



HAL
open science

(Nano)composites en revêtement déposés par technologie plasma pour la conversion de l'énergie solaire

Danielle Ngoue

► **To cite this version:**

Danielle Ngoue. (Nano)composites en revêtement déposés par technologie plasma pour la conversion de l'énergie solaire. Matériaux. Université de Perpignan, 2021. Français. NNT : 2021PERP0011 . tel-03362709

HAL Id: tel-03362709

<https://theses.hal.science/tel-03362709v1>

Submitted on 2 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par

UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale **305: Energie et
Environnement**

Et de l'unité de recherche **PROMES - CNRS UPR 8521**

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

Présentée par Danielle NGOUE

**(Nano)composites en revêtement déposés par
technologie plasma pour la conversion de l'énergie
solaire**

Soutenue le 19 mai 2021 devant le jury composé de

C. DUBLANCHE- TIXIER	Professeure, U. de Limoges , ENSIL-ENSCI, IRCER	Rapporteur
P. RAYNAUD	Directeur de recherche, CNRS, LAPLACE	Rapporteur
A. GOULLET	Professeur, Polytech Nantes	Examineur
L. DUBOST	Docteur ingénieur, IREIS HEF	Examineur
F. MASSINES	Directrice de recherche	Examineur
É. TOMASELLA	Professeur, U. Clermont Auvergne	Invité
L. THOMAS	Professeur, UPVD, PROMES	Directeur
A. SOUM-GLAUDE	Ingénieure de recherche, CNRS, PROMES	Co-directrice
S. QUOIZOLA	Maître de conférences, UPVD, PROMES	Co-encadrant

Remerciements

Parce que d'où je viens on dit qu'il faut tout un village pour élever un enfant, et par analogie parce que mes efforts seuls n'auraient pas été suffisants pour achever les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse, je tenais à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont accompagnée, et qui ont partagé avec moi ces moments de bonheur, de joie et de réussite, mais également de stress, et de galère.

Merci premièrement à mes directeurs de thèse, Laurent Thomas, Audrey Soum-Glaude et Sébastien Quozola, pour la confiance qu'ils m'ont accordée dès le début de cette aventure, et au cours de ces années de thèses. Par votre encadrement, vous m'avez donné l'opportunité d'intégrer la "SELECTEAM" et de m'épanouir pleinement dans mon travail. Merci à vous de m'avoir laissé diriger mes travaux, explorer les voies qui me tenaient à cœur, tout en me dirigeant et en m'apportant l'aide et le soutien intellectuel et moral dont j'avais besoin.

Mon travail se déroulant dans le cadre de deux projets collaboratifs (PLASMECO région Occitanie, et NANOPLAST PRCE), je tenais également à remercier toutes les personnes qui se sont investies dans ces travaux. C'est donc un grand merci que j'adresse à tous les partenaires de ces projets, et plus particulièrement à Éric Tomasella et Angélique Bousquet de l'ICCF, Antoine Goulet de l'IMN, Thierry Sauvage du Cemhti, Laurent Dubost de IREIS-HEF et Françoise Massines du laboratoire PROMES, ainsi que tous leurs collaborateurs, pour leur disponibilité et les ressources qu'ils ont mis à ma disposition.

Merci également à Emmanuel Hernandez, Manu, qui a été d'une grande aide pour les réparations et les modifications du réacteur. Ce fut un véritable plaisir de travailler avec toi, et tes blagues ne me manqueront sûrement pas (:p bien sûr que si). Merci à Yonko Gorand et Hervé Glénat pour le temps consacré à l'analyse de mes échantillons et leur apport pour les interprétations. Merci à Philippe et Faissal pour les dépannages informatiques (je me rappelle encore la dépression quand j'ai perdu toutes mes données :o, heureusement que vous êtes de véritables héros). Merci à tous les permanents du laboratoire PROMES pour leur bienveillance et leurs conseils, et plus particulièrement à Sandrine qui fait souvent le tour pour nous rappeler qu'il faut penser à rentrer se reposer :).

Merci également à toutes les personnes formidables avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler et qui ont été d'une très grande aide : Madame Diop la meilleure stagiaire et binôme (tu vas me manquer, je te laisse mon CV pour tes futurs projets :)), Alex toujours disponible malgré la distance, beauté Béa toujours à l'écoute et prête à aider et Laurie, Vincent et Antoine qui m'ont accompagnée au tout début. Merci également à tous les doctorants que j'ai rencontrés et avec qui je garde de très bons souvenirs. Vous êtes nombreux mais je tenais à citer les incontournables : Chloé, Nouha, Romain, Anis, Youssef, Shab, Antoine. Vous avez été de véritables soutiens émotionnels et même partenaires de jeux et de relaxation pour d'autres (clins d'œil à Antonella et Samia).

Je ne saurais ne pas adresser mes remerciements aux amis qui m'ont accueilli à Perpignan et qui m'ont aidée à y prendre mes repères (Hervé, Olivia, Perfide), à ceux qui continuent de m'accompagner dans mes aventures (Inoussa, Bernice, Nama, Audrey, Fabiola et Cédric), à

ceux qui ont toujours été là malgré la distance et mes indisponibilités (Lila, Pachelie, Donald, Boris, Francine, Arlette, David, Leslie, Aldrick, Danielle, Nelly etc.), et j'en oublie certainement.

Enfin le meilleur pour la fin, merci à toute ma famille. A mon père pour m'avoir donné les moyens d'arriver à cette étape de ma vie (Merci papa), à mes petits frères Juju et DD pour leur amour, et à mes sœurs Estelle et Nancy pour les nuits blanches et le soutien inébranlable. Vous êtes certainement le plus beau cadeau que Dieu m'a fait, et la fierté que je lis dans vos yeux est la plus belle de mes réussites.

Sommaire

Sommaire	1
Liste des figures	5
Liste des tableaux	13
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	23
1. Généralités sur les centrales solaires à concentration	26
1.1. Principe de fonctionnement des technologies CSP	26
1.2. Les différents types de technologies CSP	29
1.3. Les récepteurs solaires : principe de fonctionnement d'un tube absorbeur	33
2. Les absorbeurs sélectifs	36
2.1. Les différents types d'absorbeurs sélectifs	36
2.2. Le choix des matériaux	42
3. Fabrication d'absorbeurs sélectifs : procédés de dépôt par plasma et modes de croissance des couches	46
3.1. Généralités sur le plasma	46
3.2. Les techniques de dépôt par plasma	50
3.3. Les différents modes de croissance des films minces	59
4. Mécanismes de vieillissement des absorbeurs sélectifs	63
4.1. La diffusion atomique	64
4.2. L'oxydation	65
CONCLUSION	66
CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES	69
1. Présentation du réacteur de dépôt IDEFIX	72
1.1. Le porte-substrat	74
1.2. Système de pompage	75
1.3. Système d'injection des gaz	75

1.4. Système de génération du plasma.....	76
1.5. Synthèse.....	77
2. Diagnostic de la phase plasma : la spectroscopie d'émission optique (SEO).....	77
2.1. Concentration d'espèces : actinométrie.....	78
2.2. Estimation de la température électronique.....	78
2.3. Dispositif expérimental et analyse des données.....	79
3. Caractérisation physico-chimique des matériaux.....	80
3.1. Microscopie à balayage (MEB) et micro-analyse par dispersion d'énergie (EDS).....	80
3.2. Profilométrie à stylet.....	82
3.3. Microscopie à force atomique (AFM) et microscopie à Force de Kelvin à modulation d'amplitude (AM-KFM).....	84
3.4. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	87
3.5. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	90
3.6. Spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS).....	92
4. Caractérisation des propriétés optiques des matériaux.....	94
4.1. Ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase.....	94
4.2. Spectrophotométrie.....	95
5. Simulation et optimisation des performances solaires : logiciel COPS.....	98
5.1. Principe de simulation des performances optiques du logiciel COPS.....	98
5.2. Principe d'optimisation des performances solaires du logiciel COPS.....	100
6. Vieillessement des matériaux.....	101
CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D).....	103
1. Etude de la faisabilité des composites par la voie 2D.....	106
1.1. Elaboration.....	106
1.2. Imageries de surface et en tranche.....	107
1.3. Conclusion.....	114
2. Design de multibicouches (W/SiC:H) _n	114
2.1. Optimisation du nombre de bicouches.....	115
2.2. Influence de l'épaisseur de la couche de SiC:H.....	125
2.3. Conclusion.....	128

3. Effet du vieillissement thermique sur les multibicouches (W/SiC:H) _n : vers des composites 3D par diffusion ?.....	129
3.1. Effet du vieillissement thermique sur un multibicouche W/SiC:H_2/30 nm	129
3.2. Effet du vieillissement thermique sur un multibicouche W/SiC:H_2/60 nm	133
CONCLUSION	152
Ce qu'il faut retenir du Chapitre 3	155
CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE.....	157
1. Simulation des revêtements composites de type métal-SiC:H	160
1.1. Influence de la nature des particules métalliques sur les performances solaires...	161
1.2. Influence des paramètres du design sur les performances solaires	167
2. Elaboration des composites W-SiC:H par PVD réactive radiofréquence : Etude du procédé de dépôt.....	172
2.1. Recherche des conditions expérimentales pour le dépôt de composites W-SiC:H par PVD réactive radiofréquence	172
2.2. Influence de l'épaisseur et du recuit à 500°C sous air sur la microstructure et les performances optiques des films W-SiC:H élaborés par PVD réactive radiofréquence.	184
2.3. Bilan sur l'élaboration des composites W-SiC:H et leurs caractéristiques	194
3. PVD réactive radiofréquence : premiers éléments de l'apport des sources micro-ondes ECR sur la décharge PVD RF.....	197
CONCLUSION	200
Ce qu'il faut retenir du Chapitre 4	203
CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR	205
1. Elaboration des films W-SiC:H par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources micro-ondes : identification du domaine d'étude	208
2. Diagnostic par SEO du plasma de dépôt par PVD réactive sans et avec assistance des sources ECR.....	216
2.1. Température et densité électroniques : Effet de la puissance micro-ondes.....	219
2.2. Evolution des espèces réactives dans le plasma en fonction des paramètres de dépôt	221
2.3. Bilan d'étape sur le procédé hybride suite aux mesures de diagnostic SEO	227
3. Etude du procédé de dépôt des composites par PVD réactive avec assistance des sources micro-ondes ECR.....	228
3.1. Effet de la nature du substrat sur la microstructure des composites W-SiC:H	229

3.2. Effet de la puissance micro-ondes sur la composition des composites	234
3.3. Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques : vers une optimisation	238
3.4. Impact du recuit à 500°C sous air pendant 24h.....	242
3.5. Bilan sur l'élaboration de dépôts W-SiC:H par PVD réactive RF avec assistance des sources ECR.....	246
CONCLUSION	249
Ce qu'il faut retenir du Chapitre 5	251
CONCLUSION GENERALE	255
ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE)	265
1. Formule de dispersion de Tauc-Lorentz.....	267
2. Modèle de dispersion classique	270
3. Modèle de dispersion de Drude.....	272
Références bibliographiques.....	277

Liste des figures

Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une centrale CSP avec stockage de chaleur : exemple de la centrale ANDASOL (5).....	26
Figure 2 : Schéma du principe de fonctionnement des champs solaires d'une centrale a) cylindro-parabolique, b) linéaire Fresnel, c) à tour, d) Dish Stirling (6).....	29
Figure 3 : Photographie de la centrale à tour Ivanpah située en Californie aux États-Unis (9).	30
Figure 4 : Photographie de la centrale Dish Stirling Maricopa située en Arizona aux États-Unis (11).	31
Figure 5 : Photographie aérienne et vue au sol de la centrale cylindro-parabolique SEGS (Solar Energy Generating Station) située en Californie aux États-Unis (12).	32
Figure 6 : Photographie de la centrale linéaire Fresnel Dhursar située au Rajasthan en Inde (13).	33
Figure 7 : Schéma en coupe de deux configurations de tubes absorbeurs (a) cylindro-paraboliques et (b) linéaires Fresnel (10).	34
Figure 8 : Performances solaires d'un absorbeur idéal pour une température opératoire de 650°C (16).	35
Figure 9 : Les principaux types d'absorbeurs sélectifs (17).	37
Figure 10 : Design a) d'un cermet uniforme, b) d'un double cermet avec des fractions volumiques différentes.	39
Figure 11 : Effet sur la réflectance spectrale de l'ajout de chaque couche dans un empilement W/SiC:H/W/SiC:H [19 nm/60 nm/9 nm/65 nm] (10).	45
Figure 12 : Schéma représentant les différents états de la matière (74).	46
Figure 13 : Principe de la PACVD (74).	51
Figure 14 : Schéma d'une source micro-onde.....	52
Figure 15 : a) Lignes de champ produites par un aimant cylindrique avec une aimantation axiale b) vue d'une source ECR en fonctionnement. (79).....	53
Figure 16 : Principe de la pulvérisation cathodique : exemple pour une cible de W et un plasma d'argon (10).	54
Figure 17 : Principe de l'effet magnétron.	55
Figure 18 : Schéma de la trajectoire d'un électron soumis à un champ magnétique B (81)...	55
Figure 19 : Principe de neutralisation des charges à la surface de la cible par application d'un courant pulsé (83).	57

Liste des figures

Figure 20 : Représentation des alternances positives et négatives d'une polarisation RF (77).	57
Figure 21 : Représentation de l'évolution a) de la pression partielle de gaz réactif P_R , b) de la tension de la décharge V , c) de la vitesse de dépôt V_D en fonction du débit de gaz injecté D (88).	58
Figure 22 : Schéma représentatif des interactions de surface des atomes pendant la croissance d'une couche mince (93).	60
Figure 23 : Schéma représentatif de la croissance de type FVM ou croissance 2D (93).	60
Figure 24 : Schéma représentatif de la croissance de type VW ou croissance 3D (93).	61
Figure 25 : Schéma représentatif de la croissance de type SK ou croissance mixte 2D + 3D (93).	61
Figure 26 : Représentation schématique des différentes étapes de dépôt d'une couche métallique sur une couche diélectrique pour un mode de croissance en îlot (93).	62
Figure 27 : Image TEM d'un nanocomposite 2D Au-SiO ₂ (97).	63
Figure 28 : Schéma représentatif des courbes des différents régimes d'oxydation (102).	65
Figure 29 : Réacteur IDEFIX	72
Figure 30 : Schéma du réacteur IDEFIX dans la configuration de dépôt sur substrat plan (10).	73
Figure 31 : Photographie du porte-substrat du réacteur IDEFIX permettant l'élaboration de couches minces sur des substrats ronds de 2'' dans la configuration plane.	74
Figure 32 : Tableau de régulation débitométrique des gaz pour le réacteur IDEFIX (10).	75
Figure 33: Photographie et schéma du dispositif expérimental pour les mesures SEO.	79
Figure 34 : Principales émissions dues aux interactions faisceau/échantillon (74).	81
Figure 35 : Exemple de spectres EDS et WDS d'un échantillon contenant du silicium et du tungstène (source : Bruker).	82
Figure 36 : Schéma d'un profilomètre à contact.	83
Figure 37 : a) photographie d'un échantillon élaboré avec un masque. b) exemple de signal en balayant une zone sans et avec dépôt.	83
Figure 38 : Schéma de principe d'un microscope AFM (120).	84
Figure 39 : Schéma du principe de l'AM-KFM (74).	85
Figure 40 : Représentation de la différence de potentiel de contact entre une sonde AFM et un échantillon métallique ($\phi_{sonde} > \phi_{échantillon}$) (121).	86
Figure 41 : Différents modes de vibrations d'une molécule (122).	87
Figure 42 : Spectrophotomètre Nicolet 6700.	88

Liste des figures

Figure 43 : Exemple d'un spectre FTIR obtenu pour une monocouche de SiC:H.	89
Figure 44 : Schéma du dispositif expérimental de la RBS (89).....	90
Figure 45 : Schéma de principe de la RBS	91
Figure 46 : Spectre RBS expérimental et sa simulation pour un multicouche SiC:H/W/SiC:H d'épaisseur 140 nm.	92
Figure 47 : Position (a) des niveaux de cœur O 1s, C 1s et Si 2p de la surface d'un film SiC:H et déconvolution du pic C 1s (b).....	94
Figure 48 : Schéma de principe de l'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase.	94
Figure 49 : Déroulement d'une mesure d'ellipsométrie spectroscopique(123).	95
Figure 50 : Schéma représentatif de la propagation d'une onde dans le cas de deux interfaces (126).	99
Figure 51 : Schéma représentatif d'un composite constitué de deux phases (inclusions + matrice).	100
Figure 52 : Image du four de recuit (a), et schéma représentatif de sa montée et descente en température pour un recuit à 610°C pendant 12 heures (b).....	102
Figure 53 : Structure des bicouches SiC:H/W élaborées en faisant varier l'épaisseur des films de W entre 0,5 nm et 3 nm, sur une couche de SiC:H de 60 nm.	107
Figure 54 : Images MEB et AFM de la surface des bicouches SiC:H/W élaborées en faisant varier l'épaisseur du film de W entre 0,5 nm et 3 nm, comparées à celles de monocouches SiC:H et W.	110
Figure 55 : Spectre EDS du BiC10 constitué d'un film de W de 0,5 nm déposé sur une couche mince de SiC:H de 60 nm recouvrant un substrat en silicium.	111
Figure 56 : Représentation schématique d'un tricouche SiC:H/W/SiC:H dans un multibicouche W/SiC:H.	112
Figure 57 : Image MEB a) de la surface et b) de la tranche d'un tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm.....	113
Figure 58 : Spectre RBS (trait rouge) et sa simulation (trait bleu) pour un tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm et résultat de l'analyse de composition b).	114
Figure 59 : Représentation schématique de l'architecture des multibicouches W/SiC:H simulées et élaborées.....	115
Figure 60 : Spectres de réflectance obtenus par simulation d'une couche réflectrice IR de W recouverte par n bicouches W/SiC:H_2/60 nm, n variant de 4 à 9.	116
Figure 61 : Absorptance solaire, émittance à 500°C et rendement héliothermique des absorbeurs simulés en fonction du nombre de bicouches W/SiC:H_2/60 nm.....	117

Figure 62 : Photographies (a et d) et images MEB de la surface (b et e) et de la tranche (c et f) des échantillons multibicouches 4BiC et 8BiC.	120
Figure 63 : Courbes de réflectance des échantillons 4BiC et 8BiC.....	121
Figure 64 : Spectres de réflectance simulée et mesurée pour un multibicouche W/SiC:H_2/60 nm constitué de 4 périodes.....	122
Figure 65 : Spectres de réflectance d'un multibicouches W/SiC:H de 4 périodes, avec des épaisseurs des bicouches fixes (simulation et mesure) et variables par pas de 10 nm (simulation).	124
Figure 66 : Photographies (a et d) et images MEB de la surface (b et e) et de la tranche (c et f) des échantillons 4BiC_2/60 et 4BiC_2/30.....	126
Figure 67 : Spectres de réflectance mesurés pour les multibicouches 4BiC_2/60 et 4BiC_2/30.	127
Figure 68 : Photographies (a et d) et images MEB de la surface (b et e) et de la tranche (c et f) du multibicouche 4BiC_2/30 avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h.	130
Figure 69 : Composition du multibicouche 4BiC_2/30 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h.	131
Figure 70 : Spectres de réflectance mesurés du multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/30 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h.	132
Figure 71 : Spectres de réflectance mesurés du 4BiC_20/60 nm et des échantillons E1, E2, E3, E4 présentant la même structure.	134
Figure 72 : Photographies (a et d) et images MEB de la surface (b et e) et de la tranche (c et f) du multibicouche 4BiC_2/60 avant et après recuit à 500°C sous air pendant 12h.	136
Figure 73 : Spectres de réflectance mesurés du multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/60 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 12h.	137
Figure 74 : Images MEB de la surface (a), (c), (e)) et de la tranche (b), (d), (f)) des multibicouches 4BiC_2/60 après recuit à 500°C sous air pendant respectivement 24h, 48h et 96h.....	140
Figure 75 : Spectres de réflectance mesurés sur multibicouches 4BiC W/SiC:H_2/60 nm avant et après recuits à 500°C sous air pendant 12h, 24, 48h et 96h.	141
Figure 76 : Spectres FTIR des monocouches SiC :H après élaboration.	143
Figure 77 : Spectres de réflectances des monocouches SiC:H après élaboration.	144
Figure 78 : Composition RBS des monocouches SiC:H en fonction de la durée de recuit à 500°C sous air filtré.....	145
Figure 79 : Spectres FTIR des monocouches SiC:H vieilles à 500°C sous air filtré (pas de normalisation par l'épaisseur qui varie très peu, cf. Figure 80.c).....	145

Figure 80 : Indices de réfraction (a), coefficients d’extinction (b) et épaisseurs (c) des monocouches SiC:H as-deposited et vieilles à 500°C sous air filtré (de 3h à 24h), obtenus par ellipsométrie spectroscopique.	147
Figure 81 : Images MEB avant et après recuit sous air à 500°C des tricouches SiC:H/W/SiCH ₆₀ /2/60 nm (a) et b)) et SiC:H/W/SiCH ₆₀ /20/60 nm (c) et d)).	148
Figure 82 : Profils RBS et analyse de la composition avant et après recuit à 500°C sous air des tricouches SiC:H/W/SiC:H ₆₀ /2/60 nm (a) et b)), et SiC:H/W/SiC:H ₆₀ /20/60 nm (c) et d)).	150
Figure 83 : Distribution des concentrations atomiques dans le tricouche SiC:H/W/SiC:H ₆₀ /20/60 après élaboration (mesures XPS).....	151
Figure 84 : Image de la surface et distribution des concentrations atomiques du tricouche SiC:H/W/SiC:H ₆₀ /20/60 après recuit à 500°C sous air pendant 96h (mesures XPS).....	152
Figure 85 : Design des cermets métal-SiC:H simulés à l’aide du logiciel COPS.....	160
Figure 86 : (a, c) Indices de réfraction n et (b, d) coefficients d’extinction k des composites simulés à partir des indices du W, issus de la bibliographie (W-SiC:H, haut), et obtenus par ellipsométrie sur des monocouches de W élaborées à PROMES (W(P)-SiC:H, bas).....	162
Figure 87 : Spectres de réflectance des composites simulés à partir des indices du W issus de la bibliographie (W-SiC:H), et obtenus par ellipsométrie sur des monocouches de W élaborées à PROMES (W(P)-SiC:H).....	163
Figure 88 : Absorptance solaire αS , émittance thermique ε 500°C et rendement héliothermique η des composites simulés en fonction de la nature des inclusions métalliques pour une même matrice de SiC:H.	165
Figure 89 : Spectres de réflectance simulés pour un composite Cu-SiC:H d’épaisseur variant de 5 nm, 10 nm et 20 nm autour de la valeur optimale (63 nm).	168
Figure 90 : Absorptance solaire, émittance à 500°C et rendement héliothermique simulés pour un composite Cu-SiC:H d’épaisseur variant de 5 nm, 10 nm et 20 nm autour de sa valeur optimale (63 nm, entourée en noir).	168
Figure 91 : Influence de la fraction volumique de métal sur l’indice de réfraction n (a) et le coefficient d’extinction k (b) simulés, à partir du modèle de Bruggeman, pour des composites Cu-SiC:H d’épaisseur optimale 63 nm.	169
Figure 92 : Réflectances spectrales simulées pour des composites Cu-SiC:H d’épaisseur 63 nm pour une fraction volumique variant entre 0% (SiC:H) et 100% (Cu).	170
Figure 93 : Absorptance solaire αS , émittance ε 500°C et rendement héliothermique η simulé d’un composite Cu-SiC:H d’épaisseur 63 nm, pour des fractions volumiques de métal variant entre entre 0% (SiC:H) et 100% (Cu).	171
Figure 94 : Images MEB de la surface et de la tranche des échantillons E _{2%} , E _{3%} , E _{4%} , E _{5%} et E _{20%} élaborés par PVD réactive radiofréquence sur substrat de silicium.....	175

Figure 95 : Evolution du taux des espèces constitutives dans les films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction du pourcentage de TMS (mesures EDS a) et RBS b)).	176
Figure 96 : Aspect visuel de la cible après dépôt des films avec 1,25 sccm (a) et 5 sccm (b) de TMS.	177
Figure 97 : Spectres de réflectance mesurés des films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction du pourcentage de TMS.	178
Figure 98 : Images MEB de la surface et de la tranche des échantillons S _{3%} , P _{3%} , S _{5%} et E _{5%} élaborés par PVD réactive magnétron radiofréquence, en faisant varier la pression de l'enceinte et le débit de TMS.	180
Figure 99 : Evolution de la composition des films en fonction du pourcentage de TMS et de la pression de l'enceinte.	182
Figure 100 : Aspect de la cible après dépôt des films élaborés avec 1,25 sccm (5%) de TMS à faible (a) et forte (b) pressions.	182
Figure 101 : Spectres de réflectance mesurés des films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction de la pression de l'enceinte, pour 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) de TMS.	183
Figure 102 : Photographie (a) et image MEB (b) d'un échantillon élaboré pendant 20 min avec 3% de TMS (0,75 sccm) dans la décharge Ar/TMS.	186
Figure 103 : Epaisseurs des films (mesurées par profilométrie) en fonction de la durée de dépôt pour des débits de TMS de 0,75 sccm (3%) et 1,25 sccm (5%).	186
Figure 104 : Spectres de réflectances mesurés des échantillons élaborés avec 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) de TMS, à différentes durées de dépôt (variation de l'épaisseur de couche).	187
Figure 105 : Photos des films W-SiC:H (a) et image MEB de la surface du film déposé pendant 20 min avec 3% de TMS (b), après un recuit sous air à 500°C pendant t 24h.	189
Figure 106 : Evolution du pourcentage atomique d'oxygène des échantillons recuits sous air à 500°C pendant 24h, en fonction de leur durée de dépôt (10 min, 20 min et 30 min) et des débits de TMS (0,75 sccm et 1,25 sccm) utilisés.	190
Figure 107 : Spectres de réflectance mesurés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h sur les échantillons élaborés pendant 20 min et 30 min avec 3% de TMS.	191
Figure 108 : Spectres de réflectance mesurés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h sur les échantillons élaborés pendant 10 min (3% et 5% de TMS) et 20 min (5% de TMS).	192
Figure 109 : Images MEB de la surface des échantillons E _{5%_0w} (a) et E _{5%_850w} (b) élaborés par PVD radiofréquence, pour 5% de TMS, sans et avec assistance des sources ECR.	198

Figure 110 : Evolution de la composition en C, Si et W des films déposés par PVD réactive radiofréquence, pour 5% de TMS, sans ($E_{5\%_{0W}}$) et avec ($E_{5\%_{850W}}$) assistance des sources ECR.	199
Figure 111 : Spectre RBS d'un film d'épaisseur < 200 nm élaboré par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR ($P_{\mu onde} = 850 W$) pour un débit de TMS égal à 5% du débit total de gaz (débit Ar+TMS = 25 sccm).	200
Figure 112 : Aspect visuel des échantillons $E_{20\%}$ et $E_{28\%}$ élaborés pendant 30 min par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR pour des débits de TMS respectifs de 5 et 7 sccm.	209
Figure 113 : Images MEB et AFM (topographie et contraste de phase) des films $E_{5\%}$, $E_{8\%}$, $E_{20\%}$ et $E_{28\%}$ élaborés pendant 30 min par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR pour différents débits de TMS.	210
Figure 114 : Images KFM (topographie et cartographie) de la surface des films $E_{5\%}$, $E_{8\%}$, $E_{20\%}$ et $E_{28\%}$, élaborés pendant 30 min sur acier, par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR.	212
Figure 115 : Exemple des limites de la technique KFM pour un échantillon présentant des grains.	213
Figure 116 : Composition EDS en W, Si, C et O des films $E_{5\%}$, $E_{8\%}$, $E_{20\%}$ et $E_{28\%}$, élaborés pendant 30 min par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR pour différents débits de TMS.	214
Figure 117 : Spectres de réflectance des dépôts $E_{5\%}$, $E_{8\%}$, $E_{20\%}$ et $E_{28\%}$ élaborés pendant 30 min par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR pour différents débits de TMS.	215
Figure 118 : Evolution de la pression de l'enceinte (a), et de la puissance réelle du générateur RF (b), avec la puissance micro-ondes pour différents débits de TMS.	217
Figure 119 : Evolution de la température électronique (a) et de l'intensité relative de la raie d'argon à 695,58 nm (b) en fonction du débit de TMS et de la puissance micro-ondes (mesures SEO).	219
Figure 120 : Spectre SEO obtenu pour 5 sccm de TMS, une puissance micro-ondes de 600 W et une autopolarisation de la cible de W de -300 V.	221
Figure 121 : Evolution de l'intensité relative des raies d'émission de H_{α} (a), H_2 (b), CH (c), C_2 (d) et SiH (e), en fonction de la puissance micro-ondes pour plusieurs débits de TMS.	223
Figure 122 : Spectres d'émission optique du plasma Ar/TMS (PACVD micro-ondes), et des plasmas Ar (PVD pulvérisation magnétron) et Ar/TMS (PVD réactive radiofréquence) en présence du tungstène.	224
Figure 123 : Evolution de l'intensité relative de la raie d'émission du W en fonction de la puissance micro-ondes pour plusieurs débits de TMS.	225

Figure 124 : Image MEB des poudres recueillies sur la cible après un dépôt par PVD réactive avec assistance des sources ECR.	226
Figure 125 : Images MEB de la surface et de la tranche des films élaborés sur substrat de silicium ($R_{20\%}$ et $R_{28\%}$) et d'acier ($E_{20\%}$ et $E_{28\%}$) par PVD réactive RF avec assistance des sources ECR pour 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%) de TMS.	231
Figure 126 : Composition RBS (a) et XPS (après décapage de la surface) (b), en O, C, Si et W des films élaborés par PVD réactive RF/ μ onde sur substrat de silicium avec 1,25 sccm ($S_{5\%}$), 5 sccm ($S_{20\%}$) et 7 sccm ($S_{28\%}$) de TMS dans la décharge.	231
Figure 127 : Analyse par composantes (O 1s, C 1s, Si 2p, W 4f) avant et après érosion de 30 secondes du $S_{5\%}$ (a) et $S_{20\%}$ (b) (mesures XPS).	233
Figure 128 : Evolution de la composition (mesures EDS) en fonction de la puissance micro-ondes des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR, pour des débits de TMS de 5 sccm (a) et 7 sccm (b).	235
Figure 129 : Spectres de réflectance mesurés des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec différentes puissances micro-ondes pour des débits de TMS de 5 sccm (a) et 7 sccm (b).	236
Figure 130 : Epaisseurs des films en fonction de la durée de dépôt pour des débits de TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%).	239
Figure 131 : Spectres de réflectance mesurés des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec $P_{\mu\text{onde}}$ de 850 W pour 5 sccm (a) et 7 sccm (b) de débit de TMS, à différentes durées de dépôt (épaisseurs variables).	240
Figure 132 : Evolution du pourcentage atomique d'oxygène dans les échantillons recuits sous air à 500°C pendant 24h, en fonction de la durée de dépôt (10 min, 20 min et 30 min) et des débits de TMS (5 sccm et 7 sccm) utilisés.	242
Figure 133 : Spectres de réflectance mesurés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h sur les échantillons élaborés pendant 10 min, 20 min et 30 min pour des débits de TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%).	243
Figure 134 : Design des empilements W/W-SiC:H (a) et W-SiC:H/SiC:H (b).	247
Figure 135 : Spectres de réflectance d'un film W-SiC:H, formant une bicouche avec une couche sous-jacente réflectrice IR de W (W / W-SiC:H), ou une couche supérieure semi-absorbante de SiC:H (W-SiC:H / SiC:H).	248

Liste des tableaux

Tableau 1 : Performances solaires et stabilité thermique sous air et/ou sous vide de quelques absorbeurs sélectifs types.	40
Tableau 2 : Les différentes températures caractéristiques d'un plasma (71).	48
Tableau 3 : Grandeurs caractéristiques d'un plasma d'argon pour différentes fréquences d'excitation (10).	49
Tableau 4 : Espèces émissives suivies. (116), (117), (118).....	80
Tableau 5 : Constantes des raies d'argon utilisées pour le calcul de la température électronique (118).	80
Tableau 6 : Récapitulatif des liaisons chimiques identifiées dans la Fingerprint (600 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}), la zone 2 (2000 - 2300 cm^{-1}) et la zone 3 (2600 - 3100 cm^{-1}).....	89
Tableau 7 : Conditions de dépôt des couches de W et SiC:H pour une température du substrat de 350°C sans polarisation.	107
Tableau 8 : Tableau récapitulatif de l'absorptance solaire α_s , l'émittance thermique ε 500°C et le rendement héliothermique η des absorbeurs simulés en fonction du nombre de bicouches W/SiC:H.	118
Tableau 9 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^{\circ}\text{C})$ et rendement héliothermique η des échantillons 4BiC et 8BiC.	121
Tableau 10 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^{\circ}\text{C})$ et rendement héliothermique η simulés et mesurés, pour un multibicouche W/SiC:H_2/60 nm constitué de 4 périodes.	123
Tableau 11 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^{\circ}\text{C})$ et rendement héliothermique η des multibicouches 4BiC_2/60 et 4BiC_2/30.....	127
Tableau 12 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^{\circ}\text{C})$ et rendement héliothermique η du multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/30 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h.	132
Tableau 13 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^{\circ}\text{C})$ et rendement héliothermique η du 4BiC_20/60 et des échantillons E1, E2, E3, E4 présentant la même structure.	134
Tableau 14 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^{\circ}\text{C})$ et rendement héliothermique η du multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/60 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 12h.	138

Tableau 15 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^\circ\text{C})$ et rendement héliothermique η des multibicouches 4BiC W/SiC:H_2/60 nm avant et après recuits à 500°C sous air pendant 12h, 24, 48h et 96h.....	141
Tableau 16 : Absorptance solaire α_s , émittance $\varepsilon 500^\circ\text{C}$ et rendement héliothermique η des composites simulés à partir des indices du W issus de la bibliographie (W-SiC:H), et obtenus par ellipsométrie sur des monocouches de W élaborées à PROMES (W(P)-SiC:H).....	163
Tableau 17 : Absorptance solaire α_s , émittance $\varepsilon 500^\circ\text{C}$, rendement héliothermique η et épaisseur et fraction volumique de métal optimales correspondantes, des composites simulés en fonction de la nature des inclusions métalliques pour une même matrice de SiC:H.	165
Tableau 18 : Conditions expérimentales et épaisseurs des échantillons, élaborés sur silicium à 350°C pendant 30 min, par PVD réactive pour une tension de polarisation de la cible de – 300 V.....	173
Tableau 19 : Absorptance solaire α_s , émittance $\varepsilon 500^\circ\text{C}$ et rendement héliothermique η des films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction du pourcentage de TMS.	178
Tableau 20 : Conditions expérimentales et épaisseurs des échantillons, élaborés par PVD réactive radiofréquence pour des pressions et débits de TMS variables et une durée de dépôt de 30 min.....	181
Tableau 21 : Absorptance solaire α_s et émittance $\varepsilon 500^\circ\text{C}$ des films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction de la pression de l'enceinte, pour 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) de TMS.....	184
Tableau 22 : Absorptance solaire α_s , émittance $\varepsilon 500^\circ\text{C}$ et rendement héliothermique η des échantillons élaborés avec 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) de TMS, à différentes durées de dépôt (faisant varier l'épaisseur).	188
Tableau 23 : Absorptance solaire α_s , émittance $\varepsilon 500^\circ\text{C}$ et rendement héliothermique η , calculés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h, sur les échantillons élaborés pour des durées de dépôt et des débits de TMS variables (en gras, les meilleures performances).	193
Tableau 24 : Conditions expérimentales des échantillons élaborés sans ($E_{5\%_{0W}}$) et avec ($E_{5\%_{850W}}$) assistance par sources micro-ondes ECR.....	198
Tableau 25 : Conditions expérimentales des échantillons, élaborés sur acier T91 à 350°C pendant 30 min, par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources micro-ondes ECR.....	208
Tableau 26 : Absorptance solaire α_s et émittance $\varepsilon 500^\circ\text{C}$ des films élaborés par PVD réactive radiofréquence avec assistance micro-ondes, en fonction du pourcentage de TMS.....	215
Tableau 27 : Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour les mesures SEO. .	217
Tableau 28 : Tableau récapitulatif des espèces réactives observées à l'aide des spectres SEO, et les longueurs d'onde correspondantes.	221

Tableau 29 : Conditions expérimentales des échantillons R _{20%} et R _{28%} élaborés sur substrat de silicium par PVD réactive RF avec assistance des sources ECR.	229
Tableau 30 : Conditions expérimentales des échantillons élaborés sur substrat de silicium par PVD réactive RF avec des puissances micro-ondes variables et une durée de dépôt fixée à 30 minutes.....	234
Tableau 31 : Absorptance solaire α_S , émittance ε 500°C et rendement héliothermique η des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec différentes puissances micro-ondes pour des débits de TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%).	237
Tableau 32 : Absorptance solaire α_S , émittance ε 500°C et rendement héliothermique η des échantillons élaborés des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec $P_{\mu onde}$ de 850 W, pour 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%) de débit de TMS, à différentes durées de dépôt (épaisseurs variables).....	241
Tableau 33 : Absorptance solaire α_S , émittance ε 500°C et rendement héliothermique η , calculés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h, sur les échantillons élaborés pour des durées de dépôt et des débits de TMS variables.	245
Tableau 34 : Absorptance solaire α_S , émittance ε 500°C et rendement héliothermique η , d'un film W-SiC:H, formant une bicouche avec une couche sous-jacente réflectrice IR de W (W / W-SiC:H), ou une couche supérieure semi-absorbante de SiC:H (W-SiC:H / SiC:H).	249

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis des décennies, la production d'énergie est principalement assurée par les combustibles fossiles. En 2017, le pétrole par exemple a fourni 32% de l'approvisionnement mondiale en énergie primaire, et le charbon 27,1% (1). Cependant, face à l'épuisement des ressources carbonées d'origine fossile et les problèmes environnementaux que leur utilisation engendre, la transition vers les énergies renouvelables prend de plus en plus d'ampleur. Parmi elles, l'énergie solaire est une ressource utilisée dans plusieurs domaines, dont la production d'énergie thermique et électrique, avec les filières photovoltaïque, thermique et thermodynamique. Ces dernières font appel à des centrales solaires à concentration ou CSP (pour Concentrated Solar Power en anglais) pour la production d'électricité.

Les centrales solaires CSP se composent de champs solaires, concentrant l'énergie solaire à l'aide de miroirs et la convertissant en énergie thermique (chaleur) à l'aide d'absorbeurs, qui transfèrent ensuite cette chaleur à un fluide caloporteur. Le champ solaire est combiné à un cycle thermodynamique pour convertir cette énergie thermique en travail (turbine), puis en électricité (alternateur). Les technologies CSP ont le grand avantage de pouvoir stocker efficacement l'énergie à grande échelle sous forme de chaleur, contrairement au photovoltaïque qui produit directement de l'électricité injectée dans le réseau. Les centrales CSP sont donc des solutions pour pallier les intermittences solaires, enjeu majeur pour l'utilisation de cette ressource. Cet avantage mène actuellement au développement de technologies hybrides combinant le photovoltaïque et le solaire thermodynamique, afin de baisser les coûts de production d'électricité (grâce au PV), tout en rendant l'approvisionnement disponible 24h/24 (restitution de la chaleur stockée par le CSP et production d'électricité CSP la nuit) (2).

De nombreux projets de développement du CSP sont en cours dans le monde (Chine [1,35 GW_{électriques}-20 projets], Chili [240 MW], Afrique du Sud [100 MW], etc.), pour rendre le solaire thermodynamique compétitif avec une baisse des offres de tarifs de l'électricité produite (#9,45 ¢\$/kWh : ACWA Power - Arabie Saoudite, Shanghai Electric – Chine, Brightsource - USA). Il est prévu que 7% de l'énergie électrique mondiale soit fournie par le CSP en 2030, avec une part devant croître jusqu'à 25% en 2050 (3). Le réseau SolarPACES, l'association européenne ESTELA et l'organisation Greenpeace évaluent cette contribution entre 5 et 12% en 2050, ce qui correspondra à une capacité d'environ 800 GW et le déploiement de 61 GW par an (4). En France, les technologies CSP se développent au travers de démonstrateurs industriels, avec par exemple la centrale eLlo, première centrale à concentrateurs linéaires Fresnel située à Llo dans les Pyrénées Orientales, construite et exploitée par la société SunCNIM à proximité du four solaire d'Odeillo (9 MW_{électriques}, soit la consommation de 6000 foyers).

Afin d'atteindre les objectifs visés pour la production d'énergie par les technologies CSP, il est nécessaire d'améliorer leurs rendements et de réduire leur coût d'investissement et de fonctionnement. Ceci appelle à une augmentation du niveau de concentration du flux solaire et par conséquent de la température de fonctionnement des absorbeurs. De plus, le champ solaire représente entre 30% et 50% des pertes de cette technologie : pertes optiques au niveau des miroirs qui concentrent le rayonnement solaire (imperfections de surface, erreurs de visée, etc.), pertes optiques et thermiques au niveau des absorbeurs utilisés pour la conversion de l'énergie solaire en énergie thermique (réflexions parasites, émission radiative, convection, etc.). La réduction de ces pertes est donc un autre enjeu majeur pour améliorer

les rendements, d'autant que les pertes thermiques augmentent avec la température de fonctionnement.

Dans ce contexte, cette thèse propose des solutions innovantes de matériaux pour améliorer les performances thermo-optiques des récepteurs solaires, et plus particulièrement des tubes absorbeurs utilisés dans les centrales cylindro-paraboliques et linéaires Fresnel (température $\leq 600^\circ\text{C}$).

Pour convertir au mieux l'énergie solaire, les récepteurs se doivent de présenter une forte absorptivité dans la gamme de rayonnement UV-Visible et Proche infra-rouge ($0.25 - 2.5 \mu\text{m}$). Ceci peut être obtenu grâce à un revêtement de surface très absorbant déposé sur le récepteur. L'utilisation actuelle des peintures absorbantes classiques, de type Pyromark® entraîne cependant la perte d'une partie de l'énergie thermique produite, par réémission de rayonnement infra-rouge, car ces peintures sont également très émissives. Le développement de revêtements à sélectivité spectrale, c'est-à-dire à la fois très absorbants et peu émissifs à des températures supérieures à 500°C , présentant de bonnes propriétés mécaniques, et une résistance au vieillissement thermique sous air, pour les centrales cylindro-paraboliques, linéaires Fresnel, voire à tour, permettrait d'améliorer le rendement de ces centrales.

C'est l'objectif visé dans le cadre de ces travaux de thèse, intitulés "(Nano-)composites en revêtement déposé par technologie plasma pour la conversion de l'énergie solaire".

Ces travaux ont ainsi eu pour but de réaliser des revêtements minces composites métal-céramique (cermets) W-SiC:H, constitués d'une matrice céramique de SiC:H avec des inclusions métalliques de W, pouvant être intégrés dans des empilements sélectifs. L'intérêt de ce type de design pour une application CSP a été investigué grâce à la simulation optique des performances solaires. Leur élaboration a par la suite été envisagée suivant différentes méthodes de dépôt, qui ont chacune fait l'objet d'une étude. Celles-ci ont consisté à investiguer l'influence des conditions expérimentales d'élaboration, afin d'optimiser les designs des empilements sélectifs réalisés, pour obtenir les meilleures performances solaires possibles. L'étude de leur stabilité thermique à 500°C sous air a également été réalisée, pour s'assurer de leur comportement physico-chimique et optique dans les conditions opératoires visées (fonctionnement sous air à des températures supérieures ou égales à 500°C).

Le présent manuscrit de thèse, regroupant les résultats obtenus, est scindé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est dédié à l'état de l'art. Il présente le contexte général dans lequel ces travaux ont été effectués. On y trouve ainsi un descriptif du fonctionnement général des centrales solaires thermodynamiques, en mettant l'accent sur les récepteurs solaires utilisés dans les centrales cylindro-paraboliques et linéaires Fresnel. Les différents types d'absorbeurs sélectifs existants et les principes physiques sur lesquels ils sont basés y sont également détaillés. Dans ce chapitre, nous justifions le choix des matériaux SiC:H et W, ainsi que celui des types de revêtement (multicouches et cermets) utilisés. Enfin nous introduisons les technologies d'élaboration plasma utilisées, ainsi que les mécanismes de diffusion atomique et d'oxydation pouvant modifier la microstructure, donc les performances solaires des revêtements obtenues après leurs recuits sous air.

Le deuxième chapitre s'attache à décrire les moyens d'élaboration et de caractérisation utilisés pour ces travaux. Nous y présentons le réacteur IDEFIX utilisé pour la fabrication des

empilements sélectifs et des composites, ainsi que le principe de fonctionnement et les dispositifs ayant servi pour le diagnostic du plasma de dépôt, et l'analyse physico-chimique des revêtements ainsi que de leurs propriétés optiques. Le logiciel utilisé pour la simulation et l'optimisation des multicouches et des cermets y est aussi détaillé. L'étude de la stabilité thermique des revêtements obtenus étant nécessaire pour compléter ces travaux, l'outil de vieillissement utilisé pour les recuits à 500°C sous air filtré est également présenté dans ce chapitre.

Le troisième chapitre traite de la première méthode envisagée pour la réalisation des composites à base de SiC:H et de W : le recuit de multicouches W/SiC:H, donnant lieu à des composites dits "3D". Cette méthode étant un moyen d'élaboration indirect, nous présentons premièrement une étude de la faisabilité des composites "2D" 5 multicouches W/SiC:H, obtenus en alternant une couche de SiC:H élaboré par PACVD du tétraméthylsilane (TMS), et une fine couche de tungstène W déposée par pulvérisation magnétron d'une cible de tungstène. Ce chapitre regroupe ensuite les résultats obtenus lors des tests de vieillissement à 500°C sous air réalisés sur ces multicouches W/SiC:H, et l'étude des conséquences de ces tests sur leur microstructure.

Le quatrième chapitre se focalise sur le procédé d'élaboration directe des composites W-SiC:H par pulvérisation cathodique d'une cible de tungstène en présence d'un gaz réactif (TMS) : ce procédé est dit de PVD réactive radiofréquence magnétron. Dans un premier temps nous présentons l'intérêt de ces composites, grâce à l'optimisation de leurs performances solaires, réalisée par simulation des cermets métal-SiC:H. Dans un second temps, l'influence des conditions expérimentales mises en œuvre pour l'élaboration des films W-SiC:H sur leurs propriétés, et le comportement de ces derniers lors des tests de vieillissement à 500°C sous air sont reportés. Enfin, des premiers éléments expérimentaux obtenus sur l'apport de sources micro-ondes ECR additionnelles au procédé de PVD réactive RF magnétron sont présentés.

Le cinquième chapitre se focalise plus en détail sur ce procédé de PVD réactive radiofréquence magnétron avec assistance de sources micro-ondes ECR. Nous y comparons les diagnostics du plasma de dépôt des films W-SiC:H sans (PVD réactive RF) et avec (PVD réactive RF/ μ onde) apport des micro-ondes. Sont ensuite reportées l'influence de la variation des conditions opératoires (nature du substrat, puissance micro-onde, etc.), sur la microstructure et les propriétés optiques des films W-SiC:H lors du procédé d'élaboration ainsi que celle des tests de vieillissements thermiques à 500°C sous air.

Enfin la conclusion générale présente un bilan des résultats obtenus pour l'ensemble de ces travaux, ainsi que leurs perspectives.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

Ce premier chapitre présente le contexte général de ces travaux de thèse. Dans la première partie de ce chapitre, nous détaillerons le principe de fonctionnement d'une centrale solaire à concentration, ainsi que les différents types de centrales solaires existantes. Nous nous intéresserons par la suite aux récepteurs solaires, composants essentiels qui assurent la conversion de l'énergie solaire en chaleur dans ces technologies. L'accent sera ensuite porté sur les tubes absorbeurs, qui sont les récepteurs solaires les plus développés actuellement.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux revêtements dits spectralement sélectifs, déposés sur les tubes absorbeurs. Ces revêtements ont pour objectif l'amélioration des performances optiques des absorbeurs solaires. Nous définirons la notion de sélectivité spectrale solaire, avant de présenter les différents types d'absorbeurs sélectifs existants et leur principe de fonctionnement. Nous justifierons ensuite le choix du type de revêtements retenus et élaborés dans le cadre de cette thèse et les matériaux qui les constituent.

La troisième partie de ce chapitre sera consacrée aux différents procédés de dépôts sous vide auxquels nous avons eu recours pour l'élaboration des absorbeurs sélectifs. Ainsi, après un rappel des généralités sur le plasma et les paramètres importants qui le décrivent, nous nous focaliserons sur les trois procédés de dépôts par plasma utilisés dans le cadre de nos travaux. Nous présenterons donc en détails les principes et principaux paramètres de la PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Dsposition), de la PVD (Physical Vapor Deposition) et de la PVD réactive. Enfin, les différents modes de croissance de films minces seront introduits et décrits.

Dans la dernière partie de ce chapitre, du fait de la température (de l'ordre de 500°C) et des conditions opératoires (fonctionnement sous air) visées dans le cadre de cette thèse, les mécanismes de vieillissement auxquels sont soumis les récepteurs seront introduits. Nous nous focaliserons sur les mécanismes d'oxydation et de diffusion atomique qui ont été observés dans ces travaux.

1. Généralités sur les centrales solaires à concentration

Dans cette première partie, nous présenterons le principe de fonctionnement général d'une centrale solaire, avant de décrire les différentes technologies qui existent ainsi que leurs particularités. Nous nous intéressons ensuite aux récepteurs solaires et plus particulièrement aux tubes absorbeurs utilisés dans certaines de ces centrales.

1.1. Principe de fonctionnement des technologies CSP

Les centrales solaires à concentration (ou CSP pour Concentrated Solar Power) permettent la production de chaleur et d'électricité à partir du rayonnement solaire. Leur principe de fonctionnement consiste à concentrer par réflexion le rayonnement solaire sur un absorbeur à l'aide des miroirs d'un champ solaire. Le rayonnement concentré est converti en chaleur par un absorbeur (récepteur). Cette chaleur est collectée et transportée par un fluide caloporteur (encore appelé Heat Transfer Fluid, HTF) qui parcourt le récepteur. La chaleur du fluide caloporteur peut être extraite dans des échangeurs thermiques pour soit être stockée grâce à un autre fluide, soit permettre la production de vapeur pour alimenter un bloc de puissance. Ce dernier est composé d'une turbine à vapeur couplée à un générateur pour la production d'électricité. Dans certains cas, le fluide caloporteur est également le fluide de stockage (sels fondus), ou le fluide pour la turbine à vapeur (génération directe de vapeur) ou à gaz (air pressurisé), pour limiter les pertes thermiques dues aux échangeurs.

La figure 1 présente le cas le plus classique d'une centrale CSP à stockage à deux cuves indirect. Elle comporte trois fluides caloporteurs (huile en rouge, vapeur en vert, sels fondus en bleu) et deux échangeurs de chaleur entre ces fluides. L'huile (rouge) collecte et transporte la chaleur produite par le récepteur dans le champ solaire. Elle la transfère à l'aide des deux échangeurs : soit à de la vapeur (vert) pour alimenter le bloc de puissance et produire de l'électricité, soit à des sels fondus (bleu) pour stocker la chaleur. Lors des intermittences solaires, la chaleur stockée par les sels fondus peut être retransmise à l'huile puis à la vapeur qui sera redirigée vers le bloc de puissance.

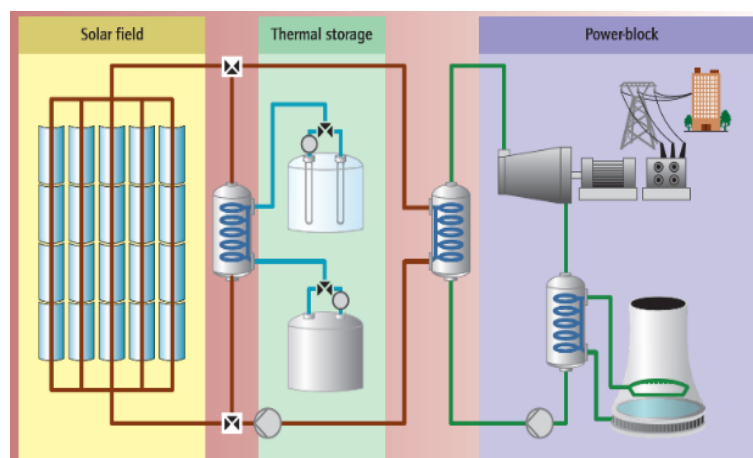


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une centrale CSP avec stockage de chaleur : exemple de la centrale ANDASOL (5).

Le rendement d'une centrale solaire dépendra du rendement de conversion du flux solaire incident en chaleur, et du rendement de conversion du flux de chaleur en énergie mécanique puis en électricité. Il se définit comme suit :

$$\eta_{Centrale} = \eta_{Héliothermique} * \eta_{Thermodynamique} \quad (1)$$

Avec :

$\eta_{Centrale}$: Le rendement global de la centrale. Il représente l'efficacité de conversion du flux solaire incident en électricité.

$\eta_{Héliothermique}$: Le rendement héliothermique. Il représente le rendement de conversion du flux solaire concentré par les miroirs en flux thermique produit par le récepteur et récupérable par le fluide caloporteur.

$\eta_{Thermodynamique}$: Le rendement thermodynamique. Il représente le rendement de conversion du flux thermique récupéré dans le fluide caloporteur en flux électrique produit en sortie de la centrale. Ce rendement prend en compte les pertes dues au bloc de puissance (turbine et générateur).

Les rendements héliothermique $\eta_{Héliothermique}$ et thermodynamique $\eta_{Thermodynamique}$ peuvent être exprimés en fonction des paramètres qui décrivent les éléments constitutifs de la centrale. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons uniquement au rendement héliothermique, qui est lié à l'efficacité des miroirs et des absorbeurs à convertir le rayonnement solaire incident en énergie thermique. Il prend en compte :

- Les pertes optiques causées par la baisse de performance due au vieillissement et à l'encrassement des miroirs et des vitres de protection des absorbeurs avec le temps, par les erreurs de pointage et d'ombrage des miroirs, etc.
- Les pertes thermiques radiatives des récepteurs chauds, de convection naturelle ou forcée due au vent, de conduction vers les structures, le vieillissement de matériaux constituant les composants actifs, etc.

Le rendement héliothermique est défini comme suit :

$$\eta_{Héliothermique} = \frac{Q_{absorbé} - Q_{pertes}}{Q_{incident}} \quad (2)$$

$Q_{incident}$ correspond au flux incident concentré (incluant les pertes optiques). $Q_{absorbé}$ et Q_{pertes} sont respectivement les flux absorbé et réémis radiativement par l'absorbeur. Ainsi, les pertes optiques sont comprises dans $Q_{incident}$ tandis que les pertes thermiques sont comprises dans Q_{pertes} . Les expressions de ces flux s'écrivent en fonction des paramètres définissant les miroirs et les absorbeurs comme suit :

$$Q_{incident} = I \cdot C \cdot \eta_{opt} \quad (3)$$

$$Q_{absorbé} = Q_{incident} \cdot \alpha_s \quad (4)$$

$$Q_{pertes} = \varepsilon(T) \cdot \sigma(T^4 - T_0^4) \quad (5)$$

Avec

I : l'irradiance ou densité de flux solaire incidente sur les miroirs (intégration en longueur d'onde du spectre solaire incident) en W/m^2 .

C : le facteur de concentration de l'énergie solaire par le système CSP. Il représente le rapport entre la densité de flux solaire au point focal des miroirs (où est placé l'absorbeur) et la densité de flux solaire incidente. Il peut être représenté approximativement par le rapport de la surface des miroirs sur la surface de l'absorbeur. C est donc sans dimension.

η_{opt} : Le rendement optique du collecteur qui prend en compte la réflectivité du miroir, les erreurs de pointage vers l'absorbeur, etc.

T : La température de fonctionnement de l'absorbeur en K.

T_0 : La température ambiante en K.

σ : La constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} W / m^2 / K^4$).

α_S : L'absorptance solaire de l'absorbeur (sans unité). Elle représente la capacité du matériau à absorber le flux incident.

$\varepsilon(T)$: L'émissivité de l'absorbeur (sans unité). Elle correspond au rapport du flux radiatif émis par le récepteur à une température donnée T , comparé au flux radiatif émis par le corps noir à la même température.

En remplaçant $Q_{incident}$, $Q_{absorbé}$, Q_{pertes} par leurs expressions dans l'équation (2), le rendement héliothermique s'exprime comme suit :

$$\eta(T) = \alpha_S - \frac{\varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_0^4)}{C \cdot I \cdot \eta_{opt}} \quad (6)$$

L'équation (6) montre qu'un rendement de captation ou rendement héliothermique élevé nécessite :

- Une irradiance solaire (I) et un facteur de concentration des miroirs (C) élevés, couplés à un rendement optique élevé.
- Une absorptance solaire (α_S) du récepteur maximale liée à une émissivité thermique ($\varepsilon(T)$) dans l'infrarouge faible.

L'impact de l'émission radiative sur le rendement sera d'autant plus important avec l'augmentation de la température, les pertes thermiques étant proportionnelles à la température de fonctionnement à la puissance quatre (équation (5)).

Il est important de noter que le rendement héliothermique n'est pas une grandeur universelle. Il ne dépend pas uniquement de la nature de la surface permettant la conversion mais de l'ensemble des caractéristiques de la technologie CSP. Ainsi, les facteurs de concentration et températures opératoires varient en fonction du type de technologie considéré. Dans le paragraphe suivant, nous présentons les différents types de centrales solaires actuellement développées, ainsi que leurs caractéristiques principales.

1.2. Les différents types de technologies CSP

Il existe quatre principales technologies de centrales solaires pouvant être regroupées en deux catégories :

- Les centrales solaires à concentration linéaire, pour lesquelles les miroirs réfléchissent le rayonnement solaire le long d'une ligne focale sur laquelle se trouve l'absorbeur. Parmi elles on compte les centrales cylindro-paraboliques (Figure 2.a) et les centrales linéaires Fresnel (Figure 2.b).
- Les centrales solaires à concentration ponctuelle, pour lesquelles les rayons du soleil sont réfléchis par des miroirs et focalisés sur un absorbeur ponctuel. Parmi elles on note les centrales solaires à tour (Figure 2.c) et les centrales à concentrateur parabolique ou Dish-Stirling (Figure 2.d).

En fonction de la catégorie étudiée, la forme et l'arrangement des miroirs et absorbeurs fait considérablement varier les facteurs de concentration et les températures de travail des centrales solaires. Ces différences seront mises en avant dans la suite de cette partie, où leurs principes de fonctionnement respectifs seront présentés plus en détails.

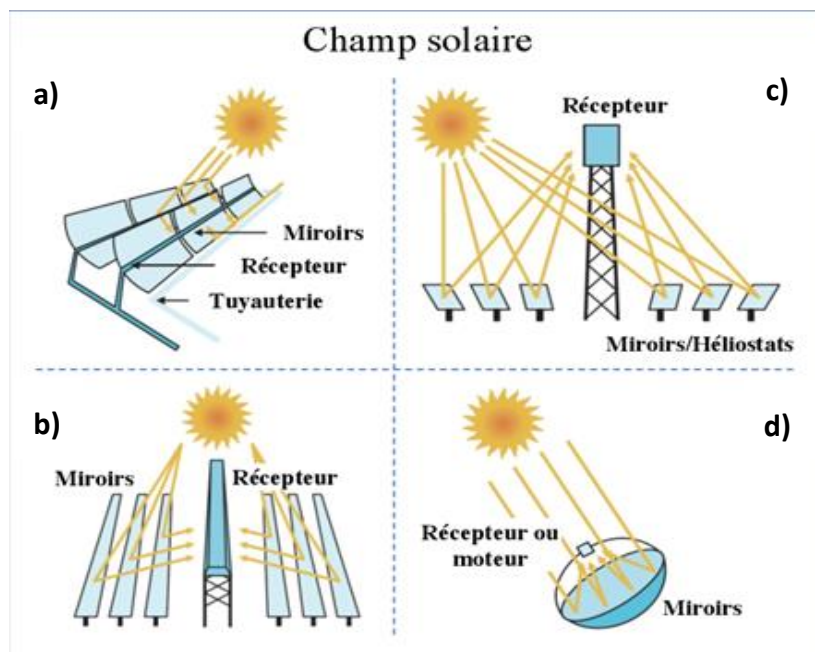


Figure 2 : Schéma du principe de fonctionnement des champs solaires d'une centrale a) cylindro-parabolique, b) linéaire Fresnel, c) à tour, d) Dish Stirling (6).

1.2.1. Les centrales solaires à tour

Les centrales à tour sont constituées d'un champ de miroirs uniformément disposés au sol et qui focalisent les rayons du soleil au sommet d'une tour où est fixé le récepteur. Le champ de miroirs est composé d'héliostats. Ce sont des miroirs de forme plate ou légèrement concave

permettant de suivre les rayons du soleil au cours de la journée suivant deux axes. Chacun des héliostats est orienté pour réfléchir et concentrer le rayonnement solaire incident vers une surface foyer unique au sommet de la tour où est situé le récepteur. La chaleur produite par le récepteur est transmise au fluide caloporteur afin d'alimenter un bloc de puissance (turbine et générateur) et de produire de l'électricité. Les fluides caloporteurs utilisés pour ce type de technologie sont soit :

- La vapeur d'eau dans le cas de turbines à vapeur
- L'air pressurisé dans le cas de turbines à gaz
- Des sels fondus en cas de stockage de chaleur (+ échangeur thermique avec la vapeur) pour pallier les intermittences solaires.

L'un des avantages des centrales solaires à tour est la surface réduite du récepteur comparée à celle du champ d'héliostats. Cette différence de taille permet d'atteindre des taux de concentration élevés tout en minimisant les pertes de chaleur (7). D'autre part, la surface du récepteur étant réduite, des matériaux onéreux avec de bonnes propriétés (absorbants et résistants thermiquement) peuvent être envisagés pour la conception de l'absorbeur. Les températures opératoires des centrales à tour sont généralement comprises entre 500°C et 700°C pour des facteurs de concentration allant de 300 à 1000 (8).

La figure 3 est une photographie de la centrale à tour la plus grande du monde, à Ivanpah en Californie. Elle est constituée d'un champ solaire composé de 173 500 héliostats et trois tours. Le fluide caloporteur utilisé est de la vapeur d'eau surchauffée à plus de 560°C.



Figure 3 : Photographie de la centrale à tour Ivanpah située en Californie aux États-Unis (9).

1.2.2. Les centrales à concentrateur parabolique ou Dish Stirling

Pour ce type de technologie, un miroir ayant la forme d'une parabole concentre les rayons du soleil en son point focal où est placé le collecteur. Le module constitué du miroir parabolique et du récepteur est monté sur un traqueur qui permet de suivre la course du soleil suivant deux axes. La chaleur générée par le récepteur peut être convertie en énergie électrique suivant deux méthodes. La moins connue nécessite l'utilisation d'un fluide caloporteur

circulant dans les récepteurs de différentes paraboles installées côte à côte, pour le transfert de la chaleur vers un bloc de puissance (turbine et pompes). Cette méthode est moins populaire du fait des contraintes techniques qu'elle impose (ajustement de la tuyauterie suivant le déplacement de la parabole, tuyauterie et pompes pouvant fonctionner à des températures élevées, etc.). La seconde méthode, plus répandue, consiste à convertir l'énergie thermique en énergie mécanique grâce à l'utilisation d'un moteur Stirling relié au collecteur. Le principe de fonctionnement du moteur Stirling consiste à actionner un piston moteur suite à la dilatation d'un gaz chaud et sa compression au cours de son refroidissement. L'énergie mécanique engendrée est ensuite convertie en énergie électrique à l'aide d'un générateur. Les concentrateurs paraboliques ou Dish-Stirling présentent les facteurs de concentration (compris entre 1000 et 3000) et les températures de travail (pouvant aller au-delà de 1000°C) les plus élevés du solaire à concentration (10).

Malgré leur rendement élevé, ces centrales à concentrateur parabolique restent les moins développées car elles ne sont pas compatibles avec le stockage de la chaleur. De plus, elles demandent une occupation des sols importante du fait de la production individuelle d'électricité par les paraboles.

Parmi les centrales Dish Stirling existantes, on peut citer la centrale solaire Maricopa située en Arizona aux États-Unis (Figure 4). Désormais à l'arrêt, cette centrale est composée de 60 concentrateurs paraboliques avec une capacité de production totale égale à 1,5 MW.



Figure 4 : Photographie de la centrale Dish Stirling Maricopa située en Arizona aux États-Unis (11).

1.2.3. Les centrales cylindro-paraboliques

Les centrales solaires cylindro-paraboliques sont actuellement les systèmes les plus répandus et les plus matures à travers le monde (6). Ils sont constitués de rangées de miroirs en forme de gouttière (« parabolic troughs » en anglais) alignés en série. Ces miroirs permettent de focaliser les rayons du soleil sur des absorbeurs de forme tubulaire montés sur la ligne focale des miroirs. Le module constitué des miroirs et des tubes absorbeurs est fixé sur une armature qui permet de suivre la course du soleil sur un axe au cours de la journée. Les tubes absorbeurs

sont des tubes en acier inoxydable sur lesquels une couche mince absorbante est déposée. Ils sont enfermés dans des tubes en verre pour les protéger d'éventuelles dégradations et limiter les pertes thermiques par convection avec l'air ambiant. L'espace entre le tube revêtu et le tube de verre est maintenu sous vide pour éviter des dégradations chimiques telle l'oxydation de la couche absorbante. Les fluides caloporteurs utilisés pour ce type de centrale peuvent être des huiles synthétiques ou des sels fondus, en fonction de la température de travail.

Le rendement des centrales cylindro-paraboliques est de l'ordre de 21%, pour des températures de travail variant entre 300°C et 565°C en fonction du facteur de concentration des miroirs et du type de fluide caloporteur utilisé.

Un exemple historique de centrale solaire à miroirs cylindro-paraboliques est la centrale Solar Energy Generating Station ou SEGS (Figure 5), située en Californie aux États-Unis et développée depuis les années 1980. Elle est composée de neuf centrales solaires avec un total de 936 384 miroirs cylindro-paraboliques. Ils focalisent la lumière du soleil sur des tubes absorbeurs, parcourus par une huile synthétique chauffée à 390°C. La chaleur générée est transmise à l'eau d'un circuit secondaire afin d'alimenter une turbine à vapeur à cycle Rankine pour la production d'électricité.



Figure 5 : Photographie aérienne et vue au sol de la centrale cylindro-parabolique SEGS (Solar Energy Generating Station) située en Californie aux États-Unis (12).

1.2.4. Les centrales linéaires Fresnel

Les centrales solaires de type linéaire Fresnel ont un principe de fonctionnement similaire aux centrales cylindro-paraboliques. La différence entre les deux se situe principalement au niveau de la forme des miroirs et de l'agencement des récepteurs (tubes absorbeurs dans les deux cas). En effet, pour les centrales solaires de type linéaire Fresnel, les miroirs utilisés sont quasi-plans et disposés au sol de manière à reproduire par leur orientation relative les uns par rapport aux autres la concentration d'un miroir cylindro-parabolique. Ils sont montés sur des systèmes indépendants qui leur permettent de suivre individuellement la course du soleil suivant un axe. Les miroirs plans réfléchissent et concentrent le rayonnement solaire sur des tubes absorbeurs qui sont dans ce cas fixes et positionnés au-dessus d'eux. Tout comme dans

les centrales cylindro-paraboliques, les tubes sont parcourus par un fluide caloporteur qui est chauffé et permet par échange thermique d'alimenter un bloc de puissance (turbine et générateur) afin de produire de l'électricité. Le design quasi-plan des miroirs, leur système de suivi individuel du soleil et l'immobilité des récepteurs représentent des avantages pour les centrales linéaires Fresnel. En effet, ils permettent un coût de production moins élevé comparé aux technologies cylindro-paraboliques dont les miroirs utilisent plus de matière, et sont plus difficiles à fabriquer et à transporter jusqu'au site d'implantation. Cependant, du fait de la non continuité des miroirs plans, les facteurs de concentration des centrales linéaires Fresnel sont plus faibles (compris entre 25 et 100), par conséquent les températures opératoires (entre 200°C et 350°C) sont en général moins élevées, sauf si un étage de préchauffe du fluide caloporteur est prévu.

La figure 6 est une photographie de la centrale linéaire Fresnel Dhursar située au Rajasthan en Inde. Elle s'étend sur une surface de 340 hectares et représente une puissance de 250 MWe.



Figure 6 : Photographie de la centrale linéaire Fresnel Dhursar située au Rajasthan en Inde (13).

Indépendamment du type de centrale considéré, le champ solaire joue un rôle primordial dans le rendement de la centrale solaire à concentration. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux miroirs et aux récepteurs qui le constituent. Dans le paragraphe suivant, nous nous focaliserons sur les tubes absorbeurs utilisés dans les centrales cylindro-paraboliques et linéaires Fresnel.

1.3. Les récepteurs solaires : principe de fonctionnement d'un tube absorbeur

Le rôle du récepteur solaire est de convertir l'énergie solaire réfléchi par les miroirs en énergie thermique. Cette énergie est ensuite transmise au fluide caloporteur qui peut être sous forme gazeuse (air pressurisé ou à pression atmosphérique), liquide (huiles synthétiques,

sels fondus) ou solide (particules). Il existe trois principaux types de récepteurs : les récepteurs tubulaires ou surfaciques, les récepteurs volumiques et les récepteurs à particules.

Parmi eux, les récepteurs tubulaires encore appelés tubes absorbeurs restent les systèmes les plus développés. La figure 7 présente un schéma en coupe de deux tubes absorbeurs, l'un utilisé dans les technologies cylindro-paraboliques (a), l'autre dans les technologies linéaires Fresnel (b). Ils sont tous deux composés d'un tube en acier inoxydable recouvert d'une couche mince absorbante. Le tube revêtu peut être isolé par des protections en verre : tube concentrique extérieur (Figure 7.a), fenêtre plane à l'entrée du récepteur (Figure 7.b). Ces protections permettent d'empêcher les agressions extérieures (mécaniques et chimiques) et de limiter les pertes de chaleur par échange radiatif et par convection. Afin de limiter les dégradations chimiques causées par la réactivité de la surface absorbante avec l'air ambiant (humide ou non) à haute température, le vide peut être fait entre le tube revêtu et la protection en verre.

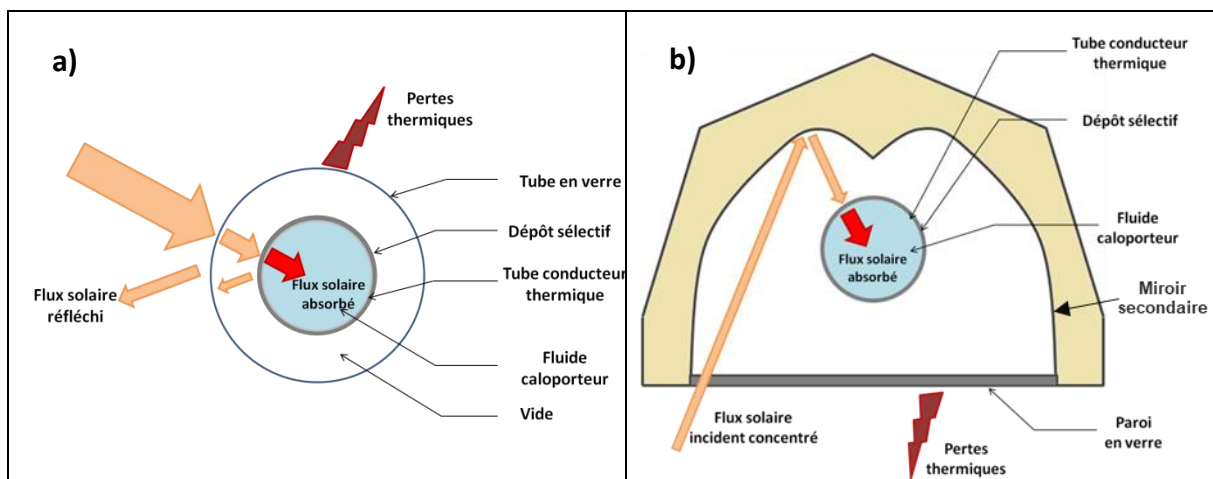


Figure 7 : Schéma en coupe de deux configurations de tubes absorbeurs (a) cylindro-paraboliques et (b) linéaires Fresnel (10).

Comme schématisé sur la figure 7, des pertes optiques par réflexion à la surface du tube protecteur et de la couche absorbante sont à prendre en compte. Afin de les limiter, le tube en verre est généralement recouvert d'une couche anti-rélectrice. Dans le cas des linéaires Fresnel, un miroir secondaire (en forme de W renversé sur la figure 7b) est utilisé afin de renvoyer vers l'arrière du tube le rayonnement réfléchi par le miroir primaire qui n'aurait pas atteint la surface absorbante lors de la première réflexion. Au-delà des pertes par réflexion, des pertes thermiques sont également à noter. En effet, une partie de l'énergie solaire absorbée par le tube en acier revêtu n'est pas transmise au fluide caloporteur en face arrière, mais réémise en face avant sous forme de rayonnement infra-rouge. Le rôle de la couche absorbante déposée à la surface du tube en acier est de minimiser ces pertes thermiques radiatives, tout en maximisant l'absorptance solaire dans le domaine du spectre solaire, afin d'atteindre un fort rendement de conversion (équation (6)).

En effet, en interaction avec la surface du tube revêtu, le rayonnement solaire incident est soit réfléchi, soit transmis, soit absorbé, suivant la loi de la conservation de l'énergie :

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (7)$$

Avec $R(\lambda)$, $T(\lambda)$ et $A(\lambda)$ respectivement la réflectance, la transmittance et l'absorptance spectrales du matériau à la longueur d'onde λ . Ces coefficients représentent les rapports des intensités des ondes réfléchi, transmise et absorbée par le matériau, par rapport à l'intensité de l'onde incidente. Dans le cas des matériaux opaques comme les récepteurs solaires métalliques, la transmittance est nulle, l'équation (7) devient :

$$R(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (8)$$

Une absorptance élevée dans le domaine du spectre solaire est ainsi équivalente à une réflectance faible dans ce domaine.

D'autre part, la loi du rayonnement de Kirchhoff stipule que l'absorptance spectrale est équivalente à l'émittance spectrale à une longueur d'onde λ , une direction θ et une température T données (14) :

$$A(\lambda, \theta, T) = \varepsilon(\lambda, \theta, T) \quad (9)$$

Une émittance thermique faible dans le domaine infra-rouge correspond ainsi à une réflectance élevée dans ce domaine.

La figure 8 schématise la courbe de réflectance d'un absorbeur idéal, en prenant en compte le spectre solaire standard AM 1.5 (15), et en considérant une température de fonctionnement de 650°C.

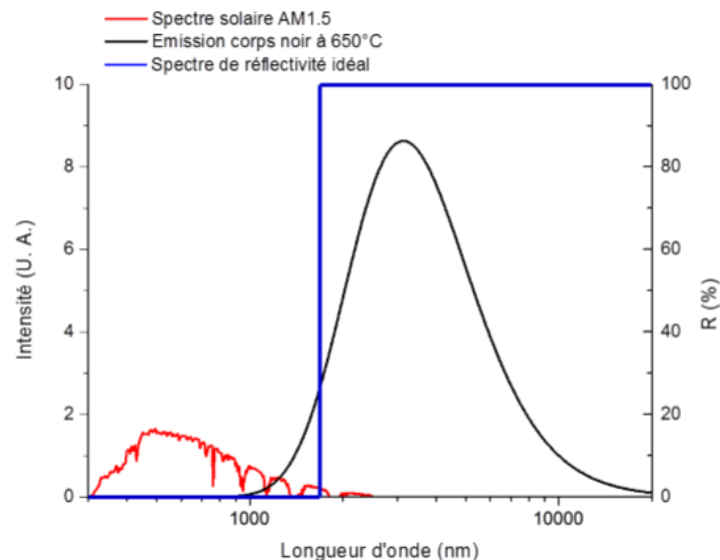


Figure 8 : Performances solaires d'un absorbeur idéal pour une température opératoire de 650°C (16).

Dans ce cas idéal, l'absorbeur présente :

- Une faible réflectance spectrale dans le domaine UV-Vis-NIR correspondant à une absorptance du spectre solaire élevée.

- Une réflectance spectrale maximale dans le domaine IR correspondant à une faible émittance thermique du matériau, par rapport à celle du corps noir pour la température considérée.

La transition de la courbe de réflectance, des faibles valeurs vers les plus élevées, est ajustée à une longueur d'onde dite de coupure, de sorte à optimiser les performances solaires de l'absorbeur (α_s maximale, $\varepsilon(T)$ minimale) pour une température donnée. Le spectre du corps noir étant décalé vers les faibles longueurs d'onde lorsque la température augmente (loi de Wien), la longueur d'onde de coupure idéale tend à diminuer lorsque T augmente, afin d'atteindre le meilleur compromis entre absorptance élevée et émittance faible (ou plutôt le meilleur rendement héliothermique).

Les couches absorbantes présentant de telles variations de leur courbe de réflectance sont dites spectralement sélectives. Elles jouent un rôle crucial dans l'amélioration du rendement de conversion de l'énergie solaire en chaleur.

Au-delà de leurs propriétés de sélectivité, les couches absorbantes sont soumises à de nombreuses contraintes, tout comme les récepteurs qu'elles recouvrent. En effet, afin de minimiser les coûts de remplacement périodiques des composants, ces couches doivent être résistantes à des températures élevées (par exemple jusqu'à 580°C lorsque des sels fondus à 565°C sont utilisés comme fluide caloporteur), et ce pour des durées d'utilisation de plus de 20 ans. Elles doivent également présenter une bonne adhérence sur les tubes du fait des larges variations de température (dilatation différentielle). Dans le cas d'un fonctionnement des récepteurs sous air, sec ou humide, elles doivent de plus présenter une bonne résistance à l'oxydation (vieillesse chimique). De nombreux designs de couches sélectives ont été développés et peuvent être envisagés. Les solutions courantes sont présentées dans le paragraphe suivant.

2. Les absorbeurs sélectifs

Nous introduirons dans cette partie les principaux types de revêtements sélectifs existants ainsi que leur fonctionnement et les principes physiques sur lesquels est basé ce dernier. Nous nous intéresserons ensuite aux deux types d'absorbeurs sélectifs qui ont été sélectionnés dans le cadre de cette thèse, à savoir les absorbeurs multicouches et les absorbeurs composites céramique-métal (cermet), et nous présenterons notamment les matériaux qui seront utilisés dans ces architectures.

2.1. Les différents types d'absorbeurs sélectifs

Il existe six principaux types d'absorbeurs sélectifs, regroupés sur la figure 9. Chacun d'eux est présenté plus en détails par la suite.

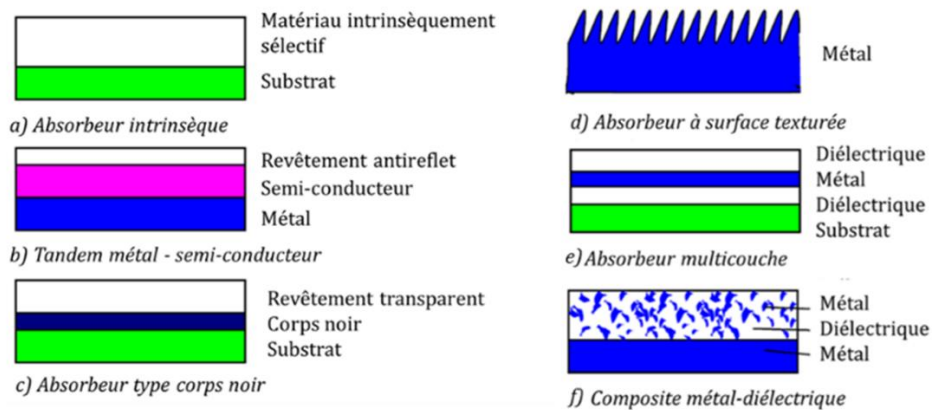


Figure 9 : Les principaux types d'absorbeurs sélectifs (17).

2.1.1. Les absorbeurs intrinsèques

Un absorbeur intrinsèque (Figure 9.a) est composé d'un matériau qui possède intrinsèquement des propriétés de sélectivité spectrale. Ces matériaux sont généralement des métaux de transition ou des semi-conducteurs, structurellement stables à des températures faibles et avec des performances optiques limitées. Les métaux de transition présentent une transition de la courbe de réflectance dans le domaine visible, les semi-conducteurs le font dans l'infrarouge. Les absorbeurs intrinsèques nécessitent donc généralement d'être associés à d'autres matériaux dans des empilements de couches ou par dopage dans le cas des semi-conducteurs. Parmi les absorbeurs intrinsèques, on retrouve entre autres le tungstène (W), le sulfure de cuivre (Cu_2S), le silicium (Si) dopé au bore (B), les carbures et borures des métaux de transition (tels le zirconium Zr, le titane Ti, le hafnium Hf) (17–19).

2.1.2. Les absorbeurs tandem métal - semi-conducteur

Pour ce type d'absorbeur, la sélectivité spectrale est obtenue grâce à la complémentarité de deux types de matériaux, un métal et un semi-conducteur, chacun ayant une fonction précise. En effet, les métaux vont jouer le rôle de réflecteur infrarouge afin de minimiser l'émission thermique. Les semi-conducteurs vont quant à eux permettre d'absorber les faibles longueurs d'onde de la gamme solaire. Pour avoir une absorptance élevée aux faibles longueurs d'ondes, les semi-conducteurs considérés doivent avoir des gaps de l'ordre de 0,5 à 1,26 eV. Parmi les semi-conducteurs pouvant être utilisés on note le silicium Si et le germanium Ge, dont les gaps sont respectivement égaux à 1,1 eV et 0,7 eV (17). Les absorbeurs tandem métal – semi-conducteur nécessitent généralement d'être recouverts d'une couche antireflet (Figure 9.b) afin de limiter les pertes optiques dues au caractère partiellement réflecteur de la couche semi-conductrice (20).

2.1.3. Les absorbeurs de type corps noir revêtu

Les absorbeurs de type corps noir sont principalement constitués d'un matériau dont les propriétés optiques sont similaires à celles d'un corps noir. Ils ne présentent pas une très grande sélectivité du fait de leur émittance élevée sur toute la gamme spectrale. Pour y remédier, ils peuvent être associés à une couche transparente (Figure 9.c) dont les propriétés optiques et thermiques sont proches du matériau ou corps noir considéré. Les revêtements transparents utilisés sont le plus souvent des semi-conducteurs fortement dopés, à l'exemple de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO} : \text{Al}$) ou du dioxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) (17). L'intérêt des absorbeurs de type corps noir est leur simplicité de fabrication (peinture) permettant un faible coût de production. La peinture Pyromark® à base de silicone en est un exemple commercial, utilisé dans les centrales à tour.

2.1.4. Les absorbeurs à surface texturée

Pour ce type d'absorbeurs, la sélectivité spectrale est principalement liée à la microstructure de surface du matériau utilisé (Figure 9.d). Suivant la hauteur et la périodicité de la rugosité à la surface du matériau, les longueurs d'ondes du rayonnement incident qui sont inférieures à la taille des irrégularités de surface vont être absorbées et celles supérieures seront réfléchies. La présence de microcavités dues à la rugosité de surface va entraîner un phénomène de piégeage du rayonnement incident par réflexions multiples dans ces cavités. En adaptant la microstructure (taille, périodicité et forme de la rugosité) par texturation d'un type de matériau précis, il est donc possible de modifier ses propriétés optiques. Par exemple, la texturation d'un support ou d'une couche métallique naturellement peu émissifs va donner un caractère plus absorbant au matériau. Ce phénomène a été observé dans le cadre des travaux de Opiyo Ayiekor et al. (21) sur la texturation de feuilles d'aluminium et de Sai et al. (22,23), sur celle du tungstène. D'autre part la texturation d'une couche antireflet ou d'un empilement multicouches va permettre d'améliorer la sélectivité spectrale propre à la structure. Bichotte et al. (24) rapportent l'amélioration de l'absorptance solaire d'un empilement sélectif à base de TiAlN suite à la microtexturation d'une résine photosensible déposée en sous-couche sur le substrat.

Différentes méthodes de texturation des surfaces existent. Parmi elles, on peut citer la gravure par laser, par plasma ou par faisceaux d'atomes rapides. Cependant, les absorbeurs à surface texturée restent des structures peu développées du fait de la mise en œuvre complexe des techniques de texturation des surfaces (notamment sur des surfaces courbées telles que les tubes), et des coûts industriels importants qu'elles engendrent lorsqu'il s'agit de traiter de grandes surfaces.

2.1.5. Les absorbeurs multicouches métal-diélectrique

Les absorbeurs multicouches sont constitués de couches diélectriques alternées avec de fines couches métalliques, l'ensemble se terminant toujours pas une couche diélectrique et étant généralement recouvert par une couche antireflet (Figure 9.e). La sélectivité de ce type d'absorbeur est principalement liée aux interférences générées par les réflexions multiples du rayonnement aux interfaces entre les couches d'indices différents. Les propriétés optiques de

l'empilement dépendent ainsi considérablement de la nature des couches superposées (composition et indices optiques) et du design de la structure (nombre de couches, épaisseurs). Ces paramètres peuvent être optimisés par simulation numérique suivant les principes optiques de propagation d'un rayonnement électromagnétique (16,25). L'un des premiers absorbeurs multicouches a été développé en 1975 par Peterson et al. (26). Il était composé de trois couches Alumine/Molybdène/Alumine sur un substrat de molybdène. Depuis, de nombreuses études portant sur l'élaboration de multicouches avec différents métaux (Mo, W, Ag, Cu, Ni, Ti) et couches diélectriques (Al_2O_3 , SiC, SiO_2 , CeO_2 , ZnS) ont été menées (17). Les avantages de ce type d'absorbeur sont leur absorptance solaire élevée et leur faible émittance. Pour ce qui est de leur stabilité thermique, ces empilements sont généralement soumis à des risques d'oxydation et de diffusion atomique entre les couches pouvant entraîner une dégradation de leurs propriétés optiques (27,28).

2.1.6. Les absorbeurs composites céramique-métal ou cermets

Les composites céramique-métal ou cermets sont des couches composées d'une matrice céramique diélectrique dans laquelle sont incluses des particules métalliques. Leurs performances optiques sont fortement influencées par la nature des particules métalliques, leur taille, leur forme, leur concentration, etc. Ces composites présentent généralement une forte absorption dans le visible du fait des nombreuses transitions d'indices entre les particules métalliques et la matrice diélectrique. Ces couches jouent donc principalement le rôle d'absorbant dans les absorbeurs composites, le substrat métallique sur lequel elles sont déposées servant alors de réflecteur infra-rouge (Figure 9.f). Les absorbeurs cermets peuvent être composés d'une unique couche composite avec une distribution uniforme des particules, ou de plusieurs couches composites avec des concentrations de particules métalliques (fractions volumiques) différentes, comme schématisé sur la figure 10, ou encore des gradients de composition en métal.

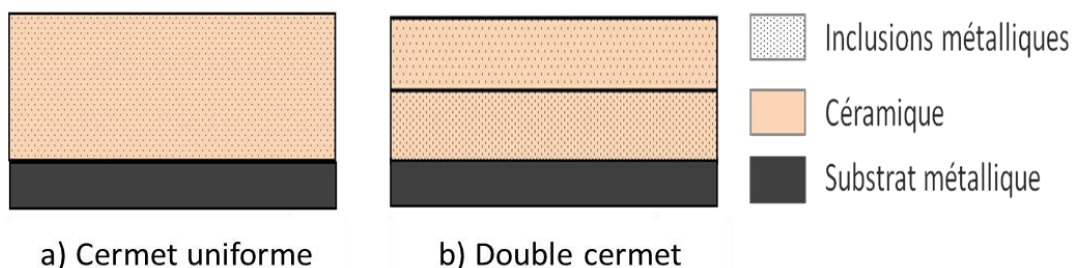


Figure 10 : Design a) d'un cermet uniforme, b) d'un double cermet avec des fractions volumiques différentes.

Le design le plus répandu est celui du double cermet. Il est composé de deux couches composites superposées et ayant des fractions métalliques très différentes, l'une élevée (proche du substrat), l'autre faible (proche de l'extérieur), afin d'obtenir un gradient d'indice de réfraction entre le substrat et l'air, et de piéger le rayonnement incident. Les doubles cermets présentent ainsi une absorptance solaire élevée, du fait de la variation des indices optiques des deux couches superposées. Ils ont une forte résistance thermique et sont compatibles avec une production à grande échelle (29). Indépendamment du design (une ou

plusieurs couches), les absorbeurs composites peuvent également présenter des effets de résonance plasmon entraînant une amélioration de leur absorptance solaire. En effet, ces phénomènes sont à l'origine de pics d'absorption, à des longueurs d'ondes pour lesquelles les électrons des particules de taille réduite vibrent à la même fréquence que les photons incidents. Ils sont le plus souvent observés dans le cas des métaux nobles tels que l'argent (30). Cependant, ces métaux présentent une faible résistance thermique, comparés à des métaux tels le platine (31,32), le tungstène (33), le nickel (34) et le fer (35) qui sont de ce fait plus utilisés. Ils sont généralement associés à des matrices céramiques composées d'alumine ou de silice, qui ont l'avantage d'avoir une grande stabilité thermique en plus de ne pas être onéreuses.

Les absorbeurs sélectifs ont fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies. Le tableau 1 regroupe quelques-uns des absorbeurs sélectifs développés dans la littérature. Leurs procédés d'élaboration, leurs performances optiques ainsi que leur stabilité thermique testée sous vide ou sous air y sont reportés.

Tableau 1 : Performances solaires et stabilité thermique sous air et/ou sous vide de quelques absorbeurs sélectifs types.

Matériaux	Substrat	Technique de dépôt	Absorptance solaire	Emittance (100°C)	Test de stabilité			Réf.
					Sous vide (T en °C)	Sous Air (T en °C)	Durée (h)	
Absorbeurs intrinsèques								
Chrome « noir »	Cu	Évaporation	0,80	0,05	200	-	-	(36, 37)
Te	Al, Cu Cr, Mo	Évaporation	0,90-0,92	0,02-0,05	-	-	-	(38)
Absorbeurs tandem métal semi-conducteur								
Si ₃ N ₄ /Si-Ge/Ag	Acier, Al	CVD	0,89	0,04 (300°C)	-	650 (He)	-	(39)
TiN _x /TiN _y	Cu, Al	Pulvérisation réactive	-	0,14-0,40	-	700	-	(40)
Al/AlN _x /AlN	Acier	Pulvérisation réactive	0,97	0,10	500	-	-	(41)
Absorbeurs type corps noir								
-	Acier	Peinture	-	-	-	800	-	(42)

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

Pyromark 2500	Acier	Peinture	0,96 – 0,97	0,8	-	-	-	(43)
Absorbeurs à surface texturée								
Ni	Ni	-	0,92	0,09	-	300	-	(17)
Acier	Acier	Gravure par pulvérisation	0,93	0,22	440	-	-	(44)
Cr	Acier	Lithographie et évaporation	0,80-0,90	0,10-0,30	-	500	-	(16)
Al/TiAlN/Al₂O₃	Si	Holographie et pulvérisation	0,97	0,13	-	300	-	(24)
Absorbeurs multicouches métal-diélectrique								
Al₂O₃/Mo/Al₂O₃	Mo	Évaporation	0,85	0,11 (500°C)	900	-	500	(26)
HfO_x/Mo/HfO₂	Acier	Pulvérisation	0,92	0,09	800	500	2	(45)
Al₂O₃/Al/Al₂O₃	Cu, Mo	Pulvérisation réactive	0,97		800		2	(46)
Al₂O₃/Pt/Al₂O₃	Verre, Superalliage	Pulvérisation RF	0,93	0,11		700 (sur verre)	300	(47)
Absorbeurs composites métal-diélectrique								
Ni-MgF₂	Ni	Pulvérisation	0,96	0,13	-	450	446	(48)
Fe-Al₂O₃	Acier	Pulvérisation	0,95	0,14 (427°C)	-	500 (Ar+H ₂)	36	(35)
Pt-Al₂O₃	Acier	Co-pulvérisation	0,92-0,99	0,06-0,2 (27°C)		600	36	(49, 50)
Ag-Al₂O₃	Cu, Si, verre	Pulvérisation magnétron	0,93	0,04-0,05	200		2	(30)
W-Al₂O₃	Cu	CVD	0,85	0,04	500		1	(51)
Mo-SiO₂	Acier	Pulvérisation	0,94	0,13 (580°C)	580	-	6	(52)
W-AlN	-	Pulvérisation	0,92-0,94	0,08-0,10 (350°C)	500	-	1	(53)
AlNi-Al₂O₃	Cu, acier	Pulvérisation magnétron	0,94	0,078	500		284	(54)

Un bon absorbeur sélectif se doit de présenter une absorptance élevée dans la gamme du spectre solaire, caractéristique d'une bonne aptitude à capter ce rayonnement. Il doit également posséder une émittance thermique très faible, afin de limiter les pertes radiatives. Sa stabilité thermique en fonction de ses conditions de fonctionnement (sous vide ou sous air) est également un facteur à prendre en compte pour son élaboration. Les absorbeurs regroupés dans le tableau 1 présentent de manière générale une absorptance solaire comprise entre 0,80 et 0,97 et une émittance allant de 0,02 à 0,40. Ils ont en majorité été élaborés sur de l'acier ou du cuivre par dépôt physique en phase vapeur (évaporation ou pulvérisation magnétron, RF, réactive, etc.). Les tests thermiques effectués sous vide, sous air ou atmosphère contrôlée, ont servi à évaluer leur stabilité thermique entre 200°C et 900°C pendant des durées variables. Cependant, très peu d'absorbeurs ont été testés pendant de longues périodes (plusieurs centaines d'heures) ou dans des conditions variables (caractéristiques des cycles jour/nuit). Ceci ne permet donc pas de juger de leur stabilité en conditions réelles d'utilisation. Le tableau 1 permet tout de même de prendre conscience des performances solaires intéressantes que peuvent avoir les absorbeurs composites et multicouches (absorptance solaire en majorité supérieure à 0,90 et émittance inférieure à 0,25). On note également que certains présentent une stabilité thermique pendant quelques centaines d'heures, jusqu'à 900°C sous vide et au-delà de 450°C sous air. Bien que les tests thermiques n'aient pas été réalisés en réunissant toutes les conditions opératoires réelles (par exemple, substrat non compatible avec une application CSP), ces résultats indiquent tout de même que les absorbeurs composites et multicouches sont des solutions envisageables pour les centrales solaires thermodynamiques. Pour ces deux configurations, le choix des matériaux associés joue un rôle important sur les propriétés des revêtements sélectifs élaborés.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons élaboré des absorbeurs sélectifs multicouches et composites métal-diélectrique à base de tungstène (W) et de carbure de silicium hydrogéné amorphe (a-SiC:H). Dans la suite, ce dernier sera désigné par SiC:H pour alléger la notation. Le paragraphe suivant explique pourquoi ces matériaux ont été choisis.

2.2. Le choix des matériaux

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour réaliser les absorbeurs sélectifs. La nature de ces matériaux influence fortement les propriétés des absorbeurs ainsi que leur stabilité thermique. Au-delà de leurs propriétés, le choix des matériaux nécessite de prendre en compte leur accessibilité, coût et moyens d'élaboration, dans le cas de la fabrication à grande échelle des absorbeurs qu'ils composent. Pour les configurations multicouches et cermets, deux familles de matériaux sont à considérer, afin de garantir la sélectivité spectrale des revêtements élaborés : les métaux et les diélectriques. En plus d'être spectralement sélectif, l'ensemble métal/diélectrique doit être stable à haute température sous vide ou sous air, et tenir aux contraintes thermomécaniques dues aux cycles journaliers (cycles jour/nuit) et aux chocs thermiques engendrés par les passages nuageux.

Cette partie présente les matériaux sélectionnés dans le cadre de cette thèse, ainsi que l'intérêt de leur association dans une configuration multicouche ou composite.

2.2.1. Le métal : le tungstène (W)

Le tungstène, de symbole W et de numéro atomique 74, est un métal de transition classé dans la colonne VI du tableau périodique des éléments. Son nom d'origine suédoise signifie pierre lourde. Son existence a été supposée en 1779 par Peter Woulfe, lorsqu'il examinait la wolframite. Cependant sa découverte est attribuée aux frères José and Fausto Elhuyar, qui réussirent à le produire par réduction du charbon en 1783.

Le tungstène est un métal très dur, lourd et réfractaire, dont la couleur varie du gris acier au blanc étain. Sa température de fusion est de 3420°C, soit environ 1650°C plus élevée que celle du platine : ceci fait de lui l'élément métallique avec le plus haut point de fusion. De plus, il possède la pression de vapeur la plus faible, la résistance à la traction la plus élevée pour des températures supérieures à 1650°C et un très grand module de Young (de l'ordre de 406 GPa à 20°C). Il présente également une excellente résistance à la corrosion, grâce à la formation d'un film protecteur à sa surface. Il ne s'oxyde à l'air qu'à partir de 400°C (55).

Les propriétés du tungstène font de lui un excellent candidat pour des applications à haute température ou soumises à des conditions opératoires extrêmes. Il est utilisé dans de nombreux domaines, parmi lesquels :

- Le domaine électrique, dans les filaments d'ampoules électriques ou encore les lampes halogènes
- L'aérospatiale pour la fabrication des masses d'équilibrage pour avions et fusées (rotors de turbines, gouvernes, dérives, etc.)
- L'industrie de l'armement pour la fabrication de munitions, ogives de balles, projectiles des canons de chars, etc.

Pour le solaire à concentration, il peut être utilisé comme métal ou couche réfléchissante composant les revêtements des récepteurs CSP (3,33,56–58). En tant que réflecteur infra-rouge, il permet d'atteindre des valeurs de réflectance élevées dans la gamme infra-rouge. Ceci confère à l'absorbeur une émittance thermique faible, qui permet de limiter l'impact des pertes radiatives sur le rendement héliothermique du récepteur solaire.

Si actuellement le prix du tungstène (33,5 \$/kg) est plus élevé que celui du titane (7,97 \$/kg) et du molybdène (28,75 \$/kg) (59), ses propriétés optiques et sa stabilité thermique encouragent son utilisation dans la technologie des couches minces, pour laquelle les quantités de matière nécessaires restent faibles.

2.2.2. Le diélectrique : le carbure de silicium hydrogéné (SiC:H)

Le carbure de silicium hydrogéné est un matériau composé de silicium Si, de carbone C et d'hydrogène H. Le silicium et le carbone, de numéros atomiques respectifs 14 et 6, appartiennent tous les deux au groupe des cristallogènes. On les retrouve dans la colonne IV du tableau périodique des éléments. L'hydrogène quant à lui possède le numéro atomique 1, et se trouve dans la colonne I du tableau périodique. C'est l'atome le plus léger et l'élément le plus abondant dans l'univers.

Les dépôts à base de carbure de silicium, auxquels appartient le SiC:H, sont très proches des films carbonés de type DLC (Diamond-Like Carbon), reconnus pour leurs bonnes propriétés

mécaniques. Ces matériaux présentent généralement une forte dureté et un module d'élasticité élevé. Le carbure de silicium (SiC) est l'une des céramiques les plus utilisées dans l'industrie car en plus de ses bonnes propriétés mécaniques, il possède une bonne stabilité thermique et chimique (60). Le SiC:H dont il dérive est également très attractif pour de nombreuses applications telles que la microélectronique, la mécanique, l'optique et la tribologie. Il occupe aussi une place de choix dans la conception des cellules photovoltaïques (61–66). Pour le solaire à concentration, son indice de réfraction fait de lui un bon candidat pour la conception d'empilements sélectifs (67). De plus, il présente une bonne stabilité thermique sous air jusqu'à 650°C (68). En effet, le SiC:H possède une bonne résistance à l'oxydation, grâce à la formation d'une couche protectrice d'oxyde de surface qui limite la diffusion de l'oxygène en profondeur. Il peut également agir comme barrière de diffusion pour les métaux (69). Tous ces paramètres le rendent attractif pour des applications nécessitant une exposition à des températures élevées sous air, comme cela peut être le cas pour les technologies CSP.

Les couches SiC:H peuvent être élaborées par différents procédés, dont les dépôts physique (PVD) et chimique (CVD) en phase vapeur. Dans le cas de la CVD, la source de matière utilisée est soit un mélange gazeux de type silane/méthane (SiH_4/CH_4), soit un précurseur organosilicié à l'exemple du TétraMéthylSilane ou TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Ce dernier a été choisi pour ces travaux de thèse. L'avantage des précurseurs organosiliciés est qu'ils sont plus faciles à stocker, contrairement au silane qui est un gaz pyrophorique, nécessitant des moyens de stockage spécifiques et coûteux. De plus, ils possèdent déjà dans leur structure les liaisons Si-C, ce qui peut favoriser l'incorporation de ces dernières dans les films SiC:H (70). Bien que liquide à température ambiante, les précurseurs organosiliciés possèdent généralement une tension de vapeur élevée, ce qui facilite leur injection sous forme gazeuse dans l'enceinte de dépôt.

Le laboratoire PROMES développe depuis plus de 20 ans des matériaux SiC:H et un savoir-faire de leur élaboration par différentes techniques de dépôts par plasma. Ils ont en effet fait l'objet de plusieurs études au sein du laboratoire, tant pour leurs propriétés mécaniques (71,72), que pour leurs propriétés optiques (73,74).

2.2.3. Absorbeurs sélectifs à base de W et SiC:H

Les différentes propriétés du W et du SiC:H font d'eux des matériaux prometteurs pour les revêtements des récepteurs des technologies CSP. En effet, le W est un métal présentant une réflectance élevée dans l'infra-rouge, alors que le SiC:H est absorbant dans le domaine visible du spectre solaire.

La figure 11 met en évidence la complémentarité du W et SiC:H, dans un empilement sélectif de type multicouches. Elle présente l'effet de l'ajout de chaque couche sur la réflectance simulée d'un absorbeur constitué de 4 couches alternées de W et SiC:H sur un substrat de fer (composant majoritaire des aciers). Les spectres de réflectance ci-dessous ont été obtenus par simulation optique des revêtements suivants : W [19 nm], W/SiC:H [19 nm/60 nm], W/SiC:H/W [19 nm/60 nm/9 nm] et W/SiC:H/W/SiC:H [19 nm/60 nm/9 nm/65 nm].

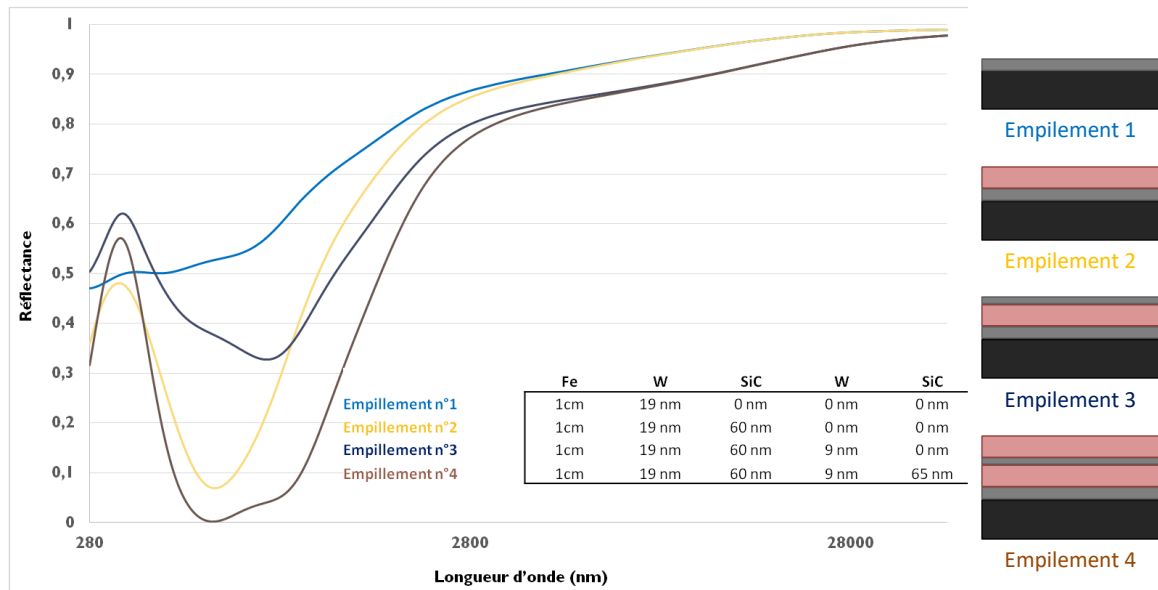


Figure 11 : Effet sur la réflectance spectrale de l'ajout de chaque couche dans un empilement W/SiC:H/W/SiC:H [19 nm/60 nm/9 nm/65 nm] (10).

La courbe bleue représente le spectre de réflectance d'une couche de W uniquement, de 19 nm (empilement 1). Elle atteint des valeurs élevées dans la gamme infra-rouge, traduisant le caractère réflecteur du W. Cependant, pour un absorbeur sélectif, elle est trop élevée dans la partie visible, d'où la nécessité d'associer le SiC:H au W. En effet, comme on peut le remarquer pour la courbe jaune, le rajout d'une couche de SiC:H au-dessus de celle du W (empilement 2), permet de passer d'un minimum de réflectance de 50% à 10% aux alentours de 600 nm. Ce phénomène est d'autant plus important lorsque l'on rajoute une bicouche W/SiC:H (empilement 4). En effet, on observe alors un aplatissement du spectre de réflectance dans la gamme allant du visible au proche infra-rouge, avec un minimum atteignant les 0% à 600 nm. L'empilement constitué de 4 couches alternées de W et SiC:H présente ainsi d'une part une faible réflectance dans le domaine allant du visible au proche infra-rouge, traduisant une absorptance solaire élevée, et d'autre part une forte réflectance dans l'infra-rouge, correspondant à une émittance faible. L'association du W et du SiC:H dans une configuration multicouches permettrait donc d'élaborer des absorbeurs sélectifs efficaces. L. Di Giacomo a montré dans ses travaux de thèse (10) que les multicouches W/SiC:H peuvent atteindre une absorptance solaire au-delà de 90% ou une émittance à 500°C de l'ordre de 15% en fonction de leur design et de leurs conditions d'élaboration.

Au vu des performances solaires des empilements W/SiC:H, la question se pose quant à l'intérêt des composites W-SiC:H. De manière générale, les composites présentent de meilleures propriétés optiques et mécaniques et une bonne stabilité thermique. Leur inclusion dans des multicouches pourrait permettre d'améliorer les performances de ces derniers. Soum-Glaude et al. (75) ont effectué des simulations de multicouches constituées de monocouches de W, SiCN:H et de cermets de W-SiCN:H. Ils notent que l'inclusion de composites dans des multicouches à base W/SiCN:H pourrait permettre de réduire jusqu'à 6,5% l'émittance à 500°C, tout en conservant une absorptance solaire supérieure à 90%. Dans

le cadre d'autres travaux, Soum-Glaude et al. (76) observent l'amélioration de l'absorptance solaire suite à des tests thermiques sur des multicouches W/SiC:H. Ils associent cette amélioration à de nombreux facteurs, parmi lesquels l'éventuelle formation d'un composite W-SiC:H suite à la disparition d'une des couches de l'empilement après un recuit thermique à l'air.

Ces différents travaux montrent l'intérêt des composites W-SiC:H pour l'amélioration des performances solaires des absorbeurs à base de W et de SiC:H. L'élaboration de ces cermets par technologies plasma fait également l'objet de cette thèse. Dans la suite de ce chapitre, nous introduirons la notion de plasma, et présenterons en détails les méthodes de dépôts auxquelles nous avons eu recours pour la réalisation des multicouches W/SiC:H et des composites W-SiC:H.

3. Fabrication d'absorbeurs sélectifs : procédés de dépôt par plasma et modes de croissance des couches

Dans cette partie, nous commencerons par définir ce qu'est un plasma et présenterons quelques paramètres importants qui le caractérisent. Nous détaillerons ensuite les trois procédés de dépôt par plasma utilisés dans le cadre de ces travaux.

3.1. Généralités sur le plasma

Le plasma est représenté comme étant le quatrième état de la matière, obtenu par apport d'énergie à un gaz, comme schématisé sur la figure 12 ci-dessous. Ce terme a été introduit en physique en 1928 par le physicien Langmuir pour désigner un gaz ionisé dans des tubes à décharges. Cependant, il a toujours existé dans la nature : étoiles, soleil, foudre, aurores boréales, éclairs, flammes, etc.

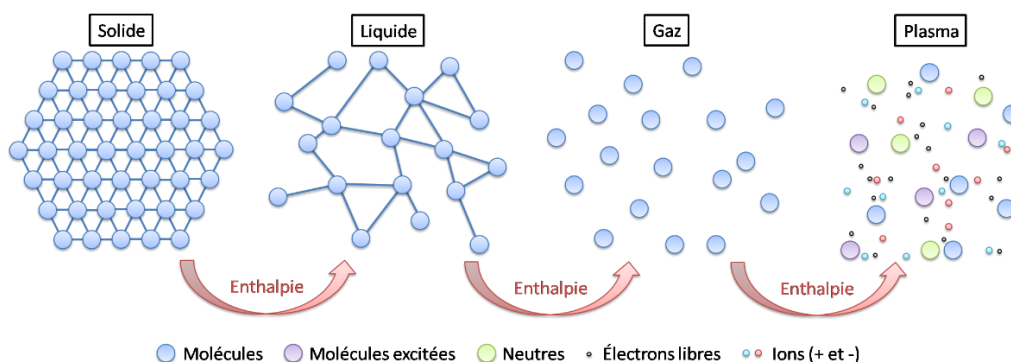


Figure 12 : Schéma représentant les différents états de la matière (74).

Le plasma est généré en laboratoire par l'excitation des molécules ou atomes d'un gaz grâce à l'apport d'une source d'énergie thermique ou électromagnétique. Dans le second cas, un

gaz est injecté entre une anode et une cathode dont la différence de potentiel permet de produire une décharge électrique. Les électrons plus sensibles, du fait de leur faible masse, vont être accélérés et entrer en collision avec les molécules ou atomes du gaz. Les interactions électrons / molécules vont engendrer plusieurs réactions qui vont permettre de produire des espèces variées dans le plasma. Ces réactions se caractérisent par un transfert d'énergie total (collisions élastiques) ou partiel (collisions inélastiques). Elles sont divisées en deux groupes :

❖ Les réactions primaires mettant en jeu les espèces initialement présentes dans le gaz. Parmi elles on retrouve :

- l'excitation ($A + e^- \rightarrow A^* + e^-$)
- la dissociation ($AB_x + e^- \rightarrow AB_{x-1} + B + e^-$)
- l'ionisation directe ($A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$)
- l'attachement électronique ($A + e^- \rightarrow A^-$)

❖ Les réactions secondaires, qui font intervenir les espèces produites au cours des réactions primaires. Parmi elles on note :

- la relaxation : $A^* \rightarrow A + h\nu$
- l'ionisation Penning : $A^* + B \rightarrow B^+ + e^- + A$
- l'ionisation : $A^* + B \rightarrow B^+ + e^- + A$
- les réactions chimiques : $A + BC \rightarrow AC + B$
- la dissociation par collision : $A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$

Ces réactions permettent d'entretenir le plasma en produisant des électrons secondaires et en générant les espèces réactives qui le constituent. Dans le cas de la désexcitation d'une molécule, d'un radical moléculaire ou d'un atome, ionisés ou non, les photons émis permettent d'étudier la composition de la phase gazeuse du plasma car ils sont représentatifs des espèces émissives. Notons n_n la concentration globale d'espèces neutres dans le gaz ionisé.

Le plasma est ainsi composé d'espèces neutres et de particules chargées. Les espèces chargées regroupent les particules chargées positivement (ions positifs de concentration n_+) et les particules chargées négativement. Dans cette dernière catégorie on retrouve les ions négatifs de concentration n_- et les électrons de concentration n_e . Le plasma est considéré comme électriquement neutre dans son volume, ce qui permet d'écrire la relation (10).

$$n_- + n_e = n_+ \quad (10)$$

Les différents paramètres qui caractérisent le plasma sont présentés ci-après.

3.1.1. Le taux d'ionisation

Le taux d'ionisation s'exprime en fonction de la densité des différentes espèces présentes, comme suit :

$$\tau = \frac{n_+ + n_-}{n_+ + n_- + n_n} \quad (11)$$

Classiquement on dira qu'un gaz est fortement ionisé si son taux d'ionisation est supérieur à environ 10^{-4} . Dans le cas contraire ($\tau < 10^{-4}$), le gaz est dit faiblement ionisé.

3.1.2. Les températures du plasma

Le plasma est décrit par plusieurs températures regroupées dans le tableau 2. Par abus de langage, elles sont souvent exprimées en eV (équivalent énergie de la température) et sont une combinaison des énergies des différentes espèces présentes et réactions propres au plasma.

Tableau 2 : Les différentes températures caractéristiques d'un plasma (71).

Particules chargées	T_e	Température des électrons
	T_i	Température des ions
Particules neutres	T_g	Température du gaz (énergie de translation)
	T_{ex}	Température d'excitation
	T_{ion}	Température d'ionisation
	T_d	Température de dissociation
	T_r	Température de rayonnement

Si toutes ces températures sont égales, le plasma est dit à l'équilibre thermodynamique. Ce n'est généralement pas le cas à l'échelle macroscopique, mais cela reste possible à l'échelle locale dans un volume dont l'ordre de grandeur est inférieur au libre parcours moyen (distance parcourue par une particule entre deux collisions). Si l'équilibre n'est pas obtenu, la température électronique T_e et éventuellement la température ionique T_i sont très élevées comparées à la température des espèces neutres. Elles correspondent respectivement aux énergies moyennes des électrons et des ions dans le plasma. Elles sont liées au taux d'ionisation et permettent également de distinguer dans leur volume les plasmas chauds ($T_g = T_i = T_e$) des plasmas froids ($T_i \ll T_e$).

Pour les plasmas froids, la température électronique est un paramètre très important. En effet dans ce cas, ce sont majoritairement les électrons qui sont à l'origine des réactions chimiques primaires de dissociation et d'ionisation. Ce type de plasma est très utilisé en laboratoire et dans le milieu industriel car ces plasmas sont aisément générés.

3.1.3. La longueur d'onde de Debye

À l'échelle macroscopique, il y a électroneutralité du plasma. Les nombres de particules chargées positivement et négativement sont considérés comme étant égaux dans le plasma. Cependant à l'échelle locale, la moindre perturbation électrique va entraîner une séparation des charges du fait de la mobilité des électrons (légers) plus élevée que celle des ions (plus lourds). Ce phénomène conduit à la création d'une zone de charge dans laquelle il n'y a pas électroneutralité du plasma. La longueur d'onde de Debye λ_D représente la distance maximale

sur laquelle le plasma n'est pas électriquement neutre. Elle s'écrit en fonction de la température et de la densité électronique suivant la relation (12).

$$\lambda_D = 743 \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (12)$$

Elle s'exprime en mètres (m) et permet de calculer le volume de la sphère de Debye V_{SD} et le nombre de particules N_D qui y sont contenues, à partir des relations (13) et (14).

$$V_{SD} = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (13)$$

$$N_D = V_{SD} \cdot n_e \quad (14)$$

Pour que le plasma soit généré, deux conditions liées à la longueur d'onde de Debye doivent être respectées. La première est que la dimension caractéristique du volume plasma soit supérieure à la longueur de Debye ($L \gg \lambda_D$). La seconde est que le nombre de particules contenues dans la sphère de Debye soit suffisamment grand ($N_D \gg 1$).

3.1.4. Fréquence plasma

Sous l'effet de la décharge électrique appliquée, les ions et les électrons présents dans le plasma vont être perturbés. Comme précisé plus haut, la réponse à ces perturbations va dépendre de leur masse. Ainsi, ils vont osciller à des fréquences différentes dites fréquences plasma f_p calculées suivant l'équation (15) :

$$f_p (\text{électron, ion}) = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{n_{(e,i)} e^2}{\epsilon_0 m_{(e,i)}}} \quad (15)$$

Avec e et i représentant respectivement les électrons et les ions, m leur masse, n leur densité, e la charge élémentaire, et ϵ_0 la permittivité du vide.

Pour des décharges en courant alternatif, la valeur de la fréquence plasma des ions lourds permet de déterminer s'ils sont sensibles à la composante alternative du champ appliqué. Le tableau 3 donne un exemple de l'influence de la fréquence d'excitation sur les grandeurs caractéristiques pour un plasma d'argon de pression autour du mbar.

Tableau 3 : Grandeurs caractéristiques d'un plasma d'argon pour différentes fréquences d'excitation (10).

Fréquence d'excitation ($f_{\text{généré}}$)	n_e / n_i (cm^{-3})	T_e (eV)	f_{pe}	f_{pi}		Remarques
BF (50-500 KHz)	$10^8 - 10^9$	3 à 4	90 à 284 MHz	330 kHz à 1,05 MHz	$f_{\text{généré}} < f_{pi} \ll f_{pe}$	les ions oscillent dans les alternances du champ
RF (13,56 MHz)	$10^9 - 10^{10}$	2 à 3	284 à 898 MHz	1,05 à 3,3 MHz	$f_{pi} < f_{\text{généré}} \ll f_{pe}$	les ions ne suivent pas les alternances du champ
µonde (2,45 GHz)	$10^{10} - 10^{12}$	≈ 1	898 MHz à 8,98 GHz	3,3 à 33 MHz	$f_{pi} \ll f_{\text{généré}} \leq f_{pe}$	les ions ne suivent pas les alternances du champ

Du fait de leur réactivité et de leur facilité de mise en œuvre, les plasmas froids sont très utilisés dans le milieu industriel et en laboratoire dans de nombreux domaines dont le traitement de surface et le dépôt de couches minces. Dans les paragraphes suivants, nous présenterons les trois procédés de dépôts par plasma utilisés pour l'élaboration des revêtements multicouches et composites dans le cadre de ces travaux de thèse.

3.2. Les techniques de dépôt par plasma

Nous avons eu recours à trois techniques de dépôts par plasma dans le cadre de cette thèse :

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD pour Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) pour l'élaboration des couches diélectriques amorphes SiC:H.
- Le dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) ou plus précisément la pulvérisation cathodique magnétron d'une cible métallique en présence d'un gaz neutre d'argon pour l'élaboration des couches métalliques de W.
- La pulvérisation cathodique magnétron en présence d'un gaz réactif, avec et sans assistance micro-onde, pour l'élaboration des composites W/SiC:H.

Chacune de ces techniques est présentée en détails dans cette partie.

3.2.1. *Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assisté par plasma : la PACVD*

La CVD (Chemical Vapor Deposition) est une technique de dépôt utilisée pour l'élaboration de couches minces de différentes structures (monocristallin, polycristallin, amorphe, etc.). Elle permet d'élaborer des films ayant des épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Son principe consiste à mettre en contact une source de matière sous forme gazeuse, encore appelée précurseur, avec le substrat à recouvrir, en présence ou non d'un gaz vecteur (gaz neutre). Les espèces constitutives de la couche déposée sont générées par des réactions chimiques se produisant grâce à l'apport d'une source d'énergie (excitation) au mélange gazeux. Il existe plusieurs variantes de dépôts par CVD regroupées en deux grandes catégories en fonction du type d'excitation utilisé :

❖ La CVD thermique qui permet de décomposer le précurseur en appliquant des températures élevées (de 300°C à 1400°C). Parmi ces procédés on retrouve la MOCVD (Metal Organic CVD), la LPCVD (Low Pressure CVD) et la RTCVD (Rapid Thermal CVD).

❖ La CVD assistée par plasma, encore appelée PACVD (Plasma Assisted CVD) ou PECVD (Plasma Enhanced CVD). Dans ce cas, les réactions chimiques sont engendrées par un plasma généré par une excitation électromagnétique externe. L'avantage de la PACVD par rapport à la CVD thermique est qu'elle permet de travailler à des températures de surface plus faibles, autorisant le dépôt sur de nombreux matériaux sensibles à la température. Cette technique a été utilisée pour réaliser les couches SiC:H de cette thèse.

3.2.1.1. Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD)

La PACVD permet le dépôt de couches minces à l'aide d'un plasma généré par excitation électromagnétique d'un ou plusieurs précurseurs gazeux, en présence ou non d'un gaz vecteur. L'énergie apportée par le plasma entraîne la dissociation des précurseurs par impact électronique. Les espèces résultant de ces réactions vont réagir à leur tour dans le volume, ainsi qu'avec les surfaces présentes, dont le substrat, comme schématisé sur la figure 13.

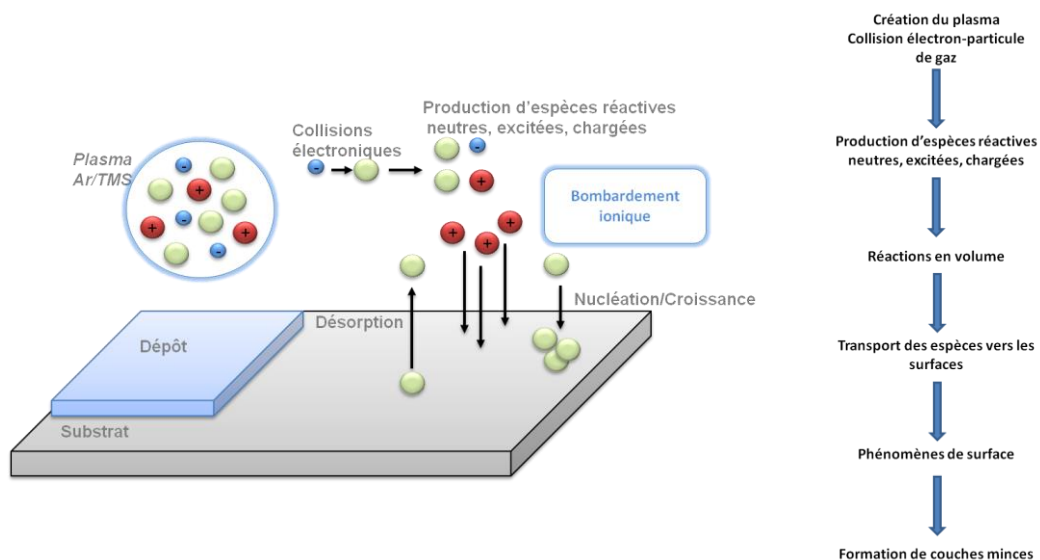


Figure 13 : Principe de la PACVD (74).

La composition et la croissance de la couche mince seront influencées par de nombreux facteurs comme la composition du mélange gazeux et les paramètres physiques du plasma (potentiels des surfaces, pression totale, fréquence du champ électromagnétique). La décharge électrique peut être appliquée de manière continue ou générée à partir de sources basse fréquence (50-500 kHz), radiofréquence (13,5 MHz) ou micro-ondes (2,45 GHz). Ce sont les excitations micro-ondes qui seront étudiées dans cette thèse.

3.2.1.2. Les sources micro-ondes ECR

Pour cette thèse, les dépôts SiC:H ont été élaborés par PACVD assistée par une excitation micro-ondes de fréquence d'excitation de 2,45 GHz. Ce type de décharge permet, même à basse pression, d'atteindre des densités électroniques élevées ($> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) et ainsi d'obtenir des vitesses de dépôt élevées (19 nm/min pour une puissance micro-onde de 850 W dans notre cas). Des sources micro-ondes à Résonance Cyclotron Electronique (ECR) de type crayon ont été utilisées pour générer le plasma. Le principe du phénomène ECR est basé sur la superposition d'un champ magnétique statique et d'un champ électromagnétique à haute fréquence. Les électrons primaires sont ainsi soumis à deux forces : une force de Laplace qui leur donne une trajectoire hélicoïdale le long des lignes de champ et une force électromotrice due au champ électrique (77). La résonance est atteinte lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique incidente f est égale à la fréquence de rotation des électrons f_{ce} dans le champ magnétique statique d'intensité B (78) :

$$f_{ce} = f = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{m_e} B \quad (16)$$

Avec e la charge de l'électron, et m_e sa masse.

Pour une fréquence d'excitation de 2,45 GHz comme dans notre cas, la résonance est atteinte dans les régions où le champ magnétique est égal à 875 Gauss. Dans ces régions (proches des sources) appelées zone ECR, les électrons sont accélérés par le champ électrique qui leur semble continu, et piégés dans les lignes de champ du champ magnétique par un effet miroir. Ces deux mécanismes leur permettent d'atteindre des énergies suffisamment élevées pour produire par impact avec le précurseur des espèces réactives. Ces espèces par la suite vont diffuser dans le réacteur et réagir avec les surfaces présentes, dont le substrat.

La figure 14 présente le schéma des sources micro-ondes ECR utilisées pour nos dépôts. Ce sont des crayons dipolaires développés et fournis par le groupe HEF (Hydromécanique Et Frottements) à Saint-Etienne.

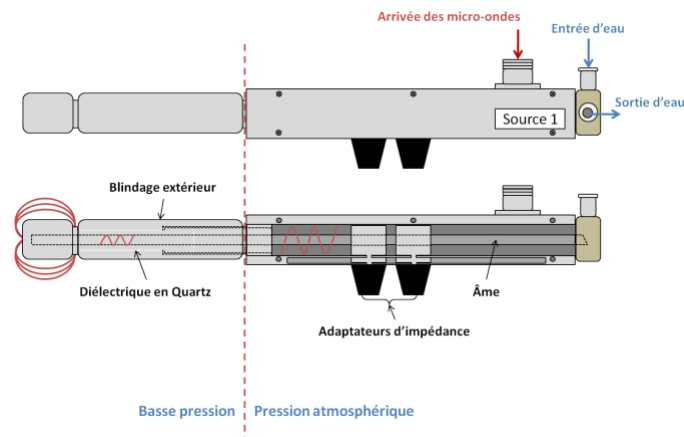


Figure 14 : Schéma d'une source micro-onde.

Elles sont composées d'une âme centrale qui permet de guider, le long d'une ligne coaxiale, les micro-ondes fournies par le générateur. Cette âme est partiellement recouverte d'un blindage extérieur en acier et connectée à un adaptateur d'impédance. Il sert à minimiser la puissance réfléchiée pour un meilleur couplage avec le plasma. Un diélectrique en quartz ou en céramique en contact avec l'âme métallique permet d'assurer l'étanchéité du vide à la fin du blindage. À l'extrémité de l'âme, séparé du blindage par un gap de quelques millimètres, se trouve un aimant permanent Sm_2Co_1 qui présente une symétrie azimutale autour de son axe d'aimantation. Il permet de générer un champ magnétique comme présenté sur la figure 15.

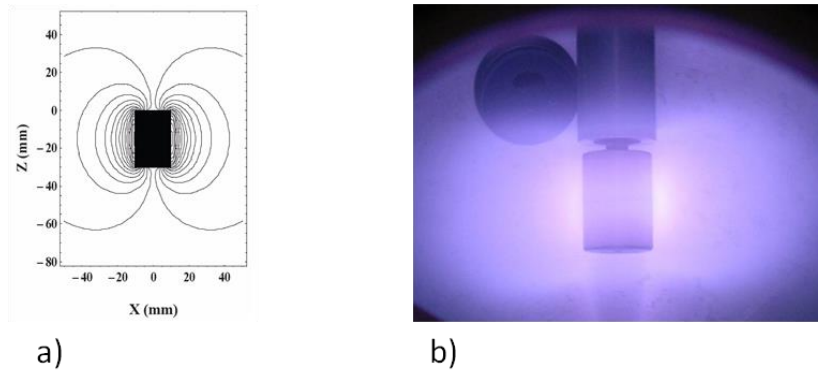


Figure 15 : a) Lignes de champ produites par un aimant cylindrique avec une aimantation axiale b) vue d'une source ECR en fonctionnement. (79)

Les couches SiC:H ont été élaborées par PACVD à l'aide des sources micro-ondes ECR, par décomposition du TétraMéthylsilane (TMS) utilisé comme précurseur gazeux. De formule chimique $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, il contient le silicium et le carbone que l'on souhaite retrouver dans nos dépôts. Il présente l'avantage d'être facile à injecter dans le réacteur du fait de sa tension de vapeur élevée.

3.2.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) : la pulvérisation cathodique magnétron

La PVD regroupe un ensemble de procédés qui permettent l'élaboration de couches minces à partir d'une source de matière solide. Leur principe repose sur la sublimation d'une cible solide composée des atomes constitutifs de la couche mince à déposer. La vapeur produite se déplace dans un milieu passif (vide ou atmosphère) ou actif (plasma neutre ou gaz réactif), avant de se condenser sur le substrat à revêtir. La couche mince est formée progressivement par arrivées successives des atomes provenant de la source sous forme de vapeur. La vaporisation de la cible nécessite un apport d'énergie. Il peut être thermique (évaporation) ou plasma (pulvérisation) :

- ❖ L'évaporation : Elle consiste à évaporer la cible solide afin de produire les espèces constitutives qui vont se condenser sur le substrat. Parmi les principales techniques d'évaporation, on retrouve l'évaporation par chauffage par effet joule ou par induction (évaporation sous vide ou atmosphère contrôlée), par bombardement électronique (évaporation par faisceau d'ion), par faisceau laser (ablation laser pulsé) et par décharge électrique (dépôt par arc électrique ou Arc-PVD).

- ❖ La pulvérisation : Elle consiste à éjecter les atomes d'une cible solide par bombardement ionique. Elle permet de déposer différents types de matériaux à faible température. La pulvérisation, plus précisément la pulvérisation cathodique, est la méthode qui a été utilisée pour l'élaboration des monocouches de W et des composites.

3.2.2.1. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible solide à l'aide des ions positifs d'un plasma, comme schématisé sur la figure 16. La cible est posée sur une cathode (charge négative), alors que les parois du réacteur sont à la masse. La différence de potentiel créée entre la cible (cathode) et les parois et/ou la surface de l'échantillon à revêtir (à la masse ou un potentiel) permet de générer une décharge électrique qui servira à ioniser un gaz plasmagène injecté dans le réacteur.

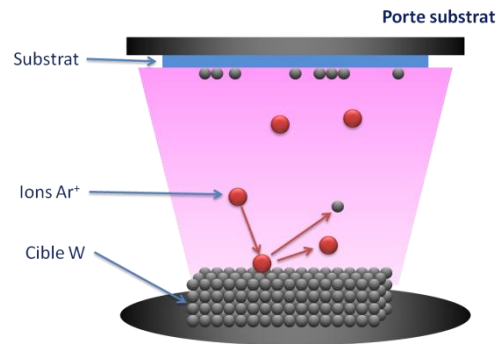


Figure 16 : Principe de la pulvérisation cathodique : exemple pour une cible de W et un plasma d'argon (10).

Il existe différents systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma et la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu DC, triode à courant continu, ou haute fréquence RF (80). Le principe reste le même : sous l'effet du champ électrique, les ions positifs du plasma sont attirés par la cible chargée négativement. Au cours de l'interaction ion / cible, les ions du plasma ayant une énergie suffisante permettent de pulvériser les atomes de la cible sous forme vapeur. Les espèces produites sont majoritairement neutres. Elles diffusent dans l'enceinte pour réagir avec les surfaces présentes, dont le substrat pour former le revêtement. La pulvérisation cathodique est en général réalisée en dessous de 10 Pa, afin de faciliter le transfert des atomes de la cible jusqu'au substrat (16). Les vitesses de dépôt pour ce procédé sont généralement faibles, du fait d'un faible taux d'ionisation des molécules de gaz du plasma. Pour y remédier, un dispositif magnétron peut être installé.

3.2.2.2. L'effet magnétron

En pulvérisation magnétron on rajoute un champ magnétique à l'arrière du support de la cible à partir de deux aimants concentriques de polarité inverse (Figure 17).

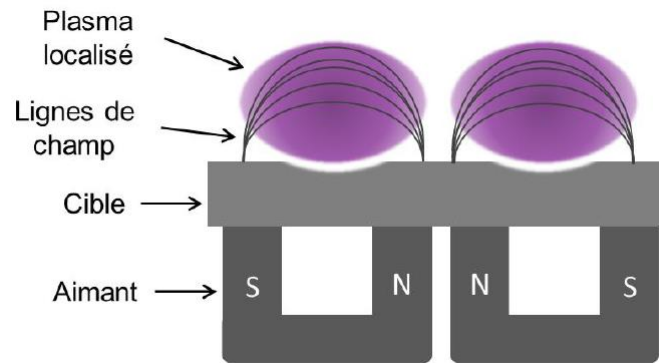


Figure 17 : Principe de l'effet magnétron.

Les lignes de champ magnétique créées sont en partie orientées parallèlement à la surface de la cible. Cela permet de piéger les électrons autour des lignes de champ proches de la cible. Ces électrons vont se déplacer suivant une trajectoire cycloïdale comme représenté sur la figure 18.

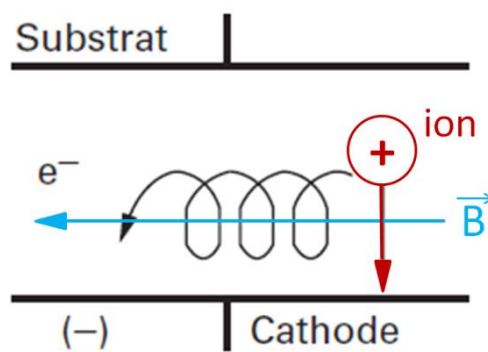


Figure 18 : Schéma de la trajectoire d'un électron soumis à un champ magnétique B (81).

Ils acquièrent ainsi une énergie plus élevée que sans champ magnétique pour ioniser les molécules de gaz à proximité de la cible. Le plasma créé par effet magnétron est donc plus dense, plus énergétique et confiné à proximité de la cible, ce qui conduit à un taux de pulvérisation de la source de matière plus élevé. Les électrons secondaires issus de l'interaction entre les ions positifs et les atomes de la cible vont aussi jouer un rôle important dans l'entretien du plasma.

La pulvérisation cathodique magnétron permet de déposer des métaux purs ou des céramiques en pulvérisant directement la source de matière en présence d'un gaz inerte (généralement l'argon). Les couches de W élaborées dans le cadre de ces travaux ont ainsi été déposées par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible pure de tungstène (99,99%) en présence d'argon.

La technique peut également être utilisée pour le dépôt de structures complexes. Dans ce cas deux méthodes sont possibles : l'utilisation de plusieurs cibles solides (co-pulvérisation) ou d'un mélange gazeux réactif pour la création du plasma. Le second cas est appelé pulvérisation cathodique magnétron sous condition réactive ou plus simplement PVD réactive. Les composites W/SiC:H de cette thèse ont été réalisés par PVD réactive en présence d'un

mélange gazeux argon/TMS. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons le principe de la PVD réactive, ainsi que les paramètres qui l'influencent.

3.2.3. La pulvérisation cathodique magnétron sous condition réactive, ou PVD réactive

La PVD réactive dérive de la pulvérisation cathodique. Elle consiste à pulvériser la cible en présence d'un ou de plusieurs gaz réactifs qui participent à la formation du dépôt. Elle est généralement utilisée pour élaborer des céramiques, parmi lesquelles on retrouve les oxydes (pulvérisation en présence d'oxygène), les nitrures (pulvérisation en présence d'azote ou d'ammoniac) et les carbures (pulvérisation en présence du méthane ou de ses dérivés). La PVD réactive est une méthode alternative pour le dépôt des composites céramique /métal. La matrice est générée par dissociation du gaz réactif tandis que simultanément, les inclusions de particules sont produites par pulvérisation cathodique d'une cible solide. Comparée à la co-pulvérisation, la PVD réactive a l'avantage de permettre un meilleur contrôle de la composition de la couche, grâce à l'ajustement des débits de gaz réactifs injectés. Son inconvénient majeur est l'exposition de la cible aux espèces réactives qui sont susceptibles de la polluer. Dans ce cas, des phénomènes d'instabilité électrique et de régime de pulvérisation peuvent apparaître. Ces phénomènes ont fait l'objet de nombreuses études dans la littérature (82–92).

3.2.3.1. Les instabilités électriques

Les instabilités électriques sont principalement causées par l'apparition d'une couche de contamination à la surface de la cible solide. En effet, les espèces du gaz réactif injecté vont réagir avec toutes les surfaces présentes y compris le substrat et la cible. Si la couche de contamination est électriquement isolante, une accumulation des ions positifs du plasma va entraîner des phénomènes d'instabilités électriques.

Ce phénomène peut être évité par de nombreuses méthodes. La plus simple est l'application d'un courant continu pulsé (Figure 19). La cible est polarisée négativement pendant un temps défini au cours duquel les ions vont être accumulés. Ces espèces positives sont ensuite neutralisées durant une seconde période, pendant laquelle la cible est soit électriquement neutre, soit polarisée positivement (83). Il y a également la possibilité d'injecter les gaz de manière pulsée

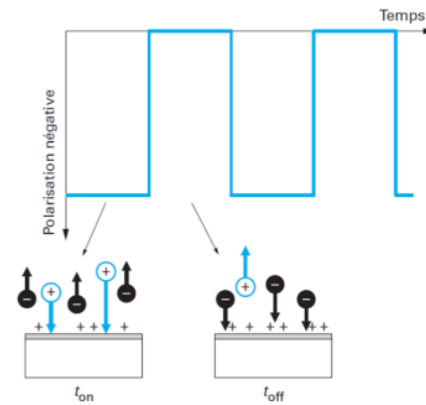


Figure 19 : Principe de neutralisation des charges à la surface de la cible par application d'un courant pulsé (83).

Dans le cadre de nos travaux, nous n'avons pas eu recours à cette technique pour les dépôts par PVD réactive. Ces derniers ont tous été réalisés à l'aide d'un générateur sinusoïdal radiofréquence à 13,56 MHz (Figure 20). Son couplage avec une boîte d'accord permet, du fait de la superposition induite d'une tension continue négative (tension d'autopolarisation V_{dc}) de pulvériser aussi bien des cibles conductrices (cible de W) que des couches céramiques (SiC:H se formant sur la cible dans certaines conditions par exemple).

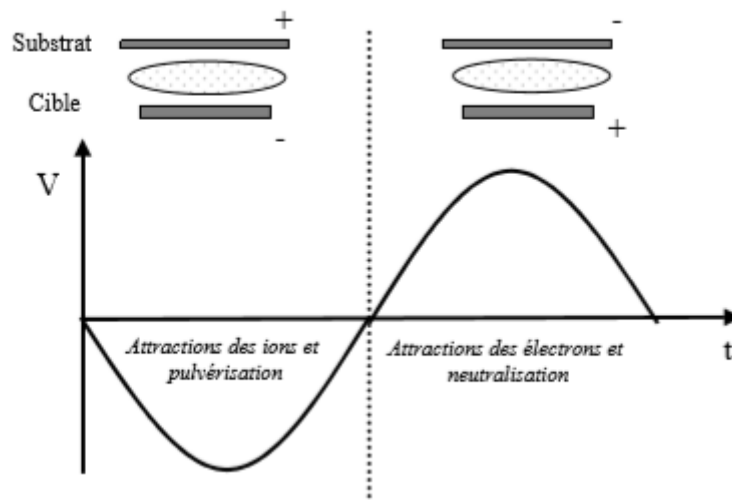


Figure 20 : Représentation des alternances positives et négatives d'une polarisation RF (77).

3.2.3.2. Les instabilités des régimes de pulvérisation

Ces instabilités sont également liées à la pollution de la cible par les espèces issues du gaz réactif au cours du dépôt. En général, elles apparaissent lorsque la surface de la cible est très petite devant celle de l'enceinte de pulvérisation, ou lorsque la vitesse de pompage est trop faible (88). Elles dépendent principalement de deux facteurs :

- La vitesse de pompage dans l'enceinte du réacteur et donc le temps de séjour des espèces,

- La différence entre la vitesse de dépôt des espèces réactives sur la cible et la vitesse de pulvérisation de cette dernière.

Il existe un flux de gaz réactif critique en dessous duquel la cible conserve son caractère métallique (mode métallique). Au-delà de ce flux, la vitesse de contamination de la cible devient supérieure à sa vitesse de pulvérisation. On passe dans un mode contaminé, pour lequel les paramètres de la décharge (pression, tension...) vont être fortement influencés. La figure 21 présente la boucle d'hystérésis traduisant l'évolution de la pression partielle de gaz réactif P_R (a), de la tension de la décharge V (b) et de la vitesse de dépôt V_D (c), en fonction du débit de gaz réactif injecté D .

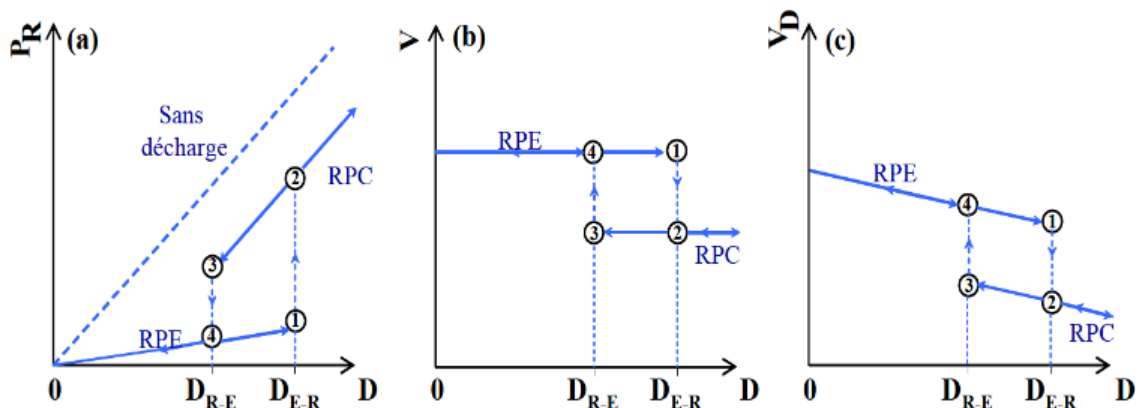


Figure 21 : Représentation de l'évolution a) de la pression partielle de gaz réactif P_R , b) de la tension de la décharge V , c) de la vitesse de dépôt V_D en fonction du débit de gaz injecté D (88).

Rajouter un gaz réactif en très petite quantité n'entraîne pas une contamination directe de la cible. Pour de faibles débits, il est consommé dans la phase gazeuse où il réagit principalement avec les parois du réacteur : c'est l'effet getter. La pression partielle du gaz réactif varie faiblement dans ces cas, ce qui est caractéristique d'une cible pure (77). Tant que cette condition est respectée, on est dans un régime de pulvérisation élémentaire ou RPE. Lorsque le flux de gaz réactif introduit devient supérieur au flux critique, le système passe du régime de pulvérisation élémentaire RPE au régime de pulvérisation du composé RPC. Au cours de cette transition, les surfaces de la paroi sont saturées. Les espèces réactives vont progressivement réagir avec la cible pour former une couche stable.

Si la vitesse de pulvérisation du composé formé est moins élevée que celle de la cible pure, on observe une diminution de la vitesse de dépôt, phénomène qui peut être illustré par des modélisations de rendement de pulvérisation. Dans ce cas, la tension de la décharge reste plus ou moins constante (Figure 21b).

La pression du gaz réactif continue d'augmenter avec le débit injecté, parallèlement à la droite de la pression sans décharge (Figure 21.a). La différence entre les courbes avec et sans décharge reflète la capacité du réacteur à consommer les molécules de gaz réactif. La diminution du débit de gaz n'entraîne pas un retour immédiat du régime RPC au régime RPE : ceci est dû à la couche de contamination toujours présente à la surface de la cible. En effet, la

transition entre les points 1 à 2 et 3 à 4 sera fortement influencée par la différence entre les rendements de pulvérisation de la cible polluée et de la cible pure.

Une solution pour supprimer ces régimes de pulvérisation est de travailler à des pressions très basses. En effet si la vitesse de pompage dans l'enceinte est suffisamment élevée comparée à la vitesse de pompage critique du gaz réactif, le procédé est maintenu stable (82–84).

Il est possible en pulvérisation cathodique magnétron d'associer différentes sources d'excitation, par exemple RF et micro-ondes dans notre cas. Ce procédé conduit à une augmentation de la densité et de l'énergie des électrons et des ions positifs du gaz vecteur dans la phase plasma. Il contribue ainsi à :

- Augmenter la réactivité des espèces produites par dissociation du précurseur gazeux (dans le cas de la PVD réactive),
- Augmenter les rendements de pulvérisation de la cible solide.

Dans le principe, son intérêt est de pouvoir contrôler indépendamment l'énergie des ions bombardant la cible, via le contrôle de la tension d'autopolarisation par le générateur RF, et leur flux par la puissance micro-ondes.

La PVD réactive est très appréciée par sa versatilité pour déposer, comme nous le développerons dans cette thèse, des matériaux composites céramique/métal. La matrice est alors générée par dissociation du gaz réactif (le TMS dans notre cas) tandis que simultanément, les inclusions de particules sont produites par pulvérisation cathodique d'une cible solide. Des cermets W-SiC:H ont ainsi été élaborés par ce procédé en faisant varier les débits d'Ar et de TMS injectés. L'ajustement des débits de gaz et l'ajout d'une source d'excitation micro-ondes au RF a permis de faire varier la nature, la composition et les propriétés des composites élaborés.

3.3. Les différents modes de croissance des films minces

Le mode de croissance d'un film mince est conditionné par les paramètres de dépôt et dépend de l'affinité entre le substrat et les éléments de la couche à déposer. En effet, les espèces, produites au cours des procédés plasma par dissociation ou pulvérisation d'une source de matière, vont diffuser dans l'enceinte de dépôt. Elles vont réagir avec le substrat à revêtir suivant plusieurs mécanismes physiques reportés sur la figure 22.

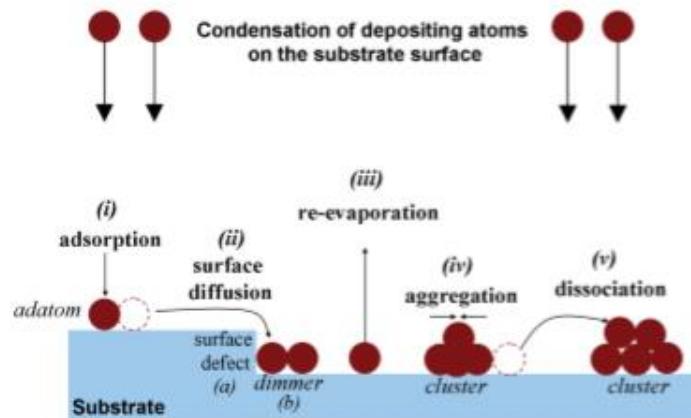


Figure 22 : Schéma représentatif des interactions de surface des atomes pendant la croissance d'une couche mince (93).

Les mécanismes d'absorption, de désorption et de diffusion des atomes à la surface du substrat sont dictés par les énergies de surface (énergie thermique) du matériau déposé, du substrat, et l'énergie libre de l'interface entre les deux. Elles influencent les énergies de liaisons à l'origine de la formation de la couche et de son mode de croissance. Les trois mécanismes généralement décrits sont : Frank-Van der Merwe (FVM), Stranski-Krastanov (SK) et Volmer-Weber (VW).

3.3.1. Croissance de type Frank-Van der Merwe (FVM) ou croissance 2D

Ce mode de croissance est encore appelé croissance couche par couche. Comme son nom l'indique, il consiste en la formation successive de couches continues au fil du dépôt, comme schématisé sur la figure 23. Ce mode est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les espèces déposées est inférieure ou égale à celle entre ces espèces et le substrat. Il se caractérise donc par une bonne affinité entre le film formé et le substrat.

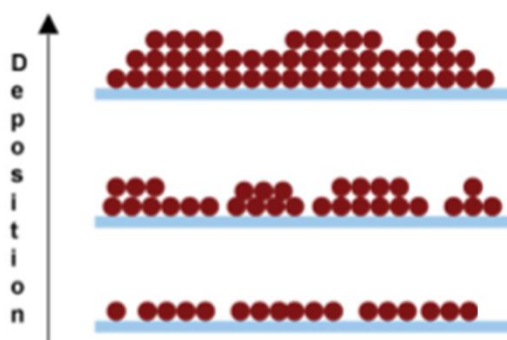


Figure 23 : Schéma représentatif de la croissance de type FVM ou croissance 2D (93).

Ce mode est généralement observé lors de la croissance d'un matériau sur une surface de même nature (métaux sur métaux ou semi-conducteurs sur semi-conducteurs).

3.3.2. Croissance de type Volmer-Weber (VW) ou croissance 3D

Ce mode correspond à une croissance en îlots (croissance 3D) comme représenté sur la figure 24.

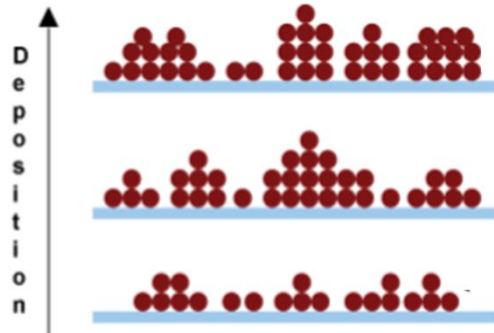


Figure 24 : Schéma représentatif de la croissance de type VW ou croissance 3D (93).

Contrairement à la croissance de type FM ou croissance 2D, la formation de la couche se fait dans le plan et en hauteur. Les espèces réactives vont se greffer les unes sur les autres et créer des clusters. Au cours du dépôt, ces clusters vont croître pour former la couche continue. Le mode 3D est généralement favorisé lorsque les espèces réactives sont plus fortement liées entre elles qu'avec le substrat. Ce mécanisme physique se traduit par une faible affinité entre les espèces constitutives du dépôt et le substrat. Il est observé dans le cas de la croissance de métaux sur des surfaces isolantes (94).

3.3.3. Croissance de type Stranski-Krastanov (SK) ou croissance mixte 2D + 3D

Ce mode de croissance associe les mécanismes FM et VW. Comme présenté sur la figure 25, en début de croissance, le film est formé par une succession de couches continues (mode 2D). Au-delà d'une épaisseur, la formation des îlots est favorisée (mode 3D). Le changement de mode au cours du dépôt est souvent attribué à une relaxation des contraintes accumulées par la structure en croissance (74).

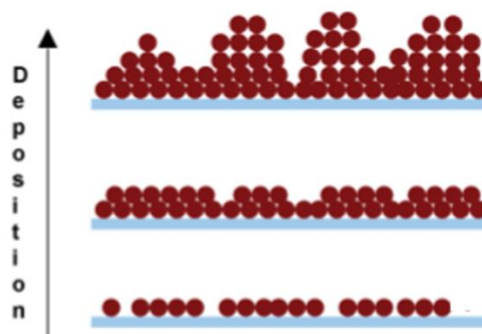


Figure 25 : Schéma représentatif de la croissance de type SK ou croissance mixte 2D + 3D (93).

Le mode de croissance d'une couche dépend donc de la nature des espèces qui la composent et de leur affinité avec le substrat et avec les espèces précédemment déposées. Chacun des modes présentés ci-dessus permet la formation d'un film continu suivant différentes étapes qui se succèdent au fil du dépôt. Dans le cas d'un mode de croissance 3D, la figure 26 présente les étapes nécessaires à la formation d'une couche compacte métallique sur une couche diélectrique.

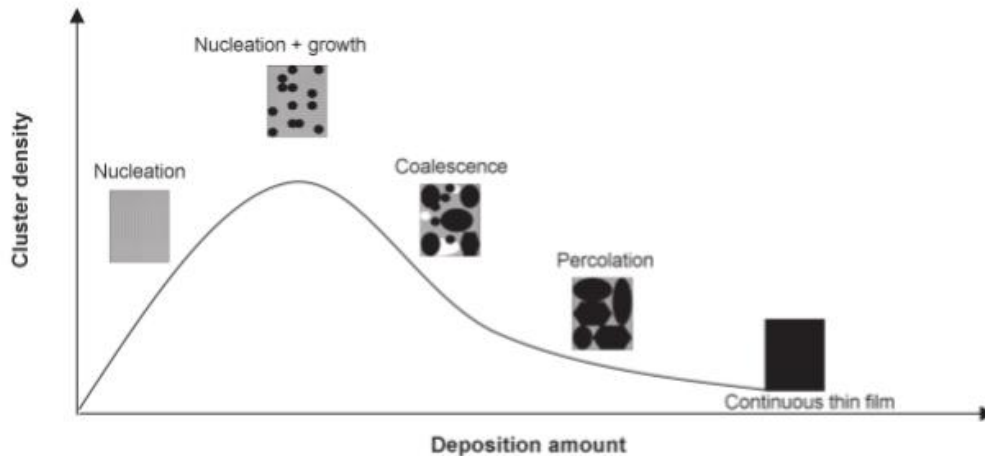


Figure 26 : Représentation schématique des différentes étapes de dépôt d'une couche métallique sur une couche diélectrique pour un mode de croissance en îlot (93).

Au début du dépôt, les atomes métalliques arrivent sur la couche diélectrique où ils sont adsorbés en surface (adatoms) et vont s'agglomérer pour former des îlots ou des clusters. C'est la phase de nucléation. Elle repose sur deux mécanismes :

- L'agrégation des adatoms entre eux, en fonction de leur coefficient de diffusion, de leur énergie de surface, de la température du substrat et de la vitesse de dépôt (95).
- L'interaction des atomes avec les défauts à la surface de la couche diélectrique. Ces défauts se comportent comme des sites de nucléation dans lesquels les atomes métalliques diffusent.

Les clusters formés au cours de cette étape vont grossir par adsorption des atomes métalliques qui continuent d'arriver, ou par diffusion des adatoms déjà présents sur la couche en construction. C'est la phase de nucléation et croissance. Pour des conditions thermodynamiques favorables, les îlots 3D en croissance vont entrer en contact et former des clusters plus gros. On parle de régime de coalescence. Cette étape est influencée par la mobilité de surface des clusters de petite taille (96). Au cours du régime de percolation, les îlots 3D de plus en plus gros vont s'agglomérer pour former un unique cluster possédant des défauts ou vides. Ces imperfections seront comblées lors de la dernière étape par diffusion des atomes pour former une couche continue.

Ainsi en fonction des durées de dépôt de la couche métallique, des composites 2D peuvent être réalisés comme présenté sur la figure 27.

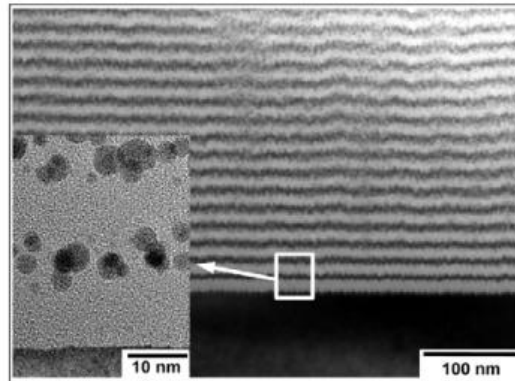


Figure 27 : Image TEM d'un nanocomposite 2D Au-SiO₂ (97).

Ce revêtement a été élaboré dans le cadre des travaux de Cho et al. (97). En se basant sur une croissance en îlot des particules métalliques d'or, ils ont réalisé des nanocomposites 2D Au-SiO₂ par pulvérisation cathodique alternée. Les épaisseurs nominales des couches métalliques étant faibles (comprises entre 0,33 nm et 2 nm), les couches d'or déposées ne sont pas continues, mais composées de clusters. Elles ont été élaborées entre des couches diélectriques compactes de SiO₂, pour des épaisseurs des cermetes d'approximativement 500 nm. L'avantage de cette technique est qu'elle permet le contrôle de la fraction volumique et de la taille des particules à partir de l'épaisseur nominale de la couche métallique déposée (98).

Les durées de dépôts nécessaires à la formation d'une couche continue ou non sont fortement influencées par les vitesses de dépôts. Elles dépendent des conditions d'élaboration telles que la température du substrat, la pression de l'enceinte, la présence d'un gaz réactif ou neutre. Ces paramètres vont donc jouer un rôle important sur la microstructure et la composition des revêtements, donc sur leurs différentes propriétés (radiatives, mécaniques, thermiques). Dans le cas d'une application CSP, il est important d'étudier leur comportement lorsqu'ils sont soumis à des contraintes thermiques.

4. Mécanismes de vieillissement des absorbeurs sélectifs

Le choix des matériaux et de leur procédé de dépôt influencent fortement les propriétés des revêtements sélectifs des récepteurs CSP. Ils jouent également un rôle important sur leur durée de vie, estimée par les industriels à une vingtaine d'années pour un retour sur investissement d'une centrale satisfaisant. Durant cette période, du fait des températures opératoires élevées et variables (alternances jour/nuit, passages nuageux, gradients thermiques avec le fluide et l'extérieur, etc.), les récepteurs doivent présenter, en plus de leurs performances optiques, des propriétés mécaniques et une résistance à l'oxydation à haute température (conditions d'air sec et/ou humide) élevées. En effet, ils sont soumis à des contraintes mécaniques (dilatation et compression) causées par les variations thermiques, mais également à des mécanismes chimiques de vieillissement activés par les températures de fonctionnement élevées. Dans un cas comme dans l'autre, la stabilité physico-chimique du

revêtement et son adhérence avec le substrat vont influencer fortement la durée de vie du récepteur sélectif (ensemble tube acier/couche sélective).

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux deux mécanismes de vieillissement les plus communs : la diffusion atomique et l'oxydation, qui peuvent entraîner une modification de la structure et de la composition et de ce fait des propriétés des revêtements sélectifs. Ces deux mécanismes ont été observés pour les matériaux développés dans cette thèse.

4.1. La diffusion atomique

En science des matériaux, la diffusion est un processus au cours duquel les espèces possédant une énergie suffisante se déplacent dans le matériau. Au cours du dépôt, la diffusion est observée lorsque les espèces adsorbées à la surface du substrat continuent de migrer jusqu'à ce qu'elles réagissent avec d'autres espèces (particules, cluster), soient piégées dans des défauts de la couche (lacunes, impuretés, dislocations, vides, etc.) ou soient perdues par réévaporation. Ce dernier cas n'est possible que si elles acquièrent une énergie suffisante pour briser les liaisons qui les lient au substrat. La diffusion atomique est donc un mécanisme qui entraîne une modification de la structure par réarrangement des atomes des films déposés. Elle peut être provoquée post-dépôt en soumettant les films à des températures élevées en présence d'un gaz inerte ou réactif (méthodes de traitement thermique rapide). Le but est alors de favoriser la diffusion des atomes dans les défauts afin d'obtenir des matériaux plus stables. Cette méthode est également utilisée pour effectuer des dopages lorsqu'un gaz réactif est introduit au cours du recuit.

Dans le cas des revêtements CSP, la diffusion atomique est plutôt perçue comme l'un des plus importants mécanismes de vieillissement. En effet, en fonction du design, les températures opératoires élevées peuvent favoriser :

- La diffusion des éléments du substrat dans les couches constituant le revêtement sélectif ;
- L'interdiffusion entre les couches du revêtement ;
- La diffusion des particules métalliques dans des défauts créés, ou vers d'autres particules pour former des clusters plus gros (voire des couches continues) dans le cas des absorbeurs composites.

Ces phénomènes ont été rapportés dans la littérature. Liu et al. (99) notent une dégradation de la couche sélective de Cu/NbTiON/SiON à des températures supérieures à 500°C suite à la diffusion du cuivre utilisé comme substrat.

Dans le cadre de leurs travaux, Xinkang et al. (100) ont étudié la stabilité thermique des revêtements sélectifs à base de molybdène Mo et d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 déposés par pulvérisation cathodique dans différentes configurations : composites Mo- Al_2O_3 avec une forte (HMVF) et une faible (LMVF) fraction volumique de métal, multicouches Mo/ Al_2O_3 et empilement Mo/HMVF/LMVF/ Al_2O_3 . Ils reportent une modification de la structure et de la composition de ces revêtements à partir de 500°C suite à la diffusion du molybdène suivant deux modes :

- Un mode d'infiltration pour lequel le molybdène diffuse dans la couche individuelle supérieure de Al_2O_3 .

- Un mode d'inter-congrégation pour lequel les particules de molybdène des couches composites (HMVF et LMVF) diffusent et coalescent.

Xinkang et al. notent que les variations de structure et de composition, liées à ces phénomènes de diffusion du molybdène, entraînent une modification des propriétés optiques et plus particulièrement de l'émissivité thermique des revêtements. Xue et al. (54) reportent qu'en remplaçant les particules de molybdène par des particules AlNi, on obtient une meilleure stabilité thermique des cermets à 500°C. Ils justifient leur choix par les meilleures propriétés anti-diffusantes du AlNi comparé au molybdène et au nickel (101). À travers leurs études, ils mettent ainsi en avant l'importance du choix du matériau constituant les revêtements sélectifs, et l'impact que peut avoir la diffusion atomique sur les performances des absorbeurs.

4.2. L'oxydation

L'oxydation est un phénomène physico-chimique qui repose sur l'adsorption et la diffusion d'une espèce oxydante dans un matériau. Il s'agit donc d'une réaction entre un oxydant (généralement l'oxygène) et les éléments constitutifs du matériau conduisant à une modification de la composition de ce dernier. L'un des exemples les plus connus est l'oxydation du fer ou sa corrosion, qui entraîne la production de la rouille (mélange d'oxyde et d'hydroxyde de fer). Cette consommation d'oxygène par le matériau va entraîner une modification de sa composition et donc de ses propriétés mécaniques, radiatives et thermiques. Il existe plusieurs régimes d'oxydation représentés sur la figure 28.

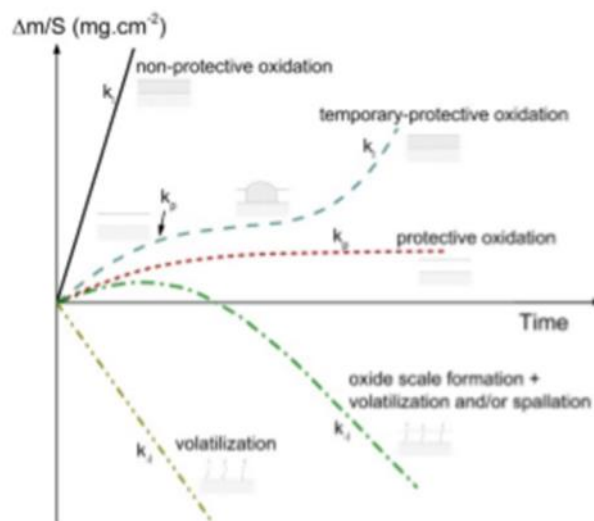


Figure 28 : Schéma représentatif des courbes des différents régimes d'oxydation (102).

Le seul régime souhaitable est le régime dit protecteur. Il permet de ralentir la diffusion de l'oxygène grâce à la formation d'une couche d'oxyde dense à la surface du revêtement. Cette couche protectrice joue un rôle de barrière de diffusion à l'oxygène. Ce phénomène peut être observé dans le cas des oxydes de chrome (chromine, Cr_2O_3), des oxyde d'aluminium (alumine, Al_2O_3) ou des oxydes de silicium (silice, SiO_2) (103–105). Cependant, ces oxydes ne peuvent jouer le rôle de couche protectrice qu'en dessous de températures pour lesquelles ils ne sont pas endommagés. C'est le cas des oxydes de chrome qui, pour des températures d'environ 900°C - 1200°C, tendent à se décomposer en CrO_3 gazeux (106–110). Il en est de même pour

les oxydes de silicium qui présentent une stabilité thermique jusqu'à environ 1190°C sous air atmosphérique. Au-delà de cette température, ils forment un gaz qui se volatilise, modifiant ainsi la nature de la couche protectrice (111–113).

Dans le cas des récepteurs CSP en fonctionnement sous air, les températures opératoires vont favoriser l'adsorption à la surface du revêtement sélectif des molécules d'oxygènes présentes dans l'air (O_2 , CO_2 et H_2O vapeur). Ces molécules vont diffuser dans le revêtement et réagir avec ses éléments constitutifs pour former des oxydes. La propagation de l'oxygène à travers les différentes couches sera à l'origine d'un élargissement des interfaces et d'une variation des épaisseurs et densités des couches. Il en résulte une modification des performances optiques des revêtements (29).

Sundaram et al. (114) ont étudié les effets de l'oxydation sur les couches amorphes de SiC. Elles ont été élaborées par pulvérisation RF et recuites sous air ambiant pendant 30 minutes à des températures comprises entre 400°C et 700°C. D'une part ils notent la formation de couches amorphes mixtes SiC-SiO₂ dues à l'oxydation des films de SiC. Le mécanisme d'oxydation est d'autant plus important (plus de SiO₂ formé) que la température est élevée. D'autre part, une augmentation de l'épaisseur des couches moins importante à partir de 600°C leur permet d'affirmer que l'oxydation des couches de SiC est un processus de diffusion limité (formation d'une couche protectrice).

Barshilia et al. (46) ont mis en avant les effets de mécanismes de vieillissement sur les performances optiques, dans le cas d'absorbeurs sélectifs Al_xO_y/Al/Al_xO_x déposés sur du cuivre et du molybdène. Bien que présentant une bonne sélectivité solaire initialement, ils notent une dégradation des couches et de leurs performances optiques suite à des recuits à 450°C sous air. La détérioration des propriétés radiatives est attribuée à deux causes en fonction du substrat utilisé. Dans le cas d'un substrat en cuivre, la baisse des performances est liée à la formation de CuO suite à la diffusion du cuivre dans les couches supérieures et son oxydation. Dans le cas du molybdène, les propriétés sont affectées par l'oxydation de la couche métallique d'aluminium qui perd ses propriétés de réflecteur infra-rouge.

Les travaux cités dans cette partie permettent de prendre conscience de l'effet des mécanismes de vieillissement sur les performances optiques des revêtements sélectifs, et de la nécessité de les étudier pour garantir l'efficacité à long terme de ces revêtements. Ils mettent également l'accent sur l'importance du choix du substrat, des matériaux et des procédés d'élaboration des couches absorbantes. En effet ces choix ont un impact sur la stabilité thermique des récepteurs sélectifs et donc leur durée de vie.

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de poser le contexte dans lequel ces travaux sont réalisés. Nous y avons ainsi rappelé le principe de fonctionnement d'une centrale solaire et les différentes technologies CSP existantes actuellement, ainsi que leurs particularités. Nous avons choisi par la suite de nous focaliser sur les récepteurs présents dans les champs solaires de ces technologies, et plus particulièrement sur les tubes absorbeurs que l'on retrouve dans les centrales CSP cylindro-paraboliques et linéaires Fresnel.

Les tubes absorbeurs étant généralement recouverts d'un revêtement afin d'améliorer leurs propriétés optiques, nous nous sommes focalisés sur les revêtements dits spectralement sélectifs. Ces derniers ont l'avantage de pouvoir permettre, en fonction du type de matériau utilisé, une absorptance solaire élevée des récepteurs dans le domaine UV-Vis-NIR et une émittance thermique, à une température donnée, faible dans l'infra-rouge. Ces paramètres optiques influent fortement sur le rendement de conversion héliothermique du récepteur solaire et par conséquent sur le rendement global de la centrale. En plus de ces performances solaires, les revêtements spectralement sélectifs dans le cadre d'une application CSP se doivent de posséder de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité thermique, afin d'être résistants aux gradients de températures inhérents au fonctionnement d'une centrale solaire (température opératoire élevée, alternances jour/nuit, passages nuageux, gradients thermiques avec le fluide et l'extérieur, etc.). Nous avons montré par une étude bibliographique qu'il existe de nombreuses architectures et combinaisons de matériaux et de procédés d'élaboration envisageables pour réaliser des revêtements absorbeurs sélectifs. Les choix judicieux des matériaux et de leurs procédés d'élaboration sont des facteurs importants, car ils définissent à terme les performances des récepteurs élaborés.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de réaliser des revêtements sélectifs basés sur des composites métal-céramique ou cermets. Ces derniers se composent d'inclusions métalliques de tungstène W, et d'une matrice diélectrique, le carbure de silicium hydrogéné amorphe SiC:H. Les choix de ces matériaux (W et SiC:H) et du type d'absorbeur sélectif (multicouches et cermets) ont été justifiés dans ce chapitre par leurs bonnes propriétés optiques, thermiques et mécaniques. Pour leur élaboration, nous avons eu recours à trois techniques de dépôt par plasma qui ont également été introduites : la PACVD pour le dépôt des couches SiC:H par dissociation du TétraMéthylSilane ou TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), la pulvérisation cathodique magnétron par un plasma d'argon pour l'élaboration des couches de W, la pulvérisation cathodique magnétron en présence d'un gaz réactif pour l'élaboration directe des cermets W-SiC:H. Les conditions opératoires visées dans l'application finale étant une température égale (ou supérieure) à 500°C , pour un fonctionnement des absorbeurs sous air humide ou sec (centrales cylindro-paraboliques, linéaires Fresnel et éventuellement à tour), nous avons enfin évoqué les deux principaux mécanismes de vieillissement thermique auxquels sont généralement soumis les récepteurs CSP : la diffusion atomique et l'oxydation.

Plus précisément, l'objectif principal de cette thèse est la réalisation de cermets W-SiC:H absorbants sélectifs pour servir dans des revêtements sélectifs. L'intérêt des cermets, au-delà de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur bonne stabilité thermique reportées dans la littérature, sera démontré par ces travaux.

Ces derniers sont basés sur l'application et l'étude critique de trois méthodes d'élaboration des cermets envisagées :

- Le recuit de multicouches à base unitaire W/SiC:H dits composites "2D", afin de favoriser la formation de composites W-SiC:H à l'interface voire dans le volume de l'empilement, à l'aide des mécanismes de vieillissement présentés dans ce chapitre, en particulier la diffusion atomique. Ceci fera l'objet du chapitre 3 ;
- La pulvérisation réactive radiofréquence magnétron d'une cible de tungstène en présence du TMS, précurseur gazeux pour le SiC:H. Les résultats correspondants seront présentés dans le chapitre 4 ;

- La pulvérisation réactive radiofréquence magnétron d'une cible de tungstène en présence du TMS, avec cette fois une assistance par des sources micro-ondes ECR. Ceci fera l'objet du chapitre 5.

Les matériaux et empilements ont été élaborés puis caractérisés afin d'évaluer leurs performances optiques et thermiques, et ainsi conclure sur leur adéquation aux applications CSP visées. Pour les deux dernières méthodes, l'influence des paramètres d'élaboration plasma sur la microstructure et les propriétés des matériaux élaborés a de plus été investiguée. Pour chacune de ces méthodes, des designs optimaux d'absorbeurs sélectifs ont été définis par simulations numériques, à l'aide d'un logiciel développé à PROMES et présenté dans le chapitre suivant. Un descriptif du réacteur utilisé pour le dépôt de tous les revêtements y est également introduit, ainsi que les principes et outils des moyens de caractérisation utilisés dans le cadre de cette thèse pour l'analyse des propriétés physico-chimiques et optiques des matériaux.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET
SIMULATION DES FILMS MINCES

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE
CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES
FILMS MINCES

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Ce chapitre présente un descriptif du réacteur ayant servi à l'élaboration de l'ensemble des films minces, ainsi que les principes des différents moyens de diagnostics, de caractérisations et de simulation utilisés dans le cadre de ces travaux.

Dans la première partie, le réacteur IDEFIX sera introduit en détails. Il a permis l'élaboration des monocouches de W déposées par PVD et des monocouches de SiC:H déposées par PACVD micro-ondes, des multicouches W/SiC:H, ainsi que des revêtements composites W-SiC:H en PVD réactive assistée ou non par micro-ondes.

La seconde partie détaillera la Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) utilisée pour caractériser le plasma dans les différentes configurations de dépôt, ainsi que la technique d'actinométrie relative à laquelle nous avons eu recours pour le traitement des spectres d'émission obtenus. Cette méthode a permis de suivre les espèces émissives présentes dans le plasma, mais également de déterminer les températures électroniques pour différentes conditions de plasma de dépôt.

La troisième partie portera sur les méthodes de caractérisation de la microstructure des couches élaborées.

Dans un premier temps, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) utilisée pour réaliser les images de surface et de tranche des échantillons sera décrite. Le principe et le dispositif expérimental de la Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Énergie (EDS) associée au MEB seront également introduits. L'EDS a en effet permis d'effectuer l'analyse de la composition chimique des différentes couches élaborées.

Dans un second temps, les principes et dispositifs expérimentaux de la profilométrie à contact et de la microscopie à force atomique seront présentés. Ces deux techniques ont permis d'effectuer une étude de la morphologie de surface des couches minces déposées, ainsi que certaines caractéristiques liées à la physico-chimie des matériaux obtenus.

Seront ensuite décrits le principe de fonctionnement de la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), ainsi que le dispositif expérimental utilisé. Cette technique a servi à identifier, à partir des spectres d'absorption, les liaisons présentes dans les monocouches de SiC:H obtenues.

Le principe de la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et celui de la Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS), également utilisées pour l'analyse de la composition des couches seront par la suite présentés. Les caractérisations RBS ont été effectuées au CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) d'Orléans, et les mesures XPS à l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes) à Nantes.

Les éléments théoriques liés aux caractérisations optiques regroupant l'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase et la spectrophotométrie seront introduites dans la quatrième partie de ce chapitre. Les outils expérimentaux utilisés pour chacune de ces méthodes seront également présentés.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Dans la cinquième partie de ce chapitre, le principe du Code d'Optimisation des Performances Solaires (COPS) ayant permis de simuler et d'optimiser les designs des couches élaborées sera détaillé.

Pour terminer, la dernière partie présentera les outils utilisés pour étudier le vieillissement des couches minces, afin de tester leur stabilité thermique.

1. Présentation du réacteur de dépôt IDEFIX

L'ensemble des dépôts a été effectué à l'aide du réacteur IDEFIX, pour réacteur Innovant de Dépôt par Excitation multiFréquences pour absorbeurs optiques solaires nanotexturés. Il permet le dépôt de couches minces par PACVD basse fréquence (50 à 500 kHz) ou micro-ondes (2,45 GHz), mais également par PVD radiofréquence (13,56 MHz) avec ou sans assistance micro-ondes. Lors du dépôt le substrat peut être chauffé jusqu'à 550°C et polarisé négativement. La polarisation permet de modifier la composition de l'échantillon. Le réacteur IDEFIX peut être utilisé dans deux configurations : une configuration plane pour les dépôts effectués sur des substrats plans et une configuration tubulaire pour les dépôts effectués sur des tubes de petites dimensions ($\Phi_{\text{interne}} = 7$ cm, $L = 10$ cm). Dans le cadre de ces travaux, il n'a été utilisé que dans la première configuration qui est présentée en détail ci-dessous.

Le réacteur IDEFIX est composé d'une enceinte en acier inoxydable de 400 mm de diamètre et de 400 mm de hauteur fabriquée par Kurt J. Lesker (Figure 29).



Figure 29 : Réacteur IDEFIX

Il est séparé en trois éléments : une bride supérieure, une enceinte cylindrique et une bride inférieure. Chacun de ces éléments comporte des brides de différentes tailles (DN 200, 100, 63 et 40), utilisées pour insérer les dispositifs (porte-substrat, ligne d'injection des gaz réactifs, pompes, sonde de pression, etc.) nécessaires à l'élaboration des dépôts. Ces brides servent également à

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

modifier la position des éléments pour passer d'une configuration à l'autre, ou à rajouter éventuellement des composants en fonction des expérimentations menées (par exemple un ellipsomètre in situ). Dans la configuration plane (Figure 30), cadre de mes travaux, le porte-échantillon est monté sur la bride supérieure. Sur l'enceinte cylindrique, on retrouve :

- Un hublot/porte composé d'une vitre en verre sur laquelle est montée une grille de protection. Il permet de charger et de décharger les échantillons.
- Un shutter manuel à guidage linéaire aimanté permettant d'isoler le substrat du plasma à la fin du dépôt.
- Quatre sources micro-onde ECR placées à l'horizontale autour du réacteur. Ces sources sont utilisées pour générer le plasma micro-ondes (cf. Chapitre 1 section 3.2.1.2).
- Un système de pompage (pompe primaire et secondaire) qui permet d'effectuer le vide et pomper les gaz injectés.
- Une jauge de pression Pirani/Penning pour la mesure de la pression dans l'enceinte avant et durant le procédé de dépôt.

Sur la bride inférieure se trouve une cathode magnétron sur laquelle est fixée la cible de tungstène, pour la pulvérisation cathodique. La cathode magnétron peut être déplacée afin de faire varier la distance entre la cible et le substrat placé en regard sur le porte-échantillon.

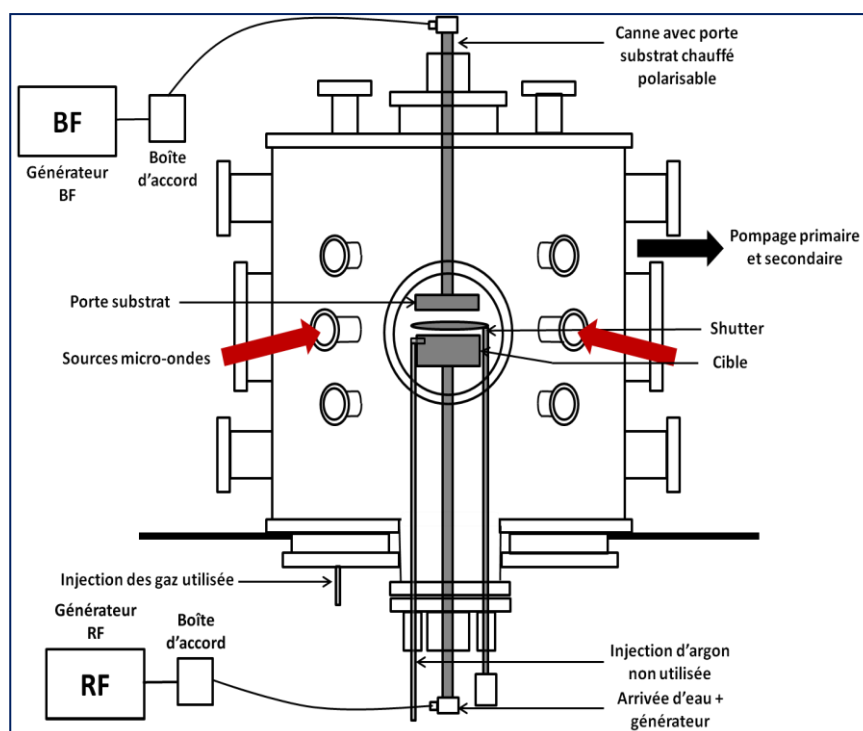


Figure 30 : Schéma du réacteur IDEFIX dans la configuration de dépôt sur substrat plan (10).

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Les éléments constitutifs du réacteur (pompes, sources micro-onde, porte échantillon, cathode magnétron) sont refroidis à l'aide d'un circuit d'eau connecté à chacun d'eux. Dans la suite de cette partie, nous présenterons plus en détails certains de ces éléments.

1.1. Le porte-substrat

Il est relié à un système de chauffage en face arrière des échantillons (Figure 31). Ce système est composé d'une galette chauffante en spires jointives Thermocoax® qui permet de chauffer les substrats jusqu'à une température de 550°C. Il est relié à un contrôleur qui permet de choisir la température souhaitée, mais également de lire la température du substrat mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K. Le thermocouple est placé sans contact entre la galette chauffante et l'échantillon. Différentes platines, de géométries variables, permettent de fixer les échantillons. Chacune d'elles permet d'élaborer des films minces sur une surface de taille (1 ou 2 pouces) et de formes rondes ou carrées. Le porte-substrat est refroidi grâce à un circuit d'eau monté en face arrière afin de réguler la température. Il est également relié à des connexions électriques permettant la polarisation du substrat.

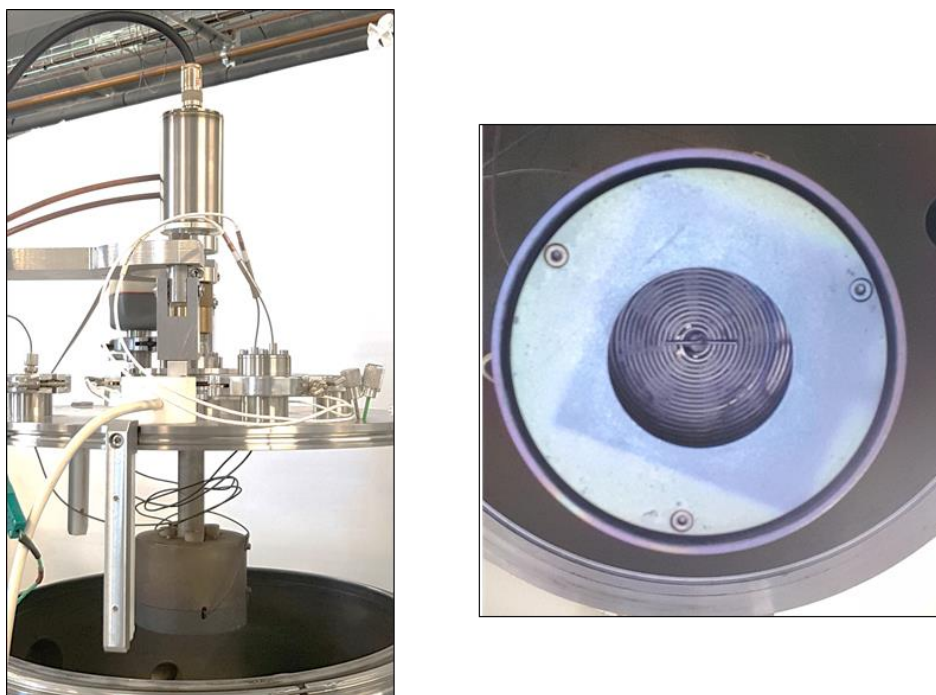


Figure 31 : Photographie du porte-substrat du réacteur IDEFIX permettant l'élaboration de couches minces sur des substrats ronds de 2'' dans la configuration plane.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

1.2. Système de pompage

Le système de pompage est composé de :

- Une pompe primaire sèche (112 m³/h) de type Roots de chez Alcatel Adixen. Elle permet de pré-vider le réacteur avant de faire le vide secondaire. Elle sert également à réaliser des dépôts à pression intermédiaire (de l'ordre de 10⁻² mbar).
- Une pompe secondaire turbo-moléculaire hybride (250 L/s) de chez Edwards, couplée à une pompe primaire (12 m³/h) du même fournisseur. Cet ensemble assure un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁶ mbar. Elle permet d'effectuer des dépôts à basse pression (de l'ordre de 10⁻³ mbar) et de limiter ainsi la contamination des échantillons.
- Une jauge de pression Pirani/Penning reliée à un afficheur. L'ensemble permet la mesure et la lecture de la pression dans l'enceinte du réacteur à chaque instant. Il n'y a pas de vanne de régulation (papillon) sur ce réacteur.

1.3. Système d'injection des gaz

Le plasma a été défini comme un gaz ionisé, il nécessite donc la présence d'un gaz neutre ou réactif et d'une source d'excitation. Dans le cadre de ces travaux, les gaz utilisés sont l'argon comme gaz neutre et le tétraméthylsilane (TMS) à la fois comme précurseur pour le dépôt des monocouches de SiC:H et gaz réactif pour le dépôt direct des composites par PVD réactive. Le TMS, qui se présente sous forme liquide à température ambiante, se vaporise facilement à basse pression. Trois lignes ont été utilisées pour injecter les gaz dans le réacteur (Figure 32) : une ligne pour l'injection de l'argon par la cathode (débit < 50 sccm (standard cubic centimeter per minute)), et deux autres pour l'acheminement de l'argon (débit maximum 50 sccm) et du TMS (débit maximum 33 sccm) par injection directe dans l'enceinte du réacteur. L'alimentation des gaz est réalisée à l'aide de régulateurs de débits Bronkhorst pilotés grâce à un logiciel du même fournisseur.

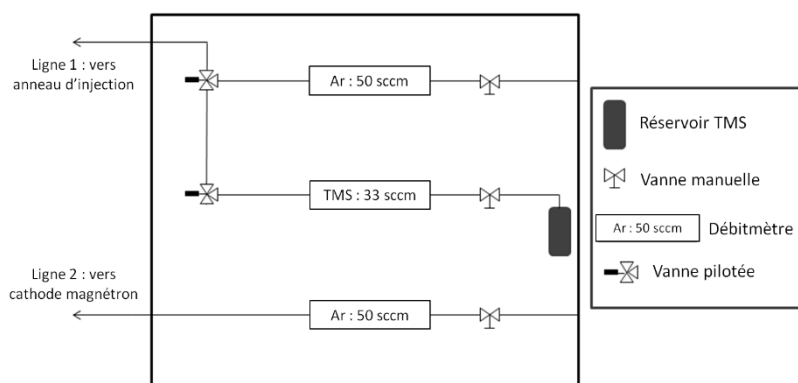


Figure 32 : Tableau de régulation débitmétrique des gaz pour le réacteur IDEFIX (10).

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

1.4. Système de génération du plasma

Trois générateurs ont été utilisés pour fournir la source d'excitation servant à générer le plasma :

- Un générateur **basse fréquence** de modèle LF-5 fourni par RFPP. Il possède une puissance maximum de 500 W, dans une gamme de fréquence comprise entre 50 et 450 kHz et égale à 50 kHz dans notre cas. Il est relié à une boîte d'accord manuelle connectée au **porte-substrat** par un câble coaxial blindé. Le générateur basse fréquence peut être piloté suivant trois modes : la puissance, la tension basse fréquence (V_{RF}), ou la tension d'autopolarisation (V_{DC}). Nous avons choisi de le réguler suivant ce dernier paramètre (V_{DC}). Il permet d'ajuster l'énergie maximale des ions qui bombardent la surface du substrat suivant la relation :

$$E_i^{max} = q * (V_p - V_{DC}) \quad (17)$$

Avec E_i^{max} l'énergie maximale que les ions peuvent atteindre en eV, q la charge élémentaire égale à 1 dans le cas des plasmas froids (les ions majoritaires sont considérés comme positifs et chargés une fois), V_p le potentiel plasma moyen en Volts et V_{DC} la tension d'autopolarisation en Volts.

Le générateur basse fréquence va permettre de charger négativement le porte-substrat qui va se comporter comme une cathode (V_{DC}), alors que les parois du réacteur, ainsi que l'anneau périphérique autour du substrat, portés à la masse vont jouer le rôle de l'anode. Un plasma basse fréquence est alors généré au-dessus du substrat en présence d'argon. Ce plasma peut servir à graver l'oxyde natif à la surface du substrat grâce au bombardement ionique des ions argon issus du plasma, ou à générer une polarisation du substrat au cours des dépôts afin de contrôler la croissance de la couche.

- Un générateur **radiofréquence** Advanced Energy de modèle Caesar relié à une boîte d'accord automatique. Ce générateur travaille à une fréquence de 13,56 MHz. Il peut être régulé en tension d'autopolarisation V_{DC} , en puissance réelle P_{real} , ou en puissance incidente $P_{forward}$. Nous avons choisi de le piloter suivant la tension V_{DC} pour mieux réguler l'énergie des ions impactant la cible, et pouvoir lire la puissance délivrée durant chaque expérience. Un câble coaxial relie la boîte d'accord à la **cathode magnétron** sur laquelle est fixée la cible W. Le générateur radiofréquence permet d'alimenter la cible (les parois du réacteur étant portées à la masse), et de générer un plasma radiofréquence proche d'elle en présence d'un gaz. Il peut s'agir uniquement de l'argon dans le cas des dépôts des monocouches de W, ou d'un mélange gazeux argon/TMS dans le cas de l'élaboration des composites W-SiC:H par PVD réactive.

- Un générateur **micro-ondes** GMP16KTS, de fréquence 2,45 GHz et de puissance maximale 1600 W, fourni par Sairem. Il est relié à un répartiteur quatre voies connecté à quatre isolateurs coaxiaux à eau, qui servent à ajuster au mieux le couplage de chacune des 4 sources. Le répartiteur permet de fournir une puissance équivalente à chaque source micro-ondes. Un absorbeur Philips refroidi à l'eau permet d'absorber la puissance réfléchiée. Le générateur micro-ondes fournit aux sources micro-ondes l'énergie nécessaire pour la dissociation du TMS en présence d'argon dans le cas des dépôts de monocouches SiC:H, ou des composites W-SiC:H par PVD réactive avec assistance des sources micro-ondes. Les sources utilisées dans le cadre de ces travaux sont les sources ECR fournies par HEF et présentées en détails dans la section 3.2.1.2 du chapitre 1.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

1.5. Synthèse

Le réacteur IDEFIX permet donc d'élaborer différents types de revêtements par voies plasma. Dans le cadre de cette thèse, il a été utilisé afin d'élaborer :

- Les couches de W par pulvérisation cathodique magnétron, à l'aide du générateur radiofréquence connecté à la cathode magnétron.
- Les couches de SiC:H par PACVD, en faisant varier la puissance fournie par le générateur micro-ondes aux sources micro-ondes ECR.
- Les multicouches en superposant des films W (PVD métal) et SiC:H (PACVD Ar/TMS)
- Les composites W-SiC:H, par PVD réactive : RF, en faisant varier le débit d'argon et de TMS injectés, ainsi que la pression dans l'enceinte, et RF avec assistance des sources micro-ondes ECR pour différents débits de gaz et différentes puissances micro-ondes.

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium monocristallin, polis sur deux faces, de diamètre deux pouces et d'épaisseur 300 μm . Nous avons également utilisé comme substrat de l'acier T91 poli sur une face, de diamètre un et deux pouces. Les surfaces à revêtir ont été décapés pendant 30 minutes à l'aide d'un plasma basse fréquence avant chaque dépôt, afin d'éliminer l'oxyde natif. Les plasmas de dépôt et les échantillons générés ont été caractérisés par différentes techniques présentées dans la suite de ce chapitre.

2. Diagnostic de la phase plasma : la spectroscopie d'émission optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique est une technique de caractérisation du plasma non intrusive. Elle permet d'identifier les espèces émissives qui le composent. Son principe repose sur la détection des photons émis lors de la désexcitation des espèces radiatives. En effet lorsqu'une molécule passe d'un état excité E_i à un état d'énergie inférieure E_f , elle émet un photon qui possède une énergie :

$$E = E_i - E_f = h\nu \quad (18)$$

Avec h la constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s) et ν la fréquence d'excitation du photon.

La détection des photons émis permet d'obtenir le spectre émissif du plasma. Les raies ou bandes constituant le spectre sont obtenues à des longueurs d'onde données et classifiées en fonction de la nature du précurseur. Elles peuvent de ce fait être attribuées à des espèces précises. La spectroscopie d'émission optique permet ainsi de déterminer les espèces émissives minoritaires qui sont représentatives de porteurs de liaisons dans la phase plasma. En effet, si l'intensité d'une raie n'est pas équivalente à la concentration de l'espèce émissive correspondante, elle est liée à la densité de cette espèce dans son état fondamental à travers l'expression :

$$I_X = [X^*]A_{ij} = \frac{[X]n_e A_{ij}}{\sum_j A_{ij}} \int_{\epsilon_X}^{\infty} \sigma_X(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} d\epsilon \quad (19)$$

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Avec I_X l'intensité de la raie d'émission (nombre de photons émis par unité de volume), $[X]$ la densité de l'espèce X dans son état fondamental, A_{ij} la probabilité de transition du niveau d'énergie i à j (coefficient d'Einstein), n_e la densité des électrons dans le plasma, $1/\sum_j A_{ij}$ la durée de vie de l'espèce excitée X^* , σ_X la section efficace d'excitation de l'espèce émissive X par impact d'un électron d'énergie ϵ , $f(\epsilon)$ la fonction de distribution en énergie des électrons dans le plasma, et ϵ_X l'énergie seuil d'excitation de X.

2.1. Concentration d'espèces : actinométrie

En normalisant l'intensité de la raie d'émission I_X de l'espèce X par celle d'un gaz inerte (l'argon dans notre cas), il est possible de suivre la concentration de l'espèce X suivant l'équation (20). Cette technique est appelée actinométrie (115).

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{[X] \int_{\epsilon_X}^{\infty} \sigma_X(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{[Ar] \int_{\epsilon_{Ar}}^{\infty} \sigma_{Ar}(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\epsilon} d\epsilon} \quad (20)$$

L'actinométrie permet de s'affranchir des paramètres de la décharge (densité électronique n_e et fonction de distribution $f(\epsilon)$) qui influencent les évolutions dans l'espace et le temps des densités d'espèces dans le plasma. En effet, si l'énergie seuil ϵ_X et la section efficace $\sigma_X(\epsilon)$ de l'espèce X et de l'argon ont la même dépendance en énergie, la relation (20) devient :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} \propto \frac{[X]}{[Ar]} \quad (21)$$

Par cette technique, on est donc en mesure de suivre l'évolution de la concentration relative de l'espèce X dans son état fondamental (état majoritaire dans la décharge) par rapport à la concentration de l'argon, à partir du rapport des intensités des raies de l'espèce X qui se désexcite et de l'argon.

2.2. Estimation de la température électronique

Le spectre d'émission du plasma obtenu par spectroscopie d'émission optique peut également servir à estimer la température électronique moyenne ou énergie moyenne des électrons. En effet, dans l'hypothèse d'une fonction de distribution maxwellienne, en considérant deux raies d'émission d'intensités relatives I_{pn} et I_{ms} d'une même espèce chimique, dans le même état d'ionisation, la température électronique se calcule suivant la relation suivante :

$$T_e = \frac{hc}{k_B} * \frac{E_m - E_p}{\ln \left(\frac{I_{pn} A_{ms} g_m v_{ms}}{I_{ms} A_{pn} g_p v_{pn}} \right)} \quad (22)$$

Avec I_{pn} et I_{ms} les intensités relatives des raies qui correspondent aux transitions énergétiques des niveaux p vers n et m vers s , E_m et E_p les niveaux d'énergie de départ, A_{ms} et A_{pn} les probabilités de transition des niveaux m vers s et p vers n (coefficients d'Einstein), g_m et g_n les poids statistiques des niveaux énergétiques, $h\nu_{ms}$ et $h\nu_{pn}$ les énergies des photons émis lors de la

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

désexcitation de l'espèce considérée, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et c la vitesse de la lumière.

2.3. Dispositif expérimental et analyse des données

Pour les mesures de spectroscopie optique, le hublot en verre du réacteur IDEFIX a été remplacé par un hublot en quartz afin de détecter le spectre d'émission sur une plus large gamme de longueurs d'onde, en particulier pour les courtes longueurs d'onde. Le dispositif expérimental utilisé (Figure 33) se compose d'une platine micrométrique installée face au hublot et pouvant être déplacée radialement à l'horizontale (R) et à la verticale (Z) afin d'observer différentes zones du plasma. Une lentille munie d'un diaphragme pour ajuster la visée optique dans le plasma est montée sur la platine. Une fibre optique de diamètre de cœur 600 μm est fixée à la lentille à l'une de ses extrémités. Elle permet de détecter les photons émis et de guider le signal d'émission vers un spectrophotomètre optique auquel elle est liée à son autre extrémité. Le spectrophotomètre utilisé est un MAYA 2000 PRO de taille de pixel 14 μm^2 , de fente d'entrée 25 μm , avec un domaine d'acquisition des spectres dans la gamme 200 – 1200 nm. Il permet de séparer les raies du signal en fonction de la longueur d'onde grâce à un système de miroirs et de réseaux de diffraction. Le spectromètre MAYA (Ocean Optics) est relié à l'aide d'un câble USB à un ordinateur sur lequel sont stockés et traités les spectres grâce au logiciel SpectraSuite. Ces spectres représentent le nombre de photons émis par unité de volume en fonction de la longueur d'onde et dépendent donc des espèces émissives présentes dans le plasma.

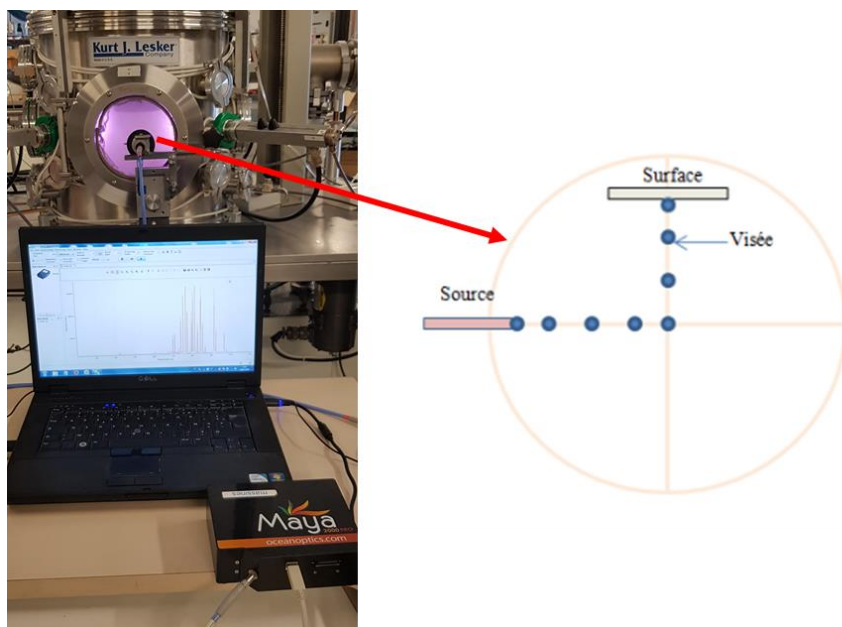


Figure 33: Photographie et schéma du dispositif expérimental pour les mesures SEO.

Les plasmas d'argon et Ar/TMS ont été caractérisés pour les différentes techniques et conditions de dépôts. Les spectres obtenus nous ont permis de suivre les espèces émissives répertoriées dans le tableau 4.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Tableau 4 : Espèces émissives suivies. (116), (117), (118)

λ (en nm)	Espèce	Niveaux d'excitations
404,04	W	
412,8	SiH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$
431,4	CH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$
516,5	C ₂	$A^3\pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$
601,8	H ₂	
656,3	H $_{\alpha}$	$n' = 3 \rightarrow n = 2$
696,5	Ar ⁺	$4s \rightarrow 4p$ et $4s \rightarrow 5p$
703,0	Ar ⁺	
706,7	Ar ⁺	

Les émissions les plus intenses ont été observées pour l'argon qui est l'espèce majoritairement présente dans le plasma. Parmi les différentes raies d'argon identifiées, trois ont été quantifiées pour l'analyse des spectres (Tableau 4). L'intensité de la raie à 696,5 nm a servi d'intensité de référence à l'actinométrie (équation (21)). Les deux autres raies d'argon à 703,0 nm et 706,7 nm ont été utilisées pour le calcul de la température électronique (119). Pour le calcul de la température électronique (équation (22)), les valeurs des coefficients d'Einstein, poids statistiques et énergies des niveaux à ces longueurs d'onde ont été obtenues à partir de banques de données spectrales et regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Constantes des raies d'argon utilisées pour le calcul de la température électronique (118).

λ (nm)	ν (10^{14} m^{-1})	E (cm^{-1})	g	A (10^6 s^{-1})
703,0	4,264	11968308	5	2,67
706,7	4,242	10728970	5	3,80

3. Caractérisation physico-chimique des matériaux

3.1. Microscopie à balayage (MEB) et micro-analyse par dispersion d'énergie (EDS)

La microscopie électronique à balayage ou MEB est une technique permettant d'observer l'état de surface d'un matériau et d'étudier sa composition chimique lorsqu'elle est couplée à

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

un dispositif EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Son principe est basé sur la détection des signaux émis suite au balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Les électrons primaires incidents vont interagir avec les atomes de l'échantillon dans un volume d'interaction appelé poire de diffusion, de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Ils vont transmettre leur énergie à ces atomes au cours de collisions multiples qui vont engendrer l'émission de nombreuses espèces (Figure 34). En fonction du type d'espèces détectées (électrons secondaires, émission X, etc.) et de leurs énergies, une analyse de la morphologie et de la composition chimique de l'échantillon sera possible.

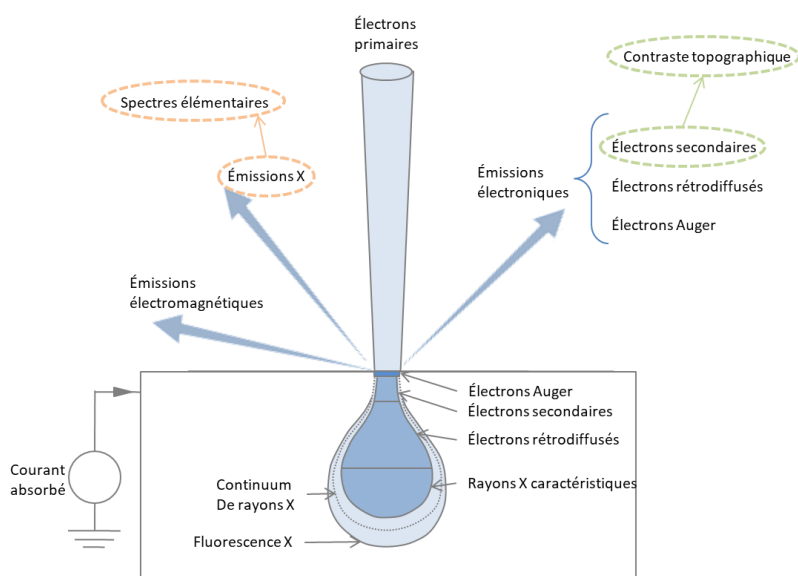


Figure 34 : Principales émissions dues aux interactions faisceau/échantillon (74).

En effet, les électrons rétrodiffusés détectés suite à des collisions élastiques (sans perte d'énergie) entre des électrons primaires et l'échantillon vont permettre de visualiser le contraste chimique au sein de l'échantillon. Les électrons secondaires produits par ionisation des atomes de l'échantillon dans le cas de collisions inélastiques (avec perte d'énergie), libérés à la proche surface du matériau ($< 10 \text{ nm}$), vont pouvoir s'échapper de celui-ci. La détection de ces électrons permet d'obtenir une image du contraste topographique de l'échantillon. Si au cours d'une collision inélastique les électrons secondaires libérés proviennent d'une couche interne de l'atome, les électrons situés à des niveaux plus énergétiques viennent combler les lacunes créées. Cette transition énergétique donne lieu à l'émission de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément qui les a émis. La détection de ces photons X classés suivant leur énergie (Energy Dispersive Spectroscopy) ou leur longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy) permet de remonter à la composition de l'échantillon. Cette technique n'est cependant pas valable pour les éléments légers tels l'hydrogène, du fait de son unique couche électronique.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Dispositif expérimental

Dans le cadre de cette thèse le SEM – FEG (Scanning Electron Microscopy – Field Emission Gun) de modèle S-4500 de la marque Hitachi a été utilisé pour les imageries MEB. Sa résolution théorique est de 1,5 nm pour une tension appliquée de 15 kV, et de 4 nm pour une tension de 1 kV. Les pourcentages atomiques des éléments composant les couches minces ont été mesurés à l'aide du système d'analyse EDS KeveX auquel il est couplé. Il nous a permis de quantifier le carbone C et l'oxygène O dont les pics K_{α} se situent respectivement à 277 et 525 eV, le silicium Si à 1740 eV (K_{α}) et 1836 eV (K_{β}), et le tungstène W à de nombreuses positions (du fait de ses nombreuses couches électroniques), en particulier à 1775 eV, 1835 eV et 8398 eV, sur une profondeur variant de 400 à 1000 nm en fonction de la densité des couches minces.

Les pics de Si (K_{α}) et W (série M) étant proches, des cas de recouvrement de leurs contributions EDS peuvent apparaître, la faible résolution en énergie de l'EDS ne permettant pas de les distinguer (Figure 35). Dans ces cas, le tungstène reste détectable à l'aide de ses pics à plus forte énergie, dont celui à 8398 eV, mais la quantification du silicium devient moins évidente. En effet, ce recouvrement entraîne une surestimation de la quantité de tungstène au détriment de celle de silicium. Des mesures WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy), mieux résolues (Figure 35), auraient été plus appropriées mais n'étaient pas accessibles lors du développement des couches à PROMES. Le recours à d'autres moyens de caractérisation a tout de même permis dans ces cas d'obtenir une analyse de la composition plus précise pour ces échantillons.

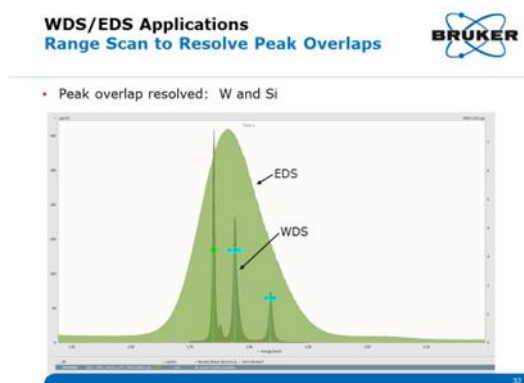


Figure 35 : Exemple de spectres EDS et WDS d'un échantillon contenant du silicium et du tungstène (source : Bruker).

3.2. Profilométrie à stylet

La profilométrie à stylet est un moyen de caractérisation qui permet d'étudier la rugosité de surface d'un échantillon et de mesurer son épaisseur. Les profilomètres sont des instruments à exploration progressive dont le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe ou stylet afin d'en mesurer son relief. La surface de l'échantillon est balayée par le stylet, et des mesures électromagnétiques sont prises selon une longueur de balayage, une

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

vitesse et une force de stylet données. Le stylet est relié à un transformateur différentiel variable linéaire qui produit des signaux électriques correspondant à sa variation de hauteur à une position donnée de l'échantillon. Ces variations sont représentatives des variations du relief de l'échantillon.

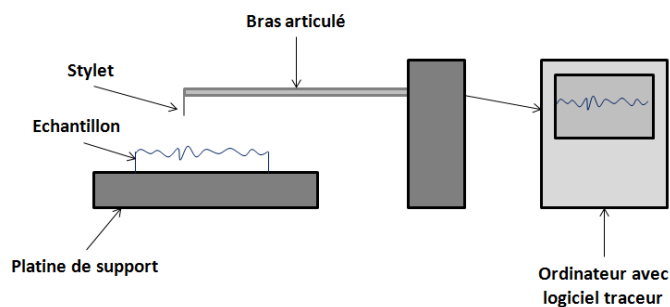


Figure 36 : Schéma d'un profilomètre à contact.

Pour les mesures d'épaisseur, les échantillons sont réalisés avec un masque placé sur le substrat et délimitant deux zones, une avec dépôt et une sans (Figure 37.a). Le passage du stylet de la zone sans à la zone avec dépôt permet d'obtenir un signal électrique, avec une différence de hauteur équivalente à l'épaisseur de la couche mince déposée (Figure 37.b).

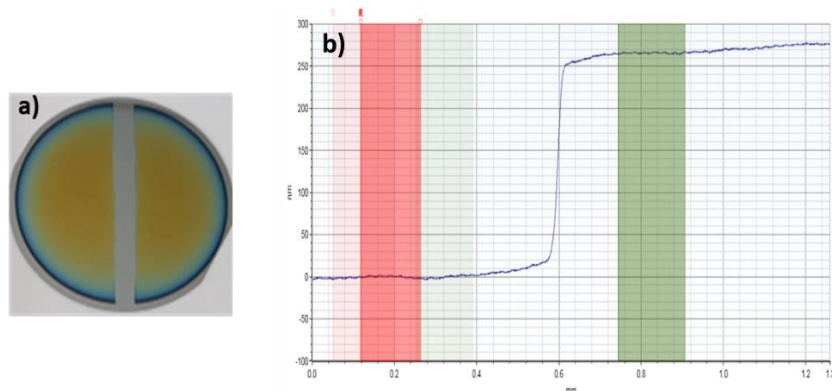


Figure 37 : a) photographie d'un échantillon élaboré avec un masque. b) exemple de signal en balayant une zone sans et avec dépôt.

Dispositif expérimental

Le profilomètre utilisé pour cette thèse est un profilomètre DeKtAK XT 3D à stylet fourni par BRUKER. Cet appareil permet la mesure pour de multiples applications : hauteur de marches, rugosité, contrainte résiduelle sur des couches minces déposées sur divers substrats. L'instrument permet également de caractériser la rugosité de surface en 2D et 3D. Il est équipé de deux stylets de rayons de courbures $2\ \mu\text{m}$ et $12,5\ \mu\text{m}$. Le profilomètre DEKTAK XT utilise une technologie qui déplace l'échantillon sur une référence en verre alors que la pointe reste fixe. L'approche de la pointe vers l'échantillon est entièrement motorisée et automatisée. Il

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

est équipé d'une table de déplacement motorisée et contrôlée avec 150 mm de débattement en X comme en Y. L'axe de rotation de la platine est également motorisé sur 360°. La gamme d'excursion en Z est programmable jusqu'à 1 mm. La position de l'échantillon est ajustée à l'aide du logiciel Vision 64. Ce logiciel permet également de définir la zone de contact avec le stylet, de visualiser et de traiter les signaux électriques obtenus.

3.3. Microscopie à force atomique (AFM) et microscopie à Force de Kelvin à modulation d'amplitude (AM-KFM)

3.3.1. Microscopie à force atomique en topographie de surface (AFM)

La microscopie à force atomique ou AFM (Atomic Force Microscopy) est une technique d'imagerie à très haute résolution, basée sur le balayage d'une pointe très fine à proximité de l'échantillon. Elle permet de fournir des images du relief de la surface de l'échantillon ou des cartographies de ses propriétés spécifiques (magnétiques, mécaniques, électriques, etc.). Son principe repose sur la mesure des forces d'interaction mécanique intervenant entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Les forces d'attraction et de répulsion entre les atomes de la pointe et ceux de la surface des matériaux analysés (couches minces dans notre cas) entraînent la déflexion du cantilever. Les déformations du cantilever sont mesurées à l'aide d'un système optique constitué d'un laser et d'une photodiode comme présenté sur la figure 38 (120). Le déplacement de la pointe dans toutes les directions est effectué à l'aide d'un transducteur piézo-électrique.

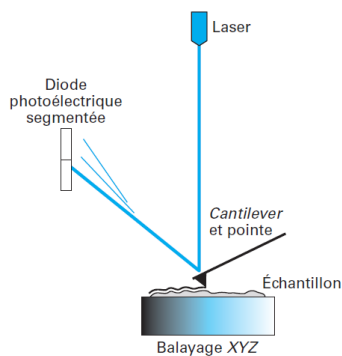


Figure 38 : Schéma de principe d'un microscope AFM (120).

Les mesures AFM peuvent s'effectuer suivant trois principaux modes : le mode contact, le mode contact intermittent ou mode tapping, et le mode sans contact.

Le mode tapping est le mode le plus fréquemment utilisé dans cette thèse. Il consiste à faire osciller la pointe à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, avec une amplitude élevée (centaine de nanomètres). L'oscillation de la pointe entraîne un contact qui n'est pas permanent avec la surface de l'échantillon. Lors du contact, du fait des forces entre les atomes de la pointe et ceux de la couche, la fréquence d'oscillation de la pointe et son amplitude varient. Le signal d'entrée, de fréquence et d'amplitude données, sert de signal

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

d'asservissement et permet de corriger la position du cantilever pour maintenir son amplitude constante. Les variations d'amplitudes mesurées permettent d'observer la topographie de surface de l'échantillon. Il est de plus possible d'obtenir un contraste de phase représentatif de l'homogénéité de la surface de la couche. Pour cela, il est nécessaire de mesurer le déphasage causé par la variation de fréquence de la pointe lorsqu'elle balaie la surface de l'échantillon. Ce déphasage est fonction des propriétés mécaniques (adhésion, élasticité, etc.) de la zone d'interaction et donc des éléments présents dans cette zone. Ainsi, des images de topographie et de contraste de phase peuvent être effectuées simultanément.

L'avantage du contact intermittent est qu'il permet à la fois de limiter ou de s'affranchir des forces de capillarité présentes sur la surface des échantillons lorsque l'on travaille à l'air, et de limiter les effets de la force de friction. Ces forces peuvent en effet perturber la mesure des signaux topographiques.

3.3.2. AFM en mode microscopie à force de Kelvin à modulation d'amplitude (AM-KFM)

La microscopie KFM, pour Kelvin Force Microscopy en anglais, est une technique qui consiste à mesurer la différence de potentiel de contact (V_{CPD}) entre une pointe AFM conductrice et la surface de l'échantillon (121). On distingue deux types de mode de fonctionnement : le mode en modulation d'amplitude (AM-KFM) et le mode en modulation de fréquence (FM-KFM).

Indépendamment du mode, on applique sur la pointe une tension $V_{tip} = V_{ac} + V_{dc}$ (Figure 39). V_{ac} est la tension d'excitation électrostatique alternative et V_{dc} la tension continue modulée pour compenser la force électrostatique $F(Z)$, présente entre la pointe et la surface du matériau.

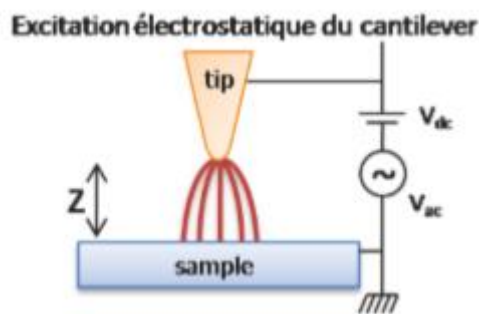


Figure 39 : Schéma du principe de l'AM-KFM (74).

En mode AM-KFM, la force électrostatique $F(Z)$ générée par la différence de potentiel $V_{tip} - V_s$ (avec V_s le potentiel de surface de l'échantillon) à une distance Z de la surface de l'échantillon est définie par :

$$F(Z) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} (V_{tip} - V_s)^2 \quad (23)$$

Cette force se décompose suivant une composante statique $F(Z)_{0\omega}$ et deux composantes d'oscillation $F(Z)_{1\omega}$ et $F(Z)_{2\omega}$ qui s'écrivent comme suit :

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

$$F(Z)_{0w} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left[(V_{dc} - V_S)^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} \right] \quad (24)$$

$$F(Z)_{1w} = -\frac{\partial C}{\partial Z} (V_{dc} - V_S) \cdot V_{ac} \cos(\omega t) \quad (25)$$

$$F(Z)_{2w} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} \cdot V_{ac}^2 \cos(2\omega t) \quad (26)$$

Pour une fréquence angulaire de la tension V_{ac} choisie à la fréquence de résonance propre du cantilever, on s'affranchit des composantes $F(Z)_{0w}$ et $F(Z)_{2w}$. Seule la composante $F(Z)_{1w}$ permet alors de faire osciller le cantilever. Une boucle d'asservissement est introduite de manière à annuler l'amplitude d'oscillation du cantilever en ajustant la composante V_{DC} de l'excitation électrostatique. Conformément à l'expression de $F(Z)_{1w}$ (équation (25)), cette condition est obtenue lorsque $V_{DC} = V_S$. L'AM-KFM permet ainsi de cartographier le potentiel de surface de l'échantillon.

Dans le cas des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs, le potentiel de surface V_S est équivalent à la différence de potentiel de contact V_{CPD} , c'est-à-dire à la différence des travaux de sortie entre la pointe (ϕ_{pointe}) et l'échantillon ($\phi_{échantillon}$) :

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{pointe} - \phi_{échantillon}}{e} \quad (27)$$

Une représentation de la différence de potentiel de contact entre la sonde AFM et un échantillon métallique est illustrée sur la figure 40.

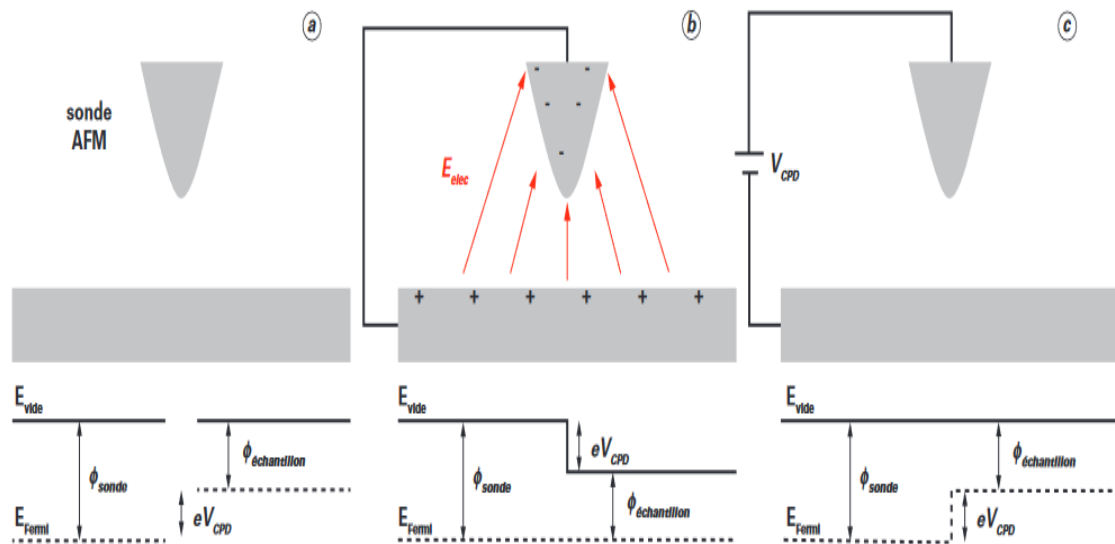


Figure 40 : Représentation de la différence de potentiel de contact entre une sonde AFM et un échantillon métallique ($\phi_{sonde} > \phi_{échantillon}$) (121).

Le signal KFM est mesuré à l'aide d'une procédure en deux étapes (appelée mode lift) dans laquelle chaque ligne de scan qui relève le signal KFM est intercalée entre les lignes de scan

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

qui relèvent la topographie de la surface. On obtient alors simultanément une image de la topographie associée à une cartographie de potentiels de surface.

Dispositif expérimental

Le microscope à force atomique utilisé dans ces travaux est un SPM stand Alone SMENA fabriqué par NT-MDT. Le transducteur piézo-électrique permet une fenêtre de balayage maximale de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$, avec une excursion en Z maximale de $2 \mu\text{m}$.

En AM-KFM, la résolution latérale maximale est de l'ordre de 10 nm . Les mesures ont été réalisées avec des pointes conductrices revêtues de platine-iridium (Pt-Ir), de rayon de courbure 40 nm et de fréquence de résonance 75 kHz .

3.4. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier ou IRTF (FTIR en anglais) est une technique de spectroscopie optique d'absorption qui permet de détecter les liaisons présentes dans un matériau. Son principe consiste à faire passer un faisceau infra-rouge à travers un échantillon et à le comparer au faisceau transmis pour en déduire la partie absorbée. En effet, lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge, les liaisons chimiques entre les atomes le constituant vibrent à différentes fréquences en fonction de leur nature et de leur environnement. Lorsque la fréquence des photons incidents correspond à l'une des fréquences de vibration de ces liaisons, la molécule absorbe une partie des photons reçus. Il existe deux principaux modes de vibration (Figure 41) : les vibrations d'allongement (stretching) qui s'effectuent le long de l'axe de la liaison et les vibrations de déformation angulaire (bending) qui entraînent une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes dans ou en dehors du plan. Les vibrations d'allongement (stretching) sont dans l'ensemble plus énergétiques que les vibrations de déformation (bending) (122).

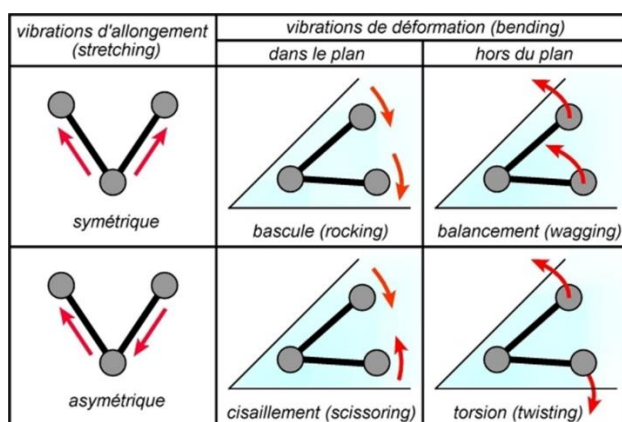


Figure 41 : Différents modes de vibrations d'une molécule (122).

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Le spectromètre utilisé pour réaliser les mesures est équipé d'une source infra-rouge qui sert à illuminer l'échantillon sur une gamme de longueurs d'onde du domaine IR. Grâce à son détecteur, le spectre transmis par l'échantillon est acquis sous forme d'un interférogramme. Il correspond à la réponse optique de l'échantillon à toutes les longueurs d'onde. Cet interférogramme est traité mathématiquement par transformée de Fourier et permet d'obtenir l'absorbance de l'échantillon à chacune des longueurs d'onde de la source. Les pics et bandes d'absorption qui composent le spectre résultant sont représentatifs de la nature des liaisons chimiques de l'échantillon.

Dispositif expérimental et analyse des données

Dans le cadre de cette thèse, un spectrophotomètre à transformée de Fourier Nicolet 6700 à atmosphère contrôlée (air sec sans vapeur d'eau et sans CO₂) fourni par THERMO Scientific a été utilisé (Figure 42). Son domaine de fonctionnement est compris dans la gamme 4000 - 400 cm⁻¹, et sa résolution maximale est de 0,11 cm⁻¹. Lors des mesures, la résolution a été fixée à 4 cm⁻¹ afin de réduire le temps d'acquisition tout en conservant la qualité des spectres. Le détecteur utilisé est de type MCT (Mercure Cadmium Tellure) et la séparatrice est en KBr (Bromure de Potassium). Les analyses ont été effectuées par transmission du faisceau incident.

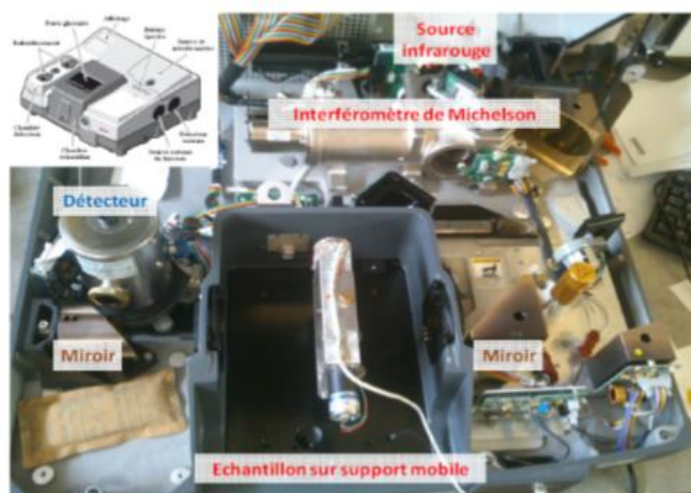


Figure 42 : Spectrophotomètre Nicolet 6700.

Seules les monocouches SiC:H déposées sur substrat de silicium ont été caractérisées par IRTF, le tungstène étant essentiellement réfléchissant dans l'infra-rouge. Les spectres IRTF obtenus représentent l'absorption du matériau caractérisé en fonction du nombre d'onde du rayonnement incident. Ils ont été acquis grâce au logiciel OMNIC, pour lequel un background (spectre du substrat vierge et de l'atmosphère de la mesure) est requis. Les spectres obtenus sont ensuite traités et normalisés par l'épaisseur de l'échantillon pour pouvoir les comparer. Ils présentent généralement trois bandes d'absorption principales (600 cm⁻¹ - 1300 cm⁻¹, 2000 - 2300 cm⁻¹ et 2600 - 3100 cm⁻¹) caractéristiques des liaisons présentes dans le matériau (Figure 43). Les zones bruitées (entre 1300 et 2000 cm⁻¹, et de 3100 à 4000 cm⁻¹) et le pic entre

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

2300 et 2400 cm^{-1} sont caractéristiques des espèces présentes dans l'atmosphère pendant la mesure (H_2O , CO_2 , N_2 , etc.).

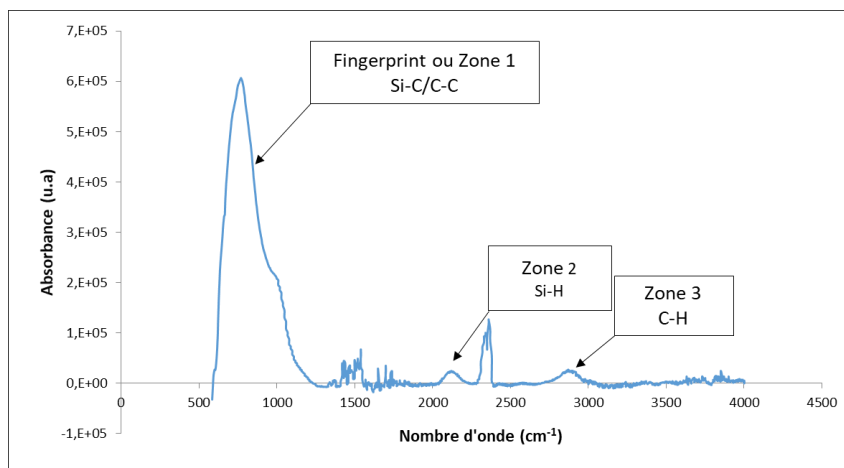


Figure 43 : Exemple d'un spectre FTIR obtenu pour une monocouche de SiC:H.

La première bande comprise entre 600 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} est appelée Fingerprint. De forte absorbance, elle correspond à l'identité du matériau (liaisons de cœur). En effet, elle correspond à l'absorption du faisceau par les liaisons de type Si-C et C-C qui sont les groupements caractéristiques des molécules du précurseur TMS. La seconde et la troisième bandes d'absorption appelées respectivement zone 2 (2000 - 2300 cm^{-1}) et zone 3 (2600 - 3100 cm^{-1}) sont quant à elles caractéristiques des liaisons hydrogénées du matériau. Elles sont respectivement représentatives de l'absorption des liaisons de type Si-H et C-H. La déconvolution des trois bandes d'absorption a permis d'identifier les liaisons chimiques (Tableau 6) présentes dans les monocouches de SiC:H en fonction des conditions de dépôt.

Tableau 6 : Récapitulatif des liaisons chimiques identifiées dans la Fingerprint (600 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}), la zone 2 (2000 - 2300 cm^{-1}) et la zone 3 (2600 - 3100 cm^{-1}).

N.B. : la notation A/B signifie que la liaison A est issue du groupement B.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Fingerprint			
Position des pics (cm ⁻¹)			Liaisons chimiques
600	650	680	SiH _n
680	700	725	SiC / SiCH ₂
725	750	800	SiC / SiCH ₃
800	830	860	Fin SiCH ₃
900	930	970	SiH _n
988	998	1008	Si(CH ₂) _n Si
1020	1030	1040	Si – O – Si
1150	1167	1200	Si(CH ₂) _n Si
1225	1250	1280	SiCH ₃

Zone 2			
Position des pics (cm ⁻¹)			Liaisons chimiques
2000	2030	2050	H Si – Si ₃
2500	2060	2090	H Si – H Si ₂
2090	2100	2110	H ₃ Si – C
2110	2150	2160	H ₂ Si C ₂ / H Si C ₃
2160	2200	2225	H Si
2250	2265	2300	H ₃ – Si

Zone 3			
Position des pics (cm ⁻¹)			Liaisons chimiques
2700	2780	2800	N – CH ₃
2800	2820	2850	CH = O
2850	2870	2890	CH ₃ Sp ³
2890	2900	2925	CHSp ³
2925	2950	3070	CH ₂ Sp ³
3070	3100	3300	C = CH ₂

3.5. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS (pour Rutherford Backscattering spectroscopy en anglais) est une méthode non destructive qui permet l'analyse de la composition d'un film mince sur une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de particules alpha (${}^4_2\text{He}^+$) et les atomes constitutifs de la couche mince à étudier. Un faisceau de particules alpha de quelques MeV d'énergie est utilisé pour bombarder l'échantillon placé dans une chambre sous vide secondaire. Les particules incidentes entrent en collision avec les noyaux des atomes de la couche. Suite au choc, elles sont rétrodiffusées avec une énergie et une direction données. La détection des particules rétrodiffusées permet d'obtenir un signal qui sera traité et amplifié. Les spectres de rétrodiffusion acquis par ordinateur seront représentatifs du nombre de particules détectées en fonction de leur énergie.

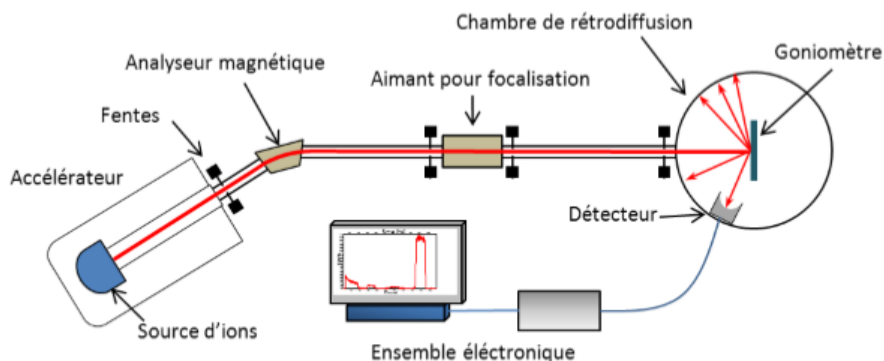


Figure 44 : Schéma du dispositif expérimental de la RBS (89).

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

La technique RBS permet de déterminer la nature des éléments présents dans la couche étudiée. En effet, à partir de l'énergie des particules incidentes E_0 et de l'énergie E_1 des particules rétrodiffusées on détermine le facteur cinématique K suivant la relation (28). K est une constante qui décrit le transfert d'énergie d'un projectile à un noyau cible lors d'une collision inélastique. Il dépend de la masse M_1 des particules incidentes et de la masse M_2 des éléments cibles.

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_1^2 - M_2^2 \sin^2 \phi} + M_1 \cos \phi}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (28)$$

Avec $\phi = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$ où θ_1 et θ_2 représentent respectivement les angles d'incidence et de rétrodiffusion des particules alpha mesurés par rapport à la normale (Figure 45).

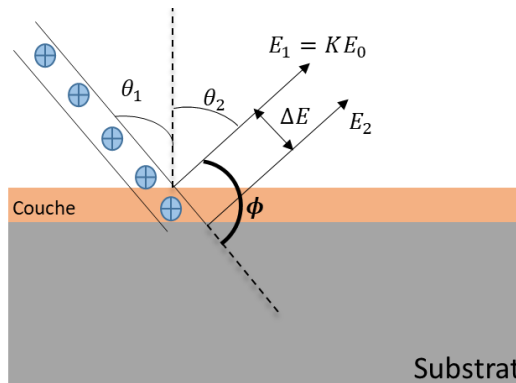


Figure 45 : Schéma de principe de la RBS

La différence d'énergie ΔE entre les particules rétrodiffusées à la surface du matériau E_1 et du substrat E_2 permet de déterminer l'épaisseur x de la couche étudiée suivant la relation (29).

$$\Delta E = E_1 - E_2 = S(E) \cdot x \quad (29)$$

Avec $S(E)$ le facteur de perte ou pouvoir d'arrêt. Il est caractérisé pour chaque élément par un pic sur les spectres RBS. Ce facteur représente la perte d'énergie moyenne du projectile et de l'atome cible et s'écrit comme suit :

$$S(E) = K \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \cdot \frac{1}{\cos \theta_1} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \cdot \frac{1}{\cos \theta_2} \quad (30)$$

$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{in}$ et $\left(\frac{dE}{dx} \right)_{out}$ représentent les énergies perdues lorsque les particules traversent la couche vers l'intérieur et vers l'extérieur.

La RBS permet de déterminer uniquement les éléments de la couche suffisamment lourds pour faire rebondir les particules incidentes avec une énergie leur permettant d'atteindre le détecteur. La section efficace de rétrodiffusion ou probabilité de rétrodiffusion de la particule

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

incidente dépend des numéros atomiques Z_1 et Z_2 de la particule et de l'atome cible, de leurs masses M_1 et M_2 et de l'angle ϕ suivant la relation (31).

$$\sigma_R(E'_0, \phi) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \cdot \frac{4 \left(\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi} + M_2 \cos \phi\right)^2}{M_2 \sin^4 \phi \sqrt{M_1^2 - M_2^2 \sin^2 \phi}} \quad (31)$$

Dispositif expérimental et analyse des données

Les mesures RBS ont été effectuées au laboratoire CEMTHI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) d'Orléans. Les expérimentations ont été réalisées pour les échantillons W/SiC:H déposés sur substrats de silicium, dans les configurations multicouches et composites, afin d'étudier leur composition et leur comportement suite aux tests thermiques. Les particules alpha ont été envoyées sous une incidence normale ($\theta_1 = 0$) avec une énergie de 2 MeV. Elles ont été détectées sous un angle de rétrodiffusion égal à 166° . Les spectres obtenus ont été traités à l'aide du logiciel SIMNRA. Ils permettent d'identifier les éléments présents dans la couche à partir des pics obtenus. La largeur de ces pics est proportionnelle à l'épaisseur de la couche et leur aire au nombre d'atomes détectés par unité de surface (89). La figure 46 présente l'exemple d'un spectre obtenu pour un revêtement composé de tungstène W, de silicium Si et de carbone C.

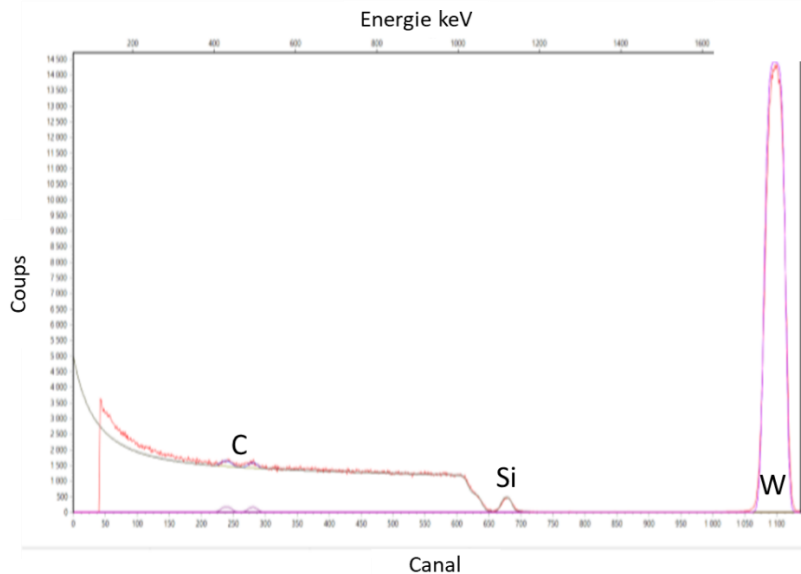


Figure 46 : Spectre RBS expérimental et sa simulation pour un multicouche SiC:H/W/SiC:H d'épaisseur 140 nm.

3.6. Spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS)

La spectrophotométrie de photoélectrons de rayons X est une technique qui permet de déterminer la composition à la surface d'un matériau, et l'environnement chimique des espèces le constituant. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

les atomes de la couche mince à étudier. Les photons X, d'énergie connue (de l'ordre du KeV), vont pénétrer dans le matériau, et interagir avec ses atomes pour produire des électrons, encore appelés photoélectrons, par transfert d'énergie.

L'énergie cinétique (E_c) d'un photoélectron, issu de l'interaction entre photon X d'énergie $h\nu$ et la couche mince, est fonction de l'énergie de liaison (E_l) du niveau atomique dont provient l'électron suivant la formule (32).

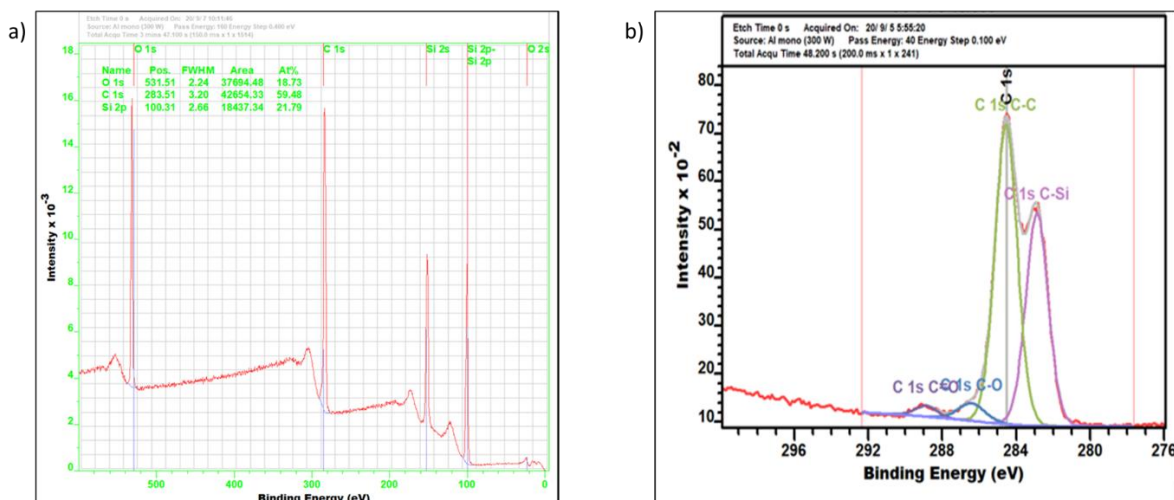
$$E_c = h\nu - E_l - W_s \quad (32)$$

Où W_s représente l'énergie d'extraction des électrons.

L'énergie cinétique des photoélectrons est ainsi caractéristique de l'élément chimique et du niveau électronique, et permet une étude qualitative des échantillons (71). La détection de ces électrons à l'aide d'un spectrophotomètre, permet de déterminer les éléments chimiques présents dans le matériau, ainsi que leurs concentrations relatives.

Dispositif expérimental et analyse des données

Les mesures XPS ont été effectuées à l'Institut des Matériau de Nantes. Les expérimentations ont été réalisées pour les échantillons W/SiC:H déposés sur substrats de silicium, dans les configurations multicouches et composites, afin d'étudier leur composition chimique et leur comportement suite aux tests thermiques. Les mesures ont été réalisées avant et après érosion des couches pendant 30 à 60 secondes (vitesse d'érosion entre 2 et 3 nm/s), afin d'étudier les éléments chimiques à la surface et dans le volume des films. La figure 47.a présente l'exemple d'un spectre issu de la mesure XPS de la surface d'un film SiC:H. Il est caractérisé par les niveaux de cœur O 1s, C 1s et Si 2p. La déconvolution de leurs bandes d'émission permet de déterminer les liaisons qu'ils constituent et la stœchiométrie du film. La figure 47.b présente la déconvolution du pic du C 1s, et la contribution de ses différentes liaisons.



CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Figure 47 : Position (a) des niveaux de cœur O 1s, C 1s et Si 2p de la surface d'un film SiC:H et déconvolution du pic C 1s (b).

La structure et la composition des couches minces définissent leurs propriétés optiques. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons en détails les techniques de caractérisation des propriétés optiques utilisées dans le cadre de cette thèse.

4. Caractérisation des propriétés optiques des matériaux

4.1. Ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique d'analyse qui permet de déterminer les paramètres optiques (indice de réfraction n et coefficient d'absorption/d'extinction k) et l'épaisseur des couches minces. Son principe consiste à envoyer un faisceau lumineux sur un échantillon plan d'une couche mince et à mesurer la modification de la polarisation du faisceau réfléchi (Figure 48). Cette mesure se fait au travers des paramètres ellipsométriques ψ et Δ qui représentent respectivement le ratio d'amplitude et la différence de phase dus au changement de polarisation après réflexion. Ils dépendent de l'indice de réfraction complexe N du matériau et de son épaisseur qu'ils permettent de déterminer.

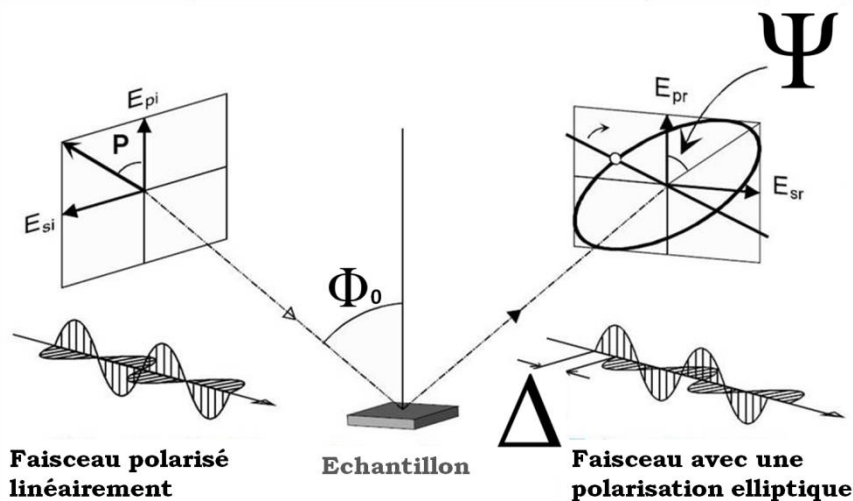


Figure 48 : Schéma de principe de l'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase.

L'indice de réfraction complexe N est fonction de l'indice de réfraction réel n et du coefficient d'extinction k ($N = n + ik$). Ces constantes optiques permettent de décrire la propagation des ondes électromagnétiques dans la couche mince. En effet, l'indice de réfraction n représente la variation de la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique dans le vide c par rapport à sa vitesse de propagation v dans un milieu donné ($n = c / v$). Le coefficient d'extinction k quant à lui est une mesure de la perte d'énergie de la radiation

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

électromagnétique traversant ce milieu et prenant en compte l'absorbance, la diffusion et la luminescence du matériau. Ces deux paramètres influencent donc la réponse optique de l'échantillon sous illumination. Ils sont obtenus indirectement en calant les données expérimentales par des modèles de dispersion. Il existe plusieurs modèles de dispersion qui permettent de décrire les propriétés optiques des matériaux en fonction de leur nature (métal, semi-conducteur, isolant, matériau amorphe ou cristallin, etc.).

Les étapes d'une mesure par ellipsométrie peuvent être résumées comme schématisé sur la figure 49.

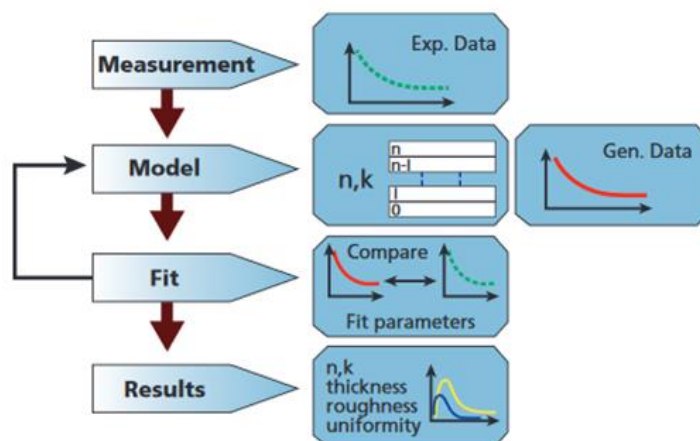


Figure 49 : Déroulement d'une mesure d'ellipsométrie spectroscopique(123).

Dispositif expérimental et analyse des données

Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique ont été réalisées à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase de type UVISEL fourni par Horiba Jobin Yvon a été utilisé pour effectuer des mesures dans une gamme spectrale comprise entre 260 et 2100 nm. Les spectres obtenus ont été traités avec le logiciel DeltaPsi, à l'aide de deux modèles ellipsométriques présentés en annexe : le modèle de Tauc-Lorentz pour les monocouches de SiC:H et le modèle de Drude pour les monocouches de W.

4.2. Spectrophotométrie

La spectrophotométrie permet de mesurer la réponse optique d'un échantillon sous illumination. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre consiste à générer un faisceau lumineux incident à l'aide d'une ou plusieurs lampes émettant dans des gammes de longueur d'onde définies. On distingue les spectrophotomètres ultraviolet / visible / proche infrarouge permettant une mesure entre 0,25 μm et 2,5 μm , des spectrophotomètres infrarouges dont le domaine de mesure varie par exemple de 2 μm à 25 μm . Dans le premier cas, le faisceau généré par les sources est diffracté à l'aide d'un monochromateur afin de séparer les différentes longueurs d'onde. La lumière diffractée issue du monochromateur sert à irradier le matériau placé sur un porte-échantillon. La lumière transmise ou réfléchié par ce

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

matériau est mesurée à l'aide d'un ou de plusieurs détecteurs. Dans le deuxième cas (domaine IR), la gamme spectrale est trop large pour utiliser un monochromateur. Tout le domaine spectral de la source est donc vu simultanément par l'échantillon, et le spectre réfléchi ou transmis est ensuite analysé par transformée de Fourier pour remonter à une distribution spectrale (cf. Technique FTIR, chapitre 2 section 3.4 p.87). Dans les deux cas, une sphère d'intégration fortement réfléchissante peut être utilisée pour mesurer la lumière transmise ou réfléchie par l'échantillon dans toutes les directions (spéculaire et diffuse).

Les spectrophotomètres permettent de déterminer la réflectance R et/ou la transmittance T en fonction de la longueur d'onde (spectrales), en comparant les ondes réfléchie et/ou transmise à l'onde incidente. À partir des spectres obtenus, l'absorptance spectrale $A(\lambda)$ est ensuite déduite à partir de la relation (33).

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (33)$$

Les grandeurs R , T , et A étant respectivement les rapports entre les intensités des ondes réfléchie, transmise et absorbée par le matériau, et celle de l'onde incidente. Elles permettent de calculer les performances optiques globales par intégration sur un intervalle de longueur d'onde donné.

Dispositif expérimental

Deux dispositifs ont été utilisés pour ces travaux :

- ❖ Un spectrophotomètre UV / Vis / NIR de modèle Lambda 950 de chez Perkin Elmer. Il permet les mesures de la réflectance totale (spéculaire et diffuse) ou diffuse seule suivant un angle d'incidence de 8° , et de la transmission normale hémisphérique, dans un domaine allant de 0,25 à 2,5 μm . Il est pourvu d'une sphère intégrante de 150 mm de diamètre entièrement revêtue de Spectralon® fortement réflecteur.
- ❖ Un spectrophotomètre IR. Il est constitué d'un réflectomètre SOC100-HDR de chez Surface Optics Corporation, associé à un spectrophotomètre à transformée de Fourier de modèle Nicolet 6700 de chez Thermo-Electron. Il permet de mesurer la réflectance spectrale hémisphérique directionnelle (HDR) dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 2 et 25 μm , pour des angles de réflexion compris entre 8° et 80° .

Analyse des données : calcul des performances solaires

Les spectres de réflectance obtenus permettent de déterminer les performances optiques des couches de W/SiC:H élaborées dans différentes configurations (monocouches, multicouches, composites).

- ❖ L'absorptance solaire α_S

L'absorptance solaire représente la capacité d'un matériau à absorber le rayonnement solaire. Elle est obtenue par intégration des spectres en longueur d'onde selon la formule (34).

$$\alpha_S = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1-R(\lambda)) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (34)$$

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

$1 - R(\lambda) = A(\lambda)$ (absorptance spectrale) dans le cas de matériaux opaques (transmission nulle), les bornes d'intégration étant λ_1 égale à $0,25 \mu\text{m}$ et λ_2 égale à $4 \mu\text{m}$ (intervalle correspondant au spectre solaire standard) et $I(\lambda)$ l'irradiance solaire spectrale. Pour ces calculs, nous avons toujours considéré le spectre solaire standard ASTM G173-03 AM 1.5 Direct + circumsolaire (15) comme référence de calcul. C'est le spectre utilisé classiquement pour les applications solaires thermodynamiques.

❖ L'émittance thermique $\epsilon(T)$

L'émittance thermique $\epsilon(T)$ à une température T représente la capacité d'un matériau à émettre du rayonnement comparé à un corps noir à la même température. Elle dérive de la loi du rayonnement de Kirchhoff qui stipule que l'absorptance spectrale $A(\lambda, \theta, T)$ est équivalente à l'émittance spectrale $E(\lambda, \theta, T)$ à une longueur d'onde λ , une direction θ et une température T données (14). Ainsi, $1 - R(\lambda) = E(\lambda)$ et $\epsilon(T)$ est donnée par l'équation (35) suivante :

$$\epsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_1'}^{\lambda_2'} (1-R(\lambda)) \cdot L(\lambda, T) \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1'}^{\lambda_2'} L(\lambda, T) \cdot d\lambda} \quad (35)$$

λ_1 , égale à $0,25 \mu\text{m}$ et λ_2 , égale à $25 \mu\text{m}$ représentent les bornes d'intégration accessibles grâce à nos spectrophotomètres. $L(\lambda, T)$ est l'irradiance spectrale du corps noir à la température T (loi de Planck). Compte tenu de l'application visée (cf. Chapitre 1) cette dernière sera toujours fixée à 500°C pour nos calculs.

❖ Le rendement héliothermique η

Il représente la capacité du matériau à convertir le rayonnement solaire en chaleur. Il est caractéristique de sa sélectivité spectrale. Le rendement héliothermique dépend de l'absorptance solaire α_s et de l'émittance thermique $\epsilon(T)$ suivant l'équation (36).

$$\eta = \frac{\text{Flux absorbé} - \text{Flux émis}}{\text{Flux solaire}} = \alpha_s - \frac{\epsilon(T) \cdot \sigma (T^4 - T_0^4)}{C \cdot I \cdot \eta_{opt}} \quad (36)$$

σ est la constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$), T la température de l'absorbeur thermique (choisie égale à 500°C), T_0 la température ambiante (fixée à 25°C), C le facteur de concentration du collecteur solaire (choisi égal à 50), I l'irradiance du spectre solaire (choisie égale à 900 W/m^2), η_{opt} l'efficacité optique du système de collection par miroirs (choisi égale à 0,5). Ces valeurs ont été choisies pour se rapprocher des conditions de fonctionnement d'une centrale solaire réelle de type linéaire Fresnel qui prend en compte les pertes optiques des miroirs. Pour comparaison avec d'autres solutions couches minces de la bibliographie, il est donc important de noter que le rendement héliothermique dépend des conditions opératoires visées, et que les conditions que nous avons retenues sont particulièrement défavorables par rapport à la littérature.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

Les performances optiques des matériaux élaborés ont été préalablement simulées et optimisées à partir des indices de réfraction complexes mesurés. En effet, les revêtements multicouches et composites, voire multicouches avec insertion de composites, peuvent être très complexes à réaliser. Un trop grand nombre d'essais expérimentaux serait nécessaire pour obtenir les performances souhaitées (rendement héliothermique élevé). À titre d'exemple, les architectures multicouches peuvent contenir plus de 10 couches, d'épaisseurs variables. La connaissance des indices complexes des monocouches utilisées dans ces architectures multicouches permet de prédire a priori (avant dépôt), par une simulation thermo-optique, les performances des solutions envisagées. Le logiciel de simulation et d'optimisation utilisé dans cette thèse est présenté en détails dans le paragraphe suivant.

5. Simulation et optimisation des performances solaires : logiciel COPS

L'acronyme COPS signifie Code d'Optimisation des Performances Solaires. C'est un logiciel développé sous Scilab (version 5.5.2) au laboratoire PROMES dans le cadre de la thèse d'Antoine Grosjean (124). Il permet à partir des indices optiques complexes des matériaux de modéliser et d'optimiser les performances optiques (réflectance, transmittance, absorptance solaires, rendement héliothermique) de couches minces déposées sur un substrat massif.

5.1. Principe de simulation des performances optiques du logiciel COPS

Le logiciel COPS permet de simuler la réflectance, la transmittance et l'absorptance spectrales d'un empilement de couches minces, à partir des indices complexes et des épaisseurs des couches constituant cet empilement. Il se base sur la méthode classique de la matrice de transfert (125).

Si l'on considère la propagation de la lumière à travers deux milieux, l'onde réfléchie à l'interface peut être décrite à partir des équations de Fresnel. Pour un empilement présentant plusieurs interfaces, l'onde réfléchie à chaque interface est partiellement transmise et réfléchie, comme schématisé sur la figure 50.

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

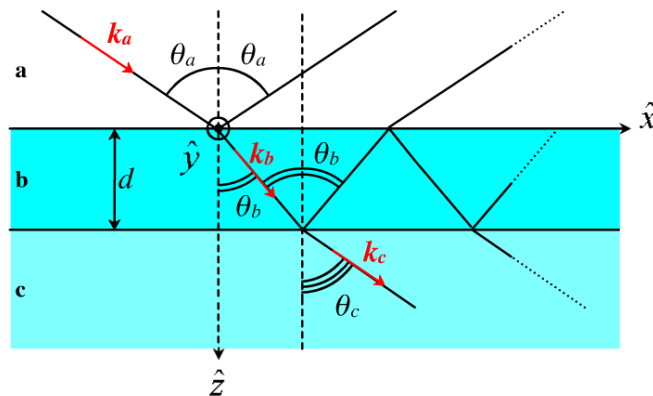


Figure 50 : Schéma représentatif de la propagation d'une onde dans le cas de deux interfaces (126).

L'onde totale réfléchiée par l'empilement est la somme des réflexions aux interfaces entre les différentes couches le constituant. La méthode de la matrice de transfert permet de décrire chaque interface à l'aide d'une matrice prenant en compte les indices de réfraction complexes des milieux qu'elle sépare et l'angle d'incidence de la lumière. L'empilement est caractérisé par une matrice caractéristique, dite matrice de transfert, décrite comme le produit des matrices décrivant ces interfaces. Le but de cette méthode est de déterminer l'amplitude des ondes réfléchiées et transmises par l'empilement complet, pour chaque longueur d'onde. Cette méthode permet de calculer la réflectance $R(\lambda)$ et la transmittance $T(\lambda)$ spectrales de l'empilement et d'en déduire $A(\lambda)$ son absorptance spectrale à partir de l'équation (33) (cf. Section 4.2 de ce chapitre). Le calcul des performances optiques α_s , $\epsilon(T)$ et η est ensuite effectué suivant les équations (34), (35) et (36). Le logiciel COPS offre à l'utilisateur la possibilité de modifier les conditions opératoires (T , C , η_{opt}) pour le calcul des performances optiques. De même, le spectre d'irradiance solaire et le spectre du corps noir peuvent être modifiés.

Le logiciel COPS permet ainsi de simuler les performances optiques de revêtements à partir du design de ces derniers (nombre de couches, épaisseur et composition de ces couches). Un de ses avantages comparé aux logiciels commerciaux est qu'il permet de travailler sur une large gamme de longueurs d'onde (UV-IR) ce qui est spécifique au CSP. De plus, il propose une large base de données d'indices de réfraction pour tous types de matériaux (métaux, céramiques, oxydes, etc.), collectés dans la littérature ou issus des précédentes études expérimentales à PROMES. Cette base peut être alimentée à souhait.

Le logiciel COPS permet également de simuler plusieurs types de designs tels des empilements de monocouches avec ou sans composites. Pour le cas composite, il utilise les lois de mélange basées sur la théorie des milieux effectifs (Effective Medium Approximation ou EMA) de type Bruggeman. Plusieurs théories ont été testées mais cette dernière présentait les meilleurs résultats (124). Comme tous les modèles EMA, elle considère le composite constitué d'une matrice avec des inclusions de particules métalliques, comme un milieu homogène, isotrope et linéaire, tel que schématisé sur la figure 51. Sa particularité est qu'elle prend en compte les

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

interactions entre une particule et la matrice, mais également celles entre cette particule et toutes les autres.



Figure 51 : Schéma représentatif d'un composite constitué de deux phases (inclusions + matrice).

La constante diélectrique du milieu effectif ϵ_{eff} du composite est calculée à partir des constantes diélectriques de ses matériaux constitutifs selon l'équation (37) :

$$f \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\epsilon_M - \epsilon_{eff}}{\epsilon_M + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (37)$$

f et $(1 - f)$ sont les fractions volumiques des inclusions et de la matrice, ϵ_i et ϵ_M leurs constantes diélectriques. Elles permettent de retrouver les spectres des indices n et k du milieu effectif suivant la formule (38).

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + ik)^2 \quad (38)$$

Nous avons simulé avec le logiciel COPS des couches absorbantes constituées de tungstène et de SiC:H pour de nombreuses configurations : multicouches et/ou composites. Les indices optiques utilisés sont issus de la bibliothèque de mesures d'ellipsométrie spectroscopique réalisées sur des monocouches de W et SiC:H élaborées au préalable suivant plusieurs conditions de dépôt (10). Le domaine spectral des mesures ellipsométriques est limité entre 260 et 2100 nm. Pour l'application solaire, de plus large domaine spectral, les indices optiques ont dû systématiquement être extrapolés en utilisant les modèles d'ellipsométrie spectroscopique présentés dans la section 4.1 (p.94) de ce chapitre et détaillés en annexe. La simulation et l'optimisation des performances optiques ont été effectuées en considérant des conditions opératoires constantes et équivalentes à celles présentées dans la section 4.2 (p.95) de ce chapitre.

5.2. Principe d'optimisation des performances solaires du logiciel COPS

En plus de la simulation optique d'un nombre élevé de couches minces, le logiciel COPS permet aussi l'optimisation de leurs performances solaires selon un critère de performance choisi. C'est donc un guide pour l'élaborateur. Ainsi, la réflectance, la transmittance et l'absorptance solaires, qui représentent respectivement la capacité de l'empilement optique à réfléchir, transmettre et absorber le rayonnement solaire, peuvent être maximisées ou minimisées. L'émittance thermique peut également servir de critère de performance afin de

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

limiter ou non la capacité de l'empilement optique à émettre le rayonnement thermique pour une température opératoire donnée ($< 1000^{\circ}\text{C}$). Le principe d'optimisation du logiciel COPS est basé sur un algorithme inspiré des algorithmes génétiques, et développé pour permettre d'identifier et d'évaluer tout un panel de solutions fonctionnelles(124). L'objectif de cet algorithme est de trouver les épaisseurs et/ou les fractions volumiques de chaque couche mince de l'empilement qui permettent d'optimiser le critère de performance choisi.

Pour ces travaux, nous avons choisi de maximiser le rendement héliothermique. Ce paramètre est le plus pertinent pour les revêtements spectralement sélectifs. En effet, il prend en compte la capacité de l'empilement à absorber le rayonnement solaire (α_s maximum), mais également les conditions réelles d'utilisation ainsi que les pertes thermiques radiatives (liées à $\varepsilon(T)$) (cf. Relation (36) dans la section 4.2 de ce chapitre). Ce paramètre a été maximisé en optimisant les indices des matériaux définis en entrée, le design du revêtement simulé (nombre de couches, gamme d'épaisseur et éventuellement fraction volumique de chaque couche) et des conditions opératoires.

Quelques paramètres d'entrée du logiciel COPS

En plus des indices des matériaux constitutifs de l'empilement et du critère de performance (le rendement héliothermique dans notre cas), plusieurs paramètres d'entrée sont à définir par l'utilisateur. Ils ont été choisis de sorte à faire un compromis entre la validité des résultats et le temps de calcul nécessaire (124). Parmi eux on note :

- Le design de l'absorbeur. Il permet de définir le type d'absorbeur étudié en choisissant le type de substrat (Fer ou Silicium d'épaisseur fixée à 1 mm), le nombre de couches considérées, mais également la nature de ces couches (diélectriques, métalliques, composites, etc.).

- Les paramètres de l'empilement. Ils servent à définir l'ensemble admissible initial sur lequel se base la première génération des variables. Dans le cadre de ces travaux, indépendamment du type d'absorbeurs (multicouches, composites) optimisés, la gamme d'épaisseur de chaque couche a été fixée entre 0 nm et 200 nm. Dans le cas des composites, la gamme des fractions volumiques du W dans le SiC:H a été prise entre 0 et 30%.

- Les conditions opératoires. Elles regroupent tous les paramètres liés au fonctionnement de la centrale solaire, qui permettent le calcul du rendement héliothermique (cf. Relation (36), p.97). Elles ont été prises constantes pour toutes les optimisations et sont précisées dans la section 4.2 de ce chapitre. Elles sont représentatives d'une utilisation des absorbeurs revêtus dans des centrales de type Linéaire Fresnel.

6. Vieillessement des matériaux

Les revêtements simulés et élaborés dans le cadre de cette thèse ont été soumis à des tests de stabilité thermique. Ces tests ont été réalisés au laboratoire PROMES, dans un four de recuit à moufle de chez Nabertherm. Il est constitué d'une enceinte en céramique présentant des barres chauffantes sur les bords. Il permet à l'aide du programmeur incorporé (B 150) de définir la température de recuit et sa durée. Un système d'injection composé d'une ligne de gaz (air comprimé), d'un filtre $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ et d'un débitmètre permet de contrôler

CHAPITRE 2 : MOYENS D'ÉLABORATION, DE CARACTÉRISATION, ET SIMULATION DES FILMS MINCES

l'atmosphère dans l'enceinte du four au cours des recuits. Ce four nous a ainsi permis d'effectuer des recuits à 500°C sous air filtré ($H_2O + CO_2$) ou non filtré pendant des durées variables, typiquement de 24h à 96h (exemple d'un recuit de 24h sur la figure 52).

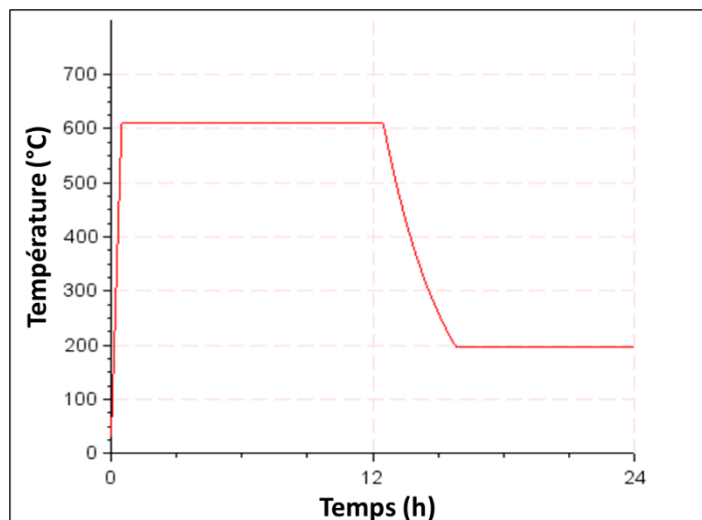


Figure 52 : Schéma représentatif de la montée à 600°C et la descente à 200°C en température du four, pour un recuit à 600°C pendant 12 heures (b).

Tous les moyens d'élaboration et caractérisation présentés dans ce chapitre ont été mis en œuvre pour les études décrites dans les trois chapitres suivants. Ils visent à :

- L'élaboration de multibicouches recuits (chapitre 3).
- L'élaboration directe de composites par PVD réactive radiofréquence magnétron (chapitre 4).
- L'élaboration directe de composites par un procédé hybride couplant excitation radiofréquence et micro-ondes (chapitre 5).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE
MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES
3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES
(COMPOSITES 2D)

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

L'objectif principal de cette thèse est de démontrer la faisabilité de revêtements composites à base des matériaux SiC:H et W (cermets W-SiCH) et leur adéquation pour les applications d'absorbeurs solaires. Comme indiqué dans l'introduction générale, deux voies sont envisagées :

- leur réalisation sur la base de multicouches W/SiC:H, déposées en alternant PVD du tungstène et PACVD du TMS, sans post-traitement thermique (composites dits 2D (cf. Figure 27, p.63) ou avec post-traitement thermique (composites 3D visés) ;
- leur réalisation directe par PVD réactive du tungstène en milieu Ar/TMS.

La première voie fait l'objet de ce chapitre. Deux méthodes ont été envisagées :

- 1) L'élaboration de multicouches périodiques $(W/SiC:H)_n$ constituées d'un empilement de n bicouches W/SiC:H, dans lesquelles l'épaisseur de la couche de W est réduite à quelques nanomètres afin d'obtenir des composites 2D. L'épaisseur des bicouches dans l'empilement est maintenue constante, et celle du multicouche dépend du nombre n de bicouches ou de périodes.
- 2) Le vieillissement thermique de ces multicouches à base unitaire W/SiC:H afin de favoriser la diffusion du tungstène vers les couches SiC:H, pour tenter d'obtenir des composites W-SiC:H (3D), aux interfaces des couches voire dans leur volume.

La première méthode a été envisagée en se basant sur les travaux de Cho et al (97). En effet, cette équipe a montré qu'en réduisant l'épaisseur d'une couche métallique d'or, déposée entre deux couches diélectriques d'alumine, il est possible d'obtenir des cermets, l'or ayant une croissance en îlot (cf. Chapitre 1, section 3.3). L'élaboration de ce type de composites demande une connaissance du mode de croissance des couches déposées, mais également un bon contrôle de leurs épaisseurs.

La seconde méthode quant à elle se base sur les travaux de thèse de Laurie Di Giacomo (10) à PROMES (2014-2017) sur des revêtements multicouches non périodiques W/SiC:H/W/SiC:H. Pour la configuration d'épaisseurs respectives des constituants W et SiC:H (380 nm/30 nm/20 nm/30nm) dans le multicouche, l'étude morphologique suite à un recuit de 96 heures à 500°C sous air a montré la disparition d'une des couches de l'absorbeur SiC:H/W/SiC:H déposé sur la couche réflectrice de W de 380 nm. Ce phénomène est concomitant à une amélioration significative des performances solaires.

Ainsi, la première partie de ce chapitre étudiera la croissance de couches métalliques très minces de tungstène sur des couches SiC:H pour démontrer la faisabilité de composites 2D $(W/SiC:H)_n$. Les images MEB et l'analyse de la composition des bicouches SiC:H/W, obtenues en faisant varier l'épaisseur du film de W, seront présentées. L'objectif est de maîtriser des épaisseurs extrêmement faibles de W, voire des couches discontinues (îlots), à insérer entre

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

les couches SiC:H dans des architectures multicouches complexes (SiC:H/W/SiC:H/W/...) constituées de superpositions de bicouches unitaires W/SiC:H.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'optimisation de l'architecture de ces multibicouches à base unitaire W/SiC:H. Les performances solaires obtenues pour différents designs, simulés à l'aide du logiciel COPS, puis élaborés, ont permis de définir et d'optimiser l'architecture des revêtements. Cette optimisation a été réalisée en étudiant l'impact du nombre de bicouches et de l'épaisseur de la couche de SiC:H sur les performances solaires des revêtements.

Visant à la réalisation de composites W-SiC:H 3D, la troisième partie de ce chapitre portera sur l'effet du traitement thermique sur les structures, composition et performances solaires de multibicouches à base unitaire W/SiC:H. Leurs analyses avant et après recuit à 500°C sous air filtré (sans H₂O et sans CO₂) ont permis d'observer l'effet du vieillissement thermique sur les revêtements. Dans un but de compréhension des phénomènes (diffusion et oxydation) afférents au traitement par voie thermique de ces architectures à couches W et SiC:H alternées, une étude spécifique a été menée sur des cas école consistant en des tricouches SiC:H/W/SiC:H d'une part, et des monocouches SiC:H d'autre part, vieilles à 500°C sous air, et ce pour différentes durées de traitement.

1. Etude de la faisabilité des composites par la voie 2D

Les cermets dits 2D sont obtenus en encapsulant des couches métalliques de très faibles épaisseurs entre des couches céramiques (cf. Figure 27, p.63). Dans le cadre de ces travaux, l'élaboration de cermets W-SiC:H a tout d'abord été envisagée en empilant des bicouches constituées d'une couche "épaisse" de SiC:H (quelques dizaines de nm) et d'une très fine couche de W (quelques nm). Afin de mettre en place un procédé de dépôt des cermets, une étude préliminaire de faisabilité a été menée en s'intéressant à la croissance du W dans des empilements de type SiC:H/W et SiC:H/W/SiC:H.

1.1. Elaboration

Pour ces travaux, des bicouches SiC:H/W ont été élaborées sur des substrats de silicium chauffés à 350°C sans polarisation additionnelle. Les couches de SiC:H ont été déposées par dissociation du TMS dans un plasma micro-ondes d'argon et de TMS. Chaque gaz est injecté avec un débit de 12,5 sccm, conduisant à une pression de l'enceinte égale à $1,6 \times 10^{-2}$ mbar. La puissance micro-ondes fournie aux quatre sources ECR est fixée à 850 W. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt pour ce procédé a été déterminée à 18,5 nm/min. L'épaisseur des couches de SiC:H a été fixée à 60 nm pour tous les échantillons.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

Les couches de W ont été quant à elles élaborées par pulvérisation cathodique RF d'une cible solide de tungstène par un plasma d'argon. La tension de polarisation de la cible (V_b) est fixée à -300 V, équivalente à une puissance réelle de 64 W. Pour un débit de gaz de 25 sccm, la pression atteinte dans l'enceinte est de $3,4 \times 10^{-3}$ mbar. La vitesse de dépôt, égale à 3,1 nm/min pour ce procédé, est beaucoup plus faible que celle obtenue en PACVD micro-onde. Le tableau 7 résume ces conditions de dépôt.

Tableau 7 : Conditions de dépôt des couches de W et SiC:H pour une température du substrat de 350°C sans polarisation.

Matériau déposé	Procédé d'élaboration	Puissance	Vitesse de dépôt	Débits de gaz	Pression de l'enceinte
W métal	Pulvérisation cathodique RF	P_{RF} : 64 W	3,1 nm/min	Ar : 25 sccm	3 - 4 $\times 10^{-3}$ mbar
SiC:H diélectrique	PACVD micro-ondes	$P_{\mu onde}$: 850 W	18,5 nm/min	Ar et TMS : 12,5 sccm chacun	1,5 - 2 $\times 10^{-2}$ mbar

Afin d'étudier le mode de croissance des couches de W sur celles de SiC:H, 4 bicouches SiC:H/W (BiC10, BiC20, BiC30 et BiC60) ont été élaborées en variant les durées de dépôt du W de 10 à 20, 30 et 60 secondes (Figure 53). Les épaisseurs de W correspondantes sont respectivement voisines de 0,5 nm, 1 nm, 1,5 nm et 3 nm, estimées à partir de la vitesse de dépôt (Tableau 7).

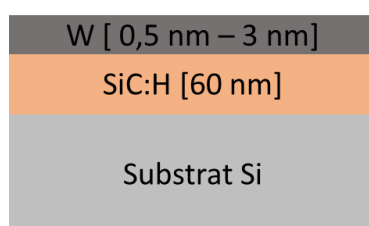


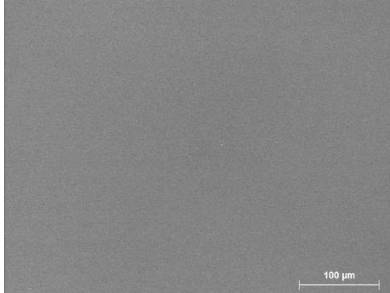
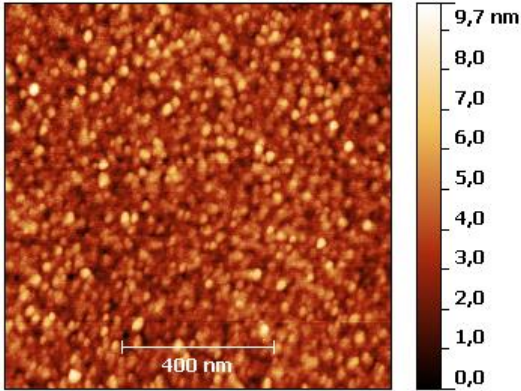
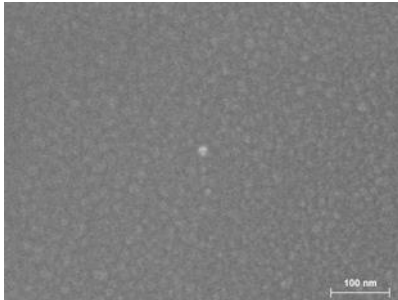
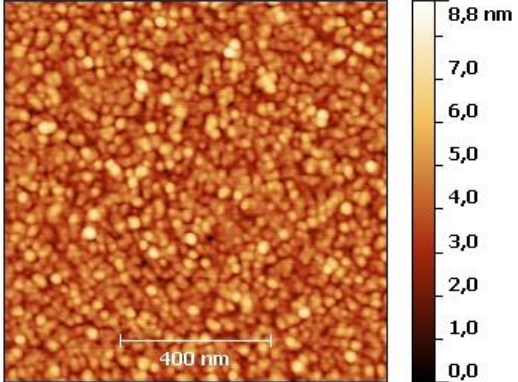
Figure 53 : Structure des bicouches SiC:H/W élaborées en faisant varier l'épaisseur des films de W entre 0,5 nm et 3 nm, sur une couche de SiC:H de 60 nm.

1.2. Imageries de surface et en tranche

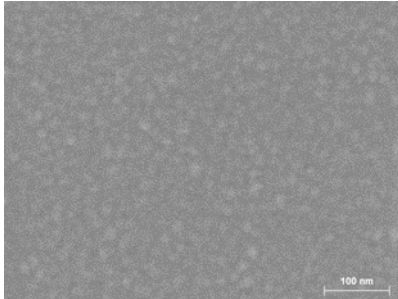
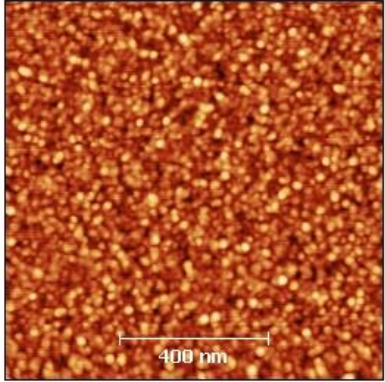
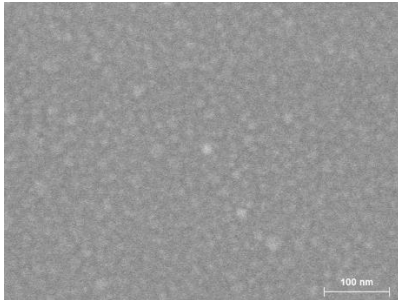
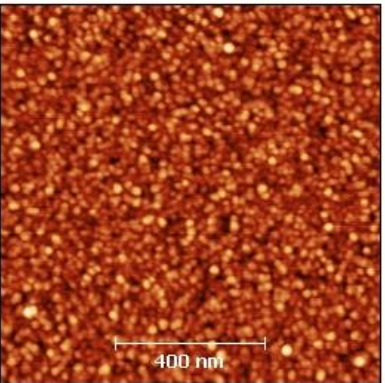
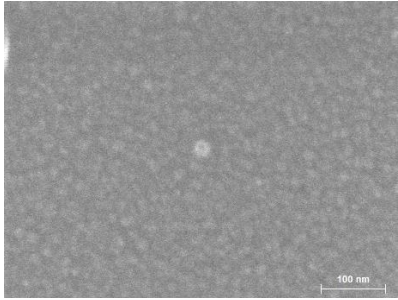
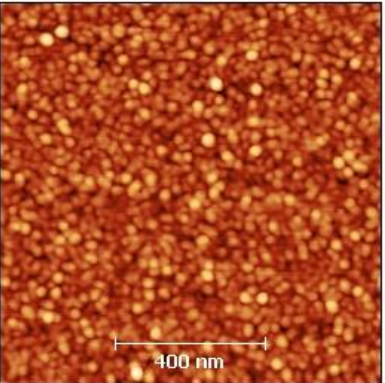
Les observations au MEB des bicouches SiC:H/W (Figure 54) montrent des surfaces qui semblent plus granuleuses avec le dépôt des couches de W, comparées à celle du SiC:H seul. Les mesures de la rugosité de surface RMS (mesurée par AFM) ne confirment cependant pas

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

la formation de grains non contigus : on ne note qu'une très faible variation ($< 0,11$ nm) de rugosité entre la monocouche de SiC:H et les bicouches SiC:H/W. De la même manière, la rugosité d'une couche de W épaisse (155 nm) est du même ordre de grandeur (égale à 1,55 nm) que les rugosités de la monocouche SiC:H et des bicouches SiC:H/W. Ainsi, la mesure de rugosité n'apporte pas une information concluante sur la structure des films.

Echantillon	Image MEB de la surface	Image AFM et rugosité
Monocouche SiC:H_60 nm		 <p style="text-align: center;">Rugosité RMS = 1,06 nm</p>
BiC10 SiC:H/W_ 60/0,5 nm		 <p style="text-align: center;">Rugosité RMS = 0,98 nm</p>

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

<p>BiC20 SiC:H/W_ 60/1 nm</p>	 <p>100 nm</p>	 <p>7,8 nm 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,0 0,0</p> <p>400 nm</p> <p>Rugosité RMS = 0,95 nm</p>
<p>BiC30 SiC:H/W_ 60/1,5 nm</p>	 <p>100 nm</p>	 <p>9,1 nm 7,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,0 0,0</p> <p>400 nm</p> <p>Rugosité RMS = 1,03 nm</p>
<p>BiC60 SiC:H/W_ 60/3 nm</p>	 <p>100 nm</p>	 <p>10,1 nm 8,0 7,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,0 0,0</p> <p>400 nm</p> <p>Rugosité RMS = 1,04 nm</p>

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

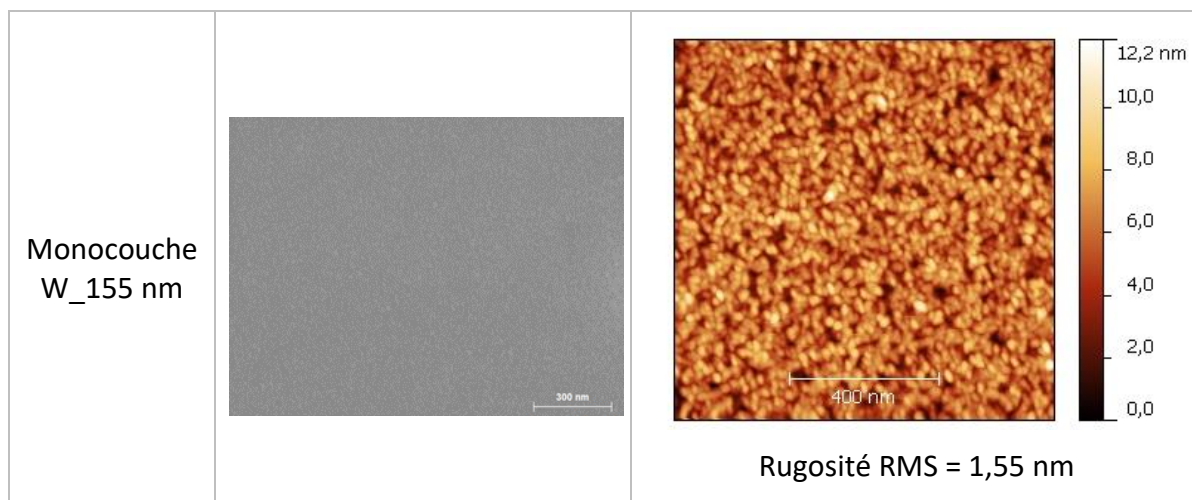


Figure 54 : Images MEB et AFM de la surface des bicouches SiC:H/W élaborées en faisant varier l'épaisseur du film de W entre 0,5 nm et 3 nm, comparées à celles de monocouches SiC:H et W.

Afin de confirmer la présence de tungstène dans les bicouches SiC:H/W, des analyses de leur composition par EDS ont également été effectuées. On note naturellement l'apparition des pics de carbone et de silicium, présents dans la couche de SiC:H, issus de la décomposition du TMS. Une partie du silicium détecté est aussi due au substrat de silicium. En effet, pour une tension d'accélération des électrons primaires appliquée de 15 kVolts, les analyses sont effectuées sur une profondeur supérieure à 400 nm, largement supérieure à l'épaisseur des bicouches. On remarque également la présence du pic de W pour tous les échantillons, y compris le BiC10 (Figure 55), qui a l'épaisseur de W la plus faible (0,5 nm).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

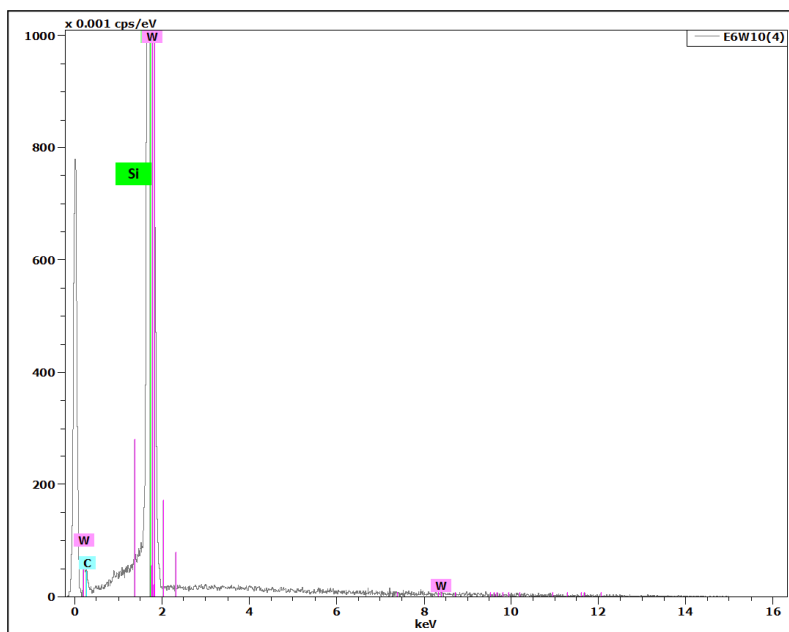


Figure 55 : Spectre EDS du BiC10 constitué d'un film de W de 0,5 nm déposé sur une couche mince de SiC:H de 60 nm recouvrant un substrat en silicium.

Les images MEB de la tranche de ces échantillons ne nous ont pas permis d'observer la couche de W, les épaisseurs des films déposés étant trop petites. A cette fin nous avons élaboré des tricouches SiC:H/W/SiC:H d'épaisseurs 60 nm / 2 nm / 60 nm pour visualisation par effet de contraste.

Ces tricouches incluent une couche de SiC:H dans la partie supérieure du bicouche unitaire SiC:H/W, l'idée étant à terme de réaliser des structures à n bicouches W/SiC:H empilées les unes sur les autres et se terminant par une couche SiC:H (Figure 56), comme dans le composite 2D $(W/SiC:H)_n$ visé. Pour leur élaboration, les conditions expérimentales définies pour le SiC:H sont restées les mêmes que pour l'élaboration des bicouches SiC:H/W présentées précédemment (Tableau 7). Pour les couches de tungstène, la tension de polarisation reportée est d'environ -160 V, pour une puissance fournie par le générateur RF de 140 W. La variation des paramètres d'élaboration de ce film est due à un changement de la cible de tungstène entre les deux campagnes d'expérimentations. L'épaisseur de chacune des deux couches de SiC:H a été maintenue à 60 nm, et celle de la couche de tungstène a été fixée à 2 nm.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

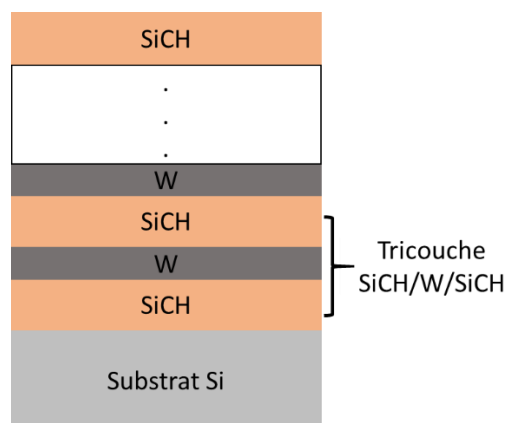


Figure 56 : Représentation schématique d'un tricotage SiC:H/W/SiC:H dans un multicouche W/SiC:H.

Contrairement aux bicouches SiC:H/W (Figure 53), le tricotage SiC:H/W/SiC:H présente une surface lisse et non granuleuse (Figure 57.a). L'aspect granuleux des bicouches pourrait donc être attribué à la présence d'une couche de W discontinue, constituée de grains contigus, du fait des faibles durées de dépôt choisies. Afin d'observer sa structure, l'échantillon SiC:H/W/SiC:H a été clivé. L'image MEB de la tranche a permis, grâce à la différence de contraste, de visualiser la présence des 3 couches déposées sur le substrat de silicium (Figure 57.b). On note en effet une fine ligne claire, représentative de la couche de W de 2 nm, intercalée entre deux couches plus sombres correspondant aux couches SiC:H qui l'encapsulent. A l'échelle de l'image, il est impossible de statuer sur le mode de croissance de la couche de W, le MEB n'ayant pas une résolution suffisante pour déterminer si elle est continue ou composée d'îlots. Pour ce qui est des couches de SiC:H, on remarque une disparité entre leurs épaisseurs. En effet la couche déposée sur le substrat en silicium semble moins épaisse que celle recouvrant la couche de W, pour des conditions de dépôt identiques. Ce phénomène sera observé tout au long de ce chapitre. Il est principalement attribué à la densification des couches inférieures au cours du dépôt, densification due à la température appliquée sur le substrat (350°C) durant le dépôt. En effet les couches inférieures sont soumises plus longtemps à cette température, provoquant une forme de recuit.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

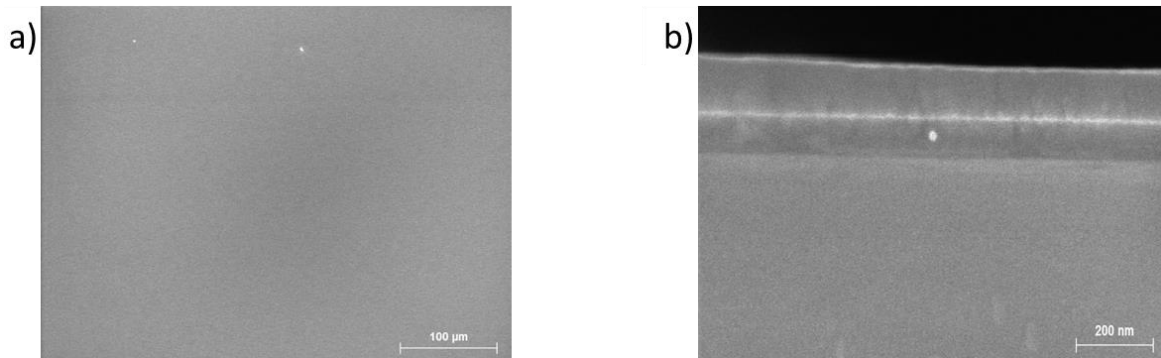


Figure 57 : Image MEB a) de la surface et b) de la tranche d'un tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm.

En complément, l'analyse RBS par le dessus de cet échantillon a permis d'identifier le carbone, le silicium et le tungstène présents dans le tricouche (Figure 58). La simulation du spectre expérimental RBS (rouge) a permis de remonter à la composition de chacun des trois films constituant l'empilement. Le spectre simulé (bleu) a été décomposé en 3 zones, constituées des éléments que l'on suppose y trouver : C, Si, W. Il est la convolution de ces trois zones et il correspond bien au spectre expérimental (rouge).

Dans la première et la dernière zone, équivalentes à la première et la dernière couche, on note la présence du carbone et du silicium, le carbone étant toujours majoritaire par rapport au silicium (Figure 58.b). C'est un résultat classique de nos dépôts élaborés à partir du TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, utilisé comme gaz précurseur, qui est riche en carbone) (10,71,74). La zone intermédiaire (zone 2) est uniquement composée de tungstène. Elle est donc bien représentative de la couche issue de la pulvérisation de la cible pure de tungstène par un plasma d'argon (l'argon étant un gaz vecteur neutre).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

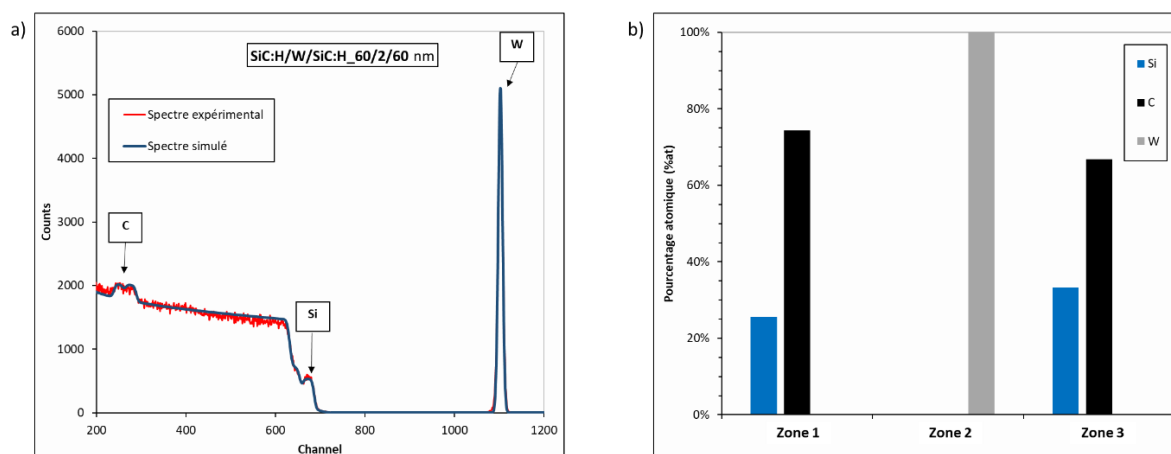


Figure 58 : Spectre RBS (trait rouge) et sa simulation (trait bleu) pour un tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm et résultat de l'analyse de composition b).

1.3. Conclusion

Ces expériences préliminaires montrent qu'il est possible de contrôler le dépôt de couches de tungstène d'épaisseurs très faibles sur des couches SiC:H. Ces dépôts sont à l'échelle de l'AFM constitués de grains contigus formant un film continu. Ceci permet d'envisager la réalisation de structures de type composite 2D dont il faudra déterminer les performances solaires. En revanche, la voie envisagée de réaliser directement des composites 3D en déposant des films discontinus de W constitués de grains non contigus, enterrés étape par étape, en alternant PVD et PACVD, n'est pas atteinte ici. Elle fait l'objet des travaux menés dans le cadre du projet ANR NANOPLAST avec la société HEF, qui a débuté fin 2019 (thèse d'Aïssatou Diop). L'augmentation de pression, couplée à une alimentation pulsée RF (ou DC) par exemple, pourrait permettre d'atteindre cet objectif. Nous nous sommes donc focalisés sur la réalisation de multibicouches à base unitaire W/SiC:H dans la suite de nos travaux.

2. Design de multibicouches (W/SiC:H)_n

Les multibicouches sont constituées d'un empilement de n bicouches ou "périodes" W/SiC:H d'épaisseurs fixes. Les propriétés des empilements dépendent donc de la nature des films associés, de leurs épaisseurs et de la période considérée. Dans le cadre de nos travaux, ils sont composés d'un film de W, métal élastoplastique, sur lequel est déposée une couche de SiC:H, une céramique dure et fragile. L'association de ces deux matériaux dans cette configuration attribue au revêtement de bonnes propriétés mécaniques (127). En effet, sous l'action de fortes contraintes (cyclage thermique par exemple), des fissures peuvent apparaître sur la couche de SiC:H plus fragile. La présence du film de W peut permettre de limiter la propagation des fissures en profondeur dans le revêtement. Les multibicouches W/SiC:H sont donc des solutions envisageables comme revêtements des récepteurs de centrales solaires à

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

concentration, soumis à des contraintes mécaniques de dilatation et de compression (cf. Chapitre 1, section 2.2) (128).

D'autre part, les paramètres de l'empilement influencent également ses propriétés optiques et les performances solaires qui en résultent (10). Il est donc nécessaire d'optimiser ces paramètres (le nombre de bicouches, l'épaisseur de SiC:H et l'épaisseur de W) pour maximiser les performances solaires. Pour ce faire, différentes structures ont été simulées à l'aide du logiciel COPS (cf. Chapitre 2, section 5), puis certaines ont été élaborées dans le réacteur IDEFIX. La simulation et la mesure par réflectométrie de leurs propriétés optiques ont permis de calculer leur absorptance solaire, émittance thermique à 500°C et rendement héliothermique. L'analyse de l'évolution des performances obtenues, en fonction du nombre et de l'épaisseur des bicouches, a permis de définir un design performant. Il servira de base pour la suite du chapitre.

2.1. Optimisation du nombre de bicouches

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence du nombre de périodes (nombre de bicouches) sur les propriétés optiques des multibicouches à base W/SiC:H. L'architecture complète des revêtements, simulés puis élaborés, est composée de n bicouches W/SiC:H empilées sur une couche épaisse de W (Figure 59). Pour concorder avec les résultats obtenus pour l'étude de la faisabilité des composites 2D, chaque bicouche a été définie par la superposition d'un film mince de W de 2 nm d'épaisseur et d'un film mince de SiC:H de 60 nm d'épaisseur. La première couche épaisse de W, de 181 nm d'épaisseur (optimisée dans le cadre des travaux de Laurie Di Giacomo), joue le rôle de couche réflectrice infrarouge. Elle réfléchit en effet fortement le rayonnement IR émis par le substrat chaud (effet de serre) et celui reçu du soleil qui traverse les couches supérieures de l'empilement, garantissant une faible émittance thermique pour l'application solaire visée. Elle est aussi suffisamment épaisse pour limiter l'influence du substrat sur les performances solaires des revêtements. Ainsi les architectures peuvent être élaborées sur tout type de substrat et leurs propriétés optiques peuvent être comparées.

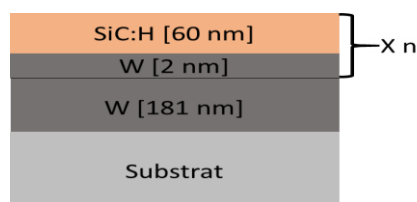


Figure 59 : Représentation schématique de l'architecture des multibicouches W/SiC:H simulées et élaborées.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

2.1.1. Simulation optique

Les simulations ont été réalisées à partir des indices optiques spectraux des monocouches de W et SiC:H utilisées dans les multicouches. Ces indices ont été préalablement mesurés sur ces monocouches, dans le domaine UV-Vis (260 nm – 2100 nm), par ellipsométrie spectroscopique. Pour l'application solaire, ils ont été extrapolés dans l'infrarouge jusqu'à 25 μm en utilisant les modèles de dispersion présentés en annexe : modèle de Drude pour le W et modèle de Tauc-Lorentz pour le SiC:H. La validité de ces extrapolations a été vérifiée précédemment (10) par comparaison des spectres de réflectance simulés (à partir des indices optiques extrapolés) et expérimentaux mesurés sur des monocouches W et SiC:H dans l'infrarouge. Les indices ainsi extrapolés ont ici permis, à l'aide du logiciel COPS, de simuler les propriétés optiques des multicouches $(\text{W}/\text{SiC:H}_{2/60 \text{ nm}})_n$ en faisant varier le nombre de périodes. Les essais préliminaires ayant montré que pour un nombre de bicouches inférieur à 4 les résultats ne sont pas intéressants, le nombre de période a été choisi entre 4 et 9.

La figure 60 regroupe les spectres de réflectance simulés. Ils montrent tous le caractère spectralement sélectif de ce type d'empilements. En effet, ils présentent de faibles valeurs de réflectance dans la gamme solaire (domaine UV-Vis-proche IR du spectre solaire), et une réflectance élevée dans la gamme de longueurs d'onde IR.

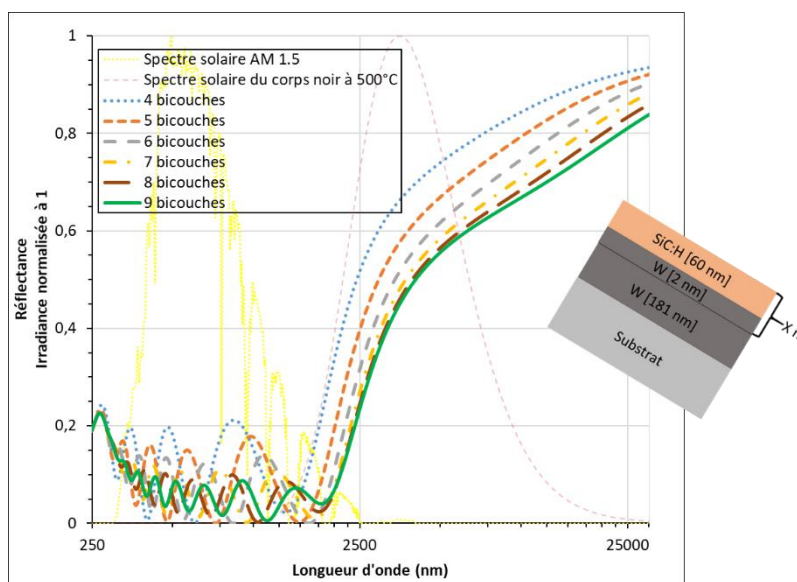


Figure 60 : Spectres de réflectance obtenus par simulation d'une couche réflectrice IR de W recouverte par n bicouches W/SiC:H_{2/60 nm}, n variant de 4 à 9.

Trois principaux constats sont à relever en fonction du nombre de bicouches et du domaine spectral considéré :

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

- Dans la partie UV-Vis-NIR, on note un aplatissement de la courbe de réflectance avec l'augmentation du nombre de bicouches. Cette modification est due à une augmentation du nombre d'oscillations avec le nombre de périodes n dans les multibicouches. Ces variations sont liées aux interférences plus nombreuses des rayons réfléchis aux interfaces W/SiC:H, elles aussi plus nombreuses. De plus l'augmentation du nombre de périodes entraîne une augmentation de la proportion en SiC:H dans l'architecture. Celui-ci présente des propriétés plus absorbantes que les fines couches de W de quelques nanomètres.
- Dans la partie IR, on remarque un décalage des spectres vers les longueurs d'ondes plus élevées lorsque l'on augmente le nombre de périodes n . La transition de la réflectance des valeurs minimales vers les valeurs maximales (cut-off) apparaît plus loin dans l'infrarouge pour les n plus élevés, du fait des interférences plus nombreuses.
- Conséquemment, sur toute la gamme spectrale, les maxima de réflectance atteints diminuent lorsque n augmente, dû à la variation de l'épaisseur totale des absorbeurs simulés, qui augmente avec le nombre de périodes. L'empilement devient ainsi à la fois plus absorbant et plus émissif (selon la loi du rayonnement de Kirchhoff), d'autant que ce phénomène limite l'influence bénéfique de la couche réflectrice IR de W sous-jacente.

Les performances solaires ont été calculées à partir de la réflectance simulée. La figure 61 regroupe l'absorptance solaire α_s , l'émittance thermique ε (500°C), et le rendement héliothermique η des absorbeurs simulés, en fonction du nombre n de bicouches. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 8.

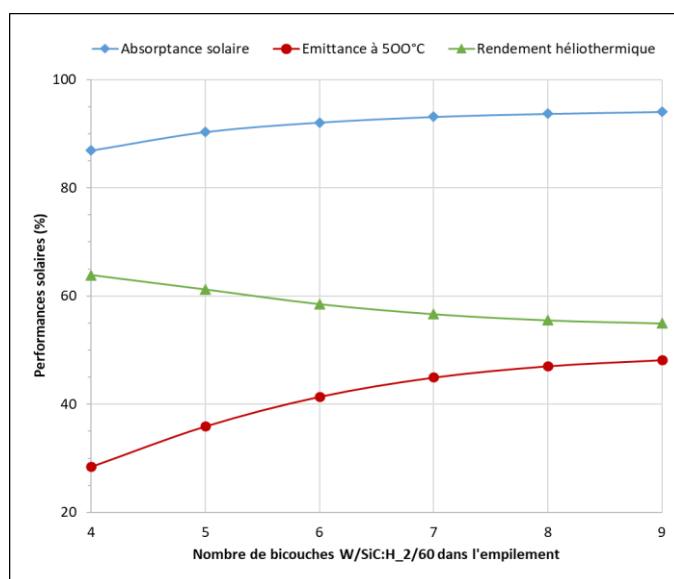


Figure 61 : Absorptance solaire, émittance à 500°C et rendement héliothermique des absorbeurs simulés en fonction du nombre de bicouches W/SiC:H₂/60 nm.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

Tableau 8 : Tableau récapitulatif de l'absorptance solaire α_s , l'émittance thermique ε (500°C) et le rendement héliothermique η des absorbeurs simulés en fonction du nombre de bicouches W/SiC:H.

Nombre de bicouches W/SiCH ₂ /60 nm	α_s	ε (500°C)	η
4	86,9 %	28,5 %	63,8 %
5	90,3 %	35,9 %	61,2 %
6	92,2 %	41,4 %	58,5 %
7	93,1 %	45,0 %	56,7 %
8	93,7 %	47,1 %	55,5 %
9	94,0 %	48,2 %	55,0 %

On observe une variation de l'absorptance solaire entre 86,9% et 94%, de l'émittance entre 28,5% et 48,2%, avec un abaissement du rendement héliothermique lorsque le nombre de bicouches W/SiC:H passe de 4 à 9.

L'amélioration de l'absorptance solaire est liée à "l'aplatissement" du spectre de réflectance dans le domaine UV-Vis-proche IR, mais également au décalage de son cut-off (transition de réflectance faible vers élevée) observés pour les nombres de période élevés. Ce décalage permet d'étendre le domaine d'absorption vers le domaine infrarouge. Ces deux phénomènes sont à l'origine d'une augmentation de α_s d'environ 7 points lorsque la période varie de 4 à 9 bicouches. En revanche, cette amélioration de l'absorption vers l'IR se fait au détriment de l'émittance thermique qui tend à se détériorer avec une augmentation de sa valeur d'environ 20 points lorsque n augmente de 4 à 9 périodes. En effet, avec le décalage du cut-off vers les longueurs d'onde élevées, le rayonnement IR symbolisé par l'émission du corps noir à 500°C sur la figure 61 est moins bien réfléchi et peut donc être émis.

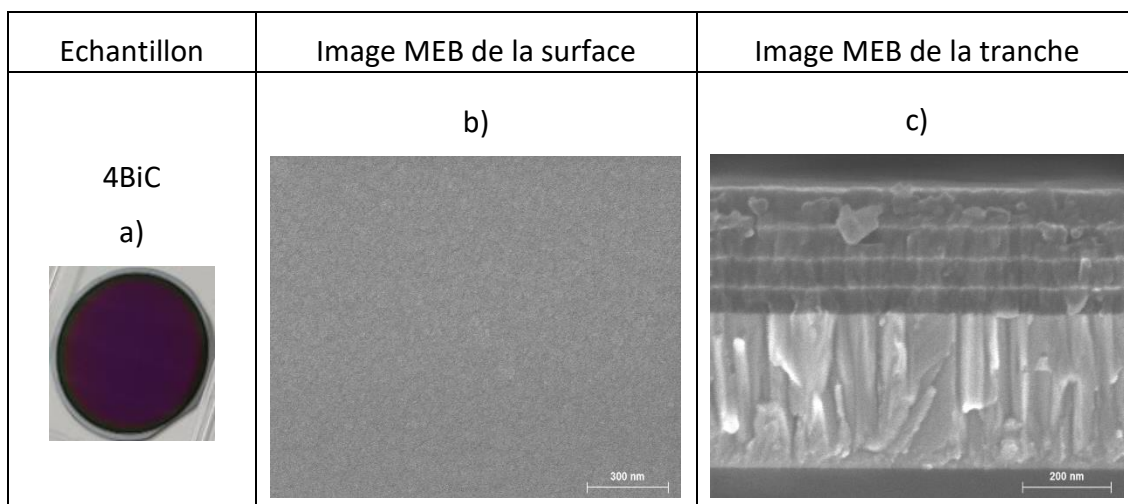
Afin de choisir la structure optimale, nous nous sommes intéressés au rendement héliothermique qui dépend de ces deux paramètres. Il traduit mieux le caractère spectralement sélectif des revêtements des récepteurs, et permet de trouver le meilleur compromis entre une absorptance solaire élevée et une émittance thermique faible. On observe que le rendement héliothermique diminue lorsque le nombre de bicouches augmente. Ceci est dû à l'augmentation importante de l'émittance par rapport à l'absorptance solaire. Un empilement composé de 9 bicouches présenterait donc un rendement héliothermique moins élevé qu'un empilement de 4 bicouches, bien que son absorptance solaire soit plus élevée, à cause des pertes thermiques radiatives engendrées par l'émittance élevée.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

2.1.2. Résultats expérimentaux

Deux échantillons (4BiC et 8BiC) ont été élaborés pour respecter au mieux le design des multibicouches simulés (Figure 59). Ils sont constitués respectivement de 4 et 8 bicouches W/SiC:H₂/60 nm déposées sur une couche réfléchissante de W épaisse. Ils ont été élaborés dans les mêmes conditions que précédemment : sur substrats de silicium, chauffés à 350°C sans polarisation additionnelle, en alternant pulvérisation cathodique magnétron RF et PACVD micro-ondes. Les conditions de pression et de débit de gaz sont celles reportées dans le tableau 7 (cf. Section 1.1 de ce chapitre).

Comparé au 4BiC, de couleur violette, le 8BiC présente une couleur plus sombre et serait donc a priori plus absorbant dans le visible (Figure 62.a et d). Les images MEB montrent une surface plutôt lisse pour le 4BiC et légèrement granuleuse pour le 8BiC (Figure 62.b et e). Les observations en tranche des deux échantillons confirment bien la présence de toutes les couches déposées, la partie inférieure plus épaisse incluant la couche réfléchissante ainsi que le film ultramince de W de la première bicouche (Figure 62.c et f). Une croissance colonnaire du W est observée pour les deux multibicouches. On remarque ici à nouveau l'augmentation progressive de l'épaisseur des couches SiC:H au fil des empilements dans les architectures (du bas vers le haut), bien qu'elles aient été déposées à durées identiques. Ce phénomène est nettement plus visible sur l'image MEB en tranche du 8BiC, pour lequel les couches inférieures sont plus longtemps soumises à la température du substrat, à l'origine de leur densification.



CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

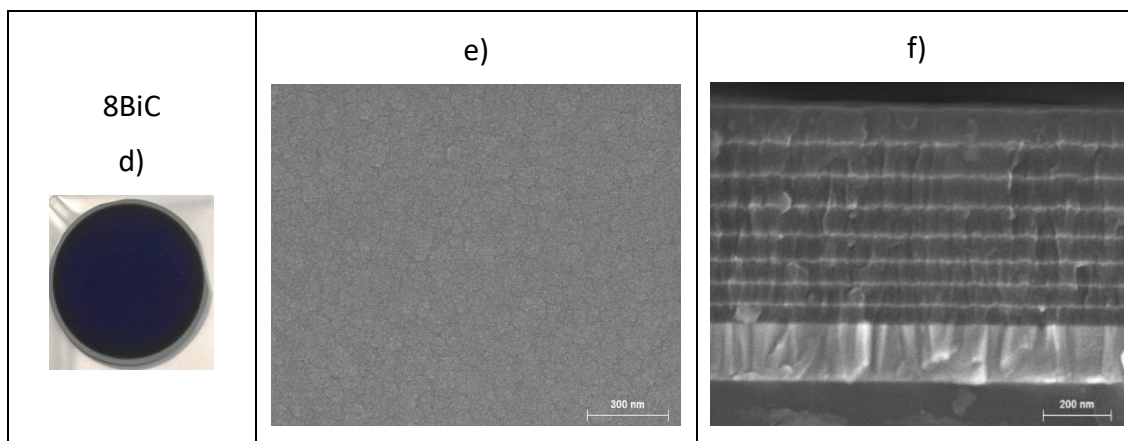


Figure 62 : Photographies (a et d) et images MEB de la surface (b et e) et de la tranche (c et f) des échantillons multibicouches 4BiC et 8BiC.

Les mesures de réflectance effectuées sur ces deux échantillons (Figure 63) ont permis de mettre en avant l'influence du nombre de périodes sur les propriétés optiques des multibicouches à base unitaire (W/SiC:H_2/60 nm). Comme pour les simulations, plusieurs différences peuvent être notées :

- Dans la gamme solaire (UV-Vis-NIR), le 8BiC présente des valeurs de réflectance moins élevées que le 4BiC. Le spectre est plus étalé avec des oscillations plus nombreuses mais moins prononcées que pour le dépôt à 4 bicouches 4BiC. Ceci devrait logiquement se traduire par une absorptance solaire plus élevée.

- Dans le domaine IR, on constate un fort décalage du cut-off entre les spectres des deux échantillons, qui devrait se manifester par une émittance thermique plus élevée.

- De plus, un écart entre les valeurs maximales atteintes par la réflectance est à noter.

Comme pour les simulations, ces différences sont attribuables :

- Dans la gamme solaire, aux interférences plus nombreuses des rayons réfléchis avec l'augmentation du nombre de bicouches W/SiC:H, donc d'interfaces.
- Dans la gamme IR, à la variation de l'épaisseur totale des bicouches qui croît avec le nombre de périodes n . Ainsi, d'une part la longueur d'onde de cut-off est décalée plus loin dans l'infra-rouge du fait des interférences plus nombreuses, d'autre part, l'influence de la couche réflectrice de W sous-jacente bénéfique pour la diminution de l'émittance thermique est limitée.

Le tableau 9 regroupe les performances solaires calculées à partir des spectres de réflectance mesurés sur les échantillons 4BiC et 8BiC, en accord avec les tendances annoncées.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

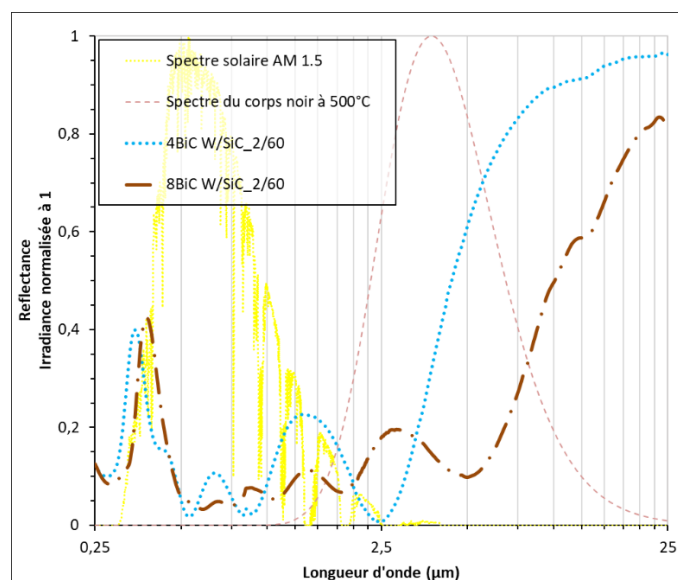


Figure 63 : Courbes de réflectance des échantillons 4BiC et 8BiC.

Tableau 9 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^\circ\text{C})$ et rendement héliothermique η des échantillons 4BiC et 8BiC.

Echantillon	α_s	$\varepsilon (500^\circ\text{C})$	η
4BiC	89,7 %	42,9 %	51,9 %
8BiC	91,5 %	75,9 %	24,7 %

Le 8BiC présente une absorptance solaire de 91,5% et une émittance à 500°C égale à 75,9%. Il est donc légèrement plus absorbant que le 4BiC dont l'absorptance solaire est égale à 89,7%. Il est en revanche considérablement plus émissif dans l'infrarouge, avec une émittance thermique (75,9%) de 33 points supérieure à celle du 4BiC. De ce fait, il présente un rendement héliothermique très faible (24,7%) comparé à celui du 4 bicouches (51,9%).

Un multibicouche W/SiC:H_2/60 nm à 4 périodes présente donc une meilleure capacité à convertir le rayonnement solaire en chaleur, tout en limitant les pertes thermiques. Ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux obtenus par la simulation. Cependant, nous pouvons remarquer que les résultats expérimentaux ne sont pas en accord en termes de valeurs obtenues avec ceux prédits par simulation. Nous avons donc cherché à expliquer ce fait.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

2.1.3. Cohérence simulation/expérience

Pour cette étude, nous avons considéré le design présentant les meilleures performances solaires simulées et mesurées (cf. rendement héliothermique, tableau 8 et tableau 9). Il s'agit de l'absorbeur composé de 4 bicouches W/SiC:H_2/60 nm.

La figure 64 présente les spectres de réflectance simulé (en pointillés) et mesuré (en trait continu) pour ce design. Si les deux courbes témoignent du caractère spectralement sélectif de cette structure, le spectre mesuré est notablement différent de celui simulé. On note lorsqu'on compare expérience et simulation :

- Dans le domaine UV-Vis-NIR (0,25-2 μm), la présence de 4 maxima à des positions différentes de celles prédites par la simulation. Les oscillations dans cette gamme de longueurs d'onde sont de hauteurs et de largeurs différentes comparées à celles de la simulation ;
- Dans l'infrarouge, un décalage significatif du cut-off sur le spectre de réflectance mesuré vers les longueurs d'onde plus élevées. La transition de la réflectance mesurée, des faibles valeurs vers les plus élevées, est ainsi située aux alentours de 2,5 μm sur le spectre mesuré. Le cut-off dans ce cas est proche du maximum du spectre du corps noir à 500°C.

Le tableau 10 rappelle les performances optiques calculées à partir des réflectances simulée et mesurée.

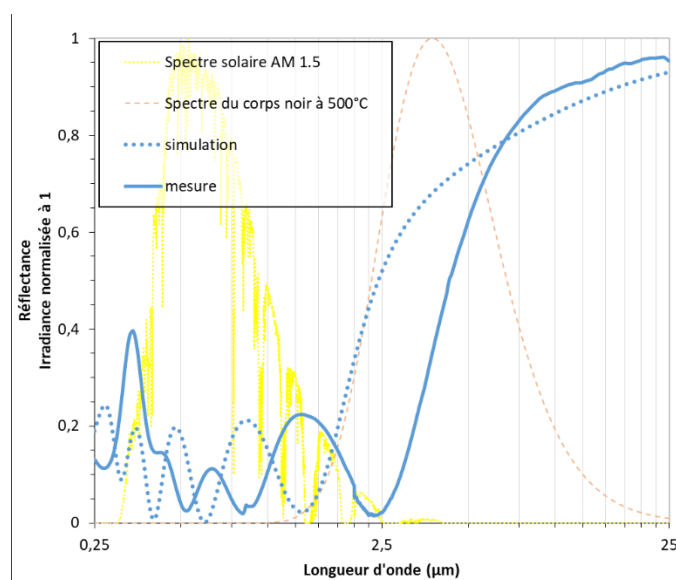


Figure 64 : Spectres de réflectance simulée et mesurée pour un multibicouche W/SiC:H_2/60 nm constitué de 4 périodes.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

Tableau 10 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^\circ\text{C})$ et rendement héliothermique η simulés et mesurés, pour un multibicouche W/SiC:H_2/60 nm constitué de 4 périodes.

	α_s	$\varepsilon (500^\circ\text{C})$	η
Simulation	86,9 %	28,5 %	63,8 %
Mesure (4BiC)	89,7 %	42,9 %	51,9 %

On ne note pas une très grande différence entre l'absorptance solaire mesurée (89,7%) et celle simulée (86,9%) pour cette structure. Cependant, un écart de 14,4 points est observé entre l'émittance thermique mesurée et celle prédite par simulation. Cet écart est lié au décalage du cut-off du spectre de réflectance mesuré par rapport à celui simulé (Figure 64). La différence d'émittance thermique a une grande influence sur le rendement héliothermique mesuré et égal à 51,9%. Il est de 11,9 points inférieur au rendement attendu.

La différence entre les performances solaires obtenues et celles prédites par simulation pour ce design peut être causée par plusieurs facteurs. L'un d'eux est la variation des épaisseurs des couches de SiC:H lors des alternances PVD/PACVD, observées sur l'image en tranche de l'échantillon réel (Figure 62.c). En effet, en considérant cette fois une augmentation graduelle de l'épaisseur des couches de SiC:H par pas de 10 nm, le spectre de réflectance simulé est légèrement décalé vers celui mesuré (Figure 65). Ce constat montre que pour un nombre de bicouches donné, l'augmentation de l'épaisseur totale de l'empilement entraîne un décalage du spectre de réflectance vers l'infrarouge.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

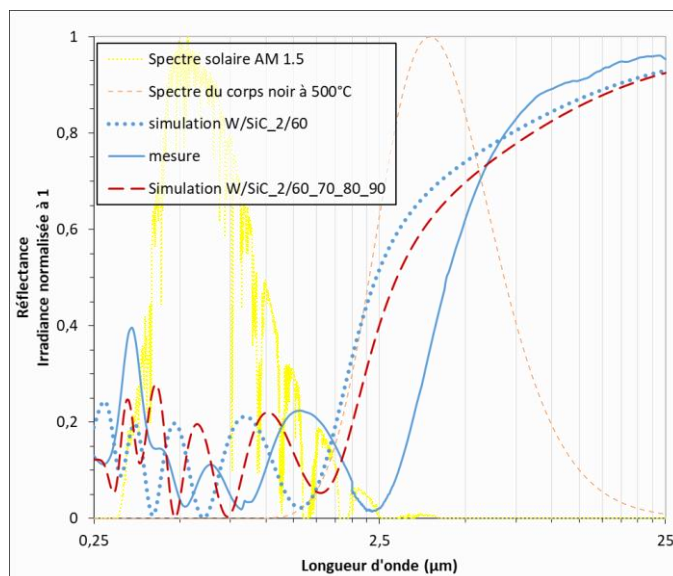


Figure 65 : Spectres de réflectance d'un multibicouche W/SiC:H de 4 périodes, avec des épaisseurs des bicouches fixes (simulation et mesure) et variables par pas de 10 nm (simulation).

Les différences entre les propriétés optiques obtenues et prédites pour le multibicouche W/SiC:H_2/60 nm peuvent également être expliquées par une variation des indices du SiC:H dans l'empilement. Ils sont considérés identiques en simulation, ce qui n'est pas forcément le cas expérimentalement. En effet, l'augmentation des épaisseurs des films de SiC:H, malgré les durées de dépôt constantes, est attribuée à une densification des couches enterrées (plus proche du substrat) au cours du dépôt. Dans un tel cas de figure, les indices optiques du SiC:H devraient varier en simulation pour tenir compte de ce phénomène.

L'homogénéité des couches n'étant pas garantie au cours de l'élaboration, une possible rugosité aux interfaces entre les couches de W et de SiC:H est aussi un facteur à prendre en compte pour expliquer les différences observées entre expérience et simulation. En simulation, les interfaces entre couches sont en effet considérées parfaitement franches.

Malgré les différences entre les propriétés optiques obtenues par simulation et expérimentalement pour une structure donnée, les tendances relevées en augmentant le nombre de bicouches W/SiC:H sont identiques. Il en ressort qu'augmenter le nombre de périodes d'un multibicouche permet de le rendre plus absorbant, mais également plus émissif dans l'infrarouge. Ces variations ont au final un impact négatif sur le rendement héliothermique de l'absorbeur, qui diminue. De ce fait, pour maximiser les performances solaires de nos multibicouches, leur nombre de périodes a été fixé à 4 bicouches.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

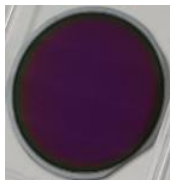
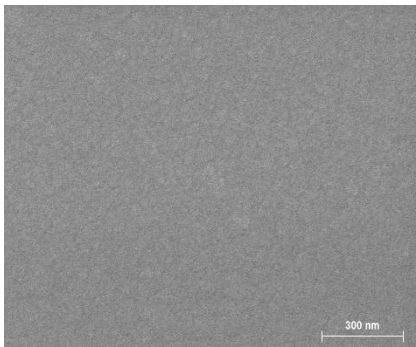
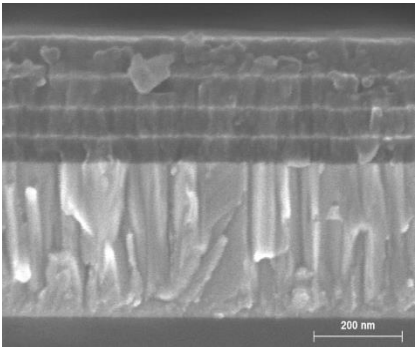
2.2. Influence de l'épaisseur de la couche de SiC:H

A partir des travaux précédents, nous avons constaté qu'augmenter l'épaisseur des revêtements (en augmentant le nombre de périodes) entraînait un décalage du cut-off vers les longueurs d'onde élevées. Ajuster la position du cut-off permet donc de modifier le rendement héliothermique des revêtements, en faisant un compromis entre revêtement très absorbant et très peu émissif. L'épaisseur totale de l'absorbeur est un paramètre permettant de faire cet ajustement.

Ainsi, dans l'idée d'améliorer les performances solaires des multibicouches, un échantillon a été élaboré en réduisant l'épaisseur de la couche de SiC:H de 60 nm à 30 nm. Celle du film de W a été maintenue constante et égale à 2 nm. Cet empilement a été déposé dans les mêmes conditions et avec le même nombre de périodes que le 4BiC W/SiC:H_2/60 nm. La différence entre les deux échantillons se situe donc au niveau de l'épaisseur de chaque bicouche.

(Nota : Les nomenclatures 4BiC_2/60 et 4BiC_2/30 seront désormais utilisées respectivement pour les configurations 4BiC W/SiC:H_2/60 nm et 4BiC W/SiC:H_2/30 nm.)

Les deux multibicouches présentent des aspects visuels différents (Figure 66.a et d). En effet, le 4BiC_2/60 plus épais est violet sombre, alors que le 4BiC_2/30 est jaune. Ce dernier est donc a priori moins absorbant dans le visible. Les observations MEB de leur tranche ont permis de confirmer la présence des 8 couches W/SiC:H déposées dans les deux cas (Figure 66.c et f). Les épaisseurs de SiC:H sont logiquement plus faibles pour le 4BiC_2/30 que pour le 4BiC_2/60. La surface du premier présente également un aspect légèrement plus granuleux que celle du second (Figure 66.b et e).

Echantillon	Image MEB de la surface	Image MEB de la tranche
4BiC_2/60 a) 	b) 	c) 

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

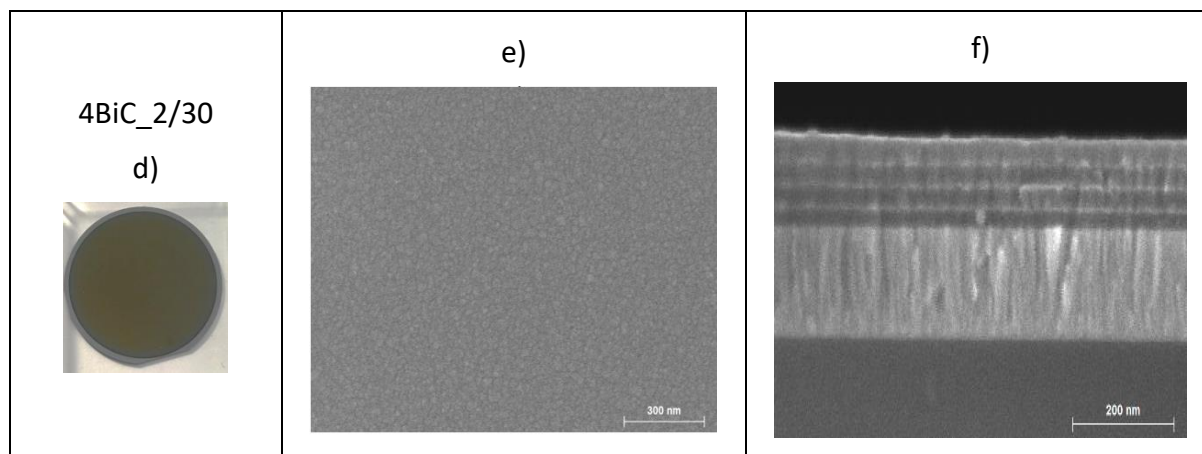


Figure 66 : Photographies (a et d) et images MEB de la surface (b et e) et de la tranche (c et f) des échantillons 4BiC_2/60 et 4BiC_2/30.

Les mesures de réflectance effectuées ont permis de s'assurer de la sélectivité spectrale du 4BiC_2/30. Tout comme le 4BiC_2/60, il présente une faible réflectance dans la gamme UV-Vis-NIR du spectre solaire et une réflectance élevée dans l'infrarouge (Figure 67). Un décalage de la position du cut-off vers les faibles longueurs d'onde est observé pour l'échantillon moins épais. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans l'étude de l'influence du nombre de bicouches (section 2.1). On confirme ici que diminuer l'épaisseur totale de l'absorbeur permet d'ajuster la position (longueur d'onde) de redressement de la courbe de réflectance. Nous devons néanmoins noter que les valeurs maximales de réflectance atteintes sont identiques pour les deux échantillons, contrairement à ce qui a été observé en modifiant le nombre de périodes (section 2.1.2). Dans la comparaison précédente (4BiC_2/60 vs. 8BiC_2/60) le nombre de bicouches et d'interfaces, et l'épaisseur totale, augmentaient tous concomitamment, provoquant des différences optiques importantes. Dans le cas présent (4BiC_2/60 vs. 4BiC_2/30), l'épaisseur totale de l'empilement diminue, et le nombre de bicouches W/SiC:H, et donc d'interfaces, reste le même. On observe donc moins de différences optiques ici, lorsque l'on passe du 4BiC_2/60 au 4BiC_2/30 : pas d'augmentation du nombre d'oscillations de la réflectance car même nombre d'interfaces, décalage du cut-off vers les faibles longueurs d'onde, ce qui permet de conserver le même niveau maximal de la réflectance infra-rouge.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

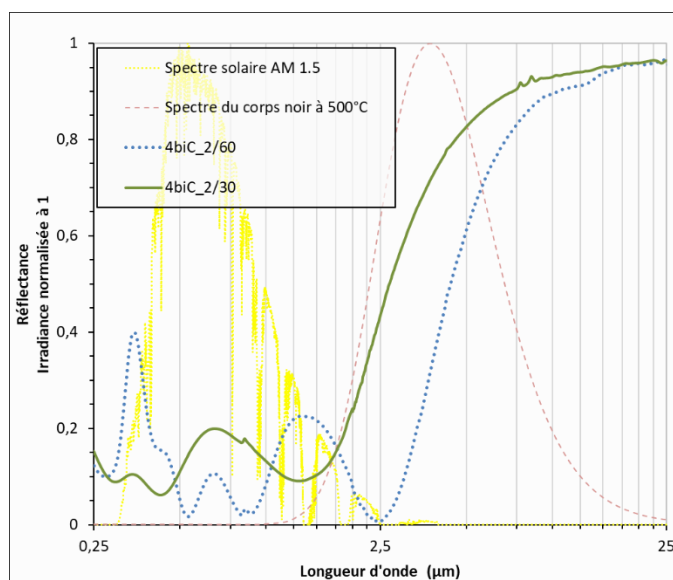


Figure 67 : Spectres de réflectance mesurés pour les multibicouches 4BiC_2/60 et 4BiC_2/30.

L'absorptance solaire, l'émittance thermique à 500°C et le rendement héliothermique des deux échantillons ont été calculés et regroupés dans le tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\epsilon(500^\circ\text{C})$ et rendement héliothermique η des multibicouches 4BiC_2/60 et 4BiC_2/30.

Echantillon	α_s	ϵ (500°C)	η
4BiC_2/60	89,7 %	42,9 %	51,9 %
4BiC_2/30	83,5 %	19,2 %	66,6 %

Ces résultats montrent que diminuer l'épaisseur des couches de SiC:H de 60 nm à 30 nm dans les bicouches a un impact sur l'absorptance solaire et surtout sur l'émittance thermique. L'absorptance diminue légèrement (environ 6 points) alors que l'émittance décroît très sensiblement de 23,7 points. Cette modification de la structure du multibicouche a donc un impact positif, puisqu'en découle une augmentation du rendement héliothermique qui passe de 51,9% à 66,6%, soit une amélioration de 14,7 points. L'amélioration (diminution) de l'émittance thermique est ici plus importante que la dégradation de l'absorptance solaire. Ces variations sont principalement causées par la variation de l'épaisseur totale du multibicouche. Elle passe de 429 nm pour le 4BiC_2/60 à 309 nm pour le 4BiC_2/30, le nombre de périodes donc d'interfaces étant identique.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

2.3. Conclusion

Les simulations et expérimentations menées pour définir le design des multibicouches nous ont permis d'étudier de manière générale l'effet de l'architecture et de l'épaisseur totale de l'absorbeur sur ses performances solaires. Dans un cas (variation du nombre de bicouches) comme dans l'autre (variation de l'épaisseur des bicouches), il en ressort qu'augmenter l'épaisseur totale des multibicouches $(W/SiC:H)_n$ et le nombre de bicouches qui les composent entraîne :

- Une augmentation de l'absorptance solaire, du fait des nombreuses interfaces amplifiant le phénomène d'interférences, et de la proportion plus importante en SiC:H dans l'architecture. Ce dernier est en effet plus absorbant que les fines couches de W de quelques nanomètres.
- Une augmentation très importante de l'émissivité thermique, due au décalage des spectres de réflectance et de leur longueur d'onde de redressement (cut-off) vers l'infrarouge. En effet, du fait de ce décalage, la réflectance reste basse au début de la gamme infrarouge, alors que le spectre du corps noir y est non nul, voire proche de son intensité maximale.

Afin d'établir un bon compromis entre une absorptance solaire élevée et une faible émissivité, nous nous sommes intéressés au rendement héliothermique. Ses valeurs calculées et simulées pour les différentes structures nous ont servi de critère de sélection pour définir un design performant dans les conditions opératoires choisies, dont il dépend (cf. Equation (36), p.97). En considérant des conditions opératoires différentes, d'autres designs pourraient être envisagés. Par exemple un facteur de concentration des miroirs (C) plus élevé permettrait d'être plus tolérant sur la valeur de l'émissivité (qui peut alors être plus élevée, car l'apport solaire plus fort compense mieux les pertes radiatives).

Les travaux menés nous ont permis de définir et d'optimiser le design des multibicouches ou "composites 2D". Afin de réaliser des composites 3D, composés d'une matrice SiC:H avec des inclusions métalliques de W, aux interfaces ou dans le volume de l'empilement, des tests thermiques ont été réalisés. Cette structure (composites inclus dans des empilements) est souhaitée car elle permettrait d'améliorer les performances solaires des revêtements réalisés (cf. section 2.2.3, chapitre 1 p.44). De plus l'avantage de cette méthode (réalisation des composites par recuit), est qu'elle permet d'effectuer en parallèle une étude de la stabilité thermique des multibicouches à base unitaire W/SiC:H.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUIITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

3. Effet du vieillissement thermique sur les multibicouches $(W/SiC:H)_n$: vers des composites 3D par diffusion ?

L'étude de la faisabilité des composites 2D et l'optimisation de leur design nous ont permis de définir la structure des multibicouches à élaborer. Un autre objectif de ces travaux était de tenter d'obtenir des cermets W-SiC:H dits "3D", constitués d'inclusions de W dans une matrice de SiC:H, et présentant de meilleures propriétés optiques et une meilleure stabilité thermique. Pour ce faire, les multibicouches W/SiC:H 2D définies dans le paragraphe précédent ont été vieilles sous air (filtré sans H₂O et sans CO₂) à 500°C, dans le but de favoriser l'interdiffusion entre les couches de W et de SiC:H.

Suite aux simulations et expérimentations réalisées afin d'optimiser les performances solaires des multibicouches avant le recuit, nous avons choisi dans un premier temps d'élaborer des empilements $(W/SiC:H)_n$ composés d'une couche réfléchissante de W de 181 nm, et recouverte par 4 bicouches. Chacune d'elles est composée d'un film mince de W de 2 nm, sur lequel est déposée une couche SiC:H de 30 nm d'épaisseur (4BiC W/SiC:H_2/30 nm, ou 4BiC_2/30).

3.1. Effet du vieillissement thermique sur un multibicouche W/SiC:H_2/30 nm

Pour cette étude, un recuit de 24 heures à 500°C sous air a été réalisé sur un échantillon 4BiC W/SiC:H_2/30 nm. Avant recuit, il présentait en effet les meilleures performances solaires obtenues parmi les échantillons élaborés pour optimiser la structure des multibicouches (cf. Section 2 de ce chapitre). L'analyse de la morphologie de surface, de la composition et des performances solaires a été effectuée avant et après recuit.

Après le recuit, nous n'avons pas noté de modification de la couleur ou de l'état de surface de ce multibicouche (Figure 68.a et d). Les images MEB de sa tranche ont permis d'observer toutes les couches déposées (Figure 68.c et f). Suite au recuit, on ne note pas de disparition d'une des couches, qui aurait pu traduire une interdiffusion entre les couches dans le volume de l'empilement. On peut ainsi supposer à ce stade que le recuit à 500°C sous air pendant 24h n'a pas d'influence sur la morphologie du design optimisé (4 bicouches W/SiC:H_2/30 nm).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

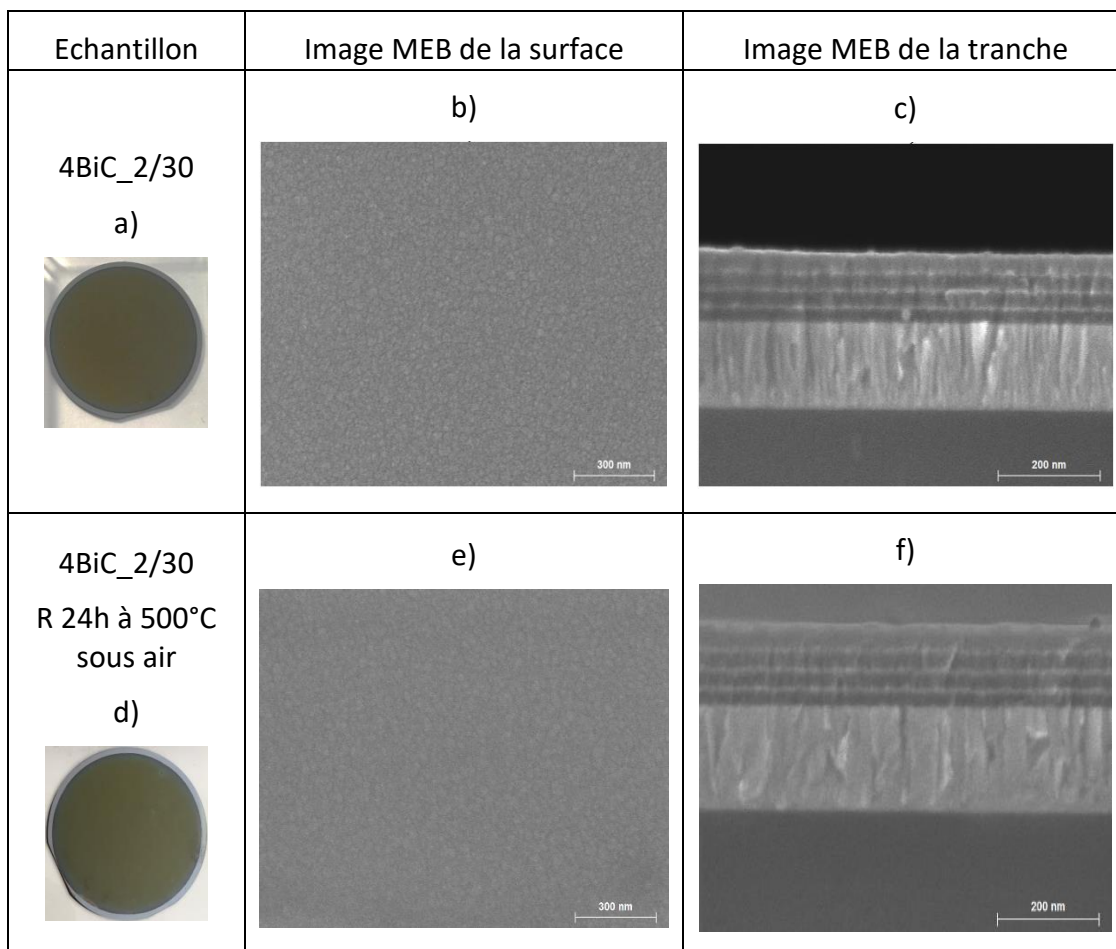


Figure 68 : Photographies (a et d) et images MEB de la surface (b et e) et de la tranche (c et f) du multibicouche 4BiC_2/30 avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h.

L'analyse de la composition chimique par EDS montre la présence de carbone, silicium, tungstène et oxygène avant et après recuit, comme répertorié sur la figure 69. Le carbone et le tungstène présentent les pourcentages atomiques les plus élevés. En effet bien que la proportion de W dans les bicouches soit très faible comparée à celle du SiC:H, la profondeur d'analyse EDS étant comprise entre 1 μm et 400 nm, en fonction de la densité des éléments présents dans l'empilement, la sous-couche réflectrice de W et éventuellement le substrat sont donc également analysés. Après le recuit, on note une augmentation du pourcentage atomique d'oxygène d'environ 5 points, au détriment des autres atomes. L'échantillon 4BiC W/SiCH_2/30 nm subit donc une légère oxydation avec le recuit.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

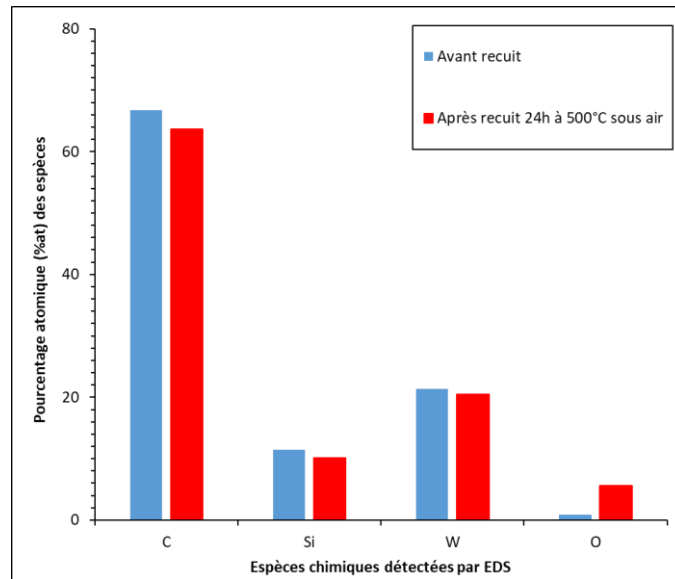


Figure 69 : Composition du multibicouche 4BiC_2/30 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h.

Les spectres de réflectance avant et après recuit sont assez similaires (Figure 70). On note cependant une légère différence aux faibles longueurs d'onde. On remarque un léger écart entre les valeurs maximales et minimales atteintes par la réflectance. Ces différences peuvent être attribuées à une probable densification des couches SiC:H du fait du vieillissement thermique (par exemple par expulsion du vide et/ou de l'hydrogène), qui fait varier les indices optiques du matériau et par conséquent la réflectance de l'empilement. Elles peuvent également être dues à la modification de la composition chimique du multibicouche suite à la légère oxydation de ce dernier, qui modifie elle aussi les indices optiques. Les résultats de réflectance obtenus par spectrophotométrie ont servi à calculer les performances solaires, regroupées dans le tableau 12.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

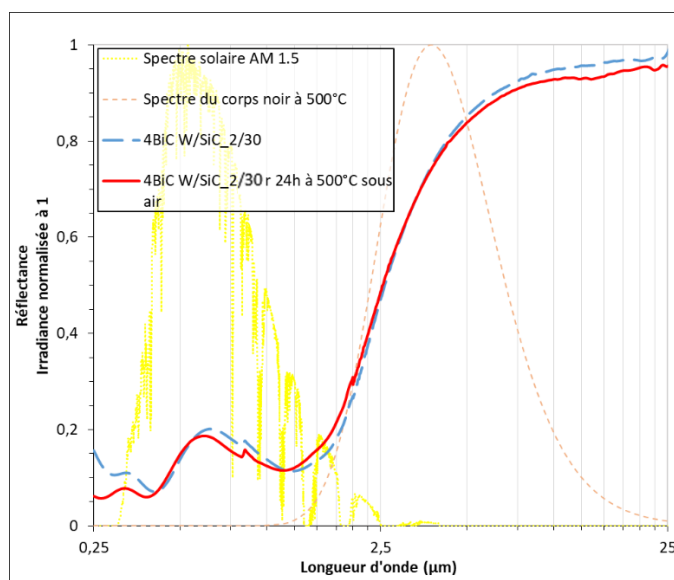


Figure 70 : Spectres de réflectance mesurés du multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/30 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h.

Tableau 12 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^\circ\text{C})$ et rendement héliothermique η du multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/30 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h.

Echantillons	α_s	$\varepsilon (500^\circ\text{C})$	η
4BiC_2/30	83,5 %	19,2 %	66,6 %
4BiC_2/30 r 24h à 500°C sous air	84,1 %	20,1 %	66,4 %

Comme attendu au vu des spectres de réflectance, le recuit n'entraîne pas de variations remarquables des performances optiques de la structure optimisée. En effet, avant le recuit, l'échantillon présente une absorptance solaire de 83,5%, une émittance thermique à 500°C égale à 20,1% et un rendement héliothermique de 66,6%. Après le recuit de 24h à 500°C sous air, on note une variation des performances solaires inférieure à 1 point. Nous pouvons donc conclure que ce test de vieillissement n'a pas d'influence notable sur les performances solaires du revêtement composé de 4 bicouches W/SiC:H de 32 nm d'épaisseur chacune.

Au vu des résultats obtenus, il apparaît impossible de réaliser des cermets W-SiCH "3D" par recuits de multibicouches W/SiC:H_2/30 nm. En effet cet échantillon présente une structure stable pour un recuit de 24h à 500°C sous air. Bien que l'on note une légère modification de sa composition, ses performances solaires ne sont pas perceptiblement impactées. Cet

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUIITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

absorbant présente donc une bonne stabilité thermique pour le test effectué. Il semble être un bon candidat pour les récepteurs des centrales solaires fonctionnant à 500°C sous air. Pour le confirmer, des tests de vieillissement pour des durées plus longues ou des températures plus élevées pourraient être envisagés. Cependant, notre but étant ici de tenter de réaliser des cermets par recuit de multibicouches, nous n'avons pas poursuivi dans cette voie. Nous avons plutôt choisi de continuer ces travaux en considérant une autre architecture, celle de l'échantillon 4BiC W/SiC:H_2/60 nm. Celle-ci peut-être plus compatible avec le but visé, car du fait de l'épaisseur des couches de SiC:H plus élevée, ces dernières sont moins denses après élaboration. En effet, l'influence de la température du substrat au cours du dépôt est de moins en moins sensible lorsque l'on s'éloigne de ce dernier. Les couches externes de SiC:H de ce design (4BiC W/SiC:H_2/60 nm) présenteraient donc a priori plus de vide et/ou de liaisons hydrogénées, considérées comme des voies de diffusion pendant le recuit (limitation du vide et/ou de l'hydrogène au cours des tests thermiques).

3.2. Effet du vieillissement thermique sur un multibicouche W/SiC:H_2/60 nm

Pour étudier l'effet du vieillissement thermique sur cette structure, 4 échantillons ont été élaborés dans les mêmes conditions et avec le design du 4BiC W/SiC:H_2/60 nm. Pour rappel, ce dernier est composé de 4 bicouches W/SiC:H de 62 nm chacune, déposées à la surface d'une couche réflectrice de W de 181 nm. Les 4 échantillons, nommés E1, E2, E3 et E4, ont été recuits à 500°C sous air, chacun à des durées différentes (de 12h à 96h), afin d'explorer les conditions qui pourraient favoriser l'interdiffusion entre les couches de W et de SiC:H et donc la formation d'un cermet W-SiC:H 3D, ainsi que la cinétique associée. Les caractérisations de la morphologie, de la structure et des performances solaires des multibicouches W/SiC:H_2/60 nm avant et après recuits nous ont permis d'une part de nous assurer de la reproductibilité de leur procédé d'élaboration, et d'autre part d'observer l'impact des conditions de recuit sur leur architecture.

3.2.1. Reproductibilité d'élaboration des multibicouches W/SiC:H_2/60 nm

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les différents échantillons, chacun devant subir une durée de recuit différente, ces derniers ont été comparés avant recuit. Les propriétés des échantillons E1 - E4 avant recuit ont ainsi été comparées entre elles, et à celles du 4BiC_2/60 étudié en détails dans la section 0 et utilisé comme référence. Les 4 multibicouches W/SiC:H_2/60 nm présentaient une couleur violette et une surface similaire à celle de la référence (Figure 66.a et b), et leur photographie n'a donc pas été reportée ici. Les analyses EDS ont permis de s'assurer qu'ils étaient tous principalement composés de carbone, de silicium et de tungstène, avec une très légère variation des pourcentages atomiques d'un échantillon à l'autre. Nous avons également noté la présence d'oxygène en faible quantité, son pourcentage atomique variant entre 1%at. et 2%at.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

Des mesures optiques par réflectométrie ont également été effectuées sur tous les échantillons. La figure 71 regroupe les spectres de réflectance associés à chacun d'eux. On ne remarque pas de différence significative entre les spectres, bien qu'ils ne soient pas parfaitement superposés. Un très léger décalage peut en effet être observé. Il est à l'origine des très légères différences observées lors du calcul des performances solaires, regroupées dans le tableau 13.

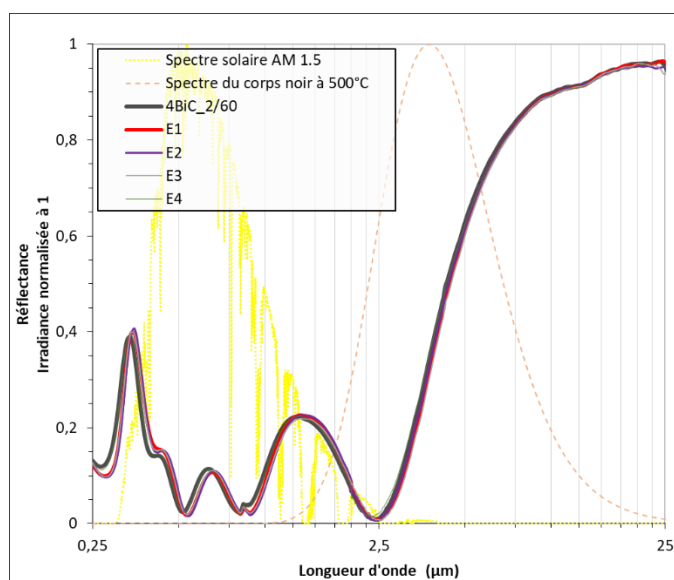


Figure 71 : Spectres de réflectance mesurés du 4BiC_20/60 nm et des échantillons E1, E2, E3, E4 présentant la même structure.

Tableau 13 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^\circ\text{C})$ et rendement héliothermique η du 4BiC_20/60 et des échantillons E1, E2, E3, E4 présentant la même structure.

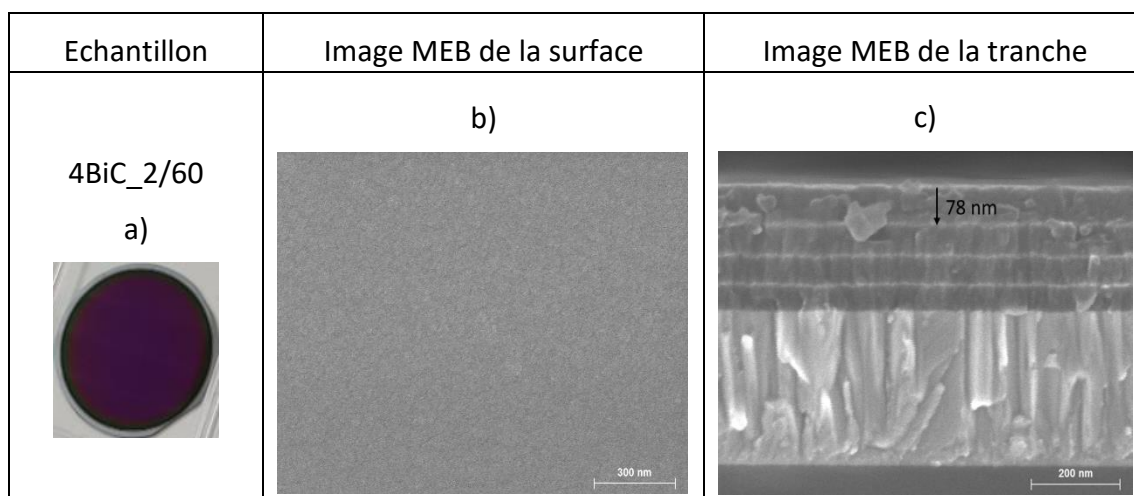
Echantillons	α_s	$\varepsilon(500^\circ\text{C})$	η
4BiC_2/60	89,7%	42,9%	51,9%
E1	89,5%	41,9%	52,6%
E2	89,6%	42,6%	52,1%
E3	89,7%	43,8%	51,1%
E4	89,6%	41,8%	52,8%
Valeur moyenne	$89,6\% \pm 0,1\%$	$42,6\% \pm 0,7\%$	$52,1\% \pm 0,6\%$

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

Les cinq multibicouches (4BiC_20/60, E1, E2, E3 et E4) présentent en moyenne une absorptance solaire de 89,6%, une émittance à 500°C de 42,6% et un rendement héliothermique de 52,1%. De manière générale, l'écart absolu sur l'absorptance solaire (max - min) est très faible (0,1 points). Celui sur l'émittance thermique est à peine plus important (environ 0,7 points). Les différences observées sur les mesures de réflectance, impactant les performances solaires, peuvent être expliquées par une légère inhomogénéité des épaisseurs des couches, comme observée sur l'image de la tranche du 4BiC_20/60 (Figure 62.c). Afin d'éviter une oxydation latérale des films minces de W au cours des tests de vieillissement, les multibicouches E1 – E4 n'ont cependant pas été clivées pour observer leur vue en coupe avant recuit et vérifier ce fait. D'autre part, ces potentielles différences de structure n'ayant pas un impact notable sur les performances optiques, dont les variations sont très faibles, nous avons considéré ces échantillons comme identiques pour le reste de l'étude.

3.2.2. Effet du vieillissement de courte durée (12h) à 500°C sous air

Pour cette étude, l'échantillon E1 a été vieilli à 500°C sous air filtré (cf. Chapitre 2, section 6) pendant 12 heures. Plusieurs différences ont été observées entre les résultats obtenus avant et après le recuit. Premièrement, on note une modification visuelle de l'échantillon qui passe de la couleur violette au jaune après les 12 h de vieillissement thermique (Figure 72.a et d). La surface observée au MEB ne présente cependant aucune dégradation (fissuration, délamination, cloquage, etc.). L'image MEB en tranche montre la présence des 4 bicouches W/SiC:H déposées comme attendu. Cependant, en la comparant à celle du 4BiC_20/60 servant de référence avant recuit (Figure 72.c), on note un élargissement de la dernière bicouche W/SiC:H (Figure 72.c et f). En effet, le dernier film de W apparaît plus diffus après le test de vieillissement et la dernière couche de SiC:H est plus épaisse.



CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

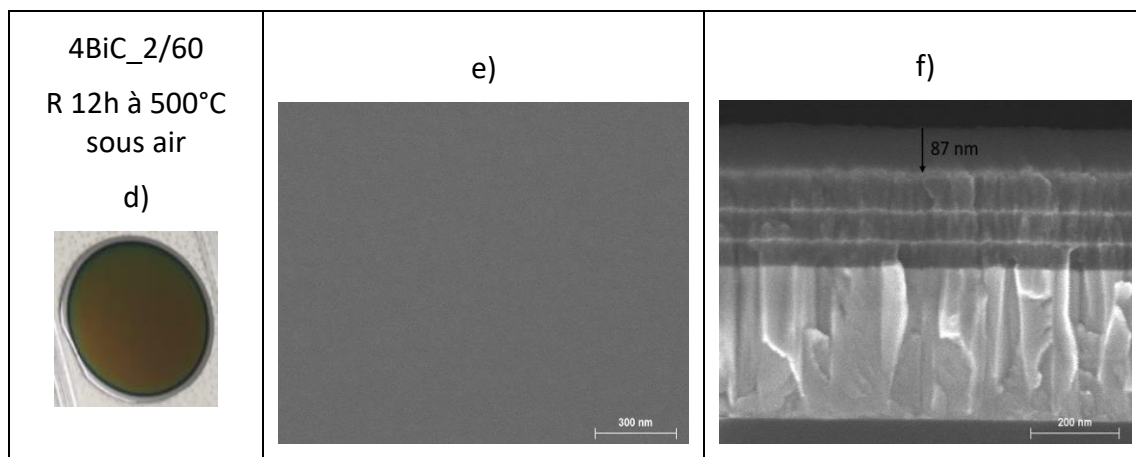


Figure 72 : Photographies (a et d) et images MEB de la surface (b et e) et de la tranche (c et f) du multibicouche 4BiC_2/60 avant et après recuit à 500°C sous air pendant 12h.

On note également une modification de la composition du multibicouche W/SiCH_2/60 (E1), après 12h de recuit à 500°C sous air. L'augmentation du pourcentage atomique d'oxygène, de 2 %at. avant recuit, à 18 %at. après 12h de vieillissement sous air, traduit une oxydation nette de l'échantillon E1.

Cette oxydation de E1 et la modification de sa structure (élargissement de la dernière bicouche) pourraient être attribuées à la formation d'un oxyde de silicium à la surface du revêtement. En effet, dans le cadre des travaux de Sundaram et al. (114), des phénomènes similaires ont été observés pour des monocouches de SiC recuites entre 400°C et 700°C sous atmosphère oxydante. A partir de l'analyse de ces monocouches, ils supposent la formation d'une couche mixte SiC-SiO après les tests de vieillissement. Cette couche d'oxyde de surface peut limiter la diffusion de l'oxygène dans le volume du matériau et jouer ainsi un rôle de protection contre l'oxydation. En effet dans le cadre de nos travaux, on peut remarquer qu'en dehors de la dernière bicouche W/SiC:H, les bicouches sous-jacentes ne semblent pas visuellement modifiées par le recuit de 12h à 500°C sous air.

L'oxydation de surface du multibicouche W/SiC:H_2/60 a également été observée sur les mesures de réflectance. En effet, on voit apparaître un pic d'absorption IRTF (« creux » de réflectance) aux alentours de 9,5 μm , équivalent à environ 1053 cm^{-1} , sur le spectre de réflectance après le vieillissement thermique (représenté en trait continu sur la figure 73). Ce pic est absent sur le spectre avant recuit (représenté en pointillés). Il est probablement lié à la formation de liaisons Si-O dans l'échantillon (129–131). Les mesures de réflectométrie viennent donc appuyer l'hypothèse de la formation d'un oxyde de silicium à la surface du revêtement après le test de vieillissement sous air. Des analyses XPS de profils en épaisseur pourraient définitivement confirmer cette hypothèse.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

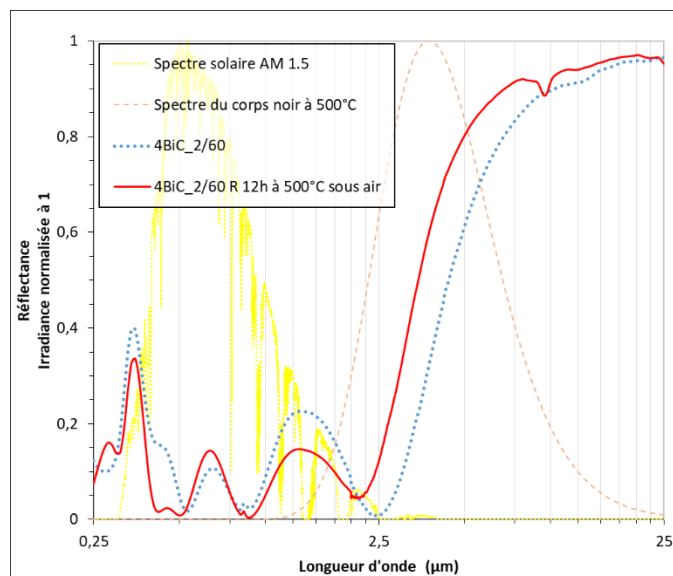


Figure 73 : Spectres de réflectance mesurés du multibicouche 4BiC W/SiC:H₂/60 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 12h.

D'autres modifications du spectre de réflectance peuvent également être constatées après le recuit. En effet, on note une diminution de la réflectance du multibicouche vieilli, comparée à celle sans traitement thermique, dans deux zones de la gamme solaire : 0,3 - 0,5 µm et 0,8 - 2,15 µm. On constate également un écart entre les deux spectres de réflectance dans l'infrarouge, avec un décalage du cut-off du spectre du multibicouche recuit vers des longueurs d'ondes plus petites. D'autre part, la réflectance maximale après vieillissement. Les différences observées entre les deux spectres sont à l'origine de l'amélioration des performances solaires avec le recuit à 500°C sous air pendant 12h (Tableau 14). En effet, après élaboration, les performances du multibicouche W/SiC:H₂/60 sont de 89,7% pour l'absorptance solaire et de 42,9% pour l'émittance thermique. Après le recuit, son absorptance solaire augmente jusqu'à 92% et son émittance décroît fortement jusqu'à 28,8%. Bien que la variation de l'absorptance solaire soit faible, la diminution de l'émittance d'environ 14 points entraîne une augmentation du rendement héliothermique de 51,9% avant recuit à 66,7% après recuit.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

Tableau 14 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^\circ\text{C})$ et rendement héliothermique η du multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/60 nm avant et après recuit à 500°C sous air pendant 12h.

Echantillons	α_s	$\varepsilon(500^\circ\text{C})$	η
4BiC_2/60 (E1)	89,5%	41,9%	52,6%
4BiC_2/60 recuit 12h 500°C air	92,0%	28,8%	66,7%

L'amélioration des performances optiques peut être due à la formation de la couche de SiO à la surface du revêtement. En plus de jouer le rôle de couche protectrice contre l'oxydation, elle peut se comporter comme une couche antireflet, avec un indice de réfraction inférieur à celui de la couche SiC:H qu'elle recouvre permettant de mieux accommoder le rayonnement incident.

De manière générale, les résultats obtenus permettent de constater l'impact du recuit à 500°C pendant une courte durée sur un multibicouche composé de 4 périodes W/SiC:H_2/60 nm déposées sur une couche réflectrice de W. Contrairement au multibicouche W/SiC:H_2/30 nm, il présente une modification de sa structure suite au test de vieillissement. Cette différence de comportement pourrait être causée par une couche de SiC:H externe moins dense pour le 4BiC W/SiC:H_2/60. Elle présenterait plus de porosité interne et de liaisons hydrogénées, considérés comme des voies de diffusion pour l'oxygène. En effet, on note un élargissement de la dernière période du 4BiC W/SiC:H_2/60, le dernier film de W étant visuellement plus diffus. Cette modification de la structure ne permet pas, à partir des images MEB, de statuer sur l'interdiffusion dans le volume ou à l'interface des films. Pour conclure, il est nécessaire d'avoir recours à des moyens de caractérisations présentant une meilleure résolution (HRSEM, TEM, etc.), ou d'effectuer une étude de la composition en profondeur des multibicouches (RBS, XPS, etc.).

La modification de la structure et l'amélioration des performances solaires sont a priori causées par l'oxydation du multibicouche recuit. Afin de définir des conditions de recuit pour lesquelles le phénomène d'interdiffusion peut être observé, de manière à générer des cermets W-SiC:H (disparition apparente d'une couche), des multibicouches W/SiC:H_2/60 nm ont été recuits à la même température sous une atmosphère similaire (500°C sous air filtré), pendant des temps plus longs.

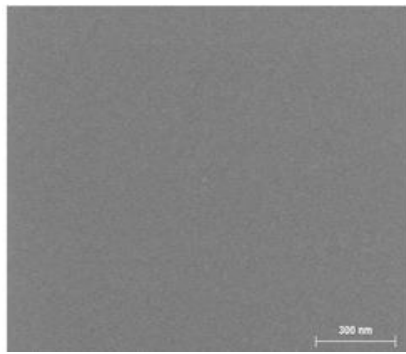
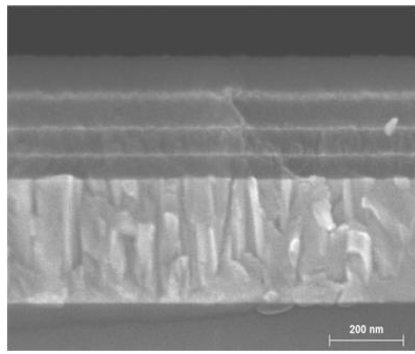
3.2.3. Effet du vieillissement de plus longue durée (24h, 48h et 96h) à 500°C sous air

L'impact du recuit sous air à 500°C a été observé sur les multibicouches W/SiC:H_2/60 nm pour une durée de 12h. Nous avons alors noté l'oxydation de l'échantillon E1, ayant entraîné

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

une modification positive de sa structure et de ses performances solaires. Les échantillons E2, E3, et E4, élaborés dans les mêmes conditions et présentant la même structure que E1, ont permis d'étudier l'influence du recuit à 500°C sous air filtré (sans H₂O et sans CO₂) pour des durées plus longues : 24h, 48h et 96h, afin notamment d'observer la cinétique de ces modifications (en particulier l'oxydation) et de détecter si le phénomène d'interdiffusion apparaît.

Tous les échantillons vieillis, indépendamment de la durée de recuit, présentent une modification de leur couleur similaire à celle de l'échantillon E1 vieilli pendant 12h (Figure 72). On observe ainsi pour tous les échantillons un passage de la couleur violette après élaboration, à jaune après le recuit. Aucun changement n'est noté sur leur surface, qui reste homogène sans défauts visibles au MEB même après 96h de recuit sous air (Figure 74.a, c, e). Les images en tranche ont permis de noter la présence des 8 couches déposées, avec une fois de plus un élargissement de la dernière bicouche W/SiC:H (Figure 74.b, d, f). Tout comme pour le recuit de 12h, l'analyse de leur composition après ces recuits plus longs montre une oxydation des échantillons vieillis, avec une augmentation du pourcentage atomique d'oxygène à 24%at. après 24h de recuit, et respectivement 16%at. et 12%at. après 48h et 96h. La teneur en oxygène semble donc présenter un maximum après vieillissement à 500°C sous air pendant 24h, suivi par une décroissance pour les durées plus longues. La décroissance du pourcentage atomique d'oxygène pourrait être expliquée par la formation progressive d'une espèce gazeuse (telle le dioxyde de carbone), qui s'évaporerait avec le temps. Ce phénomène pourrait être accentué par l'absence de CO₂ dans l'atmosphère de recuit. Des tests complémentaires en atmosphère d'air ambiant sont ainsi prévus. Pour les trois recuits, quelle que soit la durée de recuit, les 3 premières bicouches W/SiC:H (les plus proches du substrat) ne présentent aucune modification visuelle de leur épaisseur, même lorsque que le pourcentage atomique d'oxygène atteint sa valeur la plus élevée.

Echantillon	Image MEB de la surface	Image MEB de la tranche
4BiC_2/60 R_24h à 500°C sous air (E2)	a) 	b) 

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

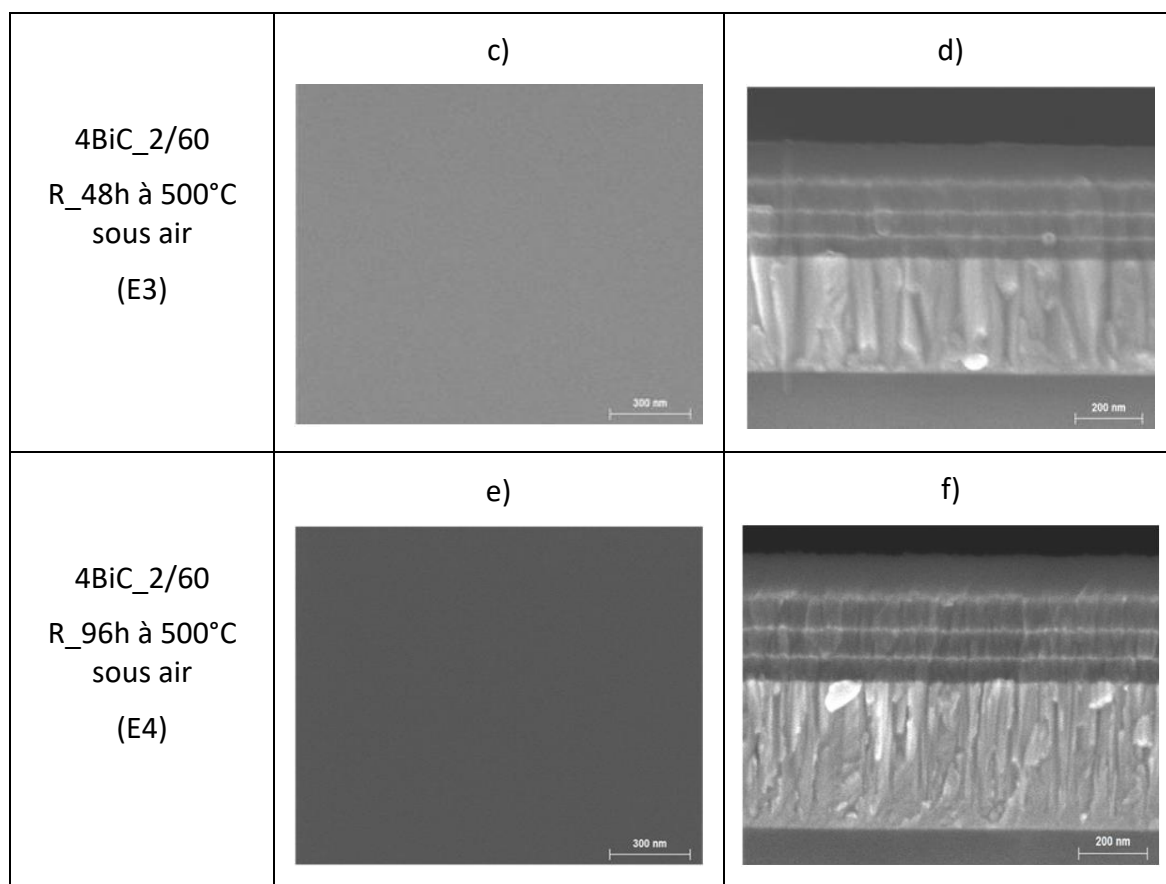


Figure 74 : Images MEB de la surface (a), c), e)) et de la tranche (b), d), f)) des multibicouches 4BiC_2/60 après recuit à 500°C sous air pendant respectivement 24h, 48h et 96h.

Les spectres de réflectance des trois échantillons, E2, E3 et E4, testés respectivement pendant 24h, 48h et 96h, présentent les mêmes modifications que le E1 après le recuit de 12h (Figure 75). L'apparition du pic d'absorption de Si-O aux alentours de $9.5 \mu\text{m}$ est reporté pour tous les échantillons vieillis. Le pic est plus marqué pour le E3 vieilli pendant 24h. C'est également celui qui présente le taux d'oxygène le plus élevé après le recuit. Ces deux phénomènes concomitants confortent l'idée que le pic qui apparaît après recuit est associé à la formation de liaisons Si-O. Les autres modifications des spectres de réflectance des trois échantillons après vieillissement (aplatissement dans l'UV-Vis-NIR et décalage vers l'infrarouge) sont également similaires à celles observées pour l'échantillon E1. On note simplement quelques variations entre elles dans le domaine UV-Vis-NIR, liées aux différences de composition (oxydation) après recuits, qui modifient les indices optiques et par conséquent la réflectance. Les positions des minima et maxima de réflectance dans ce domaine spectral varient peu, ce qui indique que l'épaisseur des échantillons varie peu également. Ainsi, l'incorporation non négligeable d'oxygène dans le matériau ne semble pas provoquer la croissance d'une couche d'oxyde SiO_x additionnelle à la surface de la couche SiC:H existante. Les liaisons Si-O tendraient à se former au détriment d'autres liaisons initialement présentes dans le matériau (ex. Si-H).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

Les performances solaires, calculées à partir de ces mesures optiques, montrent qu'une stabilité thermique des échantillons est atteinte dès le recuit de 12h. En effet, les variations de performances solaires avec les recuits de 24h, 48h et 96h sont négligeables en comparaison du recuit de 12h (Tableau 15).

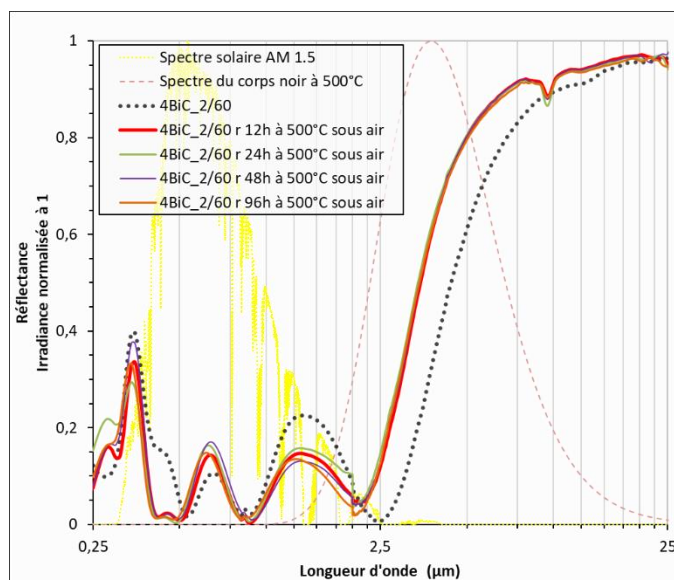


Figure 75 : Spectres de réflectance mesurés sur multibicouches 4BiC W/SiC:H_2/60 nm avant et après recuits à 500°C sous air pendant 12h, 24, 48h et 96h.

Tableau 15 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique $\varepsilon(500^\circ\text{C})$ et rendement héliothermique η des multibicouches 4BiC W/SiC:H_2/60 nm avant et après recuits à 500°C sous air pendant 12h, 24, 48h et 96h.

Echantillons	α_s	$\varepsilon (500^\circ\text{C})$	η
4BiC_2/60	89,7%	42,9%	51,9%
E1 vieilli 12h	92,0%	28,8%	66,7%
E2 vieilli 24h	91,2%	28,0%	66,6%
E3 vieilli 48h	91,3%	28,6%	66,1%
E4 vieilli 96h	92,0%	29,0%	66,5%

Pour tous les tests thermiques effectués à 500°C sous air, l'absorptance solaire augmente légèrement (+ 1 à 2 points) et l'émittance thermique décroît fortement (- 14 points), entraînant une nette amélioration du rendement héliothermique d'environ 15 points. On

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUIITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

pourrait ainsi considérer le recuit de courte durée comme une dernière étape du procédé d'élaboration du multibicouche W/SiC:H₂/60 nm : cette étape permettrait d'améliorer et de stabiliser ses performances en le rendant plus absorbant dans la gamme du spectre solaire, moins émissif dans l'infrarouge, et plus résistant à l'oxydation, grâce à la formation d'un oxyde protecteur de surface.

De manière générale, le multibicouche W/SiC:H₂/60 nm, tout comme le W/SiC:H₂/30 nm, semble être un bon candidat pour les revêtements absorbeurs sélectifs de centrales solaires à concentration. Il présente une bonne stabilité thermique après 12h de recuit sous air à 500°C. De par la faible résolution de la technique MEB, les images MEB des tranches des échantillons ne permettent pas, une fois de plus, de conclure sur l'interdiffusion entre les couches W et SiC:H, même après 96h de recuit. Ce phénomène pourrait mener à la formation de composites W-SiC:H. Tout comme pour le multibicouche recuit 12 heures, il serait donc nécessaire d'avoir recours à d'autres moyens de caractérisations (HRSEM, TEM, XPS, RBS, etc.). De plus, l'oxydation de cet absorbeur, par la formation d'une couche protectrice, semble jouer un rôle important sur l'amélioration de ses performances solaires. Dans la suite de cette partie, nous étudierons donc plus en détails les phénomènes d'oxydation et de diffusion atomique suite au recuit, en faisant appel à des techniques de caractérisation mieux adaptées. Ces techniques ont nécessité de considérer des empilements ne comportant que les trois dernières couches du 4BiC₂ W/SiC:H₂/60 nm, pour faciliter l'analyse en épaisseur.

3.2.4. Etude des phénomènes d'oxydation et de diffusion dans les multibicouches

Le recuit des multibicouches W/SiC:H₂/60 nm a montré un élargissement de la dernière couche de SiC:H, lié à l'augmentation du pourcentage atomique d'oxygène dans l'empilement, dès 12 heures de recuit. Ces deux observations ont été attribuées à la formation d'une couche d'oxyde de silicium, confirmée par l'apparition du pic d'absorption de liaisons Si-O aux alentours de 9,5 μm sur le spectre de réflectance des multibicouches vieilles (Figure 75). Nous avons également pu noter que la dernière couche de tungstène semble plus diffuse après le recuit (Figure 72.f). Ceci pourrait être lié à son oxydation, mais également à la diffusion du tungstène vers les films de SiC:H qui l'encapsulent, pour former par exemple un cermet W-SiC:H à l'interface de la dernière bicouche de l'empilement. Afin d'étudier les mécanismes à l'origine de la modification de la dernière bicouche W/SiC:H du 4BiC₂ W/SiC:H₂/60 nm, deux types d'échantillons ont été élaborés, vieillis et caractérisés :

- Des monocouches SiC:H d'épaisseur 60 nm, recuites jusqu'à 24h sous air et elles aussi caractérisées par RBS, afin d'isoler le phénomène d'oxydation du SiC:H et étudier la cinétique de formation de la couche protectrice de SiO_x à la surface des multibicouches.
- Des tricouches SiC:H/W/SiC:H, comportant deux couches de SiC:H de 60 nm d'épaisseur chacune et une couche de W de 2 nm ou 20 nm d'épaisseur. Ces revêtements ont été recuits à 500°C sous air pendant 96 heures, et caractérisés par

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

profils RBS et XPS, afin d'étudier l'oxydation de ces couches et de confirmer ou infirmer la diffusion du tungstène dans le SiC:H.

Les couches de SiC:H ont été réalisées par PACVD, et celles de W par pulvérisation cathodique RF, en respectant les conditions expérimentales présentées dans le tableau 7, p.107.

3.2.4.1. Etude de l'oxydation des monocouches SiC:H

Les couches de carbure de silicium hydrogéné sont connues pour former un oxyde de silicium protecteur à leur surface, lorsqu'elles sont recuites jusqu'à 1190°C sous une atmosphère contenant de l'oxygène (111–113). Un phénomène similaire a pu être observé dans le cadre de ces travaux, pour lesquels les recuits ont été effectués à 500°C sous air filtré (sans CO₂ et H₂O). Afin d'étudier le phénomène d'oxydation du SiC:H au cours du temps, 5 monocouches (nommées SiCH1 à 5) d'épaisseur 60 nm ont été élaborées et vieillies thermiquement pendant 3h (SiCH2), 6h (SiCH3), 12h (SiCH4) et 24h (SiCH5). Un échantillon a été conservé as-deposited comme référence (SiCH1). La figure 76 présente les spectres d'absorbance FTIR des échantillons avant recuit. On note la présence des trois zones caractéristiques du SiC:H (cf. Chapitre 2, section 3.4, p.87) :

- La fingerprint, comprise entre 600 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹, caractéristique des liaisons Si-C et C-C ;
- La zone 2 comprise entre 2000 et 2300 cm⁻¹, caractéristique des liaisons Si-H ;
- La zone 3 comprise entre 2600 et 3100 cm⁻¹, caractéristique des liaisons C-H ;

N.B. La zone bruitée entre 1300 et 2000 cm⁻¹, le pic entre 2300 et 2400 cm⁻¹ et le pic entre 3100 et 3500 cm⁻¹ sont caractéristiques des espèces présentes dans l'atmosphère pendant la mesure (H₂O, CO₂, N₂, etc.).

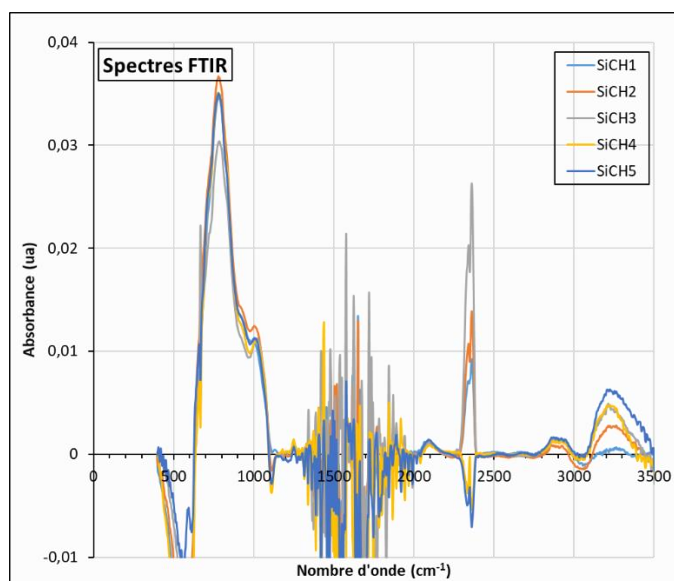


Figure 76 : Spectres FTIR des monocouches SiC :H après élaboration.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

La présence des trois bandes caractéristiques permet de confirmer la présence attendue de carbone, de silicium et d'hydrogène dans les monocouches SiC:H. On observe sur la fingerprint un épaulement vers $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ qui suggère la présence d'oxygène dans les films (cf. Tableau 6, p.89). Des différences d'intensité peuvent être observées entre les spectres des échantillons, notamment au niveau de la première et de la troisième bande. Elles sont attribuées à de légères variations de composition et d'épaisseur d'une monocouche à l'autre. En effet, celle-ci est considérée équivalente et égale à 60 nm pour tous les échantillons, tandis qu'expérimentalement elle peut légèrement varier. Cependant, les spectres de réflectance obtenus ne présentant pas de différences significatives (Figure 77), les monocouches ont été considérées comme identiques pour cette étude. Il est à noter que le saut de réflectance observé au-delà de $1\text{ }\mu\text{m}$ n'est pas représentatif du matériau SiC:H mais du substrat de Si, qui devient transparent à partir de cette longueur d'onde. Une seconde réflexion en face arrière de ce dernier apparaît alors.

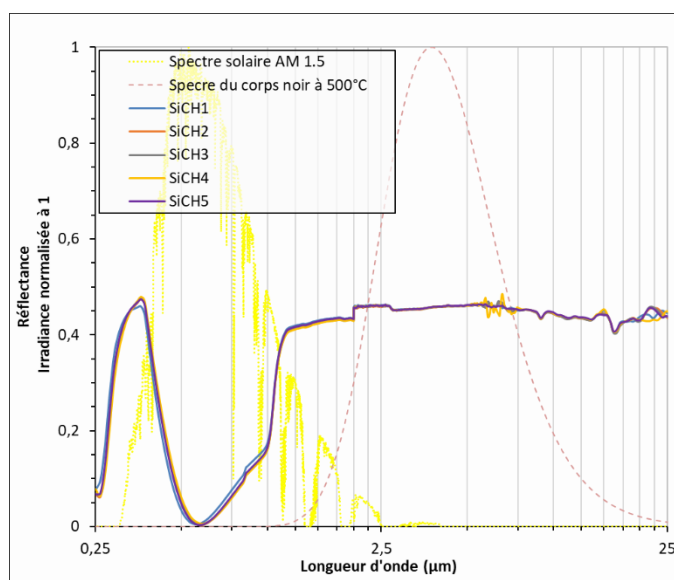


Figure 77 : Spectres de réflectances des monocouches SiC:H après élaboration.

Suite aux tests de vieillissement réalisés, aucune différence n'ayant été observée au niveau de l'aspect visuel et des images MEB de la surface des monocouches, les images ne sont pas montrées ici. Dans les deux cas, la surface présente une couleur violette et un aspect homogène, similaires à la surface des multibicouches W/SiC:H_2/60 nm (Figure 62.a et b p.120).

L'étude de la composition des films vieillis par RBS, a par contre permis de constater l'augmentation significative du pourcentage atomique d'oxygène présent dans les couches (Figure 78). Ce dernier est similaire en RBS (17 à 29%at.) aux taux obtenus par EDS pour les multibicouches W/SiC:H_2/60 nm (pour lesquelles les taux d'oxygène étaient compris entre 12 et 24 %at. en fonction de la durée de recuit (cf. Section 3.2 de ce chapitre).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

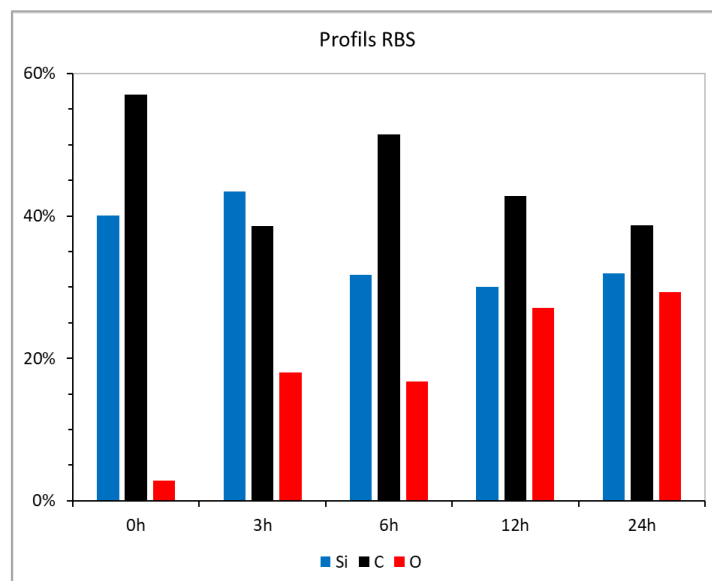


Figure 78 : Composition RBS des monocouches SiC:H en fonction de la durée de recuit à 500°C sous air filtré.

La figure 79 présente les spectres FTIR des films vieillies, le spectre de référence étant celui d'une des monocouches après élaboration. On note d'une part l'apparition d'un pic centré entre 1030 et 1050 cm^{-1} sur les spectres d'absorption des films recuits, qui fait augmenter l'intensité d'absorption de toute la fingerprint. Ce pic est très probablement lié à la formation de liaisons Si-O par incorporation de l'oxygène dans ces derniers. D'autre part, on constate l'atténuation des zones 2 et 3 caractéristiques des liaisons Si-H et C-H. Cette atténuation traduit une diminution de l'hydrogène lié, probablement due à son élimination sous forme gazeuse (H_2), qui favoriserait la formation de liaisons Si-O.

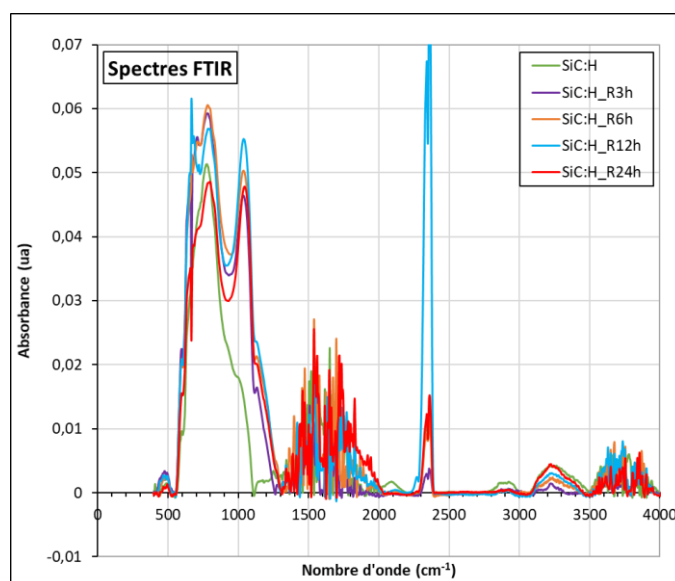
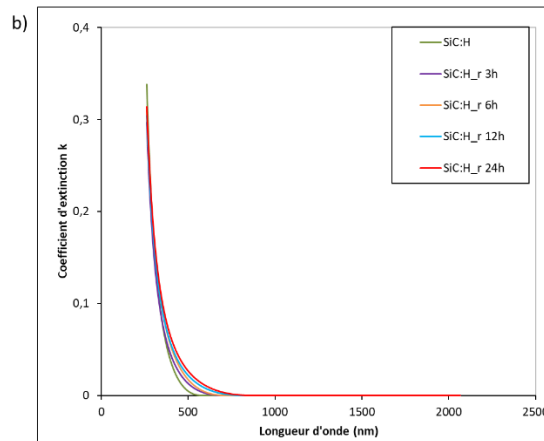
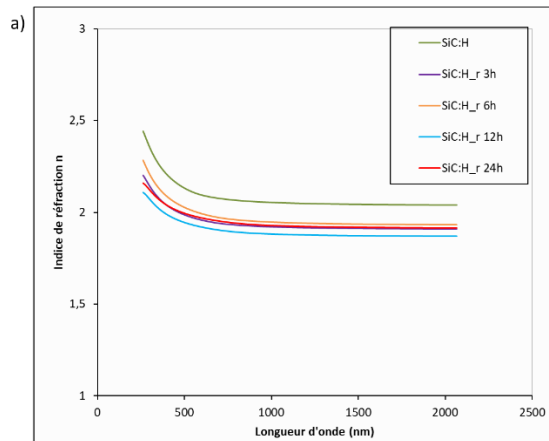


Figure 79 : Spectres FTIR des monocouches SiC:H vieillies à 500°C sous air filtré (pas de normalisation par l'épaisseur qui varie très peu, cf. Figure 80.c).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

La figure 80 présente les épaisseurs des monocouches vieilles, déterminées par ellipsométrie spectroscopique (en prenant en compte une rugosité de surface définie par 50% de vide et 50% de matériau), ainsi que les indices optiques relatifs au « volume » (sous la rugosité de surface) des monocouches. L'épaisseur des films diminue légèrement avec la durée de recuit (Figure 80.a, et Figure 80.c rectangle bleu + courbe verte), pouvant correspondre à une densification des couches. La température élevée lors du recuit favorise classiquement l'élimination du vide initialement incorporé lors de l'élaboration, lié à la présence de l'hydrogène qui ne forme que des liaisons simples (un seul électron sur sa couche périphérique). Bien que les atomes d'oxygène soient légèrement plus volumineux que ceux d'hydrogène (rayons atomiques 60 et 53 pm respectivement), la substitution des liaisons Si-H (148 pm) par Si-O (163 pm) pourrait également provoquer une densification, car O se lie deux fois (deux électrons sur sa couche périphérique). Cependant, l'évacuation de H et de vide dans la microstructure devrait provoquer une augmentation de l'indice n alors que c'est l'inverse qui est observé (Figure 80). Ainsi, il est possible que l'incorporation de O se fasse aussi au détriment des liaisons Si-C, l'indice n des matériaux SiC étant par nature plus élevé que celui des matériaux SiO_x. Le taux de C tend effectivement à diminuer dans les couches avec le recuit, au profit de O (Figure 78). Cependant, l'indice k des SiO_x est moins élevé que celui des SiC, or k augmente avec le recuit dans notre cas (Figure 80.b).



CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

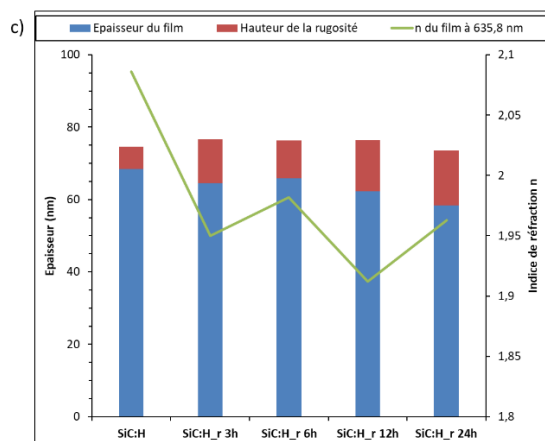


Figure 80 : Indices de réfraction (a), coefficients d'extinction (b) et épaisseurs (c) des monocouches SiC:H as-deposited et vieilles à 500°C sous air filtré (de 3h à 24h), obtenus par ellipsométrie spectroscopique.

Il semble donc que plusieurs effets concomitants et antagoniques soient ici à l'œuvre, rendant l'interprétation de ces résultats délicate sans informations complémentaires. L'analyse de la composition en profondeur (ex. XPS) d'échantillons similaires, recuits sous vide (effet de la température seulement) et sous air (effets combinés de la température et de la présence d'oxygène), permettrait de déterminer l'impact spécifique ou synergétique de ces deux paramètres du recuit (température et présence de O) sur la microstructure des films SiC:H (ex. substitution par O dans les liaisons initialement présentes (Si-H, Si-C)).

Globalement, cette étude montre que le vieillissement thermique des monocouches SiC:H à 500°C sous air a un impact sur leur composition et sur leur structure dès les premières heures de recuit. On peut ainsi observer la formation de liaisons Si-O dès 3h de recuit.

La modification de la composition a logiquement un impact sur l'indice de réfraction de la couche, qui tend à diminuer avec l'oxydation des films. Dans le cas des multibicouches 4BiC W/SiC:H_2/60 nm, l'augmentation des performances solaires pourrait donc en partie être expliquée par le gradient d'indice qui se crée entre l'air ($n = 0$), la couche de SiOC(H) obtenue à la surface de l'empilement suite au recuit, d'indice intermédiaire, et la couche SiC:H sous-jacente, d'indice plus élevé. La couche de SiOC(H) se comporte ainsi comme une couche antireflet. D'autres modifications de la structure de l'empilement avec le vieillissement thermique peuvent aussi expliquer cette amélioration. C'est l'objet de la partie suivante.

3.2.4.2. Etude de la diffusion du W dans les tricouches SiC:H/W/SiC:H

Nous avons pu constater que le recuit des multibicouches 4BiC W/SiC:H_2/60 nm a un impact sur la dernière période W/SiC:H qui tend à s'élargir. On remarque notamment que la dernière couche de W (en s'éloignant du substrat) semble plus diffuse dès 12 heures de recuit à 500°C

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

sous air (Figure 74). Afin d'étudier les mécanismes à l'origine de cette modification, des tricouches SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm et SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 nm ont été élaborés et recuits sous air à 500°C pendant 96 heures.

Les images MEB des échantillons avant recuit (Figure 81.a et c) permettent de confirmer la présence des trois couches déposées pour les deux cas d'étude. On peut notamment observer la différence d'épaisseur de la couche intermédiaire de W, égale à 2 nm pour le tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm, et à 20 nm pour le SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 nm. Après le recuit sous air pendant 96h, on constate un élargissement de la couche de tungstène, particulièrement visible pour l'image de la tranche du SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm (Figure 81.b et d). Ce phénomène est similaire à celui observé pour le 4BiC W/SiC:H_2/60 nm, où la dernière couche de tungstène paraissait plus diffuse après le recuit sous air (Figure 74).

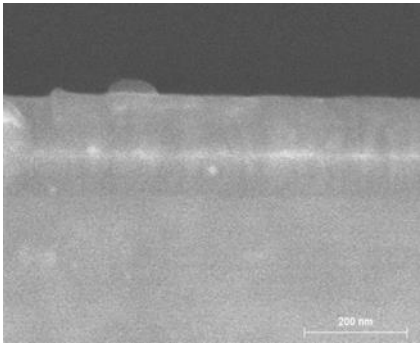
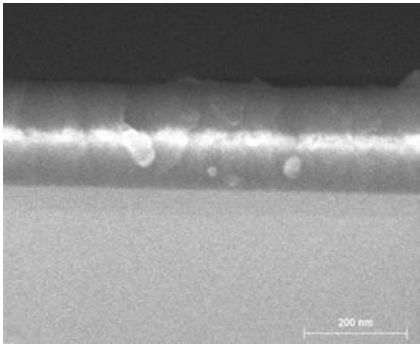
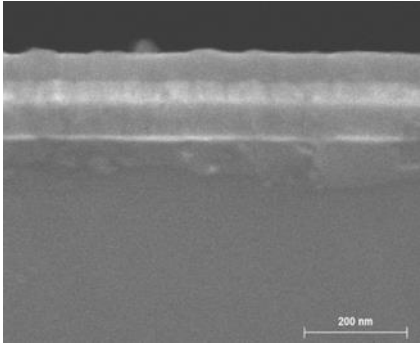
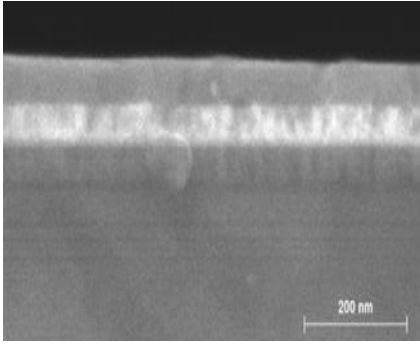
Tricouches SiC:H/W/SiC:H	Image MEB de la tranche avant recuit	Image MEB de la tranche après recuit à 500°C sous air pendant 96h
60/2/60 nm	a) 	b) 
60/20/60 nm	c) 	d) 

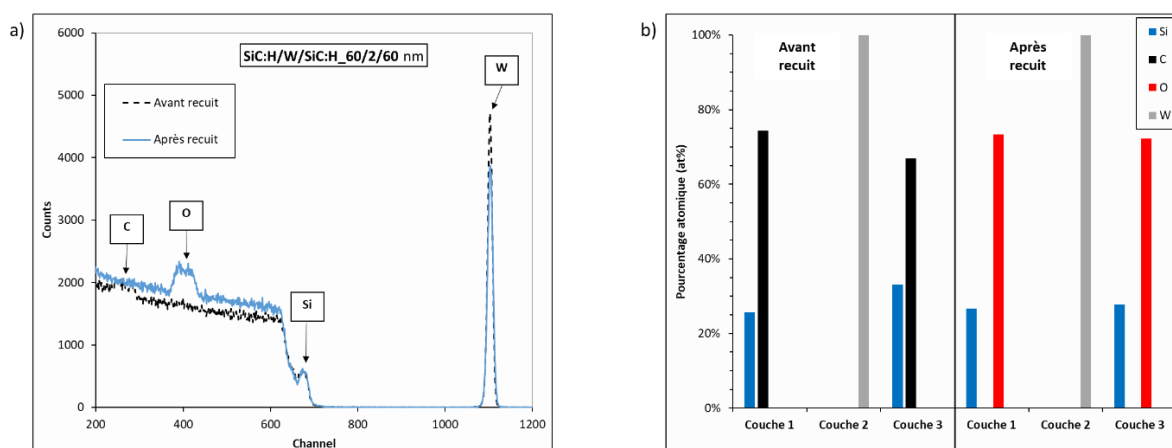
Figure 81 : Images MEB avant et après recuit sous air à 500°C des tricouches SiC:H/W/SiCH_60/2/60 nm (a) et b)) et SiC:H/W/SiCH_60/20/60 nm (c) et d)).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

L'analyse de la composition par RBS est similaire pour les deux types de tricouches (SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm, et _60/20/60 nm). La RBS étant une méthode indirecte, les spectres expérimentaux sont simulés pour remonter à la composition atomique des empilements. Pour ce faire, un empilement de trois couches a été considéré pour les deux designs. Avant recuit, considérer la présence de silicium et de carbone dans la première et la dernière couche, et de tungstène dans la couche intermédiaire, a permis d'obtenir un bon calage entre simulation et expérience, ce qui valide la structure proposée. Après le recuit, on observe la modification de la composition des trois couches, avec l'apparition d'un pic d'oxygène et la disparition du pic de carbone (Figure 82.a et c). L'analyse de la composition de chacune des couches indique la diffusion de l'oxygène à travers l'empilement. En effet, on remarque l'oxydation des différentes couches avec la diminution du pourcentage atomique d'oxygène lorsque l'on se rapproche du substrat (Figure 82.b et d). On voit ainsi une fois de plus l'effet du recuit sous air sur les films SiC:H, qui tendent à s'oxyder avec diminution du carbone. La couche de W intermédiaire s'oxyde elle aussi. Il est difficile de l'observer sur l'empilement 60/2/60 car la couche de W y est très fine (2 nm), et l'ajout de O dans cette couche lors de la simulation des spectres ne donne pas de résultats pertinents. Par contre, l'oxygène est plus identifié dans le cas de l'empilement 60/20/60, où la couche intermédiaire est plus épaisse.

Les profils RBS permettent également d'observer l'étalement du pic de W après le recuit pour le tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 nm, indiquant sa diffusion dans les couches qui l'encapsulent. Pour confirmer ces observations, des mesures XPS ont été réalisées sur ce tricouche.

SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm (Profils RBS avant et après recuit sous air à 500°C pendant 96h)



CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 nm (Profils RBS avant et après recuit sous air à 500°C pendant 96h)

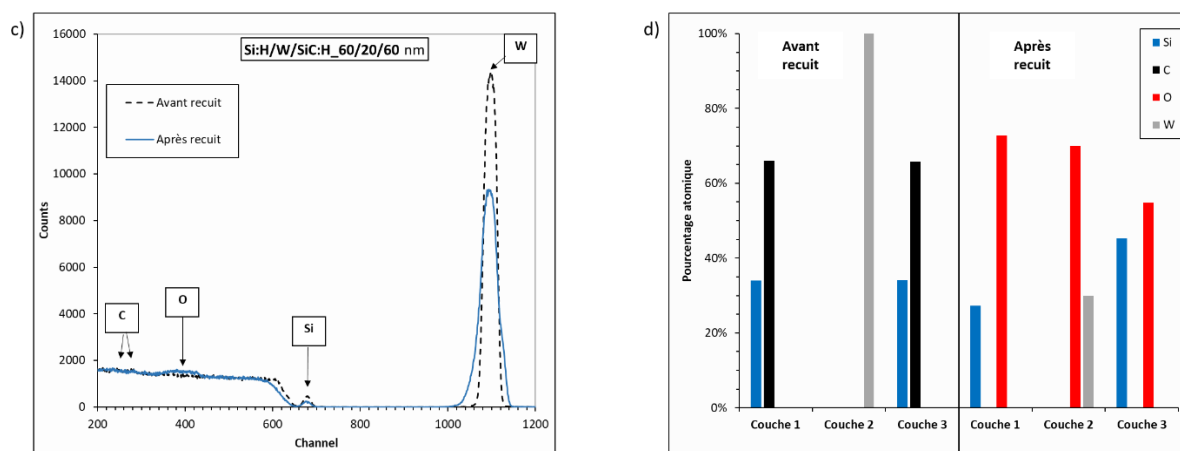


Figure 82 : Profils RBS et analyse de la composition avant et après recuit à 500°C sous air des tricouches SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm (a) et b)), et SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 nm (c) et d)).

La caractérisation par XPS de la surface du SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 n'ayant pas subi de vieillissement thermique a permis d'observer une surface homogène, avec une composition de type $[\text{SiC}_{1.55}][\text{SiO}_2]_{0.5}$. L'extrême surface est en effet naturellement oxydée. L'échantillon a ensuite été érodé par bombardement ionique pour permettre l'analyse de sa composition atomique en fonction de l'épaisseur (ou du temps d'érosion) (Figure 83). La teneur en O chute ainsi très rapidement dès les premières minutes d'érosion, pour atteindre un niveau faible et stable (< 5%, dont une partie est généralement due à la pulvérisation des espèces oxydées sur les surfaces environnantes).

On note également la présence de silicium et de carbone dans la première et la dernière couche (Figure 83). Leurs profils (carré bleu pour le silicium et gris pour le carbone) présentent une symétrie, qui suggère une composition similaire de ces couches, l'hydrogène n'étant pas pris en compte par la technique d'analyse. Le tungstène est détecté non seulement dans la couche intermédiaire, mais également dans les couches de SiC:H, en particulier dans celle qui est la plus proche du substrat. La teneur en W diminue progressivement lorsque l'on se rapproche du substrat. Ces résultats montrent donc que le tungstène diffuse vers la couche interne de SiC:H durant la phase de dépôt. La température d'élaboration de 350°C semble de ce fait déjà suffisante pour permettre la diffusion du tungstène, et favoriser la formation de couches composites recherchées.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

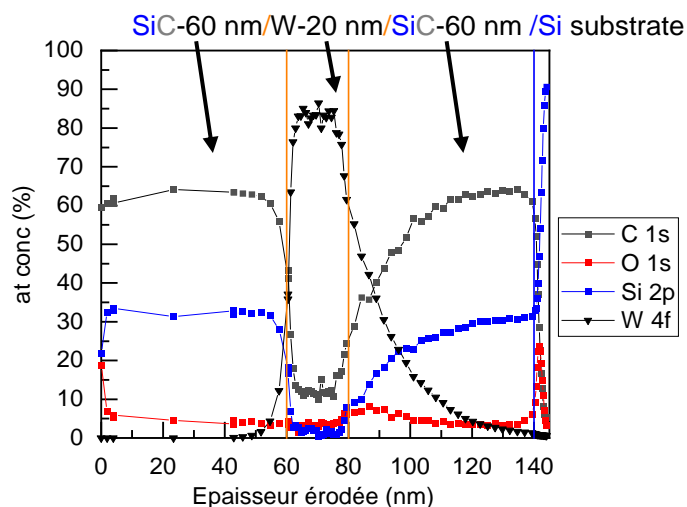


Figure 83 : Distribution des concentrations atomiques dans le tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 après élaboration (mesures XPS).

Après le recuit, on note l'apparition de zones différentes à la surface de l'empilement, en fonction de leur composition : $[\text{WO}_3]$ $[\text{0.15}(\text{SiC}_{10})]$ $[\text{0.3}(\text{SiO}_2)]$ (zones vertes sur la figure 84), et $[\text{3 WO}_3]$ $[\text{SiC}_{10}]$ $[\text{7.2 SiO}_2]$ (zones marron sur la figure 84). Les secondes sont donc nettement plus oxydées que les premières, traduisant une inhomogénéité de surface du tricouche suite au recuit. L'analyse de la composition en profondeur des zones vertes¹ montre l'incorporation et la diffusion de l'oxygène le long de l'empilement, jusqu'au substrat, ainsi que l'appauvrissement en carbone de ces zones (de 60%at. avant recuit à 10%at. après recuit), l'oxygène remplaçant le carbone dans la structure. Ces observations sont en accord avec les résultats RBS, pour lesquels on a constaté après recuit la présence d'oxygène dans les trois couches, et la diminution de son pourcentage atomique lorsque l'on se rapproche du substrat, ainsi que la diminution nette du taux de carbone (Figure 82.d). Les mesures XPS en profondeur sur le tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 permettent également de relever, dans une moindre mesure, la diffusion du tungstène vers la couche supérieure de SiC:H, dans laquelle se forme un oxyde de tungstène. La concentration maximale de W reste dans la couche intermédiaire.

¹ Les zones marrons seront analysées prochainement en XPS.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

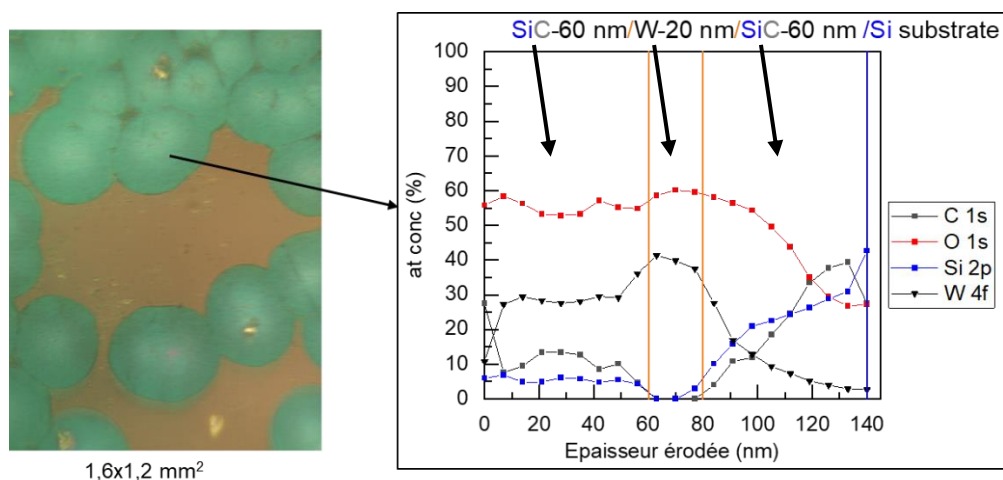


Figure 84 : Image de la surface et distribution des concentrations atomiques du tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 après recuit à 500°C sous air pendant 96h (mesures XPS).

Cette étude de cas permet donc de confirmer la modification de la composition des empilements SiC:H/W/SiC:H lors du recuit, avec l'oxydation des films de SiC:H et de tungstène, et la diffusion de ce dernier. Celle-ci, observée dans le cas du tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 nm, laisse présager qu'il est possible de former des films W-SiC:H en ayant recours au vieillissement thermique. Les images MEB ne sont par contre pas assez résolues pour déterminer à ce stade la structure des films obtenus (formation de grains W dans le volume des couches SiC:H, ou à l'interface W/SiC:H). Il serait donc nécessaire d'effectuer des images TEM ou HRSEM pour finaliser cette étude. Cependant, les nombreuses observations menées jusqu'ici nous permettent de considérer que nous sommes probablement en présence d'une modification de la microstructure des multibicouches W/SiC:H_2/60 nm suite au recuit. Cette modification serait à l'origine de l'amélioration de leurs performances solaires, avec la variation des indices des films constituant l'empilement, suite aux mécanismes d'oxydation et de diffusion causés par le vieillissement thermique.

CONCLUSION

Ce chapitre est consacré à l'étude de faisabilité et au design des composites W-SiC:H par recuit de multibicouches (W/SiC:H)_n. Cette méthode est considérée comme indirecte car elle consiste à provoquer, par traitement thermique, la diffusion du tungstène présent dans des composites dits "2D" (multibicouches), pour obtenir des composites "3D" (inclusions de particules de W dans une matrice SiC:H).

Le premier objectif a donc été de réaliser des composites "2D", en superposant une couche diélectrique de SiC:H élaborée par PACVD du TMS, et une fine couche métallique de W déposée par pulvérisation magnétron d'une cible de tungstène. La variation de l'épaisseur de

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUIITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

la couche de W de 0,5 à 3 nm, et son inclusion dans des tricouches SiC:H/W/SiC:H, nous a permis d'observer que les conditions expérimentales ne permettaient pas le dépôt de grains non contigus de W, enterrés dans les couches SiC:H. En effet, les résultats AFM et les images MEB de la tranche du tricouche SiC:H/W/SiC:H_{60/2/60} nm suggèrent plutôt la formation d'une fine couche continue de tungstène, malgré les faibles épaisseurs visées. Cependant, le but étant d'inciter la formation des composites par le recuit, les conditions d'élaboration (tension de polarisation de la cible, puissance réelle du générateur RF, alimentation DC ou pulsée) n'ont pas été modifiées pour la suite de l'étude.

Afin de définir le design des multibicouches à recuire, la simulation de multibicouches périodiques a été réalisée à l'aide du logiciel COPS, avec un nombre de bicouches W/SiC:H variant de 4 à 9 déposés sur une couche réflectrice de W. En parallèle une étude expérimentale sur l'effet du nombre de bicouches (pris à 4 et 8) et de l'épaisseur de la couche de SiC:H (fixée à 30 ou 60 nm), a permis d'optimiser le design de l'empilement à tester thermiquement. De la simulation comme de l'expérience, il est ressorti qu'augmenter l'épaisseur de l'empilement, en augmentant le nombre de bicouches ou l'épaisseur des films de SiC:H, entraîne une diminution globale du rendement héliothermique. Celle-ci est principalement causée par le fait que l'empilement devient plus absorbant et donc plus émissif (loi de Kirchhoff du corps noir) lorsque l'épaisseur de l'absorbeur augmente. Le design des multibicouches choisi pour les tests de vieillissement (4BiC W/SiC:H_{2/30} nm) a donc été celui présentant l'épaisseur la plus faible et le rendement de conversion le plus élevé ($\eta\%$ égal à 66%). Cette structure a par la suite été identifiée comme stable thermiquement, avec une légère variation de sa composition avec le recuit à 500°C sous air pendant 24h. Cette faible variation de la composition est principalement attribuée à une densification des couches au cours du dépôt, à cause de la température élevée du substrat, maintenue à 350°C.

En effet, à partir des images MEB de la tranche des multibicouches 4BiC et 8BiC W/SiC:H_{2/60} nm, une disparité a pu être observée sur les épaisseurs des films de SiC:H, plus importantes lorsque l'on s'éloigne du substrat. Les couches externes seraient donc moins denses, et présenteraient plus de voies de diffusion pouvant permettre la modification de la microstructure de l'empilement pendant le vieillissement thermique. Le recuit du 4BiC W/SiC:H_{2/60} nm a ainsi permis d'observer une augmentation d'épaisseur de la dernière bicouche W/SiC:H, lié à une augmentation du taux d'oxygène ($\Delta\%O = 16 \text{ \%at.}$) après 12h de recuit à 500°C sous air. Nous avons également pu noter l'apparition d'un pic d'absorption de Si-O aux situés vers 9,5 μm sur le spectre de réflectance de l'empilement recuit. Ces variations de composition et de structure sont néanmoins positives car elles conduisent à l'amélioration des performances solaires, notamment de l'émittance à 500°C %. On note par ailleurs que le recuit sous air pour des temps plus longs (24h, 48h et 96h) par des phénomènes similaires conduit à une stabilisation des performances solaires.

Enfin, des cas d'étude nous ont permis de reproduire et d'analyser le comportement des films présents dans les trois dernières couches de l'empilement 4BiC W/SiC:H_{2/60} nm. Ainsi, le recuit de monocouches de SiC:H à des temps courts (3h, 6h, 12h et 24h) a montré la formation

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUIITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

de liaisons Si-O et la disparition de l'hydrogène lié dès les premières heures de recuit (FTIR). La présence initiale d'hydrogène dans les couches SiC:H et son expulsion avec le recuit peut ainsi être considérée comme ouvrant la voie à la diffusion de l'oxygène ambiant dans la couche, entraînant la modification observée de la structure de la couche externe de SiC:H dans le multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/60 nm. Celle-ci serait a priori moins densifiée, après élaboration, que celle du multibicouche 4BiC W/SiC:H_2/30 nm, à cause d'une influence moindre de la température du substrat, du fait de l'épaisseur plus grande des couches sous-jacentes. D'autre part, le recuit entraînerait la diffusion du tungstène, en plus de celle de l'oxygène, comme observé pour le tricouche SiC:H/W/SiC:H_60/20/60 nm vieilli à 500°C sous air pendant 96h. Ces variations de composition entraînent la variation des indices optiques des films constituant l'empilement. Un fort contraste d'indice, à l'interface entre les bicouches, pourrait permettre l'amélioration des performances solaires. Des caractérisations plus approfondies telles l'XPS en profondeur, sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Bien que les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur la formation de composites 3D (grains de W dans une matrice SiC:H) dans l'empilement 4BiC W/SiC:H_2/60 nm, les tests de vieillissement thermique effectués montrent l'intérêt des multibicouches W/SiC:H pour l'application solaire visée. Des recuits sur des durées plus longues, à des températures plus élevées ou en appliquant des cyclages thermiques restent tout de même à effectuer, afin d'étudier les limites de ce type de revêtement.

Le chapitre suivant présentera l'intérêt des composites (couches SiC:H avec des inclusions métalliques W) par rapport aux multibicouches, ainsi que la méthode d'élaboration directe utilisée pour les réaliser.

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

Ce qu'il faut retenir du Chapitre 3

Simulation vs. Expérimentation

- L'augmentation de l'épaisseur des multibicouches, avec l'augmentation du nombre de périodes ou de l'épaisseur du SiC:H, entraîne une augmentation de l'absorptance mais aussi une forte augmentation de l'émittance thermique, et donc une diminution du rendement héliothermique. Un compromis sur l'épaisseur doit donc être trouvé.

Procédé d'élaboration

- L'élaboration des films de tungstène par pulvérisation cathodique magnétron, pour le domaine des conditions opératoires investiguées ne permet pas de déposer des grains non-contigus de W.
- La température du substrat influence la densification des couches inférieures des empilements déposés. Elle a moins d'influence avec l'augmentation de l'épaisseur des couches.
- L'hydrogène présent dans les films de SiC:H est en partie évacué lorsque la couche est chauffée, ce qui semble favoriser la diffusion de l'oxygène.
- Le tungstène diffuse dans le SiC:H dès 350°C durant l'élaboration des multicouches .
- Le recuit thermique à 500°C sous air post-dépôt modifie la microstructure et la composition des empilements à base de tungstène et SiC:H. Il permet de modifier leurs propriétés optiques.
- Le recuit thermique à 500°C sous air peut être inclus comme étape finale d'élaboration des multibicouches, car il permet d'améliorer leurs performances solaires.

Perspectives

Les perspectives envisagées sont :

- Faire varier les conditions d'élaboration des films de tungstène (tension de polarisation de la cible, puissance réelle du générateur RF, alimentation DC ou pulsée), pour déposer des grains pour les enterrer dans une matrice SiC:H déposée par PACVD.
- Réaliser des tests de vieillissement des films W-SiC:H à des températures supérieures à 500°C, et observer l'évolution de leurs performances solaires (récepteur HT, prédiction de durée de vie).

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES COMPOSITES 3D PAR RECUITS DE MULTIBICOUCHES (COMPOSITES 2D)

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES
COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Dans cette thèse, deux procédés ont été utilisés pour l'élaboration des revêtements composites W-SiC:H. Le chapitre précédent a fait l'objet du premier procédé : la réalisation de multibicouches W/SiC:H, alternant des films minces de W déposés par pulvérisation cathodique RF magnétron, et des couches de SiC:H déposées par dissociation du tétraméthylsilane (TMS) par PACVD. Ces multibicouches sont ensuite recuites afin de favoriser l'interdiffusion entre les couches et améliorer les performances solaires des absorbeurs ainsi réalisés sans altérer l'intégrité du matériau.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons au second procédé envisagé : la PVD réactive pour le dépôt direct de composites W-SiC:H. Son principe repose sur la pulvérisation cathodique d'une cible solide en présence d'un gaz réactif. Elle permet d'effectuer simultanément la dissociation du précurseur gazeux (TMS) nécessaire à l'élaboration de la matrice SiC:H (PACVD), et la pulvérisation de la cible solide pour fournir le métal W (PVD), sous forme de particules métalliques, à insérer dans le composite. En effet, la croissance de nanoparticules a pu être observée dans des procédés PVD dans la littérature. C'est par exemple le cas dans les travaux de Arnas et al. (132) portant sur la formation de particules de carbone dans un plasma généré par une décharge DC pour la pulvérisation d'une cathode en graphite. Kishor Kumar et al. (133) reportent également la croissance de nanoparticules de tungstène suite à la pulvérisation d'une cible de tungstène par un plasma d'argon généré par une décharge DC. En regard de ces travaux, la PVD réactive, couplant les procédés PACVD et PVD, a été envisagée pour l'élaboration directe des cermets W-SiC:H composés d'une matrice céramique de SiC:H, comportant des inclusions de particules métalliques de W.

La première partie de ce chapitre présente l'intérêt des designs métal-SiC:H par rapport à celui des multibicouches W/SiC:H recuits pour l'application solaire visée. Cet intérêt est mis en avant par voie de simulations et optimisations réalisées à l'aide du logiciel COPS. Elles ont été effectuées en considérant des métaux de différentes natures, inclus dans une matrice de SiC:H de référence du laboratoire. Prenant pour cible des performances solaires maximales, l'optimisation a permis de définir des designs optimaux pour ces différents métaux, en fonction de l'épaisseur des revêtements et de la fraction volumique de métal dans le composite. L'influence de ces paramètres sur l'absorptance solaire, l'émittance thermique et le rendement héliothermique est présentée.

La seconde partie de ce chapitre traite de l'étude du procédé de dépôt par PVD réactive radiofréquence à 13,56 MHz (pulvérisation cathodique RF magnétron réactive). Des dépôts ont ainsi été réalisés par pulvérisation d'une cible de tungstène en mélange réactif (plasma Ar/TMS). Cette partie présente l'influence du pourcentage de TMS injecté dans le mélange, de la pression totale de gaz et de l'épaisseur des films, sur la teneur en W dans les films ainsi que sur leurs performances solaires. Compte tenu de l'application solaire haute température visée, des recuits sous air ont été effectués pour étudier leur stabilité thermique. Les transformations induites sur les échantillons sont étudiées.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

La troisième partie de ce chapitre porte sur les premiers éléments montrant l'intérêt d'une excitation micro-ondes additionnelle sur le procédé de PVD réactive magnétron radiofréquence. Dans ce cas, le plasma Ar/TMS est généré en utilisant simultanément un générateur radiofréquence pour polariser négativement la cible de W, et des sources ponctuelles ECR, alimentées par un générateur micro-ondes, pour densifier le volume du plasma. Les composition, microstructure et performances solaires des composites W-SiC:H élaborés par les deux procédés (PVD réactive avec et sans assistance micro-ondes) sont comparées afin de mettre en avant l'intérêt de l'assistance par sources micro-ondes ECR pour la réalisation de films SiC:H contenant des inclusions nanométriques métalliques (W). L'étude plus détaillée du procédé PVD réactive hybride RF/micro-ondes fera l'objet du chapitre suivant.

1. Simulation des revêtements composites de type métal-SiC:H

Les composites, de par leur structure, sont reconnus pour présenter de meilleures propriétés que les autres types de revêtements (cf. Chapitre 1, section 2.1.6, p.39). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux performances solaires optimales que des cermets de type métal-SiC:H peuvent atteindre. A cette fin, des simulations et optimisations ont été effectuées à l'aide du logiciel COPS, en considérant des revêtements constitués d'une matrice céramique SiC:H de référence connue, avec insertion de particules métalliques de différentes natures : or (Au), argent (Ag), molybdène (Mo), cuivre (Cu), aluminium (Al), titane (Ti) et tungstène (W). La figure 85 schématise la structure des cermets simulée. Dans toutes les simulations, les cermets sont posés sur un substrat de fer (Fe), le fer étant le composant majoritaire des aciers constitutifs des tubes absorbeurs de l'application solaire visée. Son épaisseur est beaucoup plus élevée que celle des couches minces (1 mm) et le substrat est donc considéré comme un milieu quasi-infini. Cette épaisseur est représentative des applications visées, où des supports épais de plusieurs millimètres sont utilisés afin de résister aux contraintes thermomécaniques (masse du fluide caloporteur chaud parfois sous pression).

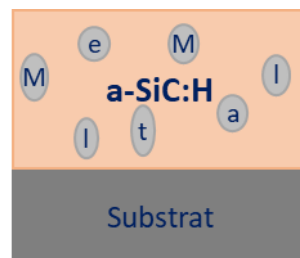


Figure 85 : Design des cermets métal-SiC:H simulés à l'aide du logiciel COPS.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

En amont, les simulations nécessitent les données d'indices optiques complexes des constituants du composite (cf. Chapitre 2). Les indices optiques utilisés pour ces modélisations ont été obtenus :

- Par extrapolation des indices optiques mesurés par ellipsométrie spectroscopique sur des monocouches de SiC:H et de W connues et réalisées en amont avec différentes conditions expérimentales.
- Dans la littérature pour les autres métaux considérés.

Les optimisations effectuées ont permis d'identifier un rendement héliothermique maximal, correspondant à des valeurs optimales des paramètres du design (épaisseur et fraction volumique de métal).

Il est à noter que de nombreuses simulations ont été réalisées en considérant des matrices de SiC:H élaborées par PACVD du TMS à deux températures (350°C et 200°C) et polarisations (0 V et -150 V) du substrat (10). Cependant, nous ne présenterons ici que les résultats de simulation obtenus à partir des indices optiques d'une monocouche de SiC:H élaborée par PACVD du TMS à 350°C sans polarisation du substrat, afin de comparer les composites avec les multibicouches à base unitaire W/SiC:H recuites ayant fait l'objet du chapitre précédent.

1.1. Influence de la nature des particules métalliques sur les performances solaires

Le choix des métaux, de par la variété de leurs indices optiques respectifs, influence les indices et donc les propriétés optiques des composites, simulées par le logiciel COPS. Pour toutes nos simulations nous avons utilisé le modèle d'approximation des milieux effectifs de type Bruggeman, qui considère le composite comme un milieu isotrope et homogène (cf. Chapitre 2 section 5.1, p.98). Dans ce modèle la constante diélectrique effective spectrale du composite ε_{eff} est donnée par les relations (39) et (40), ce qui permet de remonter aux indices optiques nécessaires à la modélisation

$$f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (39)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 \quad (40)$$

Dans ces expressions, f est la fraction volumique de métal dans le matériau composite, ε_i , ε_M et ε_{eff} sont les constantes diélectriques respectivement de la matrice, du métal et du milieu effectif représentant le composite. n et k sont les indices optiques réel et imaginaire.

Les choix des indices optiques du métal et de la matrice, mais également de la fraction volumique de métal dans le milieu, détermineront donc l'indice des composites et leurs propriétés thermo-optiques finales. A titre d'exemple, la figure 86 présente, en fonction de la longueur d'onde (250 nm à 25 μ m), les indices optiques n et k du W, du SiC:H et du composite W-SiC:H résultant (optimisé, cf. Tableau 16 plus loin), obtenus à partir :

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

- D'une matrice SiC:H connue, élaborée à PROMES par PACVD (mesures ellipsométriques UV-NIR extrapolées aux grandes longueurs d'onde) et de données issues de la bibliographie sur le tungstène massif (134) (cermet W-SiC:H, haut) ;
- De la même matrice SiC:H et de mesures ellipsométriques réalisées sur des monocouches de W élaborées à PROMES (composite W(P)-SiC:H, bas).

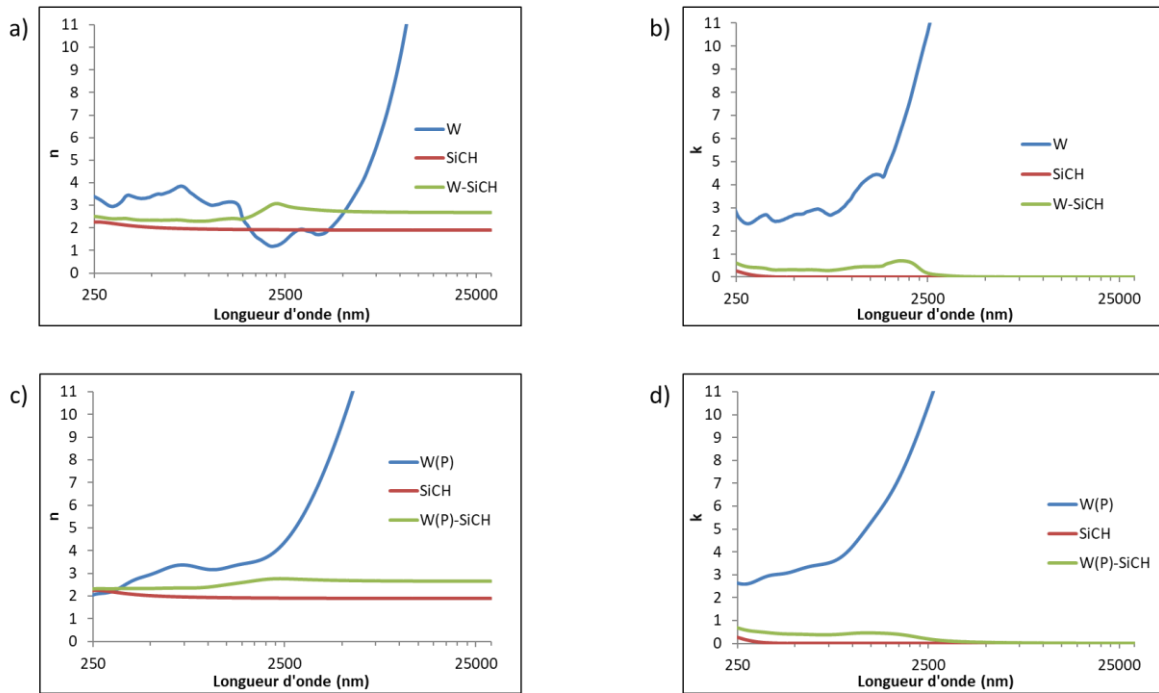


Figure 86 : (a, c) Indices de réfraction n et (b, d) coefficients d'extinction k des composites simulés à partir des indices du W, issus de la bibliographie (W-SiC:H, haut), et obtenus par ellipsométrie sur des monocouches de W élaborées à PROMES (W(P)-SiC:H, bas).

Dans les deux cas, on note l'influence de l'inclusion de W sur les indices optiques : ces derniers sont plus élevés pour le composite que pour la matrice SiC:H, car ceux du W sont élevés. Pour les deux types de composites considérés, l'indice de réfraction n varie entre 2 et 3, et le coefficient d'extinction k entre 0 et 1. On note cependant une réponse optique différente pour les deux composites dans le domaine UV-Vis-NIR, où les indices spectraux du W de la littérature et ceux mesurés (W(P)) diffèrent. Cette différence aura un impact sur les propriétés optiques simulées. La figure 87 reporte les réflectances spectrales obtenues pour les deux cas de composites (optimisés, cf. Tableau 16 plus loin). Les réflectances spectrales présentent des

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

allures similaires, avec un minimum atteint autour de 745 nm, suivi par une augmentation nette puis une quasi-saturation proche de 1 dans l'infra-rouge moyen.

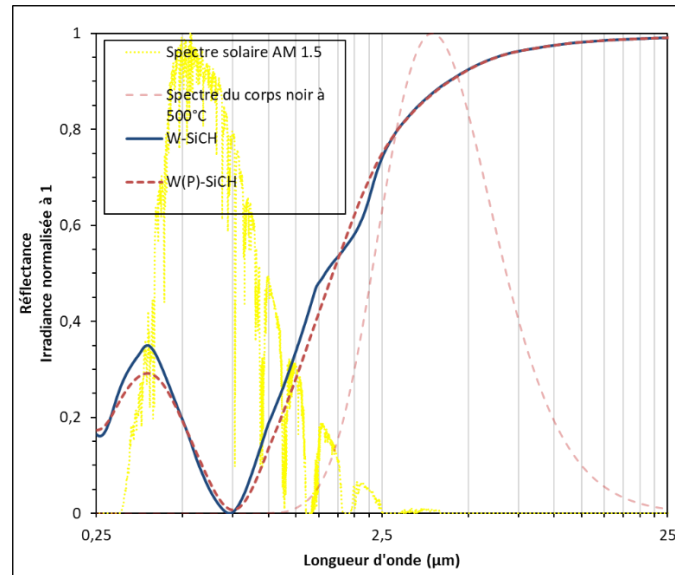


Figure 87 : Spectres de réflectance des composites simulés à partir des indices du W issus de la bibliographie (W-SiC:H), et obtenus par ellipsométrie sur des monocouches de W élaborées à PROMES (W(P)-SiC:H).

Les légères différences observées sont à l'origine des variations des performances solaires obtenues pour les deux simulations (Tableau 16). Même si leurs rendements héliothermiques sont très proches, celui du composite W(P)-SiC:H utilisant les indices du W réel mesurés est légèrement supérieur à celui du W-SiC:H utilisant les indices du W issus de la bibliographie (η respectivement égal à 73,3% et 71,6 %). En effet, si leurs émittances thermiques sont équivalentes, l'absorptance solaire du W(P)-SiC:H est légèrement plus élevée, du fait de sa réflectance légèrement plus faible dans le domaine UV-Vis-NIR (Figure 87).

Tableau 16 : Absorptance solaire α_s , émittance ε (500°C) et rendement héliothermique η des composites simulés à partir des indices du W issus de la bibliographie (W-SiC:H), et obtenus par ellipsométrie sur des monocouches de W élaborées à PROMES (W(P)-SiC:H).

Composite simulé	α_s (%)	ε (500°C) (%)	η (%)	Épaisseur (nm)	Fraction volumique (%)
W-SiC:H	80,3	10,6	71,6	60	16
W(P)-SiC:H	81,8	10,5	73,3	62	16

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

La maximisation du rendement héliothermique, via l'optimisation de la fraction volumique de métal et de l'épaisseur du composite, conduit pour les deux cermets simulés à des épaisseurs optimales de l'ordre de 60 nm, pour une fraction volumique de métal identique et égale à 16%. Les caractéristiques du composite simulé à partir des données optiques de la littérature pour le métal (W-SiC:H) sont donc très proches de celles du composite simulé à partir de données expérimentales (W(P)-SiC:H).

Ainsi, pour ce qui suit, plutôt que de réaliser au laboratoire des monocouches des métaux cités plus haut, puis de les caractériser expérimentalement par ellipsométrie spectroscopique pour obtenir leurs indices optiques afin de simuler des composites métal-SiC:H, nous avons choisi d'utiliser des données optiques issues de la littérature pour ces métaux. Seules les données de la matrice SiC:H sont expérimentales pour les simulations et les optimisations des composites présentées dans la suite.

A des fins de comparaison, nous avons fait varier la nature du métal utilisé, donc les indices optiques, et déterminé par simulation les performances solaires maximales des composites métal-SiC:H, et les caractéristiques (épaisseur et fraction volumique de métal) optimales correspondantes. La figure 88 présente l'absorptance solaire, l'émittance à 500°C et le rendement héliothermique obtenus pour les absorbeurs cermets métal-SiC:H simulés, pour plusieurs types d'inclusions métalliques (Au, Ag, Mo, Cu, Al, Ti et W) dans la matrice SiC:H. Le tableau 17 regroupe leurs valeurs, ainsi que les épaisseurs et fractions volumiques de métal optimisées correspondantes.

Pour comparaison, deux références sont également représentées :

- la matrice SiC:H seule en l'absence de métal : elle présente une absorptance solaire α_s de 65,9%, une émittance thermique ε (500°C) de 8,6% et un rendement héliothermique η de 58,9% pour une épaisseur optimale égale à 55 nm.

- un multibicouche simulé à base unitaire W/SiC:H_2 nm/60 nm constitué de 4 périodes (cf. Chapitre 3, noté 4 W/SiC:H_2/60). une fois élaborée par plasma, après caractérisation thermo-optique, cette structure présente un rendement η égal à 51,9%, ce qui conduit, après recuit sous air à 500°C pendant 12 heures à une valeur maximale de 66,7%. Cette valeur de rendement héliothermique est déjà supérieure aux valeurs maximales obtenues antérieurement à PROMES dans le cas de structures à 4 couches non périodiques W/SiC:H/W/SiC:H (10).

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

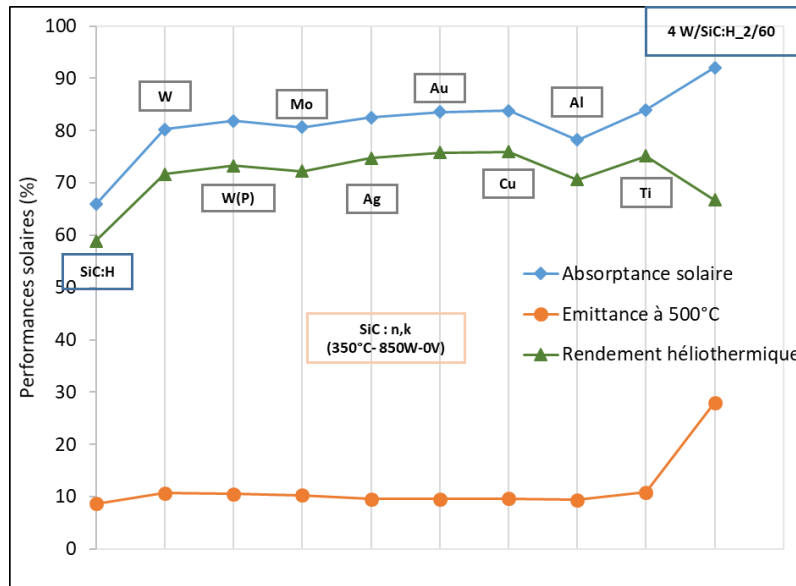


Figure 88 : Absorptance solaire α_s , émittance thermique ε (500°C) et rendement héliothermique η des composites simulés en fonction de la nature des inclusions métalliques pour une même matrice de SiC:H.

Tableau 17 : Absorptance solaire α_s , émittance ε (500°C), rendement héliothermique η et épaisseur et fraction volumique de métal optimales correspondantes, des composites simulés en fonction de la nature des inclusions métalliques pour une même matrice de SiC:H.

Composite simulé	α_s (%)	ε (500°C) (%)	η (%)	Épaisseur (nm)	Fraction volumique (%)
SiC:H	65,9	8,6	58,9	55	0
Multicouche 4 W/SiC:H_2/60 recuit 500°C	72,3	12,3	66,7	429	44
W-SiC:H	80,3	10,6	71,6	60	16
W (P)-SiC:H	81,8	10,5	73,3	62	16
Mo-SiC:H	80,6	10,3	72,2	62	15

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Ag-SiC:H	82,5	9,6	74,7	61	12
Au-SiC:H	83,5	9,6	75,8	60	13
Cu-SiC:H	83,8	9,7	76	63	12
Al-SiC:H	78,2	9,4	70,6	49	16
Ti-SiC:H	84	10,9	75,1	71	15

L'analyse des résultats conduit aux commentaires suivants :

- Quelle que soit la nature du métal, les performances solaires obtenues sont significativement supérieures aux deux références. En effet, bien que l'émittance augmente d'environ 1 à 3 points par rapport à celle de la matrice de SiC:H, l'augmentation importante des absorptances solaires (> 10 points) des différents composites conduit à une augmentation nette des rendements héliothermiques. Ils atteignent des valeurs comprises entre 70,6% et 76%.

- Ces performances sont supérieures à celles des multibicouches d'épaisseur totale 429 nm, composées de 4 bicouches W/SiC:H_2 nm/60 nm déposées sur une couche réflectrice de W de 181 nm.

- De façon générale, les épaisseurs optimales des cermets simulés sont comprises entre 48 nm et 71 nm. Elles sont ainsi beaucoup moins importantes que celles des multibicouches périodiques ou des multicouches asymétriques (10), nécessitant quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. De plus, les performances optimales sont obtenues pour des composites contenant entre 12% et 16% de métal (fraction volumique), ce qui est inférieur au cas des multicouches. Ceci est a priori intéressant vis-à-vis du coût matière et donc du coût de production des couches, qui s'en trouvent réduits s'il est possible de réaliser ces structures par procédé plasma.

Si de manière générale, les absorbeurs cermets présentent de meilleures performances optiques que les multibicouches, il est important de noter que ces performances varient en fonction de la nature du métal considéré. En effet, les composites à base de cuivre, d'or, de titane et d'argent présentent des rendements héliothermiques plus élevés que les autres (74,7 à 76%). Ces métaux sont donc de bons candidats pour l'application visée. En effet, à l'exception du titane, s'ils sont inclus dans une matrice diélectrique adaptée sous forme de particules nanométriques, ils peuvent présenter, sous le flux photonique dans le domaine visible-proche IR, et sous certaines conditions, une réponse liée aux effets de résonance plasmon de surface (SPR) (30). Ainsi, on peut envisager via ces phénomènes une augmentation sensible de l'absorptance solaire des cermets Au-SiC:H, Ag-SiC:H et Cu-SiC:H. Cependant, ces

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

métaux ne sont pas envisageables pour des applications à haute température car ils ne sont pas stables thermiquement et ont tendance à diffuser, s'agglomérer ou se défragmenter (29,30). Le tungstène, lui, est un métal réfractaire à haut point de fusion, donc un bon candidat pour l'application haute température visée. Le tungstène élaboré à PROMES, utilisé dans les multicouches décrites au chapitre précédent et considéré dans les simulations du composite W(P)-SiC:H, présente également un bon rendement héliothermique, bien que les effets SPR engendrés dans ce cas, situés dans le proche IR, soient moins bénéfiques à l'absorption solaire.

Les résultats précédents concernent le design optimisé de composites pour différents métaux. Les paramètres permettant l'optimisation des performances thermo-optiques sont l'épaisseur totale du composite et la fraction volumique de métal dans le matériau. Afin de mieux appréhender le rôle de ces deux paramètres, dans une vision paramétrique, sur la base de l'exemple du composite à haut rendement héliothermique Cu-SiC:H, le paragraphe suivant tente de montrer de façon indépendante l'influence de l'épaisseur totale du film et de la fraction volumique de métal dans le composite. Ce composite fait en effet partie de ceux qui présentent un bon compromis entre absorptance solaire élevée et émittance thermique faible.

1.2. Influence des paramètres du design sur les performances solaires

Pour cette étude, nous avons réalisé des simulations de cermets Cu-SiC:H, en maintenant à chaque fois l'un des paramètres (épaisseur totale du film ou fraction volumique de métal dans le composite) fixe, et en faisant varier l'autre autour de sa valeur optimale. Ce type d'étude permet par exemple de visualiser si la croissance par plasma de tels matériaux est envisageable, quelles marges d'erreurs expérimentales l'élaborateur peut s'autoriser (sur la durée de dépôt lorsqu'il connaît la vitesse de dépôt au préalable, sur les écarts aux conditions de génération du plasma, etc.), etc.

1.2.1. Epaisseur du composite

Pour observer l'influence de l'épaisseur du composite, des simulations ont été effectuées en la faisant varier de 5 nm, 10 nm et 20 nm autour de sa valeur optimale (63 nm, cf. Tableau 17), pour le composite Cu-SiC:H de fraction volumique de métal trouvée optimale à 12%. Les simulations ont ainsi été réalisées en considérant des épaisseurs totales égales à 43 nm, 53 nm, 58 nm, 63 nm, 68 nm, 73 nm et 83 nm.

Pour ces simulations, les indices optiques n et k du composite ne varient pas puisque sa composition chimique est fixée. Ainsi le décalage entre les spectres de réflectance (Figure 89) est causé par la seule variation de l'épaisseur. En effet, en se focalisant sur l'intervalle compris entre 0.25 et 3 μm dans lequel on observe ce décalage, on relève la même tendance que celle observée pour l'étude de l'influence de l'épaisseur sur les performances solaires des

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

multicouches (cf. Chapitre 3, section 2) : le décalage des spectres de réflectance vers l'infrarouge avec l'augmentation de l'épaisseur. Il est à l'origine de la variation des performances solaires reportées sur la figure 90.

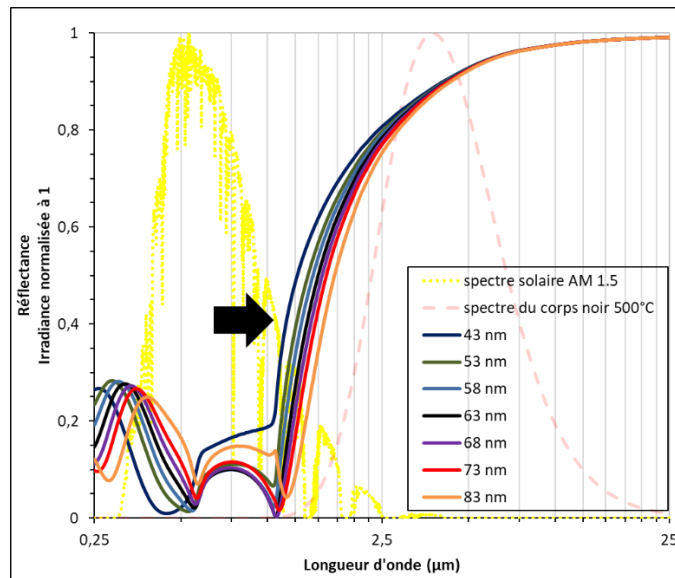


Figure 89 : Spectres de réflectance simulés pour un composite Cu-SiC:H d'épaisseur variant de 5 nm, 10 nm et 20 nm autour de la valeur optimale (63 nm).

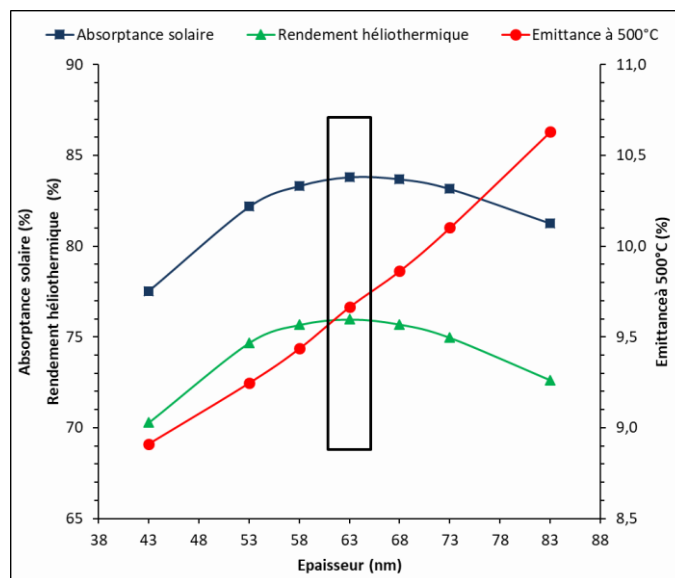


Figure 90 : Absorptance solaire, émissivité à 500°C et rendement héliothermique simulés pour un composite Cu-SiC:H d'épaisseur variant de 5 nm, 10 nm et 20 nm autour de sa valeur optimale (63 nm, entourée en noir).

La figure 90 montre ainsi logiquement que l'émissivité augmente progressivement avec l'épaisseur du composite. En effet l'augmentation de cette dernière décale la position

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

(longueur d'onde) du cut-off (transition de basse vers haute réflectance) dans l'infrarouge, diminuant la sélectivité du composite. D'autre part l'absorptance solaire et le rendement héliothermique présentent des valeurs maximales ($\alpha_s = 83,8\%$ et $\eta = 76\%$) pour 63 nm d'épaisseur, correspondant à la valeur optimale obtenue pour un composite Cu-SiC:H de fraction volumique métallique égale à 12%. En dehors de ces valeurs, les positions des maxima et minima de réflectance se décalent : il n'y a alors plus de minimum de réflectance au niveau du maximum d'irradiance solaire (autour de 530 nm), ainsi la performance solaire diminue. Les variations observées sont faibles (< 2 points) lorsque l'épaisseur croît ou décroît de moins de 10 nm. Au-delà, quand on passe de 63 nm à 43 nm ou à 83 nm par exemple, la variation de l'émittance reste négligeable (< 1 point), mais la diminution de l'absorptance solaire entraîne celle du rendement héliothermique, qui varie d'environ 3,5 à 6 points. Donc seules des variations importantes de l'épaisseur du composite ont un impact négatif sur ses performances solaires. Ainsi, une erreur inférieure à 10 nm sur l'épaisseur de dépôt reste acceptable et doit permettre d'atteindre ou de s'approcher suffisamment des performances maximales prévues. De tels films sont donc tout à fait réalisables avec nos procédés plasmas, pour lesquels des variations d'épaisseur inférieures à 10 nm sont aisément contrôlables.

1.2.2. Fraction volumique de métal

La fraction volumique de cuivre a ensuite été variée de 5% à 35%, en passant par sa valeur optimale égale à 12%, pour un cermet Cu-SiC:H d'épaisseur fixée à 63 nm. Ce changement de composition modifie les indices optiques du composite. La figure 91 présente les indices optiques spectraux obtenus par simulation de chaque design, sur une gamme allant de 0.25 à 7 μm , les courbes étant constantes au-delà. Plusieurs phénomènes peuvent être observés avec l'augmentation de la fraction volumique de métal. Parmi eux, on note le décalage des spectres d'indices de réfraction n vers l'infra-rouge. Ils augmentent de 2 jusqu'à 4 entre 0% et 20% de fraction volumique, puis diminuent de nouveau au fur et à mesure que la proportion de métal augmente dans le composite (Figure 91.a). Le coefficient d'extinction k (Figure 91.b) croît avec le contenu en Cu dans le composite, car il tend à se rapprocher de celui du cuivre pur.

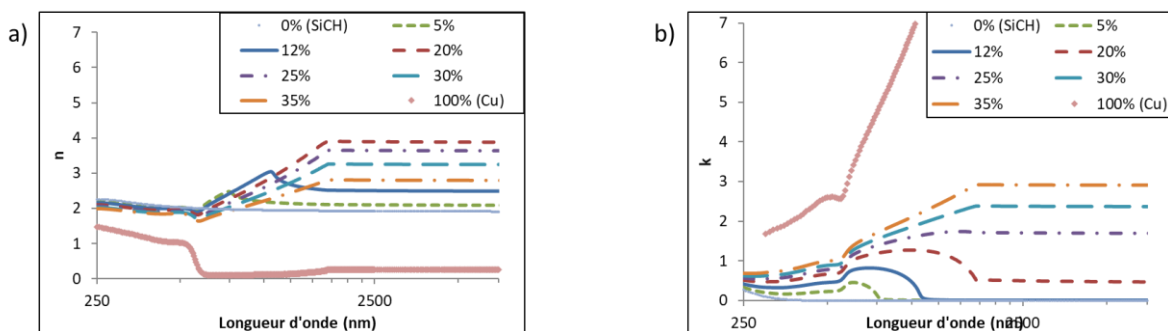


Figure 91 : Influence de la fraction volumique de métal sur l'indice de réfraction n (a) et le coefficient d'extinction k (b) simulés, à partir du modèle de Bruggeman, pour des composites Cu-SiC:H d'épaisseur optimale 63 nm.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Faire varier la fraction volumique permet donc de modifier très sensiblement et logiquement la réponse optique des composites puisqu'elle en définit la nature chimique. En conséquence, les autres propriétés thermo-optiques varient de façon importante comme on peut le constater sur la figure 92 qui présente les réflectances spectrales simulées obtenues à partir des indices optiques de chaque design Cu-SiC:H.

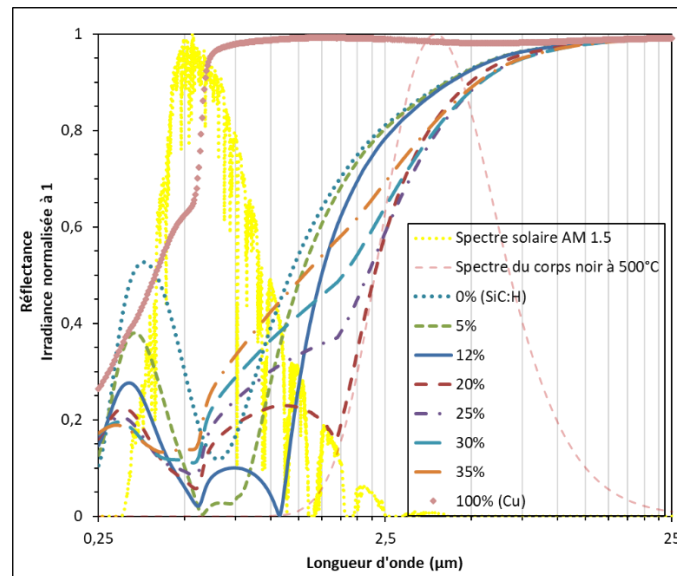


Figure 92 : Réflectances spectrales simulées pour des composites Cu-SiC:H d'épaisseur 63 nm pour une fraction volumique variant entre 0% (SiC:H) et 100% (Cu).

Les spectres de réflectance obtenus laissent tous présager du caractère spectralement sélectif des films composites Cu-SiC:H simulés. En effet, on note pour tous les designs la présence d'une transition de la réflectance entre les faibles valeurs dans la gamme solaire et celles qui tendent vers 1 dans l'infra-rouge. La longueur d'onde de ce cut-off est décalée vers l'infra-rouge lorsque la proportion de métal varie de 5% à 20% pour une épaisseur fixe. Au-delà de 20%, elle est de nouveau décalée vers les faibles longueurs d'onde à cause à nouveau de la diminution de l'indice n (Figure 91.a), qui cause le redressement et l'aplatissement progressif des spectres de réflectance, marqué par l'atténuation progressive des minima de réflectance dans le visible et le proche infra-rouge : au fur et à mesure que la proportion de Cu augmente, le comportement optique se rapproche de celui du cuivre pur. La modification des spectres de réflectance avec l'augmentation de la fraction volumique entraîne nécessairement la variation des performances solaires regroupées sur la figure 93.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

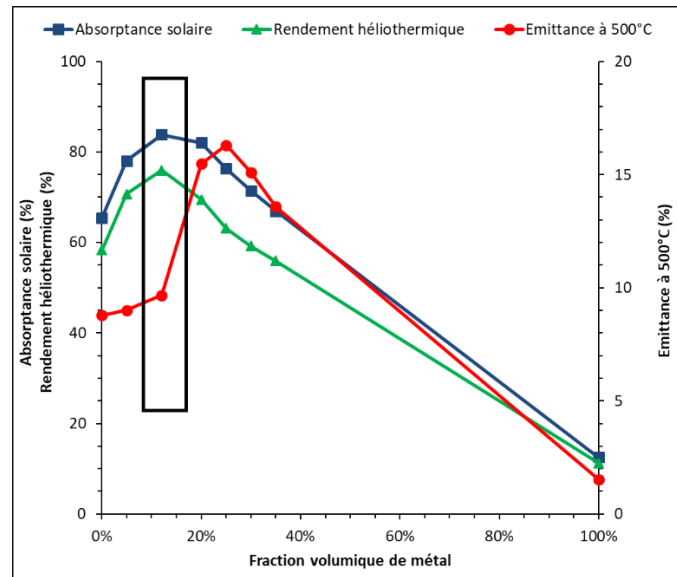


Figure 93 : Absorptance solaire α_s , émissance ε (500°C) et rendement héliothermique η simulé d'un composite Cu-SiC:H d'épaisseur 63 nm, pour des fractions volumiques de métal variant entre 0% (SiC:H) et 100% (Cu).

L'absorptance solaire et l'émissance thermique passent par des maxima pour des proportions de cuivre autour de respectivement 12% ($\alpha_s = 83,8\%$) et 25% ($\varepsilon (500^\circ\text{C}) = 16,3\%$). Le meilleur compromis est bien sûr atteint pour la valeur optimale de fraction volumique, avec un rendement héliothermique égal à 76% pour une fraction volumique de cuivre de 12%. Lorsque cette dernière augmente jusqu'à 35%, le rendement héliothermique η diminue significativement de 20 points. Au-delà de la valeur optimale, les cermets Cu-SiC:H deviennent moins absorbants et plus émissifs.

Ces travaux mettent en avant l'influence de la nature du métal sur les performances solaires maximales pouvant être atteintes par des composites constitués d'une matrice de SiC:H contenant des inclusions métalliques (Au, Ag, Mo, Cu, Al, Ti et W). Les paramètres optimaux du design (épaisseur et fraction volumique de métal) donnant accès à ces performances ont été identifiés. La sensibilité des propriétés optiques des cermets à ces paramètres a été investiguée en se basant sur le cas d'un composite Cu-SiC:H. Cette étude préalable par voie de simulation permet de démontrer l'intérêt des absorbeurs cermets métal-SiC:H pour applications CSP. Ils présentent en effet de meilleures performances optiques simulées comparés aux absorbeurs multicouches W/SiC:H recuits, pour des épaisseurs de matière plus faibles. Envisager leur élaboration est donc nécessaire. Les premiers essais d'élaboration de tels composites font l'objet des parties suivantes de ce chapitre. Nous nous y focalisons sur le cas de W-SiC:H, composite a priori performant au vu des résultats de simulation, les deux matériaux le constituant (W et SiC:H) ayant été antérieurement déposés séparément pour réaliser les multicouches présentées au chapitre précédent.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

2. Elaboration des composites W-SiC:H par PVD réactive radiofréquence : Etude du procédé de dépôt

Les simulations réalisées ont permis de montrer l'intérêt des absorbeurs cermet, constitués d'une matrice céramique contenant des inclusions métalliques, par rapport aux multib couches pour une application CSP. Il est important de noter qu'au-delà de leurs performances solaires, ces composites sont également intéressants du fait de leur structure qui leur confère a priori de bonnes propriétés thermomécaniques. De ce fait, nous avons étudié différents procédés de dépôt afin de tenter d'élaborer des composites W-SiC:H. Dans cette partie, nous nous intéresserons à la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence réactive, abrégée « PVD réactive » dans la suite.

La PVD réactive exposée ici est un procédé de dépôt par plasma qui consiste à générer les espèces constitutives de la couche mince par pulvérisation d'une cible solide à l'aide d'un plasma composé d'un ou plusieurs gaz réactifs. Pour l'élaboration des composites W-SiC:H par cette technique, une cible de W a été pulvérisée à l'aide d'un plasma d'argon et de TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), le premier étant le gaz vecteur et le second le gaz réactif. La génération du plasma Ar/TMS permettrait de produire des inclusions métalliques de W, par bombardement ionique de la cible solide, simultanément aux espèces constitutives de la matrice SiC:H, par dissociation du TMS (précurseur gazeux).

2.1. Recherche des conditions expérimentales pour le dépôt de composites W-SiC:H par PVD réactive radiofréquence

Pour ces travaux, l'excitation nécessaire à la création du plasma est fournie par un générateur radiofréquence (13,56 MHz). La cible de W, posée sur une cathode magnétron, est polarisée négativement (V_{dc}), les parois du réacteur étant reliées à la masse. La tension d'autopolarisation de la cible a été fixée à -300V pour tous les films élaborés (contrôle en V_{dc} du générateur RF). Le régime de pulvérisation élémentaire de la cible (cf. Chapitre 1, section 3.2.3, p.56) est recherché afin d'éviter la pollution de cette dernière par la formation d'une couche à sa surface (pollution de la surface de la cathode = régime de pulvérisation de composé). Il a donc été nécessaire de définir dans un premier temps un domaine d'étude correspondant aux débits de TMS pour lesquels on peut déposer des composites W-SiC:H tout en limitant la pollution de la cible durant l'élaboration. Le choix des conditions expérimentales ne se basera donc pas sur les performances solaires.

2.1.1. Choix du domaine d'étude : Effet du débit (pourcentage) de TMS

Dans cette partie, le débit (pourcentage équivalent en débit ou pression partielle) de TMS a été varié entre 0,5 et 5 sccm (2% et 20% de TMS dans le mélange Ar/TMS), pour un débit total de gaz Ar+TMS fixé à 25 sccm (compensation par le débit d'argon). Les échantillons ont été

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

élaborés directement sur substrat de silicium chauffé à 350°C, sans polarisation additionnelle de la surface de l'échantillon. Contrairement aux multicouches, il n'y a pas ici de sous-couche réflectrice infra-rouge de tungstène déposée avant le composite. L'objectif est ici, dans un premier temps, de faire varier la quantité de tungstène introduite dans les couches et d'évaluer la capacité du procédé à obtenir des grains métalliques dans une matrice SiC:H. Le choix des conditions expérimentales ne se basera pas sur les performances solaires, qui nécessitent une étape d'optimisation, qui sera présentée par la suite.

Le tableau 18 présente les conditions expérimentales utilisées pour la réalisation des films, dont l'épaisseur a été mesurée par profilométrie à stylet. La figure 94 montre les images MEB en surface et en tranche de ces films. Pour une durée de dépôt constante, égale à 30 min pour tous les échantillons, l'augmentation du débit de TMS (à débit total constant) entraîne l'augmentation de l'épaisseur de matériau déposée. L'augmentation relative de la concentration de précurseur dans la décharge peut en effet entraîner une plus forte production d'espèces menant à la croissance de la matrice SiC:H, via la dissociation du TMS et la recombinaison d'espèces issues de cette dissociation. Ceci conduirait à l'augmentation du flux d'espèces réactives reçue par le substrat et donnant lieu au dépôt, et donc à une augmentation de l'épaisseur de matière déposée). Aucune analyse par spectroscopie d'émission optique n'a été réalisée sur ce plasma pour valider cette hypothèse, mais cette dernière est corroborée par l'évolution de la pression dans l'enceinte de dépôt, le réacteur ne disposant pas de vanne de régulation de pression : alors que la pression dans l'enceinte ne varie quasiment pas ($3,8 \cdot 10^{-3}$ mbar à $4,2 \cdot 10^{-3}$ mbar) pour les faibles pourcentages de TMS dans le domaine 2-5%, elle double (jusqu'à $7,2 \cdot 10^{-3}$ mbar) lorsqu'on atteint 20% de TMS dans le mélange gazeux (Tableau 18). Ce phénomène peut être provoqué par l'augmentation de la concentration d'espèces dans le réacteur, qu'elles soient directement issues de la dissociation du précurseur ou découlant de recombinaisons.

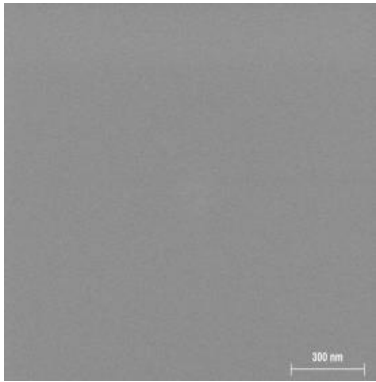
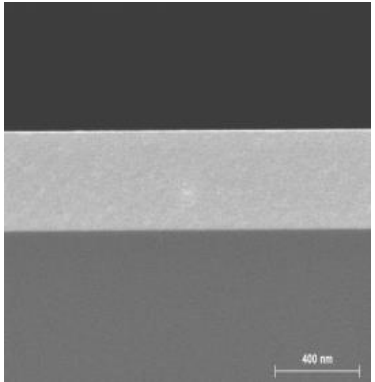
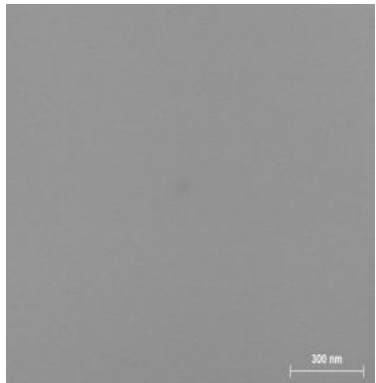
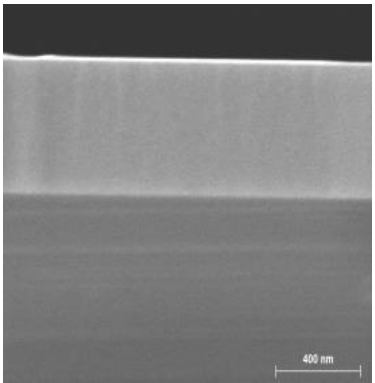
Cet argument ne prend pas en considération une modification de microstructure des films. Néanmoins les images MEB ne montrent pas de modification importante de la morphologie en surface et en tranche des films obtenus, qui restent semble-t-il denses quel que soit le pourcentage de TMS injecté dans le plasma (Figure 94).

Tableau 18 : Conditions expérimentales et épaisseurs des échantillons, élaborés sur silicium à 350°C pendant 30 min, par PVD réactive pour une tension de polarisation de la cible de – 300 V.

Echantillons	Débit de TMS (Pourcentage)	Débit d'argon	Pression	Epaisseurs
E _{2%}	0,5 sccm (2%)	24,5 sccm	$3,8 \cdot 10^{-3}$ mbar	320 nm

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

E _{3%}	0,75 sccm (3%)	24,25 sccm	3,8. 10 ⁻³ mbar	680 nm
E _{4%}	1 sccm (4%)	24 sccm	4,1. 10 ⁻³ mbar	800 nm
E _{5%}	1,25 sccm (5%)	23,75 sccm	4,2. 10 ⁻³ mbar	840 nm
E _{20%}	5 sccm (20%)	20 sccm	7,2. 10 ⁻³ mbar	1240 nm

Echantillons	Images MEB de la surface	Image MEB de la tranche
E _{2%}		
E _{3%}		

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

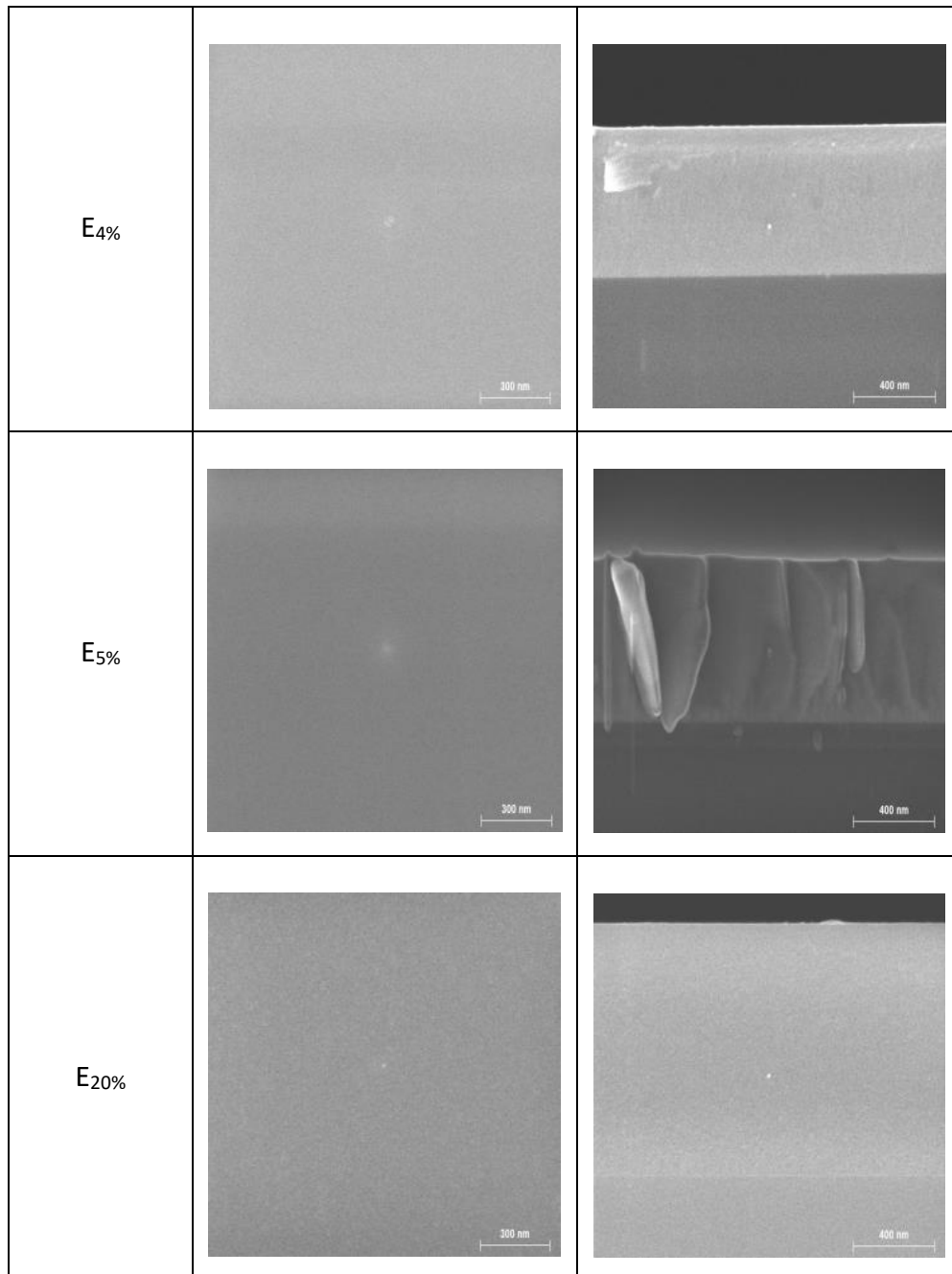


Figure 94 : Images MEB de la surface et de la tranche des échantillons E_{2%}, E_{3%}, E_{4%}, E_{5%} et E_{20%} élaborés par PVD réactive radiofréquence sur substrat de silicium.

En revanche la composition élémentaire des dépôts varie très sensiblement avec le taux de précurseur, comme l'indique la figure 95. Cette figure présente, pour les différents pourcentages de TMS injectés dans la décharge, l'évolution des compositions atomiques en W, Si, C et O mesurées par EDS, l'hydrogène n'étant pas détectable par ces techniques mais nécessairement présent dans les films. En complément, des mesures RBS ont été réalisées sur

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

des films similaires aux échantillons E_{3%} et E_{5%} mais d'épaisseur inférieure à 200 nm. Les résultats des deux techniques sont en bon accord.

De manière générale, on remarque que les films contiennent de faibles taux d'oxygène. Leurs taux de carbone et de silicium augmentent naturellement avec le pourcentage de précurseur TMS (Si(CH₃)₄) utilisé, tandis que le taux de W diminue.

On note que le silicium n'est pas détecté en EDS dans la monocouche élaborée avec 2% de TMS, équivalent à un débit injecté de 0,5 sccm. Ceci peut être dû au recouvrement des contributions EDS du silicium et du tungstène (présent en grande quantité dans ce cas), dont les raies sont très proches (cf. Chapitre 2 section 3.1, p.80). Dans ce cas, la composition en tungstène peut être surévaluée au détriment du silicium. A l'opposé, le dépôt élaboré avec le débit de TMS le plus élevé (5 sccm, équivalent à 20% du débit total de gaz injecté) présente la composition la plus riche en silicium, alors que la quantité de tungstène détectée est quasiment nulle.

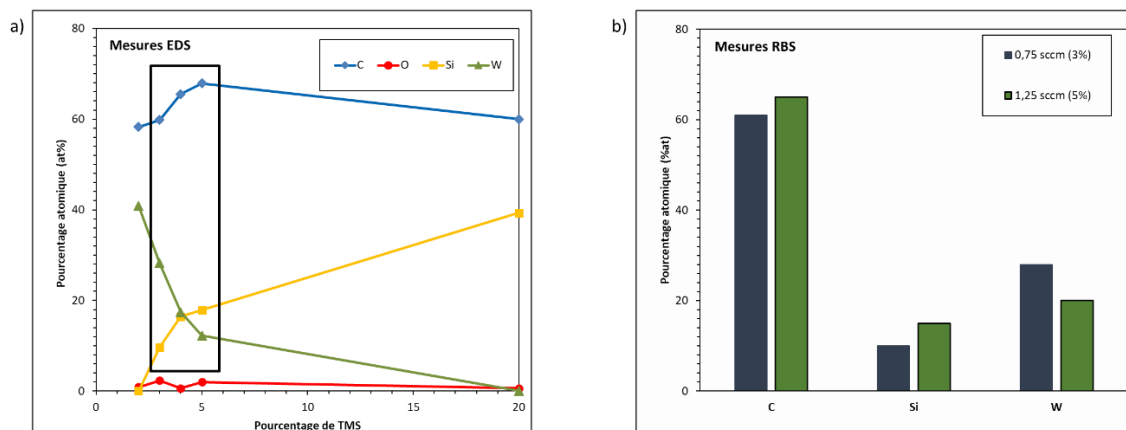


Figure 95 : Evolution du taux des espèces constitutives dans les films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction du pourcentage de TMS (mesures EDS a) et RBS b)).

Dans le domaine investigué, le rapport des compositions atomiques Si/C est dans le domaine 0,16 - 0,26 pour les faibles pourcentages de TMS (respectivement 3 et 5% correspondant à 0,75 et 1,25 sccm), ce qui se rapproche de la stœchiométrie initiale de la molécule de TMS (où Si/C = 0,25). A l'inverse le ratio Si/C obtenu pour le film ne comportant quasiment pas de tungstène (20% de TMS dans le mélange Ar/TMS) est proche de celui obtenu antérieurement pour des dépôts PACVD à partir de TMS (Si/C = 0,7). Dans ce cas, comme l'indiquent les photos de la cible après dépôt (Figure 96), le taux de TMS élevé conduit à un dépôt contenant du carbone et du silicium polluant la cible, qui n'émet alors quasiment plus de tungstène. On passe d'un régime de pulvérisation élémentaire (pulvérisation de la cible de W pure) pour les faibles taux de TMS dans le plasma, à un régime de pulvérisation d'un composé W-Si-C-H, voire d'un dépôt SiC:H, pour les plus forts taux de TMS injectés.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

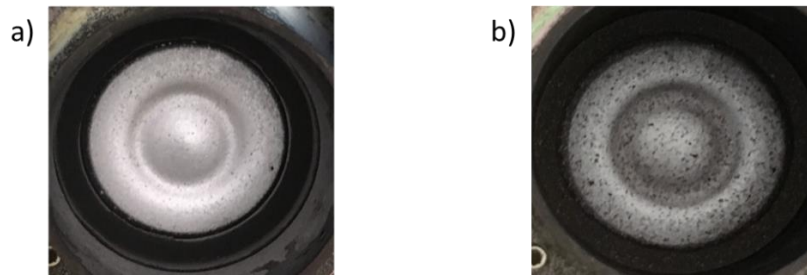


Figure 96 : Aspect visuel de la cible après dépôt des films avec 1,25 sccm (a) et 5 sccm (b) de TMS.

Le phénomène de pollution de la cible limite considérablement l'apport de tungstène vers les couches en croissance. L'augmentation des pourcentages atomiques de silicium et de carbone dans les films est ainsi logiquement concomitante à la diminution de celui du tungstène, du fait de la limitation de la pulvérisation du métal. De plus, dans ce procédé, le plasma Ar/TMS généré est localisé proche de la cible, en raison des aimants concentriques de la cathode magnétron sur laquelle elle est posée. Les réactions entre la cible et les espèces issues de la dissociation du TMS sont donc favorisées. La composition du film obtenue sur le substrat dépend ainsi du débit de gaz réactif injecté, mais également, au niveau de la cible, de la différence nette entre la vitesse de dépôt de la couche de pollution et le rendement de pulvérisation de la cible polluée (recouverte d'un dépôt), ce qui est classique en PVD réactive.

Ainsi, c'est dans le domaine expérimental restreint 3% - 5% de TMS (bien en-dessous de 20% dans tous les cas) dans le mélange gazeux, que l'on pourra à la fois :

- faire croître une matrice contenant du silicium Si et du carbone C,
- et apporter le tungstène W par voie de pulvérisation de la cible, dans un domaine proche d'un régime de pulvérisation élémentaire pour un meilleur contrôle du procédé.

Les propriétés optiques des films, mesurées par spectrophotométrie, sont en accord avec l'analyse de leur composition. En effet, sur la figure 97 présentant les spectres de réflectance des films, on visualise la modification de leur nature avec l'augmentation du pourcentage de TMS injecté dans la décharge. L'échantillon réalisé avec 2% de TMS (0,5 sccm) a une réflectance élevée sur l'ensemble du domaine de longueurs d'onde. Le comportement optique de cet échantillon tend vers celui d'un film de tungstène pur (0% de TMS). A l'opposé, l'échantillon élaboré avec le pourcentage de TMS le plus élevé (20%), quasiment libre de tungstène, donne une évolution spectrale de réflectance similaire à celle d'une monocouche diélectrique SiC:H épaisse (10) : la réflectance présente de nombreuses oscillations caractéristiques des multiples réflexions au sein d'une couche semi-transparente épaisse telle que le SiC:H. Pour les pourcentages de TMS intermédiaires croissants (3%, 4% puis 5%), les films perdent peu à peu leur caractère métallique, mais ne présentent pas pour autant les caractéristiques évoquées pour le film élaboré avec 20% de TMS. Pour ces échantillons on note l'apparition d'un cut-off de plus en plus prononcé dans l'infra-rouge et se décalant vers les faibles longueurs d'onde à mesure que le taux de TMS et donc l'épaisseur du film

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

augmentent (Tableau 18). Cette transition de la réflectance, des faibles valeurs vers les plus élevées, traduit le comportement spectralement sélectif des films. Les performances solaires calculées à partir de ces mesures de réflectance et regroupées dans le tableau 19, sont en accord avec ces différentes observations.

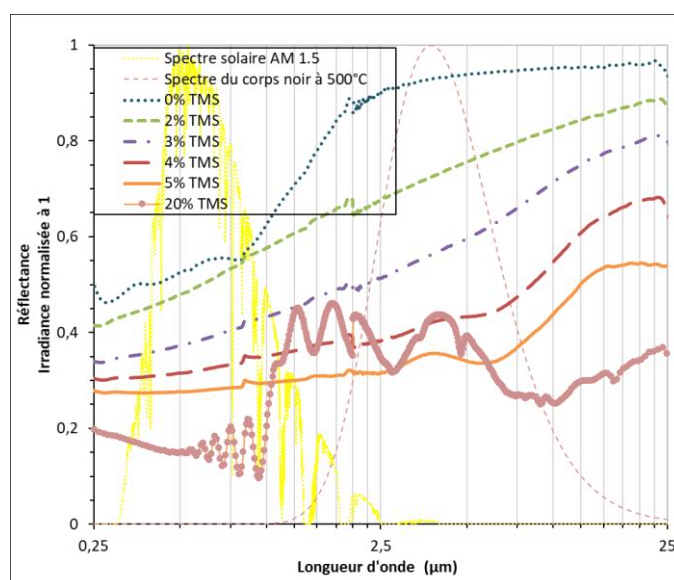


Figure 97 : Spectres de réflectance mesurés des films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction du pourcentage de TMS.

Tableau 19 : Absorptance solaire α_s , émittance ε (500°C) et rendement héliothermique η des films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction du pourcentage de TMS.

% TMS (débit de TMS)	2% (0,5 sccm)	3% (0,75 sccm)	4% (1 sccm)	5% (1,25 sccm)	20% (5 sccm)
α_s	45,9%	58,8%	66,2%	71,2%	78,0%
ε (500°C)	23,7%	38,2%	53,9%	62,8%	65,5%
η	25,0%	25,1%	18,8%	15,9%	20,4%

L'absorptance solaire et l'émittance à 500°C augmentent avec le débit de gaz réactif. Pour les faibles pourcentages de TMS (2% et 3%), les films contenant plus de W présentent une faible émittance car le métal est un faible émetteur infra-rouge. A l'inverse, les couches élaborées avec des pourcentages de TMS plus importants (5% et 20%), contenant plus de Si et C, ont une absorptance solaire mais aussi une émittance plus élevées.

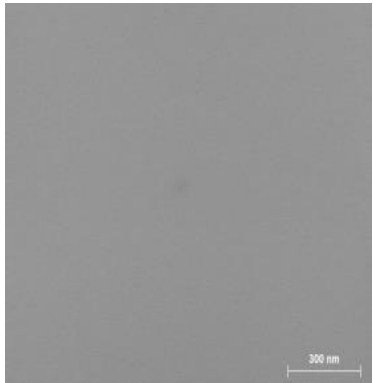
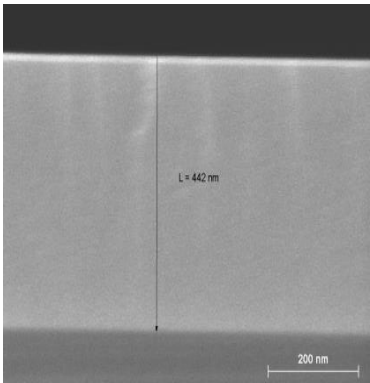
CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

En conclusion, ces essais nous ont permis d'identifier un domaine expérimental à pression constante, lié au pourcentage de TMS injecté dans la décharge, compris entre 3% et 5% de TMS, pour lequel les films élaborés sont composés de W issu du bombardement ionique de la cible solide, mais également de Si et C obtenus par dissociation du TMS.

La pression totale dans l'enceinte est aussi un paramètre important. Elle joue sur les taux de collision dans la décharge (réactivité des espèces produites) via le libre parcours moyen et le temps de séjour du gaz dans le réacteur. Nous nous sommes intéressés à son impact pour des dépôts réalisés dans le domaine d'intérêt précédemment défini et correspondant à des pourcentages de TMS de 3% et 5%.

2.1.2. Effet de la pression de dépôt sur les caractéristiques des couches

Le libre parcours moyen des espèces réactives présentes dans le réacteur de dépôt dépend de la pression ($P \propto \frac{1}{\lambda}$). La variation de la pression dans l'enceinte influence la vitesse de croissance de la couche ainsi que la réactivité du plasma, donc la nature des espèces créées et déposées. Afin d'étudier son influence sur la microstructure des films élaborés par PVD réactive magnétron radiofréquence, des échantillons ont été réalisés en augmentant la pression par l'utilisation de la pompe primaire au cours du dépôt. Le tableau 20 présente les conditions expérimentales d'élaboration des films réalisés, sur substrat de silicium porté à 350°C sans polarisation additionnelle. La tension de polarisation de la cible est maintenue à -300 V, et la durée de dépôt à 30 min. Les échantillons S_{3%} et S_{5%} (identiques aux films E_{3%} et E_{5%}) sont élaborés à faible pression (quelques 10⁻³ mbar). Les dépôts P_{3%} et P_{5%} sont élaborés à une pression plus élevée (x 10 = quelques 10⁻² mbar). Les épaisseurs des échantillons, estimées à partir des images MEB de leur tranche (Figure 98), sont également reportées dans le tableau 20.

Echantillon	Pression	Images MEB de la surface	Image MEB de la tranche
S _{3%}	3,8. 10 ⁻³ mbar		

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

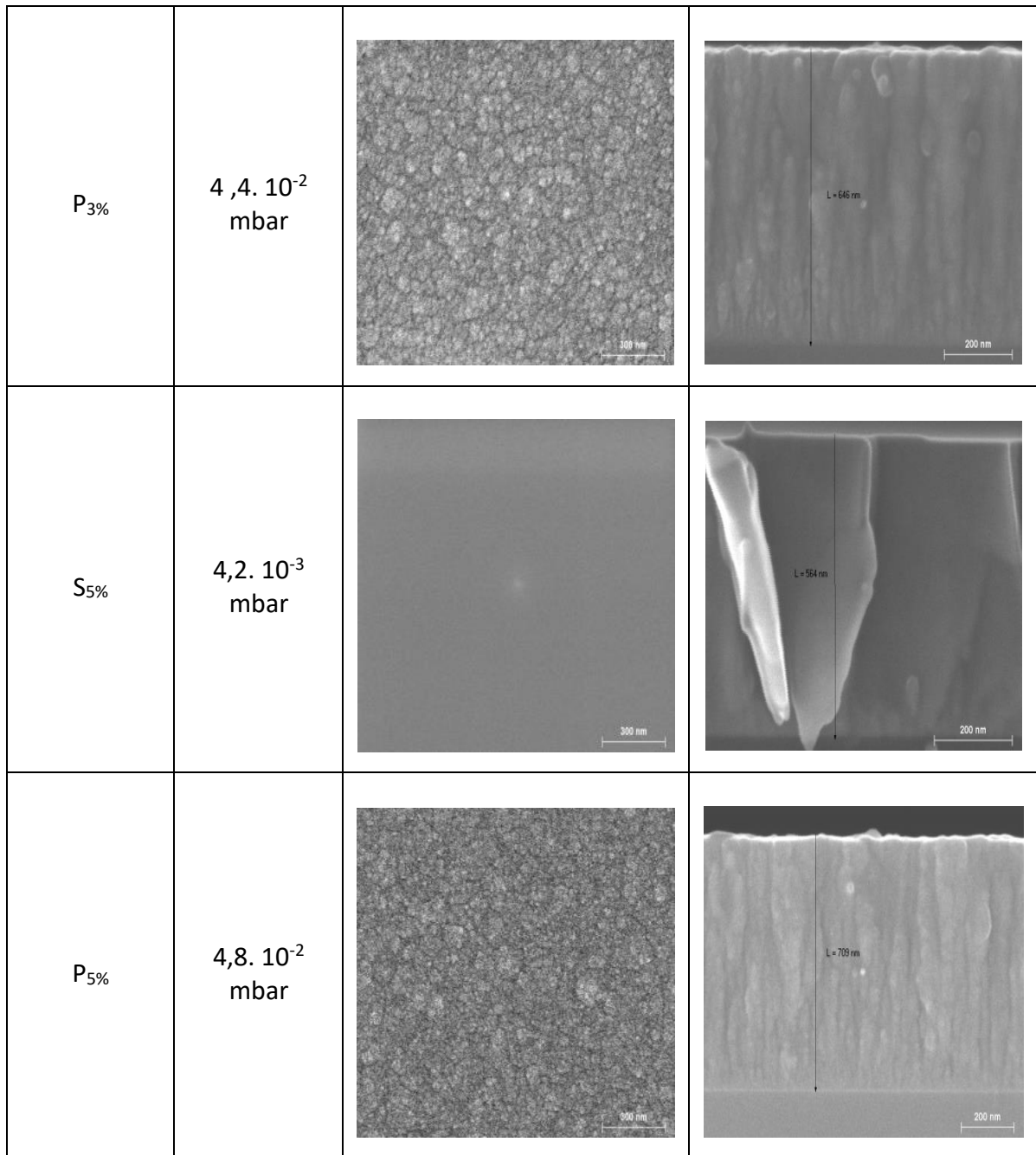


Figure 98 : Images MEB de la surface et de la tranche des échantillons S_{3%}, P_{3%}, S_{5%} et E_{5%} élaborés par PVD réactive magnétron radiofréquence, en faisant varier la pression de l'enceinte et le débit de TMS.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Tableau 20 : Conditions expérimentales et épaisseurs des échantillons, élaborés par PVD réactive radiofréquence pour des pressions et débits de TMS variables et une durée de dépôt de 30 min.

Débit de TMS (Pourcentage)	Débit d'argon	Echantillons	Pression (.10 ⁻³ mbar)	Epaisseurs (Estimées avec le MEB)
0,75 sccm (3%)	24,25 sccm	S _{3%}	3,8	442 nm
		P _{3%}	44	646 nm
1,25 sccm (5%)	23,75 sccm	S _{5%}	4,2	564 nm
		P _{5%}	48	709 nm

On note que l'épaisseur des films augmente distinctement avec la pression. Les images MEB de la surface et de la tranche (Figure 98) indiquent également une modification importante de la morphologie des couches avec la variation de pression. Alors qu'elles semblent denses pour les plus faibles pressions (donc les films de plus faible épaisseur), les structures présentent des colonnes, assemblages de grains superposés, aux pressions plus élevées. Les images de surface révèlent aussi une modification de granulométrie des films lorsque la pression augmente. En revanche, l'imagerie MEB de ces films ne révèle pas de contraste important permettant de révéler la présence de grains métalliques dans les structures, quelle que soit la pression d'élaboration.

L'analyse de la composition des échantillons par EDS a permis d'observer la présence de carbone, de silicium et de tungstène pour tous les films (Figure 99). Pour les basses comme pour les fortes pressions, on note comme précédemment (Figure 95), lorsque le débit de TMS augmente, un pourcentage atomique de silicium des films plus élevé, en regard d'un pourcentage atomique plus faible en tungstène (comparaison S_{3%} et S_{5%} ou P_{3%} et P_{5%}). Pour un pourcentage de gaz réactif fixe (3% ou 5%), lorsque la pression augmente, les pourcentages atomiques de silicium et de carbone présents dans les films augmentent au détriment de celui du tungstène qui diminue (comparaison S_{3%} et P_{3%} ou S_{5%} et P_{5%}). Ces différences de composition, en particulier l'abaissement du taux de tungstène, peuvent en partie être expliquées par la pollution de la cible par un redépôt observé aux pressions élevées (Figure 100). En considérant ce phénomène de pollution et la faible quantité de tungstène incluse dans le film réalisé avec 5% de TMS à forte pression (P_{5%}), on peut supposer qu'augmenter la pression nécessite de diminuer le pourcentage de TMS dans la décharge, afin d'être dans un régime de pulvérisation élémentaire de la cible.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

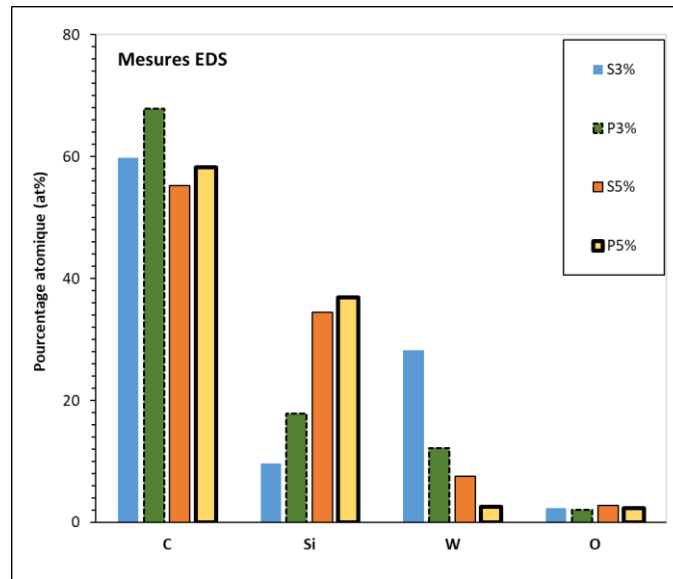


Figure 99 : Evolution de la composition des films en fonction du pourcentage de TMS et de la pression de l'enceinte.

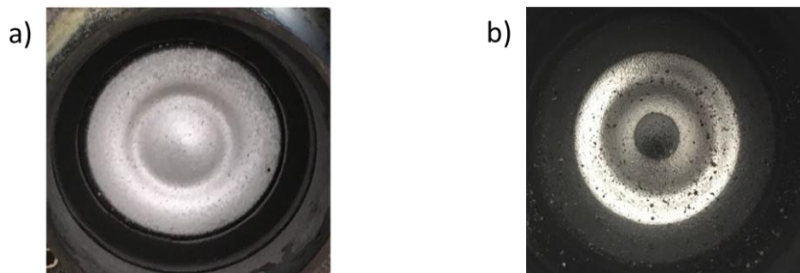


Figure 100 : Aspect de la cible après dépôt des films élaborés avec 1,25 sccm (5%) de TMS à faible (a) et forte (b) pressions.

D'autre part, l'analyse de la composition montre que le débit de TMS et la pression ont des effets similaires. En ajustant ces deux paramètres, on parviendrait à faire varier plus finement la fraction volumique de tungstène dans les couches. En effet, on observe la diminution continue du taux de tungstène et l'augmentation continue du taux de silicium lorsque l'on compare successivement les échantillons S_{3%}, P_{3%}, S_{5%} et P_{5%}. La modification de la composition des films avec l'augmentation de la pression est à l'origine de la variation de leurs propriétés optiques (Figure 101).

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

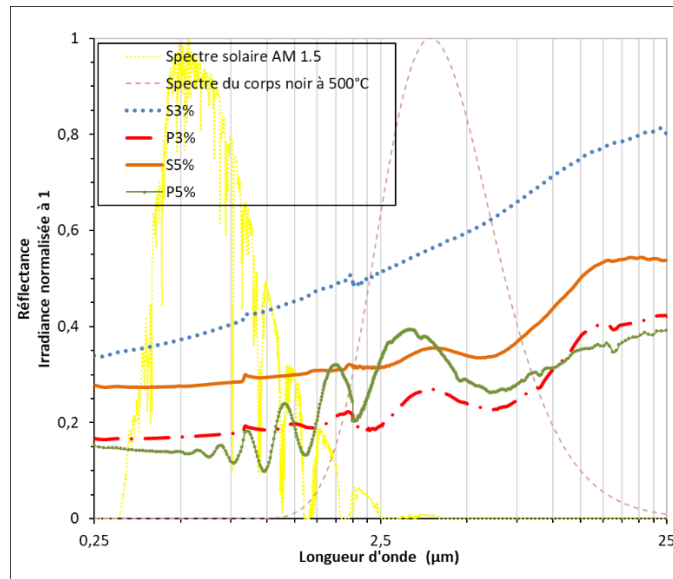


Figure 101 : Spectres de réflectance mesurés des films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction de la pression de l'enceinte, pour 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) de TMS.

En ajustant la pression et le pourcentage de TMS (comparaison successive des spectres de réflectance de $S_{3\%}$, $P_{3\%}$, $S_{5\%}$ et $P_{5\%}$), on change radicalement le comportement optique des couches. D'un comportement métallique avec une réflectance élevée, pour un faible débit et une basse pression ($S_{3\%}$), correspondant à un taux élevé de W dans la couche (Figure 99), on passe à un comportement de diélectrique épais, avec une réflectance plus faible et présentant des oscillations, pour un débit et une pression élevée ($P_{5\%}$), correspondant à un taux de W faible. On remarque par ailleurs une similarité entre les spectres des échantillons $P_{3\%}$ et $S_{5\%}$, élaborés respectivement avec un débit de TMS de 0,75 sccm (3%) et 1,25 sccm (5%), à forte (48.10^{-3} mbar) et basse ($4,2.10^{-3}$ mbar) pressions, et présentant des taux de W proches et intermédiaires.

Pour un débit de TMS fixe, l'augmentation de la pression (comparaison $S_{3\%}$ et $P_{3\%}$ ou $S_{5\%}$ et $P_{5\%}$) provoque une diminution de la réflectance sur l'ensemble du domaine spectral (0,25 μm - 25 μm). Elle a un impact sur la nature des échantillons : transition de comportement métallique à sélectif pour 3%, et de sélectif à diélectrique pour 5%, avec l'augmentation de la pression. Conséquemment, pour les performances solaires (Tableau 21), en considérant toujours un débit de TMS fixe, on constate une augmentation de l'absorptance solaire et de l'émissance à 500°C, lorsque la pression augmente. Les films obtenus sont donc plus absorbants, mais aussi logiquement plus émissifs. Le contraste avec les basses pressions est d'autant plus important pour un pourcentage de TMS égal à 3%. Dans ce cas, l'absorptance solaire croît de 58,8% à basse pression ($S_{3\%}$), à 81,9% à plus haute pression ($P_{3\%}$). En parallèle l'émissance à 500°C varie respectivement de 38,2%, à 73,7%, et dépasse la valeur du film élaboré avec 5% de TMS à basse pression ($\varepsilon(S_{5\%})$ égale à 62,8%).

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Tableau 21 : Absorptance solaire α_s et émittance ε (500°C) des films élaborés par PVD réactive radiofréquence en fonction de la pression de l'enceinte, pour 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) de TMS.

% de TMS (débit)	Echantillons	Pression (.10 ⁻³ mbar)	α_s	ε (500°C)	η
3% (0,75 sccm)	S _{3%}	3,8	58,8%	38,2%	25,1%
	P _{3%}	44	81,9%	73,7%	17,0%
5% (1,25 sccm)	S _{5%}	4,2	71,2%	62,8%	15,9%
	P _{5%}	48	83,9%	68,2%	23,8%

A partir des résultats obtenus, en croisant l'effet de la pression avec celui du pourcentage de TMS dans la décharge, on constate que les augmentations du débit de gaz et de la pression ont un impact similaire sur la composition et les performances solaires des films élaborés. Ces deux paramètres permettent de faire varier le taux de métal présent dans les films W-SiC:H. Cependant, à basse pression pour un débit fixe, on arrive à insérer plus de tungstène dans les films, et à diminuer ainsi leur émittance thermique. Ceci peut être attribué à une pollution moins importante de la cible au cours du dépôt. Au vu de ces résultats, nous avons choisi de continuer nos travaux à basse pression, en considérant le domaine d'étude défini entre 3% et 5% de gaz réactif. Ces conditions permettent d'insérer le métal tungstène dans le film (28%at. pour 3% de TMS injecté). Le niveau de résolution auquel nous avons accès en microscopie électronique n'a pas permis d'observer la présence recherchée de grains métalliques dans le matériau SiC:H. En revanche, il est clair que les caractéristiques optiques des films peuvent être variées aisément entre matériau à caractère métallique (faible émittance IR), diélectrique (absorption solaire), ou à sélectivité spectrale (combinant les deux propriétés).

2.2. Influence de l'épaisseur et du recuit à 500°C sous air sur la microstructure et les performances optiques des films W-SiC:H élaborés par PVD réactive radiofréquence

Les travaux précédents nous ont permis de définir des conditions expérimentales d'élaboration pour lesquelles les monocouches déposées sont composées de tungstène (W) issu de la pulvérisation de la cible polarisée à -300 V, et de silicium (Si) et carbone (C) provenant de la dissociation du TMS utilisé comme gaz réactif. Ce qui suit concerne donc désormais des dépôts réalisés à basse pression (quelques 10⁻³ mbar), avec des débits de TMS pris à 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) du débit total de gaz fixé à 25 sccm (Ar+TMS).

Le but visé est d'élaborer des matériaux composites spectralement sélectifs, qui possèdent à la fois les propriétés du SiC:H absorbant (faible réflectance dans le spectre solaire) et du W faiblement émissif (réflectance élevée dans l'infra-rouge). Les spectres de réflectance des

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

films déposés présentent un cut-off positionné dans l'infra-rouge lointain. Les résultats expérimentaux et de simulation ont montré l'impact de l'épaisseur totale des films (cf. Section 4.2.1 de ce chapitre). Diminuer l'épaisseur permet de décaler les spectres de réflectance (donc le cut-off) vers le domaine du visible. De plus, l'optimisation des absorbeurs composites prédit des performances solaires maximales pour des épaisseurs optimales inférieures à 100 nm (Tableau 17, p.165). Dans le but d'améliorer les propriétés des couches W-SiC:H élaborées par PVD réactive radiofréquence, l'effet de l'épaisseur sur les performances solaires a donc à nouveau été étudié sur les matériaux d'intérêt (basse pression, %TMS = 3 et 5%).

2.2.1. Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques

L'optimisation des absorbeurs cermet W-SiC:H par voie de simulation (Tableau 16, p.163) prédisait une absorptance solaire de l'ordre de 81%, une émittance à 500°C de 10,5% et un rendement héliothermique de 73% pour des cermet d'épaisseur 60 nm environ, présentant une fraction volumique de tungstène égale à 16%. Afin de déterminer expérimentalement un design optimum des films W-SiC:H réellement élaborés, nous avons décidé de faire varier l'épaisseur des couches déposées. Pour cela, des échantillons ont été élaborés avec des durées de dépôt de 10 min, 20 min et 30 min, en respectant les conditions expérimentales préalablement définies : pourcentages de TMS égaux à 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) du débit total de gaz injecté (25 sccm), basse pression dans l'enceinte ($3,8 \cdot 10^{-3}$ mbar pour 3%, $4,2 \cdot 10^{-3}$ mbar pour 5%), température de dépôt égale à 350°C, polarisation de la cible à -300 V. Contrairement à précédemment où les substrats étaient en silicium afin de faciliter les caractérisations, notamment en tranche, ici tous les dépôts ont été réalisés sur des substrats en acier T91 pour se rapprocher de l'application CSP.

Les échantillons obtenus présentent une couleur grise, avec une teinte allant du clair au sombre, et une surface homogène similaire à celle présentée sur la figure 102. Les mesures profilométriques nous ont permis d'estimer les épaisseurs des films entre 145 nm et 491 nm pour les dépôts avec 3% de TMS, et de 214 nm à 650 nm, pour ceux avec 5% de TMS (Figure 103). On observe naturellement une augmentation de l'épaisseur avec la durée de dépôt et le débit de TMS injecté. Les analyses EDS (non montrées ici) indiquent que les rapports de composition atomique Si/C, C/W et Si/W sont quasiment constants, quelle que soit l'épaisseur dans le domaine investigué.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

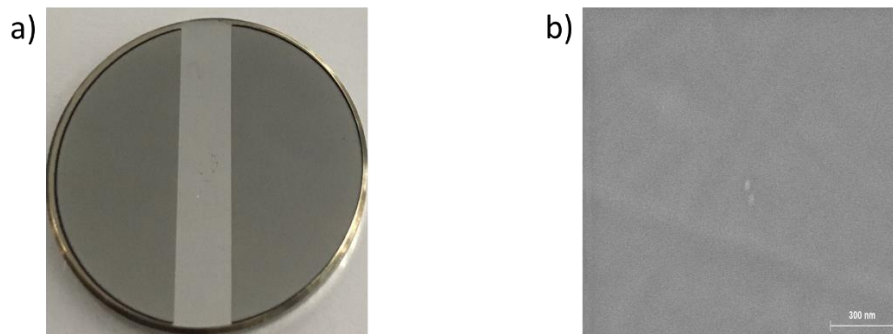


Figure 102 : Photographie (a) et image MEB (b) d'un échantillon élaboré pendant 20 min avec 3% de TMS (0,75 sccm) dans la décharge Ar/TMS

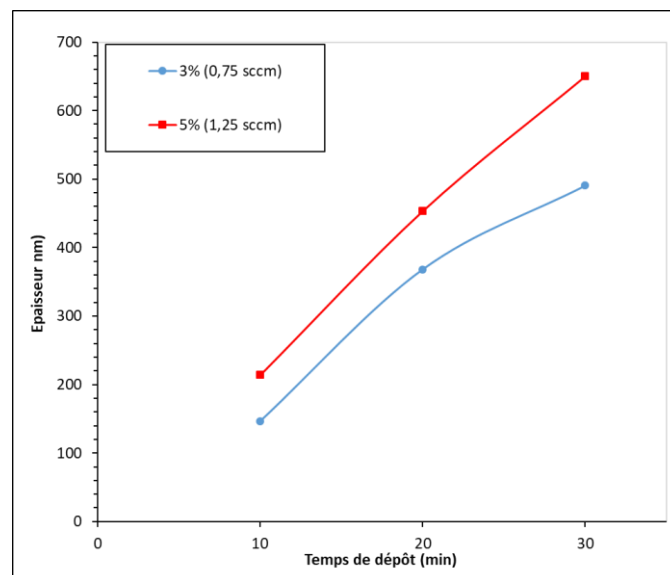


Figure 103 : Epaisseurs des films (mesurées par profilométrie) en fonction de la durée de dépôt pour des débits de TMS de 0,75 sccm (3%) et 1,25 sccm (5%).

Les mesures de réflectance réalisées sur les échantillons ont permis de dégager deux familles de matériaux en fonction du débit de TMS (Figure 104). En effet :

- Les échantillons élaborés avec 3% de TMS présentent comme précédemment un comportement optique de type métallique (Figure 97). L'échantillon le moins épais (3%_10min), dont le spectre est représenté en pointillés rouges, se démarque toutefois des deux autres dans l'infra-rouge, avec une réflectance qui croît à partir de 6 μm et jusqu'à 90%. Il est possible que cette couche, plus fine, soit partiellement transparente à ces longueurs d'onde et que le substrat métallique faiblement émissif sous-jacent soit à l'origine de cette réflectance accrue. Ce phénomène n'était pas observable sur les échantillons précédents d'épaisseur équivalente ($E_{3\%}$) car le substrat en silicium est transparent dans l'infra-rouge.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

- Les échantillons élaborés avec 5% de TMS présentent un caractère de sélectivité spectrale plus marquée que précédemment (Figure 97). Ces couches contiennent a priori moins de tungstène que celles élaborées à 3% de TMS, et des oscillations dues aux multiples réflexions dans la couche sont clairement visibles : ces couches semblent donc être semi-transparentes dans l'infra-rouge. Logiquement la variation de l'épaisseur a donc plus d'influence à 5% qu'à 3% de TMS : la position du cut-off est décalée vers les faibles longueurs d'onde et les minima de réflectance sont plus bas lorsque l'épaisseur diminue. On observe également une augmentation de la réflectance maximale atteinte, de 0,6 pour 30 min de dépôt, à 0,8 pour 20 min et 0,9 pour 10 min, probablement pour les mêmes raisons qu'à 3% de TMS (le substrat métallique ayant plus d'influence sur les propriétés optiques à plus faible épaisseur).

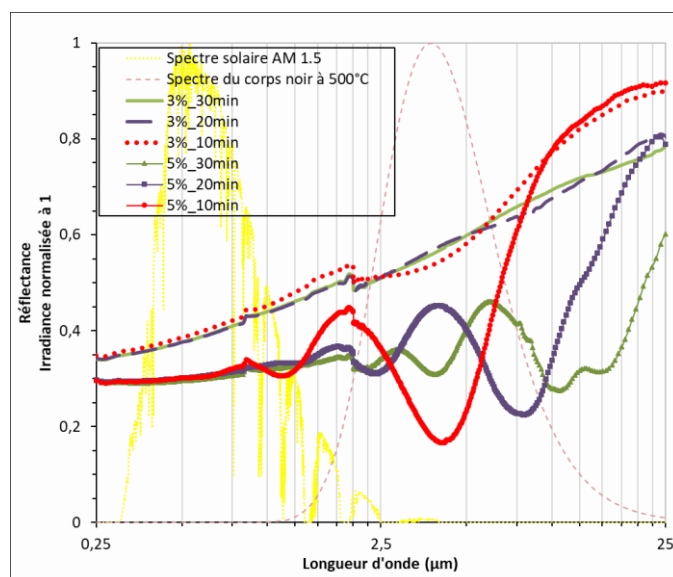


Figure 104 : Spectres de réflectances mesurés des échantillons élaborés avec 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) de TMS, à différentes durées de dépôt (variation de l'épaisseur de couche).

Malgré les variations de réflectance observées, de manière générale il n'y a pas pour un débit fixe d'amélioration considérable des performances solaires avec l'épaisseur (Tableau 22). On constate tout de même que pour un débit de 1,25 sccm (5%) de TMS, diminuer la durée de dépôt de 30 min à 10 min permet de diminuer l'émissivité de 63,1% à 56,9% sans affecter outre mesure l'absorptance solaire (-1 point), et ainsi d'augmenter le rendement héliothermique de 13,5% à 17,7%, soit une amélioration d'environ 4 points. L'amélioration de l'émissivité avec la diminution de l'épaisseur des monocouches W-SiC:H semi-transparentes est liée à l'influence du substrat métallique qui se comporte comme un réflecteur infra-rouge.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Tableau 22 : Absorptance solaire α_s , émittance ε (500°C) et rendement héliothermique η des échantillons élaborés avec 3% (0,75 sccm) et 5% (1,25 sccm) de TMS, à différentes durées de dépôt (faisant varier l'épaisseur).

% de TMS (débit) Pression	Durée de dépôt	Epaisseur	α_s	ε (500°C)	η
3% (0,75 sccm) 3,8.10 ⁻³ mbar	30 min	491 nm	58,2%	38,8%	24,1%
	20 min	368 nm	58,4%	39,2%	23,9%
	10 min	147 nm	57,0%	37,1%	24,4%
5% (1,25 sccm) 4,2.10 ⁻³ mbar	30 min	650 nm	69,0%	63,1%	13,5%
	20 min	453 nm	68,2%	62,1%	13,5%
	10 min	214 nm	67,9%	56,9%	17,7%

Les films déposés avec 3% de TMS dans la décharge présentent le meilleur compromis entre absorptance solaire élevée et émittance IR faible (rendement de l'ordre de 24%). Cependant, leurs performances solaires restent encore très éloignées de celles prédites par les simulations de composites homogènes W-SiC:H (cf. Tableau 16, p.163). Les épaisseurs des films déposées (> 145 nm pour 3% de TMS et 200 nm pour 5%) sont encore élevées comparées aux épaisseurs optimales simulées (de l'ordre de 60 nm pour une fraction volumique de métal de 16%). Cependant, les tendances observées laissent présager que réaliser des échantillons à des épaisseurs plus petites entraînerait une diminution de l'absorptance solaire des monocouches W-SiC:H.

Ces différences entre les résultats expérimentaux et ceux de simulation peuvent être attribuées aux différences de composition (matrice SiC:H, quantité et nature du W) et de structure (répartition du W dans la matrice inconnue à ce stade) entre les films réalisés et simulés. Le modèle de Bruggeman (et les modèles d'Approximation des Milieux Effectifs de manière générale) utilisé pour la simulation des composites ne permettrait donc pas de prédire efficacement les performances des films élaborés par PVD réactive à ces débits de TMS (0,75 et 1,25 scm). Il serait donc nécessaire d'effectuer des mesures ellipsométriques et de l'imagerie haute résolution sur ces échantillons, afin de déterminer des modèles optiques représentatifs permettant de remonter à leurs indices optiques réels, pour ensuite optimiser leurs épaisseurs par simulation.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

2.2.2. Effet du recuit à 500°C sous air pendant 24h

Le recuit des matériaux élaborés est une étape nécessaire. En effet, il permet d'étudier la stabilité du matériau dans des conditions représentatives d'usage (ici 500°C sous air). Il peut aussi être considéré comme l'une des dernières étapes d'élaboration avant la mise en application sous flux solaire, car il permet l'affinage et la stabilisation des performances. Ainsi, afin d'étudier la stabilité thermique des films élaborés par PVD réactive radiofréquence, les échantillons précédents (%TMS et épaisseur variables) ont été recuits à 500°C sous air filtré pendant 24 heures (1 cycle) (cf. Chapitre 2 section 6, p.101). La dégradation thermique a pu être observée visuellement pour tous les échantillons, avec pour certains une variation de leur couleur suite au test thermique (Figure 105.a). A partir des observations MEB, nous avons également constaté que certains des échantillons présentaient une surface moins homogène après recuit. C'est par exemple le cas de la couche déposée pendant 20 min avec un débit de TMS de 0,75 sccm (3% du débit total) (Figure 105.b). En revanche ni fissure, ni délamination des dépôts n'ont été détectées.

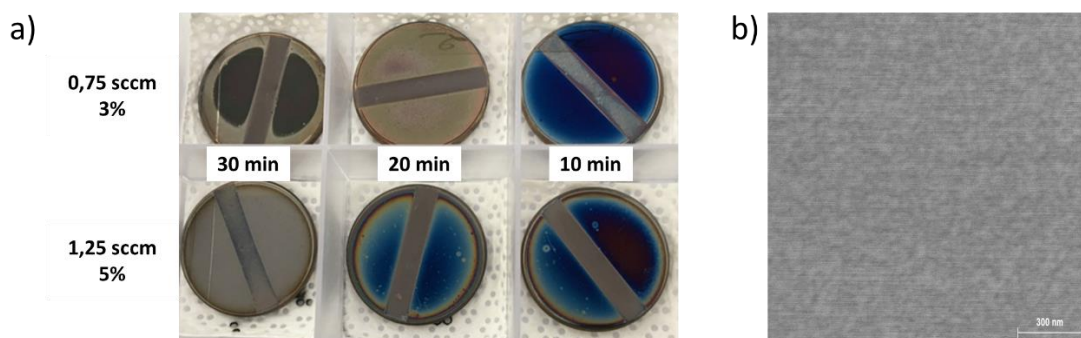


Figure 105 : Photos des films W-SiC:H (a) et image MEB de la surface du film déposé pendant 20 min avec 3% de TMS (b), après un recuit sous air à 500°C pendant 24h.

La modification de l'aspect des films peut être attribuée à leur oxydation durant le recuit. En effet, alors que les dépôts ne contiennent pas ou très peu d'oxygène en sortie de réacteur (Figure 95), l'analyse EDS (Figure 106) montre une augmentation du pourcentage atomique d'oxygène après recuit : jusqu'à un maximum de 38%at. pour les dépôts réalisés à 3% de TMS dans la décharge (rectangles bleus), et 15%at. pour ceux déposés avec 5% de TMS (rectangles rouges).

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

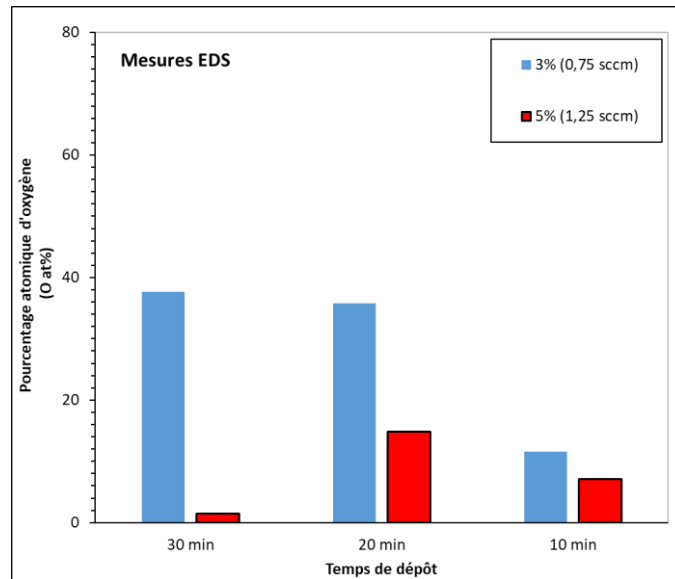


Figure 106 : Evolution du pourcentage atomique d'oxygène des échantillons recuits sous air à 500°C pendant 24h, en fonction de leur durée de dépôt (10 min, 20 min et 30 min) et des débits de TMS (0,75 sccm et 1,25 sccm) utilisés.

De manière globale, les couches élaborées avec 3% de TMS dans le plasma (rectangles bleus) sont les plus oxydées. Ces couches contiennent également plus de tungstène que celles réalisées avec 5% de TMS dans la décharge (cf. Figure 95 et Figure 99 de la section 2.1 de ce chapitre). L'influence du recuit sur la composition de ces films pourrait donc être due à l'oxydation du tungstène, métal aisément oxydable et contenu dans leur volume (10,135). Par ailleurs, les films élaborés avec 5% de TMS dans la décharge sont plus riches en silicium : nous pourrions donc supposer qu'ils forment plus facilement une couche d'oxyde de surface SiO_x , qui limite la diffusion de l'oxygène dans leur volume.

En accord avec ces observations sur la composition des couches élaborées, l'apparition d'un minimum entre 10 et 19 μm (équivalent à 1000 et 526 cm^{-1}) est visible sur les spectres de réflectance après recuit des échantillons les plus oxydés (dépôt élaboré à 3% de TMS pendant 30 et 20 minutes : Figure 108). En se basant sur la littérature (136–138), ce minimum peut être attribué à la formation de liaisons W-O, traduisant l'oxydation du tungstène contenu dans les films. On observe également dans le domaine allant de 6 à 10 μm (600 - 1300 cm^{-1}), la présence de minima dont certains reproduisent la fingerprint du spectre d'absorption FTIR d'une couche de SiC:H (cf. Figure 43 p.89). Cette zone est représentative des liaisons de type Si-C et C-C que l'on retrouve dans les films SiC:H. L'épaule présente aux alentours de 9 μm (1100 cm^{-1}) est liée à la formation de liaisons Si-O dans le matériau ou en surface (129–131). Son apparition est représentative de l'oxydation du silicium contenu dans le dépôt, et est également liée à l'augmentation du taux d'oxygène dans les couches après le recuit.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

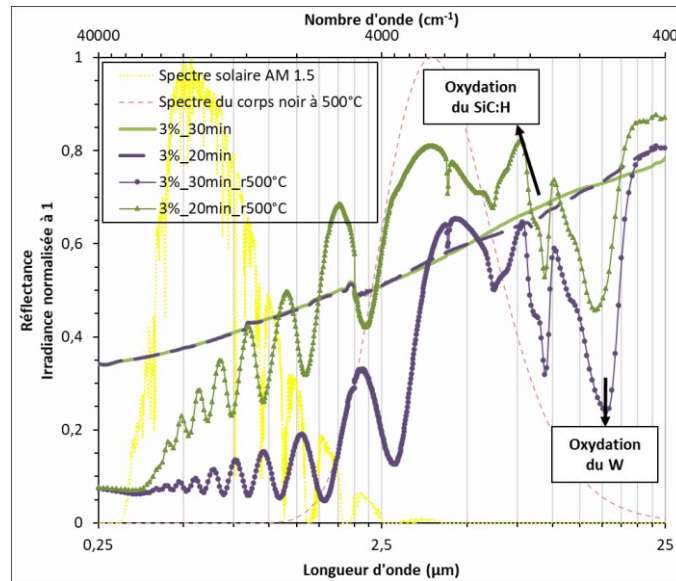


Figure 107 : Spectres de réflectance mesurés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h sur les échantillons élaborés pendant 20 min et 30 min avec 3% de TMS.

Ainsi le recuit modifie de façon importante la nature de ces films, qui passent d'un comportement de type métallique après élaboration à celui d'un diélectrique après recuit. En effet, des oscillations caractéristiques d'un diélectrique épais semi-transparent apparaissent et la réflectance dans le domaine UV-Vis-NIR diminue, représentative d'une absorptance solaire plus élevée. Le recuit entraînerait donc l'augmentation de l'épaisseur de ces films, suite à l'oxydation du silicium et du tungstène.

Pour le film déposé pendant 10 min avec 3% de TMS et ceux déposés avec 5% de TMS pendant 10 min et 20 min, eux aussi oxydés mais dans une moindre mesure, l'effet du recuit thermique sous air à 500°C (Figure 108) se traduit par :

- La diminution de la réflectance dans le domaine UV-Vis-NIR, avec l'apparition d'un minimum autour de 0,55 µm pour les échantillons 3%_10min et 5%_10min et à 0,7 µm pour le 5%_30min (flèche verticale).
- Un léger décalage des spectres de réflectance vers les faibles longueurs d'ondes dans le domaine infra-rouge (flèches horizontales).

Ces variations traduisent là encore, mais dans une moindre mesure, la modification de la composition chimique des films, et reflètent leur densification sous l'effet du recuit, ces deux effets agissant également sur l'épaisseur des films. Les films semblent devenir semi-transparent dans l'UV-Vis-NIR, ce qui les rend moins réflecteurs et plus absorbants, sans doute suite à la formation d'oxydes de surface. La nature du matériau semble en effet moins affectée dans son volume que pour les échantillons 3%_20 min et 30min, il n'y a apparition de pics d'absorption infra-rouge. Comme les autres échantillons élaborés avec 3% de TMS, l'échantillon 3%_10min passe lui aussi d'un comportement métallique (semi-transparent dans

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

l'infra-rouge) avant recuit, à un comportement diélectrique après recuit (Figure 108), mais son épaisseur reste plus faible et son oxydation semble plus limitée que celles des autres échantillons de la série des 3% de TMS (Figure 106).

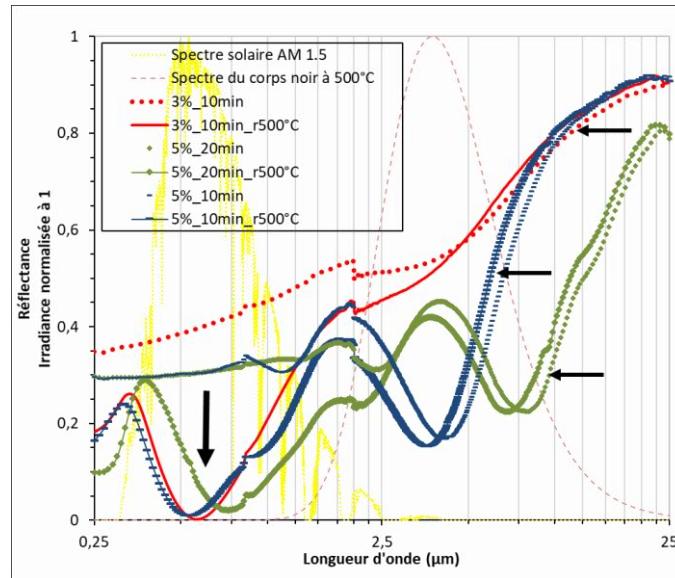


Figure 108 : Spectres de réflectance mesurés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h sur les échantillons élaborés pendant 10 min (3% et 5% de TMS) et 20 min (5% de TMS).

L'échantillon déposé avec 5% de TMS pendant 30 min ne présente quant à lui pas de variation notable de son spectre de réflectance après recuit (non montré), contrairement aux autres films de la série, car sa composition chimique a très peu évolué avec le recuit (Figure 106).

Le tableau 23 regroupe les performances optiques de tous ces échantillons. Pour l'échantillon 5%_30min qui présente peu de variations de composition et de réflectance spectrale, son émittance ne varie conséquemment pas après le recuit sous air à 500°C, et son absorptance solaire s'améliore de 2 points, ce qui est peu comparé aux autres échantillons. Contrairement à ces derniers, il présente un taux d'oxygène très faible (1,48 at%) après le recuit. Ce dernier a donc un effet négligeable sur ses performances solaires.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Tableau 23 : Absorptance solaire α_s , émittance ε (500°C) et rendement héliothermique η , calculés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h, sur les échantillons élaborés pour des durées de dépôt et des débits de TMS variables (en gras, les meilleures performances).

Echantillon	α_s	ε (500°C)	η
3% (0,75 sccm)			
30 min	58,2%	38,8%	24,1%
30min_r500°C	89,5%	50,1%	45,4%
20 min	58,4%	39,2%	23,9%
20min_r500°C	67,7%	28,5%	42,7%
10 min	57,0%	37,1%	24,4%
10min_r500°C	85,3%	37,2%	52,6%
5% (1,25 sccm)			
30 min	69,0%	63,1%	13,5%
30min_r500°C	71,0%	63,0%	15,5%
20 min	68,2%	62,1%	13,5%
20min_r500°C	88,2%	63,6%	32,2%
10 min	67,9%	56,9%	17,7%
10min_r500°C	87,9%	54,4%	40,0%

Pour les autres films, on note une augmentation importante de l'absorptance solaire avec le recuit, pouvant aller jusqu'à 20 points pour les dépôts réalisés avec 5% de TMS (dépôts effectués pendant 10 min et 20 min), et en moyenne 30 points pour ceux réalisés avec 3% de TMS (dépôts pendant 10 min et 30 min).

L'évolution de l'émittance à 500°C est quant à elle différente d'un échantillon à l'autre, et ceci indépendamment du débit de TMS et de la durée de dépôt (de l'épaisseur). En effet, pour tous les échantillons élaborés avec 5% de TMS, mais aussi pour le dépôt 3%_10min, elle n'est pas ou très peu influencée par le recuit. Pour 3%_20min, elle décroît de 39,2% à 28,5% avec le recuit. Par contre, elle se détériore pour le 3%_30min, avec une augmentation de ε (500°C) d'environ 11 points. Dans ce cas, on n'observe cependant pas de détérioration du rendement héliothermique (η égal à 24,1% avant le recuit et à 45,4% après), car l'augmentation de

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

l'émittance est compensée par l'augmentation importante de l'absorptance solaire (+31,3 points). En dehors du film 5%_30min, tous les échantillons ont un rendement héliothermique qui augmente d'au moins 18 points, ce qui montre bien l'effet bénéfique du recuit après dépôt.

Le film 3%_10min est celui qui présente la réponse la plus favorable au test thermique sous air, avec une nette amélioration de ses performances. C'est également celui qui présente le rendement héliothermique le plus élevé avant ($\eta = 24,4\%$) et après ($\eta = 52,6\%$) recuit. Il est cependant nécessaire de préciser que les films ont des épaisseurs différentes, le film 3%_10min est donc peut-être plus proche de son épaisseur optimale.

Au final, les résultats de l'étude de la stabilité thermique des films W-SiC:H élaborés par PVD réactive radiofréquence sont similaires à ceux obtenus pour les recuits des multicouches W/SiCH_2/60 nm (cf. Chapitre 3, section 3.2). Les recuits à 500°C sous air permettent dans les deux cas d'obtenir des matériaux plus absorbants et ainsi d'améliorer considérablement le rendement héliothermique (η augmente de plus de 10 points sous l'effet du recuit pour les deux types de designs). Cette amélioration est liée dans les deux cas à la modification de la composition des échantillons du fait de leur oxydation. La formation d'une couche protectrice de SiO_x et/ou de composés W-Si-O-C(H) avec le recuit permettrait d'ajuster l'indice optique des films, et ainsi d'augmenter leur absorptance solaire. L'étape de recuit étant bénéfique, elle peut être incluse dans le procédé d'élaboration, d'autant plus si les propriétés optiques des films W-SiC:H recuits s'avèrent stables à plus long terme, améliorant leur durabilité.

2.3. Bilan sur l'élaboration des composites W-SiC:H et leurs caractéristiques

A partir des travaux précédents, nous avons pu définir des conditions expérimentales de dépôt par PVD réactive radiofréquence magnétron permettant de modifier la composition en W de films W-SiC:H. Nous avons observé tout au long de notre étude que cette variation de composition s'accompagne logiquement d'une modification des performances solaires des couches.

D'une part, à pression de dépôt constante (de l'ordre de 10⁻³ mbar), l'augmentation du pourcentage de TMS dans la décharge, de 2% à 20% du débit total (25 sccm) de gaz Ar+ TMS injecté dans le réacteur, entraîne logiquement la diminution du pourcentage atomique de W dans le matériau. Ceci se traduit par une modification des caractéristiques solaires des films, qui passent d'un comportement métallique, avec une forte réflectance sur l'ensemble du domaine du spectre solaire, à un comportement diélectrique avec une réflectance faible, liée à l'augmentation du taux de silicium dans les couches. Cette étude a permis d'identifier un intervalle d'étude, compris entre 3% et 5% de TMS dans le mélange gazeux, adapté pour la réalisation de films W-SiC:H dignes d'intérêt. Ces derniers présentent des spectres de réflectance avec de faibles valeurs dans le domaine UV-Vis-NIR, et des valeurs plus élevées

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

dans l'infra-rouge moyen, ce qui correspond au comportement spectralement sélectif recherché.

Un autre paramètre pour lequel des résultats similaires ont été observés est la pression de dépôt. L'augmentation de la pression de dépôt entre 10^{-3} et 10^{-2} mbar, pour les pourcentages de TMS de 3% et 5% dans la décharge, conduit à une augmentation du taux de silicium au détriment de celui du tungstène dans les couches qui présentent un caractère plus absorbant et également plus émissif. L'observation de la pollution de la cible de W durant le dépôt par les espèces constitutives du gaz réactif (TMS) a permis d'expliquer en partie la variation de la composition des films avec les conditions expérimentales. En effet, l'utilisation d'un débit de TMS trop élevé (20%), ou d'une forte pression de dépôt (10^{-2} mbar), entraînent le recouvrement de la cible par une couche de pollution limitant ainsi la pulvérisation du tungstène pur. L'étude de l'influence de ces deux paramètres (débit de TMS et pression de dépôt) a donc permis de déterminer des conditions expérimentales pour lesquelles, indépendamment du régime de pulvérisation de la cible (régime de pulvérisation élémentaire [RPE] ou régime de pulvérisation d'un composé W-Si-C-H [RPC]), les films élaborés sont composés de W issu de la cible et du C et Si provenant de la décomposition du TMS.

D'autre part, la variation de la durée de dépôt de 30 min à 20 min et 10 min, donc de l'épaisseur du film déposé, pour les deux pourcentages de TMS injectés considérés (3% et 5%), n'a pas d'effet très significatif sur les performances solaires des films. En effet, dans le meilleur cas (5% de TMS dans la décharge), on relève une variation du rendement héliothermique de 4 points au maximum, pour une variation de l'épaisseur de plus de 200 nm. Notons que les films réalisés avec 3% de TMS dans la décharge présentent un bon compromis entre absorptance solaire élevée et émittance thermique faible (η de l'ordre de 24% pour ces films, η entre 13,5% et 17,7% pour ceux réalisés avec 5% de TMS dans la décharge).

Un recuit de stabilisation, à l'image des conditions réelles d'utilisation, peut être considéré comme une étape additionnelle d'élaboration des films pour modifier les caractéristiques solaires. En effet, le recuit à 500°C sous air de ces échantillons a permis d'observer une amélioration significative de l'absorptance solaire pouvant aller jusqu'à 20 points pour les films déposés à 5% de TMS (durées de dépôt de 10 et 20 min), et en moyenne 30 points pour ceux réalisés avec 3% de TMS (durées de dépôt 10 et 30 min). Ceci se traduit par un gain d'au moins 18 points sur le rendement héliothermique final pour la majorité des échantillons. On note en effet de manière générale un abaissement des courbes de spectres de réflectance dans le domaine UV-Vis-NIR synonyme d'une amélioration de l'absorptance solaire.

Plus précisément, on relève deux types de comportements des films face au recuit :

1. L'apparition d'oscillations sur le spectre de réflectance, et la présence de deux minima entre 6 et 19 μm , pour les échantillons déposés pendant 30 et 20 minutes avec 3% de TMS dans la décharge.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

2. Le décalage du spectre de réflectance vers le domaine du visible pour les dépôts effectués pendant 20 minutes avec 5% de TMS dans la décharge, et 10 minutes avec les deux pourcentages.

Ces modifications de la réponse optique sont en lien direct avec la modification de la composition des films, découlant de leur oxydation durant les recuits sous air. Elle semble mener à la formation de composés oxydes semi-transparents (de W et/ou Si) dans le volume de la couche (cas 1) ou en surface (cas 2), dont les indices optiques pourraient être mieux adaptés au piégeage du rayonnement solaire.

Au vu de cette étude, propre à l'élaboration de films par PVD réactive RF, il semble qu'aucune des conditions expérimentales étudiées n'a permis d'observer la structure composite W-SiC:H recherchée. L'augmentation de la pression, l'utilisation de substrats de natures différentes (silicium et acier T91), ne nous a pas permis de visualiser la présence de grains dans une matrice, que ce soit par imagerie MEB en surface ou en tranche (dans le cas du substrat de silicium) des films. Pour toutes les conditions étudiées, les films semblent se présenter uniquement sous forme de couches compactes avec une surface homogène, dont la rugosité (granularité) dépend de la pression.

Compte tenu des domaines paramétriques investigués et des moyens de caractérisation des couches utilisées, il semble que la PVD réactive radiofréquence magnétron ne soit pas suffisamment versatile pour l'objectif visé d'une élaboration directe de composites W-SiC:H. En effet, il paraît difficile de séparer la réactivité dans la phase homogène pour obtenir une matrice à base de Silicium, Carbone et Hydrogène, de la pulvérisation du métal en régime RPE pour obtenir des grains de tungstène aisément observables dans cette matrice. On obtient plutôt un matériau continu composé des 4 éléments à taux variables. Si l'on cherche à séparer les apports de métal des apports en Si, C et H, le choix d'un procédé multi-générateurs semble plus adapté. En effet, utiliser en PVD RF magnétron un générateur unique pour entretenir le plasma, aussi bien au niveau de son volume réactif qu'au niveau de la surface à pulvériser, est limitant dès lors qu'on vise un régime RPE à fort taux de pulvérisation pour tenter de favoriser dans le volume de la décharge l'agrégation de poudres de tungstène à partir d'atomes pulvérisés. De plus, l'efficacité de dissociation du précurseur TMS par les électrons du plasma est dans ce procédé directement liée au flux des ions pulvérisant la cible, elle-même liée à l'énergie des ions impactant la cible.

Afin de tenter de mieux décorrélérer le contrôle de la concentration des électrons et ions (N_e , N_i) dans la décharge d'une part et par conséquent le flux Φ_i des ions impactant la cible, et l'énergie E_i des ions de pulvérisation d'autre part, nous avons choisi de nous orienter vers un procédé hybride utilisant un générateur micro-ondes alimentant des sources ECR ponctuelles (contrôle de N_e , N_i , Φ_i) simultanément au générateur radiofréquence alimentant la cathode (contrôle de E_i). L'objectif est d'augmenter le flux d'ions Φ_i arrivant sur la cible en modifiant les paramètres du plasma (température électronique T_e et densité électronique N_e et ionique N_i).

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

La partie suivante présente l'intérêt de l'association des générateurs radiofréquence et micro-ondes, ainsi que les premiers éléments concernant l'apport spécifique des sources micro-ondes. Une étude plus détaillée de ce procédé de PVD réactive radiofréquence magnétron avec assistance de sources ECR fera l'objet du chapitre suivant.

3. PVD réactive radiofréquence : premiers éléments de l'apport des sources micro-ondes ECR sur la décharge PVD RF

Cette partie décrit en quelques éléments préliminaires l'apport d'une excitation micro-ondes additionnelle sur la microstructure et les performances solaires des films élaborés par PVD réactive radiofréquence. Le principe de ce procédé hybride consiste à générer le plasma Ar/TMS à partir de deux sources d'excitation utilisées simultanément au cours du dépôt :

- un générateur micro-ondes permettant d'alimenter quatre sources ECR coaxiales en configuration plane (cf. section 1.4 du chapitre 2, p.76), servant à dissocier le TMS pour les dépôts PACVD ;
- le générateur radiofréquence pour polariser négativement la cible W et la pulvériser.

Le choix de ce procédé a été fait afin de pallier les limites du procédé de dépôt par PVD réactive radiofréquence magnétron pour lequel l'utilisation d'une unique source d'excitation pour la génération du plasma et la polarisation de la cible entraîne un couplage direct entre l'énergie des ions (liée à la tension d'autopolarisation) et leur flux (lié au courant, donc à la puissance). Il n'est donc pas possible dans ce cas de contrôler la pollution de la cible, en modifiant par exemple la tension d'autopolarisation de cette dernière. De plus, l'utilisation d'une cathode magnétron entraîne de nombreuses limites, telles (139):

- Une érosion inhomogène de la cible due au champ magnétique créé par la présence des aimants concentriques ;
- Un confinement des ions par le champ magnétique proche de la cible, limitant l'assistance ionique au niveau du substrat ;
- Une faible ionisation des vapeurs atomiques issues de la pulvérisation de la cible.

Compte tenu de ces limites, le procédé hybride (association RF/ μ onde) présente l'avantage de pouvoir séparer l'énergie des ions et le flux ionique, du fait de l'utilisation de deux sources d'excitation. De plus, l'ajout des sources micro-ondes ECR est un moyen d'augmenter le flux d'ions disponible pour la pulvérisation de la cible (fréquence micro-ondes élevée). Ceci permettrait donc à priori de modifier plus finement la composition en tungstène des films. L'utilisation des sources ECR permet également de modifier le volume du plasma (plus important dans ce cas), et ainsi de réduire le phénomène de pollution de la cible.

Afin d'observer l'apport des sources micro-ondes ECR au procédé PVD réactive radiofréquence, un échantillon a été élaboré dans des conditions similaires au 5%TMS_30min.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Ce dernier a été choisi afin de modifier sa teneur en W et Si/C via l'ajout des sources micro-ondes. En effet, c'est l'un des échantillons de la série précédente ayant le pourcentage atomique de tungstène le plus faible. C'est également le seul ne présentant pas une modification considérable de sa composition et de ses performances solaires après le recuit sous air à 500°C.

La puissance additionnelle $P_{\mu onde}$ répartie sur les 4 sources ECR a été fixée à 850 W (soit 850 W / 4 par source ECR élémentaire). Le tableau 24 regroupe l'ensemble des conditions expérimentales pour les deux procédés : PVD réactive radiofréquence sans ($P_{\mu onde} = 0$ W) et avec assistance micro-ondes ($P_{\mu onde} = 850$ W). Les dépôts sont élaborés sur acier T91.

Tableau 24 : Conditions expérimentales des échantillons élaborés sans ($E_{5\%_0W}$) et avec ($E_{5\%_850W}$) assistance par sources micro-ondes ECR.

Echantillons	Débit de TMS (Pourcentage)	Débit d'argon	Durée de dépôt	Pression ($\cdot 10^{-3}$ mbar)	Tension de polarisation de la cible (V_b)	$P_{\mu onde}$
$E_{5\%_0W}$	1,25 sccm (5%)	23,75 sccm	30 min	4,2	-300 V	0 W
$E_{5\%_850W}$				4,3		850 W

Les images MEB de la surface du film élaboré avec assistance micro-ondes ($E_{5\%_850W}$) montre qu'il est constitué de grains, alors que le dépôt réalisé en configuration classique est sans rugosité à la même échelle de grossissement ($E_{5\%_0W}$) (Figure 109). Ces grains sont de tailles et de formes variées, les plus gros étant des agglomérats de grains plus petits. L'analyse de la composition par EDS du film $E_{5\%_850W}$, présentée sur la figure 110, montre la présence de tungstène et de carbone, mais pas de silicium contrairement au $E_{5\%_0W}$, pour lequel les trois atomes sont détectés.

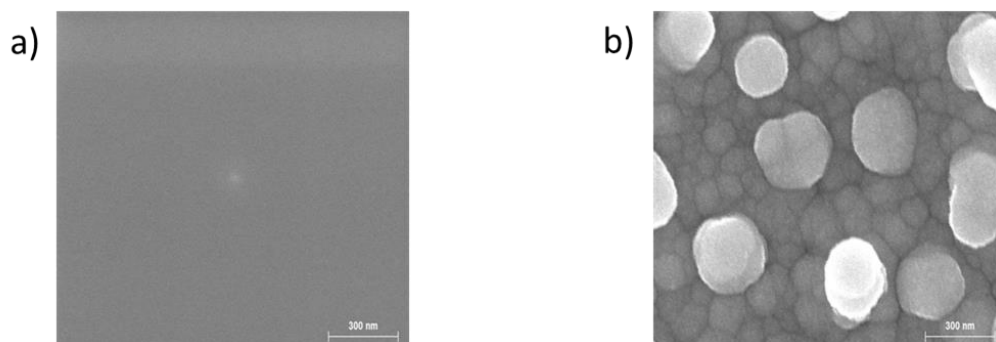


Figure 109 : Images MEB de la surface des échantillons $E_{5\%_0W}$ (a) et $E_{5\%_850W}$ (b) élaborés par PVD radiofréquence, pour 5% de TMS, sans et avec assistance des sources ECR.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

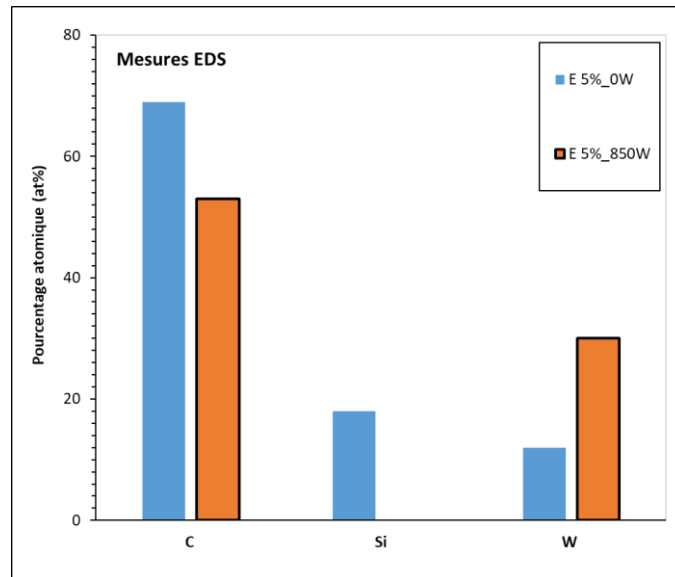


Figure 110 : Evolution de la composition en C, Si et W des films déposés par PVD réactive radiofréquence, pour 5% de TMS, sans ($E_{5\%_0W}$) et avec ($E_{5\%_850W}$) assistance des sources ECR.

L'ajout des sources micro-ondes à la PVD réactive permettrait, au vu des mesures EDS, de multiplier par 3 (de 10%at. à plus de 30%at.) le pourcentage atomique de tungstène dans les films. L'augmentation est importante, même si on ne peut pas quantifier la composition exacte par EDS sur ces matériaux W-SiC:H (cf. Chapitre 2 section 3.1, p.80). En effet, si on ne note pas la présence de silicium à partir des mesures EDS, des mesures RBS réalisées sur un échantillon déposé sur substrat silicium, dans des conditions similaires au $E_{5\%_850W}$, permet tout de même de détecter la présence de silicium (Figure 111) en faible quantité (6,5 at%.) avec l'ajout de la puissance micro-ondes. L'assistance micro-onde au procédé PVD réactive magnétron radiofréquence permet donc de modifier la composition et la structure des films élaborés, en raison d'une pulvérisation de la cible plus importante.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

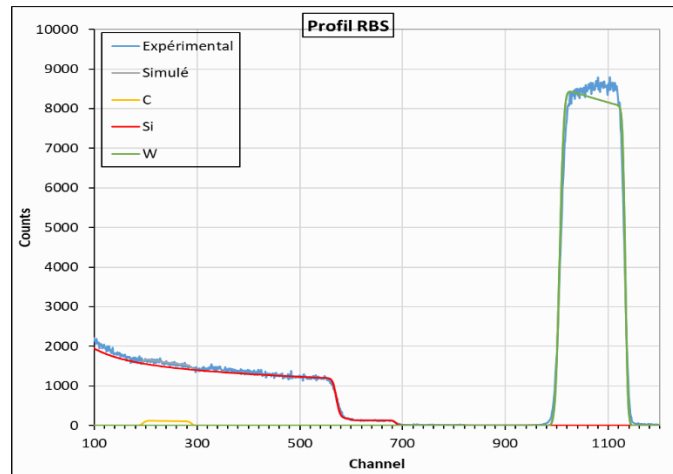


Figure 111 : Spectre RBS d'un film d'épaisseur < 200 nm élaboré par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR ($P_{\mu onde} = 850 \text{ W}$) pour un débit de TMS égal à 5% du débit total de gaz (débit Ar+TMS = 25 sccm).

La modification de la composition des films, avec l'ajout d'une puissance micro-ondes, est confirmée par leurs performances solaires. Ainsi, l'échantillon $E_{5\%_850W}$, bien qu'étant moins absorbant que le $E_{5\%_0W}$ ($\alpha_S = 64\%$ pour $E_{5\%_850W}$), présente une émittance à 500°C nettement plus faible ($\varepsilon(500^\circ\text{C}) = 29,4\%$). Il est de ce fait considérablement moins émissif, ce qui était prédictible en raison de sa forte concentration en tungstène.

Cette première comparaison entre les deux procédés (RF simple et RF assisté micro-ondes) semble indiquer que l'ajout des sources micro-ondes au procédé PVD réactive radiofréquence permet de modifier très sensiblement la structure des films, avec l'apparition de grains, visualisés sur la surface des échantillons. D'autre part, elle permet d'augmenter de façon importante la fraction atomique de tungstène dans les couches, et ainsi de modifier leurs performances solaires.

CONCLUSION

Des deux méthodes envisagées pour l'élaboration des composites, recuit de multicouche à base unitaire W/SiC:H ou PVD réactive, cette dernière est celle qui permettrait la réalisation directe des cermets W-SiC:H. En effet, le but du recuit thermique des multicouche à base unitaire W/SiC:H était de favoriser une diffusion des couches W vers celles de SiC:H, afin d'obtenir un matériau composite W-SiC:H aux interfaces entre SiC:H et W, voire directement dans toute l'épaisseur des couches. C'est donc une méthode d'élaboration des cermets indirecte, contrairement à la PVD réactive, qui consiste à pulvériser une cible solide à l'aide d'un plasma contenant un gaz réactif. Ce procédé doit permettre, pour des conditions de dépôt favorables, l'élaboration directe d'un composite constitué d'une matrice céramique, formée à partir des espèces provenant du gaz réactif, et d'inclusions métalliques issues de la pulvérisation directe de la cible.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

Les résultats de simulations obtenus à l'aide du logiciel COPS ont montré l'intérêt des revêtements cermets, en les comparant avec des revêtements multicouches. En fonction de la nature des particules métalliques utilisées (Au, Ag, Mo, Cu, Al, Ti ou W), les rendements héliothermiques obtenus pour les cermets métal-SiC:H simulés sont compris entre 70% et 76%, nettement supérieurs à ceux obtenus pour les multicouches à base unitaire W/SiC:H réalisées, recuites et présentées dans le chapitre 3. Les valeurs optimales des épaisseurs correspondant à ces rendements des composites varient entre 49 et 71 nm, pour des fractions volumiques de métal comprises entre 12% et 16%. L'étude de l'influence de ces deux paramètres (épaisseur et fraction volumique de métal dans la structure) sur les performances solaires, dans le cas d'un composite à base de cuivre et de SiC:H, a permis de montrer que la fraction volumique de métal joue un rôle clé sur les propriétés thermo-optiques des cermets.

L'élaboration des composites W-SiC:H simulés a par la suite été implémentée en PVD réactive radiofréquence magnétron, dans le réacteur IDEFIX présenté au chapitre 2. Pour ce procédé, le plasma est généré via l'alimentation de la cible, portée à un potentiel négatif fixé ($V_{dc} = -300$ V) à l'aide d'un générateur radiofréquence. Celui-ci sert à alimenter la cathode magnétron sur laquelle est posée la cible, les parois du réacteur étant reliées à la masse. Le plasma est issu de l'ionisation partielle du gaz d'argon (gaz vecteur) et de la dissociation du TMS, déjà utilisé comme gaz précurseur pour l'élaboration des monocouches de SiC:H (cf. Chapitre 3). En faisant varier les débits des deux gaz, pour un débit total (Ar + TMS) fixé à 25 sccm, nous avons pu identifier un domaine compris entre 0,75 sccm (3%) et 1,25 sccm (5%) de débit relatif de TMS, pour lequel la proportion de TMS injectée permet de réaliser des films composés à la fois : du W issu de la pulvérisation de la cible, du Si, C et H provenant de la dissociation du TMS. La variation de la pression de l'enceinte par un facteur 10 (de quelques 10^{-3} à 10^{-2} mbar) a permis de faire varier la quantité de W dans les films. Cependant, indépendamment de la quantité de tungstène obtenue dans les films en faisant varier les conditions expérimentales, les performances solaires des dépôts restent limitées comparées à celles prédites par la simulation ($\alpha_s = 81,8\%$, $\varepsilon(500^\circ\text{C}) = 10,5\%$, $\eta = 73,3\%$ pour W(P)-SiC:H).

Une étude plus spécifique visant à améliorer les performances des films a été effectuée en étudiant l'effet de leur épaisseur et la stabilité thermique des monocouches W-SiC:H : réduction de l'épaisseur des films élaborés dans les conditions expérimentales définissant l'intervalle d'étude (3% et 5% de TMS dans la décharge, faible pression de dépôt), puis recuit de ces films. Pour cela, la durée de dépôt a été diminuée de 30 min, à 20 et 10 min, et des tests thermiques ont été réalisés à 500°C sous air durant 24 heures. Il semble que l'épaisseur totale des films ait une faible influence sur leurs propriétés radiatives, contrairement au recuit post-dépôt. La variation d'épaisseur ne fait en effet varier les performances solaires que de 1 à 3 points, alors que le recuit permet d'améliorer l'absorptance solaire jusqu'à 30 points pour certains dépôts. Ainsi leur rendement héliothermique peut augmenter jusqu'à 18 points. Cette augmentation est corrélée à l'augmentation du pourcentage d'oxygène dans les couches, du fait de l'oxydation du tungstène et du silicium qu'elles contiennent. Cette

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

oxydation entraîne la modification des indices optiques des films suite à l'incorporation de l'oxygène et la formation de liaisons Si-O et W-O, dont les pics d'absorption ont été observés sur les spectres de réflectance de certains des films recuits (3%_ 30 et 20 minutes).

Les dépôts, élaborés par PVD réactive radiofréquence magnétron, ont été réalisés sur deux types de substrats : silicium (pour les caractérisations) et acier T91 (proche de l'application). Indépendamment des conditions de dépôt, l'imagerie MEB semble montrer que les couches sont homogènes (silicium et acier) et compactes (images sur tranches sur silicium), sans présence apparente de grains. En revanche, l'ajout d'une assistance micro-ondes au procédé (Ultra Haute Fréquence d'excitation) a permis d'observer la présence de grains pour un dépôt réalisé sur un substrat acier, avec 5% de TMS dans la décharge. Cette différence de structure a été principalement attribuée à une pulvérisation de la cible plus importante, du fait de la densification du plasma (concentrations électronique et ionique plus élevées qu'en RF simple). Lors de premiers essais de dépôt avec assistance par sources micro-ondes, on note ainsi la possibilité d'obtenir une quantité de W trois fois plus grande (taux de silicium plus faible) avec le procédé hybride RF/micro-ondes.

Au vu de ces résultats préliminaires, il a donc semblé nécessaire d'effectuer une étude plus détaillée du procédé hybride de PVD réactive radiofréquence magnétron avec assistance des sources ECR. Les résultats de ces études (définition d'un intervalle d'étude, diagnostic du plasma, effet du substrat, etc.) sont présentés dans le chapitre suivant.

Ce qu'il faut retenir du Chapitre 4

Optimisation / simulation

- Les optimisations effectuées prédisent de meilleures performances solaires pour les composites métal-SiC:H que les multicouches W/SiC:H.
- La fraction volumique de métal des composites métal-SiC:H a un impact sensible sur leurs performances solaires.

Procédé

- L'élaboration de films W/SiC:H est possible pour de faibles pourcentages de TMS dans la décharge : domaine d'étude identifié entre 3% et 5% de TMS.
- Les variations du taux de TMS dans la décharge (pour un débit total de gaz fixe), et de la pression dans l'enceinte de dépôt, permettent de faire varier la composition des films.
- L'épaisseur n'a pas une grande influence sur les performances solaires des films W-SiC:H élaborés.
- Le recuit sous air à 500°C permet d'améliorer l'absorptance solaire des couches W-SiC:H grâce à leur oxydation provoquant une modification du comportement optique.
- La nature du substrat ne semble pas avoir d'influence sur la structure des couches élaborées par PVD réactive radiofréquence magnétron.
- L'assistance des sources micro-ondes à la PVD réactive RF permet d'observer des grains sur les images MEB des films élaborés, et de modifier leur composition (augmentation de la quantité de W).

Perspectives

- Les perspectives envisagées sont : Réaliser des tests de vieillissement des films W-SiC:H sur des durées plus longues, et observer l'évolution de leurs performances solaires.
- Faire varier la puissance réelle fournie à la cible en PVD réactive RF lors de l'élaboration des couches W-SiC:H.
- Faire varier le pourcentage de TMS dans la décharge en PVD réactive RF/micro-ondes, et observer l'impact sur la microstructure des films obtenus.
- Réaliser un diagnostic du plasma de dépôt PVD réactive RF sans et avec micro-ondes.
- Faire une étude de l'impact des paramètres de dépôt (nature du substrat, puissance micro-ondes, épaisseur, recuit, etc.) sur la structure, la composition et les performances solaires des films obtenus par PVD réactive RF/micro-ondes.

CHAPITRE 4 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD
REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES
COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC
ASSISTANCE DES SOURCES ECR

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Pour l'élaboration des composites W-SiC:H, deux voies ont été envisagées :

- Une voie indirecte consistant en l'élaboration de multibicouches à base unitaire W/SiC:H et leur recuit, afin de provoquer une interdiffusion à l'interface entre les couches de W et de SiC:H, voire dans le volume.
- Une voie directe qui repose sur la pulvérisation d'une cible métallique de tungstène en présence du TMS, précurseur gazeux utilisé pour l'élaboration des couches SiC:H.

La première méthode a fait l'objet du chapitre 3, et les résultats de la seconde ont été présentés dans le chapitre 4. Pour cette dernière, la pulvérisation réactive, le plasma a été généré par une excitation radiofréquence à travers la cathode magnétron sur laquelle est positionnée la cible (cf. Chapitre 2, section 1.4). La variation du débit de TMS avec l'argon dans la décharge, ainsi que celle de la pression, nous ont servi à définir des conditions expérimentales, de 0,75 sccm (3%) à 1,25 sccm (5%) de TMS dans la décharge générée à basse pression, pour lesquelles les films obtenus contiennent le W provenant de la pulvérisation directe de la cible de tungstène, les Si et C issus de la dissociation du TMS.

Cependant, de tous les échantillons élaborés, indépendamment de la nature du substrat (silicium ou acier), nous n'avons pu observer par imagerie MEB l'apparition de grains que par ajout d'une excitation micro-ondes au procédé PVD réactive radiofréquence magnétron (cf. Chapitre 4, section 3). Cette méthode permettrait, a priori, en ajustant les paramètres d'élaboration, d'élaborer des nanoparticules voire des nanocomposites pour certains débits de TMS. Cette structure (inclusions de grains métalliques dans une matrice diélectrique) est souhaitée car elle présente de meilleures performances optiques, si l'on se base sur les simulations effectuées, et présentées dans le chapitre 4 (cf. Tableau 17, p.165). De plus, des effets de résonance plasmon dans le domaine Vis-NIR peuvent contribuer à l'amélioration de l'absorptance solaire des cermets. De ce point de vue, le procédé PVD réactive radiofréquence avec assistance de sources ECR, favorisant la formation de grains, présente un intérêt.

La première partie de ce chapitre traitera de la recherche du domaine de travail pertinent pour ce procédé. En effet, le dépôt présenté dans le chapitre 4 section 3, réalisé sur acier pour une tension d'autopolarisation de la cible de -300 V, une puissance micro-ondes $P_{\mu\text{onde}}$ de 850 W à basse pression ($4,3 \cdot 10^{-3}$ mbar) avec 5% (1,25 sccm) de TMS dans la décharge Ar+TMS (25 sccm au total), est majoritairement composé de carbone et de tungstène. Afin de déterminer un domaine de travail permettant l'élaboration des films W-SiC:H, le débit de TMS dans la décharge a été varié, les autres conditions étant fixées et identiques à celles ci-dessus.

La deuxième partie de ce chapitre servira à préciser les particularités du procédé hybride PVD réactive RF/ μonde par rapport à la PVD réactive à excitation RF seule. Nous y présenterons le diagnostic, effectué par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO), du plasma de dépôt des films W-SiC:H obtenus par les deux méthodes. Nous nous focaliserons sur l'évolution de la température et de la densité électronique avec la puissance micro-ondes. Par la suite, nous nous intéresserons à l'évolution de la concentration des espèces produites dans le plasma.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

La troisième partie de ce chapitre portera sur les dépôts obtenus par ce procédé de PVD réactive avec assistance micro-ondes. Nous y présenterons quelques éléments liés à l'influence apparente de la nature du substrat sur la structure des films élaborés. Nous étudierons également l'impact de la puissance micro-ondes de dépôt, de l'épaisseur et du recuit des films sous air filtré (sans CO₂ et H₂O, 500°C, 24h) sur la composition et les performances solaires des couches W-SiC:H.

1. Elaboration des films W-SiC:H par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources micro-ondes : identification du domaine d'étude

L'objectif de cette partie est de définir un domaine de travail pour la PVD réactive avec assistance par sources micro-ondes. Ce domaine correspond à des débits de TMS favorisant l'élaboration des composites W-SiC:H composés de particules de W issues de la pulvérisation de la cible de tungstène et d'une matrice constituée de Si, C et H issus de la dissociation du TMS. Ainsi des échantillons ont été réalisés en faisant varier la quantité de TMS injectée dans le réacteur au cours des dépôts : 1,25 sccm (E_{5%}), 2 sccm (E_{8%}), 5 sccm (E_{20%}) et 7 sccm (E_{28%}), équivalents respectivement à 5%, 8%, 20% et 28% du débit total (25 sccm) Ar/TMS. Les dépôts ont été réalisés sur acier T91 à 350°C, pour une tension d'autopolarisation de la cible (V_b) fixe de -300 V et une puissance micro-ondes ($P_{\mu onde}$) elle aussi fixe, de 850 W, répartie sur quatre sources crayons ECR. Ne disposant pas de vanne de régulation en sortie de réacteur, comme en PVD réactive RF simple, la pression totale dans l'enceinte augmente légèrement avec le débit relatif de précurseur TMS dilué dans l'argon : de $4,3 \cdot 10^{-3}$ mbar pour un débit de TMS de 1,25 sccm (5%) elle passe à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar pour 7 sccm (28%), sans changer néanmoins de décade, ce qui minimise l'effet de la pression sur la physico-chimie du plasma. Le tableau 25 regroupe les conditions expérimentales des échantillons E_{5%}, E_{8%}, E_{20%}, E_{28%}.

Tableau 25 : Conditions expérimentales des échantillons, élaborés sur acier T91 à 350°C pendant 30 min, par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources micro-ondes ECR.

Echantillons	$P_{\mu onde}$	V_b	P_{RF} <i>correspondante</i>	Débit de TMS (Pourcentage)	Pression ($\cdot 10^{-3}$ mbar)
E _{5%}	850 W	-300 V	57 W	1,25 sccm (5%)	4,3
E _{8%}			57 W	2 sccm (8%)	5

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

$E_{20\%}$			62 W	5 sccm (20%)	7,4
$E_{28\%}$			64 W	7 sccm (28%)	8,9

La figure 112 présente l'aspect visuel des échantillons $E_{20\%}$ et $E_{28\%}$. On constate une perte d'adhérence entre les couches déposées et le substrat acier, pour les débits de TMS les plus élevés (5 et 7 sccm). Les couches se sont délaminées dès la sortie du réacteur, puis de plus en plus au fil du temps. Ce phénomène est attribué aux contraintes mécaniques importantes probablement dues à leur épaisseur, mais aussi aux contraintes thermiques induites par les différences de coefficients de dilatation entre l'acier et la couche à caractère céramique, lors du refroidissement de l'échantillon après dépôt à 350°C. Une sous-couche d'adhérence serait sans doute nécessaire. Notons qu'aucune sous-couche de tungstène n'est ici insérée entre le film et le substrat. Une telle sous-couche pourrait accommoder les contraintes dans son épaisseur comme le font les sous-couches de chrome couramment utilisées en applications mécaniques des DLC (Diamond Like Carbon) sur métaux (71).

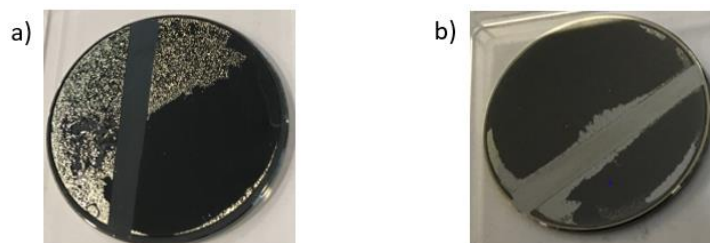


Figure 112 : Aspect visuel des échantillons $E_{20\%}$ et $E_{28\%}$ élaborés pendant 30 min par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR pour des débits de TMS respectifs de 5 et 7 sccm.

La figure 113 regroupe les images MEB et AFM (topographie et contraste de phase) des 4 échantillons élaborés pour les différents débits de TMS. Les images MEB des surfaces (dépôt complet quand il ne se délamine pas, zone non délaminée restant sur l'échantillon pour les dépôts qui se délaminent en partie) indiquent la présence de grains pour les quatre échantillons. La variation du débit de TMS semble entraîner la variation de leur taille et de leur quantité. Ces observations sont en accord avec les images AFM obtenues sur une surface scannée de 1 μm^2 . A partir des images AFM en mode contraste de phase, on peut supposer que le film $E_{8\%}$ est hétérogène. A partir des images AFM en mode contraste de phase, on peut supposer que le film $E_{8\%}$ est hétérogène puisqu'il présente des zones de transition de contraste

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

autour des grains. Par contre les images de phase des échantillons E_{5%} E_{20%} et E_{28%} ne semblent pas indiquer d'hétérogénéité, la variation de phase observée provenant principalement des joints de grains qui modifient la surface de contact entre la pointe et l'échantillon.

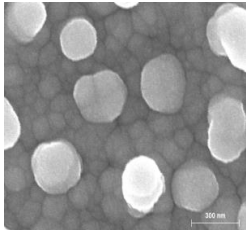
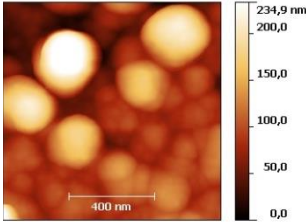
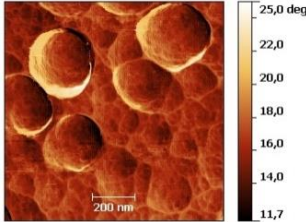
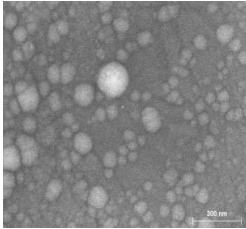
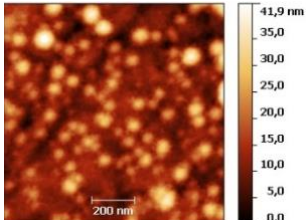
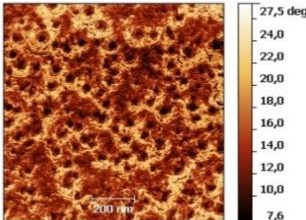
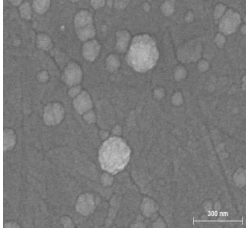
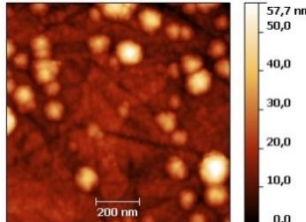
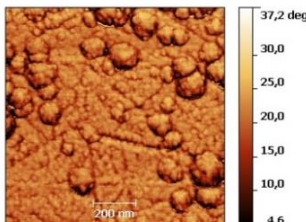
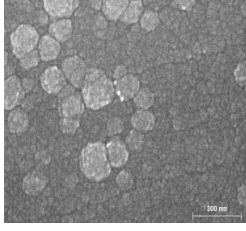
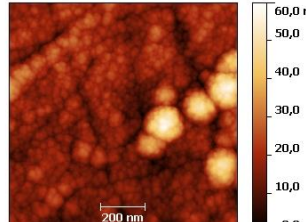
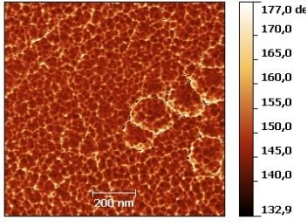
Echantillon	Images MEB de la surface	Images AFM (topographie)	Images AFM (contraste de phase)
E _{5%}			
E _{8%}			
E _{20%}			
E _{28%}			

Figure 113 : Images MEB et AFM (topographie et contraste de phase) des films E_{5%}, E_{8%}, E_{20%} et E_{28%} élaborés pendant 30 min par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR pour différents débits de TMS.

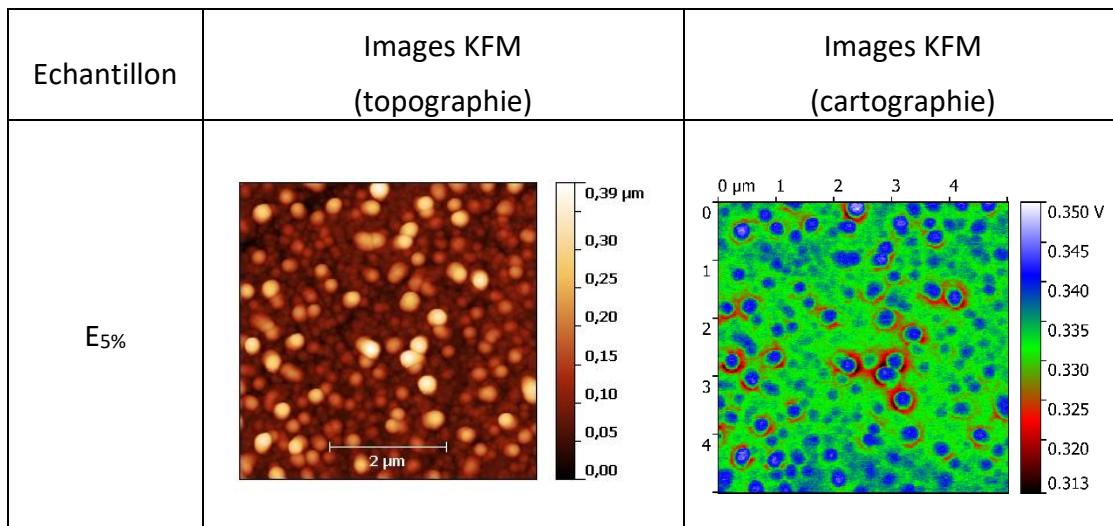
Sur la mesure des potentiels de surface du film E_{8%} (Figure 114), on remarque la présence de zones rouges, équivalentes aux zones claires en topographie KFM. La différence de potentiel

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

de contact V_{CPD} sur ces zones rouges est égale à environ 0,5 V. Pour un travail de surface de la pointe Platine/Iridium de 5,1 eV, le travail de sortie de l'échantillon à ces positions (zones rouges) est estimé à environ 4,6 eV (cf. Equation (27), p.86). Cette valeur est du même ordre de grandeur que le travail de sortie du tungstène dans la littérature (140). Ces résultats semblent donc indiquer la présence de grains de tungstène insérés dans une matrice, pour ce dépôt obtenu avec assistance micro-ondes.

Il est plus difficile de se prononcer pour les autres échantillons à partir des images obtenues, pour lesquelles on ne note qu'une faible variation de l'échelle en KFM (cartographie). Ceci pourrait indiquer que la variation de contraste n'est pas uniquement représentative de la topographie et de la composition du matériau. La figure 115 montre un exemple de morphologie pour laquelle ce type de situation peut se produire. Les données relevées à une position donnée étant moyennées (effet « arrosoir »), elles sont influencées par la taille et la proximité des grains, ainsi que par la résolution de la pointe. Les cartographies KFM réalisées dans ce cas ne sont donc pas très fidèles au profil réel de l'échantillon.

Les images de cartographie KFM ont tout de même été utilisées pour estimer la distribution des grains à la surface des films, et approximer leurs fractions volumiques de métal grâce à un traitement avec le logiciel Gwyddion. On observe ainsi une distribution des grains dont le rayon moyen est de $99 \text{ nm} \pm 42 \text{ nm}$ pour le E_{5%}, $26 \text{ nm} \pm 11 \text{ nm}$ pour le E_{8%}, $47 \text{ nm} \pm 24 \text{ nm}$ pour le E_{20%} et $70 \text{ nm} \pm 32 \text{ nm}$ pour le E_{28%}. La taille des grains varie donc énormément dans un échantillon et également en fonction du débit de TMS dans la décharge.



CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

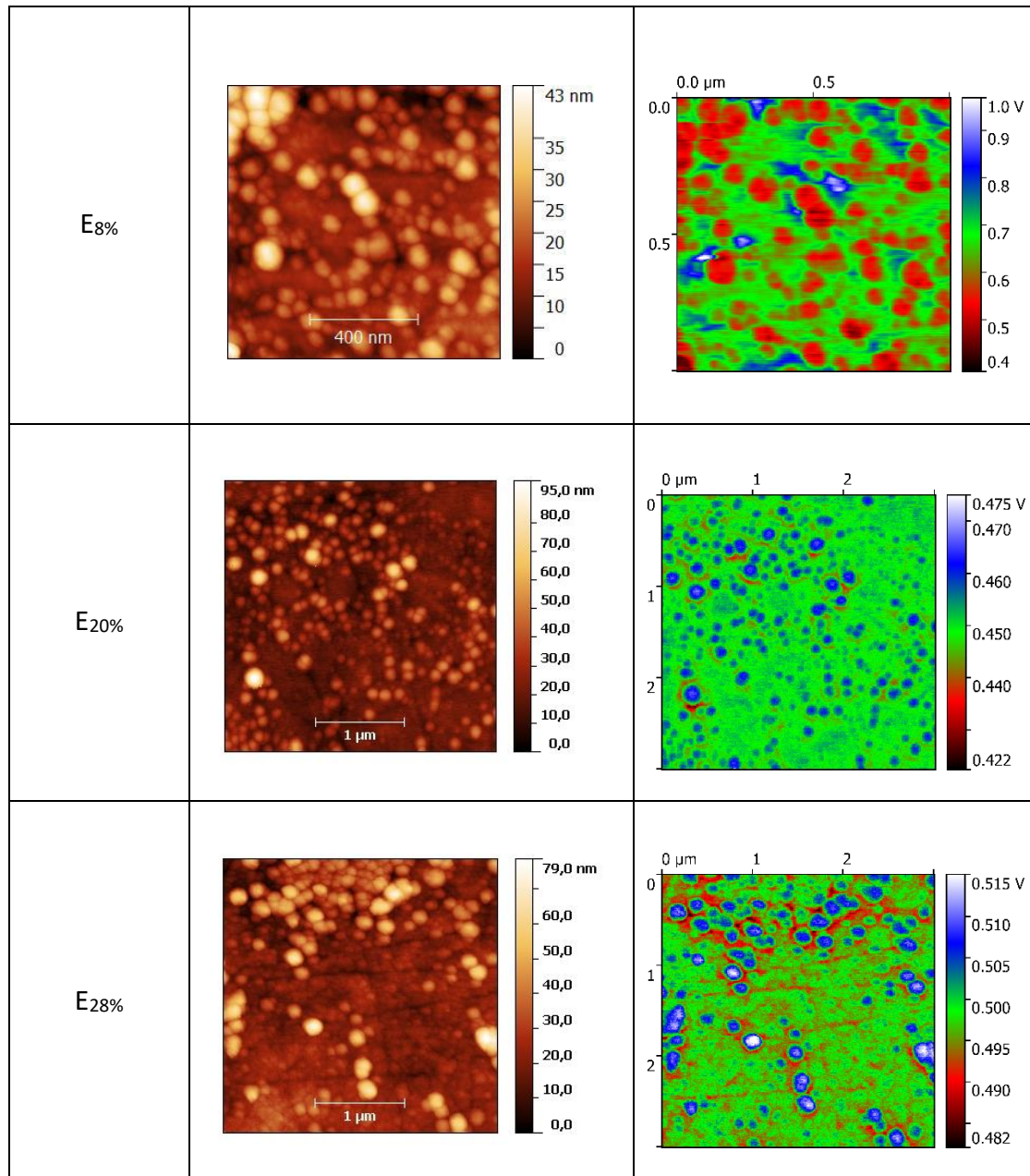


Figure 114 : Images KFM (topographie et cartographie) de la surface des films $E_{5\%}$, $E_{8\%}$, $E_{20\%}$ et $E_{28\%}$, élaborés pendant 30 min sur acier, par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

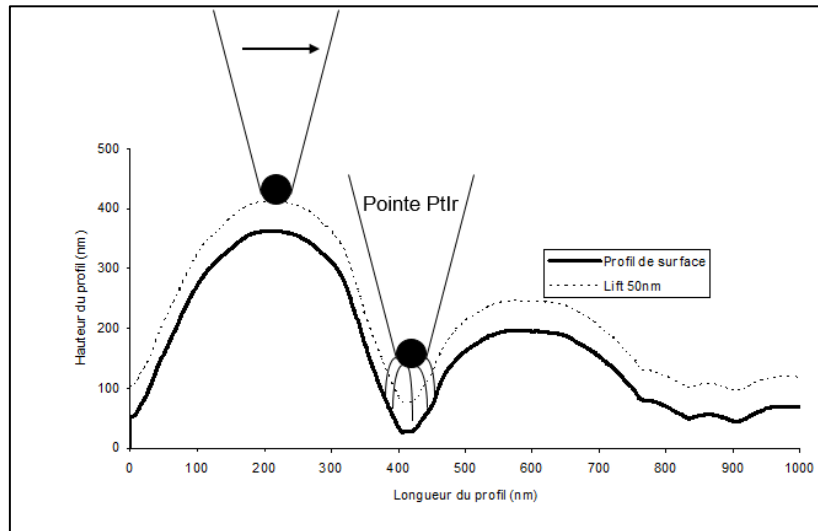


Figure 115 : Exemple des limites de la technique KFM pour un échantillon présentant des grains.

En supposant que la répartition des grains est la même sur toute la surface des couches, et qu'elle est représentative de leur distribution dans le volume, on obtient une fraction volumique des grains de 32% pour l'échantillon E_{5%}, de 19% pour le E_{20%} et de 10% pour le E_{28%}. Suivant cette hypothèse, la quantité des grains (peut-être métalliques) diminuerait lorsque le pourcentage de TMS augmente. Cependant il est important de noter qu'au vu des images AFM de topographie et de phase (Figure 113), des caractérisations complémentaires (XPS, MEB à haute résolution, etc.) sont nécessaires afin d'identifier plus précisément la structure de ces échantillons : inclusions métalliques dans une matrice diélectrique, ou amas de grains constitués de W, Si, C et H. La deuxième hypothèse est possible notamment dans le cas d'un régime de pulvérisation d'un composé à la surface de la cible à ces débits.

L'évolution des compositions atomiques des dépôts réalisés à différents pourcentages de TMS dans la phase plasma est présentée sur la figure 116.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

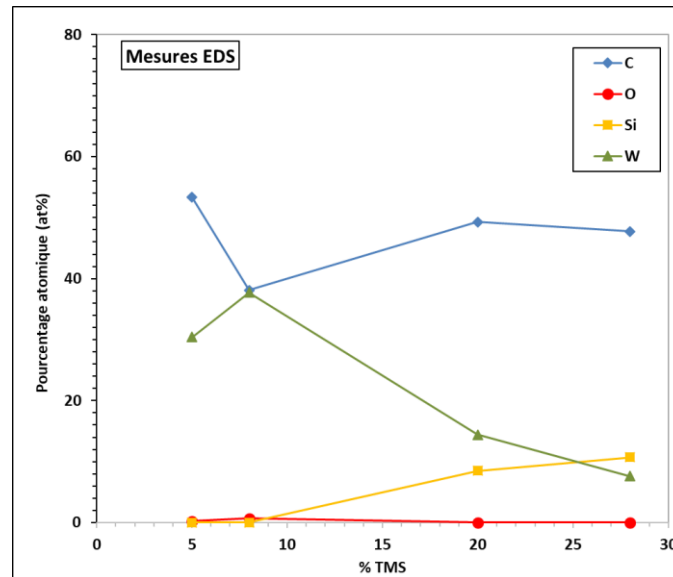


Figure 116 : Composition EDS en W, Si, C et O des films E_{5%}, E_{8%}, E_{20%} et E_{28%}, élaborés pendant 30 min par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR pour différents débits de TMS.

Tout comme les couches déposées en PVD réactive RF (chapitre 4), les échantillons E_{5%}, E_{8%}, E_{20%} et E_{28%} sont majoritairement composés de carbone, de silicium et tungstène en proportions variables, et contiennent très peu d'oxygène (valeurs dans l'erreur de mesure EDS). L'augmentation du débit de TMS dans le plasma conduit à une augmentation du pourcentage atomique de silicium, au détriment de celui du tungstène qui diminue. Le domaine de variation du débit de TMS permettant de faire varier la concentration de tungstène dans les films est très étendu pour le procédé RF avec assistance micro-ondes, comparé au procédé RF seul (cf. Figure 95 p.176). Dans l'absolu, il y a moins de silicium et carbone, et plus de tungstène dans les couches avec l'ajout des sources ECR micro-onde (cf. Figure 110 p.199).

Dans l'hypothèse où les grains observés sur les images MEB sont des grains de tungstène, les résultats de composition sont en accord avec ceux obtenus à la suite du traitement des images de cartographie KFM. On notait en effet pour ces derniers la diminution de la fraction volumique des grains (de métal) de 32% à 19% puis 10% pour une augmentation du débit de TMS dans la décharge de 1,25 sccm (E_{5%}) à 5 sccm (E_{20%}) puis 7 sccm (E_{28%}).

Concernant les caractéristiques thermo-optiques des films, la figure 117 présente les spectres de réflectance des couches E_{5%}, E_{8%}, E_{20%} et E_{28%}. De façon identique aux dépôts réalisés en PVD réactive radiofréquence simple, on observe des spectres similaires à ceux d'un métal pour les échantillons réalisés aux pourcentages de TMS faibles (5% et 8%). L'échantillon E_{8%} présente une concentration élevée de tungstène, ce qui se traduit par une réflectance élevée sur toute la gamme spectrale. En regard, les couches réalisées avec 20% et 28% de TMS présentent des allures de réflectance de matériaux à comportement spectralement sélectif. Les spectres pour les pourcentages de TMS plus élevés sont à tendance diélectrique absorbant

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

épais, avec une réflectance plus faible et des oscillations dans l'IR. Les performances solaires calculées à partir de ces mesures de réflectance sont regroupées dans le tableau 26 en fonction du pourcentage (débit) de TMS injecté dans la décharge.

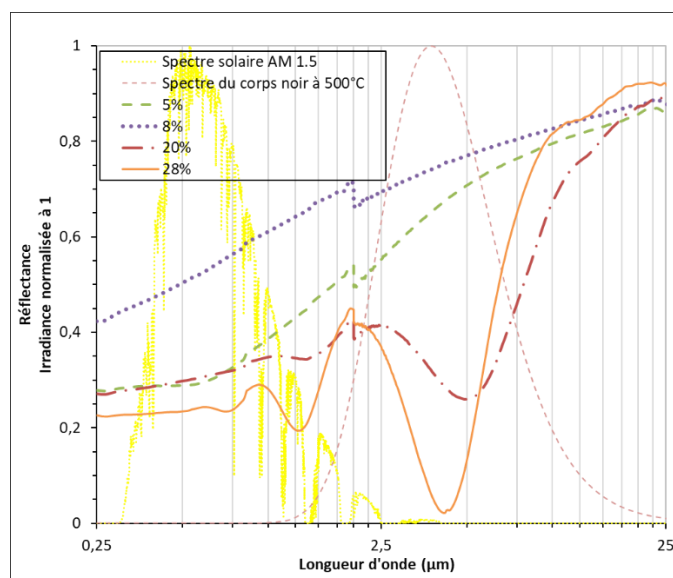


Figure 117 : Spectres de réflectance des dépôts E_{5%}, E_{8%}, E_{20%} et E_{28%} élaborés pendant 30 min par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR pour différents débits de TMS.

Tableau 26 : Absorptance solaire α_s et émittance ε (500°C) des films élaborés par PVD réactive radiofréquence avec assistance micro-ondes, en fonction du pourcentage de TMS.

% TMS (Débit de TMS)	5% (1,25 sccm)	8% (2 sccm)	20% (5 sccm)	28% (7 sccm)
α_s	64,7%	43,0%	67,5%	74,5%
ε (500°C)	29,4%	22,6%	57,6%	60,4%
η	38,8%	23,1%	16,8%	21,3%

On note deux tendances en fonction du pourcentage de TMS dans la décharge :

- Aux faibles pourcentages (5% et 8%), on remarque une émittance à 500°C plus petite, en lien avec la quantité de tungstène plus élevée dans ces films.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

- Aux pourcentages de TMS élevés (pour 20% et 28%), les films deviennent simultanément plus absorbants et plus émissifs avec l'augmentation du taux de silicium et la diminution de la concentration en tungstène. L'absorptance solaire passe de 43% pour un dépôt réalisé avec 2 sccm (8%) de TMS, à 67,5% pour 5 sccm (20% de TMS) puis 74,5% pour 7 sccm (28% de TMS). En retour, l'émittance à 500°C varie également de 22,6% à 57,6% puis 60,4% pour des dépôts réalisés à ces mêmes débits. Ces tendances sont similaires à celles observées pour la PVD réactive radiofréquence sans assistance micro-ondes.

L'apport des sources micro-ondes ECR à la PVD réactive radiofréquence entraîne une modification de la structure des films déposés sur acier, avec l'apparition de grains. La taille et la quantité de ces grains varient avec le débit de TMS injecté dans la décharge, tout comme la composition des films obtenus. Ces derniers présentent dans l'absolu plus de tungstène, et moins de silicium et carbone comparés à ceux réalisés par PVD réactive RF. Le domaine de travail est de ce fait étendu vers les forts taux de TMS. Afin d'étudier la particularité de ce procédé, un diagnostic des plasmas de dépôt par PVD réactive sans (PVD réactive RF) et avec (PVD réactive RF/ μ onde) assistance des sources micro-ondes ECR a été réalisé pour les différents débits de TMS utilisés ci-dessus.

2. Diagnostic par SEO du plasma de dépôt par PVD réactive sans et avec assistance des sources ECR

Comme nous avons pu le constater dans la section précédente, l'ajout d'une excitation micro-ondes au procédé PVD réactive radiofréquence magnétron semble favoriser une structure en grains, observable aisément à la surface des films. Pour mieux caractériser l'apport de l'excitation micro-ondes sur le procédé de dépôt, des mesures de spectroscopie d'émission optique (SEO) ont été réalisées dans les conditions suivantes : température de surface de dépôt fixée à 350°C et autopolarisation V_{DC} de la cible fixée à -300 V (générateur RF piloté en V_{DC}). Les spectres SEO ont été acquis à l'aide d'une fibre optique, collimatée en visée à la surface du substrat acier, et d'un spectrophotomètre, pour plusieurs puissances micro-ondes injectées : 0 W [PVD réactive radiofréquence de référence] puis 300 à 850 W. Le diagnostic du plasma Ar/TMS en fonction de la puissance micro-ondes a été réalisé pour des débits de TMS de 1,25 sccm (5%), 2 sccm (8%), 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%), le tout à débit total de gaz injecté fixé à 25 sccm (100%). Le tableau 27 regroupe les conditions de plasma considérées pour ces mesures SEO.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Tableau 27 : Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour les mesures SEO.

Température de dépôt (Substrat)	Débits de TMS (pourcentages)	Tension d'autopolarisation de la cible de W	Puissances micro-ondes
350°C (Acier T91)	1,25 sccm (5%)	-300 V	0 W
	2 sccm (8%)		→ (PVD réactive RF)
	5 sccm (20%)		300 W – 850 W
	7 sccm (28%)		→ PVD réactive RF avec assistance des sources ECR

Ces expérimentations nous ont également permis d'observer l'influence sur la pression de l'enceinte, ainsi que sur la puissance réelle fournie par le générateur radiofréquence, de l'ajout des sources ECR à la PVD réactive RF magnétron. La figure 118 présente l'évolution de ces deux paramètres avec la variation de la puissance micro-ondes pour chaque pourcentage de TMS utilisé.

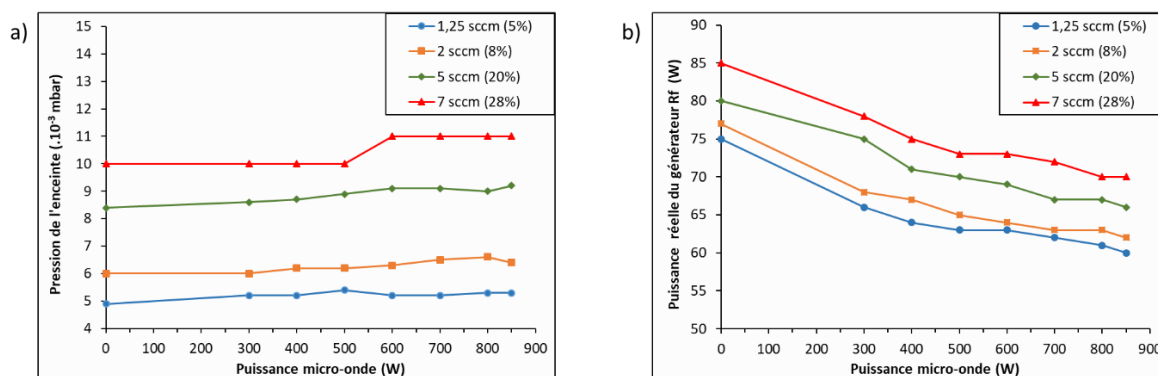


Figure 118 : Evolution de la pression de l'enceinte (a), et de la puissance réelle du générateur RF (b), avec la puissance micro-ondes pour différents débits de TMS.

On remarque, à taux de TMS fixé, que la pression ne varie que très peu avec la puissance appliquée aux sources ECR ($\Delta P < 10^{-3}$ mbar) (Figure 118.a). Le temps de séjour des espèces gazeuses est donc constant. En revanche, lorsque l'on passe de 5 à 28% de TMS dans le mélange de gaz Ar/TMS, la pression mesurée dans l'enceinte (jauge à cathode inverse) est multipliée par deux ($5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2} mbar) et donc le libre parcours moyen divisé par 2. Néanmoins, ce dernier passe uniquement de 1,36 cm à 0,68 cm ce qui reste de l'ordre du dixième des dimensions caractéristiques du réacteur. Ainsi, bien que l'on soit loin des

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

dimensions du réacteur, nous sommes dans le cas d'un milieu peu collisionnel par rapport à d'autres procédés réactifs, qui eux fonctionnent au-dessus du Torr, et où la réactivité homogène est favorisée avec des libres parcours moyens en dessous de 50 μm . L'augmentation de pression observée est sans doute plus représentative d'une dissociation très efficace du TMS injecté dans le plasma que d'un changement drastique des réactions mises en jeu. La dissociation du TMS conduit à une augmentation des concentrations d'espèces variées produites dans le plasma (cf. Section 2.2.1), ainsi qu'à celle de la température moyenne du gaz du fait des collisions, pour produire des radicaux moléculaires. Ceci justifie donc une légère augmentation de la pression totale dans l'enceinte. Elle reste tout de même suffisamment faible dans tous les cas ($\leq 11.10^{-3}$ mbar), pour permettre le bon fonctionnement des sources ECR qui doivent être utilisées à basse pression ($P \leq 10^{-2}$ mbar).

Le débit de TMS, mais surtout la puissance micro-ondes, ont un impact sur la puissance réelle fournie par le générateur radiofréquence (Figure 118.b). L'ajout des sources ECR (comparaison de $P_{\mu\text{onde}}$ 0 W et 300 W) conduit à une diminution de la puissance réelle RF mesurée. Elle décroît ensuite plus légèrement lorsque l'on augmente la puissance micro-ondes de 300 à 850 W. Le plasma généré par l'excitation micro-ondes « prend le pas » sur celui créé par le générateur RF. Le procédé, de type triode, permet alors de rendre plus indépendants d'une part la dissociation du précurseur TMS dans le volume (densité N_e et température T_e électroniques plutôt contrôlées par l'excitation micro-ondes) et le flux des ions pulvérisant la surface de la cathode (fonction de la densité d'ions N_{ions}), et d'autre part l'énergie des ions impactant cette dernière. Cette énergie est alors essentiellement contrôlée par la différence de potentiel entre le potentiel plasma moyen (volume "micro-ondes" de la décharge) et la tension V_{DC} imposée au générateur RF.

A V_{DC} constant, la puissance RF mesurée augmente avec la quantité de TMS injectée. Ceci est représentatif de la consommation des électrons générés par l'excitation micro-ondes, du fait de leurs collisions avec le précurseur TMS, menant à la dissociation de ce dernier : le générateur RF semble compenser, par augmentation de la puissance qu'il fournit, la perte des électrons entretenus par le générateur micro-ondes. Des mesures électriques sur les courants et les tensions V_{RF} , V_{DC} , et V_{plasma} , ainsi que sur le déphasage entre courant RF et tension RF, devraient permettre de préciser ces éléments. Ces travaux seront inclus dans une autre thèse à suivre sur le procédé hybride.

Les mesures SEO ont néanmoins permis de visualiser les variations de concentration d'électrons (N_e) et de température électronique moyenne (T_e) en fonction de la puissance micro-ondes additionnelle et du pourcentage de TMS injecté dans la décharge.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

2.1. Température et densité électroniques : Effet de la puissance micro-ondes

La méthode d'estimation de la température électronique T_e à partir des raies d'émission de l'argon à 703,3 nm et 706,7 nm a été introduite dans la section 2.2 du chapitre 2. T_e a été estimée pour les différentes conditions expérimentales présentées dans le tableau 25. La figure 119.a présente son évolution, en fonction de la puissance micro-ondes, pour les différents débits de TMS : 1,25 sccm (5%), 2 sccm (8%), 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%).

Afin de suivre l'évolution relative de la densité électronique N_e , nous nous sommes intéressés à celle de la raie d'émission de l'argon à 695,58 nm (Figure 119.b), ayant servi de référence pour la méthode d'actinométrie. Cette méthode est également présentée dans le chapitre 2, section 2.1. D'après l'équation (41), l'intensité de la raie de l'argon à 695,58 nm (I_X) dépend de la concentration de l'argon à l'état fondamental ($[X]$), mais également de la température moyenne T_e et de la densité N_e des électrons.

$$I_X = [X^*]A_{ij} = \frac{[X].N_e.A_{ij}}{\sum_j A_{ij}} T_e \quad (41)$$

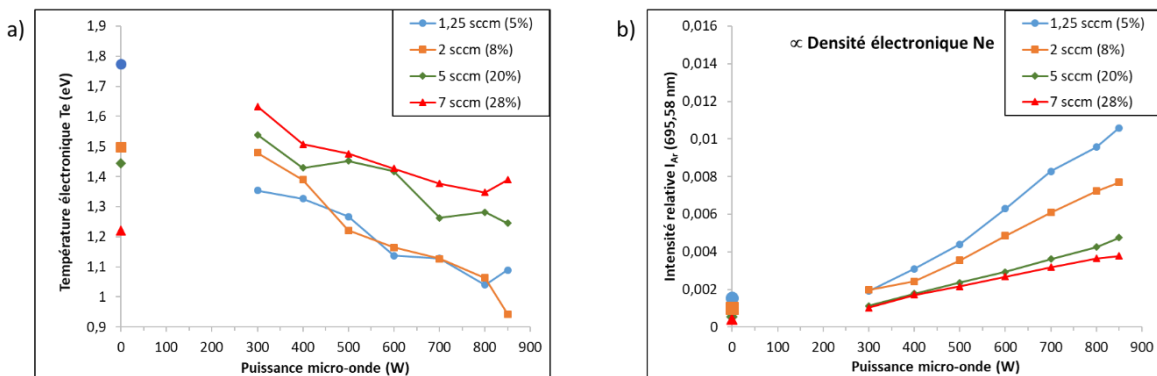


Figure 119 : Evolution de la température électronique (a) et de l'intensité relative de la raie d'argon à 695,58 nm (b) en fonction du débit de TMS et de la puissance micro-ondes (mesures SEO).

Pour la PVD réactive radiofréquence (0 W, Figure 119.a sur l'axe des ordonnées), T_e décroît de 1,8 eV environ pour 1,25 sccm de TMS, à 1,2 eV pour 7 sccm. Ainsi lorsque le taux de TMS augmente, T_e moyenne diminue, ce qui traduit la consommation d'électrons rapides de la fonction de distribution en énergie des électrons RF pour la dissociation du précurseur. Cette évolution est cohérente avec la diminution de N_e avec la quantité de TMS injecté dans la décharge (Figure 119.b).

L'ajout de l'excitation micro-ondes puis l'augmentation de la puissance injectée aux sources ECR conduit logiquement à une augmentation de N_e quel que soit le pourcentage de TMS (Figure 119.b). Les concentrations N_e obtenues sont très sensiblement supérieures à celles obtenues en RF pure (quasiment une décade en N_e relatif estimé par SEO). N_e étant égale à la concentration d'ions dans le volume de la décharge, les flux d'ions impactant la cible seront

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

donc plus élevés avec assistance micro-ondes que sans. Dans le principe, le plasma triode doit donc, a priori, être plus efficace pour la pulvérisation de la cible de tungstène que le procédé RF pure. Ceci est en accord avec les analyses de composition atomique des échantillons élaborés par RF/ μ onde, qui contiennent plus de W que ceux élaborés par RF seule (cf. Figure 95 et figure 110 chapitre 4, et figure 116 chapitre 5).

On observe que l'augmentation du pourcentage de TMS dans la décharge avec assistance micro-ondes conduit comme attendu à la consommation d'électrons (N_e relatif décroît), image d'une dissociation efficace du précurseur. Néanmoins, contrairement au cas RF magnétron seul, l'ajout de TMS conduit, avec micro-ondes et quelle que soit la puissance, à une augmentation de T_e moyenne : il semble donc que ce soient plutôt les électrons de faible énergie qui sont consommés lorsque l'on ajoute l'excitation micro-ondes. Cette hypothèse semble appuyée par le fait qu'à fort pourcentage de TMS, T_e augmente lorsque l'on ajoute les micro-ondes (de 0 W à 300 W), car les électrons de faible énergie sont a priori consommés pour la dissociation du TMS. Cependant, si l'on suppose qu'à basse pression le TMS ne devrait être dissocié que par collision électronique directe, les mêmes énergies d'électrons devraient être mises en jeu pour les deux cas, RF pure et avec assistance micro-ondes. Ainsi, le fait que des électrons de basse énergie soient consommés dans le cas avec assistance micro-ondes (T_e moyenne croît avec TMS) est sans doute la conséquence de phénomènes additionnels intervenant lorsque l'on couple les deux modes d'excitation RF et micro-ondes (cf. section 2.2.2). Dans tous les cas, ce phénomène doit a priori conduire à des différences importantes entre les natures et concentrations d'espèces produites entre le cas RF seul et le cas RF avec assistance micro-ondes.

De manière générale, les observations faites sur N_e et T_e montrent que ces deux paramètres sont complémentaires : T_e plutôt élevée à N_e faible (cas RF seul), T_e plutôt faible à N_e élevée (cas avec micro-ondes).

L'augmentation de la puissance micro-onde entraîne, pour un pourcentage de TMS fixe, une diminution de l'énergie des électrons et une augmentation de leur densité. Avec l'augmentation du pourcentage de TMS, pour une puissance donnée, l'effet inverse est observé (augmentation de l'énergie moyenne des électrons et diminution de leur densité). L'ajout des sources ECR à la PVD réactive radiofréquence permet donc de modifier notablement les paramètres du plasma, et les concentrations des espèces produites devraient donc être sensiblement différentes entre les deux types de plasma. Les mesures SEO permettent d'argumenter ce constat.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

2.2. Evolution des espèces réactives dans le plasma en fonction des paramètres de dépôt

Les mesures SEO ont permis d'identifier et de suivre l'évolution de certaines espèces réactives qui composent le plasma. La désexcitation de ces espèces, d'un niveau d'énergie i vers un niveau inférieur j , s'accompagne de l'émission d'un photon à une longueur d'onde caractéristique de l'espèce émettrice. La figure 120 présente un exemple de spectre SEO obtenu. Elle regroupe l'ensemble des raies d'émission auxquelles nous nous sommes intéressés. Parmi elles on retrouve : le W issu de la pulvérisation de la cible, CH et H_α provenant de la dissociation du TMS et C_2 , H_2 et SiH qui ne peuvent être obtenus que par recombinaison des espèces primaires. Le tableau 28 récapitule les espèces suivies et les longueurs d'onde des raies (ou maximum de bande) d'émission correspondantes.

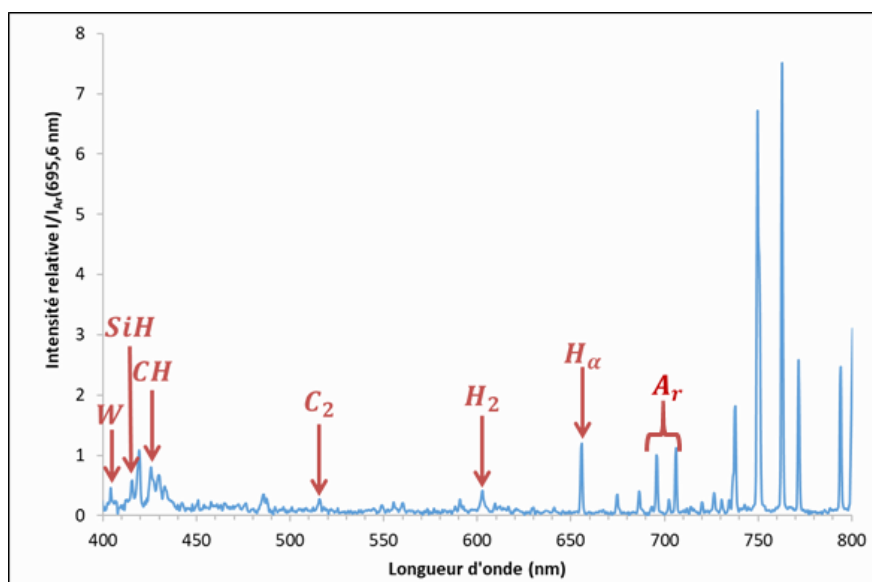


Figure 120 : Spectre SEO obtenu pour 5 sccm de TMS, une puissance micro-ondes de 600 W et une autopolarisation de la cible de W de -300 V.

Tableau 28 : Tableau récapitulatif des espèces réactives observées à l'aide des spectres SEO, et les longueurs d'onde correspondantes.

Espèces	W	SiH	CH	C ₂	H ₂	H _α	Ar
Longueur(s) d'onde (nm)	404,04	415,53	429,29	515,4	602,72	655,75	695,58 703,3 706,7

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Analysons l'évolution de ces espèces en fonction du débit de TMS et de la puissance micro-ondes des sources ECR.

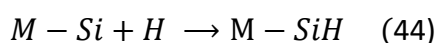
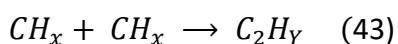
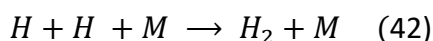
2.2.1. Espèces issues du TMS : CH, H α , C₂, H₂ et SiH

Les mesures SEO réalisées proches du substrat ont permis de détecter les raies et bandes d'émission correspondants aux espèces réactives provenant du TMS Si(CH₃)₄. La normalisation de l'intensité de ces raies par celle de l'argon à 695,58 nm a permis de s'approcher des concentrations relatives des espèces atomiques et porteurs de liaisons, majoritairement dans leur état fondamental, proches de la surface en croissance. Ainsi :

- l'intensité relative de CH est en partie représentative de la rupture des liaisons Si-C du précurseur TMS injecté dans la décharge pour produire des espèces de type CH_x.
- l'intensité relative de H α est représentative de la production d'atomes d'hydrogène en partie via la rupture des liaisons C-H du TMS.
- l'intensité relative de H₂ est représentative de la recombinaison du H atomique en H₂.
- l'intensité relative de C₂ est représentative des porteurs de liaisons C-C obtenus par recombinaison des espèces de type CH_x, puisque le TMS ne comporte pas de liaisons C-C.
- l'intensité relative de SiH est représentative de porteurs de liaisons Si-H obtenus par exemple par recombinaison de H avec une terminaison moléculaire Si. La liaison Si-H est nécessairement créée par recombinaison, le TMS ne comportant pas de liaison Si-H. C'est donc une image d'espèces très complexes contenant la liaison Si-H.

Les espèces détectées peuvent donc être divisées en deux groupes :

- Les espèces issues de la dissociation directe du TMS (Si(CH₃)₄). Parmi elles on note le CH et le H α , obtenus respectivement par la rupture des liaisons Si-C et C-H, majoritairement par collisions électroniques.
- Les espèces issues de la recombinaison des espèces produites par dissociation directe du TMS. C'est le cas du C₂, H₂ et SiH, obtenus respectivement suivant les réactions (42), (43) et (44), où M représente un atome ou une surface.



La figure 121 présente l'évolution de l'intensité relative des raies d'émission de ces espèces en fonction de la puissance micro-ondes pour les différents pourcentages de TMS dans le mélange Ar/TMS. De manière générale, leurs concentrations relatives augmentent logiquement avec le débit de TMS. En effet, plus on injecte de gaz réactif, plus on a de sources de matière pour la production de ces espèces. A débit fixe, la concentration relative de H α est quasi-constante pour les puissances micro-ondes élevées (Figure 121.a). Celle de CH diminue (Figure 121.c) avec l'augmentation de la puissance micro-ondes et donc de la concentration d'électrons N_e (Figure 119.b). La production de H α et CH est associée à la présence respective

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

de H_2 , et de C_2 représentatif des porteurs de liaisons C-C issus de recombinaisons (réaction (42)). La diminution de la concentration relative de ces deux espèces (H_2 et C_2) avec l'augmentation de la concentration N_e , liée à celle de la puissance micro-ondes, peut être attribuée au fait qu'elles sont redissociées à leur tour par collisions électroniques. Des espèces complexes sont a priori créées, comme l'indique la présence de SiH, dont la diminution avec l'augmentation de la puissance micro-ondes est vraisemblablement elle aussi due à leur dissociation.

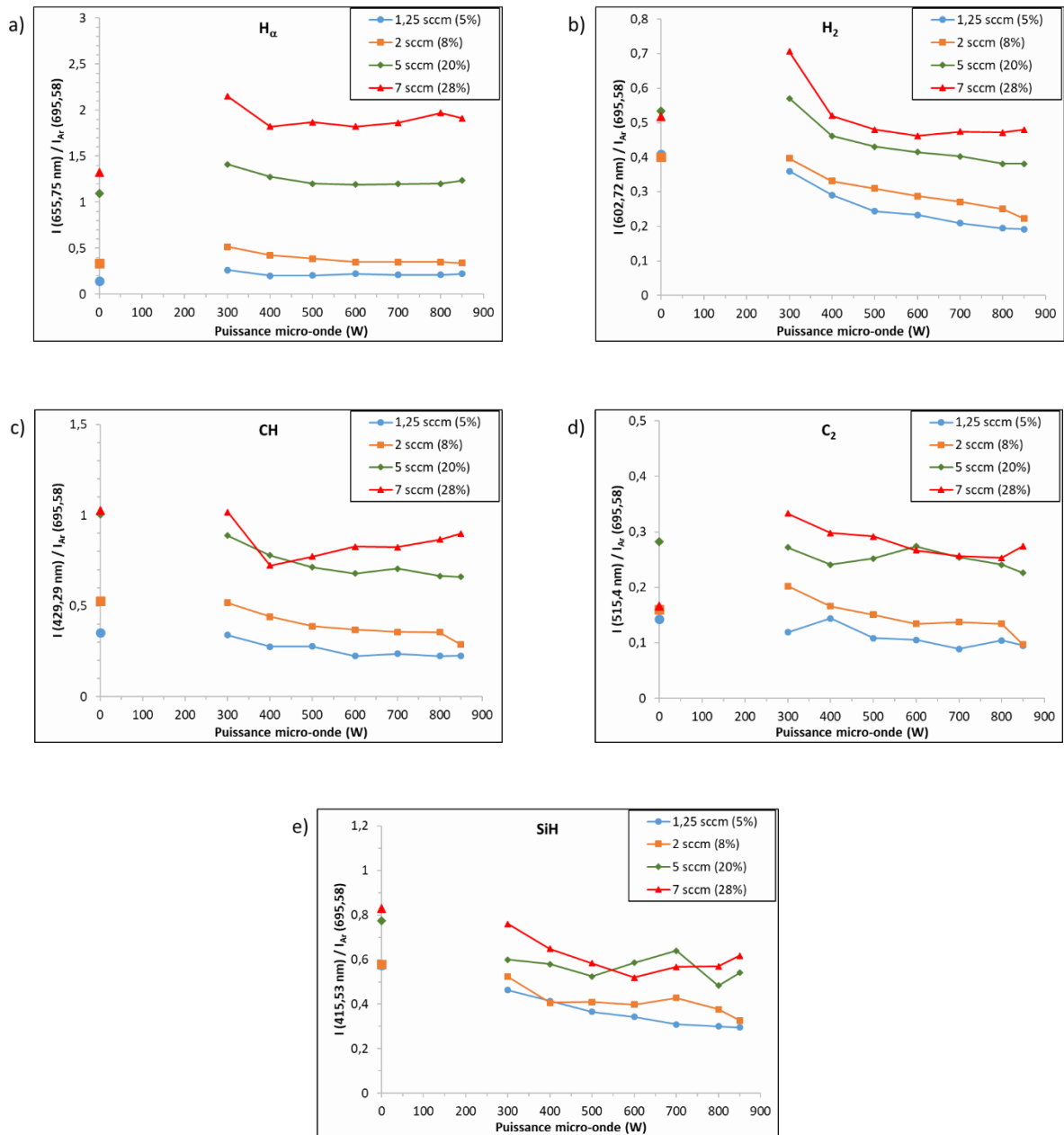


Figure 121 : Evolution de l'intensité relative des raies d'émission de H_α (a), H_2 (b), CH (c), C_2 (d) et SiH (e), en fonction de la puissance micro-ondes pour plusieurs débits de TMS.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

2.2.2. Tungstène

La raie de tungstène (W) a pu être identifiée en comparant les spectres SEO obtenus pour un plasma composé d'argon + TMS (PACVD micro-ondes), d'argon + tungstène (PVD, pulvérisation RF magnétron) et d'argon + TMS + tungstène (PVD réactive RF magnétron). La figure 122 regroupe l'ensemble de ces spectres. On remarque la présence d'une raie d'émission à 404,04 nm pour les spectres obtenus en PVD pure et PVD réactive radiofréquence, raie qui n'est pas visible dans le plasma micro-ondes Ar/TMS (PACVD). Ce pic a été attribué à la désexcitation du tungstène atomique, en accord avec les bases de données des spectres atomiques NIST (141).

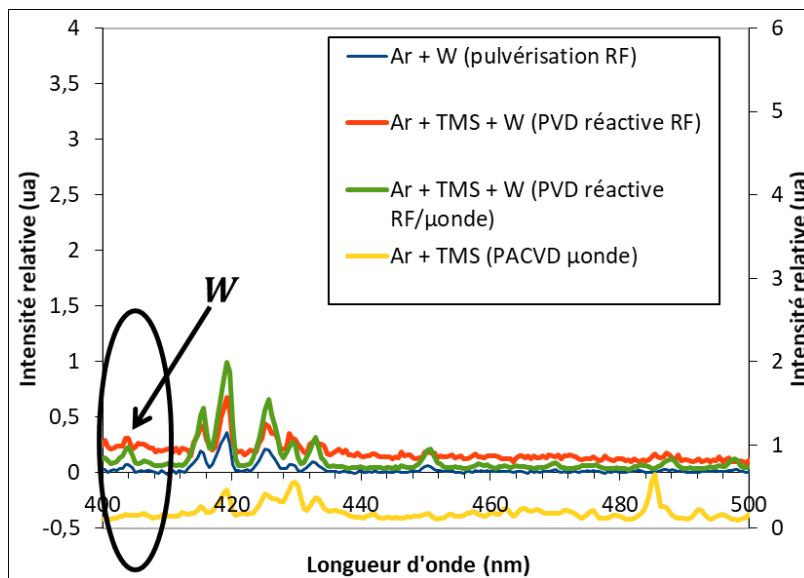


Figure 122 : Spectres d'émission optique du plasma Ar/TMS (PACVD micro-ondes), et des plasmas Ar (PVD pulvérisation magnétron) et Ar/TMS (PVD réactive radiofréquence) en présence du tungstène.

La figure 123 présente l'évolution de l'intensité relative de la raie W (concentration relative du tungstène présent dans le plasma) en fonction de la puissance micro-ondes des sources ECR (de 0 à 850 W), pour chaque débit de TMS considéré. La concentration relative du tungstène atomique dans la décharge est plus importante pour les débits de TMS élevés (5 sccm et 7 sccm), comparés à ceux plus faibles (1,25 sccm et 2 sccm). A débit de TMS fixé, on remarque une décroissance de l'intensité de la raie à 404,04 nm avec l'ajout (pour 5 sccm et 7 sccm) et l'augmentation de la puissance micro-ondes.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

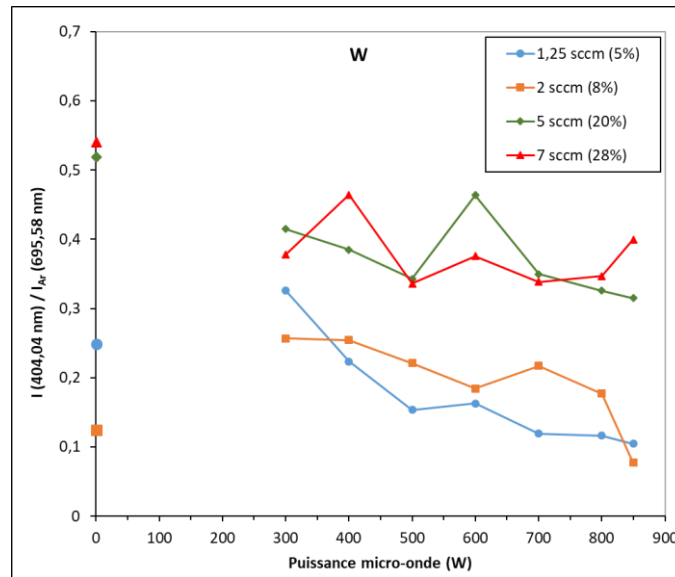


Figure 123 : Evolution de l'intensité relative de la raie d'émission du W en fonction de la puissance micro-ondes pour plusieurs débits de TMS.

Ces résultats sont contradictoires avec ceux observés expérimentalement dans le chapitre 4. En effet, dans le cas des échantillons élaborés à 1,25 sccm (5%) par PVD réactive radiofréquence avec et sans assistance des sources ECR, on notait, à partir des mesures EDS, une augmentation du pourcentage atomique de tungstène dans les couches lorsque la puissance micro-ondes passait de 0 W à 850 W (cf. Figure 110 p.199). Nous avons aussi constaté la diminution de la concentration de tungstène dans les films avec l'augmentation du débit de TMS. L'étude de l'influence des conditions d'élaboration sur les paramètres du plasma (T_e et N_e) (section 2.1 de ce chapitre) a de plus montré une augmentation de la densité électronique avec la puissance micro-ondes, suggérant une augmentation des concentrations d'ions dans la décharge, donc du flux d'ions impactant la cible polarisée : ceci mène à une pulvérisation plus intense de la cible et une augmentation du taux de W incorporé dans le matériau. Ainsi, on devrait observer plus de W dans la décharge lorsque la puissance micro-ondes augmente, alors que ce n'est pas le cas en SEO.

Ces observations différentes entre mesures SEO sur la décharge et EDS sur les matériaux sont en partie attribuables à la formation de poudres de W, non détectables par spectroscopie d'émission optique. Des poudres ont en effet été recueillies post-dépôt dans le réacteur et sur la cible (Figure 124). Leur analyse par EDS montre qu'elles sont composées de tungstène uniquement. La forte pulvérisation de la cible de tungstène avec les micro-ondes semble donc conduire à la formation de poudres dans la décharge, qui s'insèrent dans les films en croissance. Les grains recueillis dans le réacteur ainsi que ceux observés dans les films ne sont observés que pour le cas du procédé assisté par l'excitation micro-ondes.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

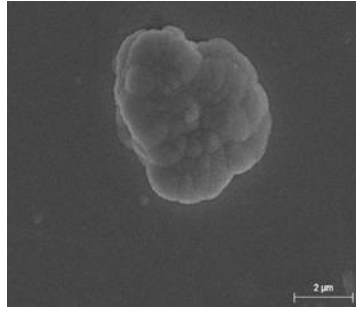


Figure 124 : Image MEB des poudres recueillies sur la cible après un dépôt par PVD réactive avec assistance des sources ECR.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats de spectroscopie d'émission décrits plus haut. En effet, nous avons observé en comparant PVD RF magnétron, sans et avec assistance micro-ondes, une variation inverse de T_e avec l'augmentation de pourcentage de précurseur TMS : en RF pure, T_e moyenne diminue lorsque l'on augmente le débit de TMS alors qu'en RF assistée qu'elle augmente avec la puissance micro-ondes (Figure 119). En RF pure la diminution de T_e moyenne lorsque %TMS augmente correspond à la consommation d'électrons rapides pour dissocier le TMS. En effet, si l'on considère que les collisions électroniques directes sont les seules réactions primaires dans les plasmas basse pression (ici $P \approx 10^{-3}$ mbar : peu ou pas de dissociation par collisions multiples basse énergie sur la molécule TMS), les électrons de haute énergie vont être les seuls actifs pour la rupture des liaisons moléculaires du précurseur. Pour le TMS, les énergies de liaisons Si-C et C-H du précurseur de départ nécessitent des énergies électroniques élevées : $\approx 3,1 - 4$ eV pour Si-C et C-H. Ces collisions primaires majoritaires font donc intervenir les électrons de la queue de fonction de distribution en énergie (FDEE). Comme déjà observé pour les plasmas PACVD du TMS (71,74), mais aussi ici pour le procédé de PVD réactive RF magnétron (chapitre 4), T_e moyenne décroît ainsi logiquement lorsque le débit de TMS augmente.

Pour le cas du procédé avec assistance micro-ondes, l'augmentation de T_e moyenne observée avec le taux de TMS injecté dans la décharge est consistante avec les observations faites sur le tungstène par SEO, la récupération de poudres post-dépôt dans le réacteur, et finalement (cf. Partie suivante) l'observation sous certaines conditions expérimentales de particules métalliques dans les films. La décharge produit ou contient donc des particules métalliques aptes à être intégrées au dépôt.

L'augmentation de T_e avec le débit de TMS en conditions micro-ondes correspondrait à la consommation d'électrons lents dans la décharge. On peut attribuer la consommation de cette population d'électrons à leur attachement aux particules métalliques présentes dans la décharge. En effet, dès lors que leurs dimensions caractéristiques sont suffisantes ($>$ ou ≈ 10 nm), celles-ci se chargent négativement par électro-attachement d'électrons lents du plasma

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

(142). On ne récupère pas de particules métalliques dans le cas de la PVD réactive RF simple, pour laquelle N_e et T_e décroissent logiquement lorsque le débit de TMS augmente. On a donc, lorsque l'on ajoute l'excitation micro-ondes, une balance entre consommation des électrons lents pour charger négativement les particules métalliques, et consommation des électrons rapides nécessaires à la dissociation du TMS. Bien que les électrons rapides soient normalement consommés pour dissocier le TMS comme en plasma RF pure, c'est la consommation des électrons lents qui est observée. Leur contribution dans les différentes populations électroniques de la fonction de distribution en énergie étant nettement plus importante que celle des électrons rapides, il est logique que leur consommation soit observée par SEO dans le cas avec assistance micro-ondes.

Pour renforcer cette argumentation, des mesures directes de N_e et des fonctions de distribution en énergie FDEE seront nécessaires (sonde de Langmuir). Des mesures de type diffusion laser pour visualiser la présence de particules dans la décharge pourront les compléter. Ces travaux sont néanmoins hors du champ de cette thèse.

2.3. Bilan d'étape sur le procédé hybride suite aux mesures de diagnostic SEO

Le diagnostic du plasma radiofréquence sans et avec assistance des sources ECR nous a permis de suivre l'évolution des paramètres des plasmas de dépôt, ainsi que celle de certaines espèces réactives les constituant. Pour une puissance donnée, l'augmentation du pourcentage de TMS dans la décharge entraîne celle de la pression dans l'enceinte. Ceci est causé principalement par une dissociation du TMS plus efficace, plutôt que par une modification des réactions intervenant dans la décharge.

Sur cette première étude du procédé hybride, nous pouvons retenir que :

- L'ajout d'une puissance micro-ondes via des sources de type crayon ECR permet d'amplifier la concentration d'électrons (N_e) et donc d'ions (N_i) dans la décharge réactive.
- Aux fortes puissances micro-ondes, la contribution du générateur RF à l'entretien des électrons du plasma est réduite. Le générateur ne sert plus qu'au contrôle de la polarisation de la cible servant de cathode.
- Cette configuration permet de mieux séparer les paramètres Flux des ions qui impactent la cible (terme de type $N_{ions} \times V_{ions}$ où V_{ions} représente la vitesse des ions), et Energies des ions E_{ions} . Ici le procédé travaille en basse pression ($P < 10^{-2}$ mbar), la gaine est donc peu collisionnelle ; l'énergie des ions est proche de $E_{ions} \approx q \cdot (V_{plasma\ moyen} - V_{DC})$.
- L'augmentation du flux d'ions via l'excitation micro-ondes permet d'augmenter la vitesse de pulvérisation de la cible, ce qui contribue sans doute à la production de poudres qui consomment les électrons lents du plasma pour se charger négativement.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

- Le couplage RF/micro-ondes permet dans une certaine mesure de séparer la chimie pour le dépôt de la matrice SiC:H, et la pulvérisation pour l'apport des particules métalliques de tungstène. Pour cela il faudra envisager de mieux cibler les domaines de fonctionnement entre : i) le régime de pulvérisation de la cible métallique pure (Régime de Pulvérisation Élémentaire ou RPE), où la cible pure (non polluée) est plongée dans le plasma Ar/TMS, source du carbone, du silicium et de l'hydrogène, et ; ii) le régime dans lequel la cible est polluée par le plasma réactif de TMS (dépôt/re-dépôt de W-Si-C-H : Régime de Pulvérisation de Composé ou RPC).
- Le procédé hybride permet vraisemblablement d'obtenir des films à base de SiC:H contenant du tungstène au même titre que le procédé de PVD réactive RF simple. L'ajout d'une excitation micro-ondes permet d'observer la présence de grains dans les films W-SiC:H obtenus, indépendamment du pourcentage de TMS dans la décharge.
- Les particules (grains) observés dans les films en procédé hybride semblent être constituées de tungstène métallique.
- Le contrôle de la taille et de la fraction volumique de métal inclus dans le dépôt semble possible en jouant sur le taux de TMS injecté dans la décharge. D'autres paramètres seront à investiguer.
- Enfin, ce procédé permet une polarisation additionnelle du substrat afin de contrôler l'énergie des ions du plasma impactant la couche en croissance, si l'on souhaite assister la croissance de la couche par bombardement ionique. Afin de ne pas perturber les sources micro-ondes (très haute fréquence) et RF (fréquence intermédiaire RF) pour la cathode cible, l'emploi d'un générateur basse fréquence (domaine 50-500 kHz) couplé au porte-substrat via une boîte d'accord est envisageable. Cette polarisation additionnelle du substrat pourrait donner accès à un contrôle encore plus fin de la microstructure et de la composition des couches élaborées (143,144).

3. Etude du procédé de dépôt des composites par PVD réactive avec assistance des sources micro-ondes ECR

Suite au diagnostic du plasma micro-ondes, une étude du procédé de dépôt PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources micro-ondes a été menée. Elle a permis d'observer l'influence de la nature du substrat, de la puissance micro-ondes, de l'épaisseur et du recuit sous air à 500°C, sur la structure et les performances solaires des films W-SiC:H élaborés. Pour ces travaux, l'excitation nécessaire à la création du plasma est fournie en utilisant simultanément un générateur radiofréquence RF (13,56 MHz) et micro-ondes (2,45 GHz). Le premier sert à polariser négativement la cible posée sur une cathode magnétron avec une tension d'autopolarisation V_{DC} fixée à -300 V. Le second alimente des sources ECR avec une puissance micro-ondes totale fixée à 850 W. Les débits de TMS utilisés ont été pris égaux à 1,25 sccm, 5 sccm et 7 sccm, correspondant à respectivement 5% 20% et 28% du débit total de 25 sccm de gaz Ar + TMS injecté.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

3.1. Effet de la nature du substrat sur la microstructure des composites W-SiC:H

Afin d'étudier l'effet du substrat sur la microstructure des films W-SiC:H élaborés par PVD réactive RF avec assistance des sources ECR, des échantillons ont été déposés sur substrat de silicium, dans des conditions similaires aux échantillons E_{5%}, E_{20%} et E_{28%}, élaborés eux sur substrat acier (cf. Section 1 de ce chapitre). On pouvait observer pour ces derniers une composition en W, Si et C ainsi que la présence de grains à la surface du film. Ainsi les échantillons S_{5%}, S_{20%} et S_{28%} ont été élaborés avec des débits de TMS respectifs de 1,25 sccm (représentant 5% du débit total Ar + TMS injecté), 5 sccm (correspondant à 20%) et 7 sccm (équivalent à 28%). Les durées de dépôts ont été fixées de manière à obtenir des épaisseurs voisines de 200 nm, pour une puissance micro-ondes des sources ECR à 850 W et une température du substrat fixée à 350°C. Le tableau 29 regroupe l'ensemble des conditions expérimentales utilisées.

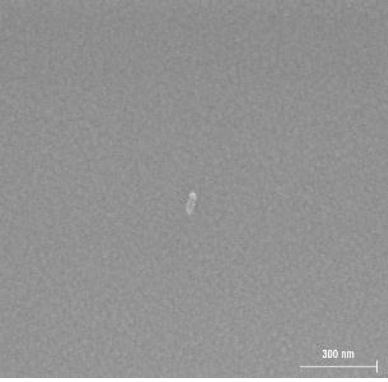
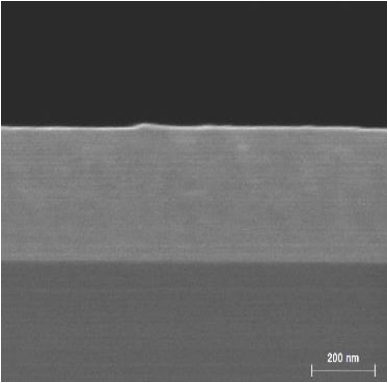
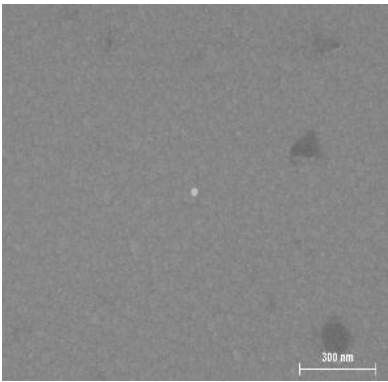
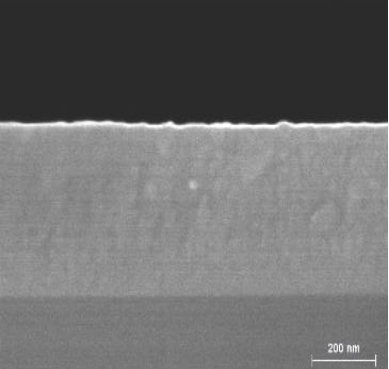
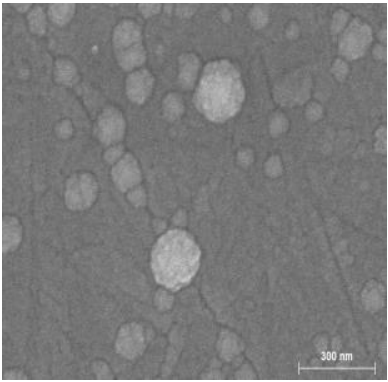
Tableau 29 : Conditions expérimentales des échantillons R_{20%} et R_{28%} élaborés sur substrat de silicium par PVD réactive RF avec assistance des sources ECR.

Echantillons	$P_{\mu onde}$	V_{dc}	P_{RF}	Débit de TMS (Pourcentage)	Pression (.10 ⁻³ mbar)	Epaisseurs
S _{5%}	850 W	- 300 V	70 W	1,25 sccm (5%)	5,2	165 nm
S _{20%}			70 W	5 sccm (20%)	8,9	210 nm
S _{28%}			73 W	7 sccm (28%)	11	221 nm

La figure 125 présente les images MEB réalisées pour les dépôts obtenus sur silicium et sur acier avec 5% de TMS dans le mélange gazeux. On observe pour le dépôt sur silicium une surface a priori rugueuse, sans la présence apparente de grains comme pour le dépôt sur acier. L'image de la tranche, pour le dépôt sur silicium, montre la présence d'une couche compacte déposée sur le substrat. Là encore, on ne voit aucun contraste indiquant la présence de grains, comme c'est au contraire le cas à la surface des films déposés sur acier. On obtient des résultats similaires pour les débits plus élevés (20% et 28%), indiquant l'influence de la nature du substrat sur la structure des couches obtenues. Les différences observées peuvent en partie être attribuées à la rugosité de l'acier, mesurée à 4,5 nm par microscopie à force atomique, plus importante que celle du silicium (de l'ordre de 0,1 nm). L'adhérence entre le substrat et le film déposé pourrait également jouer un rôle sur la modification de la

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

morphologie des films. En effet, comme cela a été introduit dans le chapitre 1, section 3.3, l'affinité entre les espèces déposées et le substrat a une influence sur le mode de croissance des couches.

Echantillon	Type de substrat	Images MEB de la surface	Images MEB de la tranche
S _{20%}	Silicium		
S _{28%}			
E _{20%}	Acier		—

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

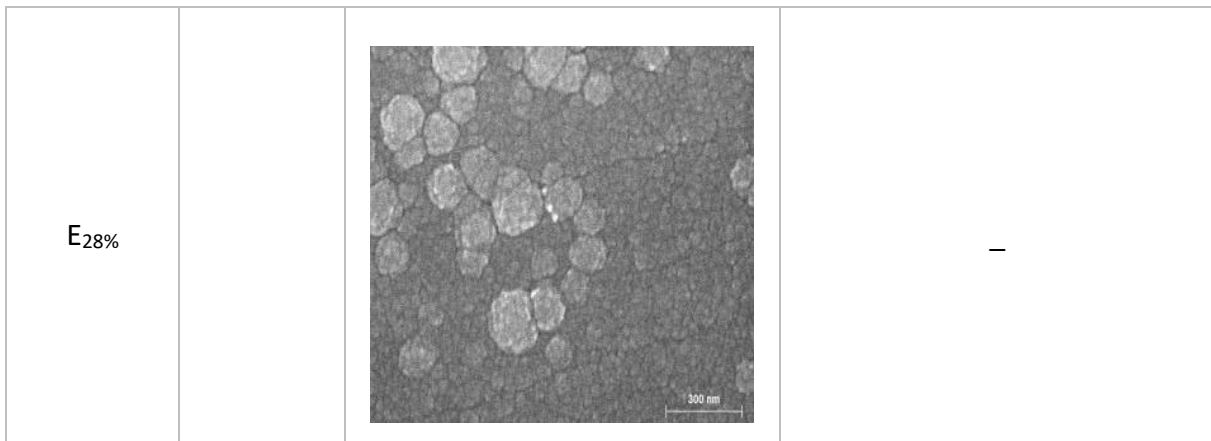


Figure 125 : Images MEB de la surface et de la tranche des films élaborés sur substrat de silicium (R_{20%} et R_{28%}) et d'acier (E_{20%} et E_{28%}) par PVD réactive RF avec assistance des sources ECR pour 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%) de TMS.

L'analyse de la composition des dépôts élaborés sur silicium a été réalisée par RBS sur tout le volume de la couche, et par XPS sur la surface avant et après une érosion (décapage ionique) de 30 secondes (Figure 126). Ces deux techniques de caractérisations combinées ont permis de confirmer que les films S_{5%}, S_{20%} et S_{28%} contiennent bien du tungstène, du silicium et du carbone. On note une fois de plus l'augmentation de la quantité de silicium dans les films avec l'augmentation du débit de TMS dans la décharge, au détriment de la proportion de tungstène. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les compositions obtenues pour les dépôts sur acier caractérisés par EDS (Figure 116).

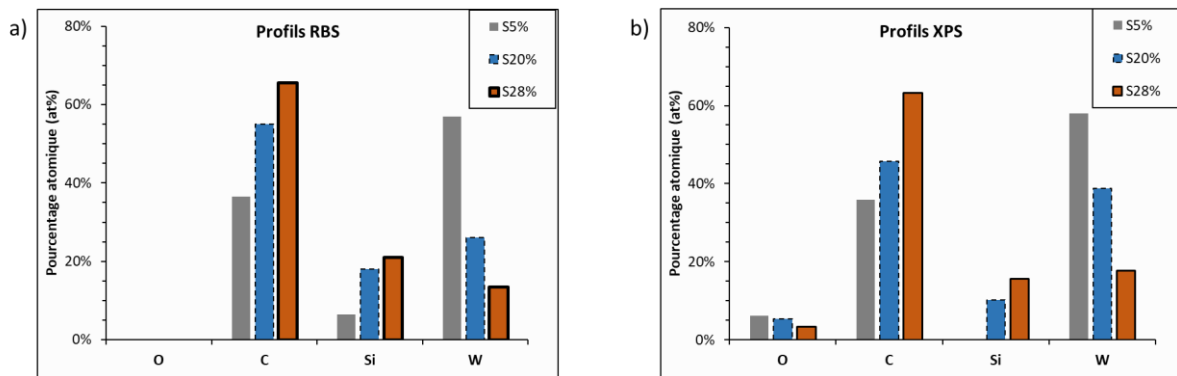


Figure 126 : Composition RBS (a) et XPS (après décapage de la surface) (b), en O, C, Si et W des films élaborés par PVD réactive RF/ μ onde sur substrat de silicium avec 1,25 sccm (S_{5%}), 5 sccm (S_{20%}) et 7 sccm (S_{28%}) de TMS dans la décharge.

Avant décapage de la surface (non montré), les résultats XPS donnent des valeurs du taux d'oxygène comprises entre 29 %at. et 49 %at., nettement supérieures aux valeurs obtenues

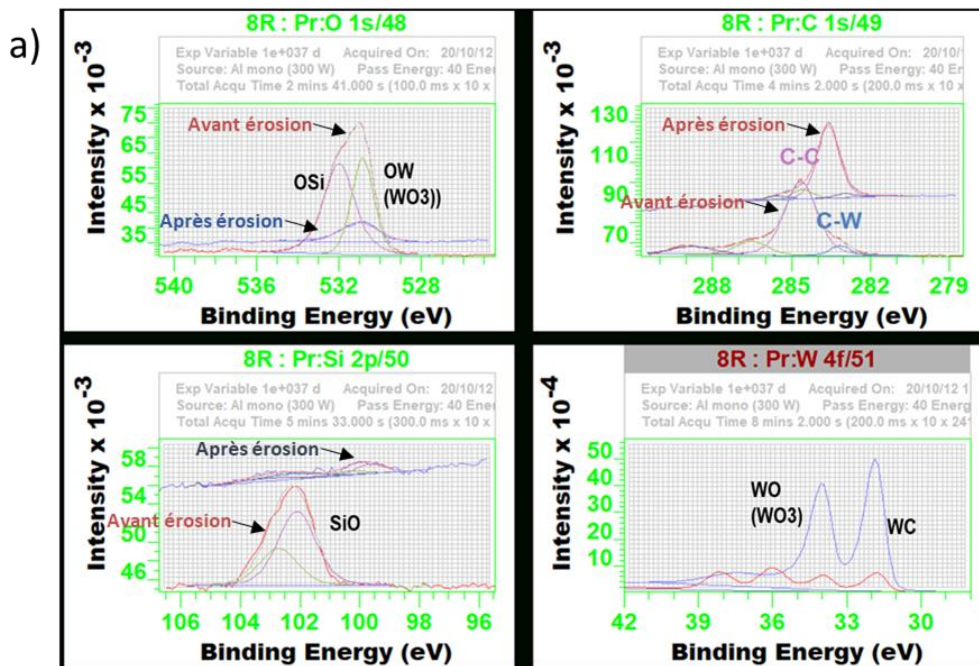
CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

après érosion de la surface dans le volume des films (comprises entre 3 %at. et 6,5 %at. selon les films). Ces résultats traduisent une oxydation en surface des couches au contact de l'air ambiant (pollution de surface). Ils sont cohérents avec les analyses par composantes effectuées sur les différents échantillons sur la surface avant et après érosion pendant 30 secondes, et présentés sur la figure 127. Les résultats du S_{28%} sont similaires à ceux du S_{20%}. Les stœchiométries supposées pour les trois échantillons, déduites de ces analyses, sont données ci-dessous, avant (en noir) et après érosion (en rouge et gras) :

- S_{5%} : 1.34[WOx] [WC0.5] 0.9[SiOx] → **[WC0.5]**
- S_{20%} : 0.74[WOx] [WC0.9] 0.5[SiC1.6] 1.34[SiOx] → **[WCx] 0.19[SiC0.5] 0.19[SiOy]**
- S_{28%} : 0.66[WOx] [WC] 1.2[SiC0.5] 2.35[SiOx] → **[WCx] 0.77[SiC0.5] 0.33[SiOy]**

On note ainsi sur la surface non décapée des trois films la présence d'environnements OW (visibles dans les composantes O 1s et W 4f), représentatifs des espèces WO₃, ainsi que des environnements OSi représentatifs du SiOx. Après érosion (analyse dans le « volume » de la couche), les environnements de W oxydé tendent à disparaître pour tous les films. Le tungstène est également lié au C, en surface et en volume, pour tous les échantillons.

A faible pourcentage de TMS (S_{5%}), après érosion restent essentiellement détectables les environnements WC, équivalant à une stœchiométrie de type [WC0.5] pour le volume de la couche. Avec l'augmentation du débit de TMS (S_{20%} et S_{28%}), on note l'apparition des environnements SiC (dans les composantes C 1s et Si 2p), en surface et en volume. Le silicium, lié surtout à l'oxygène en surface, est majoritairement lié au carbone dans le volume.



CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

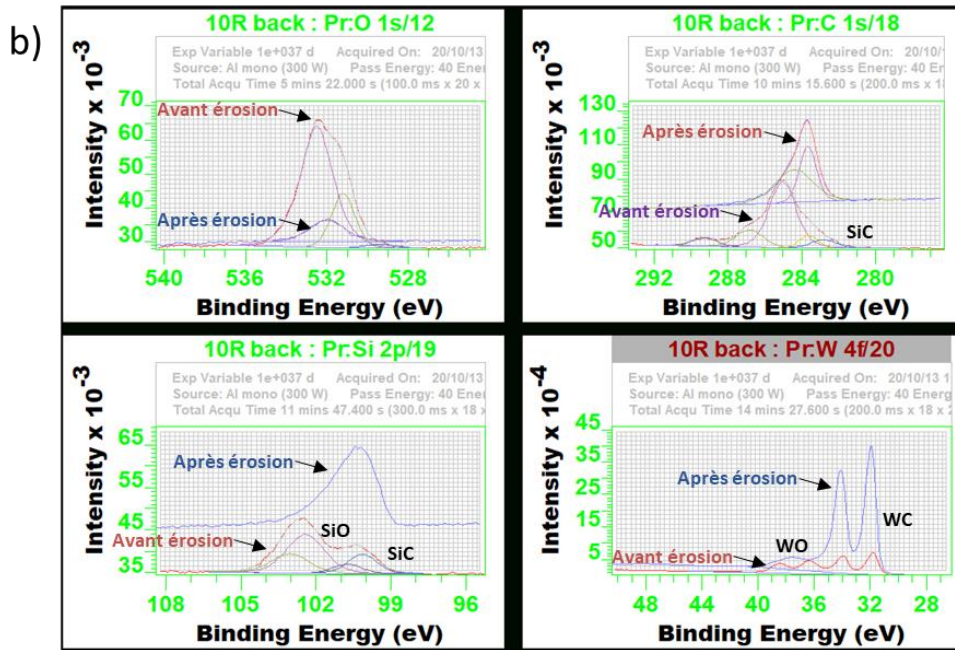


Figure 127 : Analyse par composantes (O 1s, C 1s, Si 2p, W 4f) avant et après érosion de 30 secondes du S_{5%} (a) et S_{20%} (b) (mesures XPS).

Dans tous les cas, on ne note pas la présence de liaisons W-W, seulement W-C et W-O. Les résultats XPS ne permettent donc pas de préciser s'il existe dans les films 2 phases séparées, une diélectrique et une métallique. Il sera nécessaire d'avoir recours à d'autres types de caractérisations (TEM, HRMEB, etc.) afin de confirmer la structure des films S_{5%}, S_{20%} et S_{28%}. D'autre part, des mesures XPS seront à effectuer également sur les dépôts réalisés sur acier, afin d'identifier les liaisons présentes dans ces films et de les comparer aux résultats XPS obtenus pour les dépôts sur silicium.

A partir des images MEB, on peut toutefois supposer que le substrat en acier favoriserait la formation de grains dans les films W-SiC:H, contrairement au substrat de silicium. Pour des raisons pratiques, nous avons cependant choisi de continuer à travailler avec ce dernier, afin de ne pas être limités par les moyens de caractérisation pouvant être utilisés. Notons qu'afin de pallier ce problème apparemment lié à l'influence du substrat une solution envisageable serait de déposer une fine sous-couche de tungstène avant dépôt du composite, et ce quel que soit le substrat.

Au vu des résultats XPS, les débits de TMS utilisés pour la suite de l'étude du procédé ont été pris égaux à 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%), car ils favorisent l'injection de silicium dans les films W-SiC:H.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

3.2. Effet de la puissance micro-ondes sur la composition des composites

Le diagnostic du plasma nous a permis de prendre conscience de l'influence de la puissance fournie aux sources ECR, tant sur la puissance réelle générée par le générateur radiofréquence, que sur les paramètres (T_e et N_e) du plasma de dépôt. De ce fait, elle peut également permettre de modifier la microstructure et de faire varier les performances solaires des films déposés.

Pour cette étude, des échantillons ont été élaborés par PVD réactive RF avec assistance des sources ECR, sur substrat de silicium chauffé à 350°C, pour différents jeux de puissance fournie aux crayons micro-ondes (850 W, 600 W et 400 W). Les durées de dépôt sont fixées à 30 min pour des débits de TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%). Ces taux de TMS ont été choisis, car contrairement aux faibles débits (1,25 et 2 sccm), ils permettent de s'assurer de la présence de silicium en quantité suffisante pour être détectée par EDS et XPS dans les films W-SiC:H élaborés. Le tableau 30 regroupe les conditions expérimentales (P_{RF} et pression) ainsi que l'épaisseur des films obtenue en faisant varier la puissance micro-ondes de dépôt pour les deux pourcentages de gaz réactif.

Tableau 30 : Conditions expérimentales des échantillons élaborés sur substrat de silicium par PVD réactive RF avec des puissances micro-ondes variables et une durée de dépôt fixée à 30 minutes.

Débit de TMS (Pourcentage)	$P_{\mu onde}$	P_{RF}	Pression (.10 ⁻³ mbar)	Epaisseurs
5 sccm (20%)	850 W	70 W	9,2	313 nm
	600 W	79 W	9,1	360 nm
	400 W	82 W	8,9	600 nm
7 sccm (28%)	850 W	73 W	11	397 nm
	600 W	81 W	10	449 nm
	400 W	81 W	10	530 nm

On note globalement des valeurs atteintes par P_{RF} un peu plus élevées pour un débit de 7 sccm qu'à 5 sccm, à une puissance micro-ondes donnée. Lorsque cette dernière augmente (de 400 W à 850 W) pour un débit de TMS constant, la puissance réelle fournie par le générateur radiofréquence diminue. Ces tendances sont conformes aux observations précédentes (cf. Section 2, p.216).

A taux de TMS fixé, alors que l'augmentation de la puissance micro-ondes doit conduire, comme nous l'avons vu par mesures SEO, à une augmentation de la densité électronique, donc a priori à une augmentation de la quantité d'espèces réactives produites dans la décharge, on

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

observe contre-intuitivement une diminution de l'épaisseur des films (élaborés à durée fixe). Les mesures SEO peuvent apporter des éléments de réponse. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, toutes les espèces détectées voient, avec l'augmentation de la puissance micro-ondes, leurs concentrations relatives diminuer, ou rester à peu près constantes pour certaines. Les espèces suivies (CH, H_α , C_2 , SiH, H_2) sont soit issues de la dissociation primaire du précurseur, soit issues de recombinaisons secondaires dans la décharge. Ces traceurs optiques sont avant tout représentatifs de porteurs de liaisons évidemment plus complexes. Du fait de l'augmentation de la concentration électronique N_e avec la puissance micro-ondes, ces espèces complexes peuvent à leur tour être dissociées ou fragmentées en espèces plus simples, conduisant alors à des films plus denses et plus structurés. Ceci peut expliquer l'abaissement des vitesses de dépôt avec l'augmentation de la puissance micro-ondes.

Les images MEB de la surface et en tranche des films déposés avec une puissance micro-ondes de 400 W et 600 W sont similaires à celles des échantillons $S_{20\%}$ et $S_{28\%}$ présentées sur la figure 125 et ne sont donc pas montrées ici. On n'observe pas la présence de grains, et ce indépendamment de la puissance micro-ondes et du débit de TMS. Les mesures EDS (Figure 128) ont cependant permis de confirmer la présence de tungstène, silicium et carbone dans les films, avec un faible pourcentage atomique d'oxygène pour tous les échantillons. La présence des trois premiers éléments permet d'affirmer que pour les trois puissances micro-ondes utilisées, des films W-SiC:H sont bien déposés. Il est cependant nécessaire de noter que pour un débit de TMS de 5 sccm, une partie du silicium détecté pourrait provenir du substrat, les épaisseurs des films étant inférieures à la profondeur d'analyse de l'EDS. Cette dernière est de plus ou moins 400 nm en fonction de la densité des espèces constitutives de la couche. Pour un débit de 7 sccm en revanche, les épaisseurs des films sont suffisantes (≥ 400 nm) pour que l'on considère s'être affranchi de la nature du substrat et valider la présence de silicium dans la couche.

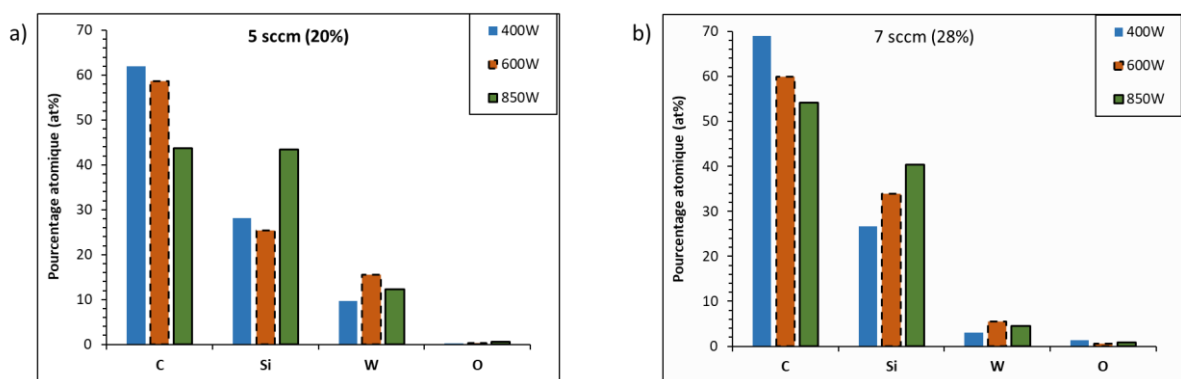


Figure 128 : Evolution de la composition (mesures EDS) en fonction de la puissance micro-ondes des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR, pour des débits de TMS de 5 sccm (a) et 7 sccm (b).

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Pour 7 sccm (Figure 128.b), le pourcentage atomique de silicium augmente avec la puissance micro-ondes, inversement au carbone. Le tungstène lui ne varie que très légèrement, son pourcentage atomique est faible, en moyenne de 4%, du fait de la quantité importante de TMS injecté. Ces changements de composition sont liés à la variation des paramètres du plasma avec la puissance micro-ondes. En effet, cette dernière influe sur la densité électronique qui croît lorsque la puissance augmente, favorisant les collisions électroniques majoritairement à l'origine de la dissociation du précurseur gazeux. On insère alors plus de silicium dans les films du fait de la plus forte fragmentation du précurseur de départ. D'autre part, la faible variation du taux de tungstène peut être attribuée à un régime de pulvérisation de composé (RPC), plutôt que du métal seul (RPE) comme en procédé RF seul ; du fait de la forte quantité de TMS injecté, un dépôt mixte contenant W, Si et C peut en effet se former à la surface de la cible comme observé en PVD réactive RF seule avec une cible polluée (cf. Figure 100 p.182).

La figure 129 regroupe les spectres de réflectance mesurés pour les deux débits de TMS et les trois puissances micro-ondes choisies. Ils présentent tous un caractère spectralement sélectif léger, avec une faible réflectance dans le domaine UV-Vis-NIR, qui croît dans l'infra-rouge. Cette transition est plus prononcée pour les couches déposées avec 5 sccm (20%) de TMS (Figure 129.a). On remarque mieux l'effet de la puissance micro-ondes dans ce cas, avec un décalage du cut-off vers le visible et des valeurs de réflectance atteintes plus élevées pour les fortes puissances micro-ondes (600 W et 850 W). Ces différences peuvent être attribuées à la teneur en tungstène plus élevée de ces films (cf. Figure 128), mais également à la diminution de l'épaisseur avec l'augmentation puissance micro-ondes (cf. Tableau 30).

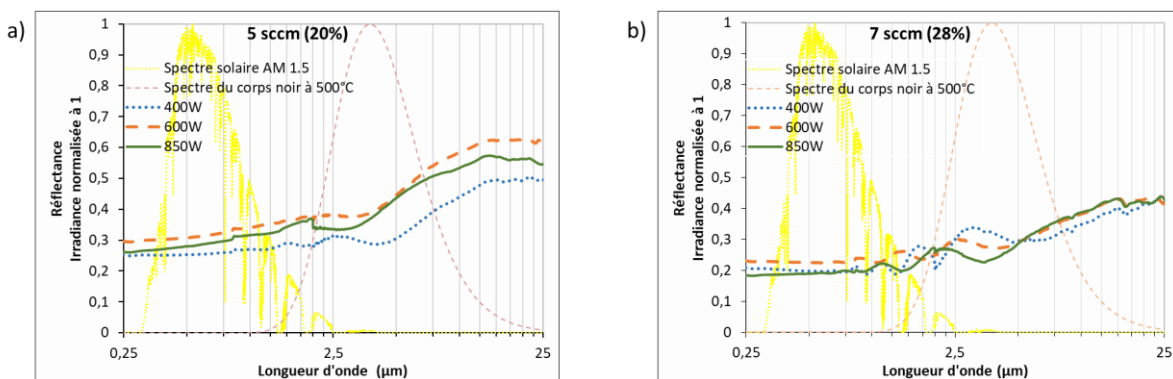


Figure 129 : Spectres de réflectance mesurés des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec différentes puissances micro-ondes pour des débits de TMS de 5 sccm (a) et 7 sccm (b).

Les performances solaires calculées à partir de ces mesures de réflectance sont regroupées dans le tableau 31.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Tableau 31 : Absorptance solaire α_S , émittance ε (500°C) et rendement héliothermique η des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec différentes puissances micro-ondes pour des débits de TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%).

Débit de TMS (%)	$P_{\mu onde}$	α_S	ε (500°C)	η
5 sccm (20%)	850 W	69,7%	55,6%	20,8%
	600 W	67,0%	52,6%	20,7%
	400 W	73,6%	65,0%	16,4%
7 sccm (28%)	850 W	79,9%	69,3%	18,9%
	600 W	76,8%	68,1%	16,8%
	400 W	79,2%	68,1%	19,2 %

Pour un débit de TMS de 5 sccm (20%) et une puissance micro-ondes de 400 W, l'absorptance solaire calculée est de 73,6% et l'émittance à 500°C de 65%. Lorsque $P_{\mu onde}$ augmente jusqu'à 600 W ou 850 W, α_S et $\varepsilon(500^\circ C)$ diminuent, le second variant de plus de 10 points. Ceci entraîne une amélioration du rendement héliothermique η qui passe de 16,4% pour une puissance micro-ondes de 400 W, à 20,7% pour 600 W. η n'est pas influencé par l'augmentation de la puissance micro-ondes de 600 W à 850 W, du fait de la compensation entre l'absorptance solaire qui s'améliore et l'émittance thermique qui se dégrade légèrement. Les variations des performances solaires observées sont en accord avec les variations de composition. En effet, le film élaboré à 600 W présente une proportion de tungstène plus grande et de ce fait est moins émissif que les deux autres. En parallèle, la couche déposée avec une puissance micro-ondes de 400 W présente l'absorptance solaire la plus élevée. Ceci est lié à des valeurs de réflectance plus faibles dans l'UV-Visible-proche IR et le décalage de son cut-off vers les grandes longueurs d'onde, ce qui correspond à un domaine d'absorption plus large. Ces variations du spectre de réflectance sont en lien avec son épaisseur plus importante, mais suggèrent également une composition en tungstène moins élevée que les deux autres films (élaborés à 600 W et 850 W).

Pour un débit de 7 sccm, la puissance micro-ondes a moins d'impact sur les performances solaires, notamment lorsque l'on considère des valeurs faibles (400 W) et très élevées (850 W). Dans ces deux cas, l'absorptance solaire, l'émittance et le rendement héliothermique peuvent être considérés constants, leurs variations étant de l'ordre de 1 point. Pour une puissance intermédiaire (600 W), on note une diminution de α_S , à l'origine de la baisse du rendement d'environ 2 points, ce qui reste très faible. Les faibles variations obtenues dans ce cas sont sans doute liées à la forte proportion de Si et C dans la couche par rapport au tungstène.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Au vu du faible impact de la variation de la puissance micro-ondes sur les performances solaires, notamment pour un débit de 7 sccm, nous avons décidé de continuer ces travaux en considérant une puissance fournie aux crayons ECR de 850 W. Ce choix était le plus indiqué pour une comparaison avec les dépôts effectués par PVD réactive RF seule, car il permet de mieux mettre en avant l'apport des sources ECR par contraste. En effet, pour une puissance micro-ondes de 850 W, l'impact est plus important sur les paramètres du plasma ($N_e \nearrow$) et la puissance réelle fournie par le générateur RF ($P_{RF} \searrow$). Elle permet donc de modifier considérablement la densité et les collisions électroniques, ainsi que le flux et l'énergie des ions impactant la cible.

3.3. Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques : vers une optimisation

Tout comme en PVD réactive radiofréquence, les performances solaires des films W-SiC:H élaborés avec assistance des sources ECR sont faibles (Tableau 31) comparées aux résultats de simulations (cf. Tableau 17 p.165). Les échantillons présentés jusqu'à présent ont cependant des épaisseurs beaucoup plus importantes (quelques centaines de nm) que les épaisseurs optimales identifiées (de l'ordre de 60 nm) pour une fraction volumique de métal de 16%. L'étude, par simulation, de l'influence de l'épaisseur sur les performances solaires a révélé qu'au-delà de 20 nm autour de la valeur optimale, la variation d'épaisseur a un impact non négligeable (cf. Chapitre 4 section 1.2.1).

Afin de réaliser une étude expérimentale de l'influence de cette épaisseur, des échantillons ont été élaborés en faisant varier la durée de dépôt des films de 30 min à 20 min et 10 min, pour les deux débits de TMS (5 sccm et 7 sccm), et une puissance micro-ondes de 850 W. Les épaisseurs mesurées par profilométrie sont comprises entre 88 nm et 260 nm pour 5 sccm (20%) de TMS injecté dans la décharge, et entre 100 nm et 400 nm pour 7 sccm (28%). La figure 130 présente leur évolution en fonction de la durée de dépôt pour les deux pourcentages de TMS. On note logiquement l'augmentation de l'épaisseur de la couche avec la durée de dépôt et le pourcentage de précurseur TMS.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

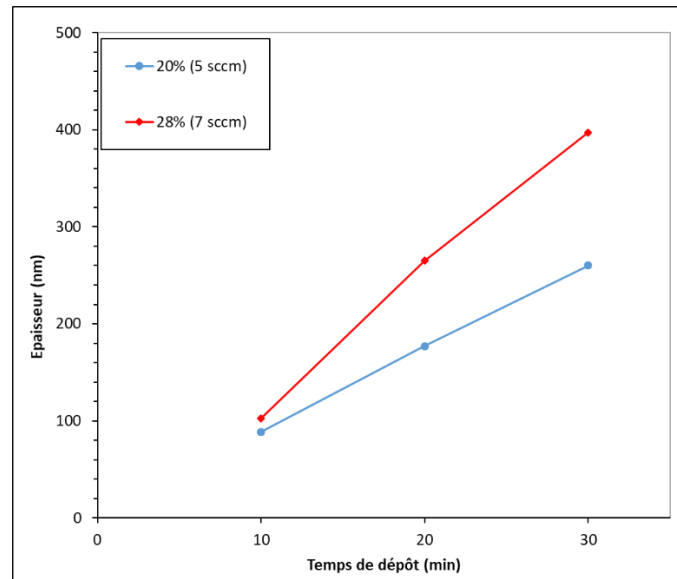


Figure 130 : Épaisseurs des films en fonction de la durée de dépôt pour des débits de TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%).

L'analyse de la composition des couches par EDS (non montrée) nous a permis de confirmer la présence de tungstène, de silicium et de carbone pour tous les échantillons. Cependant, les épaisseurs déposées étant plus petites que la profondeur d'analyse dans la majorité des cas, une partie du silicium observé est due au substrat Si et il est délicat de conclure sur la composition exacte de la couche elle-même. Nous n'avons pas observé de grains par imagerie MEB, ni en surface ni en tranche, comme précédemment sur substrats Si.

Les figures 131.a et b regroupent les spectres de réflectance des films élaborés avec 5 sccm et 7 sccm de TMS pour les différentes durées de dépôt. Comme précédemment, on constate un décalage vers le visible du cut-off lorsque la durée de dépôt des films diminue. D'autre part, pour 5 sccm de TMS, les valeurs maximales de réflectance atteintes dans l'infrarouge augmentent avec l'épaisseur des films.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

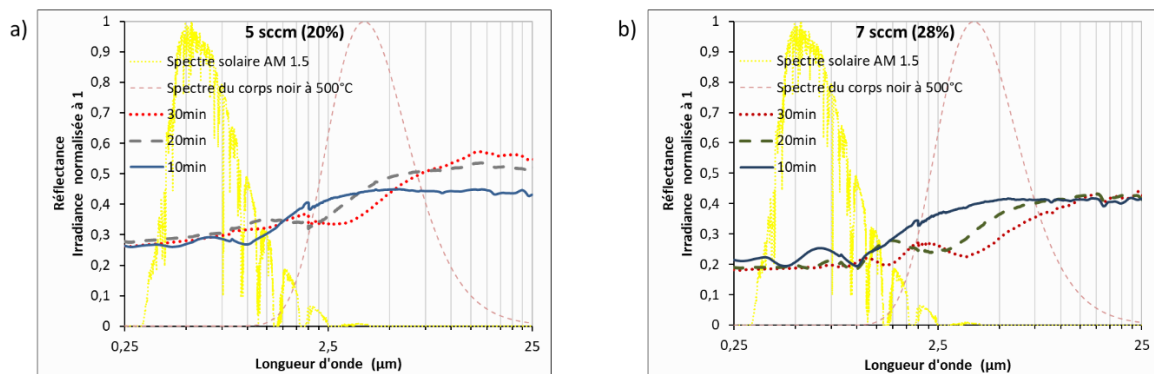


Figure 131 : Spectres de réflectance mesurés des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec $P_{\mu onde}$ de 850 W pour 5 sccm (a) et 7 sccm (b) de débit de TMS, à différentes durées de dépôt (épaisseurs variables).

Pour 5 sccm, l'épaisseur optimale serait située entre 88 nm et 260 nm, le dépôt réalisé pendant 20 min (équivalent à une épaisseur de 177 nm) affichant les meilleures performances dans ce cas (Tableau 32). En effet, le film déposé pour cette durée présente le meilleur compromis entre une absorptance solaire élevée et une émittance à 500°C faible. Bien qu'il soit le moins absorbant ($\alpha_s = 68,5\%$), il est également nettement moins émissif que les autres ($\varepsilon(500^\circ C) = 52,8\%$) ce qui se traduit par un rendement héliothermique plus élevé ($\eta = 22,1\%$). Cependant, alors que l'épaisseur augmente de presque 100 nm toutes les dix minutes, on ne note pas une variation importante des performances solaires des films obtenus ($\Delta\eta < 1.3$ points).

La variation de l'épaisseur a un effet plus marqué lorsque le débit de TMS est fixé à 7 sccm. Dans ce cas, sa diminution entraîne celle de l'absorptance solaire, mais également celle de l'émittance thermique. On passe ainsi de α_s et $\varepsilon(500^\circ C)$ respectivement égaux à 79,9% et 69,3% pour 30 min de dépôt (397 nm d'épaisseur), à des valeurs respectives de 76,1% et 59,9% pour 10 min (103 nm d'épaisseur). Les films deviennent donc moins absorbants mais également moins émissifs. La diminution notable de l'émittance (-9,4 points), permet de compenser celle moins importante de l'absorptance solaire (-3,8 points). Le rendement héliothermique augmente ainsi de 4,6 points lorsque l'épaisseur diminue d'environ 294 nm. Pour 7 sccm de TMS, la réduction de l'épaisseur a un effet favorable sur les performances du film W-SiC:H.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Tableau 32 : Absorptance solaire α_s , émittance ε (500°C) et rendement héliothermique η des échantillons élaborés des échantillons élaborés par PVD réactive radiofréquence avec $P_{\mu onde}$ de 850 W, pour 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%) de débit de TMS, à différentes durées de dépôt (épaisseurs variables).

Débit de TMS Pression	Durée de dépôt	Epaisseur	α_s	ε (500°C)	η
5 sccm (20%) 8,9.10 ⁻³ mbar	30 min	260 nm	69,7%	55,6%	20,8%
	20 min	177 nm	68,5%	52,8%	22,1%
	10 min	88 nm	70,7%	56,1%	21,3%
7 sccm (28%) 11.10 ⁻³ mbar	30 min	397 nm	79,9%	69,3%	18,9 %
	20 min	265 nm	79,0%	64,7%	22,1 %
	10 min	103 nm	76,1%	59,8%	23,5%

Globalement, lorsque l'on s'éloigne de l'épaisseur optimale pour les deux pourcentages de TMS, les films W-SiC:H deviennent plus émissifs, ce qui impacte leur rendement héliothermique. Il est important de rappeler que la variation du débit de TMS entraîne la variation de la composition des couches déposées, et en particulier de la fraction volumique de tungstène. Il est donc normal que l'épaisseur optimale correspondant à cette composition, pour atteindre des performances solaires maximales, varie avec elle. Les différentes tendances observées ici peuvent être causées par ce phénomène.

Au vu des résultats obtenus, l'épaisseur optimale est comprise entre 88 nm et 260 nm pour un débit de TMS de 5 sccm, et est inférieure ou égale à 103 nm pour 7 sccm. De tous les échantillons élaborés, ce dernier présente le meilleur compromis entre une absorptance solaire élevée et une émittance thermique faible. Cependant, son rendement héliothermique de 23,5% reste très faible comparé à celui obtenu par simulation des cermets métaux-SiC:H ou mesuré pour les multicouches W/SiC:H d'épaisseurs variables (cf. Chapitre 4 section 1.1 et chapitre 3, respectivement). Il est donc fort probable que les indices optiques et la méthode d'Approximation des Milieux Effectifs utilisés précédemment pour la simulation ne soient pas suffisamment représentatifs des matériaux composites réellement élaborés dans cette thèse. Des mesures ellipsométriques préliminaires de ces matériaux se sont d'ailleurs avérées délicates à interpréter avec des modèles simples, sans plus de connaissances à ce stade de leur microstructure réelle. Les analyses à haute résolution (TEM, MEB) pourront aider dans cette voie.

De plus, dans les travaux précédents, nous avons indiqué que le recuit pouvait être considéré comme une étape du procédé d'élaboration (cf. Chapitre 3 section 3.2, et chapitre 4 Section

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

2.2.2). Il permettait d'améliorer les performances solaires des absorbeurs à base de W et de SiC:H. La partie suivante s'intéresse donc à l'impact du recuit sur les différents échantillons présentés dans cette section.

3.4. Impact du recuit à 500°C sous air pendant 24h

Les travaux ici reportés étudient la stabilité thermique des revêtements élaborés par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR. Ainsi les échantillons précédents (Tableau 32) d'épaisseurs différentes (durée de dépôt variable), pour des débits de TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%), ont été recuits sous air filtré (sans H₂O et CO₂) à 500°C pendant 24h.

Nous avons noté une dégradation visuelle des échantillons, avec une variation de leur couleur comme ce fut le cas en PVD réactive radiofréquence. Nous notons également une variation de leur composition, analysée par EDS.

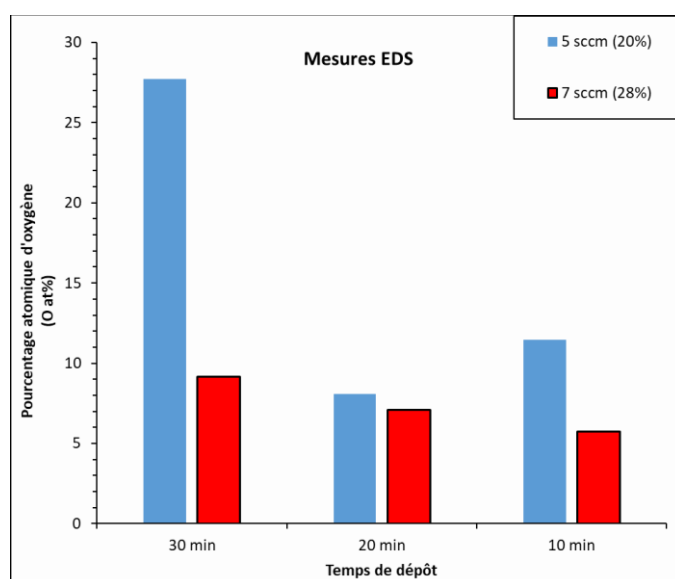


Figure 132 : Evolution du pourcentage atomique d'oxygène dans les échantillons recuits sous air à 500°C pendant 24h, en fonction de la durée de dépôt (10 min, 20 min et 30 min) et des débits de TMS (5 sccm et 7 sccm) utilisés.

Alors que l'oxygène est à l'état de traces dans les films avant recuit (cf. Figure 128), son pourcentage atomique augmente durant le vieillissement sous air : les films s'oxydent. Ce mécanisme est d'autant plus notable pour le film déposé avec 5 sccm de TMS pendant 30 min, pour lequel le pourcentage atomique d'oxygène atteint une valeur de 28%. Il s'agit du film contenant le plus de tungstène, il est donc probable que ce dernier soit oxydé. Le tungstène a

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

en effet une forte propension à s'oxyder, comme l'ont montré les mesures XPS en surface (cf. p.232 (stœchiométrie des films avant érosion), et Figure 127 p.233). Sur le spectre de réflectance mesuré après recuit de cet échantillon (Figure 133.b), un pic d'absorption apparaît aux alentours de 10 μm , pouvant être attribué à la formation de liaisons Si-O et indiquant que le silicium est lui aussi oxydé. Ce phénomène avait également été observé suite au recuit des multicouches W/SiC:H_2/60 (cf. Figure 75) et des monocouches W-SiC:H élaborées par PVD réactive RF uniquement (cf. Chapitre 4 section 2.2.2).

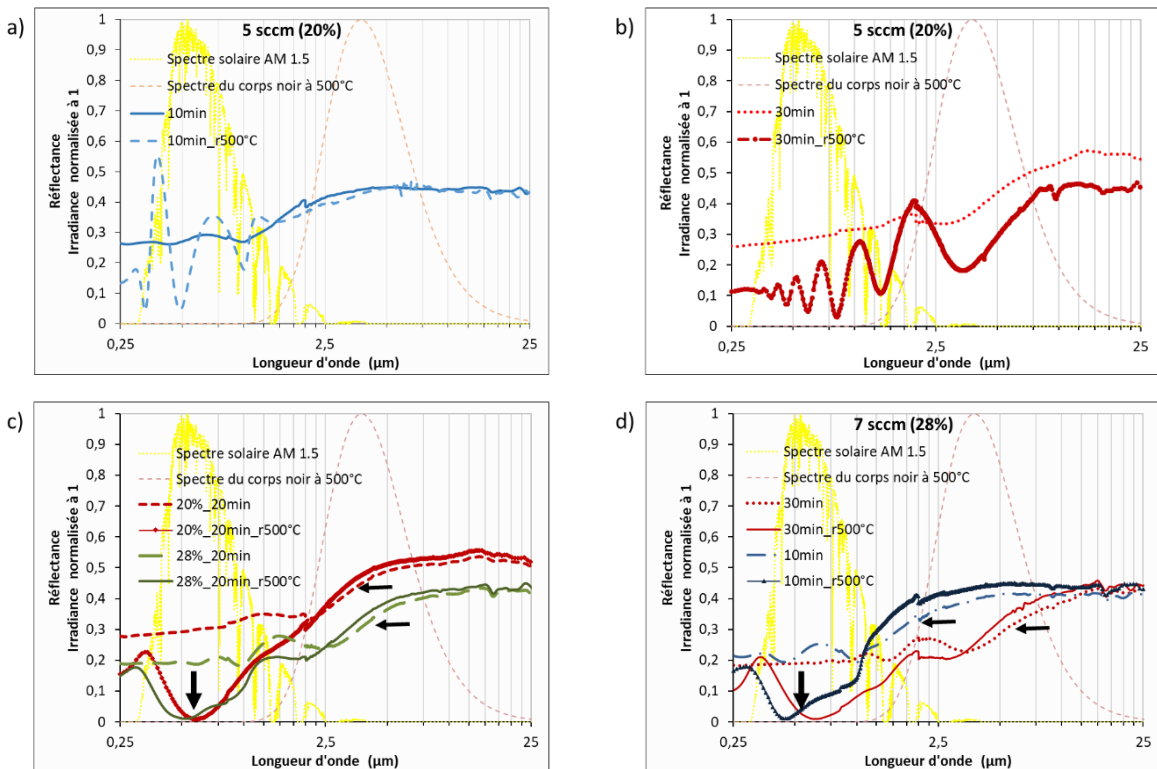


Figure 133 : Spectres de réflectance mesurés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h sur les échantillons élaborés pendant 10 min, 20 min et 30 min pour des débits de TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%).

Comme pour les multicouches et les composites en PVD RF pure, à partir de la figure 133 on constate deux comportements distincts pour les films W-SiC:H, élaborés par PVD réactive RF/monde, sous l'effet du test thermique.

Pour un débit de 5 sccm et un dépôt de 10 min (Figure 133.a) ou 30 min (Figure 133.b), on note l'apparition d'oscillations dans le domaine UV-Vis-NIR, caractéristiques d'un matériau diélectrique semi-transparent épais. D'après les mesures EDS, ces deux couches sont celles contenant le plus d'oxygène. Le phénomène semble donc essentiellement lié à la forte oxydation de cette couche, donnant lieu à la formation d'environnements chimiques de type

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

oxydes, moins absorbants que les environnements initiaux : Si-C et W-C, détectés par XPS sur les échantillons avant recuit, tendraient à former des environnements Si-O et W-O. La présence des nombreuses oscillations de la réflectance du 20%_10min après recuit ne peuvent être expliquées pour l'épaisseur initiale de la couche de 88 nm (cf. Tableau 32). La formation de ces oxydes semble donc provoquer une augmentation de l'épaisseur de la couche : il y a probablement croissance d'oxydes.

Pour les autres échantillons (20% et 28%_20min (c) ou 28%_10min et 30min (d)), on remarque :

- La diminution de la réflectance dans le domaine UV-Vis-NIR, avec l'apparition d'un minimum entre 0,4 et 0,7 μm en fonction des spectres considérés (flèches verticales), probablement due à la formation d'oxydes, plus transparents que les carbures initiaux, donnant naissance à des phénomènes d'interférences destructives entre les faisceaux réfléchis aux interfaces substrat-couche et couche-air ;
- Un léger décalage des spectres vers les faibles longueurs d'onde dans le domaine infra-rouge (flèches horizontales), caractéristique d'une diminution de l'épaisseur de la couche. Dans ce cas l'oxydation, moins marquée, pourrait donc avoir lieu plutôt par substitution de certains atomes de la couche (carbone et hydrogène peuvent être évacués sous forme de CO_2 et H_2 gazeux) par des atomes d'oxygène. Cette évacuation de l'hydrogène tendrait vers une densification de la couche.

De manière générale, les modifications des spectres sont donc causées par la modification de la microstructure des films sous l'effet du recuit. Celle-ci peut être attribuée à l'épaississement (20%_10min et 30min) ou à la densification (20% et 28%_20min et 28%_10min et 30min) des couches W-SiC:H, liées à l'oxydation du tungstène et du silicium présents dans ces films avant test thermique.

Le recuit a donc encore une fois un impact marqué sur les performances des échantillons, notamment sur leur absorptance solaire qui de façon systématique s'améliore (Tableau 33). Des variations de α_s supérieures à 10 points sont notées suite au test thermique, et peuvent même aller au-delà de 20 points. L'absorptance solaire après élaboration est en moyenne de 69,8% pour les dépôts réalisés avec 5 sccm de TMS et 78,3% pour 7 sccm. Elle croît jusqu'à respectivement 88,9% (20%_20min) et 92,6% (28%_30min) sous l'effet du recuit sous air. En parallèle on remarque une légère décroissance de l'émittance thermique pour la plupart des échantillons, sauf pour le dépôt réalisé pendant 30 min avec 5 sccm. Pour ce film, ε (500°C) passe de 55,6% après élaboration à 67,4% suite au recuit, soit une dégradation d'environ 12 points. Elle est cependant compensée par l'absorptance solaire, ce qui entraîne une amélioration du rendement héliothermique comme pour tous les autres dépôts.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Tableau 33 : Absorptance solaire α_s , émittance ε (500°C) et rendement héliothermique η , calculés avant et après recuit à 500°C sous air pendant 24h, sur les échantillons élaborés pour des durées de dépôt et des débits de TMS variables.

Echantillon	α_s	ε (500°C)	η
5 sccm (20%)			
30 min	69,7%	55,6%	20,8%
30min_r500°C	84,4%	67,4%	25,1%
20 min	68,5%	52,8%	22,1%
20min_r500°C	88,9%	50,7%	44,3%
10 min	70,7%	56,1%	21,3%
10min_r500°C	72,2%	56,8%	22,1%
7 sccm (28%)			
30 min	79,9%	69,3%	18,9 %
30min_r500°C	92,6%	67,2%	33,4%
20 min	79,0%	64,7%	22,1 %
20min_r500°C	91,3 %	62,7%	36,1%
10 min	76,1%	59,8%	23,5%
10min_r500°C	86,4%	56,3%	36,8%

Le recuit sous air a donc, de façon générale, un impact positif sur les performances solaires des films W-SiC:H élaborés par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources ECR. Cet impact est d'autant plus visible pour les films présentant les meilleures performances solaires après élaboration. En effet, on constate une amélioration du rendement héliothermique de 22,2 points pour le dépôt (TMS 20%_20min de dépôt) d'épaisseur 177 nm. D'autre part, η augmente de 13,3 points pour le dépôt (TMS 28%_10min de dépôt) d'épaisseur 103 nm. Cet impact positif est dû à l'amélioration de l'absorptance des films W-SiC:H, qui est liée à une modification de leur composition sous l'effet du recuit.

Ces résultats confirment que le recuit sous air à 500°C est à considérer comme une étape de l'élaboration des films à base de tungstène, silicium et carbone, comme cela a été observé pour les multibicouches W/SiC:H-2nm/60nm (cf. Chapitre 3) qui voient leurs performances stabilisées suite à des recuit longs. Pour s'en assurer également ici, il est nécessaire d'effectuer

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

des recuits des composites sur des durées plus longues, et de suivre l'évolution des performances solaires de ces films W-SiC:H. Afin de confirmer les hypothèses proposées, à partir des spectres de réflectance, sur les évolutions d'épaisseur et de composition des couches après recuit, des analyses complémentaires de ces dernières notamment en profils RBS et XPS seraient également utiles. C'est une étude spécifique, qui pourra être engagée à la suite de cette thèse.

3.5. Bilan sur l'élaboration de dépôts W-SiC:H par PVD réactive RF avec assistance des sources ECR

A partir des travaux précédents, nous avons pu étudier l'impact de différents paramètres du procédé sur la composition et les performances solaires des films W-SiC:H élaborés par PVD réactive RF avec assistance micro-ondes. Ces études ont été menées pour des débits de gaz réactif TMS de 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%). Nous avons choisi ces taux de TMS injectés dans la décharge car ils permettent d'élaborer des films constitués du W provenant de la cible, et du Si et C issus du TMS (gaz précurseur pour l'élaboration des monocouches SiC:H). L'analyse de la composition permet de confirmer que ces deux pourcentages de gaz réactif ont une influence sur la fraction volumique de métal des films W-SiC:H déposés. En utilisant des substrats de silicium au lieu des substrats d'acier, nous avons pu observer une modification de la structure des couches formées. Indépendamment des conditions expérimentales, nous n'avons pas noté la présence de grains dans le cas d'un substrat en silicium. On remarque plutôt, grâce aux observations MEB de la surface et de la tranche des échantillons, la formation de couches compactes et rugueuses. La variation de la puissance micro-ondes fournie aux sources ECR (850 W, 600 W et 400 W) permet de faire varier les paramètres du plasma et la puissance RF fournie par le générateur radiofréquence qui alimente la cible posée sur une cathode magnétron. La modification de ces différentes conditions expérimentales nous a permis d'élaborer des films W-SiC:H avec des fractions de tungstène variables. Pour une durée de dépôt fixe (30 min), nous avons observé une diminution de l'épaisseur des couches avec l'augmentation de la puissance micro-ondes pour les deux débits de TMS utilisés. Cette augmentation peut être attribuée à la densification des films sans doute par limitation du taux d'hydrogène lié dans les films.

Dans le cas d'une puissance micro-ondes fixe (850 W), la variation de la durée de dépôt (30 min, 20 min 10 min), permet d'observer l'effet de l'épaisseur pour les deux débits de TMS définissant le domaine d'étude choisi : 5 sccm correspondant à 20% du débit de gaz total, et 7 sccm correspondant à 28%. Dans le premier cas (5 sccm), une épaisseur optimale serait comprise entre environ 88 et 260 nm, la monocouche d'épaisseur 177 nm (durée de dépôt de 20 min), présentant le meilleur rendement héliothermique parmi les trois durées testées. Dans le second cas (7 sccm de TMS injecté), il est apparu que la diminution de l'épaisseur permet d'améliorer les performances des films élaborés, qui bien que moins absorbants, sont également considérablement moins émissifs. Pour le débit de 7 sccm de TMS, les variations

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

d'épaisseur ne présentent pas un impact aussi important sur les performances solaires des films W-SiC:H que pour ceux élaborés avec 5 sccm de gaz réactif.

De façon générale le recuit à 500°C sous air filtré (sans H₂O et CO₂) pendant 24h a un effet très important sur les performances des films. Il augmente fortement leur absorptance solaire. Ceci est corrélé à l'augmentation du pourcentage atomique d'oxygène, ainsi qu'à la densification des films. Les rendements héliothermiques obtenus restent toutefois faibles comparés à ceux prédits par les simulations.

Afin d'améliorer leur performance optique, les films W-SiC:H peuvent également être insérés dans des architectures multicouches. Des tests préliminaires ont été effectués en ce sens. Ainsi la figure 134 présente deux designs d'empilements élaborés, basés sur le film W-SiC:H déposé avec 7 sccm de TMS (équivalent à 28% du débit total de gaz Ar + TMS) pendant 10 minutes. Il a été choisi car il présente le meilleur rendement héliothermique avant recuit de cette série d'échantillons (cf. Tableau 32). Il a été inclus dans une bicouche comprenant également soit une sous-couche réflectrice IR de W élaborée par pulvérisation cathodique RF, d'épaisseur 181 nm (W/W-SiC:H), soit une couche supérieure de SiC:H élaborée par PACVD micro-ondes, d'épaisseur 60 nm, pouvant servir d'antireflet (W-SiC:H/SiC:H). Les conditions expérimentales, comme le choix des épaisseurs, ont été prises similaires à celles des multibicouches, présentées dans le tableau 7 (p.107)



Figure 134 : Design des empilements W/W-SiC:H (a) et W-SiC:H/SiC:H (b).

La figure 135 permet de voir l'influence de chacune de ces couches additionnelles sur les propriétés optiques des empilements, comparé au film W-SiC:H seul. Ainsi :

- Avec la structure W/W-SiC:H, on note l'apparition d'un cut-off plus marqué, avec un redressement du spectre de réflectance jusqu'à plus de 90 %.
- Avec la structure W-SiC:H/SiC:H, on observe clairement la diminution de la réflectance dans le domaine UV-Vis-NIR, avec un minimum de réflectance vers le maximum du spectre solaire.

Ces variations des propriétés optiques sont à l'origine de l'amélioration des performances solaires du film W-SiC:H (Tableau 34), qui devient moins émissif grâce à la sous-couche

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

réflectrice IR de W (ϵ (500°C) diminue de 27,8 points), ou plus absorbant grâce à la couche superficielle de SiC:H (α_S augmente de 12 points). Ces résultats montrent que l'ajout :

- d'une sous-couche de W, permet de limiter l'influence du substrat, transparent dans l'infrarouge, tout comme a priori la couche W-SiC:H. Ceci expliquerait les valeurs élevées des émittances thermiques obtenues précédemment.
- d'une couche SiC:H résulte en l'obtention d'un gradient d'indice, de tel sorte que la couche de SiC:H joue un rôle anti-reflet. Cette hypothèse doit tout de même être vérifiée par une étape de simulation

Dans les deux cas, le rendement héliothermique augmente de plus de 15 points. Celui-ci pourrait d'avantage être amélioré avec l'insertion des composites W-SiC:H dans un empilement complet W/W-SiC:H/SiC:H, afin de combiner les propriétés de chacune des couches : une forte absorptance grâce aux gradient d'indices et la couche de SiC:H, et une faible émittance thermique grâce à la couche réflectrice de W. Les épaisseurs de cet empilement pourraient également être optimisées par simulation, afin de maximiser les performances solaires obtenus. Ceci nécessite cependant de déterminer les indices des composites W-SiC:H, par l'établissement de modèles ellipsométriques adaptés.

On pourrait ainsi vérifier que même si les films W-SiC:H ne présentent pas des performances solaires intrinsèques suffisantes, leur insertion dans des structures multicouches aux propriétés optiques complémentaires est pertinente. Suite à ce que nous avons vu, l'ajout d'un traitement thermique sous air post-dépôt doit permettre d'encore améliorer les performances des structures multicouches complètes.

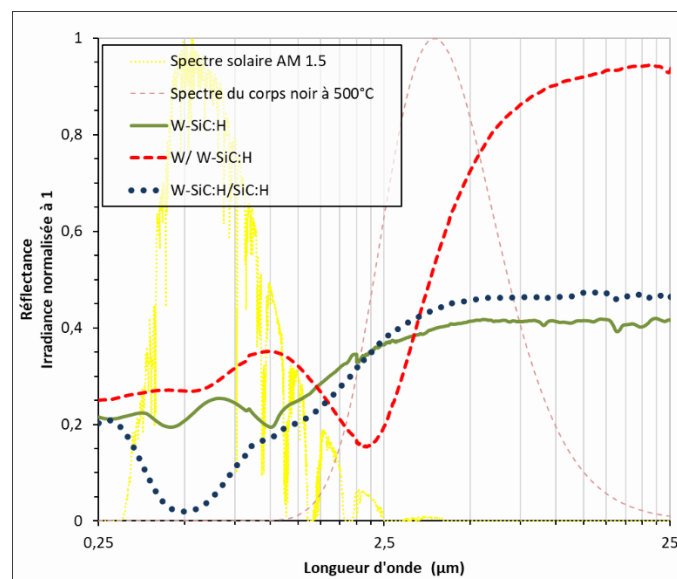


Figure 135 : Spectres de réflectance d'un film W-SiC:H, formant une bicouche avec une couche sous-jacente réflectrice IR de W (W / W-SiC:H), ou une couche supérieure semi-absorbante de SiC:H (W-SiC:H / SiC:H).

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Tableau 34 : Absorptance solaire α_s , émittance ε (500°C) et rendement héliothermique η , d'un film W-SiC:H, formant une bicouche avec une couche sous-jacente réfléchissante IR de W (W / W-SiC:H), ou une couche supérieure semi-absorbante de SiC:H (W-SiC:H / SiC:H).

Echantillon	α_s	ε (500°C)	η
W-SiC:H	76,1%	59,8%	23,5%
W / W-SiC:H	70 %	32 %	42 %
W-SiC:H / SiC:H	88 %	56 %	39 %

CONCLUSION

Dans le chapitre 4, qui sert de base aux travaux menés dans ce chapitre, nous avons montré par simulation l'intérêt des cermets W-SiC:H, constitués d'une matrice céramique SiC:H avec des inclusions métalliques de tungstène. Ils présentaient un rendement héliothermique égal à 73 %, pour une épaisseur faible de 60 nm et une fraction volumique de métal de 16 %. Le rendement simulé est plus élevé que celui des multibicouches W/SiC:H (η de l'ordre de 66 %) présentés dans le chapitre 3. Leur élaboration par la PVD radiofréquence magnétron n'a cependant pas été concluante, la structure composite recherchée n'ayant pas été observée à partir des moyens de caractérisation utilisés. La variation du taux de TMS dans la décharge a tout de même permis de définir un domaine de travail, entre 3% et 5% de TMS pour un débit total de gaz Ar + TMS de 25 sccm, pour lequel des films de W-SiC:H ont été réalisés. En dépit de la variation de la pression et de la nature du substrat (silicium et acier), des grains n'ont pu être observés par imagerie MEB des couches déposées sur acier (application visée), que par ajout d'une excitation micro-ondes au procédé PVD réactive RF magnétron. L'ajout des sources micro-ondes ECR a étendu le domaine de travail défini à des débits de TMS plus élevés (jusqu'à 28% de TMS dans la décharge), en faisant varier plus largement la quantité de tungstène présent dans les films, grâce vraisemblablement à une pulvérisation de la source métallique (cible) plus importante.

Le diagnostic du plasma par SEO, sans et avec assistance des sources micro-ondes, a montré une augmentation de la densité électronique (N_e), donc du flux d'ions impactant la cible avec l'augmentation de la puissance micro-ondes. Celle-ci est concomitante à une diminution de la température électronique T_e , les deux paramètres étant complémentaires. La diminution de l'intensité d'émission relative du tungstène dans le plasma de dépôt, lorsque l'on augmente la puissance micro-ondes est sans doute due à la formation de poudres dans le réacteur après élaboration des films. De plus la diminution de l'intensité relative des espèces issues de la dissociation directe du TMS par collisions électroniques (CH) et de leur recombinaison (C₂, H₂ et SiH) semble liée à une dissociation plus efficace des espèces présentes dans le plasma, ce qui permet de densifier les films.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

L'analyse de la structure des films W-SiC:H élaborés par PVD réactive radiofréquence avec assistance des sources micro-ondes a permis d'identifier la nature des grains observés comme étant du tungstène, pour un dépôt réalisé avec 8% de TMS dans la décharge. A partir des images de cartographie réalisées par KFM, nous avons pu estimer la fraction volumique de métal et le rayon moyen des grains observés pour les autres pourcentages (5%, 20% et 28%). On note ainsi une diminution de la quantité de grains et la variation de leur rayon moyen avec le débit de TMS utilisé. Les analyses de composition réalisées ne nous ont cependant pas permis de déterminer suffisamment précisément la nature de ces grains. De plus on constate une modification de la structure des films en fonction du substrat utilisé. En effet, pour les films élaborés sur substrat de silicium avec des conditions expérimentales identiques, les observations MEB montrent des couches homogènes et compactes. Les analyses XPS réalisées sur les films indiquent la présence de tungstène lié au carbone en volume et à l'oxygène en surface, mais pas de liaisons métalliques W-W. Ainsi des caractérisations supplémentaires sont nécessaires dans les deux cas, afin de déterminer la nature des grains observés sur substrat d'acier (XPS) et d'identifier la structure des couches réalisées sur substrat de silicium (TEM, HRSEM, etc.). La question peut être : obtient-on des grains de type cœur-coquille constitués d'un film carboné entourant des grains de tungstène métallique ?

Les films réalisés présentent des performances solaires éloignées de celles prédites par simulation, indiquant que les indices et modèles optiques utilisés pour la simulation ne sont sans doute pas suffisamment adaptés à la structure réelle des films élaborés. Afin d'améliorer ces performances, nous avons étudié l'effet de la puissance micro-ondes, de l'épaisseur et du recuit thermique sous air à 500°C sur les films W-SiC:H. On note que les deux premiers paramètres ($P_{\mu onde}$ et épaisseur) conduisent à de légères variations de composition des films, sans pour autant changer drastiquement les performances solaires. En revanche le recuit sous air permet, de manière générale, une amélioration de l'absorptance solaire pouvant aller jusqu'à 20,4 points pour un échantillon réalisé avec 5% de TMS (5%_20 min), et 12,7 points avec 7% (7%_30 min). Ces améliorations sont principalement attribuées à l'oxydation des films. On note ainsi que, même si les films W-SiC:H présentent des performances solaires intrinsèques limitées après élaboration, leur recuit ou leur insertion dans des empilements multicouches (ce qui était l'objectif du recuit des multibicouches) permettrait de constituer des solutions multicouches nettement plus performantes. En effet, comme nous l'avons constaté à partir des tests préliminaires, l'association d'une couche sous-jacente réfléchissante de W, ou d'une couche supérieure de SiC:H permet d'augmenter considérablement le rendement des films réalisés avec 7% de TMS ($\Delta\eta > 15$ points). Cette amélioration est liée à la diminution de l'émittance thermique dans le premier cas (W/W-SiC:H), et une augmentation de l'absorptance solaire dans le second (W-SiC:H/SiC:H).

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

Ce qu'il faut retenir du Chapitre 5

PROCEDE : éléments de compréhension et mise en œuvre

- L'ajout d'une puissance micro-ondes à travers les sources crayons ECR permet d'augmenter la concentration d'électrons (N_e) et d'ions (N_i) dans la décharge réactive.
- Aux fortes puissances micro-ondes, le générateur RF voit sa contribution à l'entretien des électrons du plasma réduite. Ce générateur sert alors essentiellement à polariser la cible.
- Cette configuration permet de mieux séparer les paramètres Flux des ions qui impactent la cible (terme de type $N_{ions} \times V_{ions}$), et Energies des ions.
- L'augmentation du flux d'ions via l'excitation micro-ondes permet d'augmenter la pulvérisation de la cible, et la production de poudres insérables dans les films.
- Le couplage RF/micro-ondes permet dans une certaine mesure de contrôler séparément la chimie du plasma pour dépôt de la matrice SiC:H, et l'apport des particules métalliques.

DEPOTS : synthèse et particularités

- Le substrat semble pour l'instant avoir un rôle sur la structure des films (structure continue ou grains). Nous n'avons pas noté la présence de grains dans le cas d'un substrat en silicium.
- L'analyse de la composition des films W-SiC:H montre l'insertion de tungstène à taux variables en fonction du débit de TMS dans la décharge, et de la puissance micro-ondes (donc RF).
- Les dépôts sont densifiés en augmentant la puissance micro-ondes (et la densité d'électrons), qui favorise la fragmentation des espèces réactives s'insérant dans le dépôt.
- L'épaisseur des films influence leurs performances solaires comme attendu. La diminution de l'épaisseur permet d'améliorer les performances des films élaborés, qui bien que moins absorbants, sont également considérablement moins émissifs.
- Quels que soient les films W-SiC:H le recuit à 500°C sous air filtré oxydant augmente fortement leur absorptance solaire. Les rendements héliothermiques obtenus restent toutefois très faibles comparés à ceux prédits par les simulations, ces dernières n'étant sans doute pas suffisamment représentatives des matériaux réellement élaborés.

PERSPECTIVES : besoins

- Le procédé développé permet une polarisation additionnelle du substrat (générateur BF [domaine 50-500 kHz] avec couplage capacitif). Celle-ci permettrait de contrôler l'énergie des ions du plasma pour une assistance ionique permettant de densifier la couche en croissance.
- La densification de la matrice SiC:H pourrait aussi être obtenue via l'ajout de H_2 dans le plasma pour graver l'hydrogène lié dans les films.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

- Les particules (grains) observés dans les films en procédé hybride sont-elles métalliques ? de type WC ? ou de type cœur-coquille (carbure/W) ? Des analyses sont nécessaires.
- L'insertion de composites dans des structures multicouches est pertinente. L'optimisation des épaisseurs et l'ajout d'un traitement thermique sous air post-dépôt doit permettre d'améliorer encore les performances de ces structures multicouches complètes.
- Le développement de modèles pertinents pour interpréter les mesures ellipsométriques préliminaires sur les composites, combiné à l'analyse fine de leur microstructure, est nécessaire pour développer par simulation/optimisation de nouveaux designs de structures multicouches les incluant.

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

CHAPITRE 5 : ELABORATION DIRECTE DES COMPOSITES PAR PVD REACTIVE AVEC ASSISTANCE DES SOURCES ECR

CONCLUSION GENERALE

Les centrales solaires à concentration (CSP) permettent la production d'électricité à partir de l'énergie solaire convertie en chaleur par les récepteurs. Ces derniers, qui constituent avec les miroirs concentrateurs le champ solaire, représentent une grande partie des pertes optiques et thermiques de ces centrales. Leur amélioration permettrait donc d'accroître le rendement des technologies CSP.

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés aux absorbeurs solaires à sélectivité spectrale (absorptance solaire élevée, faible émittance thermique), et plus particulièrement à l'élaboration et la caractérisation de revêtements sélectifs répondant aux besoins des applications CSP visées. L'objectif est l'élaboration, par technologies plasma, de couches composites constituées d'une matrice céramique avec des inclusions métalliques (cermets), seules et insérées dans des multicouches. Le but de ces composites est d'améliorer les performances optiques et la stabilité thermique sous air des revêtements absorbants sélectifs dans lesquels ils sont inclus, tel que simulé précédemment au laboratoire par Soum-Glaude et al.(75).

Afin de réaliser des cermets, composés d'une matrice céramique de SiC:H, obtenue à partir du précurseur gazeux tétraméthylsilane (TMS), et d'inclusions de tungstène W, provenant d'une cible solide, trois procédés d'élaboration par plasma ont été utilisés : la PACVD pour l'élaboration de monocouches de SiC:H, la pulvérisation cathodique magnétron RF en présence d'argon pour les monocouches de tungstène et la pulvérisation cathodique en présence d'argon et de TMS pour l'élaboration directe des composites W-SiC:H. A partir de ces trois procédés, nous avons envisagé trois méthodes de réalisation des cermets :

- Le recuit de multibicouches à base unitaire W/SiC:H (alternance de monocouches W et SiC:H), pour favoriser l'interdiffusion des couches de W et de SiC:H et ainsi promouvoir la formation de composites à l'interface, voire dans le volume des empilements. Cette méthode est donc une méthode indirecte.
- La PVD réactive radiofréquence magnétron simple, consistant à pulvériser une cible solide de tungstène en présence du tétraméthylsilane utilisé comme gaz précurseur pour le dépôt des monocouches de SiC:H. Cette méthode est une méthode directe d'élaboration des composites W-SiC:H.
- La même PVD réactive radiofréquence magnétron, cette fois avec assistance de sources plasma ECR, afin de mieux contrôler le procédé d'élaboration directe des composites (PVD réactive assistée micro-ondes).

Pour chaque méthode utilisée, le design des revêtements à élaborer a été optimisé lors d'une étape de simulation numérique. Une étude des divers procédés a par la suite été menée en faisant varier le design des revêtements (épaisseur totale, proportion de SiC:H et/ou de tungstène), en modifiant leurs conditions expérimentales d'élaboration (durée de dépôt, pression, débit de TMS utilisé, etc.).

Le diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission optique nous a permis d'approfondir la connaissance des procédés de dépôts par PVD réactive avec et sans assistance des sources ECR. Des tests de vieillissement thermique à 500°C sous air filtré (sans H₂O et CO₂) sur les

revêtements déposés par les trois méthodes ont permis d'observer l'effet du recuit à des durées données sur la structure, la composition et les performances solaires des revêtements à base de tungstène et de SiC:H.

Pour l'élaboration des composites par recuit de multibicouches, une étude portant sur la faisabilité des composites dit "2D" a premièrement été réalisée. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la croissance du tungstène sur des films de SiC:H. L'idée était, dans le cas d'une croissance en îlot, d'enterrer des particules de W obtenues pour des durées de dépôt faibles (10 à 20, 30 et 60 secondes) dans des couches compactes de SiC:H. Cette étude n'a pas été concluante, les conditions de dépôt utilisées pour la pulvérisation cathodique magnétron ne permettant que l'obtention de films continus de tungstène, comme observé par imagerie MEB de tranches de tricouches SiC:H [60 nm] / W [2 nm] / SiC:H [60 nm].

Des multibicouches constituées d'une alternance de fines couches de tungstène (2 nm) et de couches plus épaisses de SiC:H (30 ou 60 nm) ont néanmoins été réalisées après que leur design ait été optimisé par simulation. La simulation montre que l'augmentation du nombre de bicouches W/SiC:H conduit à une forte augmentation de l'émittance thermique avec l'épaisseur des empilements, à l'origine de la diminution du rendement héliothermique. Cette dégradation (augmentation) de l'émittance thermique correspond à un décalage des spectres de réflectance vers le domaine infra-rouge, avec l'augmentation de l'épaisseur des multibicouches. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement en considérant des empilements à 4 et 8 bicouches W/SiC:H₂/60 nm, et à 4 bicouches W/SiC:H₂/30 nm. Ces travaux nous ont donc permis d'identifier l'effet du nombre total de bicouches, mais également de l'épaisseur des couches de SiC:H sur les performances solaires des multibicouches, et ainsi de choisir le design optimal des empilements à recuire.

L'empilement à 4 bicouches W/SiC:H₂/30 nm, présentant l'épaisseur totale la plus faible et les meilleures performances solaires parmi les designs considérés, a ainsi été recuit pendant 24 heures à 500°C sous air filtré (sans H₂O et CO₂). N'ayant pas noté de modification particulière de sa structure et de ses performances solaires malgré une légère oxydation de l'empilement, nous sommes arrivés à la conclusion que ce design présente une excellente stabilité thermique. Bien qu'étant de ce fait un bon choix pour l'application visée, ce type de multibicouches ne nous permet cependant pas d'atteindre notre objectif. Le but de cette démarche rappelons-le était d'utiliser les mécanismes de vieillissement (diffusion atomique et oxydation) pour former des composites dans les empilements et améliorer leurs performances solaires.

Nous nous sommes alors tournés vers une autre structure pour favoriser l'interdiffusion aux interfaces entre les couches de W et de SiC:H, voire dans le volume. Une modification de la microstructure a été observée pour le recuit de multibicouches W/SiC:H₂/60 nm dès 12 heures de recuit à 500°C sous air filtré. La différence de comportement des deux designs lors des tests thermiques est justifiée par l'effet de la température du substrat au cours du dépôt. Celle-ci permettrait a priori de densifier les couches en croissance proches du substrat. A partir des empilements à 4 et 8 bicouches W/SiC:H₂/60 nm, nous avons observé des disparités d'épaisseur des couches SiC:H pourtant élaborées dans des conditions identiques. Celles-ci

sont en effet de plus en plus épaisses lorsque l'on s'éloigne du substrat et seraient donc de moins en moins denses vers la surface.

Cette structure favoriserait l'oxydation de l'empilement par la surface lors des tests de vieillissement à chaud sous air filtré. On note ainsi pour le multicouche W/SiC:H_2/60 nm l'augmentation du pourcentage atomique d'oxygène dans l'empilement dès 12 heures de recuit à 500°C sous air filtré. Cette augmentation est confirmée par l'apparition d'un pic d'absorption du SiO vers 10 μm sur les spectres de réflectance des revêtements recuits à faibles (12h) puis longues durées (24h, 48h et 96h). Une modification de la structure des multibicouches avec un épaissement de la dernière période W/SiC:H est également observé. Ces variations de structure et de composition induisent une amélioration considérable des performances solaires dès 12 heures de recuit ($\Delta\varepsilon = 14$ points et $\Delta\eta \cong 15$ points), puis une stabilisation pour des durées plus élevées (24h, 48h et 96h).

Afin de comprendre les phénomènes à l'origine de cette amélioration, des monocouches de SiC:H_60 nm et des tricouches SiC:H/W/SiC:H_60/2/60 nm et 60/20/60 nm ont été élaborées et recuites sous air à 500°C. Les résultats obtenus laissent supposer que la diffusion de l'oxygène dans la couche supérieure de SiC:H des multibicouches W/SiC:H_2/60 nm est en partie causée par l'évacuation de l'hydrogène présent dans cette couche sous l'effet du recuit, favorisant la formation de liaisons Si-O. Les mécanismes causés par le recuit (diffusion de l'oxygène et du tungstène) permettraient ainsi de modifier les indices optiques des couches constituant l'empilement, donc les propriétés optiques de celui-ci.

Ce type de recuit peut donc être considéré comme une dernière étape du procédé d'élaboration. Il est dorénavant nécessaire d'effectuer des tests de stabilité pour des températures plus élevées, voire des cyclages thermiques pour reproduire les cycles jours/nuits ou des passages nuageux représentatifs d'une utilisation en conditions réelles. Le but est en particulier de s'assurer de la tenue thermomécanique de ces multibicouches, mais aussi d'envisager la prédiction de leur durée de vie dans des conditions opératoires réalistes.

Si le recuit des multibicouches a montré leur intérêt vis-à-vis de l'application visée, l'optimisation de revêtements composites métal-SiC:H par simulation a mis en avant l'intérêt des cermets. En effet, en fonction de la nature du métal (Au, Ag, Mo, Cu, Al, Ti ou W) inséré dans une matrice connue SiC:H, nous avons pu noter des rendements héliothermiques maximaux de 3 à 9 points plus élevés pour un revêtement composite que pour un multibicouche, pour des épaisseurs optimales comprises entre 49 et 71 nm, et des fractions volumiques de métal comprises entre 12% et 16%. La variation des paramètres du design autour de leurs valeurs optimales a permis de rendre compte de la forte sensibilité des performances optiques à la fraction volumique de métal dans la matrice.

Afin d'élaborer ces cermets, nous avons eu recours à la pulvérisation cathodique magnétron en présence d'un gaz réactif. Le plasma était dans un premier temps uniquement généré par une excitation radiofréquence (PVD réactive RF). Dans un second temps une excitation micro-ondes a été couplée avec l'excitation radiofréquence (PVD réactive RF/ μ onde). L'utilisation de

ces deux méthodes visait à pouvoir fournir simultanément les inclusions métalliques (ici de tungstène), et les espèces nécessaires à la croissance de la matrice SiC:H.

Pour ces deux méthodes (PVD réactive RF et RF/ μ onde), nous avons au préalable identifié un intervalle de débit de TMS (pourcentage de TMS dans la pression totale Ar/TMS) permettant l'élaboration de films W-SiC:H composés de W issu de la pulvérisation de la cible solide, et Si et C provenant de la dissociation du précurseur gazeux. Cet intervalle de travail, qui varie de 0,75 sccm (équivalent à 3% de gaz total Ar+TMS) à 1,25 sccm (5%) en PVD réactive RF, peut être augmenté vers des débits plus élevés, compris entre 5 sccm (20%) et 7 sccm (28%), lorsque le plasma est assisté par des sources ECR. Si pour les deux procédés on note une modification similaire de la composition des films avec l'augmentation du pourcentage de gaz injecté dans la décharge (diminution du W présent au profit du Si), on constate cependant une différence de structure lorsqu'ils sont élaborés sur substrats acier. Ainsi avec excitation micro-ondes, des grains sont présents sur les images MEB de la surface des films, contrairement aux couches homogènes obtenues par PVD réactive RF seule. Cette modification de la structure est attribuée à une pulvérisation plus importante de la cible lorsqu'on ajoute l'excitation micro-ondes.

La comparaison entre les deux modes d'excitation (RF seule et RF/ μ onde) par diagnostic de spectroscopie d'émission optique a en effet permis d'observer une augmentation de la densité électronique N_e (corrélée à une diminution de la température électronique T_e), donc du flux d'ions qui bombarde la cible, avec l'ajout et l'augmentation de la puissance micro-ondes via les sources ECR. Lorsque celle-ci est très élevée (850 W par exemple), le générateur RF semble uniquement servir à polariser la cible. On peut ainsi décorrélérer le contrôle du flux des ions qui impactent la cible et de leur énergie pour le procédé hybride PVD réactive RF/ μ onde, et ainsi mieux maîtriser le procédé d'élaboration. L'ajout de l'excitation micro-ondes permet d'augmenter l'efficacité de pulvérisation de la cible et favorise la formation de poudres insérables dans les films. Cette modification de la chimie du plasma est responsable de la différence de structure des films obtenus par les deux techniques. D'autres paramètres tels la pression de dépôt en PVD réactive RF, et la nature du substrat en PVD réactive RF/ μ onde, peuvent également influencer le type de couches élaborées.

Indépendamment du procédé utilisé et de la structure obtenue, les performances solaires des films élaborés restent tout de même très inférieures (η compris entre 10% et 25%) à celles prédites par simulations pour des cermets W-SiC:H (η égal à 73%). Leur recuit à 500°C sous air filtré conduit néanmoins à une augmentation très significative de ces performances solaires. En effet l'analyse de la composition des couches composites W-SiC:H après recuit montre une augmentation du pourcentage atomique d'oxygène dans les films. On constate alors deux évolutions des spectres de réflectance en fonction des conditions expérimentales pour les deux procédés utilisés :

- L'apparition d'oscillations pour les couches les plus oxydées (3%TMS_30 et 20 min de dépôt en PVD réactive RF et 20%TMS_30 et 10 min de dépôt en PVD réactive RF/ μ onde). Celles-ci sont caractéristiques d'un matériau diélectrique épais semi-transparent. On aurait dans ce cas la formation d'oxyde (oxydation du tungstène et du

silicium présents dans la couche) entraînant une augmentation de l'épaisseur des films.

- La diminution de la réflectance dans le domaine UV-Vis-NIR et un léger décalage des spectres vers les faibles longueurs d'onde dans le domaine infra-rouge. La première observation serait liée à la formation d'oxydes, plus transparents que les carbures initiaux, ce qui favorise les multiples réflexions aux interfaces et au sein de la couche, augmente l'absorption du rayonnement incident et diminue la réflexion totale résultante. La seconde traduirait une diminution de l'épaisseur de la couche des films W-SiC:H, probablement due à leur densification.

La modification des spectres est donc attribuée à celle de la microstructure des films avec le recuit. Elle conduit à une amélioration considérable de α_s et par conséquent du rendement héliothermique, pouvant aller de 20 à 30 points dans certains cas (3%TMS_30 min, 20 min, 10 min de dépôt et 5%TMS_10 min en PVD réactive RF, et 20%TMS_20 min en PVD réactive RF/ μ onde). Au-delà de l'effet positif des recuits, dans le but d'obtenir des revêtements à hautes performances solaires, il semble que l'insertion de films composites W-SiC:H dans des empilements multicouches W/SiC:H est une solution adaptée. En effet, la présence d'une couche réflectrice de tungstène sous-jacente permettrait de diminuer l'émittance thermique, et celle d'une couche absorbante SiC:H d'augmenter l'absorptance solaire avant le recuit.

Les travaux que j'ai menés durant ma thèse sur les revêtements sélectifs élaborés par plasma semblent montrer qu'il est possible de satisfaire les 3 fonctions nécessaires à une application aux absorbeurs du CSP. Au vu de la littérature, elles sont rarement considérées ensemble :

- **Rendement de conversion du flux solaire en chaleur** : il est difficile de comparer les rendements héliothermiques obtenus durant mes travaux et ceux issus de la littérature ou des caractéristiques fournies usuellement par les fournisseurs industriels. Les valeurs que j'ai obtenues pour les couches que j'ai développées ont toujours été calculées sur la base d'une géométrie de récepteur linéaire Fresnel bien définie, à savoir : Pertes optiques = 50%, Facteur de concentration $C = 50$, température d'utilisation $T = 500^\circ\text{C}$. La gamme de rendements héliothermiques est de l'ordre de 67% pour les meilleures structures que j'ai pu élaborer.
- **Durabilité/vieillessement** : celle-ci est essentielle mais rarement abordée ou indiquée par les fournisseurs. La plus grande partie du marché industriel du CSP utilise des récepteurs de type cylindro-parabolique. Dans ce cas les tubes absorbeurs sont protégés par des tubes transparents en verre permettant d'assurer un vide primaire pour limiter les pertes convectives. Ainsi la surface des revêtements n'est soumise qu'à des sollicitations thermiques (et mécaniques) cycliques. A l'inverse les revêtements utilisés dans la configuration Linéaire Fresnel doivent quant à eux résister à l'atmosphère ambiante (air sec, air humide...) à haute température, conditions nécessairement plus dures. J'ai donc délibérément choisi cette configuration « dure », qui, dans une optique d'amélioration des rendements des centrales CSP, permettra d'aborder, après mes travaux, les problématiques des plus hautes températures sous

air (cas des centrales à tour). Les couches que j'ai pu développer résistent sous air à 500°C, sans pertes de cohésion ni de rendements de conversion jusqu'à des temps de recuit sous air au moins égaux à 96h. Par formation d'une couche superficielle de type oxyde (SiOC ou SiOx), ou via l'insertion d'oxygène dans les films, les performances tendent au contraire à s'améliorer avec le temps sous haute température, jusqu'à stabilisation après quelques heures de recuit. Une première étape de recuit sous air après dépôt est donc à considérer dans la chaîne d'élaboration avant stabilisation pour l'application réelle. Des mesures en conditions réelles ou simulées sont en cours sur ces matériaux (projet ANR « NANOPLAST » 10/2019-03/2024, projet « Vadum-CSP » FEDER-Région Occitanie [thèse d'Alex Carling-Plaza à PROMES]).

- **Tenue mécanique/thermo-mécanique** : les récepteurs sont soumis évidemment à des sollicitations mécaniques importantes (cycles jour/nuit, passage nuageux, problèmes de dilatation différentielle tube/revêtement etc.). Des variations de longueurs des tubes absorbeurs de quelques pourcents sont observés en usage. Ainsi la possibilité, pour les systèmes revêtus, de résister sous contraintes thermomécaniques à quelques % de déformation sans fissuration doit à mon sens faire partie des critères de performance pour l'application CSP. Aucune information n'est fournie par la littérature sur ce point, là aussi essentiel. Des mesures de déformation sous charges, réalisées en nanoindentation (forte pression locale, qq GPa) réalisée au début de ma thèse, ont été réalisées sur l'exemple de multi-nano-couches périodiques SiC/W au laboratoire (128). Elles montrent qu'il est possible de déformer les revêtements, sans délamination vis-à-vis du substrat, sans apparition ni propagation de fissures, jusqu'à quelques pourcents (2-4%). Ces mesures ont été réalisées sur dépôts en sortie de réacteur. Ces premiers résultats présagent de l'intérêt des solutions couplant W et SiC pour une forte tenue thermo-mécanique en application CSP. Des mesures de nano-indentation après recuits courts et longs sont actuellement en cours. Compte tenu des connaissances déjà acquises antérieurement à PROMES sur les applications mécaniques (nombreuses couches dures caractérisées issues du secteur mécanique/aéronautique), des résultats similaires sont attendus pour le passage des multi-nano-couches (« composites 2D ») aux composites 3D (inclusions de W dans la matrice SiC), ce qui est encourageant. Des tests mécaniques à chaud sous air sont évidemment souhaitables.

Dans la perspective d'obtenir des revêtements sélectifs répondant aux besoins de l'application CSP visée (bonnes propriétés thermo-optiques, stabilité thermique sous air), les films W-SiC:H élaborés dans le cadre de ces travaux nécessitent cependant encore d'être optimisés en affinant les conditions expérimentales (débit de TMS en particulier) pour les différentes techniques de dépôts utilisées. D'autres paramètres tels la puissance réelle fournie par le générateur radiofréquence ou une polarisation négative ou positive additionnelle du substrat, sont des voies qui doivent être explorées pour maîtriser la croissance des composites W-SiC:H. Pour ce faire, des moyens de caractérisation (TEM, HRSEM, analyse de la composition en profondeur, etc.) complémentaires de ceux utilisés ici doivent être mis en œuvre pour mieux

CONCLUSION GENERALE

identifier les structures et compositions des dépôts, et les corrélés aux conditions expérimentales plasma. Le diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission optique, diffusion laser ou grâce à une sonde de Langmuir sont à effectuer pour ces conditions afin d'étudier la physico-chimie du plasma de dépôt. Des mesures d'ellipsométrie spectroscopique et le développement de modèles pour la caractérisation des indices optiques des films W-SiC:H sont également nécessaires, pour la simulation et l'optimisation du design des absorbeurs sélectifs finaux (couche réflectrice IR / absorbeurs sélectifs à base de composites W-SiC:H / couche antireflet).

Au vu des résultats des tests de vieillissement (multicouches W/SiC:H ou monocouches W-SiC:H), le recuit sous air à courte durée (12h, 24h) pourrait être intégré dans les étapes d'élaboration, les revêtements à base de W et SiC:H présentant ensuite de meilleures performances solaires. Une étude plus approfondie de la stabilité thermique de ces films en monocouches ou dans des empilements multicouches reste à effectuer, afin d'estimer la température opératoire maximale pouvant être atteinte, et de prédire la durée de vie des revêtements. Un des buts visés est en effet le développement d'absorbeurs solaires haute température pour les centrales CSP de prochaine génération.

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE
DISPERSION (ELLIPSOMETRIE
SPECTROSCOPIQUE)

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE
SPECTROSCOPIQUE)

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE)

1. Formule de dispersion de Tauc-Lorentz



Tauc-Lorentz Dispersion Formula

Spectroscopic ellipsometry (SE) is a technique based on the measurement of the relative phase change of reflected and polarized light in order to characterize thin film optical functions and other properties. The measured SE data are used to describe a model where layers refer to given materials. The model uses mathematical relations called dispersion formulae that help to evaluate the material's optical properties by adjusting specific fit parameters.

This technical note deals with Tauc-Lorentz dispersion formula.

Theoretical model

Jellison and Modine developed this model (1996) using the Tauc joint density of states and the Lorentz oscillator. The complex dielectric function is :

$$\tilde{\epsilon}_{TL} = \epsilon_{r,TL} + i \cdot \epsilon_{i,TL} = \epsilon_{r,TL} + i \cdot (\epsilon_{i,T} \times \epsilon_{i,L}) \quad (1)$$

Here the imaginary part $\epsilon_{i,TL}$ of the dielectric function is given by the product of imaginary part of Tauc's (1966) dielectric $\epsilon_{i,T}$ function with Lorentz one $\epsilon_{i,L}$. In the approximation of parabolic bands, Tauc's dielectric function describes inter-band transitions above the band edge as :

$$\epsilon_{i,T}(E > E_g) = A_T \cdot \left(\frac{E - E_g}{E} \right)^2 \quad (2)$$

where :

- A_T is the Tauc coefficient
- E is the photon energy
- E_g is the optical band gap

The imaginary part of Tauc's dielectric function gives the response of the material caused by inter-band mechanisms only : thus $\epsilon_{i,T}(E \leq E_g) = 0$.

The imaginary part of the Lorentzian oscillator model is given by :

$$\epsilon_{i,L}(E) = \frac{A_L \cdot E_0 \cdot C \cdot E}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2} \quad (3)$$

where :

- A_L is the strength of the $\epsilon_{2,TL}(E)$ peak
- C is the broadening term of the peak
- E_0 is the peak central energy

By multiplying equation (2) by equation (3), Jellison sets up a new expression for $\epsilon_{i,L}(E)$:

$$\epsilon_{i,TL}(E) = \epsilon_{i,L} \times \epsilon_{i,T} = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{A E_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} & \text{for } E > E_g \\ 0 & \text{for } E \leq E_g \end{cases} \quad (4)$$

where $A = A_T \times A_L$.

The real part $\epsilon_{r,TL}$ of the dielectric function is derived from the expression of ϵ_i using the Kramers-Kronig integration. Then, it comes the following expression for ϵ_r :

$$\epsilon_r(E) = \epsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_{E_g}^{\infty} \frac{\zeta \cdot \epsilon_i(\zeta)}{\zeta^2 - E^2} d\zeta \quad (5)$$

where P is the Cauchy principal value containing the residues of the integral of poles located on lower half of the complex plane and along the real axis.

According to Jellison and Modine (Ref. 1), the derivation of the previous integral yields :

$$\begin{aligned} \epsilon_{r,TL}(E) = \epsilon_{\infty} + \frac{A \cdot C \cdot a_m}{2 \cdot \pi \cdot \zeta^4 \cdot a \cdot E_0} \cdot \ln \left[\frac{E_0^2 + E_g^2 + a \cdot E_g}{E_0^2 + E_g^2 - a \cdot E_g} \right] \\ - \frac{A}{\pi} \cdot \frac{a_{\text{sum}}}{\zeta^4 \cdot E_0} \cdot \left[\pi - \arctan \left(\frac{2 \cdot E_g + a}{C} \right) + \dots \right. \\ \left. + \arctan \left(\frac{a - 2 \cdot E_g}{C} \right) \right] \\ + \frac{4 \cdot A \cdot E_0 \cdot E_g \cdot (E^2 - \gamma^2)}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot a} \times \dots \\ \times \left[\arctan \left(\frac{a + 2 \cdot E_g}{C} \right) + \arctan \left(\frac{a - 2 \cdot E_g}{C} \right) \right] \\ - \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E^2 + E_g^2)}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot E} \cdot \ln \left[\frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right] + \dots \\ + \frac{2 \cdot A \cdot E_0 \cdot C}{\pi \cdot \zeta^4} \times E_g \cdot \ln \left[\frac{|E - E_g| \cdot (E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 \cdot C^2}} \right] \quad (6) \end{aligned}$$

HORIBA JOBIN YVON

Explore the future

HORIBA



where:

$$\begin{cases} a_{in} = (E_g^2 - E_0^2) \cdot E^2 + E_g^2 \cdot C^2 - E_0^2 \cdot (E_0^2 + 3 \cdot E_g^2) \\ a_{out} = (E^2 - E_0^2) \cdot (E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 \cdot C^2 \\ \alpha = \sqrt{4 \cdot E_g^2 - C^2} \\ \gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2} / 2 \\ \zeta^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 \cdot C^2 / 4 \end{cases} \quad (7)$$

Extension to multiple oscillators

In the case of multiple oscillators (N>1) the expression of ϵ_1 contains now a series over all the oscillators.

$$\epsilon_1 = \begin{cases} \sum_{i=1}^N \frac{1}{E} \times \frac{A_i \cdot E_i \cdot C_i \cdot (E - E_g)}{(E^2 - E_i^2)^2 + C_i^2 \cdot E^2} & \text{for } E > E_g \\ 0 & \text{for } E \leq E_g \end{cases} \quad (8)$$

and ϵ_r is re-written as the following sum :

$$\epsilon_r(E) = \epsilon_r(\infty) + \sum_{i=1}^N \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \epsilon_r(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (9)$$

Deriving this integral yields the analytical expression of the real part of the dielectric function :

$$\begin{aligned} \epsilon_r(E) = \epsilon_r(\infty) + \sum_{i=1}^N & \left\{ \frac{A_i \cdot C_i \cdot a_{in}}{2 \cdot \pi \cdot \zeta^4 \cdot \alpha \cdot E_i} \cdot \ln \left[\frac{E_i^2 + E_g^2 + \alpha \cdot E_g}{E_i^2 + E_g^2 - \alpha \cdot E_g} \right] \right. \\ & - \frac{A_i}{\pi} \cdot \frac{a_{out}}{\zeta^4 \cdot E_i} \cdot \left[\pi - \arctan \left(\frac{2 \cdot E_g + \alpha}{C_i} \right) + \dots \right. \\ & \quad \left. \left. + \arctan \left(\frac{\alpha - 2 \cdot E_g}{C_i} \right) \right] \right. \\ & + \frac{4 \cdot A_i \cdot E_i \cdot E_g \cdot (E^2 - \gamma^2)}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot \alpha} \cdot \left[\arctan \left(\frac{\alpha + 2 \cdot E_g}{C_i} \right) \right. \\ & \quad \left. + \arctan \left(\frac{\alpha - 2 \cdot E_g}{C_i} \right) \right] \\ & - \frac{A_i \cdot E_i \cdot C_i \cdot (E^2 + E_g^2)}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot E} \cdot \ln \left(\frac{E - E_g}{E + E_g} \right) \\ & \left. + \frac{2 \cdot A_i \cdot E_i \cdot C_i}{\pi \cdot \zeta^4} \cdot E_g \cdot \ln \left[\frac{|E - E_g| (E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 \cdot C_i^2}} \right] \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

The parameters of the equations

The name of the different Tauc-Lorentz formulae present in the DeltaPsi2 software depending on the number of oscillators are given below. It indicates the number of parameters too.

Formula	Number of oscillators	Number of parameters
Tauc-Lorentz	N=1	5
Tauc-Lorentz 2	N=2	8
Tauc-Lorentz 3	N=3	11

Increasing the number of oscillators leads to a shift of the peaks of absorption toward the ultraviolet region.

1 parameter is linked to the real part of the dielectric function

- $\epsilon_r(\infty) = \epsilon_{\infty}$ is the high frequency dielectric constant. This is an additional fitting parameter that prevents ϵ_1 from converging to zero for energies below the band gap. Generally, $\epsilon_{\infty} > 1$.

At least 4 parameters describe the imaginary part of the dielectric function

- A_i (in eV) is related to the strength of the i^{th} absorption peak. The subscript «i» refers to the number (i=1, 2 or 3) of oscillators. As A_i increases, the amplitude of the peak increases and the Full Width At Half Maximum (FWHM) of that peak gets slightly larger. Generally, $10 < A_i < 200$.
- C_i (in eV) is the broadening term ; it is a damping coefficient linked to FWHM of the i^{th} peak of absorption. The higher it is the larger that peak becomes and at the same time the smaller its amplitude is. Generally $0 < C_i < 10$.
- E_g (in eV) is the optical band gap energy.
- E_i (in eV) is the energy of maximum transition probability or the energy position of the peak of absorption. The subscript «i» refers to the number (i=1, 2 or 3) of oscillators. Always, $E_g < E_i$.

Limitation of the model

The Tauc-Lorentz model requires ϵ_1 to be zero for energies less than the band gap. Consequently, Tauc-Lorentz model does not take into account intra-band absorption; any defect or intra-band absorption increases ϵ_1 below the band gap and generates bad fits in that region.

Valid spectral range

The Tauc-Lorentz model well describes the behaviour of materials for energies $E \leq E_i$ where E_i is the transition energy of the oscillator of highest order.

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE)



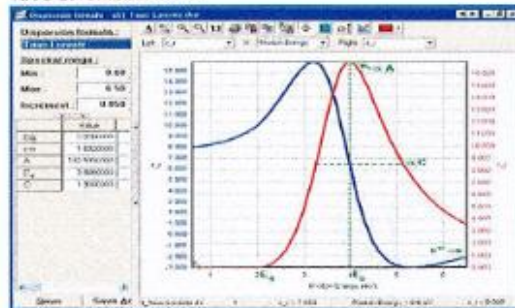
Parameter setup

The Tauc-Lorentz model works particularly well for amorphous materials exhibiting an absorption in the visible and/or FUV range (absorbing dielectrics, semiconductors, polymers).

Note that :

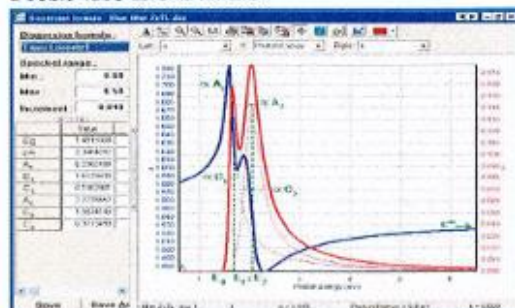
- The graph below shows the different contributions (in red dashed lines) to the imaginary part of the Tauc Lorentz dielectric function (in red bold line).
- The sign « ∞ » before a given parameter means that either the amplitude or the broadening of the peak is linked to that parameter.

Tauc-Lorentz function



Dielectric function of a-Si represented by a single Tauc-Lorentz oscillator

Double Tauc-Lorentz function



Dielectric function of a blue filter represented by a double Tauc-Lorentz oscillator

Applications to materials

Materials following the Tauc-Lorentz model

The asterisk * refers to parameters that are negative and thus do not have any physical meaning but represent good starting values to perform the fit on the material.

Materials	E _g	ε _∞	A	E ₀	C	S. R. (eV)
a-C	1.305	3.774	38.835	6.335	6.227	1.5 - 5
AlGaN	3.300	3.000	100.000	4.500	1.000	1.5 - 2.5
As ₂ S ₃	2.349	1.240	133.819	4.574	5.935	0.75 - 4.75
AsSSe	1.000	1.600	50.000	3.500	2.000	0.75 - 4.5
DLC	0.374	2.960	11.558	3.533	3.346	0.7 - 2
GaN	3.200	3.500	100.000	4.500	1.000	1.5 - 3
GeSbSe	1.851	2.062	54.703	3.412	2.045	0.65 - 3
InGaN	3.000	3.500	100.000	4.500	1.000	1.5 - 3
Polymer	3.027	1.701	32.921	5.759	2.416	0.7 - 4
poly-Si	0.882	3.937	49.597	3.711	0.321	1.5 - 3.25
a-Si	2.030	1.692	142.599	3.840	1.908	0.75 - 3.65
a-Si:B	1.287	2.148	143.380	3.617	1.994	0.75 - 4.75
a-Si:H	1.393	0.626	171.105	3.582	2.201	0.75 - 4.75
Si ₃ O ₄ N ₂	3.864	1.760	77.340	8.363	3.550	1.5 - 6.5
Ta-C	1.395	2.558	67.312	8.713	9.760	1.5 - 5
ZnS	2.976	4.500	57.167	3.954	1.200	1.5 - 6.5
GeSbTe	0.450	2.024	158.795	1.688	2.397	0.65 - 3

Materials following the Double Tauc-Lorentz model

Materials	E _g	ε _∞	A ₁	E ₁
Blue Filter	1.451	2.346	6.236	1.617
Oxide coating	1.168	0.894	41.060	6.464
Polymer	3.420	2.771	113.260	4.234
SiC	1.521	-1.657*	4.026	5.678
Ta ₂ O ₅	4.261	1.827	188.580	4.188

Materials	C ₁	A ₂	E ₂	C ₂	S. R. (eV)
Blue Filter	0.146	2.227	1.987	0.377	0.6 - 2.2
Oxide coating	4.140	-6.269*	3.763	2.390	1.5 - 5
Polymer	1.455	6.870	4.806	8.345	0.7 - 5
SiC	-5.129*	51.264	9.561	3.869	1.5 - 6.5
Ta ₂ O ₅	5.278	58.367	5.354	1.246	1.5 - 6.5

Materials following the Triple Tauc-Lorentz model

Materials	E _g	ε _∞	A ₁	E ₁	C ₁	A ₂
a - Si	1.405	1.029	-16.227*	6.800	5.454	1.310
HfO ₂	4.972	2.764	80.221	7.451	0.876	4.604

Materials	E ₂	C ₂	A ₃	E ₃	C ₃	S. R. (eV)
a - Si	0.807	2.215	185.343	3.707	2.379	0.6 - 6
HfO ₂	4.192	6.834	4.469	6.368	0.599	1.5 - 6.5

References

- 1) G.E. Jellison and F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (3), 371-374 (1996).
- 2) Erratum, G.E. Jellison & F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (14), 2137 (1996).
- 3) H. Chen, W. Z. Shen, *Eur. Phys. J. B.* 43, 503-507 (2005).

This document is not automatically binding under any circumstances - Printed in France - 1/2024

HORIBA JOBIN YVON

Find us at www.jobinyvon.com or telephone:

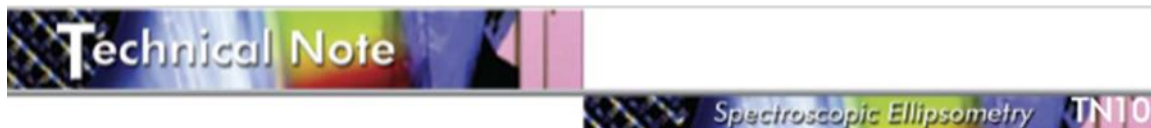
USA: +1-732-484-8660 France: +33 (0)1 64 54 13 00 Japan: +81 (0)3 3851 8231
 Germany: +49 (0)89 462317-0 UK: +44 (0) 20 8201 8142 Italy: +39 02 57603050
 China: +86 (0)19 6849 2216 Other Countries: +33 (0)1 64 54 13 00

Explore the future

HORIBA

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE)

2. Modèle de dispersion classique



Classical Dispersion Model

Spectroscopic ellipsometry (SE) is a technique based on the measurement of the relative phase change of reflected and polarized light in order to characterize thin film optical functions and other properties. The measured data are used to describe a model where each layer refers to a given material. The model uses mathematical relations called dispersion formulae that help to evaluate the thickness and optical properties of the material by adjusting specific fit parameters.

This application note deals with the classical dispersion formula. Note that more detailed explanation are given in the technical notes: Drude's and Lorentz dispersion model.

Theoretical model

The classical dispersion model is based on the sum of the single and double Lorentz, and Drude oscillators.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cdot \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \cdot \Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i \cdot \gamma_j \cdot \omega}$$

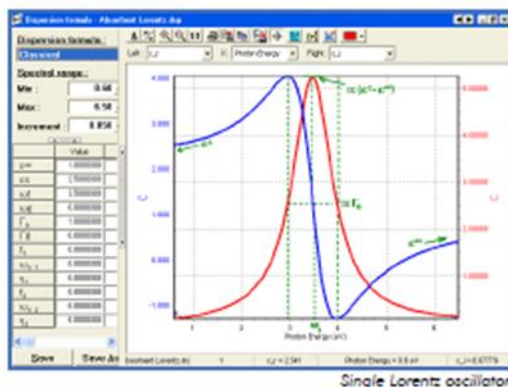
• Lorentz dispersion model

The Lorentz classical theory (1878) is based on the classical theory of interaction between light and matter and is used to describe frequency dependent polarization due to bound charge.

The Lorentzian dispersion formula comes from the solution of the equation of an electron bound to a nucleus driven by an oscillating electric field E. The response is equivalent to the classical mass on a spring which has damping and an external driving force. It generates damped harmonic oscillations.

In the DeltaPsi2 software the classical dispersion formula contains three oscillators.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cdot \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \cdot \Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i \cdot \gamma_j \cdot \omega}$$



Parameters describing the real part of the dielectric function

- The constant ϵ_{∞} is the high frequency dielectric constant. Generally, $\epsilon_{\infty} = 1$ but can be greater than 1 if oscillators in higher energies exist and are not taken into account.
- The constant ϵ_s ($\epsilon_s > \epsilon_{\infty}$) gives the value of the static dielectric function at a zero frequency. The difference $\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ represents the strength of the single Lorentz oscillator. The larger it is then the smaller the width Γ_0 of the peak of the single Lorentz oscillator.

Parameters describing the imaginary part of the single Lorentz oscillator dielectric function

- ω_0 (in eV) is the resonant frequency of the oscillator whose energy corresponds to the absorption peak. When ω_0 increases then the peak is shifted to higher photon energies. Generally, $1 \leq \omega_0 \leq 20$.
- Γ_0 (in eV) is the broadening of each oscillator also known as the damping factor. The damping effect is due to the absorption process involving transitions between two states. On a graphic representing $\epsilon_i(\omega)$, Γ_0 is generally equal to the Full Width At Half Maximum (FWHM) of the peak. As Γ_0 increases the width of the peak increases, but the amplitude of that decreases. Generally, $0 \leq \Gamma_0 \leq 10$.

Parameters describing the imaginary part of the multiple Lorentz oscillators dielectric function

- f_j ($j = 1, 2 \dots N$) term is the oscillator strength present in the expression of the multiple Lorentz oscillator. As f_j increases then the peak amplitude increases, but the width of the peak γ_j decreases. Generally, $0 \leq f_j \leq 10$.
- ω_{0j} (in eV) ($j = 1, 2 \dots N$) is the resonant (peak) energy of an oscillator for a collection of several Lorentzian oscillators. It is similar to ω_0 . Generally, $1 \leq \omega_{0j} \leq 8$.
- γ_j (in eV) ($j = 1, 2 \dots N$) parameter is the broadening parameter corresponding to the peak energy of each oscillator. It behaves like Γ_0 . Generally, $0 \leq \gamma_j \leq 10$.

HORIBA JOBIN YVON

Explore the future

HORIBA

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE)



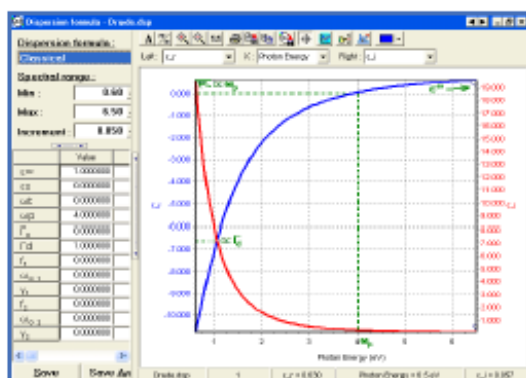
• Drude dispersion model

Drude's model (1900) is based on the kinetic theory of electrons in a metal which assumes that the material has motionless positive ions and a non-interacting electron gas. This simple model uses classical mechanical theory of free electron. It was constructed in order to explain the transport properties of conduction electrons in metals (due to intra-band transitions in a quantum-mechanical interpretation), conductive oxides and heavily doped semiconductors.

Since the conduction electrons are considered to be free, Drude oscillator is an extension of the single Lorentz oscillator to a case where the restoring force and the resonance frequency are null ($\Gamma_0=0, \omega_0 = 0$).

In the DeltaPsi2 software the classical dispersion formula contains the Drude model expressed as below:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \omega}$$



Classical Drude function

- ω_p is the plasma frequency corresponding to the photon energy position where $\epsilon_1(\omega)$ is approximately zero. When ω_p increases then the amplitude of the $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ increases too.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N \cdot e^2}{m \cdot \epsilon_0}}$$

- Γ_d (in eV) is the collision frequency. As Γ_d increases the broadening of the absorption tail increases too. Generally, for metals $0.4 < \Gamma_d < 4$.

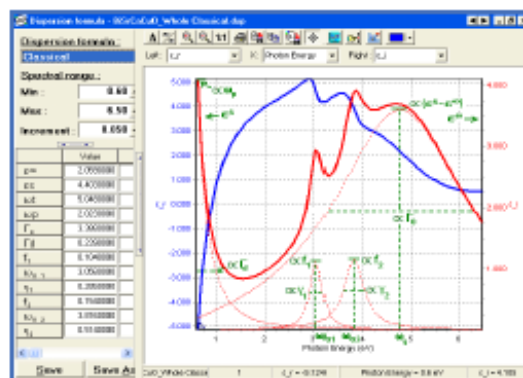
Application to Materials

The Lorentz oscillator model works well for insulators and semiconductors above the band gap.

The Drude model describes well the optical properties of metals but does not take into account the notion of optical band gap energy E_g .

The combination of both is often adequate when the material is a little conductive and has a metallic character (like conducting oxides ITO, RuO₂).

The graph above typically shows the influence of Drude's function characterized by an increasing absorption (imaginary part of the dielectric function) toward the IR region.



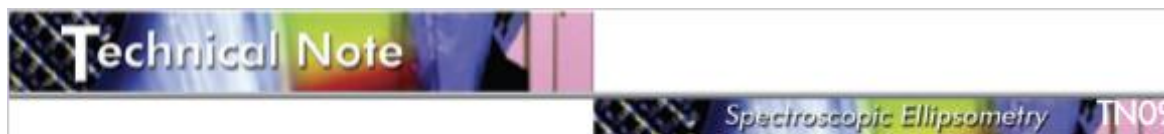
Dielectric function of Bi2SrCaCuO

List of materials following Drude and Lorentzian dispersion models

The asterisk * refers to parameters that are negative and thus do not have any physical meaning but represent good starting values to perform the fit on the material.

Materials	ϵ_{∞}	ϵ_0	ω_0	ω_0	Γ_0	Γ_d
Ag	-2.875	3.401	9.6310	8.707	1.783	0.073
Al	0.959	16.787	1.637	13.320	0.705	0.119
Cr	3.9	4	0	20.000	0	100.000
Cu	1	1.65	1.80	4.00	3.00	0.85
ITO ₂	1.0	6.209	6.650	3.989	9.002	0.819
ITO/PET	1.0	4.077	6.841	1.244	2.365	0.107
ITO/glass	3.201	4.039	4.935	1.850	0.302	0.0854
MoSi	1	7.948	6.628	2.714	9.061	7.870
NiCr	1	0.890	0	14.270	0	4.020
NiFe	1	0.880	0	14.790	0	4.780
Si ₃ N ₄	1.0	5.377	3.186	0	0	0
SnO ₂	0.714	0.792	4.933	7.814	1.141	15.546
Ta	1	1.790	0	21.530	0	19.799
TiN	1.348	3.610	5.067	4.769	6.339	4.343
YAG: Tb(10%)	1.0	2.545	10.342	0.793	0	0
Y ₂ FeO ₅	3.410	4.636	3.369	0.305	0.346	0.165
ZnO	1	2.900	7.250	5.450	2.700	17.150

3. Modèle de dispersion de Drude



Drude Dispersion Model

Spectroscopic Ellipsometry (SE) is a technique based on the measurement of the relative phase change of reflected polarized light in order to characterize thin film optical functions and other properties. The measured SE data is described by a model where layers refer to a given material. The model uses mathematical relations called dispersion formulas that help to evaluate the material's optical properties by adjusting specific fit parameters. This technical note deals with the Drude dispersion formula.

Note that the technical notes "Classical dispersion model" and "Lorentz dispersion model" are complementary to this one.

Theoretical model

Drude's model (1900) is based on the kinetic theory of electrons in a metal which assumes that the material has motionless positive ions and a non-interacting electron gas. This simple model uses classical mechanical theory of free electron. It was constructed in order to explain the transport properties of conduction electrons in metals (due to intra-band transitions in a quantum-mechanical interpretation), conductive oxides and heavily doped semiconductors.

Since the conduction electrons are considered to be free, Drude oscillator is an extension of the single Lorentz oscillator to a case where the restoring force and the resonance frequency are null ($\Gamma_0=0, \omega_0 = 0$) - see "Lorentz dispersion model" technical note.

The equation of motion is:

$$m \cdot \frac{dv}{dt} + m \cdot \Gamma_d \cdot v = -e \cdot E \quad (1)$$

where:

- m (dv/dt) is the acceleration force; m is the mass of the oscillator (here the electron) and v is the speed of the gas of electron;
- $m \Gamma_d v$ is the friction force;
- the term $-e \cdot E$ is the electric force; it contains the term $E = E_0 e^{i\omega t}$ which is the electric field of pulsation ω and $-e$ which is the electric charge.

The solution of the previous equation is given by the following expression for oscillation amplitude:

$$\vec{v}(\omega) = \vec{v}_0 \cdot e^{i\omega t} = \frac{-e}{m} \cdot \frac{\vec{E}_0}{i\omega + \Gamma_d} \quad (2)$$

The conduction density of current J_c corresponding to the movement of the N electrons per unit volume is:

$$\vec{J}_c(\omega) = -N e \vec{v} = \frac{N e^2}{m \cdot (\Gamma_d + i\omega)} \vec{E} \quad (3)$$

The displacement density of current of vacuum is expressed by:

$$\vec{J}_d = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = i\omega \epsilon_0 \vec{E} \quad (4)$$

where D is the electric displacement of vacuum: $D = \epsilon_0 E$.

The total density of current J is given by:

$$\vec{J}(\omega) = \vec{J}_c + \vec{J}_d = \left[\frac{N \cdot e^2}{m \cdot (\Gamma_d + i\omega)} + i\omega \epsilon_0 \right] \vec{E} \quad (5)$$

Assuming that the plasma can also be characterized by identifying the total density of current to a global displacement current $D_{tot} = \epsilon_0 \epsilon \cdot E$. A new expression for the total density of current is then given by:

$$\vec{J}(\omega) = \frac{\partial D_{tot}}{\partial t} = i\omega \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (6)$$

The identification of the two last formulations of the total density of current J yields:

$$\vec{J}(\omega) = \left[\frac{N \cdot e^2}{m \cdot (\Gamma_d + i\omega)} + i\omega \epsilon_0 \right] \cdot \vec{E} = i\omega \epsilon_0 \epsilon(\omega) \cdot \vec{E} \quad (7)$$

By simplifying that last expression, it is possible to deduce Drude's dielectric function $\epsilon(\omega)$ given by the following equation:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{N e^2}{m \epsilon_0} \cdot \frac{1}{(\omega^2 - i\Gamma_d \omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i \cdot \Gamma_d \cdot \omega} \quad (8)$$

Note that for $\omega \rightarrow \infty, \epsilon(\infty) \rightarrow 1$ then it is possible to rewrite the dielectric function as:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i \cdot \Gamma_d \cdot \omega} \quad (9)$$

like in DP2 software, where $\epsilon(\infty)$ is the high-frequency contribution that is usually superior or equal to one.

Spectroscopic Ellipsometry TN09

The real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts of the dielectric function are given by:

$$\epsilon_1(\omega) = 1(\epsilon(\infty)) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (10.1)$$

and

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \cdot \Gamma}{\omega \cdot (\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (10.2)$$

Behaviour of Drude dielectric function

- If $\omega < \omega_p$ then the real part of ϵ is negative: any electrical field cannot penetrate the metal that is totally reflective. The optical constants of the material are complex.
- If $\omega = \omega_p$ then the real part of the dielectric function is zero. This means that all electrons oscillate in phase throughout the material propagation length.
- If $\omega > \omega_p$ the reflectivity decreases and the metal becomes transparent. The refractive index of the material is almost real.
- When $\omega^2 \gg \Gamma_d^2$ then $\epsilon_r(\omega) = 1 - (\omega_p^2/\omega^2)$. The imaginary part of the dielectric function can be approximated by $\epsilon_i(\omega) = (\omega_p^2 \Gamma/\omega^2)$ and there is no absorption at the high frequency limit.

The parameters of the dispersion formula

2 parameters are used in the Drude's model. Both ω_p and Γ_d influence the real and imaginary parts of the dielectric function.

- ω_p is the plasma frequency. It corresponds to the photon energy position where $\epsilon_r(\omega)$ is approximately zero. As ω_p increases the amplitude of $\epsilon_r(\omega)$ and $\epsilon_i(\omega)$ increases too.
- Γ_d (in eV) is the collision frequency. Generally, for metals $0 < \Gamma_d < 4$. As Γ_d increases the broadening of the absorption tail increases too.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N \cdot e^2}{m \cdot \epsilon_0}}$$

Limitation of the model

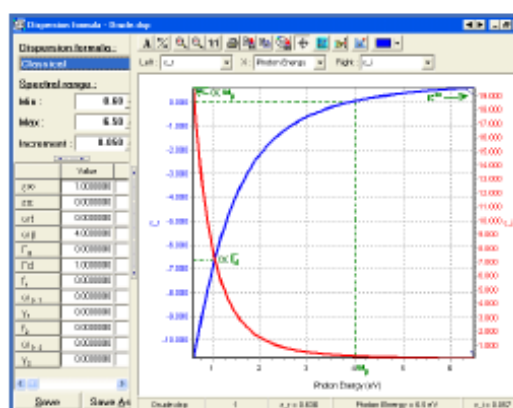
The Drude oscillator describes well the optical properties of metals but does not take into account the notion of optical energy band gap E_g semiconductors and the quantum effects.

Parameter setup

Note that:

- 1 - The Drude's dielectric function is available in the Classical dispersion formula in the DeltaPsi2 software.
- 2 - The sign α before a given parameter means that either the amplitude or the broadening of the peak is linked to that parameter.

Drude's model predicts monotonous decrease of $\epsilon_1(\omega)$ for decreasing photon energy. It is also characterized by monotonous increase of $\epsilon_2(\omega)$ (absorption tail) with decreasing photon energy towards the NIR region.



Starting values of a classical Drude function

Application to materials

This model fits well the optical properties of metallic samples and heavily doped semiconductors. The spectral range used for fitting depends on the material as shown in the array below.

The asterisk * refers to parameters that are negative and thus do not have any physical meaning but represent good starting values to perform the fit on the material.

S.R. means Spectral Range.

Materials	ϵ^∞	ω_p	Γ_d	S. R. (eV)
Al	1.0	15.702	0.696	1.5 - 6.5
Co	3.694	12.175	5.799	0.75 - 4.75
Mo	-1.366*	19.972	8.357	1.5 - 5
NiCr	1.0	14.270	4.020	1.5 - 5
NiFe	1.0	14.790	4.780	1.5 - 5
Ti	1.0	10.9	2.53	1.0 - 6.0

References

- 1) J. M. Cazaux, Introduction a la physique du Solide, Masson (1996)
- 2) H. M. Rosenberg, The Solid State, Oxford University Press (1988)
- 3) F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press (1972)
- 4) E. Hecht, Optics, Chap. 3, Hardcover (2001)
- 5) www.ece.tamu.edu/People/biaz/hemmer_files/15-dispersion.ppt

This document is an internally being used confidential document. Internal to Horiba - 10/2016

HORIBA JOBIN YVON

Find us at www.jobinyvon.com or telephone:

USA: +1-732 494 8660 France: +33 (0)1 64 54 13 06 Japan: +81 (0)3 3961 8231
 Germany: +49 (0)89 462317-0 UK: +44 (0) 20 8204 8142 Italy: +39 02 57603050
 China: +86 (0)10 6849 2216 Other Countries: +33 (0)1 64 54 13 00

Explore the future

HORIBA

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE)

TN10

Spectroscopic Ellipsometry

List of materials following Drude and double Lorentz oscillator models

Materials	ϵ_{∞}	ϵ_a	ω_1	ω_2	Γ_0	Γ_d
Al	0.884	0	0	13.345	0	0.119
Au	-4.230 ¹	6.956	8.481	7.971	7.449	0.078
BiSrCuO	2.059	4.403	5.048	2.023	3.388	0.239
CeO	2.306	3.362	4.556	0.000	1.046	0.000
Cr	1.769	56.676	1.311	4.179	5.715	0.609
Cu	3.070	8.173	2.234	8.896	0.880	-0.047 ²
CuPC	2.551	0	0	0	0	0
Mo - Pal	2.216	10.869	4.190	8.306	2.048	0.347
p-Si	7.000	0	0	0	0	0
SiC - pal	2.922	6.401	6.843	0.000	0.974	0.000
Ta	1.129	2.617	3.140	7.683	1.527	0.045
Ti	-0.551 ¹	0	0	5.415	0	1.942
TiN	3.050	0	0	12.071	0	11.321

Materials	f_1	$\omega_{0,1}$	γ_1	f_2	$\omega_{0,2}$	γ_2
Al	9.255	1.990	1.667	7.766	1.572	0.391
Au	-1.476 ¹	0.182	4.243	-3.011 ¹	6.619	2.692
BiSrCuO	0.104	3.058	0.285	0.154	3.816	0.514
CeO	0.223	2.704	0.439	0.364	3.523	0.420
Cu	-6.330 ²	-2.137 ²	0.909	9.926	4.597	10.564
Cr	1.648	6.769	3.606	0	0	0
CuPC	0.425	2.022	0.210	0.149	3.574	0.334
Mo - Pal	3.093	1.712	0.557	11.119	2.426	1.475
p-Si	6.000	3.400	1.000	5.500	4.400	1.250
SiC - pal	0.154	2.403	2.188	0.080	4.042	1.203
Ta	-1.935 ¹	-1.971 ¹	0.926	18.717	7.896	26.969
Ti	0.300	-5.789 ¹	-0.404 ¹	2.102	-3.328 ¹	2.203
TiN	-1.089 ¹	2.006	1.026	0.929	4.743	1.011

References

- 1) H.M. Rosenberg, The Solid State, Oxford University Press.
- 2) F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press (1972).
- 3) Eugene Hecht, Optics, Addison-Wesley, NY (1997)
- 4) <http://www.ifm.liu.se/~boser/surfacemodes/L3.pdf>
- 5) langley.atmos.colostate.edu/at622/notes/at622_sp06_sec13.pdf
- 6) F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press (1972)
- 7) H. M. Rosenberg, The Solid State, Oxford University Press (1968)
- 8) J. M. Cazaux, Introduction a la physique du Solide, Masson (199)
- 9) E. Hecht, Optics, Chap. 3, Hardcover (2001)
- 10) www.ece.tamu.edu/People/bios/hemmer_files/15-dispersion.ppt

HORIBAJOBIN YVON

Explore the future

Find us at www.jobinyvon.com or telephone:

USA: +1-732 494 8600 France: +33 (0)1 64 54 13 08 Japan: +81 (0)3 3961 8231
 Germany: +49 (0)89 462317-0 UK: +44 (0) 20 8204 6142 Italy: +39 02 57603050
 China: +86 (0)10 6849 2216 Other Countries: +33 (0)1 64 54 13 00

HORIBA

This document is a non-confidential work enclosed in a confidential file - 11/2016

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE
SPECTROSCOPIQUE)

ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE
SPECTROSCOPIQUE)

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Les chiffres clés de l'édition 2019 des « Key World Energy Statistics » de l'AIE | Connaissances des énergies [Internet]. Disponible sur: <https://www.connaissancedesenergies.org/les-chiffres-cles-de-ledition-2019-des-key-world-energy-statistics-de-laie-191001>
2. La prometteuse alliance du solaire... avec le solaire ! | Techniques de l'Ingénieur [Internet]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/la-prometteuse-alliance-du-solaire-avec-le-solaire-958/>
3. Xu K, Du M, Hao L, Mi J, Yu Q, Li S. A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications. *Journal of Materiomics*. mars 2020;6(1):167-82.
4. GP-ESTELA-SolarPACES_Solar-Thermal-Electricity-Global-Outlook-2016_Full-report.pdf.
5. IEA (2010), Technology Roadmap - Concentrating Solar Power, IEA, Paris.pdf.
6. Chauvin R. Évaluation de la ressource solaire pour la gestion optimisée de centrales CSP. Université de Perpignan Via Domitia; 2016.
7. Barlev D, Vidu R, Stroeve P. Innovation in concentrated solar power. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. oct 2011;95(10):2703-25.
8. H. Espargilliere. Système de refroidissement sec et de production, d'eau pour centrale électrosolaire thermodynamique à cycle rankine. Université de Perpignan Via Domitia; 2017.
9. Ivanpah, 173 500 héliostats pour 3 centrales d'électricité solaire - Light ZOOM Lumière [Internet]. Light ZOOM Lumière - Portail de la Lumière et de l'Éclairage. [cité 8 juill 2020]. Disponible sur: <https://www.lightzoomlumiere.fr/article/ivanpah-173-500-heliostats-pour-3-centrales-deelectricite-solaire/>
10. L. Di Giacomo. PACVD/PVD de multicouches sélectives pour la conversion thermique de l'énergie solaire. Université de Perpignan Via Domitia; 2017.
11. The Maricopa Solar Plant Project, USA [Internet]. Power Technology | Energy News and Market Analysis. Disponible sur: <https://www.power-technology.com/projects/maricopasolarplantar/>
12. Solar Energy Generating Systems - Wikiwand [Internet]. Disponible sur: https://www.wikiwand.com/fr/Solar_Energy_Generating_Systems
13. STELA World | STE/CSP Technologies > Linear Fresnel Reflector [Internet]. Disponible sur: <http://www.stelaworld.org/linear-fresnel-reflectors/>
14. Wang S, Wang S, Chen F, Chen F, Chen F, Lu W, et al. Advanced Thin Film Photo-Thermal Materials and Applications. In: Park CR, éditeur. *Advanced Thermoelectric Materials*

Références bibliographiques

- [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2019 [cité 31 janv 2020]. p. 317-81. Disponible sur: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119407348.ch8>
15. Disponible sur: <http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/SolarPowerForAfrica/BookPartsPVTechnical/AppendixA1StandardAM0andAM1p5.pdf>
 16. Gremion C. *Élaboration et caractérisation d'absorbeurs sélectifs platine-alumine pour le solaire thermique à concentration à haute température*. Université de Lyon; 2015.
 17. Kennedy CE. Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials [Internet]. 2002 juill [cité 8 juill 2020] p. NREL/TP-520-31267, 15000706. Report No.: NREL/TP-520-31267, 15000706. Disponible sur: <http://www.osti.gov/servlets/purl/15000706-1i6DGF/native/>
 18. Gao X-H, Qiu X-L, Li X-T, Theiss W, Chen B-H, Guo H-X, et al. Structure, thermal stability and optical simulation of ZrB₂ based spectrally selective solar absorber coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. mai 2019;193:178-83.
 19. Bogaerts WF, Lampert CM. Materials for photothermal solar energy conversion. *J Mater Sci*. oct 1983;18(10):2847-75.
 20. Atkinson C, Sansom CL, Almond HJ, Shaw CP. Coatings for concentrating solar systems – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. mai 2015;45:113-22.
 21. Ayieko CO, Musembi RJ, Ogacho AA, Aduda BO, Muthoka BM, Jain PK. Controlled Texturing of Aluminum Sheet for Solar Energy Applications. *AMPC*. 2015;05(11):458-66.
 22. Sai H, Yugami H, Kanamori Y, Hane K. Solar selective absorbers based on two-dimensional W surface gratings with submicron periods for high-temperature photothermal conversion. *Solar Energy Materials*. 2003;15.
 23. Sai H, Kanamori Y. Spectrally selective thermal radiators and absorbers with periodic microstructured surface for high-temperature applications. *Microscale Thermophysical Engineering*. janv 2003;7(2):101-15.
 24. Bichotte M, Kämpfe T, Iff W, Celle F, Reynaudb S, Pouit T, et al. High efficiency concentrated solar power plant receivers using periodic microstructured absorbing layers. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 160. 2017;328-34.
 25. Andersson Å, Hunderi O, Granqvist CG. Nickel pigmented anodic aluminum oxide for selective absorption of solar energy. *Journal of Applied Physics*. janv 1980;51(1):754-64.
 26. Peterson RE, Ramsey JW. Thin film coatings in solar-thermal power systems. *J Vac Sci Technol* 12. 1975;
 27. Thornton JA, Lamb JL. Thermal stability studies of sputter-deposited multilayer selective absorber coatings. *Thin Solid Films*. oct 1982;96(2):175-83.

Références bibliographiques

28. Nuru ZY, Arendse CJ, Muller TF, Khamlich S, Maaza M. Thermal stability of electron beam evaporated Al_xO_y/Pt/Al_xO_y multilayer solar absorber coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. janv 2014;120:473-80.
29. Zhang K, Hao L, Du M, Mi J, Wang J-N, Meng J. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. janv 2017;67:1282-99.
30. Barshilia HC, Kumar P, Rajam KS, Biswas A. Structure and optical properties of Ag–Al₂O₃ nanocermet solar selective coatings prepared using unbalanced magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. juill 2011;95(7):1707-15.
31. Thornton JA, Lamb JL. Development of Sputter-Deposited Pt/Al₂O₃ Selective Absorber Coatings. *Journal of Solar Energy Engineering*. 1 nov 1987;109(4):241-52.
32. Thornton JA, Lamb JL. SPUTYER-DEPOSITED Pt-Ai 2O3 GRADED CERMET SELECTIVE. :17.
33. Antonaia A, Castaldo A, Addonizio ML, Esposito S. Stability of W-Al₂O₃ cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. oct 2010;94(10):1604-11.
34. Wang X, Li H, Yu X, Shi X, Liu J. High-performance solution-processed plasmonic Ni nanochain-Al₂O₃ selective solar thermal absorbers. *Appl Phys Lett*. 12 nov 2012;101(20):203109.
35. Sella C, Kaba A, Berthier S, Lafait J. Low cost selective absorber based on a Fe–Al₂O₃ cermet film. *Solar Energy Materials*. 16:143-54.
36. Niklasson G a., Granqvist CG. Ultrafine nickel particles for photothermal conversion of solar energy. *Journal of Applied Physics*. 1979;50(8):5500-5.
37. Kivaisi R. Optical properties of selectively absorbing chromium films deposited at oblique angle of incidence. 1981;5:115-27.
38. Peterson MJ, Cocks FH. Selenium and tellurium selective absorber coatings produced by an oblique vacuum deposition technique. *Solar Energy*. 1980;24(3):249-53.
39. Donnadiou a., Seraphin BO. Optical performance of absorber-reflector combinations for photothermal solar energy conversion. *Journal of the Optical Society of America*. 1978;68(3):292.
40. Smith GB, Swift PD, Bendavid a. TiN_x films with metallic behavior at high N/Ti ratios for better solar control windows. *Appl Phys Lett*. 1999;75(5):630.
41. O.A. Panchenko, A.A. Goncharov BVS. Selective Absorber Systems based on Sn, Cr oxides, and Al nitride, in: *Coat. Glas. High-Performance Coatings Transparent Syst Large-Area And/or High- Volume Appl*. 1999;287.

Références bibliographiques

42. Boubault A, Claudet B, Faugeroux O, Olalde G, Serra JJ. A numerical thermal approach to study the accelerated aging of a solar absorber material. *Solar Energy*. 2012;86(11):3153-67.
43. Ho CK, Mahoney AR, Ambrosini A, Bencomo M, Hall A, Lambert TN. Characterization of Pyromark 2500 for High-Temperature Solar Receivers. In: ASME 2012 6th International Conference on Energy Sustainability, Parts A and B [Internet]. San Diego, California, USA: American Society of Mechanical Engineers; 2012 [cité 28 janv 2021]. p. 509-18. Disponible sur: <https://asmedigitalcollection.asme.org/ES/proceedings/ES2012/44816/509/232106>
44. Harding GL, Lake MR. Sputter etched metal solar selective absorbing surfaces for high temperature thermal collectors. *Sol Energy Mater*. 1981;5:445-64.
45. Selvakumar N, Barshilia HC, Rajam KS, Biswas a. Structure, optical properties and thermal stability of pulsed sputter deposited high temperature HfOx/Mo/HfO2 solar selective absorbers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010;94(8):1412-20.
46. Barshilia HC, Selvakumar N, Vignesh G, Rajam KS, Biswas A. Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited AlxOy/Al/AlxOy multilayer absorber coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. mars 2009;93(3):315-23.
47. Schön JH, Binder G, Bucher E. Performance and stability of some new high-temperature selective absorber systems based on metal/dielectric multilayers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. août 1994;33(4):403-16.
48. Mast M, Gindele MK. Ni/MgF2 cermet films as selective solar absorbers. *Thin Solid Films*. 1985;126:37-42.
49. Z. Nuru, S. Khamlich, K. Roro, T. Muller. Microstructure and spectral selectivity of Pt-Al2O3 nanocoatings for high temperature applications. *Condens Matter Mater Sci*. 2011;262-6.
50. Nuru ZebibY, Arendse CJ, Nemitudi R, Nemraoui O, Maaza M. Pt–Al2O3 nanocoatings for high temperature concentrated solar thermal power applications. *Physica B: Condensed Matter*. mai 2012;407(10):1634-7.
51. Berghaus A, Djahanbakhsh A, Thomas LK. Characterisation of CVD-tungsten–alumina cermets for high-temperature selective absorbers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. juill 1998;54(1-4):19-26.
52. Zhang QC. Recent progress in high-temperature solar selective coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000;62(1):63-74.
53. Zhang Q-C, Shen YG. High performance W–AlN cermet solar coatings designed by modelling calculations and deposited by DC magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. janv 2004;81(1):25-37.

Références bibliographiques

54. Xue Y, Wang C, Wang W, Liu Y, Wu Y, Ning Y, et al. Spectral properties and thermal stability of solar selective absorbing AlNi–Al₂O₃ cermet coating. *Solar Energy*. oct 2013;96:113-8.
55. Pastor H. Propriétés du tungstène et de ses alliages. 1985;15.
56. Dan A, Jyothi J, Chattopadhyay K, Barshilia HC, Basu B. Spectrally selective absorber coating of WAIN/WAlON/Al₂O₃ for solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. déc 2016;157:716-26.
57. Rebouta L, Sousa A, Capela P, Andritschky M, Santilli P, Matilainen A, et al. Solar selective absorbers based on Al₂O₃:W cermets and AlSiN/AlSiON layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. juin 2015;137:93-100.
58. Niranjana K, Kondaiah P, Srinivas G, Barshilia HC. Optimization of W/WAlSiN/SiON/SiO₂ tandem absorber consisting of double layer anti-reflection coating with broadband absorption in the solar spectrum region. *Applied Surface Science*. déc 2019;496:143651.
59. Cours matiere Tungsten, Cotation Bourse Matière Première , , TUN | Investir - Les Echos Bourse [Internet]. Disponible sur: <https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-tungsten,wmpcb,tun,tun,opid.html>
60. BOCH P. Matériaux et processus céramiques. Hermes Science. 2001. 286 p. (Traité MIM Série Alliages métalliques).
61. Enomoto K, Nishiwaki H, Watanabe K, Nakashima Y, Tsuda S, Ohnishi M, et al. Properties and Photovoltaic Characteristics of a-SiC:H Film. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1982;265-70.
62. Gao W, Lee SH, Bullock J, Xu Y, Benson DK, Morrison S, et al. First a-SiC:H photovoltaic-powered monolithic tandem electrochromic smart window device. *Solar Energy Materials*. 1999;12.
63. Vygranenko Y, Fernandes M, Louro P, Vieira M, Sazonov A. Preparation and Characterization of a-SiC:H Absorber Layer for Semi-transparent Solar Cells. *Energy Procedia*. déc 2015;84:56-61.
64. Kao M-H, Shen C-H, Yu P, Huang W-H, Chueh Y-L, Shieh J-M. Low-Temperature Growth of Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide Solar Cell by Inductively Coupled Plasma Deposition Toward High Conversion Efficiency in Indoor Lighting. *Sci Rep*. déc 2017;7(1):12706.
65. Heidt A, Chen T, Carius R, Finger F, Rau U, Mayer J, et al. Structure and electronic properties of $\mu\text{c-SiC:H}$ for photovoltaic applications. In *Journal of Physics*; 2011.
66. Martín I. Characterization and application of a-SiC_x:H films for the passivation of the c-Si surface. *Thin Solid Films*. 1 févr 2002;403-404:476-9.

Références bibliographiques

67. Daves W, Krauss A, Behnel N, Häublein V, Bauer A, Frey L. Amorphous silicon carbide thin films (a-SiC:H) deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition as protective coatings for harsh environment applications. *Thin Solid Films*. juill 2011;519(18):5892-8.
68. Schmid, U., Eickhoff, M., Richter, C., Krötz, G., and Schmitt-Landsiedel, D., Schmid, Ulrich and Eickhoff, M. and Richter, Christoph and Krötz, G. and Schmitt-Landsiedel, Doris. Etching characteristics and mechanical properties of aSiC:H thin films. *Sensors and Actuators A-physical - SENSOR ACTUATOR A-PHYS*. 2001;87-94.
69. Loboda, M.J., Michael, K.W. Silicon carbide metal diffusion barrier layer. US; US Patent 5,818,071, 1998.
70. Thouvenin A. Dépôt et caractérisation de couches minces de SiC_xN_y.H par CVD assistée par plasma micro-ondes ECR avec précurseurs organosiliciés. Université de Lorraine; 2016.
71. A. Soum-Glaude. Analyses expérimentales et simulations numériques d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique. Université de Perpignan Via Domitia; 2006.
72. Joinet M. Élaboration par PACVD multifréquence de multi-nanocouche de a-SiC: H : protection d'alliage de titane contre l'usure pour applications aéronautiques. Université de Perpignan Via Domitia; 2007.
73. Bousquet I. PACVD haute densité d'organo siliciés pour la réalisation de couches minces SiCN:H antireflet et de passivation de Cellules PV silicium cristallin. Université de Perpignan Via Domitia; 2014.
74. B. Plujat. Étude des interactions plasma/surface pour la compréhension de la croissance de couches minces SiCN:H et de leur interface film/substrat : répercussions sur leurs propriétés. Université de Perpignan Via Domitia; 2017.
75. Soum-Glaude A, Bousquet I, Bichotte M, Quoizola S, Thomas L, Flamant G. Optical Characterization and Modeling of Coatings Intended as High Temperature Solar Selective Absorbers. *Energy Procedia*. 2014;49:530-7.
76. D. Ngoue, A. Grosjean, L. Di Giacomo, S. Quoizola, A. Soum-Glaude, L. Thomas, Y. Lalau, R. Reoyo-Prats, B. Claudet, O. Faugeroux, C. Leray, A. Toutant, J.-Y. Peroy, A. Ferrière, G. Olalde,. *Ceramics for concentrated solar power (CSP): From thermophysical properties to solar absorbers - ScienceDirect [Internet]*. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008102726400003X?via=ihub>
77. A. Bachar. Apport de l'excitation microonde ecr a la pulverisation reactive pour le depot de couches minces SiCXNY:H, etude des proprietes optiques et electriques. Université Clermont Auvergne; 2019.

Références bibliographiques

78. I. Martinko. Low pressure PECVD of metal oxide and metal oxide/silica thin films: Comparative study of films deposited from metalorganic precursors Zirconium Tetra tert-Butoxide and Titanium Tetra Isopropoxide. Université de Toulouse; 2018.
79. M. Diers. Conception, étude et optimisation de nouvelles sources plasma à la résonance cyclotronique électronique. Application aux dépôts par voie chimique et par pulvérisation. Université de Grenoble; 2013.
80. Chapitre I. Généralités sur les revêtements PVD [Internet]. Disponible sur: <https://www.institut-numerique.org/chapitre-i-generalites-sur-les-revetements-pvd-519f4d0084f4f>
81. Fauchais P. Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma. Tech l'ingénieur. 2013;4801(0):0-17.
82. F. Lapostolle. Caractérisation de revêtements TiOx (0[inférieur ou égal] x [inférieur ou égal] 2) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Institut National Polytechnique de Lorraine; 2001.
83. Billard A, Perry F. Pulvérisation cathodique magnétron. Tech l'ingénieur. 2005;23.
84. Billard A, Franzt C. Low-frequency modulation of pulsed d.c. or r.f. discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process. Surface and Coatings Technology. déc 1996;86-87:722-7.
85. Baránková H, Berg S, Carlsson P, Nender C. Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases. Thin Solid Films. mai 1995;260(2):181-6.
86. Safi I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. Surface and Coatings Technology. mai 2000;127(2-3):203-18.
87. Musil J, Baroch P, Vlček J, Nam KH, Han JG. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. Thin Solid Films. mars 2005;475(1-2):208-18.
88. Y. Gui. Mise au point par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisations mécaniques et tribologiques de revêtements de phases Magnéli de titane (TiO_{2n-1}). Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Matériaux; 2014.
89. Zoubian F. Couches minces d'oxy-nitride de tantale déposées par pulvérisation réactive. Étude du système Ta-Ar-O₂-N₂ et caractérisation des films. Université Blaise Pascal; 2013.
90. Martin N. Etude des phénomènes d'instabilité en pulvérisation r. F. Et d. C. Réactive : approche théorique du procédé multicouche pour l'élaboration de multicouches périodiques. Université de Besançon; 1997.

Références bibliographiques

91. Rebib F. Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive. Université Blaise Pascal; 2006.
92. Farhaoui A. Les oxynitrides de silicium déposés par pulvérisation en gaz réactif pulsé pour des dispositifs antireflets à gradient d'indice de réfraction. Université Blaise Pascal; 2016.
93. V.V. Antad. Contrôle de la croissance et de la réactivité de nanoparticules métalliques par spectroscopie optique in situ. Université de Poitiers; 2011.
94. Auciello O, Gras-Marti A, Valles-Abarca JA, Flamm DL, éditeurs. Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials [Internet]. Dordrecht: Springer Netherlands; 1990 [cité 30 juill 2020]. Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-1946-4>
95. Haas G, Menck A, Brune H, Barth JV, Venables JA, Kern K. Nucleation and growth of supported clusters at defect sites: Pd/MgO,001.... :4.
96. Desoye CT S Muzard, A Galdikas, L Pranevicius, J Delafond, and JC Desoyer. A phenomenological study of the initial stages of film growth. Surface and Coatings Technology 125. 2000;129-33.
97. Cho SH, Lee S, Ku DY, Lee TS, Cheong B, Kim WM, et al. Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering. Thin Solid Films. janv 2004;447-448:68-73.
98. Nejati M. Cermet based solar selective absorbers; further selectivity improvement and developing new fabrication technique. Université de la Sarre; 2008.
99. Liu Y, Wang C, Xue Y. The spectral properties and thermal stability of NbTiON solar selective absorbing coating. Solar Energy Materials and Solar Cells. janv 2012;96:131-6.
100. Xinkang D, Cong W, Tianmin W, Long Z, Buliang C, Ning R. Microstructure and spectral selectivity of Mo–Al₂O₃ solar selective absorbing coatings after annealing. Thin Solid Films. avr 2008;516(12):3971-7.
101. Mahesh RA, Jayaganthan R, Prakash S, Chawla V, Chandra R. High temperature cyclic oxidation behavior of magnetron sputtered Ni–Al thin films on Ni- and Fe-based superalloys. Materials Chemistry and Physics. avr 2009;114(2-3):629-35.
102. Bundschuh K. Materials for temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres. Part I: Basic considerations on materials selection. Materials and Corrosion. 2001;9.
103. Mayrhofer PH, Rachbauer R, Holec D, Rovere F, Schneider JM. Protective Transition Metal Nitride Coatings. In: Comprehensive Materials Processing [Internet]. Elsevier; 2014 [cité 23 juill 2020]. p. 355-88. Disponible sur: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080965321004234>

Références bibliographiques

104. Dieter GE. Materials Selection and Design | Handbooks | ASM International [Internet]. Disponible sur: <https://dl.asminternational.org/handbooks/book/59/materialsselection-and-design>
105. Bar-Cohen Y. High Temperature Materials and Mechanisms [Internet]. CRC Press; 2014. Disponible sur: <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9780429099847>
106. Berthod P. Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni–Cr Alloy. *Oxid Met.* oct 2005;64(3-4):235-52.
107. Kutz M. Handbook of Environmental Degradation of Materials [Internet]. Disponible sur: https://books.google.com/books/about/Handbook_of_Environmental_Degradation_of.html?hl=fr&id=A-NgDwAAQBAJ
108. Perrow JM, Smeltzer WW, Embury JD, Finch GI, Quarell AG, Soc R. Oxidative Vaporization Kinetics of 1000~ to 1300~. 1974;7.
109. Lai GY. High-Temperature Corrosion and Materials Applications [Internet]. AMS International. 2007. Disponible sur: https://books.google.com/books/about/High_Temperature_Corrosion_and_Materials.html?hl=fr&id=tfDwOe7xWeQC
110. Caplan D, Cohen M. The Volatilization of Chromium Oxide. *Journal of The Electrochemical Society.* 1961;108(5).
111. Smialek JL, Robinson RC, Opila EJ, Fox DS, Jacobson NS. SiC and Si₃N₄ recession due to SiO₂ scale volatility under combustor conditions. *Advanced Composite Materials.* janv 1999;8(1):33-45.
112. Fox DS, Opila EJ, Hann RE. Paralinear Oxidation of CVD SiC in Simulated Fuel-Rich Combustion. *Journal of the American Ceramic Society.* 20 déc 2004;83(7):1761-7.
113. Opila EJ, Hann RE. Paralinear Oxidation of CVD SiC in Water Vapor. *Journal of the American Ceramic Society.* janv 1997;80(1):197-205.
114. Sundaram KB, Alizadeh Z, Chow L. The effects of oxidation on the optical properties of amorphous SiC films. *Materials Science and Engineering: B.* mars 2002;90(1-2):47-9.
115. Coburn JW, Chen M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. *Journal of Applied Physics.* juin 1980;51(6):3134-6.
116. R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon. The identification of molecular spectra. Chapman & Hall. 1976;
117. A. R. Striganov, N. S.Sventitskii. Tables of spectral lines of neutrals and ionised atoms. IFI Plenum. 1968.

Références bibliographiques

118. National Institute of Standards and Technology (NIST) : Atomic Spectra Database [Internet]. Disponible sur: http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/lines_form
119. Rebib F, Tomasella E, Thomas L, Cellier J, Sauvage T, Jacquet M. Optical emission spectroscopy investigation of sputtering discharge used for SiOxNy thin films deposition and correlation with the film composition. *Applied Surface Science*. mai 2006;252(15):5611-4.
120. J-C. Rivoal, C. Frétigny. Microscopie à force atomique (AFM). *Tech l'ingénieur*. 2005;
121. Gautier B, Chrétien P, Aguir K, Houzé F, Schneegans O, Hoffmann J, et al. Techniques de mesure de grandeurs électriques adaptées aux nanocircuits. 2016;42.
122. Transitions d'énergie électroniques et vibratoires [Internet]. MAXICOURS. Disponible sur: <https://www.maxicours.com/se/cours/transitions-d-energie-electroniques-et-vibratoires/>
123. Ghellai N, Benmansour A, Chabane Sari N-E. Ellipsométrie spectroscopique. *Photoniques*. janv 2011;(51):22-7.
124. A. Grosjean. Etude, modélisation et optimisation de surfaces fonctionnelles pour les collecteurs solaires thermique à concentration. Université de Perpignan Via Domitia; 2018.
125. S. A. Furman, A. V. Tikhonravov. Basics of optics of multilayer systems. *Frontieres, Gif-sur-Yvette*. 1992.
126. Coefficient de Fresnel — Wikipédia [Internet]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/wiki/Coefficient_de_Fresnel
127. Joinet M, Pouliquen S, Thomas L, Teyssandier F, Aliaga D. Comparison between single and multilayered a-SiC:H coatings prepared by multi-frequency PACVD: Mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*. févr 2008;202(11):2252-6.
128. PSE2018-KN1500.pdf [Internet]. [cité 10 janv 2021]. Disponible sur: https://www.pse-conferences.net/tl_files/pse2018/abstract-print/PSE2018-KN1500.pdf
129. Kleinová A, Huran J, Sasinková V, Perný M, Šály V, Pačka J. FTIR spectroscopy of silicon carbide thin films prepared by PECVD technology for solar cell application. :8.
130. Ivashchenko L, Vasin A, Ivashchenko V, Ushakov M, Rusavsky A. Blue Light Emission from PECVD Deposited Nanostructured SiC. *MRS Proc*. 2006;910:0910-A12-03.
131. Liu H, Huang Z, Huang J, Fang M, Liu Y, Wu X. Thermal evaporation synthesis of SiC/SiO_x nanochain heterojunctions and their photoluminescence properties. *J Mater Chem C*. 2014;2(37):7761-7.

Références bibliographiques

132. Arnas C, Moubéri A, Hassouni K, Michau A, Lombardi G, Bonnin X, et al. Carbon dust formation in a cold plasma from cathode sputtering. *Journal of Nuclear Materials*. juin 2009;390-391:140-3.
133. Kishor Kumar K, Couëdel L, Arnas C. Differences between the growth of tungsten and carbon nanoparticles in sputtering DC discharges. In Granada, Spain; 2013.
134. Weaver JH, Olson CG, Lynch DW. Optical properties of crystalline tungsten. *Phys Rev B*. 15 août 1975;12(4):1293-7.
135. Xu S, Diao L. Study of tungsten oxidation in O₂/H₂/N₂ downstream plasma. :6.
136. Sharma N, Deepa M, Varshney P, Agnihotry SA. FTIR and absorption edge studies on tungsten oxide based precursor materials synthesized by sol-gel technique q. 2002;9.
137. Deepa M, Kar M, Agnihotry SA. Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance. *Thin Solid Films*. déc 2004;468(1-2):32-42.
138. Pandurangarao K, Ravi Kumar V. Preparation and characterization of nanocrystalline tungsten oxide thin films for electrochromic devices: Effect of deposition parameters. *Materials Today: Proceedings*. 2019;19:2596-603.
139. Tran TV. Caractérisation et modélisation des plasmas micro-ondes multidipolaires : Application à la pulvérisation assisté par plasmamultidipolaire. Université Joseph Fourier; 2006.
140. Rivière JC. Contact Potential Difference Measurements by the Kelvin Method. *Proc Phys Soc B*. 1 juill 1957;70(7):676-86.
141. Kramida A, Ralchenko Y. NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78 [Internet]. National Institute of Standards and Technology; 1999 [cité 28 sept 2020]. Disponible sur: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
142. Brunet P. Procédé de dépôt de couches minces nanocomposites par Décharge à Barrière Diélectrique : De l'aérosol d'une suspension colloïdale à la morphologie du dépôt. Université de Perpignan Via Domitia; 2017.
143. Soum-Glaude A, Thomas L, Tomasella E, Badie JM, Berjoan R. Selective effect of ion/surface interaction in low frequency PACVD of SiC:H films: Part A. Gas phase considerations. *Surface and Coatings Technology*. oct 2005;200(1-4):855-8.
144. Soum Glaude A, Thomas L, Tomasella E, Badie JM, Berjoan R. Selective effect of ion/surface interaction in low frequency PACVD of SiC:H films: Part B. Microstructural study. *Surface and Coatings Technology*. sept 2006;201(1-2):174-81.

Références bibliographiques