\frac{M_1}{M_2} \sin^2 \theta)^2]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\cong 1.295 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E} \right)^2 \left[\operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 + \dots \right] \frac{\text{mb}}{\text{str}}$$

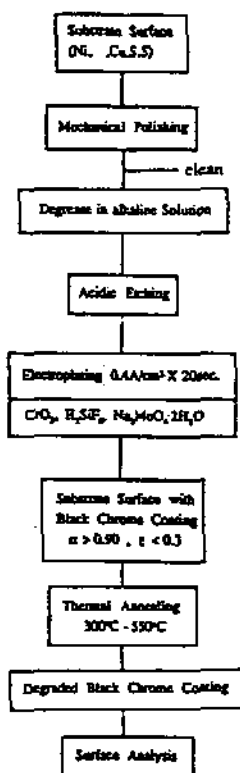
$$M_1 / M_2 \ll 1, \quad E : \text{MeV} \dots \dots \dots (4)$$

III. 실험

흑색크롬 선택흡수막의 제조는 CrO_3 , H_2SiF_6 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 조성으로하여 Ni, Cu, S.S기판위에 전기도금법에 의해서 제조하였다. 이때 전류밀도 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 20초간 처리한 시료의 흡수율(α)은 0.90이상 얻을 수 있었다. Table 1은 흑색크롬막의 제조공정을 나타내었다.

온도상승에 따른 흑색크롬막의 조성변화를 결정하기 위해 제작된 시료를 각각 전기로에서 450°C 에서 24시간씩 가열퇴화 시킨후 1.7MV 급 탄뎀형 반대그라프 가속기(1.7MV Tandem Van de Graaff Accelerator)로써 ^4He 이온을 가속시켜 흑색크롬막의 표적핵에 산란시켰다. 이때 입사되는 ^4He 이온의 에너지는 2.42MeV였으며 시료의 편향각은 20° , 후방산란각은 170° 로 하였다. 그리고 진하는 $12\mu\text{C}$, 비입전류는 24nA로 하였다. 산란된 ^4He 이온의 검출은 Si 표면장벽 검출기로써 이루어졌고 ^4He 이온 에너지 스펙트럼의 교정은 ^{241}Am 과 ^{230}Th 에서 방출되는 입자의 5.478MeV피크와 ^{230}Th 의 4.602MeV에너지 피크를 사용하여 수행하였다.

Table 1. Procedure of Black Chrome Coating Preparation



IV. 실험결과 및 분석

Fig.1은 열처리하기 전 Ni기판위에 제작된 흑색크롬막의 시료(Ni-Cr-1)에 대한 ^4He 이온의 산란피크를 보여주고 있다.

Rutherford산란은 특히 표적핵의 질량에 예민한 반응을 보이기 때문에 이 스펙트럼에서 보는 바와같이 깊이에 따른 흑색크롬막의 주요 성분인 Cr의 분포와 기판물질Ni의 피크가 나타나고 있음을 보여준다.

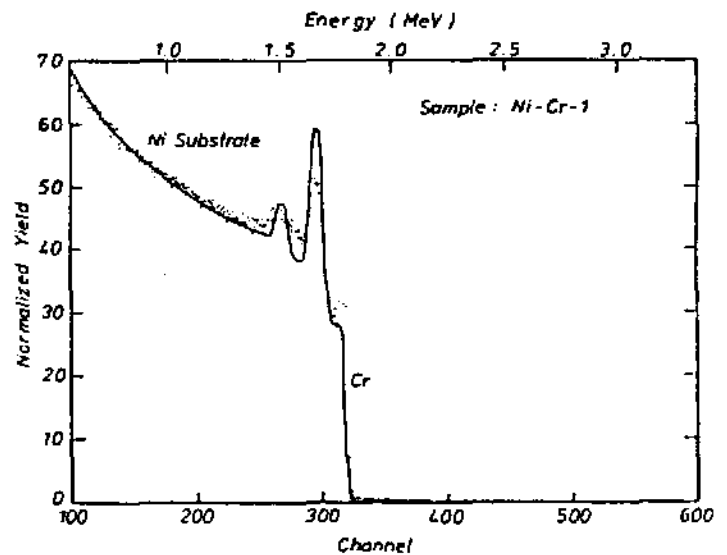


Fig.1 Backscattering spectrum of the black chrome prepared on Ni substrate without heat treatment.

후방산란된 ^4He 이온의 에너지 1.5MeV 근방에서의 피크는 Cr과 Ni의 계면영역임을 알수 있으며 피크가 혼합되어 나타나 있는데 이것은 질량수 변화에 따른 후방산란인자 K의 차이가 거의 없는데 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

이때 흑색크롬막의 층은 Table 2에서 보는 것처럼 2개의 층으로 분리해서 나타내었다.

Table 2. Result of element analysis by RBS

density layer	number of atoms per unit area(Cm^2)and composition
1	원자수 : $1,200 \times 10^{15}$ atoms : Cr, 100%
2	원자수 : $1,200 \times 10^{15}$ atoms : Cr, 20% : Ni, 80%
3	Ni Substrate

표면층의 밀도 $1,200 \times 10^{15}$ atoms/cm²에서 Cr의 조성은 100%였으나 그 아래층에서는 Cr의 조성은 20%, Ni의 조성은 80%로 증가되어 계면층임을 알 수 있다.

이 그림에서 실선으로 나타낸 것은 표적핵구조, 입사에너지, 저지단면적, 시료의 편향각등에 대한 정보를 초기 입력자료로 사용하여 흑색크롬막의 조성상태를 가정하고 각층의 면밀도와 조성비를 계산한 스펙트럼을 컴퓨터로 모사한 합성 스펙트럼을 나타낸 것인데 실험치와 잘 일치함을 볼 수 있다. 실험치는 점선으로 표시하였다.

Fig.2는 열처리한 후 흑색크롬막의 시료(Ni-Cr-2)에 ⁴He이온을 입사시킨 후 후방산란된 스펙트럼을 나타낸 것이다. 열처리한 후에는 산소의 피크가 0.8MeV의 근방에서 관찰되었으며 열처리하기 전 시료에서 나타난 1.5~1.8MeV 피크가 상당히 감소됨을 볼 수 있다. 이러한 효과는 온도가 상승하면 산소가 흡수막속으로 확산되어 산화물 구조로 변하는데 그 원인이 있는 것으로 보여진다.

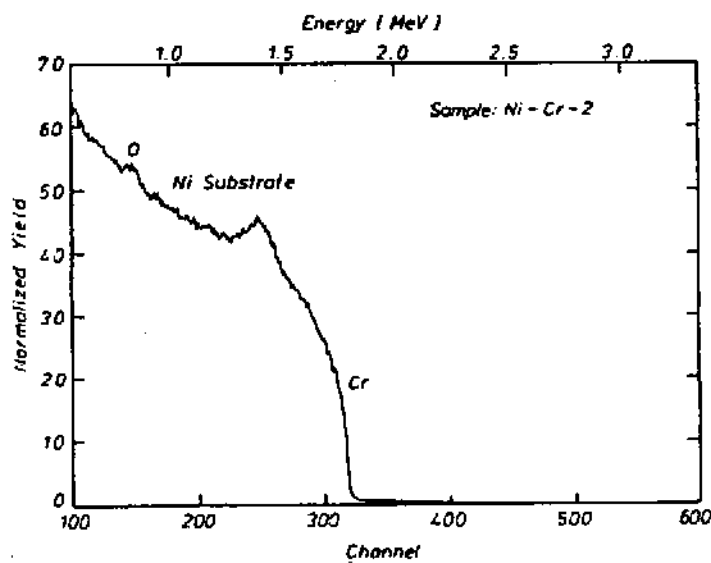


Fig.2 Backscattering spectrum of the black chrome prepared on Ni substrate after heating in air

결국 계면의 불안정과 표면산화는 이 시료의 흡수율을 퇴하시키고 있다.¹⁾

Fig.3은 Ni-Cr-2시료의 산소 피크를 명확히 보기 위해 산소의 공명산란 에너지에 해당하는

3.05MeV의 ⁴He이온빔을 흡수막에 조사하여 공명산란 반응을 이용하여 측정된 RBS스펙트럼이다. 이때 전하는 18uC, 이온빔 전류는 24nA으로 하였다. 이 결과로부터 0.8MeV근방에서 산소피크를 명확히 볼 수 있었으므로 흡수막은 온도가 상승하면 산화물 구조로 형성되어지는 것을 정성적으로 확인할 수 있었다.

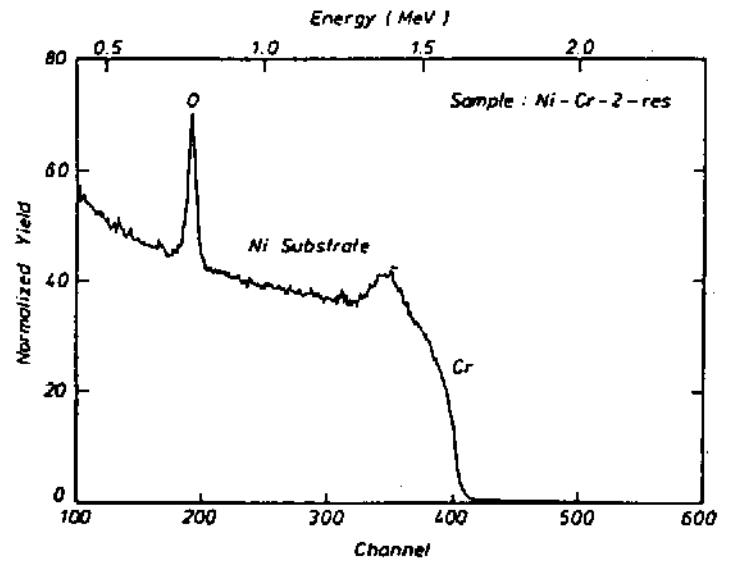


Fig.3 Backscattering spectrum of $O^{16}(\alpha, \alpha)O^{16}$ resonance scattering reaction by black chrome. ($E_0=3.05\text{MeV}$, tilting angle 20° scattering angle 170°)

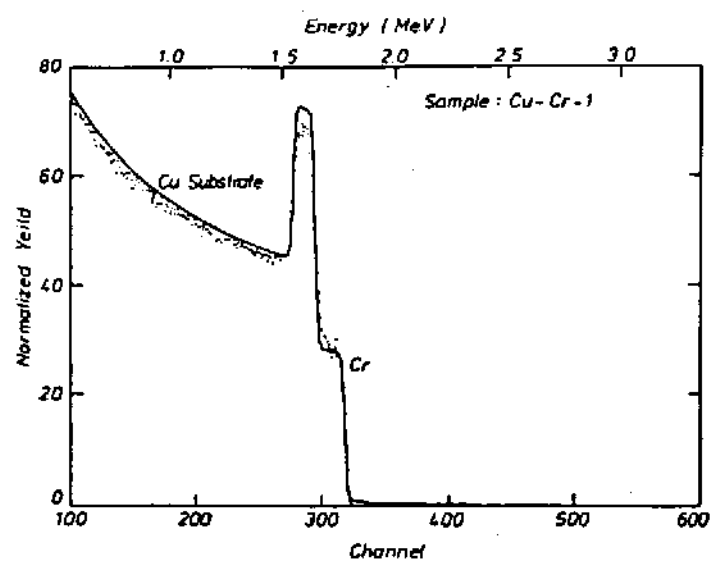


Fig.4 Backscattering spectrum of the black chrome prepared on Cu substrate without heat treatment

Fig.4는 Cu 기판위에 제작한 흑색크롬막 시료(Cu-Cr-1)의 RBS 스펙트럼인데, Cu와 Cr은 질량차이에 의해 비교적 구분이 명확히 된 것을 볼수 있으며 Cr의 조성은 면밀도 $1800 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 에서 100%를 나타내었다. 계면은 후방산란된 ^4He 이온의 에너지 1.5MeV 근방에서 형성된 것을 볼 수 있다. 그리고 기판물질 Cu는 표면층에 확산된 것을 볼수 있었다.

Fig.5는 Cu-Cr-1의 시료를 열처리한 후의 RBS 스펙트럼인데 후방산란된 ^4He 이온의 에너지 1.5MeV 근방에서의 피크는 감소하고 0.8MeV 근방에서 산소피크가 관찰되었다. 그리고 기판물질 Cu는 표면층에 확산된 것을 볼수 있었다.

이 결과로 미루어 보아 확산된 Cu는 표면의 산소와 반응하여 CuO형태로 이루어져 있음을

Table 3. Result of elemental analysis by RBS

layer	number of atoms per unit area(cm^2)and composition
1	원자수 : 600×10^{15} atoms, 조성 : Cu,12% : Cr,60% : O,28%
2	원자수 : 800×10^{15} atoms, 조성 : Cu,10% : Cr,75% : O,15%
3	원자수 : 350×10^{15} atoms, 조성 : Cu,27% : Cr,64% : O,9%
4	원자수 : 350×10^{15} atoms, 조성 : Cu,70% : Cr,30%
5	Cu Substrate

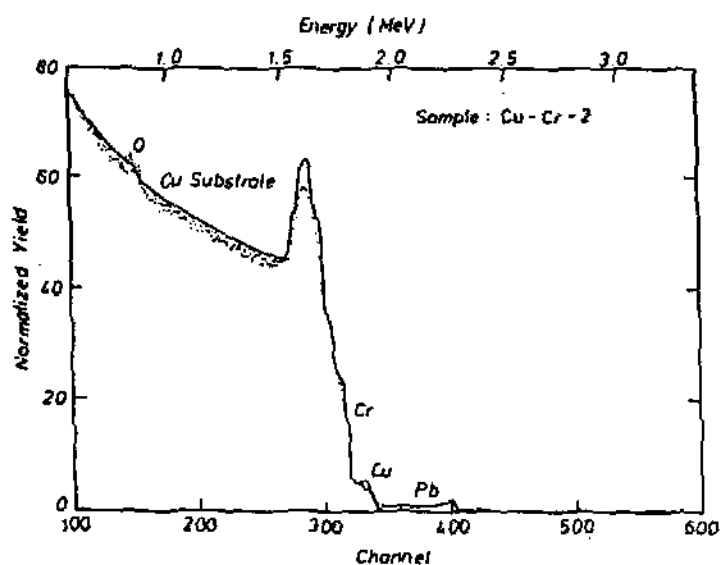


Fig.5 Backscattering spectrum of the black chrome prepared on Cu substrate after heating in air

알수 있으며 이것이 선택흡수성을 퇴하시키는 원인이 되고 있다.

이 그림에서 실선은 흑색크롬막의 층을 표 3에서 처럼 4개로 나누어서 컴퓨터 simulation 시킨 스펙트럼인데 실험치(점선)와 잘 일치함을 볼수 있다.

표에서 막의 깊이 변화에 따른 Cr은 계면쪽으로 갈수록 증가하고 그 후에는 다시 감소하였으며 산소는 표면층에서 28%로 나타나고 깊이에 따라 점점 많이 감소하였다. 이러한 경향은 앞서 보고된 AES 실험결과와 잘 일치한다. 막의 표면층에서는 확산된 Cu 12%, Cr 60%, 산소가 28%를 나타냈으며 산소는 Cu matrix에 대해 질량수가 가벼워 background 속에 파묻혀 잘 검출되지 않았다. Pb는 납전극이 용해되어 나타난 불순물로 생각된다.

Fig.6은 Cu-Cr-2의 시료를 산소의 공명산란을 일으킨 결과인데 역시 1.1MeV 근방에서 산소의 피크를 분명히 확인할 수 있었다. 이때 전하는 $18\mu\text{C}$ 전류는 24nA 였다.

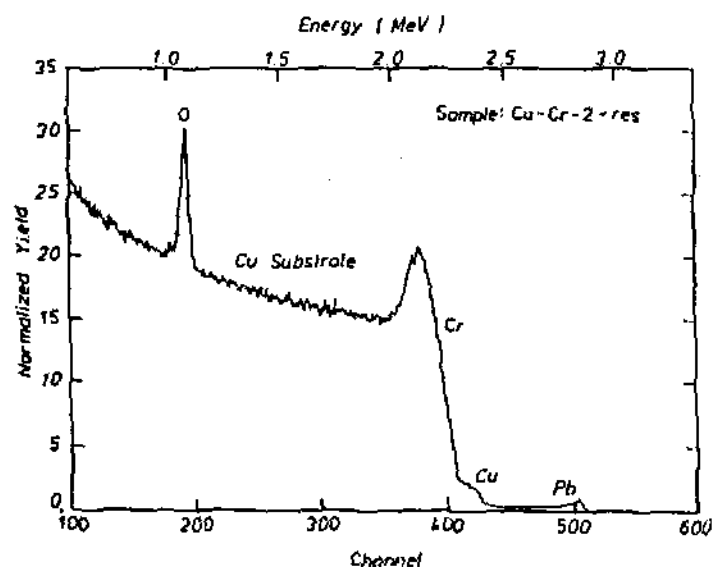


Fig.6 Backscattering spectrum of $\text{O}^{16}(\alpha, \alpha)\text{O}^{16}$ resonance scattering reaction by black chrome

열처리한후의 시료에서 산소 Peak는 공명산란 반응을 한후에는 peak가 0.8MeV에서 1.1MeV영역으로 전이가 일어났는데 이것은 입사입자 ^4He 이온법의 에너지차이에 그원인이 있는 것으로 분석된다.

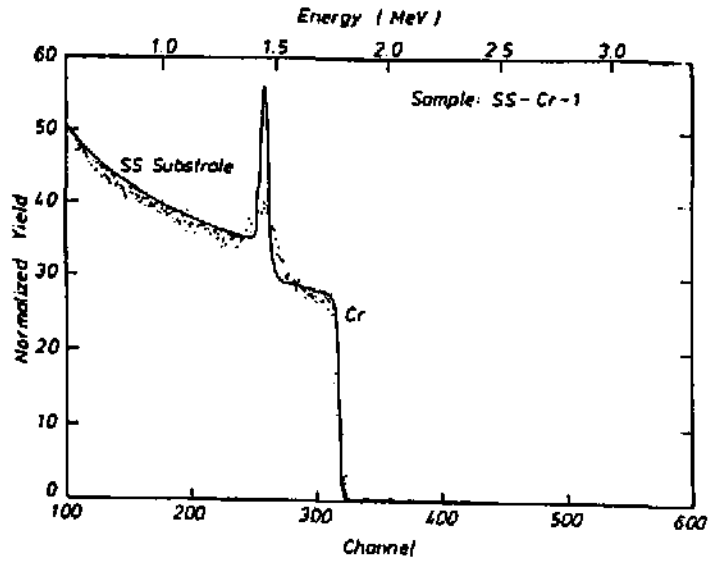


Fig.7 Backscattering spectrum of the black chrome prepared on stainless steel substrate without heat treatment

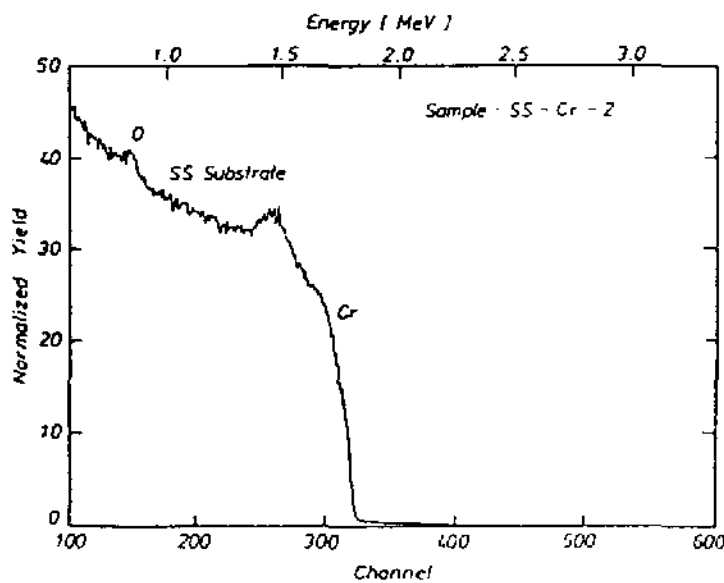


Fig.8 Backscattering spectrum of the black chrome prepared on stainless steel substrate after heating in air

Fig.7과 8은 스테인레스 스틸(S.S)기판위에 제작한 흑색크롬막의 시료를 열처리 하기전 (SS-Cr-1)과 열처리 한 후(SS-Cr-2)를 서로 비교한 것인데, 열처리 한 후에는 1.5MeV 근방에서 Fe,Ni,Cr의 계면 영역의 피크는 상당히 감소하였음을 볼수 있으며, 0.8MeV 근방에서 역시 산소 피크가 나타났음을 관찰할 수 있었다.

여기서 S.S의 조성인 Fe,Ni,Cr은 질량수가

서로 비슷해서 스펙트럼을 분리할 수 없었다. 그러나 열처리 전의 시료(밀도 2700×10^{15} atoms / m^2 , Cr조성 100%)에서의 1.5~1.8 MeV 근방에서 비교적 균일한 Cr층이 열처리 한 후에는 붕괴된 것을 볼수 있는데 이것은 기판물질의 조성인 Cr이 표면적으로 확산되어 얇은 산화물로 형성되면서 선택 산화과정에 기여한것 이라 풀이된다.⁶⁾ 이렇게 형성된 산화물은 흑색크롬막의 내구성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.

V. 결 론

Ni, Cu, S.S기판 위에 전류밀도 0.4A / cm^2 에서 20초간 전기도금하여 제작한 크롬막의 산화현상을 RBS로 분석한 결과 깊이 변화에 따른 조성변화를 정성적으로 결정할 수 있었으며 특히 열처리한 후의 시료에서는 공명산란 반응을 일으켜 질량이 가벼운 산소의 Cu기판은 온도가 상승하면 표면층에 확산되었으나 S.S기판은 표면에 확산되지 않아 안정한 기판재료로 평가된다.

참 고 문 헌

1. P. Chungmoo Auh, Process Development of Solar Selective Coating, (한국동력자원연구소, 과기처 특정과제, 1988)
2. Kil Dong Lee, Young Hi Chea and Paul Chungmoo Auh, 태양에너지, 9.2(1989)
3. W.K. Chu, J.W Mayer, M.A Nicolet, Backscattering Spectrometry(Academic Press, Ny-1978)
4. W.H. Chung et al, New Physics, 29,3(1989)
5. R.L. Axelbaum and H. Brandt, Solar Energy, 39,3,P.233-241(1987)
6. T. Ouder, Physics and Chemistry of Surfaces (Blackie and Son, London, 1975), P. 118