

## (La, Sr)MnO<sub>3</sub> 을 이용한 가변 방사율 소재에 관한 연구

한선우\*·최봉수\*·송태호\*·김성진\*·이봉재\*\*

\* 한국과학기술원 기계공학과

### Experimental Investigation of Variable Emittance Material Based on (La, Sr)MnO<sub>3</sub>

Sunwoo Han\*, Bongsu Choi\*, Tae-Ho Song\*, Sun Jin Kim\* and Bong Jae Lee\*

\* Dept. of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received November 29, 2012 ; Revised March 11, 2013 ; Accepted March 19, 2013)

**Key Words:** Variable Emittance Material(가변방사 소재), (La, Sr)MnO<sub>3</sub>, Perovskite Structure(페로브스카이트 구조), Sol-gel Method(졸-겔 법), Phase Change(상변화)

**초록:** 가변 방사율 라디에이터는 우주환경에서 작동하는 장비의 온도가 낮을 때는 방사율이 낮아져 시스템의 외부로의 열 손실을 줄이고, 반대로 온도가 높은 때는 방사율이 높아져 장비의 열을 외부로 방출할 수 있어 효율적인 열제어가 가능하게 한다. 가변 방사율 소재로 보편적으로 이용하고 있는 것 중 하나인 감온변색 장치(thermochromics device)는 추가적인 장비 필요 없이 열제어가 가능하기 때문에 효율적이고 고장이 발생하지 않는 장점을 가지고 있다. 본 연구는 이와 같은 이유로 감온변색 장치의 소재 중 하나인 LSMO(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>) 채택하여 졸-겔(sol-gel)방법을 이용하여 제작하고, 제작된 샘플의 가변방사 성능을 실험적으로 규명하였다. 또한, 진공환경과 극저온 환경에 반복 노출시켜 시편이 극심한 환경 변화 이후에도 방사율 값이 일정함을 확인하여 우주적합성을 판단하였다.

**Abstract:** Variable emittance radiators can be used in a thermal management system in space because their total emittance changes depending on the temperature of the system. When the temperature of the system decreased, the emittance also decreased so as to minimize the heat loss to the environment. In contrast, when the temperature of the system increased, the emittance also increased such that radiation cooling could occur. Thermochromic materials, whose emittance is a function of the temperature, are often used in variable emittance radiators because no additional parts are needed. In this study, we fabricated a variable-emittance coating by using a sol-gel method based on LSMO (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>) and experimentally characterized the emittance change with respect to temperature. Furthermore, we also examined the stability of LSMO film in space environments by exposing it to extremely low pressure and temperature.

- 기호설명 -

R : 시편의 반사율  
 I : 강도(Intensity)  
 E<sub>b</sub> : 분광복사조도(Spectral emissive power)  
 t : 평형도달시간 (s)  
 V : 시편의 부피 (m<sup>3</sup>)  
 c : 비열 (J/kg·K)  
 h : 대류열전달 계수 (W/m·K)  
 A<sub>c</sub> : 시편의 겉넓이 (m<sup>2</sup>)

T : 온도 (K)  
 Ω : 입체각 (sr)  
 ε : 방사율  
 λ : 파장 (μm)  
 α : 흡수율  
 σ : 스테판-볼츠만 상수  
 ρ : 밀도 (m<sup>3</sup>/kg)

### 1. 서 론

극저온과 태양복사와 같이 극심한 외부환경에서 임무를 수행하는 위성 내부에 탑재된 장비들이 정상적으로 작동하기 위해서는 인공위성 내부의 온

† Corresponding Author: bongjae.lee@kaist.ac.kr

도를 작동 허용온도 이내로 유지하는 것이 매우 중요하다. 온도를 유지하기 위한 열제어는 인공위성의 열제어계에서 담당하며, 하부 기능으로는 열의 공급, 방출, 수집, 운송, 저장이 있다.

라디에이터는 열제어계의 하부 기능 중 인공위성 내부의 불필요한 열을 외부로 방출하는데 사용한다. 이때 시스템과 외부 간의 주된 열교환은 복사열전달을 통해서 일어나므로, 라디에이터는 높은 방사율(emittance)과 넓은 표면적을 가져야 한다. 일반적으로 라디에이터를 만드는데 사용하는 물질의 경우 온도에 따라 일정한 방사율을 가지기 때문에 인공위성의 온도가 작동 허용온도보다 낮을 경우에도 열을 방출하게 된다. 허용온도 이하에서 라디에이터의 열 방출로 인해 인공위성의 내부에는 따로 열을 공급해 주는 장치가 필요하게 되고, 이 때문에 더 많은 연료 소모 및 부가적인 장치가 내부에 탑재 되어야 한다. 가변방사율 소재를 라디에이터에 적용할 경우 인공위성 내부의 온도가 낮을 때에 낮은 방사율을 가지게 되어 기존의 라디에이터를 사용할 경우 보다 효율적으로 열제어가 가능하다.

가변 방사율 장치로 사용하는 대표적인 종류에는 thermal louver, electrochromics device, thermochromics device 가 있다. 이 중 thermochromics device 는 물질의 온도에 따라서 방사율이 변하는 성질을 이용한 것으로서 별도의 부가장비가 필요 없는 수동적인 제어 방식이기 때문에 다른 장치보다 무게가 가볍고, 구동 전력을 요구하지 않으며, 운행 중 고장이 발생하지 않는 장점을 가지고 있다. 특히 최근 개발 추세인 소형 인공위성의 열제어기에 더욱 적합한 장치이다. Thermochromics devices 중 가장 대표적으로 사용하는 물질로는 VO<sub>2</sub> 와 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(LSMO) 등이 있다.

Thermochromic 소재 중 VO<sub>2</sub> 는 68℃에서 상전이(phase change)가 일어나고, 증착 할 때 VO<sub>2</sub> 외에 다양한 상(phase)의 산화 바나듐이 나타나므로 증착이 어려운 특징이 있다.<sup>(1)</sup> R.O.Dillon 등<sup>(2)</sup>은 스퍼터링으로 박막을 증착하며 공정 조건에 따라 어떤 상이 증착되는지 확인하고, VO<sub>2</sub> 제작에 적합한 공정조건을 제시하고, 제작된 VO<sub>2</sub> 을 X-선 회절 분석, 온도에 따른 전기저항, 방사율을 측정함으로써 상전이를 관찰 하였다.

K.Shimazaki 등<sup>(3,4)</sup>은 표준 세라믹 제작 공정을 통해 LSMO 를 제작하고 열량측정법을 이용해 온도에 따라 전 반구 방사율(total hemispherical emittance)을 측정하여 LSMO 의 온도가 상이 변화

하는 천이온도 보다 낮은 경우 방사율이 낮아지며, 천이온도보다 높은 경우 방사율이 높아지는 것을 확인하였다. 또한 Sr 의 첨가 비율에 따라 천이온도가 변하는 것을 확인하였다. 소재를 제작하고 방사율을 측정한 후에는 LSMO 의 방사율을 파장에 따라 실험적으로 측정하고, 굴절률(refractive index)와 소광계수(extinction coefficient)를 파장에 따라 구하였다. 이러한 방식으로 제작된 LSMO 소재의 경우 태양복사 스펙트럼에서 흡수율이 비교적 높은 값을 가지게 되는데 이를 해결하기 위해 다층박막구조를 가지는 LSMO 의 연구도 수행되었다.<sup>(5)</sup>

본 연구에서는 앞서 제시한 VO<sub>2</sub> 의 경우는 68℃의 높은 천이온도 값을 가지고 또한 고정된 값을 가지기 때문에 라디에이터에 사용하기는 비교적 부적합 하다고 판단하여 저체도 위성 라디에이터의 허용온도 범위인 -10~60℃를 고려하여 LSMO 를 연구소재로 채택하였다. 또한, 기존연구에서 LSMO 를 제작하기 위하여 사용한 방법인 표준 세라믹 공정의 경우 1500℃ 이상의 고온을 요구 하여 제작이 어렵다는 단점을 가지고 있기 때문에 본 연구에서는 상대적으로 낮은 온도에서 합성 가능한 졸-겔 법을 사용하였다.

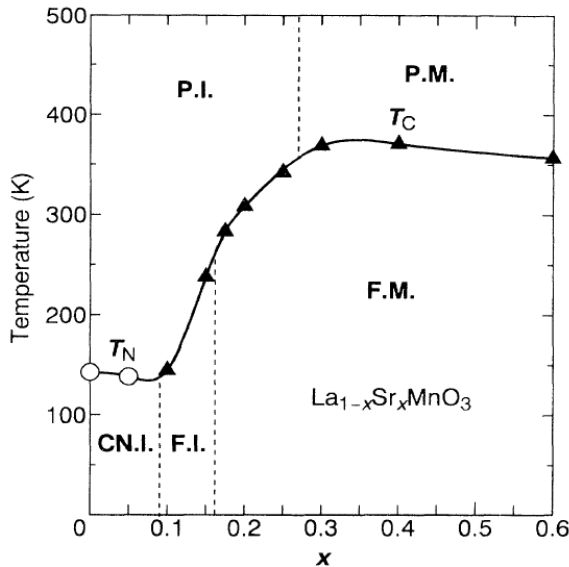
본 연구의 목표는 졸-겔 법<sup>(6)</sup>을 이용한 LSMO 의 합성 및 제작공정을 제시하고 나아가서 제작된 시편이 온도에 따라 방사율이 얼마나 변화는지를 확인하고 우주환경에서 적합한 성능을 보이는가를 실험적으로 규명하는 것이다.

## 2. LSMO 합성

### 2.1 LSMO 의 구성

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 는 페로브스카이트(perovskite) 결정 구조를 가지는 세라믹 구조로 LaMnO<sub>3</sub> 로부터 La<sup>3+</sup>이온을 Sr<sup>2+</sup>이온으로 치환하여 만들 수 있다. 치환하는 과정에서 Mn<sup>3+</sup>이온이 Mn<sup>4+</sup>로 일부 바뀌는 현상이 나타나며 결과적으로 Mn<sup>3+</sup>와 Mn<sup>4+</sup>가 혼합된 상태로 존재하게 된다. 이런 상태가 LSMO 가 상전이 특성이 나타나는 주된 이유이다.<sup>(7)</sup>

Figure 1 은 Sr<sup>2+</sup>이온의 비율 x 에 따라 LSMO 의 상변화 특성을 보여준다.<sup>(8)</sup> 그림에서 x>0.15 인 부분에서 LSMO 가 천이온도보다 낮을 경우에는 강자성금속(ferromagnetic metal)의 상을 보이며, 천이온도보다 높은 구간에서는 상자성 부도체(paramagnetic insulator)의 상을 나타낸다. LSMO 를 적합하게 라디에이터에 적용하기 위해서는 금속에



**Fig. 1** Phase diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (TC: Curie temperature, TN: Neel temperature, PI: Paramagnetic insulator, PM: Paramagnetic metal, CNI: Spin-canted insulator, FI: Ferromagnetic insulator, FM: Ferromagnetic metal)<sup>(8)</sup>

서 부도체로의 변화를 이용해야 하고, 천이온도가 상온에 가까운 온도를 가져야 하기 때문에 본 연구에서는  $x=0.2$  로 설정하였고, 이 때 천이온도는 상 온보다 약간 높은  $36^\circ\text{C}$  이다.

## 2.2 LSMO 합성

기존에 LSMO 를 합성에 가장 많이 사용된 것은 표준 세라믹 합성 공정이다. 이 방법의 경우 비교적 큰 크기를 가지는 LSMO 를 대량으로 생산 할 수 있다는 장점이 있지만,  $1500^\circ\text{C}$  이상의 고온이 필요하다는 단점을 가지고 있어 실험실에서 구현하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 표준 세라믹 합성 공정이 아닌 졸-겔 법을 이용하여 LSMO 를 합성하였다. 졸-겔 법은 전구 물질(precursor)을 이용하여 졸(sol)을 합성하고, 가수분해, 축합 반응을 거쳐 겔(gel)로 만든 후 마지막으로 하소(calcination)를 하여 세라믹을 합성하는 방법이다.<sup>(9)</sup> 졸-겔 법의 경우 표준 세라믹 합성 공정에 비하여 저온( $500\sim 900^\circ\text{C}$ )에서 합성이 가능하며 안정적이고 균일한 상을 만들 수 있어 실험실에서 구현하기 간편하다는 장점이 있다. 또 표준 세라믹 합성 공정을 이용하는 경우 만들어진 LSMO 를 얇은 두께로 자른 후 기판 위에 접착을 해야 하지만 졸-겔 법의 경우는 바로 기판 위에 코팅하여 얇은 박막을 만드는 것이 가능하다.

전구체 물질로는  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  를 사용하였고, 탈이온수(deionized water) 100 mL 와 ethylene glycol 10 mL 를 이용하여 졸 용액을 만들었으며 이 때 구연산(citric acid)을 첨가하였다. 구연산은 금속이온을 용액에 잘 분산시켜주는 역할을 하는 킬레이트제(chelating agent)이며, 균일한 조성을 가지는 세라믹을 얻을 수 있게 한다.<sup>(10,11)</sup> 이 때  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 구연산의 비는 0.016:0.004:0.02:0.1 몰의 비율로 섞어서 제작 하였다. 졸 상태의 용액은 투명한 액체상태를 띄며 이 후 핫플레이트(hot plate)를 이용하여 용액을  $85^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 가열 및 교반을 2 시간 30 분동안 해주었다. 가열이 진행됨에 따라 졸 용액의 용해된 금속이온은 가수분해와 축합 반응을 거치며 망상 구조를 가지는 겔 상태가 된다. 겔 상태가 된 용액은 갈색을 띄며 코팅하기 적절한 점도를 가지고 있는 상태로 변하게 된다.

## 2.3 스펀코팅(spin coating)

코팅을 위한 기판은 스테인리스강(stainless steel)을 선택하였다. 스테인리스강은 11% 정도의 크롬이 함유된 강철 합금으로 부식 및 녹 저항이 뛰어난 성질을 가지고 있다. 종류에 따라서 다르지만 용해점은 약  $2000^\circ\text{C}$ 로 코팅 이후에 있을 하소 시 고온 노출에도 변형 없이 안정된 성질을 유지하는 것이 가능하다. 기판으로 사용한 스테인리스강은 가로, 세로 3 cm, 두께는 2.0 mm 로 절단하여 사용하였다.

코팅을 위해 우선 준비된 스테인리스강의 오염 물질을 제거해 주어야 한다. 우선 1 차적으로 압축 공기를 이용해 표면의 입자를 제거 해주었고, 아세톤, 에탄올, 탈이온수를 이용해 2 차적으로 세척을 해준 뒤 건조 하여 사용하였다.

코팅 방법으로는 스펀코팅을 이용하였다. 겔 용액을 스테인리스강에 적당량을 떨어뜨리고 약 5000 rpm 으로 회전 시켜주어 얇게 퍼지게 하였다. 이 때 충분한 회전 속도를 주지 않게 되면 이 후 건조 시 시편 위에 도포된 물질이 일어나는 현상으로 인해 물질이 떨어져 나가게 되어 여러 번 시도 끝에 4000 rpm 이상에서는 이러한 현상이 나타나지 않는 것을 확인하였다.

## 2.4 건조 및 하소

스핀코팅을 한 기판은 전기로를 이용해  $90^\circ\text{C}$ 에서 3 시간 건조한 후 다시  $400^\circ\text{C}$ 에서 30 분 건조하였다. 한번 건조한 기판의 LSMO 필름은  $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. LSMO 의 필름의 두께가 너무



Fig. 2 LSMO sample using sol-gel method and spin coating

얇은 경우 빛이 투과되어 가변방사 성능의 저하를 야기할 수 있다. 따라서, 이 후 필름의 두께를 증가시키기 위해 다시 스핀 코팅과 건조 과정을 20 회 반복하였고 마지막으로 700°C에서 9 시간 동안 하소를 하였다. 하소 과정에서는 세라믹 물질 이외에 잔류한 유기물 증발 및 휘발 성분을 증발 시킨다. 최종적으로 제작된 샘플은 Fig. 2 와 같다. 스테인리스강 위에 코팅된 LSMO 필름은 육안으로 관찰하였을 때 검은색을 띄며 마이크로 미터를 이용하여 측정한 5 개 샘플의 평균 두께 및 표준 편차는  $72 \pm 18 \mu\text{m}$  이다.

### 3. LSMO 특성 평가

#### 3.1 X-선 회절분석

X-선 회절분석은 물질의 내부 미세구조를 알아내는 매우 유용한 수단이다. X-선이 고체의 결정 격자에 부딪쳐 반사될 때 결정격자 층의 간격에 따라 간섭이 발생하는 성질을 이용하여 물질의 결정 구조를 분석하는 기술로 일정한 파장을 가지는 특성 X-선을 이용한다. 물질에 X-선을 입사시키면 각각의 물질로부터 특정한 회절각 및 회절강도가 나타나게 되는데 이러한 특징을 이용하여 X-선을 조사함으로써 물질의 미세한 구조를 알아낼 수 있다. 본 연구에서는 CuK $\alpha$  선을 이용하였고, 스캔속도는 2°/min, step size 는 0.02°로 하여 측정 하였다. 본 실험에서 사용한 X-ray diffractometer 로는 D/MAX-RC(Rigaku 사)라는 모델로 보통 박막의 물질 구조는 파악하는데 많이 쓰인다.

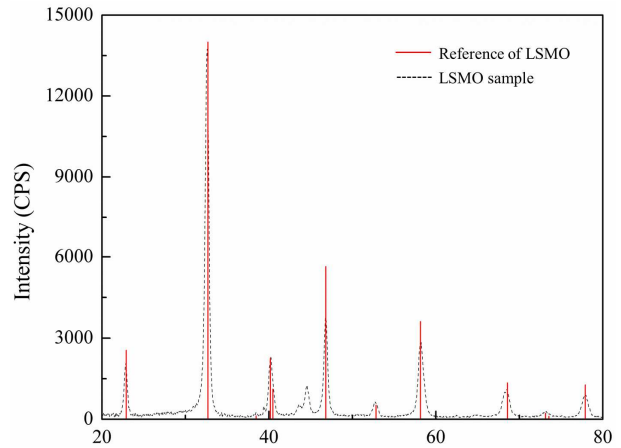


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of LSMO sample

Figure 3 은 제작된 시편의 XRD 스펙트럼을 보여준다. 그림에서 실선은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 등록된 LSMO 의 분석 패턴(pattern)이며, 점선은 제작된 LSMO 시편의 분석 패턴이다. 두 패턴을 비교해 보면 약 45° 부근에서 제작된 시편의 경우 두 개의 피크(peak)가 발견되는 것을 인 할 수 있는데, JCPDS 의 경우 그렇지 않은 것을 발견할 수 있다. JCPDS 와 일치하지 않는 피크는 시편 분석 시 사용하는 X-선이 LSMO 필름을 투과하여 아래에 있는 스테인리스강 기관에서 회절되어 나타난 것으로 판단된다. 그러나 그 외의 전 부분에서 회절강도 및 피크점이 거의 일치하는 것을 확인할 수 있고 따라서 만들어진 LSMO 시편이 LSMO 구조 즉, 페로브스카이트 결정구조를 가지는 것을 확인 하였다.

#### 3.2 Fourier transform infrared (FT-IR) 스펙트로미터 분석

제작된 시편의 방사율은 시편이 불투명(opaque) 하기 때문에 방사율을 측정하고 Kirrhoff 법칙과 에너지 보존 법칙을 이용하여 구하였다. 본 실험에서는 FT-IR 스펙트로미터(ABB 사의 FTLA2000)와 방사율 측정 장치(Pike 사의 30Spec - Specular Reflectance Accessory)를 이용하여 시편의 방사율을 측정하였다. 또한, 온도에 따른 방사율 변화를 관찰하기 위해 시편의 온도를 올리기 위해서는 세라믹 히터를 사용하였고, 온도를 낮추기 위해서 특별히 제작된 알루미늄 틀에 얼음을 얼려 사용하였다. 시편의 온도를 측정하기 위해서 비드(bead) 직경이 100  $\mu\text{m}$  인 K 타입의 열전대(thermocouple)를 이용하였다. 열전대를 박막이 도포되어 있는 면에 부착을 할 경우 가장 정확한 온도를 측정하는 것이 가능하나 부착으로 인해 박막으로 입사된 빛에

왜곡이 발생하기 때문에 시편 옆 부분에 부착하였다.

FT-IR 스펙트로미터를 이용하여 방사율을 측정할 때의 장치 내부 구조를 Fig. 4 과 같이 개략적으로 나타내었다. 소스에서 방출되어 interferometer 를 지나온 적외선이 방사율 측정 장치 내부에 있는 mirror 에서 반사되어 시편에 입사되고 이때 시편에서 반사된 빛이 다시 mirror 로 입사, 다시 mirror 에서 반사되고 detector 로 입사되어 시편에서 반사된 빛의 강도를 측정할 수 있다. FT-IR 스펙트로미터를 이용하여 방사율을 측정할 때 소스에서 방출한 빛의 강도는 방사율 측정 장치 위에 샘플 대신 mirror 를 놓고 구한다. 이때 제작된 시편은 diffuse 하므로 diffuse mirror 를 사용하여야 한다. 시편의 방사율은 상대적인 방사율 측정법을 이용하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$R_s = \frac{I_{sample}}{I_{diff-mirror}} R_{diff-mirror} \quad (1)$$

위 식에서  $R_s$  는 시편의 방사율  $I_{sample}$  은 시편에서 반사된 빛이 detector 에 도달했을 때 강도,  $I_{diff-mirror}$  은 diffuse mirror 에서 반사된 빛이 detector 에 도달했을 때 강도,  $R_{diff-mirror}$  은 diffuse mirror 의 방사율을 각각 나타낸다.

Figure 4 에서 보는 바와 같이 시편이 specular 할 경우 시편으로 입사된 빛은 specular 한 방향으로 반사되어 신호의 손실이 없지만, 시편이 diffuse 할 경우 반사된 빛의 일부만이 detector 로 도달하게 된다. 따라서 시편의 위치에서 보이는 detector 의 입체각(solid angle)을 정확하게 알아야 시편의 방사율을 정량적으로 측정할 수 있다. 이 입체각을 알고 있다면 diffuse mirror 에서 반사되어 detector 에 도달하는 빛의 강도는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$I_{diff-mirror} = I_{spec-mirror} \cdot \Omega / 2\pi \quad (2)$$

여기서  $I_{spec-mirror}$  은 specular mirror 에서 반사된 빛의 강도,  $\Omega$  는 시편에서 반사된 빛의 detector 에서의 입체각을 각각 나타낸다. 본 연구에서는 샘플과 동일한 크기의 알루미늄 판의 표면을 사포를 이용하여 거칠게 만들어 diffuse mirror 로 사용하였고, specular mirror 의 경우 E-beam 증착 공정을 이용해 실리콘 웨이퍼 위에 알루미늄 박막을 증착하여 사용하였다. 실험적으로 구한  $\Omega / 2\pi$  값은 0.075 이고, 알루미늄 기판의 방사율( $R_{diff-mirror}$ )은 편의상 1 로 가정하였다(2% 내 오차 발생).

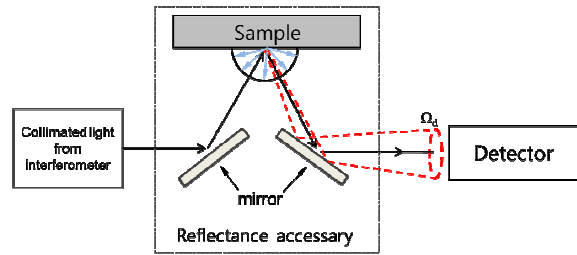


Fig. 4 Schematics of a reflectance accessory

### 3.3 분광반사율 계산

FT-IR 스펙트로미터를 이용해 5 ~ 18  $\mu\text{m}$  까지의 파장영역에서의 방사율을 측정하였다. 제작된 시편의 경우 방사율이 굉장히 낮고 특히나 FT-IR 스펙트로미터의 경우 thermal source(SiC global source)를 이용하여 적외선을 발생시키기 때문에 장파장으로 갈수록 소스에서 나온 빛의 강도가 낮아져 노이즈가 심해 측정에 어려움이 따르게 된다. 이와 같은 이유 때문에 resolution 은 32  $\text{cm}^{-1}$  로 256 스캔을 하였고 이를 5 회 반복하여 평균을 내는 방식을 이용하였다. 앞서 언급한 바와 같이 제작된 시편의 경우 불투명 하기 때문에 다음과 같이 에너지 보존 법칙에서 흡수율을 계산할 수 있다.

$$1 - R_\lambda = \alpha_\lambda \quad (3)$$

여기서  $R_\lambda$  는 분광반사율(spectral reflectance),  $\alpha_\lambda$  는 분광흡수율(spectral absorptance)을 각각 나타낸다. 또 Kirchhoff 법칙에 따라 분광방사율  $\epsilon_\lambda$  는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\epsilon_\lambda = \alpha_\lambda \quad (4)$$

이를 이용하여 측정한 방사율은 Fig. 5 와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 5°C에서의 방사율 값이 100°C에서의 방사율 보다 작은 값을 가진다는 것을 확인할 수 있고, 따라서 고온에서는 많은 열을 방출하고 저온에서는 보다 적은 열을 방출하는 가변 방사의 특징을 가지는 것을 확인하였다. 특히 가변 방사 성능은 12 ~ 18  $\mu\text{m}$  에서 두드러지게 나타나는 것을 확인하였다. 만들어진 시편의 반복성(repeatability)을 알아보기 위해 같은 조건으로 실험을 2 회 실시하였고 그림과 같이 비슷한 실험 결과를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 실험에서 파장이 15  $\mu\text{m}$  이후로 갈수록 최소 약 7%의 오차가 생기는 것을 확인할 수 있는데, 이는 앞서 말한 바와 같이 장파장 영역에서의 신호강도가 매우 낮아져 상대적으로 신호강도 대비 노이즈 값(signal-to-noise ratio)이 매우 커지기 때문에 이러

한 오차가 생긴 것으로 판단한다.

3.4 전방사를 계산

앞서 실험으로 얻은 분광방사율을 이용해 전방사율(total emittance)을 계산하였다. FT-IT 스펙트로미터를 이용하여 측정된 시편의 방사율은 장파장 영역에서 매우 낮은 값을 보이며, 특히 20 μm 이상에서는 급격하게 0 으로 수렴을 하는 현상을 보인다. 따라서, 전방사율은 다음과 같은 식으로 근사하였다.

$$\varepsilon = \frac{\int_{5\mu m}^{18\mu m} \varepsilon_{\lambda} E_b(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4}, \tag{5}$$

여기서  $\sigma$  는 Stefan-Boltzmann 상수로  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$  이고  $E_b$  는 분광복사조도(spectral emissive power)로 다음과 같은 식으로 나타낸다.

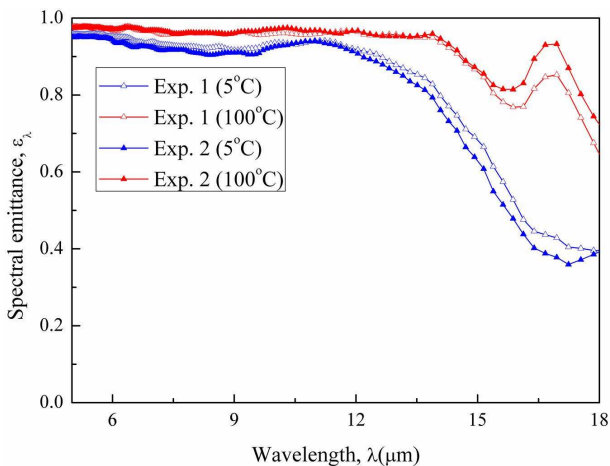


Fig. 5 Spectral emittance of LSMO in the range from 5 μm ~ 18 μm

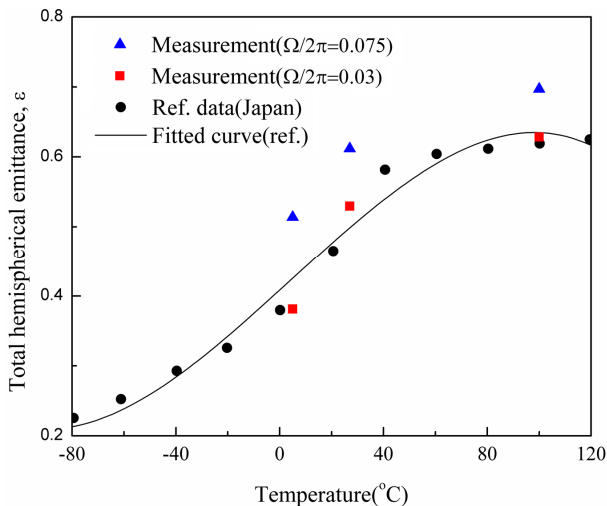


Fig. 6 Total emittance of LSMO sample

$$E_b(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2 / \lambda T) - 1]}, \tag{6}$$

여기서  $C_1=3.742 \times 10^8 W \cdot \mu m^4 \cdot m^{-2}$ ,  $C_2=1.439 \times 10^4 \mu m \cdot K$  이다. 계산된 결과는 Fig. 6 에 나타내었다. 계산한 시편의 온도는 각각 5°C, 27°C, 100°C이다. 실험으로 측정된  $\Omega/2\pi$  의 값을 0.075 로 이용하여 reference<sup>(4)</sup>과 비교할 경우 매우 값이 크게 나오는 것을 확인 하였다. 실제 FT-IR 스펙트로미터 내의 소스에서 나오는 빛은 평행(collimated)하지 않고 어느 정도의 conical angle(대략 5°정도)을 가지고 있다. 따라서 실험에서 측정된 입체각은 1 차원 근사치(1<sup>st</sup>-order approximation)로 매우 많은 오차를 가지고 있다. 이점을 고려하여 본 연구에서는  $\Omega/2\pi$  를 fitting parameter 로 간주하여 본 실험 결과를 reference 값에 fitting 하였다. 이때 얻은  $\Omega/2\pi$  값은 0.03 이고, Fig. 6 에서 보는 바와 같이 본 실험 결과는 경향성은 물론이고 계산 값 역시 약 6.1% 오차 내에서 reference 데이터와 잘 맞는 것을 확인하였다. Reference 데이터의 경우 본 논문에서 사용한 졸-겔 법이 아닌 표준 세라믹 공정을 이용하여 LSMO 를 제작한 방법으로 졸-겔 법을 이용하여도 비슷한 수준의 성능을 가지는 LSMO 제작이 가능하다는 사실을 알 수 있다.

4. 우주환경 적합성 검토

4.1 진공환경 적합성 검토

지구 궤도를 돌고 있는 인공위성 고도에서의 압력은  $10^{-10}$  torr 이하로 굉장히 낮은 고 진공 상태를 유지하고 있다. 따라서 이러한 환경에 노출되는 장비의 경우 이러한 고 진공 환경에서도 정상적으로 작동할 수 있게 설계되어야 한다. 제작된 시편의 경우 이러한 고 진공 환경에서의 사용을 목적으로 하기 때문에 진공 노출 후의 가변 방사 성능 평가는 필수적이다. 따라서 진공 환경 이후의 시편의 방사율 성능을 측정하기 위해 실험을 수행하였다. 앞서 제작된 시편을 진공 환경에 3 시간 노출 시키고 노출된 시간 중 2 시간은  $3.0 \times 10^{-6}$  torr 이하의 진공을 유지 하였다. 이와 같은 방법으로 3 번의 반복 노출을 수행 하였고, 노출 이후의 가변 방사 성능을 노출 전의 방사율 값과 비교해 보았다. Fig. 7(a)에서 고 진공 노출 이전의 방사율 측정 값과 이후의 값은 거의 변함이 없는 것을 알 수 있다. 따라서 제작된 LSMO 시편은 고 진공환경에서도 사용이 가능하다는 사실을 알 수 있었고, 이 결과를 통해 제작된 시편이 우주환경의 낮은



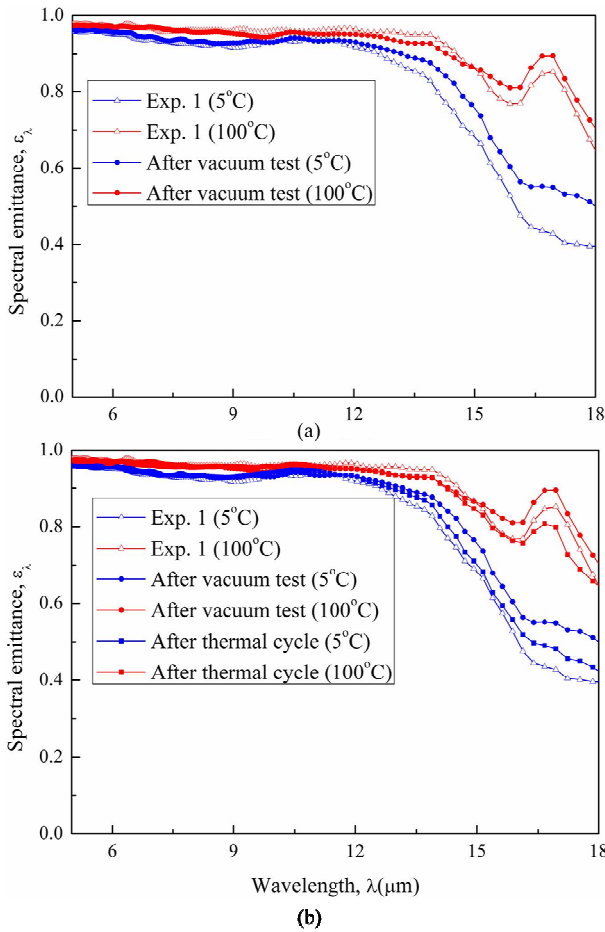


Fig. 7 Spectral emittance after (a) vacuum test (b) thermal cycle test

압력에서도 적절하게 사용이 가능하다는 것을 확인하였다.

#### 4.2 극저온환경 적합성 검토

우주 공간에서의 온도는 약 2.7K 으로 인공위성에서 작동하는 장비들은 이러한 환경에서도 적절하게 성능을 유지하여야 한다. 이러한 이유로 제작된 시편을 액체 질소를 이용하여 극저온 환경의 반복 노출 이후에도 성능이 유지되는지를 확인해보았다. 실험 방법은 제작된 시편을 액체 질소에 담근 후 일정시간 동안 유지하고 다시 상온에서 노출을 하는 방법으로 진행 하였다. 제작된 시편이 주변 온도에 도달하는 시간은 lumped capacitance method 를 이용하여 예측 하였다. 평형 온도까지 도달하는 시간  $t$  는 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$t = \frac{\rho V c}{h A_c} \ln \frac{T_i - T_\infty}{T - T_\infty}, \quad (7)$$

여기서  $\rho$  는 스테인리스강의 밀도,  $V$  는 시편의 부

피,  $c$  는 스테인리스강의 비열,  $h$  는 대류열전달 계수(convection heat transfer coefficient),  $A_c$  는 시편의 겉넓이,  $T_i$  는 초기온도,  $T_\infty$  는 액체질소의 온도,  $T$  는 평형 온도를 각각 나타낸다. 위 식으로 계산된 평형온도까지의 도달 시간은 약 2.0 초로 이 때  $T_i=27^\circ\text{C}$ 로 상온으로 가정하였고,  $T_\infty=-210^\circ\text{C}$ 로 액체질소의 기화온도로 가정,  $T=190^\circ\text{C}$ 로 K 타입의 열전대로 액체질소 속에서의 시편의 온도를 측정하여 사용하였다.  $h$  는 150 W/m<sup>2</sup>K 으로 가정하였는데 실제 시편을 액체질소에 담글 때 시편 주위에서 비등(boiling)현상이 일어나는 상변화(phase change) 열전달을 일으키게 되므로 실제 가정한 값보다 훨씬 큰 값을 가질 것이고, 따라서 실제 평형온도까지의 도달시간은 더 짧을 것이다. 실제 시편을 액체질소에 담근 시간은 1 ~ 2 분 가량으로 예측한 평형온도 도달시간보다 수십 배 더 많은 시간을 유지 하였고, 이후 상온에서 약 20 분 가량을 유지 하였다. 이 과정을 10 회 반복한 후 FT-IR 스펙트로미터를 이용해 방사율을 측정하고 방사율을 계산하였다. Fig. 7(b)는 제작 직후의 시편의 방사율, 진공환경 노출 이후의 방사율, 극저온 환경 이후의 방사율을 비교한 것으로 세가지 경우 모두 거의 차이를 보이지 않는 것을 확인하였다. 즉, 극저온 노출 이후에도 시편의 가변 방사 성능은 거의 변함이 없다는 것을 알 수 있다.

## 5. 결론

본 연구는 가변 방사율 소재인 LMSO 의 관한 연구로 보편적으로 많이 쓰이는 표준 세라믹 공정이 아닌 졸-겔 법을 개발하여 소재를 합성 하였다. 상온 근처에서 천이온도를 가지기 위해 스트론튬의 비율을 0.2 로 설정 하였다. X-선 회절 분석을 통해 제작된 소재가 페로브스카이트 구조를 가지는 것을 확인하였고 FT-IR 스펙트로미터를 이용해 방사율을 측정, 분광 방사율, 전방사율을 계산하여 실제 제작된 시편이 가변 방사 성능을 가지는 것을 확인 하였다. 우주 환경에 적합성을 알아보기 위해 진공 환경과 극저온 환경에서의 반복 노출을 하였고 노출 이후에도 시편의 가변 방사 성능은 거의 변함이 없다는 것을 확인하여 제작된 시편이 우주 환경에서도 적절하게 사용이 가능하다는 사실을 알 수 있었다.

## 후 기

“본 논문은 국방광역감시 특화연구센터 프로그램

램의 일환으로 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었습니다.”

### 참고문헌

- (1) Smith, J.E., 1989, “Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloy, ASM International,” Metals Park, Ohio.
- (2) Dillon, R.O., Le, K. and Ianno, N., 2001, “Thermochromic VO<sub>2</sub> Sputtered by Control of a Vanadium-oxygen Emission Ratio,” *Thin Solid Films*, Vol. 33, pp. 10~16.
- (3) Shimazaki, K., Tachikawa, S., Onishi, A. and Nagasaka, Y., 2001, “Temperature Dependence of Total Hemispherical Emittance in Perovskite-type Manganese Oxides, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>,” *High Temp.,-High Press.*, Vol. 33, pp. 525~531.
- (4) Shimazaki, K., Tachikawa, S., Ohnishi, A. and Nagasaka, T., 2001, “Radiative and Optical Properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0≤x≤0.4) in the Vicinity of Metal Insulator Transition Temperatures from 173 to 413K,” *International Journal of Thermophysics*, Vol. 22, pp. 1549~1561.
- (5) Shimazaki, K., Ohnishi, A. and Nagasaka, Y., 2003, “Development of Spectral Selective Multilayer Film for a Variable Emittance Device and Its Radiation Properties Measurements,” *International Journal of Thermophysics*, Vol 24, pp. 757~769.
- (6) Yan, C.H., Huang, Y.H., Wang, Z.M., Zhu, T., Liao, C.H., Cheng, F.X., Zhang, Z.L. and Xu, G.X., 2000, “Microstructure and Transport Properties of Sol-gel Fabricated La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Nanocrystalline Films on Si(100) Substrates,” *Thin Solid Films*, Vol. 336, pp. 302~305.
- (7) Zener, C., 1951, “Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure,” *Physical Review*, Vol. 82, pp. 403~405.
- (8) Urushibra, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G. and Tokura, Y., 1995, “Insulator-metal Transition and Giant Magnetoresistance in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>,” *Physical Review B*, Vol. 51, pp. 103~109.
- (9) Jiang, K., Tang, X. and Gong, S., 2007, “Preparation and Properties of (La, Sr)MnO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Method,” *Key Engineering Materials*, Vol. 336-338, pp. 220~223.
- (10) Yang, W. D., Chang, Y. H. and Hung, H., 2005, “Influence of Molar Ratio of Citric Acid to Metal Ions on Preparation of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Materials via Polymerizable Complex Process,” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 3611~3618.
- (11) Lui, S., Tan, X., Li, L. and Hughes, R., 2005, “Synthesis of Strontium Cerates-based Perovskite Ceramics via Water-soluble Complex Precursor Routes,” *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 327~335.