

태양 선택흡수막의 특성 분석

Property Analysis of Solar Selective Coatings

이길동*

Lee Kil-Dong*

(Submit date : 2013. 5. 3., Judgment date : 2013. 5. 8., Publication decide date : 2013. 7. 23.)

Abstract : The chemical composition of the black Cr solar selective coatings electrodeposited were investigated for property analysis by using a XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) before and after annealing in air at 300 °C ~ 500 °C for 120 hours. Black Cr selective coating exposed by solar radiation for 5 months was compared with annealed sample. In addition, The Cu solar selective coatings were prepared by thermal oxidation method for low temperature application. The samples obtained were characterized by using the optical reflectance measurements by using a spectrometer. Optical properties of oxidized Cu solar coatings were solar absorptance (α) \simeq 0.62 and thermal emittance (ϵ) \simeq 0.41 (100 °C). In the as-prepared Cr black selective coating, the surface of the coating was found to have Cr hydroxide and Cr. The Cr hydroxide of the major component was converted to Cr₂O₃ or CrO₃ form after annealing at 500 °C with the desorption of water molecules. The black Cr selective coating was degraded significantly at temperature of 500 °C. The main optical degradation modes of this coating were diffusion of Cu substrate materials.

Key Words : 화학조성(Chemical composition), X-선 광전자분광(XPS), 열적산화방법(Thermal oxidation method), 크롬 수산화물(Cr hydroxide), 확산(diffusion)

1. 서 론

태양열 온수 급탕시스템에 선택흡수막(solar selective coating)이 표면처리 된 집열판(absorber plate)을 사용하면 급탕시스템의 효율을 증가시킬 수 있으므로 선택흡수막은 중요한 소재 중의 하나이다. 선택흡수막은 태양스펙트럼

파장 영역인 0.3-2.5 μm 영역에서 태양 흡수율 (α)이 최대가 되고 동시에 집열기의 작동 온도에 해당하는 적외선 영역 2.5-25 μm 에서 열복사율 (ϵ)이 최소가 되는 특성을 가지고 있어야 하며 또한 고온에서도 열적내구성이 강해야 된다.¹⁾ 흑색 Cr (black chrome) 태양 선택흡수막은 상업용 대량생산을 위해 주

* 이길동(교신저자) : 경기대학교 전자물리학과
E-mail : gdlee@kyonggi.ac.kr, Tel : 031-249-9621

* Lee Kil-Dong(corresponding author) : Department of Electrophysics, Kyonggi University.
E-mail : gdlee@kyonggi.ac.kr, Tel : 031-249-9621

로 Ni, Cu 등 금속 기판 위에 Cr산 (chromic acid) 전해질에 특별한 첨가제가 포함된 전해질을 사용하여 가장 광범위하게 전기도금법으로 제작되었다. Cr 선택흡수막의 구조와 화학적 조성, 성능과 열퇴화 현상에 대해 지난 20년 동안 제작조건과 도금액의 조성을 최적화하기 위해 연구가 광범위하게 연구되어 왔다.¹⁻⁶⁾ 금속 Cr이 유전체 매질내 박여 있다는 단순한 모델로 시작하여 표면층에는 거의 Cr 산화물층으로 되어 있고 박막과 기판의 계면 근처에는 금속 Cr이 다량으로 분포되어 있는 원소 조성의 변화가 있는 복합체 (graded composite) 모델로 발전 되어 왔다. 현재는 일반적으로 흑색 Cr 선택흡수막의 막 내부는 금속 Cr 입자와 산화물 (Cr-Cr₂O₃)로 이루어져 있고 그리고 표면층에는 거의 Cr 산화물층으로 형성되어 있는 원소 조성의 변화가 있는 복합체로 받아지고 있다. 금속 Cr 입자의 크기는 500 ~ 1000 Å이며 박막의 표면에서 기판 쪽으로 갈수록 Cr 입자의 크기는 증가하는 것으로 알려져 있다³⁾⁶⁾. SEM(scanning electron microscopy)으로 흑색 Cr 층의 표면형상 (surface morphology)의 연구 결과 Cr 층은 공극(void)과 함께 미세한 표면으로 되어 있음을 확인하였다.⁶⁾ 그 외에도 X-선 회절 실험과 TEM (transmission electron microscopy) 연구로 초기에 비정질 산화물로 덮여 있는 층이 300 °C 이상 온도에서 열처리되면 Cr₂O₃ 로 결정화되면서 미세한 공극이 존재하는 것도 밝혀졌다.⁶⁾ 기판의 표면형상과 구조도 흑색 Cr의 구조와 열적안정성에 중대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 최근에는 표면 분석장치인 AES (Auger electron spectroscopy), SIMS (secondary ion mass spectroscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 등을 이용하여 선택흡수막의 화학조성을 분석하

는 데에 사용되어 왔다.⁸⁾⁹⁾

따라서 본 연구에서는 제작된 흑색 Cr 선택흡수막의 특성을 분석하기 위해 온도 300 ~ 500 °C에서 장기간 동안 열처리시킨 시료와 직접 태양 복사선 (Solar Radiation)에 장기간 노출시킨 시료를 XPS로 분석하여 시료 표면 근처 영역에서의 새로운 조성을 분석 하는 데에 그 목적이 있다. 그 외에도 저온용으로 최근까지 광범위하게 연구되고 있는 tandem 형태인 흑색 Cu 선택흡수막을 250 ~ 600 °C의 온도에서 가열산화법으로 제작하여 그 특성도 함께 비교 분석하였다.

2. 이론적 고찰

박막의 흡수율 α 는 파장에 따른 반사율 $R(\lambda)$ 을 측정하여 아래식을 사용하여 계산할 수 있다. 즉,

$$\alpha = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R_\lambda] I_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda d\lambda} \quad (1)$$

이다. 여기서 I_λ 는 파장에 따른 입사복사에너지, λ_1 과 λ_2 는 파장 범위를 나타낸다. 만약 태양 복사스펙트럼 분포를 등에너지 간격으로 20개 구간으로 나누면 selected ordinate method으로 식 (1)은 아래와 같은 식으로 계산 할 수 있다.

$$\alpha = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{20} R_{\Delta\lambda_i}}{20} \quad (2)$$

지구 대기층 위 0.3-3.0 μm 영역의 흡수율을 평가하기 위해 선택흡수막 시료의 반사율을 측정하여 O. H. Olson¹⁰⁾에 의해 제안된 “20 selected ordinates” 방법을 사용하여 계산하였다. 열복사율 ϵ 는 파장 2.5-25 μm 영역에서의 적외선 반사율을 측정하여 온도 $T=100^\circ\text{C}$ 흑체 복사에 대해 계산하였다. 즉,

$$\epsilon = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_b(\lambda, T)(1 - R(\lambda))d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_b(\lambda, T)d\lambda} \quad (3)$$

이다. 여기서 λ_1 (2.5 μm)과 λ_2 (25 μm)는 파장 범위를 나타낸다. $I_b(\lambda, T)$ 는 100°C 에서의 흑체복사 스펙트라이다.

3. 실험

3.1 시료제작

흑색 Cr 선택흡수막의 조성과 광학적 특성을 분석하기 위해 흑색 Cr 선택흡수막은 chromonyx 종류의 도금액을 사용하여 전기도금법으로 제작한 materials technology inc.(USA)에서 구입한 시료를 사용하였다.

일반적으로 chromonyx bath의 전해질은 주로 chromic acid, acetic acid, trivalent chromium, iron, barium 등이 포함된 것으로 알려져 있다. 시료는 잘 연마된 Cu 기판위에 Ni 층을 전착 시킨 후 그 기판 위에 다시 흑색 Cr 선택흡수막 (두께 약 200 nm)이 전착되었다. 그외 저온용 Cu 선택흡수막을 제작하기 위해 잘 연마시킨 Cu 기판을 세척한 후 전기로를 사용하여 공기중 250 - 600 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 10~40 분간 가열 산화시켜 Cu 기판 위에 Cu 산화물 층 (CuO)을 형성시킨 tandem형태의 Cu 태양

선택흡수막 (Cu/CuO)을 제작하였다.

3.2 측정

선택흡수막의 반사율은 실온에서 자외선-가시광선-근적외선분광광도계 (UV/VIS/NIR spectrometer, Varian Carry 5000)를 사용하여 파장 범위 0.2-2.5 μm 영역의 반사율을 측정하였다. 적외선 반사율은 적외선 분광분석기 (FTIR, Bruker IFS-66/S)를 사용하여 파장 범위 2.5-25 μm 영역에서 측정하였다. 시료의 표면 조성분석은 XPS (ESCA 2000, VG microtech)으로 분석하였다. 이때 시료의 표면손상을 최소화하기 위해 시료의 표면은 에칭 하지 않았다. 측정동안 진공조의 진공은 $\sim 10^{-9}$ torr 이하 였으며 사용된 X-선은 MgK_{α} (1253.6 eV)였다. 0점 보정은 C 1S 284.6 eV로 하였다. 선택흡수막의 특성을 분석하기 위해 열처리는 전기로를 사용하여 공기중 실온 상태에서 시료를 전기로에 집어 넣어 일정한 온도 300 ~ 500 $^\circ\text{C}$ 로 서서히 증가시켜 일정시간 동안 유지시킨 후 다시 실온으로 냉각시킨 후 시료를 꺼내어 반사율을 측정하였다.

한편 다른 흑색 Cr 태양 선택흡수막의 시료 (크기: 5 cm \times 5 cm)는 실외에서 태양복사선 ($\sim 1366 \text{ W/m}^2$)에 5개월 (5/30/2012 - 10/31/2012) 동안 직접 노출시켜 열퇴화 시험결과와 비교하였다

4. 실험결과 및 논의

4.1 흑색 Cr 선택흡수막

Fig. 1의 (a)와 (b)는 흑색 Cr 선택흡수막의 열처리전과 후의 XPS survey scan 스펙트라를 나타낸 것이다.

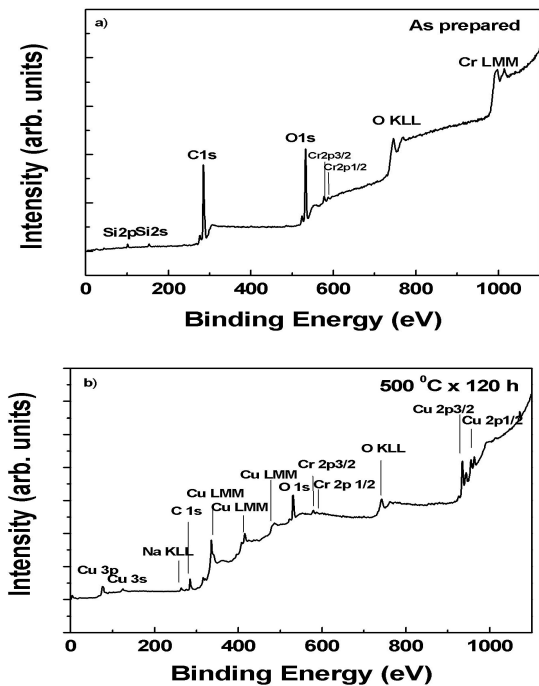


Fig. 1 XPS survey scan spectrum of the black Cr selective coatings: (a) as prepared sample, and (b) annealed sample at 500 °C for 120 h

제작된 시료 (a)에서 선택흡수막의 주 원소는 Cr 2p, O 1s가 검출되었으며 Cr LMM은 Auger 전이 피크다. 500 °C에서 120시간 열처리된 시료 (b)에서의 표면 성분은 Cr 2p, O 1s가 주성분이지만 Cu 3p, Cu 3s, Cu 2p_{1/2}, Cu 2p_{3/2}가 검출되었다. 이것은 기판물질 Cu가 표면 쪽으로 확산이 일어났기 때문이다. 이 결과는 고온에서 기판물질의 확산은 선택흡수막의 열퇴화가 일어나 흡수율을 감소시키는 원인이 되고 있다. 따라서 그림 1의 (a) 시료의 $\alpha = 0.961$ 에서 (b) 시료가 $\alpha = 0.815$ 로 감소하였음을 설명해준다. C 1s와 Si 2p와 Si 2s는 표면 오염 물질이다. Table 1은 흑색 Cr 선택흡수막 시료 cr-1, cr-2, cr-3, cr-4, cr-5, cr-6의 반사율을 측정된 값으로부터 식 (2)와 식 (3)을 이용하여 계산한 흡수율 α 과 열복사율 ϵ

의 계산결과를 요약해서 나타내었다.

Table 1. Integrated absorbance and emittance for black Cr solar selective coatings before and after heating

Sample No.	Heat treatment	α	ϵ
cr-1	as-prepared	0.961	0.08
cr-2	300°C × 120 h	0.938	0.03
cr-3	350°C × 120 h	0.830	0.03
cr-4	400°C × 120 h	0.806	0.03
cr-5	500°C × 120 h	0.815	0.04
cr-6	solar exposure x 5 months	0.941	0.04

표 1에서 알 수 있듯이 ϵ 은 주로 기판물질 Cu에 좌우되므로 큰 변화가 없었다. 선택흡수막에서의 ϵ 는 열처리에 의해 약간 감소하는 경우도 있었으나 이것은 박막에서 수분의 손실 때문인 것으로 보여진다. 열처리된 시료 cr-2 ~ cr-5는 제작된 시료 cr-1에 비해 흡수율이 크게 감소함을 알 수 있으나 태양 복사선에 5개월 동안 직접 노출 시킨 시료 cr-6은 큰 변화가 없었다. 특히 전기로의 적외선에 의해, 시료 cr-5는 표면의 Cr 입자가 심하게 산화 되어 광퇴화가 크게 일어났으나 태양 복사선 (자외선, 가시광선, 적외선 등 포함)에 의한 광퇴화 ($\Delta\alpha$)는 $\alpha = 0.961$ 에서 $\alpha = 0.940$ 로 감소되어 $\Delta\alpha = 0.021$ 로 적게 일어났다. 이것은 photodesorption 현상¹¹⁾에 의해 Cr 표면의 산소량의 감소가 일어나 산화를 지연시켜 결과적으로 광퇴화를 감소시킨 것으로 믿어진다.

Fig. 2는 흑색 Cr 선택흡수막을 장시간 동안 열처리 시킨 후 시료 cr-5, 태양복사선에 직접 5개월 동안 노출 시킨 시료 cr-6 및 제작된 시료 cr-1의 자외선-가시광선-근적외선 영역의 반사율 변화를 나타내었다.

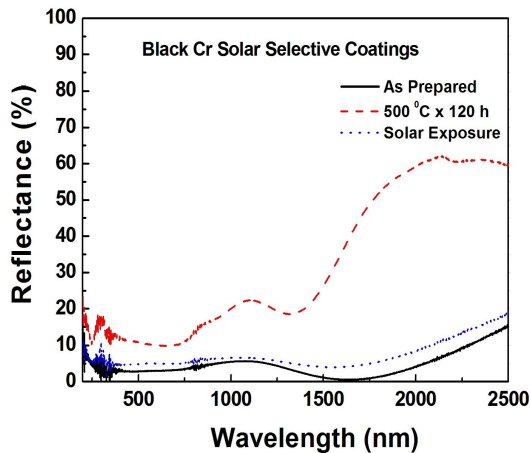


Fig. 2 Spectral reflectance of the back Cr selective coatings before and after annealing

그림에서 보면 500 °C에서 열처리된 시료 cr-5는 가열전 시료 cr-1보다 200 - 2500 nm 영역에서 반사율이 높게 측정되어 α 가 0.961에서 0.815로 크게 감소 하였다. 이 결과는 주로 박막 표면의 Cr이 산화되어 Cr 산화물이 형성된 것으로 보여지며 이것은 시료의 열처리에 의해 표면 조성이 변한 것을 입증해준다. 그러나 태양 복사선에 노출된 시료 cr-6의 반사율은 제작된 시료 cr-1과 큰 차이를 나타내지 않았다.

표 1에서 열처리에 의한 흡수율의 감소는 Cr 선택흡수막의 전자구조와 관련 있다고 판단하고 XPS로 흑색 Cr의 core level을 측정하였다. 실험에 사용된 XPS 분석 장치는 박막의 바깥 표면 약 20-30 nm 영역에서의 원소와 화학적 결합상태를 확인할 수 있으며 연구된 시료의 표면적 (크기: 1 cm x 1 cm)은 1 cm²였다.

Fig. 3은 열처리전과 후의 시료와 그리고 태양 복사선에 5개월 동안 직접노출 시킨 시료의 흑색 Cr 선택흡수막을 XPS로 측정한 Cr 2p core level 스펙트라를 나타낸 것이다.

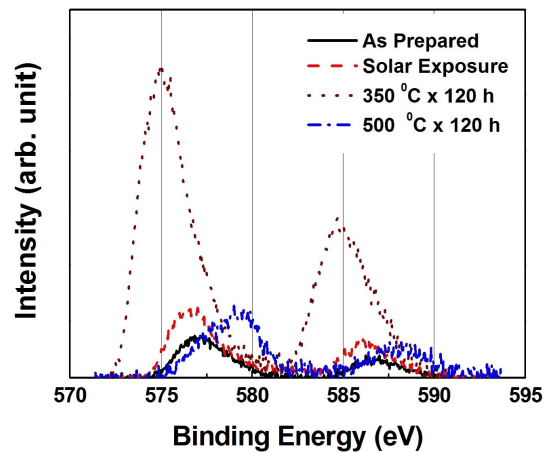


Fig. 3 Cr 2p core level spectra of the as prepared and annealed black Cr solar selective coatings

그림에서 알 수 있듯이 표면 위에서의 Cr 2p 스펙트럼은 spin-orbit doublet를 보이고 있다. 제작된 시료 (As Prepared)의 Cr 2p core level의 binding energy (BE)는 spin-orbit doublet (Cr 2p_{3/2} center peak: 577.16 eV, Cr 2p_{1/2} center peak: 586.39 eV)를 보이고 있으며 약 9.23 eV로 분리되어 있다. 그러나 열처리 시료와 태양 복사선에 노출된 시료의 Cr 2p 결합에너지 피크는 제작된 시료보다 낮은 에너지쪽으로 화학적 편이 (chemical shift)가 일어난 것을 볼 수 있다. 특히 350 °C에서 120시간 열처리한 후에는 Cr 2p의 결합에너지가 낮은 BE 쪽으로 크게 변함을 나타낸다. 이러한 BE의 화학적 편이는 표면 근처의 Cr 금속 입자의 화학적 결합상태의 변화가 일어나 Cr 산화물 구조로 변한 것을 의미한다. 그러나 500 °C에서 120시간 동안 열처리 된 시료의 경우는 2p core level의 BE 중심 피크가 제작된 시료에 비해 높은 BE 쪽으로 화학적 편이가 크게 일어남을 볼 수 있다. 이것은 기판물질 Cu가 표면쪽으로 확산이 일어나 CuO가 되면서 Cr 성분과 결합하여 CuCr₂O₄계의 복합

물질로 구조변화가 일어난데에 그 원인이 일부 있는 것으로 판단된다. 그러나 태양복사선에 노출된 시료는 제작된 시료에 비해 BE 피크의 편이가 약간 낮은 쪽으로 편이가 일어났다. 따라서 이러한 결과로부터 고온에서의 광퇴화 현상은 기판물질 Cu가 표면쪽으로의 확산과 표면에 많은 Cr 산화물로의 구조변화가 흡수율을 감소시키는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 XPS로 측정된 흑색 Cr 선택흡수막의 열처리 전과 후의 O 1s core level 스펙트라를 나타낸 것이다.

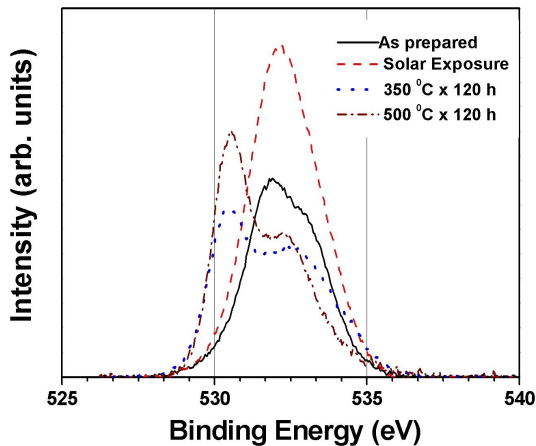


Fig. 4 O 1s core level spectra of the as prepared and annealed black Cr solar coatings

그림 4에서 알 수 있듯이 제작된 시료의 BE 531.6 eV와 비교해보면 350 °C (BE: 530.3 eV)와 500 °C (BE: 530.4 eV)에서 열처리된 박막에서는 Cr 입자의 화학적 상태의 변화가 일어남을 확인 할 수 있다. 즉 표면은 열에 의해 많은 Cr 입자가 산화되어 Cr 입자는 감소하고 Cr 산화물 (Cr₂O₃; O1s의 BE 530.3 eV)이 증가 되어 표면을 덮고 있음을 추정 할 수 있다. 그러나 태양복사선에 노출된 시료는 거의 변화가 없었다.

Fig. 5에서 제작된 시료의 경우 Cr 2p 피크는 2개의 gaussian 피크로 curve fitting 하여 2개의 성분을 갖는 것으로 결정할 수 있다. 2p_{3/2} 피크의 BE는 각각 576.867 eV, 578.969 eV 였으며 2p_{1/2} 피크의 BE 값도 각각 586.579 eV, 588.766 eV 였다. Fitted 스펙트럼은 실험치 (Data)와 잘 일치함을 보이고 있다. Cr 2p_{3/2}의 BE 576.867 eV는 Cr(OH)₃ 혹은 CrOOH 형태의 Cr 수산화물에서의 Cr의 BE인 것으로 보여진다.^{3,4)}

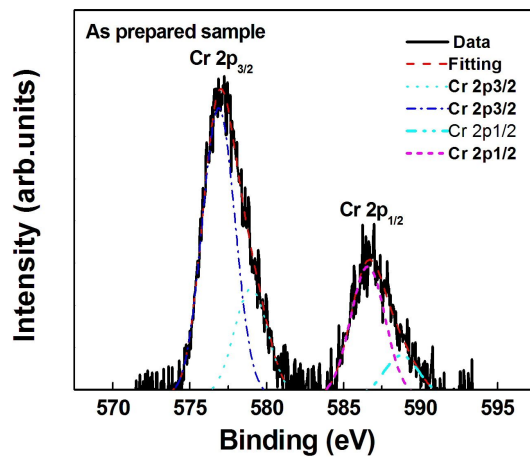


Fig. 5 Cr 2p core level spectra resolved into different components for as prepared sample

Fig. 6은 공기중 500 °C 온도에서 120 시간 동안 열처리 한 후의 흑색 Cr 선택흡수막 시료의 Cr 2p_{3/2} core level 스펙트라가 2개의 gaussian peak로 curved fitting 된 것을 볼 수 있다. 2p_{3/2} 피크에 대해 얻어진 BE는 각각 576.513 eV, 578.34 eV 였으며 BE 2p_{1/2} 피크 값도 각각 586.212 eV, 588.222 eV 였다. Fitted 스펙트럼 역시 실험치와 잘 일치함을 보이고 있다. 그림 6에서 Cr 2p_{3/2}의 BE 576.513 eV, BE 578.34 eV는 이미 보고된 G. Zajac 등⁴⁾의 실험값과 비교해 보면 Cr₂O₃와

CrO₃형태가 혼합되어 나타난 Cr 산화물인 것으로 보여진다. 그림에서 peak로 표시된 것은 알려지지 않은 noise 피크다. 이 결과로 미루어 보아 제작된 시료 표면의 Cr(OH)₃ 혹은 CrOOH 형태의 Cr 수산화물은 열처리에 의해 H₂O, 혹은 H의 방출이 일어나고, 이 과정에서 광흡수의 원인이 되는 금속 Cr의 일부가 산화되어 Cr 산화물로의 구조 변환이 일어나서 광퇴화가 일어났음을 추정 할 수 있다.

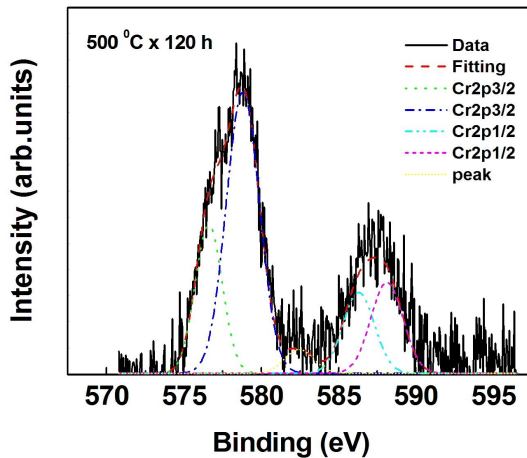


Fig. 6 Cr 2p core level spectra resolved into different components for annealed sample

4.2 흑색 Cu 선택흡수막

Table 2는 Cu를 가열 산화법으로 제작한 Cu 선택흡수막의 시료 A B, C, D, E, F, G, H 및 I의 반사율 측정값으로부터 식(2)와 식(3)을 이용하여 계산한 α 와 ϵ 의 계산한 결과를 요약해서 나타내었다.

표 2에서 알 수 있듯이 Cu를 400 °C 온도에서 30분간 가열 산화시켜 CuO가 형성된 시료 G ($\alpha = 0.62$, $\epsilon = 0.01$)는 제작된 시료 A ($\alpha = 0.21$, $\epsilon = 0.04$)에 비해 흡수율 차이 $\Delta\alpha = 0.41$, 열복사율의 차이 $\Delta\epsilon = -0.03$ 가 일어나 다른 시료에 비해 광학적 특성이 향상된 것을

볼 수 있다. 그러나 시료 I의 경우는 600 °C의 온도에서 흡수율 ($\alpha = 0.68$)은 증가 되었으나 복사율 ($\epsilon = 0.14$)도 함께 동시에 증가되어 시료 G보다 성능이 떨어진다. 이것은 고온에서 Cu 기판의 표면 Cu 산화물층이 너무 두껍게 형성되어 CuO (band gap 1.5 eV)의 반도체막이 광을 많이 흡수하여 $\alpha = 0.68$ 이 되었으나 태양광의 적외선에 불투명하여 $\epsilon=0.14$ 으로 증가되어 성능이 저하됨을 알 수 있다. 표에서 보면 산화온도가 증가하면 α 가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 결과는 Scherer 등¹²⁾이 XRD 실험결과, CuO 양이 증가하면 α 가 증가한다고 보고한 사실과 일치한다. 앞으로 산화온도와 시간을 조정하여 최적 산화층의 두께를 조절해야 성능이 개선시킬 수 있을 것으로 믿어진다.

Table 2. The absorptance and emittance values of CuO coating before and after thermal oxidation tests in air.

Sample No.	Thermal oxidation	α	ϵ	$\Delta\alpha$	$\Delta\epsilon$
A	As-prepared	0.21	0.04	0	0
B	250°C×25 min	0.48	0.01	0.27	-0.03
C	300°C×10 min	0.50	0.01	0.29	-0.03
D	300°C×20 min	0.53	0.01	0.32	-0.03
E	300°C×30 min	0.56	0.01	0.34	-0.03
F	300°C×40 min	0.57	0.02	0.36	-0.02
G	400°C×30 min	0.62	0.01	0.41	-0.03
H	450°C×40 min	0.62	0.02	0.41	-0.02
I	600°C×30 min	0.68	0.14	0.47	0.10

5. 결 과

흑색 Cr 선택흡수막과 흑색 Cu 선택흡수막의 특성을 비교 평가한 결과 제작된 흑색 Cr 선택흡수막 시료의 표면조성은 Cr(OH)₃혹은 CrOOH 형태의 Cr 수화물이 확인되었다. 공

기중 300 °C에서 120 시간 동안 열처리한 경우의 시료는 흡수율의 감소가 가장 적게 일어났다. 500 °C의 온도에서 120 시간 동안 열처리한 시료의 조성은 주로 Cr 입자의 부분적 산화가 일어나 Cr₂O₃ 혹은 CrO₃ 형태의 Cr 산화물 형성과 동시에 Cu 기판이 표면에 확산되어 CuCr₂O₄계의 복합물질로 구조변화가 일어나 흡수율이 크게 감소하였음을 XPS로 확인할 수 있었다. 태양복사선에 5개월 동안 직접 노출 시킨 흑색 Cr 선택흡수막 시료는 표면에서의 Cr(OH)₃의 반도체성 표면 물질에 의한 photodesorption 현상에 의해 산화가 지연된 것으로 믿어진다. 한편 가열 산화온도와 시간에 따라 제작한 저온용 흑색 Cu 선택흡수막 시료는 Cu를 400 °C 온도에서 30분간 가열 산화시켜 CuO가 형성된 시료 ($\alpha = 0.62$, $\epsilon = 0.01$)가 광학적 특성이 향상된 것을 볼 수 있었다.

후 기

본 연구는 2012학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음 (과제번호: 2012-043).

참 고 문 헌

1. J. N. Sweet, R. B. Pettit and M. B. Chamberlain, Sol. Energy. Mater. **10**, 251 (1984).
2. C. M. Lampert, Thin Solid Films **72**, 73 (1980).
3. C. Anandan, V. K. William Grips, K. S. Rajam, V. Jayaram and P. Bera, Appl. Surf. Sci. **191**, 254 (2002).
4. G. Zajac, G. B. Smith and A. Ignatiev, J. Appl. Phys. **51**, 5544 (1980).
5. K. D. Lee, W. C. Jung and J. K. Kim, Sol.

- Energy Mater.Sol. Cells **63**, 125 (2000).
6. A. Ignatiev, P. O'Neill and G. Zajac, Sol. Energy Mater. **1**, 69 (1979).
7. G. B. Smith, K. Teytz and P. Hillery, Sol. Energy Mater. **9**, 21 (1983).
8. G. B. Smith, G. Zajac and A. Ignatiev, Surf. Sci. **114**, 614 (1981).
9. O. T. Inal and A. Scherer, J. Materials Science **21**, 729 (1986).
10. O. H. Olson, Applied Optics **2**, 109 (1963).
11. G. Smith, G. Zajac and A. Ignatiev, Solar Energy **29**, 279 (1982).
12. A. Scherer, O. T. Ital and A. J. Singh, Sol. Energy Mater. **9**, 139 (1983).