



**HAL**  
open science

# PACVD/PVD de multicouches sélectives pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire

Laurie Di Giacomo

► **To cite this version:**

Laurie Di Giacomo. PACVD/PVD de multicouches sélectives pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire. Autres [stat.ML]. Université de Perpignan, 2017. Français. NNT : 2017PERP0042 . tel-03859282

**HAL Id: tel-03859282**

**<https://theses.hal.science/tel-03859282>**

Submitted on 18 Nov 2022

**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 :  
**Énergie Environnement E<sup>2</sup>**  
Et de l'unité de recherche **CNRS PROMES**

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

Présentée par **Laurie DI GIACOMO**

**PACVD/PVD de multicouches sélectives pour la  
conversion thermique de l'énergie solaire**

Soutenue le 17 novembre 2017 devant le jury composé de :

**A. BOUSQUET**

Maître de conférences, U. Blaise Pascal, ICCF

**Rapporteur**

**P. RAYNAUD**

Directeur de recherche, CNRS, LAPLACE

**Rapporteur**

**S. ROUALDES**

Maître de conférences, U. de Montpellier, IEM

**Examineur**

**A. GOULLET**

Professeur, Polytech Nantes, IMN

**Examineur**

**G. FLAMANT**

Directeur de recherche, CNRS PROMES

**Examineur**

**L. DUBOST**

Docteur, IREIS HEF

**Invité**

**L. THOMAS**

Professeur, UPVD/PROMES

**Directeur**

**A. SOUM-GLAUDE** Ingénieur de recherche, CNRS PROMES

**Co-encadrant**

**S. QUOIZOLA**

Maître de conférences, UPVD/PROMES

**Co-encadrant**









## Que dire de plus que Merci ...

Je tiens tout d'abord à remercier les deux équipes de direction qui se sont succédées au cours de cette thèse, Gilles Flamant et Laurent Thomas, puis Alain Dollet et Marianne Ballat-Pichelin de m'avoir accueillie au laboratoire PROMES.

Je remercie vivement Angélique Bousquet et Patrice Raynaud d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. De même je remercie, Stéphanie Roualdes, Antoine Goulet, Laurent Dubost et Gilles Flamant d'avoir été membres de mon jury. Merci à vous pour vos commentaires constructifs.

**« Ne pas partager est une perte de temps, Merci de m'en avoir fait gagner »**

Il n'y aurait pas eu cette thèse sans vous. Vous m'avez permis d'être libre, libre de choisir, de créer, d'écrire et même de râler ! J'ai appris tellement pendant ces trois ans que je ne saurais pas par où commencer. Je suis heureuse que vous m'ayez proposé cette aventure scientifique et humaine. Et pour tout cela Merci !

La première personne que je veux remercier c'est toi **Laurent**, parce que c'est certain si tu n'étais pas venu me chercher pendant un cours pour me proposer un stage avec vous je ne serai jamais venue !! Et j'aurai raté tellement de choses... Merci pour ta gentillesse, qui donne envie de tout faire pour réussir ! Merci aussi pour toutes tes explications, même quand on ne comprend rien et qu'il faut réexpliquer encore et toujours (c'est là qu'on voit qu'il faut que tu continues d'enseigner). Tu as toujours les mots rassurants et motivants, ceux qui nous poussent à aller encore plus loin !

Mes remerciements vont également vers toi **Audrey**, même si tu étais loin tu as quand même pris le temps de répondre présente quand c'était nécessaire. Merci pour tes corrections constructives et ta façon de guider sans imposer pour me laisser libre de ce que j'ai souhaité rendre. Cela m'aura permis d'apprendre à être autonome et à chercher à repousser toujours mes limites. Même si il faut reconnaître que ça n'a pas toujours été simple de travailler avec moi, j'espère que le travail que j'ai fait a pu te satisfaire.

Et pour toi **Sébastien**, il faut quand même dire que je n'étais pas partie avec les meilleurs des a priori (la physique du solide avait laissé des traces) mais aujourd'hui je peux dire que cette thèse sans toi n'aurait pas été aussi agréable. Tu as eu le droit à mes larmes dans le bureau, comme aux apéros, tu es une merveilleuse rencontre ! Tu sais guider quand il le faut et laisser se débrouiller quand on est prêt. Merci pour le soutien scientifique, technique, orthographique et psychologique c'était juste ce qu'il fallait. Je te souhaite encore beaucoup de doctorants parce qu'avec toi ils auront l'oreille attentive, la bonne humeur, la disponibilité, les heures de questionnement et en plus tout le reste. Bref, Merci Seb ne change rien !!!

**Manu**, si tous les sacs à c\*\*\*\*\* étaient comme toi le monde se porterait mieux ! Merci d'avoir eu la patience de m'enseigner autant. Je peux aujourd'hui dire que je sais me servir d'une perceuse, changer une roue, et même faire des dessins 3D et tu n'es pas pour rien dans tout ça. J'ai dû avoir un milliard de questions à te poser en trois ans (pas de panique je m'en vais, tu vas avoir la paix !) et jamais, vraiment jamais tu n'as bâclé une réponse. Tu as pris le temps de me montrer, m'expliquer et me faire faire pour que j'apprenne, et je pense que c'est clairement la meilleure façon d'enseigner. Alors merci pour ces heures à l'atelier, les démontages de pompes, de réacteur ou de vannes et encore plus merci pour toutes ces chamailleries. Tu fais partie de ces gens qui ont le sourire chaque jour et derrière ta tête de râleur, on le sait que tu es gentil. Pour les doctorants suivants, il aime le chocolat au lait (cette information pourrait vous être très utile).

**« Il faut, il faudra sans cesse se rappeler que cela fut »**

Il y a des personnes qui changent le quotidien et pendant ces trois ans c'était agréable d'en côtoyer.

Tout d'abord, Merci à toi **Bea** pour tout ce temps passé, tant en manip, qu'au bureau ou le temps d'une soirée tu as été un super binôme. Merci aussi pour le soutien sucré que tu as fourni dans la loooongue période de rédaction. Je te souhaite le meilleur pour la suite tu le mérites. Et pas de panique tout va bien se passer ! J'ai aussi une pensée très forte pour **John John**, pour sa bienveillance et pour m'avoir guidée dans le début de la rédaction, et ce n'était pas simple .... Merci d'avoir été là, autant pour bosser que pour décompresser autour d'un bon repas et d'une bonne bouteille ! Même sans être au labo tout au long de la thèse tu as su avoir les bons mots pour me permettre de ne rien lâcher en me montrant que tout était possible. Merci à **Marianne** pour le sourire que tu portes toujours et la force dont tu fais preuve. Tu as été un très bon guide pour cette thèse. Dommage que ce temps partagé au labo n'ait pas duré plus longtemps. J'espère que nous aurons encore de belles occasions de partager des bons moments. Merci à **Glandu, Aurélie, Paul, Jeff** et les **Remy** avec qui j'ai partagé de supers moments autant au bureau qu'à l'extérieur, c'est bon de rencontrer des gens comme vous ! Je ne sais pas où la suite vous mènera, j'espère juste qu'il y aura encore plein d'occasions de profiter de moments ensemble.

**« Seul on va plus vite mais à plusieurs on va plus loin »**

Il existe des personnes qui vous aident sans réfléchir et avec le plus grand des sourires et j'ai eu l'honneur d'en rencontrer beaucoup pendant ces trois ans. Le quotidien est tellement plus agréable quand on est bien entouré !

**Angélique**, je suis certaine de la chance qu'ont tous les doctorants, stagiaires, ou collègues qui croisent ton chemin. Tu as répondu présente à chaque fois que j'en ai eu besoin et as toujours eu les explications que j'attendais et des mots encourageants ! MERCI

L'expérimental était un plaisir, la modélisation une torture alors merci **Antoine** de ta patience (il en a fallu beaucoup). Nous aurons partagé des résultats, un bureau, des discussions enrichissantes et ... des bonbons pour le soutien psychologique pendant notre période de rédaction. C'était un plaisir.

Il semblerait que, comme le disait Nelson Mandela, « aucun de nous en agissant seul, ne peut atteindre le succès », il faut alors reconnaître le travail de ceux qui se sont investis pour permettre le rendu de ce manuscrit.

Merci **Vincent**, tu as été le premier, et donc celui avec lequel j'ai appris l'encadrement. J'espère ne pas avoir été trop dure, et que tu as pu apprendre autant que ce que tu m'as appris. Je te souhaite une belle fin d'aventure à PROMES, n'oublie pas de profiter de chaque instant, la fin arrive vite...

Pour toi, **Oumaïma** l'expérience n'a pas duré longtemps mais tu as assuré !!!! Merci pour la quantité de travail que tu as abattue et pour ta gentillesse. Je te souhaite une magnifique réussite et soit sûre de toi, tu en vauds la peine !

Encadrer quelqu'un en même temps que la rédaction ce n'était pas le plus simple mais merci **Mathieu** tu as su t'adapter et tu as su m'aider dans cette fin de thèse.

Merci à tous les trois, c'est sûr sans vous ça n'aurait pas été pareil !

Dans ce labo j'ai pu trouver tellement de personnes qui se sont investies que j'ai peur d'en oublier. Merci à **Mamie Sylvie** qui a eu le courage de nous supporter (et ce n'est pas une mince affaire) du master à la thèse, tu es le regard maternant pour tous ces « petits » comme tu dis, Merci pour ton sourire. Merci **Marina**, pour nos « discussions » c'était exactement ce qu'il fallait ! Merci aussi pour ta patience pour toutes ces commandes, missions, bilans ... je n'y connaissais rien et tu as toujours pris le temps pour moi. Maintenant il est temps de prendre le temps pour toi, alors profite de cette retraite bien méritée. Merci **Yonko** pour toutes ces images mais aussi pour ces conversations agréables et les mails qui remontent le moral quand j'en avais besoin. Merci à **Christophe** pour la rapidité et la gentillesse avec laquelle tu as toujours fait les mesures et pris le temps de m'aider. Merci **Hervé** pour tous les échantillons que tu as toujours pris le temps de traiter et de m'expliquer. Merci **Francis** pour l'aide à la biblio et les mots gentils dans les moments compliqués.

**« Les meilleurs enseignants sont ce qui vous montrent où il faut regarder mais ne vous disent pas ce qu'il faut voir »**

Si aujourd'hui j'en suis à rendre ce manuscrit c'est que certaines personnes ont su me donner l'envie d'apprendre, m'ont fait découvrir la physique à l'âge où on ne sait pas vraiment ce qu'on va faire de sa vie. J'ai d'abord eu la chance de rencontrer **Mme Sicard** au collège qui avait toujours la volonté de rendre la physique amusante et c'est ce que j'ai aimé dans les sciences (je crois bien que c'est cette façon d'apprendre qui m'a donné envie « d'enseigner » à mon tour (projet scientifique auprès des écoles)). Vous avez été la première personne à me mettre sur les rails. Et puis en arrivant au lycée j'ai eu la chance de



tomber sur deux personnes passionnées et patientes qui m'ont montré toutes les choses intéressantes qui se cachent derrière ces cours pas toujours accessibles. **Mr Bonnaud et Mme Bonnaud** j'ai adoré votre façon d'enseigner, toujours avec le sourire et l'envie d'aider les élèves. L'enseignement est certainement très compliqué face à des élèves pas toujours à l'écoute mais vous avez su captiver l'attention.

Je pense vraiment que sans vous trois je n'en serai pas là aujourd'hui, alors Merci, j'espère que vous (r)éveillerez encore beaucoup de curiosité et d'envie d'apprendre. À tous vos élèves, profitez de leurs enseignements, vous avez de la chance de les avoir eus sur votre route.

**« Là ou il y a une volonté il y a un chemin »**

On dit qu'on ne choisit pas sa famille mais moi je vous le dis même si j'avais eu le choix c'est sûr je vous aurais pris vous !!!! On choisit ses amis et je suis sûre de mon choix ! Merci à tous mes proches, famille, conjoint, amis et copains, d'être là pour moi, je vous aime !

Vous êtes, chacun à votre façon, les créateurs de mon présent et vous m'avez tellement portée et apporté ... Grâce à vous j'ai appris, j'ai grandi et j'ai enfin trouvé mon chemin ! Vous m'avez tellement donné, que je ne sais pas comment je pourrais un jour vous en apporter ne serait ce qu'une infime part.

À mes parents, j'espère que vous serez fiers de moi. J'ai eu beaucoup de mal à vous écouter me guider mais aujourd'hui j'en suis sûre vous avez fait exactement ce qu'il fallait. Merci de croire en moi et de me pousser à donner le meilleur. Merci d'avoir été là depuis toujours et encore plus pendant ces trois ans pas toujours simples, où j'ai souvent eu du mal à tout gérer ! Merci aussi à mon petit frère et ma petite sœur qui réussissent merveilleusement dans ce qu'ils font et qui auront terminé leurs études avant moi ☺. Je suis tellement fière de vous même si je ne vous le dis pas. Merci pour cette famille unie sur laquelle je peux compter, je vous aime.

**Et maintenant place à cette nouvelle aventure familiale FAH66 me voilà ....**





---

# SOMMAIRE

---



# SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
<b>1 – Généralités sur les centrales solaires thermiques à concentration .....</b>	<b>10</b>
<b>1.1 – Principe de fonctionnement .....</b>	<b>10</b>
<b>1.2 – Technologies solaires à concentration .....</b>	<b>11</b>
<b>1.3 – Rendement d’une centrale solaire .....</b>	<b>15</b>
<b>1.4 – Fonctionnement d’un tube absorbeur .....</b>	<b>17</b>
<b>2 – Absorbeurs et revêtements sélectifs .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 – Types d’absorbeurs sélectifs .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 – Choix des matériaux SiC:H et W et leurs propriétés .....</b>	<b>23</b>
<b>3 – Dépôts de couches minces.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 – Qu’est ce qu’un plasma ?.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 – Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....</b>	<b>29</b>
<b>3.3 – Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....</b>	<b>31</b>
<b>3.4 – Paramètres du plasma.....</b>	<b>33</b>
<b>3.5 – Synthèse sur les procédés plasma.....</b>	<b>35</b>
<b>4 – Conclusion.....</b>	<b>36</b>
CHAPITRE II : OUTILS DE CARACTERISATION ET DE SIMULATION .....	41
<b>1 – Caractérisation de microstructure des matériaux.....</b>	<b>42</b>
<b>1.1 – Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....</b>	<b>42</b>
<b>1.2 – Microscopie électronique à balayage (MEB) et micro-analyse par dispersion d’énergie (EDS).....</b>	<b>44</b>
<b>1.3 – Profilométrie .....</b>	<b>46</b>
<b>1.4 – Microscope à Force Atomique (AFM).....</b>	<b>48</b>
<b>2 – Caractérisations des propriétés optiques des matériaux.....</b>	<b>49</b>
<b>2.1 – Ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase .....</b>	<b>49</b>
<b>2.2 – Spectrophotométrie.....</b>	<b>52</b>

3 – Outils pour le vieillissement des matériaux .....	55
4 – Outils de simulation optique des matériaux.....	56
CHAPITRE III : FAISABILITÉ DE COUCHES SÉLECTIVES PAR PROCÉDÉS ALTERNÉS PACVD/PVD .....	61
1 – Réacteur MicroPol#1 .....	62
1.1 – Descriptif .....	62
1.2 – Conditions d’élaboration.....	65
2 – Dépôts de monocouches SiC:H élaborées par PACVD .....	67
2.1 – Vitesse de dépôt.....	67
2.2 – Propriétés physico-chimiques des couches SiC:H.....	68
2.3 – Propriétés optiques des couches SiC:H.....	69
2.4 – Effet du vieillissement sur les propriétés des couches SiC:H.....	71
2.5 – Synthèse sur les couches SiC:H .....	76
3 – Couches minces de W élaborées par PVD (pulvérisation magnétron RF) .....	77
3.1 – Vitesse de dépôt des couches W .....	77
3.2 – Effet du vieillissement sur les couches W .....	78
3.3 – Synthèse sur les couches W.....	81
4 – Dépôts multicouches W/SiC:H .....	81
4.1 – Simulation optique.....	81
4.2 – Propriétés morphologiques des multicouches élaborées .....	83
4.3 – Effet du vieillissement sur les empilements multicouches.....	84
4.4 – Cas d’un recuit haute température et longue durée : vers la limites des performances.....	88
4.5 – Synthèse sur les multicouches W/SiC:H .....	93
5 – Conclusion.....	93
CHAPITRE IV : VERS UN PROCÉDÉ DE DÉPOT MULTICOUCHES COMPATIBLE AVEC LE CHANGEMENT D’ÉCHELLE (REACTEUR IDEFIX) .....	99
1 – Choix du procédé de dépôt.....	100
1.1 – Configuration et limites du réacteur MicroPol#1 .....	100

1.2 – Vers un changement d'échelle : du laboratoire vers l'application industrielle	101
<b>2 – Descriptif du réacteur IDEFIX</b>	<b>103</b>
2.1 – Présentation générale	103
2.2 – Alimentation des gaz et régulation	106
2.3 – Pompage des gaz et mesure de pression	107
2.4 – Porte-substrat et échantillons plans	107
2.5 – Porte-substrat et échantillons tubulaires	109
2.6 – Génération de plasma	110
<b>3 – Conditions d'élaboration</b>	<b>111</b>
3.1 – Dépôts SiC:H basse fréquence	111
3.2 – Dépôts SiC:H micro-ondes	112
3.3 – Dépôts W radiofréquence	112
<b>4 – Conclusion</b>	<b>113</b>
<b>CHAPITRE V : DÉPOTS DE MONOCOUCHEs SiC:H ET W</b>	<b>117</b>
<b>1 – Monocouches de SiC:H</b>	<b>118</b>
1.1 – Vitesse de dépôt et caractérisations morphologiques des monocouches SiC:H	118
1.2 – Propriétés optiques des monocouches SiC:H	124
1.3 – Propriétés physico-chimiques des monocouches SiC:H	129
1.4 – Synthèse sur les monocouches SiC:H	133
<b>2 – Monocouches de W</b>	<b>135</b>
2.1 – Vitesse de dépôt et caractérisations morphologiques des monocouches W	136
2.2 – Propriétés optiques des monocouches de W	144
2.3 – Synthèse	155
<b>3 – Conclusion</b>	<b>156</b>
<b>CHAPITRE VI : DÉPOTS MULTICOUCHEs W/SiC:H</b>	<b>161</b>
<b>1 – Du modèle au dépôt : compréhension et optimisation</b>	<b>162</b>
1.1 – Code utilisé et limites	162
1.2 – Choix du nombre de couches constitutives de l'empilement	163



1.3 – Rôle de chaque couche dans un empilement 4-couches .....	166
1.4 – Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques .....	167
1.5 – Effet des indices optiques sur les réflectivités .....	171
1.6 – Bilan de cette étude de sensibilité .....	173
2 – Études expérimentales préalables et validation des modèles .....	173
2.1 – Effet de changement de substrat .....	174
2.2 – Effet de la modification de l'épaisseur expérimentale des couches .....	175
2.3 – Validation des indices optiques : cohérence mesures/simulation .....	177
2.4 – Bilan .....	179
3 – Choix des matériaux pour les empilements sélectifs .....	179
4 – Résultats expérimentaux d'empilements multicouches sélectifs .....	180
4.1 – Conditions d'élaboration de laboratoire : dépôts à 350°C .....	181
4.2 – Conditions d'élaboration industrielles : dépôts à 200°C .....	185
4.3 – Vers un transfert à l'industrie .....	191
5 – Conclusion .....	194
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	199
ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMÉTRIE SPECTROSCOPIQUE) .....	205
1 – Formule de dispersion New Amorphous .....	205
2 – Modèle de dispersion Classical .....	209
3 – Modèle de dispersion Drude .....	212
BIBLIOGRAPHIE .....	217
VALORISATION .....	217





---

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---



### INTRODUCTION GÉNÉRALE

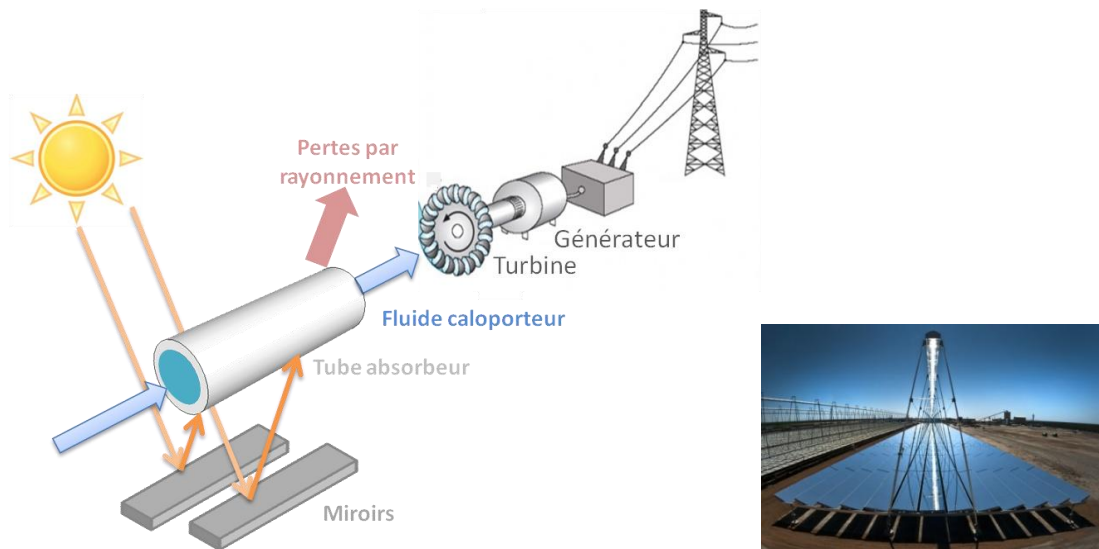
La consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter. Alors qu'elle était inférieure à 2000 Millions de TEP (tonnes équivalent pétrole) en 1950, elle dépasse aujourd'hui les 12 000 Millions de TEP [1]. Il y a plus de 60 ans cette consommation était entièrement couverte par l'utilisation d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz). Cette façon de consommer a depuis évolué, face à l'épuisement des ressources et à l'augmentation des tarifs. Les énergies renouvelables sont donc une réponse en plein essor au problème énergétique actuel malgré le fait qu'elles ne représentent qu'une part minime de la production d'énergie mondiale (< 25%) [2].

Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire peut être utilisée de différentes façons pour se substituer à la consommation d'énergies fossiles. Que ce soit par le biais de l'énergie passive (bâtiment) ou des filières photovoltaïque, thermique, ou thermodynamique, le soleil est une ressource inépuisable à l'échelle de l'Homme, qui peut permettre de produire de la chaleur ou de l'électricité et donc de remplacer une part de notre consommation d'énergie fossile.

La filière solaire thermodynamique permet de produire les deux types d'énergies (calorifique et électrique), de l'électricité pouvant être générée à partir d'une première étape de production de chaleur. Cette technologie est amenée à se développer considérablement d'ici à 2020 pour contribuer aux objectifs européens de 25% d'énergies renouvelables. Etant un système adapté aux pays dont l'ensoleillement direct est intense, elle évoluera rapidement dans des zones comme l'Australie, l'Amérique du Sud, le Moyen-Orient ou le Maghreb.

En 2016, la capacité mondiale de production d'origine solaire thermodynamique était de près de 4,7 GW. L'Agence Internationale de l'Energie prévoit que le solaire thermodynamique couvre 11,3% de la production d'électricité mondiale en 2050 soit l'équivalent de la consommation électrique des Etats-Unis [3].

Afin d'améliorer le rendement des centrales solaires thermodynamiques, il est important de maximiser le rendement de chaque partie de celles-ci. Ces centrales nécessitent l'utilisation de miroirs qui concentrent les rayons solaires sur un absorbeur avant de débiter les différentes étapes de transformation de la chaleur en électricité. Dans le cadre de cette thèse nous nous concentrerons uniquement sur les tubes absorbeurs présents dans les centrales cylindro-paraboliques ou les centrales de type linéaire Fresnel dont le principe est présenté ci-après.



L'absorbeur est un élément important du système puisqu'il permet de transformer le rayonnement solaire en chaleur qui est transmise ensuite à un fluide caloporteur. Pour la technologie des centrales à récepteurs cylindro-paraboliques qui est très répandue, le tube récepteur métallique est recouvert d'un revêtement à sélectivité spectrale qui permet de maximiser l'absorbance solaire et réduire les pertes radiatives (émissivité) dans l'infrarouge, pour en améliorer les performances. Pour cette technologie, l'absorbance solaire peut aller jusqu'à 96% et l'émittance est inférieure à 10% pour une utilisation à 400°C. Les tubes absorbeurs sont entourés par un tube en verre mis sous vide, soudé via un soufflet spécifique aux extrémités du tube métallique, permettant ainsi de limiter les pertes convectives avec l'air ambiant et de protéger le revêtement sélectif de l'oxydation. Ces tubes sont donc d'un coût élevé. Ces technologies se tournent peu à peu vers les températures de fluides caloporteurs supérieures à 500°C, ce qui engendre une complexité de montage des tubes récepteurs qui sont inévitablement soumis à des contraintes thermiques importantes pouvant limiter leur durée de vie. Des récepteurs pouvant travailler à chaud, sous air, avec des performances optiques au moins aussi bonnes devraient permettre d'envisager une extension de l'utilisation des tubes à sélectivité spectrale pour des fluides chauffés à des températures supérieures à 500°C, tout en abaissant les coûts de fabrication.

Dans les centrales de type linéaire Fresnel, les tubes récepteurs avec revêtements sélectifs existent seulement pour un fonctionnement à l'air à des températures inférieures à 400°C, ou sous vide pour des températures supérieures. Des revêtements sélectifs résistant à l'oxydation à haute température doivent donc être explorés.

Dans ce cadre mes travaux de thèse s'intitulent : "PACVD/PVD de multicouches sélectives pour la conversion thermique de l'énergie solaire".

Ce travail a quatre objectifs :

- Démontrer la faisabilité et l'efficacité de revêtements sélectifs multicouches de type métal/céramique élaborés à partir de carbure de silicium hydrogéné (SiC:H) et de tungstène W pour les applications en solaire thermodynamique. Pour ce faire il a été nécessaire d'adapter un réacteur existant au laboratoire PROMES afin d'élaborer des films minces SiC:H par PACVD, des films W par

PVD, puis des empilements multicouches W/SiC:H. Les caractérisations (physico-chimiques, optiques et thermiques) de ces films ont permis de montrer le potentiel de ces empilements pour les applications visées ;

- Tendre vers l'industrialisation de la technologie proposée par la conception et la réalisation d'un réacteur complet adapté à un tel transfert ;
- Élaborer, caractériser et optimiser des solutions multicouches performantes avec cette technologie ;
- Apporter les éléments nécessaires aux premiers tests sur réacteur industriel pour amorcer le transfert.

Ces travaux ont ainsi eu pour but d'étudier la faisabilité de la technologie en élaborant par plasma et en caractérisant des empilements sélectifs de couches minces qui pourront être déposés sur des tubes absorbeurs de centrale solaire thermodynamique. Des couches minces céramiques et métalliques à combiner dans les empilements multicouches ont ainsi été développées et étudiées séparément, puis des empilements complets ont été réalisés et leurs propriétés thermo-optiques et thermiques (vieillessement) ont été caractérisées. Ce manuscrit de thèse s'articule donc autour de six chapitres :

- Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une étude bibliographique. Cette étude débutera par un contexte général sur l'énergie solaire et plus particulièrement l'énergie solaire thermodynamique. On trouvera par la suite le descriptif et les caractéristiques des tubes absorbeurs dans les systèmes linéaires Fresnel. Cette partie traitera également des différents absorbeurs solaires sélectifs existant actuellement ou en cours de développement d'après la littérature, et des techniques de fabrication associées. Nous justifierons le choix des matériaux SiC:H et W que nous avons sélectionnés, et nous présenterons les techniques d'élaboration plasma basse pression associés (PACVD, PVD).

- Le deuxième chapitre est consacré à la description des différents outils de caractérisations utilisés pour ces travaux. Ces outils permettent des caractérisations aussi bien morphologiques, optiques que physico-chimiques. Cette présentation sera complétée par une description des outils de simulation optique utilisés pour la conception des empilements multicouches, et des outils de vieillissement mis en œuvre pour tester leur tenue en température et à l'oxydation. Ce chapitre présentera les principes de fonctionnement et les descriptions techniques des différents dispositifs utilisés pour ces travaux.

- Le troisième chapitre présente une étude de faisabilité de dépôts multicouches métal/céramique optiquement sélectifs, effectuée dans un réacteur existant au préalable au laboratoire. Nous détaillerons donc tout d'abord les différentes composantes de ce réacteur ainsi que les procédés plasmas utilisés (PACVD basse fréquence, PVD RF magnétron) et les conditions d'élaboration choisies pour chaque type de matériau. Ce chapitre présentera ensuite l'ensemble des résultats obtenus pour les monocouches SiC:H et W et les empilements multicouches élaborés (élaboration et caractérisations).

- Le quatrième chapitre détaille la conception d'un nouveau réacteur qui répond à la nécessité d'envisager un transfert de technologie vers l'industrie. Nous présenterons les différentes



## Introduction générale

---

contraintes imposées par le transfert à l'industrie ainsi que les solutions qui ont été mises en place dans ce nouveau réacteur pour s'adapter à ces contraintes, en particulier l'utilisation d'une excitation micro-ondes additionnelle en PACVD et PVD. Nous détaillerons également les différentes composantes du nouveau réacteur et les conditions d'élaboration qui ont été sélectionnées pour ces travaux.

- Le cinquième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour les monocouches de carbure de silicium hydrogéné et de tungstène. L'influence des paramètres d'élaboration (température et polarisation du substrat, taux de précurseur en PACVD, assistance micro-ondes en PVD) sur les propriétés physico-chimiques et optiques des monocouches déposées a été étudiée. La tenue en température et à l'oxydation de ces monocouches sera également abordée. Ces résultats nous permettront d'obtenir un large panel de monocouches pouvant être utilisés dans des empilements multicouches.

- Le sixième chapitre traite des empilements multicouches sélectifs. Il fera un bilan des études effectuées par simulation optique utiles à la sélection de structures pertinentes, puis une comparaison entre simulation et expériences sera réalisée afin de valider les modèles de conception utilisés. Nous sélectionnerons par la suite les conditions d'élaboration qui permettent d'obtenir des empilements multicouches à sélectivité spectrale aux performances optiques optimisées. La dernière partie de ce chapitre détaillera les résultats obtenus pour ces empilements élaborés dans le réacteur conçu au laboratoire PROMES, en particulier leurs propriétés optiques et leur tenue au vieillissement, ainsi qu'une première étude de faisabilité industrielle chez notre partenaire industriel IREIS-HEF.





---

# CHAPITRE I

---



## CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre présentera le contexte général de notre étude. Il débutera par une présentation du principe de fonctionnement des centrales solaires thermiques à concentration ainsi que les différents types de centrale existants. Nous comparerons les centrales tant par leur géométrie, que leur température de fonctionnement ou leur rendement. Cette partie exposera également les avantages de chaque technologie et leur développement au niveau mondial. Nous nous concentrerons ensuite sur les centrales à concentration linéaire qui sont le cœur de ce travail de thèse.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous décrirons le fonctionnement des tubes absorbeurs présents dans ce type de technologie. Tous sont revêtus en surface de revêtements dits spectralement sélectifs, ce que nous définirons. Afin de mieux détailler les matériaux que nous étudierons tout au long de cette thèse nous nous baserons sur la littérature pour décrire les différents absorbeurs sélectifs actuellement étudiés à travers le monde. Cela nous permettra d'orienter le choix des matériaux ainsi que d'en expliquer leurs rôles et avantages.

La dernière partie de ce chapitre présentera les différents procédés de dépôts qui seront utilisés pour la fabrication d'absorbeurs sélectifs. Pour cela, elle traitera du procédé de dépôt par plasma ainsi que des paramètres importants qui le décrivent. Cette partie présentera plus en détails les deux types de dépôts par plasma qui serviront tout au long de cette thèse, la PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) et la PVD (Physical Vapor Deposition) afin de les caractériser et d'en connaître les principaux paramètres.

# Chapitre I

## Étude bibliographique

---

### 1 – Généralités sur les centrales solaires thermiques à concentration

Cette première partie présente les principales caractéristiques des différentes centrales solaires thermiques à concentration. Le premier paragraphe détaillera le principe de fonctionnement d'une centrale solaire ainsi que les différentes technologies existantes. Par la suite, nous décrirons le rendement d'une centrale solaire et le fonctionnement du tube présent dans certaines technologies.

#### 1.1 – Principe de fonctionnement

Un système solaire thermodynamique à concentration convertit l'énergie radiative du rayonnement solaire en électricité. Le rayonnement solaire  $\gamma$  est concentré à l'aide de miroirs afin de chauffer un fluide caloporteur qui circule dans un récepteur. Une fois porté à haute température, ce fluide alimente une turbine à vapeur ou à gaz assurant la production d'électricité.

Le taux de concentration  $C$  du système est défini comme le rapport des surfaces collectrice  $S$  et réceptrice  $S'$  [4]. La surface collectrice correspond à la surface des miroirs, et la surface réceptrice est la surface sur laquelle le rayonnement est concentré (tache focale), généralement assimilée à la surface du récepteur (tube absorbeur ou récepteur plan).

$$C = \frac{S}{S'} \quad (1)$$

La Figure 1 présente les quatre technologies les plus connues de centrales solaires thermiques à concentration (Concentrated Solar Power Plant (CSP) plant). Cette figure regroupe les centrales solaires à concentration ponctuelle (centrales à tour et collecteurs paraboliques) et les centrales solaires à concentration linéaire (cylindro-paraboliques et linéaires Fresnel). Ces différents types de champs solaires peuvent être raccordés à un système de stockage thermique. Les principales caractéristiques de ces différentes technologies sont regroupées dans le Tableau 1.

Notons que dans ces systèmes, le couplage avec un système de stockage thermique permet de répondre aux demandes du réseau électrique en dehors des heures d'ensoleillement et de pallier l'intermittence d'ensoleillement, contrairement aux centrales photovoltaïques qui produisent directement de l'électricité, plus difficile et coûteuse à stocker.

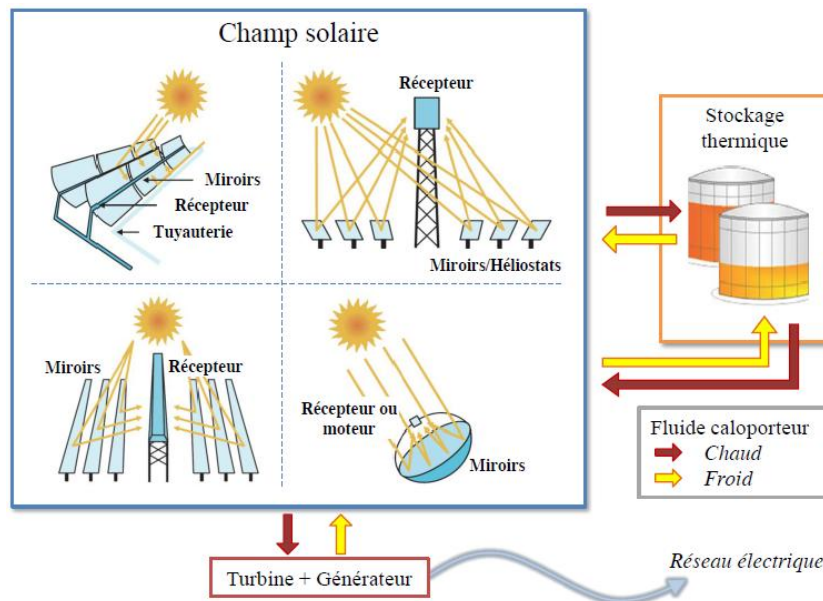


Figure 1 : Schéma de principe du fonctionnement simplifié d'une centrale solaire à concentration (CSP) [5]

Type de concentrateur	Linéaire Fresnel	Cylindro – parabolique	Tour	Dish Stirling
Concentration	25 - 100	70 - 120	300 - 1000	1000 - 3000
Température opératoire (°C)	200 - 350	300 - 565	400 - 700	600 - 1200
Rendement maximal (solaire-électricité) (%)	20	21	20	29

Tableau 1 : Caractéristiques des procédés CSP [6],[7]

Le rendement solaire indiqué dans le Tableau 1 correspond à la puissance électrique générée divisée par la puissance incidente.

Dans la partie suivante, le principe de fonctionnement des principales technologies solaires à concentration [8] est présenté ainsi que des exemples marquants de ce type de centrales.

## 1.2 – Technologies solaires à concentration

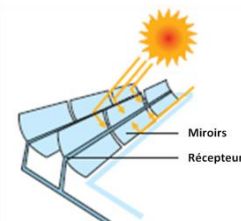
### 1.2.a - Centrales cylindro-paraboliques

#### Concept

Les centrales solaires à concentration utilisant la technologie cylindro-parabolique sont actuellement les systèmes les plus répandus à travers le monde et représentent environ 85 % de la capacité installée [5].

Les centrales de type cylindro-paraboliques sont des systèmes mobiles. Des miroirs paraboliques sont fixés sur une armature motorisée qui permet le suivi du soleil sur un axe tout au long de la journée. Ces miroirs permettent de concentrer le rayonnement solaire sur un tube dans lequel circule un fluide caloporteur.

Ce tube en acier inoxydable est recouvert d'une couche absorbante permettant de





## Chapitre I

### Étude bibliographique

capter un maximum d'énergie. Pour le protéger il est enfermé dans un tube en verre. L'espace présent entre le tube revêtu et le verre est maintenu sous vide pour éviter les pertes thermiques par convection et également pour protéger le dépôt du tube des différentes dégradations (environnement non oxydant). Le fluide caloporteur circulant à l'intérieur du tube absorbeur peut être de différents types, soit de la vapeur d'eau (génération directe de vapeur issu de l'anglais DSG), des huiles synthétiques ou des sels fondus. Selon le fluide utilisé, la température de fonctionnement de la centrale varie entre 300 et 565 °C.

#### Exemple

La centrale Nevada Solar One [9] est implantée dans le Nevada aux États-Unis (Figure 2). Elle s'étend sur une surface de 357 200 m<sup>2</sup>. Cette centrale a été mise en service par Acciona Energia en juin 2007. 200 000 miroirs concentrent les rayons du soleil sur 20 000 tubes absorbeurs dans lesquels circule de la vapeur d'eau. La centrale Nevada Solar One a coûté 237 millions d'euros pour une puissance de 72 MWe (Mégawatts électriques produits par la centrale).

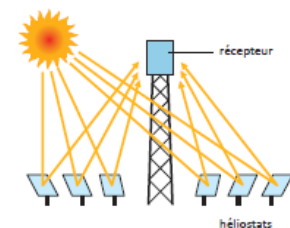


Figure 2 : Centrale utilisant la technologie cylindro-parabolique de Nevada Solar One (Nevada, Etats-Unis) [10]

### **1.2.b – Centrales à tour**

#### Concept

Cette technologie est le deuxième type de système le plus répandu à ce jour [5]. Ce type de centrale est constitué d'un champ d'héliostats (miroirs légèrement concaves) uniformément répartis au sol qui concentrent le rayonnement solaire vers le récepteur situé en haut d'une tour. Chaque héliostat traque le soleil individuellement, le foyer de la tour étant fixe. Le rayonnement solaire est alors concentré vers un absorbeur dans lequel circule un fluide caloporteur. Celui-ci transfère par la suite son énergie thermique à un circuit d'eau à travers un échangeur. La vapeur produite actionne une turbine permettant la production d'électricité. Le fluide caloporteur utilisé dans ce type de centrale est généralement un mélange de sels fondus, mais peut être aussi de la vapeur d'eau (DSG, sans échangeur thermique) ou de l'air (turbine à gaz et non plus à vapeur dans ce cas). Il faut également noter que grâce à la modularité des héliostats, ce type de centrale peut être installé sur différents types de terrains même accidentés. Elle possède également un large panel de designs que ce soit au niveau du nombre de tours, ou de la taille et de la disposition des héliostats.



L'avantage de ce type de centrale est la taille réduite du récepteur par rapport à l'étendue des miroirs réfléchissants, contrairement aux centrales à concentrateurs linéaires qui nécessitent, elles, d'importantes longueurs de tubes absorbeurs. La surface du récepteur étant réduite, des matériaux onéreux ayant de meilleures propriétés peuvent être envisagés pour la conception de l'absorbeur. Pour la même raison le facteur de concentration solaire est plus important dans le cas des centrales à tours et les rendements accessibles sont ainsi plus élevés.

Exemple

La centrale solaire à tour d'Ivanpah [11] est actuellement la plus grande centrale à tour du monde avec une puissance de 377 MWe (Figure 3). Elle a été construite par BrightSource Energy en Californie et elle est en fonctionnement depuis février 2014. Cette centrale est constituée de 173 500 héliostats répartis sur 2,6 km<sup>2</sup> et trois tours. Le fluide caloporteur est de la vapeur d'eau surchauffée à plus de 560°C (DSG). La centrale d'Ivanpah a coûté 1958 millions d'euros.



Figure 3 : Centrale solaire à tour d'Ivanpah (Californie, Etats-Unis) [12] [13]

**1.2.c – Centrales à concentrateur parabolique : Dish Stirling**

Concept

Dans ce type de configuration, un miroir parabolique, ou un assemblage de miroirs agencés en parabole, concentre le rayonnement du soleil sur un foyer situé en son point focal, ce qui crée la source chaude permettant le fonctionnement d'un moteur Stirling. Son fonctionnement consiste à déplacer un volume de gaz de la source chaude à la source froide créant ainsi un phénomène de dilatation/rétractation actionnant un piston moteur (Figure 4).

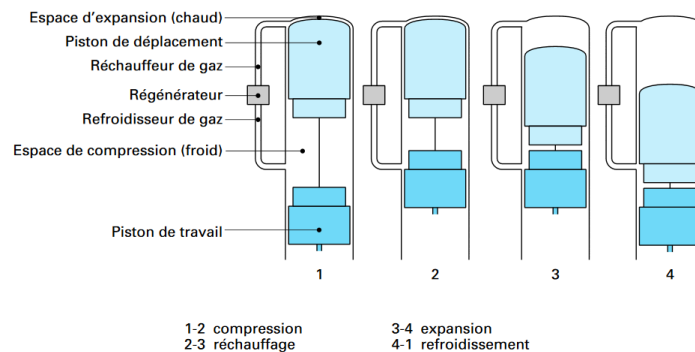
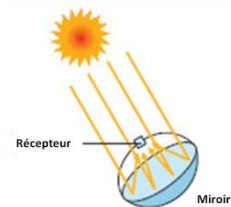


Figure 4 : Cycle idéal d'un moteur Stirling [14]

# Chapitre I

## Étude bibliographique

Le champ solaire de la centrale est constitué d'une multitude de paraboles suivant la course du soleil sur deux axes et ayant toutes un récepteur ponctuel placé en leur foyer. L'énergie thermique engendrée par la concentration des rayons solaires est ainsi transformée en énergie mécanique par le biais du moteur Stirling, cette énergie mécanique étant elle-même transformée en énergie électrique grâce à un générateur. Cette technologie permet théoriquement d'atteindre des températures de plus de 1000°C.

### Exemple

Malgré le faible nombre de projets existants nous pouvons citer la centrale solaire de Mariscopa [15] en Arizona (Figure 5) développée par le groupe Tessera Solar en collaboration avec Stirling Energy Systems. Elle s'étend sur une surface de 6 hectares et est composée de 60 concentrateurs paraboliques totalisant une capacité de 1,5 MW. Cette centrale a été inaugurée en janvier 2010 mais suite au dépôt de bilan de Stirling Energy System a été arrêtée en septembre 2011.

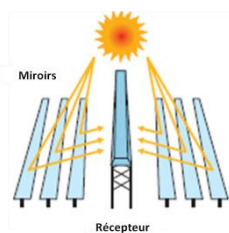


Figure 5 : Centrale solaire utilisant des concentrateurs paraboliques de Mariscopa (Arizona, Etats-Unis)

### **1.2.d - Centrales linéaires Fresnel**

#### Concept

Les centrales solaires à réflecteurs linéaires de Fresnel fonctionnent sur le même principe que les centrales cylindro-paraboliques. En effet des miroirs concentrent les rayons du soleil sur un tube dans lequel circule un fluide caloporteur. L'un des inconvénients des cylindro-paraboliques est le coût des miroirs de ce type. De plus, dans les systèmes cylindro-paraboliques, le tube récepteur doit lui aussi suivre le soleil et des adaptations spécifiques et coûteuses pour la circulation du fluide dans le champ solaire sont nécessaires. Pour s'affranchir de ces problèmes, les miroirs hémicylindriques sont remplacés par des miroirs quasi-plans alignés au sol, fixés sur des systèmes de suivi du soleil différents pour chaque miroir afin de recréer virtuellement la courbure des miroirs cylindro-paraboliques, tandis que le récepteur est fixe au-dessus des miroirs. De même que pour les centrales cylindro-paraboliques, le fluide caloporteur chauffé permet, par échange thermique avec un circuit d'eau, de produire de la vapeur pour actionner une turbine. Il existe actuellement différents types de tubes absorbants qui seront présentés par la suite.



Exemple

La centrale de Dhursar [16] implantée dans la ville du même nom en Inde est active depuis fin 2014 et représente une puissance de deux fois 125 MWe soit 250 MWe. Elle s'étend sur une surface d'environ 340 hectares et a été développée par Reliance Power et Areva Solar.



Figure 6 : Centrale utilisant la technologie linéaire Fresnel de Dhursar (Rajasthan, Inde) [17]

### 1.3 – Rendement d'une centrale solaire

Le rendement d'une centrale solaire thermodynamique dépend des deux étapes majeures de la conversion de l'énergie : conversion de l'énergie solaire en énergie thermique puis conversion de l'énergie thermique en énergie électrique. On peut donc noter le rendement d'une centrale :

$$\eta_{centrale} = \eta_{captation} * \eta_{conversion} \quad (2)$$

Avec :

$\eta_{centrale}$  : rendement total de la conversion du flux solaire en électricité par la centrale

$\eta_{captation}$  : rendement entre le flux solaire disponible et le flux thermique récupéré dans le fluide caloporteur (appelé aussi rendement héliothermique). Ce rendement de captation dépend des pertes optiques (performances initiales et après encrassement des miroirs et vitres de protection, imprécisions de suivi solaire et de focalisation, etc.), indépendantes de la température, et des pertes thermiques (pertes radiatives des récepteurs chauds, convection naturelle, convection forcée due au vent, conduction vers les structures, etc.).

$\eta_{conversion}$  : rendement entre le flux thermique récupéré dans le fluide caloporteur et le flux électrique disponible en sortie de centrale. Ce rendement de conversion dépend des pertes dues au stockage et des pertes du bloc puissance.

Dans notre cas nous nous intéressons au rendement de captation :

$$\eta_{captation} = \frac{Q_{absorbé} - Q_{perte}}{Q_{incident}} \quad (3)$$

Avec :

## Chapitre I

### Étude bibliographique

---

$Q_{incident}$  : flux solaire incident,

$Q_{absorbé}$  : flux absorbé par l'absorbeur,

$Q_{perte}$  : flux réémis radiativement par l'absorbeur.

Ces différents flux sont définis comme suit :

$$Q_{incident} = I * C * A \quad (4)$$

$$Q_{absorbé} = Q_{incident} * \alpha \quad (5)$$

$$Q_{perte} = (T_C^4 - T_0^4) \quad (6)$$

Avec :

$I$  : intégrale en longueur d'onde de l'irradiance solaire ayant traversé l'atmosphère terrestre, donnée en  $W/m^2$  (densité de flux solaire). Le spectre solaire intégré de référence mondiale (norme ISO n°9050 [18] et n°9845 [19]) est le spectre ASTM G173-03 correspondant à un facteur Air Mass (AM) de 1.5 (spectre solaire ayant traversé une fois et demie l'atmosphère terrestre). L'atmosphère de référence choisie est une atmosphère continentale sèche de l'est des États-Unis.

$C$  : facteur de concentration de l'énergie solaire

$A$  : surface de collecte de l'absorbeur en  $m^2$

$\sigma$  : constante de Stefan-Boltzmann,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2/K^4$

$T_C$  : température de fonctionnement de l'absorbeur en K

$T_0$  : température ambiante en K

$\alpha$  : absorbance solaire de l'absorbeur (sans unité)

$$\alpha_s = \frac{\int_{0,28\mu m}^{2,504\mu m} (1 - R(\lambda)) * I_{sol}(\lambda) * d\lambda}{\int_{0,28\mu m}^{2,504\mu m} I_{sol}(\lambda) * d\lambda} \quad (7)$$

L'absorbance solaire est classiquement étudiée sur la gamme 280 nm à 2,5  $\mu m$  car c'est la gamme qui permet la mesure à l'aide d'un seul spectrophotomètre UV-Vis-NIR et qu'il y a peu de rayonnement solaire au-delà de 2,5  $\mu m$ . Pour nos calculs nous avons cependant considéré la gamme jusqu'à 4  $\mu m$  car nos appareils permettent la mesure jusqu'à cette valeur de longueur d'onde, afin d'obtenir une valeur d'absorbance solaire plus exacte.

$\varepsilon$  : émissivité de l'absorbeur (sans unité)

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - R(\lambda)) * I_{\lambda}(\lambda, T) * d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda}(\lambda, T) * d\lambda} \quad (8)$$

Avec :

$R(\lambda)$  : réflectivité spectrale

$\lambda$  : longueur d'onde en  $\mu m$

$I_{sol}(\lambda)$  : irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde, en  $W/m^2/\mu m$

$I_{\lambda}(\lambda, T)$  : irradiance émise par le corps noir en fonction de la longueur d'onde pour une température  $T$  donnée, en  $W/m^2/\mu m$

$\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les bornes d'intégration pour le calcul de l'émissivité. La gamme de 1 à 30  $\mu m$  est par exemple prise en compte dans notre cas. Cette gamme spectrale est mesurable expérimentalement et représentative pour les absorbeurs solaires travaillant dans la gamme de température de 300 à

600°C. L'émission du corps noir  $I_\lambda(\lambda, T)$  est en effet majoritairement comprise entre 1 et 30  $\mu\text{m}$  dans cette gamme. Idéalement, des valeurs de  $\lambda_2$  plus élevées donneraient une valeur d'émissivité encore plus précise mais des appareillages permettant sa mesure ne sont pas standards.

L'équation (3) du rendement de captation ou héliothermique peut donc s'écrire :

$$\eta_{helio} = \alpha_s - \frac{\varepsilon(T) * \sigma(T_c^4 - T_0^4)}{C * I * \eta_{opt}} \quad (9)$$

$\eta_{opt}$  est le rendement du système de concentration (réflectivité du miroir, erreurs de pointage vers l'absorbeur, etc.). Le rendement de captation (et donc le rendement de la centrale) augmente lorsque l'absorbance solaire  $\alpha_s$  augmente et l'émissivité  $\varepsilon$  dans l'infrarouge diminue. Ce dernier paramètre a d'autant plus d'impact que la température sera élevée (le terme  $Q_{perte}$  étant proportionnel à  $T^4$ ). Ainsi, ce rendement de captation peut être optimisé en partie en améliorant les propriétés optiques des tubes absorbeurs utilisés dans les centrales, ce qui est le but de notre étude. Il est donc important d'en connaître le principe de fonctionnement.

#### 1.4 – Fonctionnement d'un tube absorbeur

La Figure 7 représente une coupe de tube absorbeur utilisé dans les centrales solaires de type linéaire. Le fluide caloporteur circule à l'intérieur d'un tube le plus souvent en acier inoxydable sur lequel est déposée une couche mince absorbante. Afin d'éviter les pertes de chaleur par convection et la dégradation physico-chimique du dépôt en environnement abrasif et oxydant, ce tube peut être enfermé dans un tube en verre, et le vide est fait entre ces deux tubes lors de la fabrication (Figure 7(a)). La Figure 7(b) présente quant à elle une configuration de tube absorbeur qui peut être utilisé sans mise sous vide. Dans ce cas, la vitre sert à limiter les pertes par convection tout en évitant les contraintes de maintenance et de coût liées d'une part aux soudures verre/métal nécessaires dans le cas précédent et d'autre part au nettoyage du tube (la vitre étant cette fois face au sol).

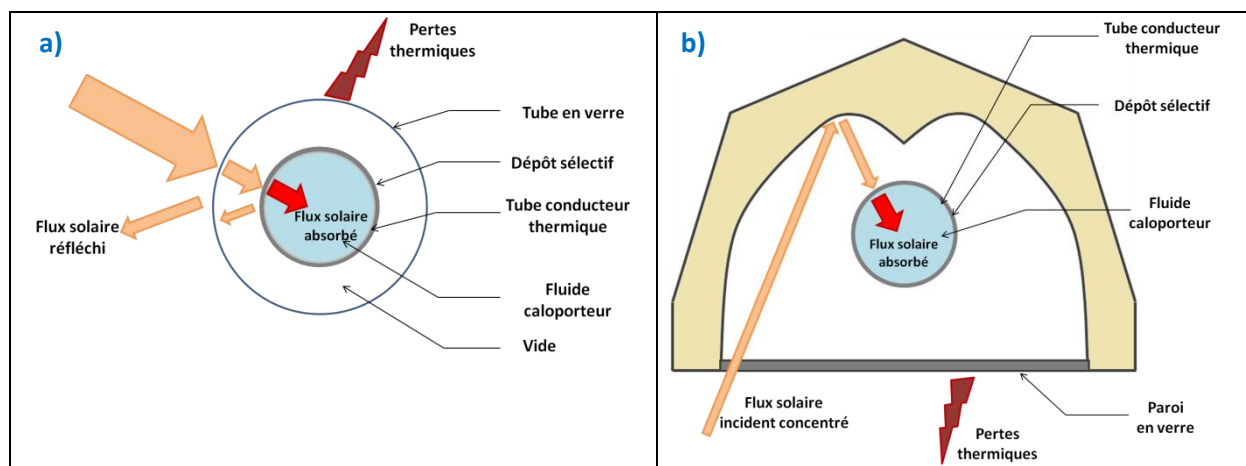


Figure 7 : Schéma en coupe de deux configurations de tubes absorbeurs (a) sous vide ; (b) sous air

Le revêtement absorbant déposé sur le tube joue un rôle clé dans l'amélioration du rendement de la centrale. Ce revêtement doit être élaboré de façon à présenter une sélectivité spectrale, c'est-à-dire qu'il doit maximiser l'absorption du flux solaire incident concentré tout en minimisant les pertes

# Chapitre I

## Étude bibliographique

thermiques radiatives qui se situent dans l'infrarouge aux températures de fonctionnement considérées (quelques centaines de °C).

Pour obtenir ces caractéristiques, l'absorbeur doit ainsi avoir une absorption  $\alpha$  maximale dans le spectre solaire, pour cela la réflectivité doit être minimale sur cette gamme de longueur d'onde (équation (7)). L'émissivité  $\varepsilon$  doit être minimale dans l'infrarouge, cela se traduit par une réflectivité élevée dans ce domaine de longueur d'onde (équation (8)). Les courbes pouvant représenter ces absorbeurs idéaux sont tracées sur la Figure 8.

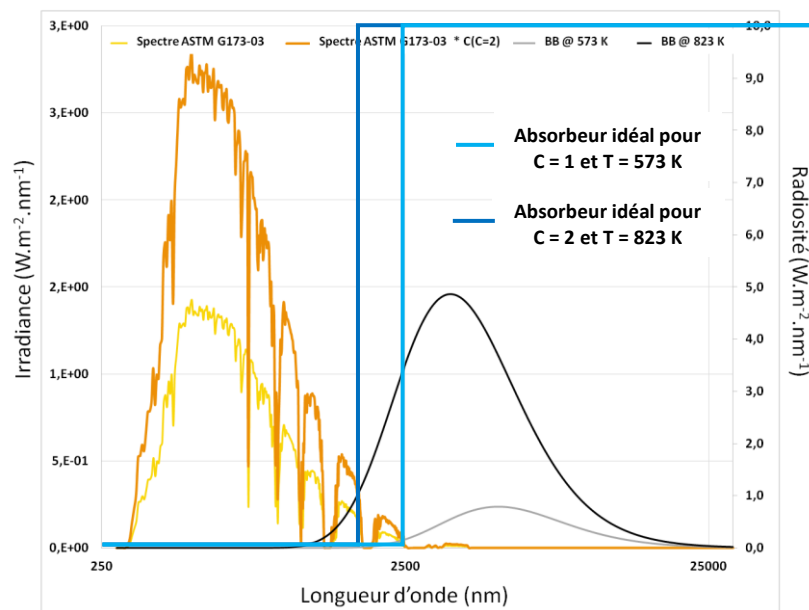


Figure 8 : Performances spectrales d'un absorbeur idéal (réflectivité spectrale entre 0 et 1, en bleu), en fonctions du spectre solaire direct (jaune) et concentré deux fois (marron), ainsi que des spectres du corps noir à 300°C (gris) et 550°C (noir)

La Figure 8 présente:

- le spectre ASTM G173-03 [20] : ce spectre représente l'irradiance solaire sous des conditions atmosphériques particulières correspondant à une moyenne sur 48 des états américains sur une période d'un an. Ce spectre est une norme utilisée tout d'abord pour l'évaluation des performances dans le domaine du photovoltaïque. Cette norme mondiale a ensuite été appliquée dans les différentes filières du solaire. Pour les technologies solaires à concentration, on ne considère que la partie « direct + circumsolaire » du spectre, c'est-à-dire le rayonnement issu du disque solaire et de sa couronne, car c'est le seul rayonnement solaire qu'il est possible de concentrer par des miroirs (source lumineuse placée à l'infini), le rayonnement diffus n'étant pas concentrable.
- le spectre ASTM G173-03 \*C (C=2) : ce spectre correspond au spectre présenté ci-dessus dans le cas d'un taux de concentration égal à 2. Ce taux de concentration signifie que la surface collectrice est deux fois plus grande que la surface réceptrice.
- BB @ 573K : ce spectre correspond à la radiosité du corps noir à 573 K soit 300°C.
- BB @ 823K : ce spectre correspond à la radiosité du corps noir à 823 K soit 550°C.

Sur ce graphique deux exemples d'absorbeurs idéaux différents sont représentés. Il existe autant d'absorbeurs que de températures et de taux de concentration différents. Le premier absorbeur en bleu clair correspond au cas d'une température de 573 K et d'une concentration égale à 1. Le second

en bleu foncé correspond à une température de 823 K et une concentration égale à deux. La longueur d'onde de coupure, où l'absorbeur passe d'une réflectivité nulle à une réflectivité maximale, correspond idéalement à la longueur d'onde où le spectre solaire (à la concentration étudiée) coupe la courbe du corps noir (à la température étudiée).

En plus des propriétés optiques sélectives, l'absorbeur doit également pouvoir supporter des températures élevées, classiquement jusqu'à 600°C, sans se détériorer et ce pour des durées d'utilisation de plus de 20 ans, afin de maximiser les rendements des centrales CSP et minimiser les coûts de remplacement périodique des composants. Les matériaux déposés doivent aussi avoir une bonne adhérence au tube et être peu coûteux pour diminuer le prix des centrales [21]. Une solution de tube à l'air et non plus sous vide peut également être envisagée afin de diminuer d'autant plus les coûts des composants de centrales. De nombreuses solutions de revêtements sélectifs sont étudiées dans le but d'optimiser les rendements des tubes absorbeurs. Les principales sont présentées dans le paragraphe qui suit.

## 2 – Absorbeurs et revêtements sélectifs

Les revêtements sélectifs déposés en surface de tubes absorbeurs ont des fonctionnements basés sur différents principes physiques. Cette partie décrira les principaux types d'absorbeurs sélectifs de surface et leurs spécificités actuellement étudiés. Elle détaillera également les matériaux choisis pour cette étude ainsi que leurs propriétés.

### 2.1 – Types d'absorbeurs sélectifs

La Figure 9 présente les principaux types d'absorbeurs sélectifs. Les principes physiques sur lesquels repose chaque type d'absorbeur sont détaillés ci-après [22].

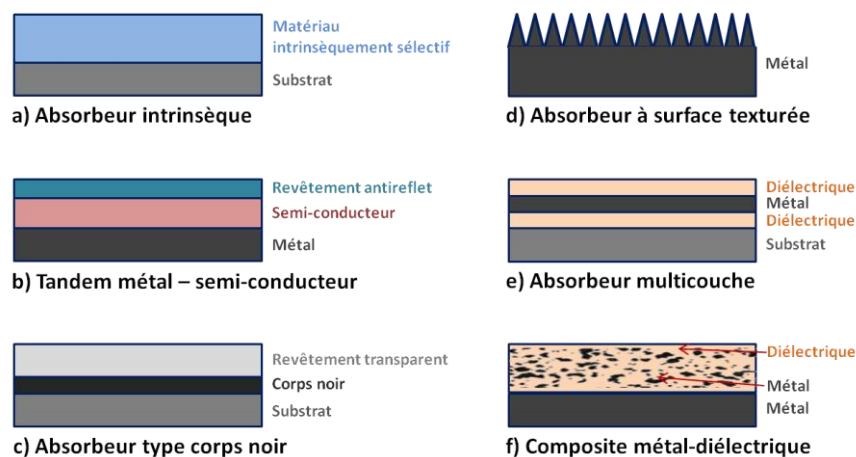


Figure 9 : Principaux types d'absorbeurs sélectifs [22]

#### 2.1.a – Absorbeurs intrinsèques

Un matériau possédant intrinsèquement des propriétés de sélectivité spectrale peut être utilisé comme absorbeur (Figure 9(a)). Ces matériaux sont structurellement plus stables mais moins efficaces optiquement que des empilements multicouches associant plusieurs matériaux. Ces matériaux intrinsèquement sélectifs se retrouvent principalement dans les métaux de transition et les semi-conducteurs mais ils peuvent être associés à d'autres éléments, principalement de



## Chapitre I

### Étude bibliographique

---

l'oxygène, pour être utilisés comme absorbeurs. Parmi ces matériaux naturellement sélectifs nous trouvons le tungstène (W), le fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ), le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) ou le silicium (Si) dopé au bore (B) [22].

#### **2.1.b – Absorbeurs tandem métal – semi-conducteur**

Dans le cas des absorbeurs associant un métal avec un semi-conducteur (Figure 9(b)), chaque matériau joue un rôle bien particulier. Le métal, étant un bon réflecteur infrarouge, a pour but d'assurer une émittance faible à l'empilement. Le semi-conducteur, de par son gap (de 0,5 eV à 1,25 eV, soit de 1,0  $\mu\text{m}$  à 2,5  $\mu\text{m}$ ) absorbe les faibles longueurs d'ondes. Parmi les semi-conducteurs les plus utilisés on retrouve le Si (gap de 1,1 eV) ou le germanium (gap de 0,7 eV) [22]. L'association de ces deux matériaux au comportement complémentaire permet la sélectivité spectrale attendue dans les absorbeurs. Cet empilement est complété par une couche antireflet afin de limiter les pertes optiques par réflexion.

#### **2.1.c – Absorbeurs type corps noir**

Ce type d'absorbeur ne présente pas une très grande sélectivité spectrale puisqu'il est conçu à partir d'un matériau (corps noir) ayant une forte émissivité sur toute la gamme spectrale, éventuellement associé à une couche transparente (Figure 9(c)). Son intérêt principal est son faible coût dû à la simplicité de la fabrication de ce type d'absorbeur (peinture). Dans le cas où le corps noir est recouvert d'une couche transparente il s'agit le plus souvent d'un semi-conducteur fortement dopé ( $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ), ayant des propriétés thermiques ou optiques proches de celles du corps noir utilisé.

#### **2.1.d – Absorbeurs à surface texturée**

Les absorbeurs à surface texturée sont des structures à sélectivité spectrale utilisant le piégeage optique de l'énergie solaire (Figure 9(d)). La texturation permet en effet de multiplier le nombre de réflexions en surface de l'échantillon, de ce fait l'aire des surfaces absorbantes rencontrées par le rayon lumineux incident augmente. Les propriétés optiques de ces matériaux peuvent être optimisées en modifiant la microstructure (hauteur, période ou forme de la rugosité) [23]. La texturation est étudiée sous différentes formes : texturation du support, texturation d'une couche métallique, texturation d'une couche antireflet [24] ou également texturation d'un empilement de couches [25]. Dans les deux premiers cas c'est uniquement la texturation qui sert à créer la sélectivité spectrale, donnant un caractère plus absorbant au métal qui est naturellement peu émissif. Dans les deux autres cas, la texturation sert à maximiser la sélectivité spectrale déjà inhérente à la structure. Ce type d'absorbeurs connaît un développement très limité à l'échelle industrielle du fait des coûts importants et de la complexité de la technique à mettre en œuvre.

#### **2.1.e – Absorbeurs multicouches**

Dans le cas des absorbeurs multicouches (Figure 9), l'effet sélectif est dû aux réflexions multiples à travers l'empilement dans lequel les couches qui se suivent ont des indices optiques différents. Le nombre de couches utilisées et leurs épaisseurs dépendent des matériaux choisis et de la conception de l'empilement (optimisation par simulation optique). Ce type d'absorbeur se développe depuis 1975 et les premiers empilements de Peterson et al. [26]. Cet absorbeur était constitué de molybdène (Mo) et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Depuis, de nombreuses études ont été menées utilisant différents métaux (Mo, Ag, Cu, Ni, Ti) et couches diélectriques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , ZnS) [27]. Les avantages

des absorbeurs multicouches sont l'absorption solaire élevée, la faible émissivité ainsi que la stabilité à haute température (au-delà de 400 °C sous air) qui dépendent des matériaux utilisés.

### 2.1.f – Absorbeurs composites métal-diélectrique

Les absorbeurs composites métal-diélectrique sont également appelés composites céramique-métal (cermet). Ils sont composés d'une matrice céramique contenant des inclusions de particules métalliques (Figure 9(f)). Les particules présentes dans la matrice diélectrique peuvent être distribuées de façon uniforme ou graduelle (Figure 10). L'alumine [28] et la silice [29] peuvent être utilisées comme matériaux céramiques du fait de leur grande stabilité thermique et de leur faible coût. Pour les inclusions métalliques, le tungstène [30], le molybdène [31], ou le nickel [29] sont parmi les plus employés, du fait de leur sélectivité spectrale intrinsèque.

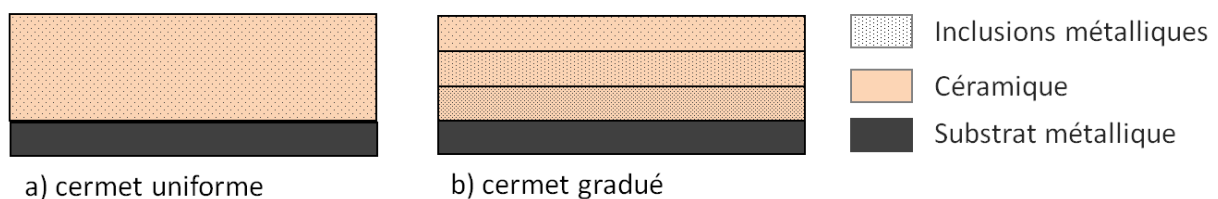


Figure 10 : Schéma de différents types de composites métal-céramique

Les cermets peuvent être fabriqués par une large gamme de procédés (dépôt physique en phase vapeur, sol-gel, dépôt chimique en phase vapeur), avec différentes tailles de grains, ce qui permet de contrôler certaines de leurs propriétés. Le substrat métallique sert de réflecteur infrarouge alors que le cermet présente une forte absorbance du spectre solaire du fait des nombreuses transitions d'indice entre le diélectrique et les particules métalliques. L'absorbance élevée dans la gamme visible peut être intrinsèque aux matériaux utilisés, mais est améliorée par la composition du cermet (taux d'inclusions, tailles des grains).

### 2.1.g – Synthèse

Les dépôts de revêtements sélectifs se développent depuis les années 70. Ils se font sous diverses formes, en utilisant de nombreux matériaux. En effet, il existe de très nombreuses études à l'échelle laboratoire ou industrielle qui développent les absorbeurs sélectifs [32] [33] [22] [34] [35]. Quelques exemples de ces absorbeurs et de ces techniques de dépôts sont regroupés dans le Tableau 2. Nous nous sommes principalement concentrés sur les absorbeurs de types multicouches et cermet qui sont les deux types s'approchant de l'étude présentée dans cette thèse. Pour la même raison, nous avons orienté les exemples vers des techniques de dépôt par voie physique et chimique en phase vapeur assistée par plasma.

# Chapitre I

## Étude bibliographique

Matériaux	Substrat	Techniques de dépôt	Absorptivité solaire	Emissivité (100°C)	Stabilité			Réf.
					Sous vide (T en °C)	Sous Air (T en °C)	Durée (h)	
<b>Absorbours intrinsèques</b>								
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]
<b>Absorbours métal semi-conducteur</b>								
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Si-Ge/Ag	Acier, Al	CVD	0,89	0,04 (300°C)	-	650 (He)	-	[39]
<b>Absorbours type corps noir</b>								
-	Acier	Paint	-	-	-	800	-	[40]
<b>Absorbours à surface texturée</b>								
Ni	Ni	-	0,92	0,09	-	300	-	[22]
Acier	Acier	Gravure par pulvérisation	0,93	0,22	440	-	-	[41]
Cr	Acier	Lithographie et évaporation	0,80-0,90	0,10-0,30	-	500	-	[33]
<b>Absorbours multicouches</b>								
Al-AlN <sub>x</sub> -AlN	Acier	Pulvérisation réactive	0,97	0,10	500	-	-	[42]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	Évaporation	0,85	0,11 (500°C)	900	-	500	[43]
HfO <sub>x</sub> /Mo/HfO <sub>2</sub>	Acier	Pulvérisation	0,92	0,09	800	500	2	[44]
Al/TiAlN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si	Holographie et Pulvérisation	0,97	0,13	-	300	-	[25]
TiN <sub>x</sub> /TiN <sub>y</sub>	Cu, Al	Pulvérisation réactive	-	0,14-0,40	-	700	-	[45]
<b>Absorbours composites métal-diélectrique</b>								
Ni-MgF <sub>2</sub> (1 couche)	Ni	Pulvérisation	0,96	0,13	-	450	446	[46]
Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 couche)	Acier	Pulvérisation	0,95	0,14 (427°C)	-	500 (Ar+H <sub>2</sub> )	36	[47]
Mo-SiO <sub>2</sub> (2 couches)	Acier	Pulvérisation	0,94	0,13 (580°C)	580	-	6	[48]
W-AlN (2 couches)	-	Pulvérisation	0,92-0,94	0,08-0,10 (350°C)	500	-	1	[49]
Pt/Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (multicouche gradué)	Cu Quartz	Évaporation	0,94	0,19 (150°C)	-	400 600	300	[50]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Cr, Mo	Pulvérisation	0,89-0,91	0,13 (20°C)	-	500	100	[51]

Tableau 2 : Propriétés optiques et performances en vieillissement de quelques exemples d'absorbours sélectifs

Dans ce tableau, de nombreux matériaux et leurs caractéristiques sont regroupés. Un absorbeur sélectif doit présenter une absorbance élevée dans la gamme solaire pour capter le maximum de rayonnement. L'absorbeur doit également avoir une émissivité la plus faible possible afin de limiter les pertes radiatives. Dans les matériaux exposés l'émissivité est comprise entre 0,04 et 0,40 et l'absorbance solaire entre 0,80 et 0,97. Les absorbeurs présentant des émissivités élevées (supérieures à 0,25) ou des absorbances faibles (inférieures à 0,90) ne sont pas des candidats idéaux pour la conception d'absorbeurs sélectifs industriels. On remarque que les absorbeurs composites présentés ont tous des propriétés optiques très intéressantes, de même que la majorité des absorbeurs multicouches. Les autres exemples d'absorbeurs sélectifs ont des résultats plus disparates qui dépendent des matériaux utilisés. Ce tableau présente également la stabilité en température de ces matériaux sous vide ou à l'air. La stabilité des matériaux testés sous vide est comprise entre 200 et 900°C (jusqu'à 500 h de recuit à 900°C [43]). Pour ceux vieillissés à l'air elle varie entre 300 et 700°C (jusqu'à 446 h à 450°C [46]). Très peu d'absorbeurs ont cependant été recuits sur des périodes longues (plusieurs centaines d'heures), ce qui empêche d'imaginer leur stabilité en conditions réelles d'utilisation. La stabilité en température et les propriétés optiques dépendent de nombreux paramètres tels que le type de matériau ou la technique de dépôt utilisée.

Ce tableau montre également que la majorité des absorbeurs sont actuellement réalisés par pulvérisation. Ce procédé est en effet très répandu industriellement car il permet un bon contrôle du dépôt en termes d'épaisseur, d'indices optiques, etc. La suite de ce chapitre présentera les matériaux que nous avons sélectionnés pour la fabrication d'empilements multicouches sélectifs, ainsi que les techniques d'élaboration de ces derniers.

Ce tableau laisse entrevoir la quantité d'études qu'il faut encore mener dans ce domaine en cherchant des matériaux à la fois performants optiquement et stables à hautes températures. Il sera nécessaire également de tester leur résistance à l'oxydation du fait de leur utilisation sous air. Parmi les multiples absorbeurs sélectifs existants le choix de ces travaux se porte vers les empilements multicouches du fait de leur facilité d'élaboration ainsi que de leur efficacité optique rapportée dans la littérature. Le paragraphe suivant détaille le choix des matériaux qui a été effectué en expliquant les propriétés ainsi que le rôle de chacun dans l'empilement.

## 2.2 – Choix des matériaux SiC:H et W et leurs propriétés

Nous avons vu précédemment qu'il existe de nombreux matériaux utilisés pour la fabrication d'absorbeurs sélectifs. Ils sont sélectionnés pour leurs propriétés mais également pour leurs techniques d'élaboration, que l'on souhaite les plus faciles à mettre en œuvre et les moins coûteuses possibles.

Dans cette partie nous allons présenter les matériaux qui ont été choisis pour ces travaux de thèse ainsi que leurs caractéristiques principales permettant d'envisager leur utilisation comme absorbeurs sélectifs. La suite de cette étude présente ces matériaux déposés en empilements multicouches. Nous verrons également que ce type de dépôt pourra par la suite évoluer vers un absorbeur de type composite métal-diélectrique. Pour obtenir un empilement multicouches pouvant être utilisé comme absorbeur sélectif il est nécessaire d'y retrouver deux familles de matériaux : un métal et un diélectrique. La couche métallique d'un absorbeur sélectif de type multicouches doit être un bon réflecteur dans la gamme du proche infrarouge et de l'infrarouge. De plus, l'absorbeur étant utilisé à

# Chapitre I

## Étude bibliographique

haute température le métal choisi devra être un métal réfractaire. D'autre part l'ensemble multicouches/substrat doit être sélectif, tenir en température sous vide et sous ambiance oxydante et également tenir sous contraintes thermomécaniques (cycles journaliers).

Ce paragraphe présente les deux matériaux qui ont été sélectionnés parmi le large choix de matériaux existants. La couche métallique sera une couche de tungstène (W) et la couche diélectrique sera une couche de carbure de silicium hydrogéné (SiC:H).

### 2.2.a - Couche métallique : tungstène W

Dans ce paragraphe nous allons donner les informations importantes concernant le tungstène, informations qui permettent de le sélectionner en tant que couche métallique de qualité pour un absorbeur sélectif.

Le tungstène est l'élément chimique de numéro atomique 74, de symbole W (de l'allemand Wolfram). Son nom français de tungstène est issu du suédois « tung » (lourd) et « sten » (pierre). C'est un métal de transition (colonne VI du tableau périodique des éléments). Il a été découvert en 1779 par Peter Woulfe alors qu'il examinait de la wolframite (minéral) [52].

Le tungstène pur est un métal dur de couleur allant du gris acier au blanc étain. Il est aussi extrêmement réfractaire. En effet il présente le plus haut point de fusion de tous les métaux (3422°C) et la plus grande résistance à la traction des métaux à une température supérieure à 1650°C, son module de Young est de 406 GPa. Il présente également une excellente résistance à la corrosion et il ne s'oxyde à l'air qu'à partir de 400°C.

La production mondiale (environ 80 kt en 2012) du tungstène est assurée entre 75 et 85% par la Chine (Figure 11). Les valeurs exactes diffèrent suivant les sources d'information car le niveau de la production chinoise est difficile à préciser et à certifier. La Russie et le Canada assurent les deux autres parts les plus importantes de la production mondiale. Le recyclage du tungstène permet d'alimenter entre un quart et un tiers de la demande mondiale.

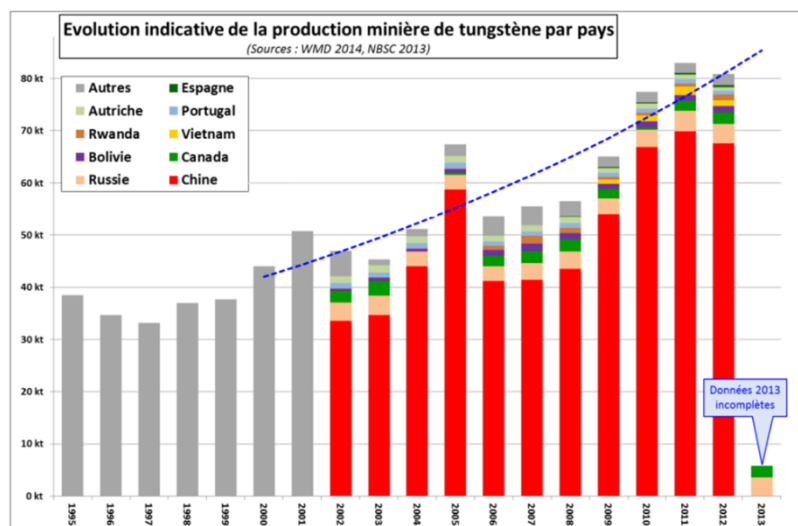


Figure 11 : Évolution de la production mondiale de tungstène [53]

Cette production mondiale en fonction des années peut également être étudiée en parallèle du prix au kilo du tungstène. Ce prix est resté inférieur à 10 US\$ entre les années 1900 et 1975 puis a connu une augmentation rapide entre 1985 et 2010 en passant de 7 US\$ à 55 US\$ (Figure 12).

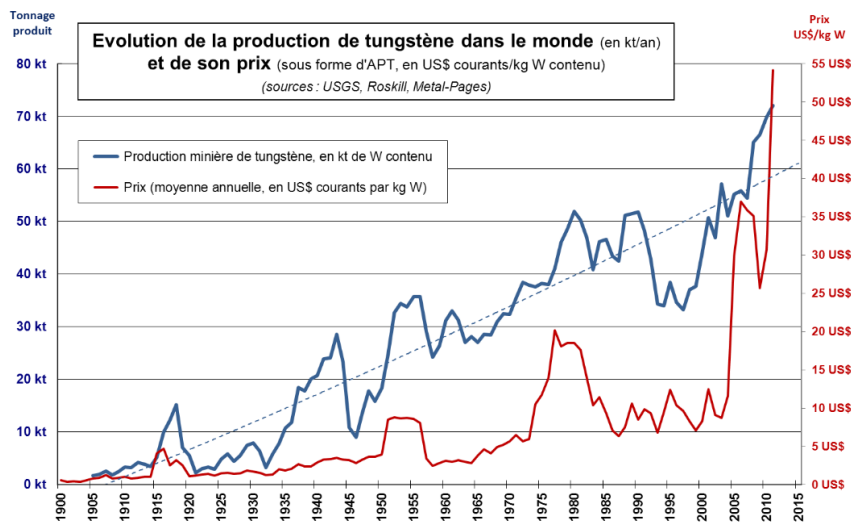


Figure 12 : Évolution de la production mondiale et du prix du W [54]

Les hausses et chutes des prix sont dues à des paramètres historiques mondiaux. En effet le pic aux alentours des années 1950 est lié à la guerre de Corée et à la stratégie de stockage mise en place à cette époque. Le pic atteint en 1980 est dû à l'atteinte des limites de capacité de production et donc à la spéculation qui en a découlé. La fermeture en 1986 de la dernière mine de tungstène en France (Salau, Ariège) est liée à la chute du cours du tungstène après 1980. La forte augmentation du prix du tungstène depuis 2005 provient de la croissance de la demande chinoise et des restrictions à l'exportation qu'elle a imposées.

Actuellement le prix du tungstène se situe aux alentours de 25 US\$/kg alors qu'en comparaison le titane se vend à 8 US\$/kg et le molybdène aux alentours 18 US\$/kg. Malgré le fait que le tungstène soit un matériau assez cher, les propriétés optiques et de stabilité thermique qu'il présente encouragent son utilisation dans des empilements multicouches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, où les quantités de matière nécessaires restent faibles. Il doit néanmoins être associé à un matériau diélectrique, présenté dans la partie suivante, pour obtenir les propriétés globales de l'empilement visé.

### 2.2.b - Couche diélectrique : carbure de silicium hydrogéné SiC:H

Ce paragraphe présente le carbure de silicium hydrogéné et ses propriétés qui le rendent intéressant en tant que matériau diélectrique dans l'empilement multicouches absorbeur sélectif.

Le carbure de silicium hydrogéné (SiC:H) est un matériau composé de silicium, de carbone et d'hydrogène. Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14 et de symbole Si. Il appartient au groupe des cristallogènes et se trouve sur la colonne IV du tableau périodique des éléments. Il a un point de fusion à 1414°C et un point d'ébullition de 3265°C. Le silicium s'oxyde rapidement à l'air en formant une couche d'oxyde stable de surface qui protège le matériau de l'oxydation en volume. Le carbone est l'élément chimique de numéro atomique 6 et de symbole C. Il appartient comme le Si au groupe des cristallogènes. L'hydrogène est l'élément chimique de numéro atomique 1 et de symbole H. Il est l'élément le plus abondant de l'Univers.

Le carbure de silicium SiC dont dérive le SiC:H est un matériau séduisant pour de nombreuses applications du fait de ses propriétés, en particulier sa bonne résistance à la température et son faible indice de réfraction. Le carbure de silicium hydrogéné autorise dès lors des propriétés équivalentes, ou modifiées par l'ajout d'hydrogène. Il présente de nombreuses propriétés

## Chapitre I

### Étude bibliographique

---

intéressantes et peut être déposé à partir de différents précurseurs par diverses techniques de dépôt, telles que le dépôt physique en phase vapeur [55] et le dépôt chimique en phase vapeur assisté ou non par plasma [56] [57]. Ces dépôts peuvent être élaborés à partir de précurseurs gazeux ou cibles solides. Dans le cas de notre étude, les couches de SiC:H seront élaborées à partir d'un mélange gazeux contenant de l'argon et du tétraméthysilane ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ). Ce précurseur organosilicié permet d'éviter l'utilisation du silane ( $\text{SiH}_4$ ), gaz pyrophorique qui nécessite des investissements importants de sécurité.

Le carbure de silicium hydrogéné est utilisé dans de nombreux domaines, que ce soit l'électronique, la mécanique ou l'optique. On le retrouve également dans les cellules solaires pour le photovoltaïque [58]–[65].

Les couches de type SiC:H possèdent un indice de réfraction élevé ( $n > 2,5$  à 630 nm), caractéristique importante pour la conception d'empilements sélectifs [66].

Le carbure de silicium hydrogéné est également un bon candidat pour les applications mécaniques. En effet, il possède une dureté élevée comprise entre 15 et 32 GPa [67]. Ce type de dépôt présente également des rugosités très faibles, inférieures à 5 nm [63], nécessaires aux applications optiques.

Les couches SiC:H sont, de plus, utilisées depuis de nombreuses années au sein du laboratoire PROMES tant pour leurs propriétés mécaniques [67], [68] que pour leurs propriétés optiques [69],[70]. PROMES a donc une bonne connaissance et un savoir-faire de ces matériaux ainsi que de leurs techniques de dépôts.

#### ***2.2.c – Empilement W /SiC:H***

Nous avons montré précédemment l'intérêt des couches de tungstène et de carbure de silicium hydrogéné : ces deux matériaux en couches minces ont des propriétés physico-chimiques prometteuses (optiques, mécaniques, chimiques et thermiques) pour l'utilisation dans un empilement sélectif de type multicouches.

Nous allons présenter dans cette partie le rôle de chaque couche dans l'empilement sélectif. En effet nous avons montré que le tungstène est naturellement sélectif et présente une réflectivité élevée dans l'infrarouge. Nous avons également noté que le SiC:H est un bon candidat pour l'absorption dans le domaine du visible. La Figure 13 représente l'effet de l'ajout de chaque couche sur la réflectivité simulée d'un empilement 4 couches alternées de W et SiC:H sur un substrat de fer (composant principal de l'acier inoxydable). Cette réflectivité est étudiée en fonction de la longueur d'onde afin d'observer la sélectivité spectrale de l'absorbeur.

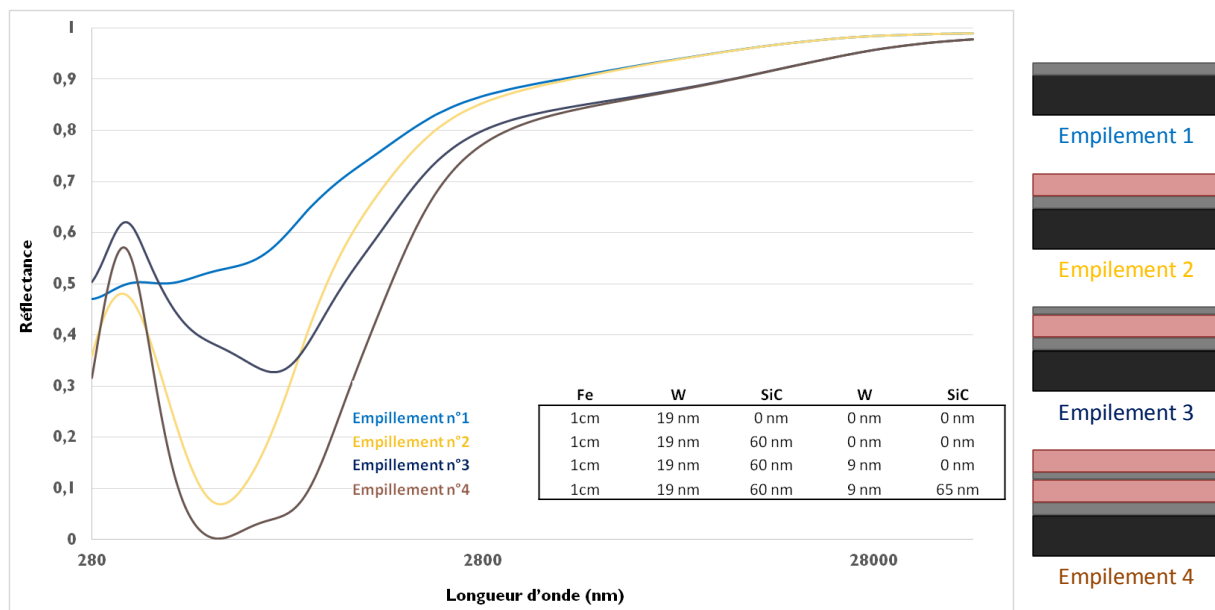


Figure 13 : Effet de l'ajout de chaque couche dans l'empilement sur la réflectivité

La courbe bleu clair (empilement n°1) représente la réflectivité d'une couche de W sur un substrat métallique. On observe que dans la gamme infrarouge la réflectivité dépasse les 90 % ce qui permet d'attendre un résultat intéressant pour des empilements complets. Pour obtenir une faible réflectivité (forte absorption) dans la gamme visible, qui est trop élevée pour le tungstène seul, il est cependant nécessaire d'ajouter une couche de type SiC:H (empilement n°2 en jaune). Elle permet en effet de passer d'un minimum (autour de 600 nm) de réflectivité de 50 % à 10 %. Ce phénomène est d'autant plus important lorsqu'on ajoute une couche de W (empilement n°3) et une couche de SiC:H (empilement n°4) supplémentaires. En ajoutant la dernière couche de SiC:H (empilement n°4) la réflectivité atteint un minimum de 0 % (à 600 nm) qui promet une absorbance élevée.

Les matériaux choisis permettent d'obtenir des caractéristiques optiques intéressantes lorsqu'ils sont combinés pour concevoir des empilements sélectifs. De nombreuses techniques de dépôts existent et peuvent être utilisées en fonction des matériaux à déposer mais également en fonction de nombreux autres paramètres. La partie suivante présentera les différentes techniques qui vont être utilisées pour déposer les couches minces de carbure de silicium hydrogéné et de tungstène.

### 3 - Dépôts de couches minces

Un dépôt de couche mince à la surface d'une pièce est utilisé pour lui conférer une fonctionnalité qu'elle n'a pas sans celui-ci. Le choix du matériau déposé pour une fonction donnée ainsi que sa technique de dépôt dépendent de nombreux paramètres tels que l'épaisseur de couche visée (Figure 14), la géométrie de la surface à recouvrir ou le type de substrat utilisé [71]. Les différentes techniques peuvent être classées en deux catégories qui sont :

- Les techniques par voie humide, nécessitant l'utilisation d'un liquide : sol gel, anodisation
- Les techniques par voie sèche : projection thermique, dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dépôt physique en phase vapeur (PVD)



# Chapitre I

## Étude bibliographique

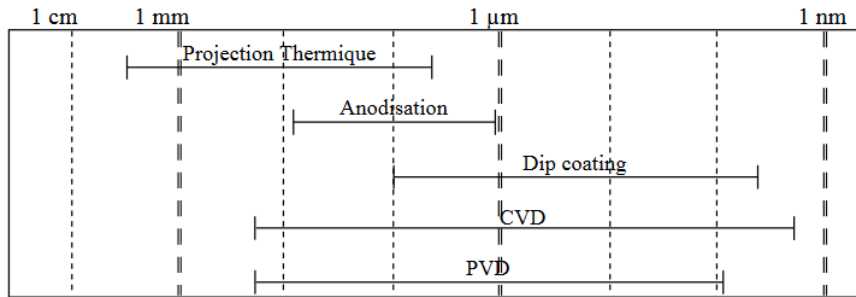


Figure 14 : Gamme d'épaisseur des revêtements déposés suivant différentes techniques [72]

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux techniques de dépôt de couches minces par voie sèche sous vide permettant la réalisation de couches minces ( $< 1 \mu\text{m}$ ) de W et de SiC:H. Notre intérêt se porte sur ces méthodes car elles sont transposables à l'industrie et chimiquement non polluantes (objectif REACH 2006). La couche métallique, qui aura le rôle de réflecteur infrarouge dans l'empilement sélectif présenté précédemment, sera déposée par PVD assistée par plasma. La couche céramique sera elle déposée par CVD assistée par plasma. Cette partie traitera du plasma et plus particulièrement des deux techniques de dépôts utilisées.

### 3.1 – Qu'est ce qu'un plasma ?

Le terme de plasma a été introduit en physique en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir lorsqu'il observait le comportement du gaz ionisé dans des tubes à décharges [73]. On désigne par plasma un gaz contenant des particules électriquement chargées en proportion telle que le milieu soit macroscopiquement neutre (équilibre des charges positives et négatives). Il est considéré comme le quatrième état de la matière.

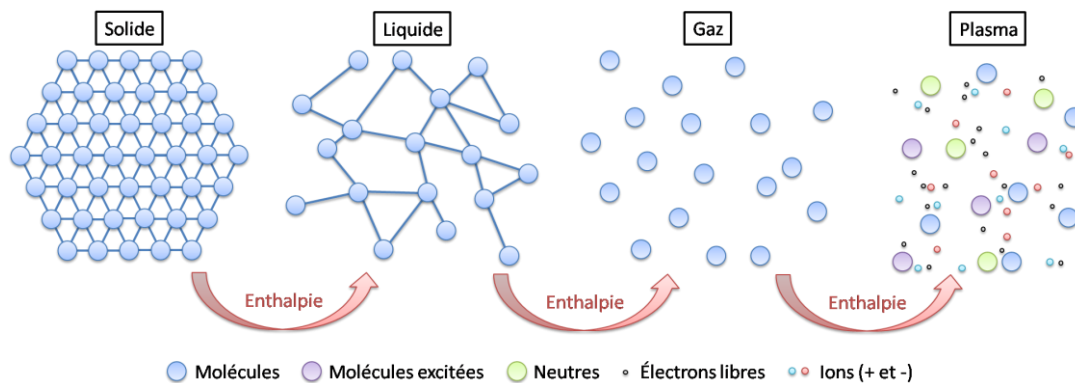


Figure 15 : Représentation schématique des différents états de la matière [70]

L'état plasma regroupe donc des milieux très différents. A l'état naturel, les plasmas sont présents partout dans l'univers (soleil, foudre, ionosphère, aurore boréale) mais ils peuvent également être générés de façon artificielle.

Les plasmas générés en laboratoire sont caractérisés par de nombreux paramètres. Ceux-ci dépendent de la nature du plasma (espèces, moyen d'excitation, température, etc). Les principaux paramètres sont présentés dans la partie suivante.

### 3.2 – Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La PVD (Physical Vapor Deposition) permet le dépôt de films minces par évaporation ou pulvérisation d'une cible solide. C'est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). La matière éjectée par la cible vient se condenser pour former un revêtement sur le substrat placé en regard. Il existe différents mécanismes physiques permettant de générer les espèces constituant le dépôt :

- L'évaporation sous vide : cette technique consiste à évaporer sous vide le matériau à déposer. L'évaporation peut se faire par différents modes : effet Joule, bombardement électronique, faisceau laser ou arc électrique.
- L'implantation ionique : ce procédé utilise un bombardement ionique continu ou périodique du substrat. Le substrat est porté à un potentiel négatif élevé pour attirer des ions positifs qui proviennent à la fois du gaz plasmagène et des atomes éjectés de la cible par le canon à ions qui la bombarde.
- La pulvérisation cathodique (Figure 16) : cette méthode permet le dépôt de n'importe quel matériau solide à faible température. De plus, c'est une technique simple à mettre en œuvre qui est actuellement très utilisée en milieu industriel. C'est cette méthode qui sera utilisée pour le dépôt des couches métalliques de l'empilement W/SiC:H présenté précédemment.

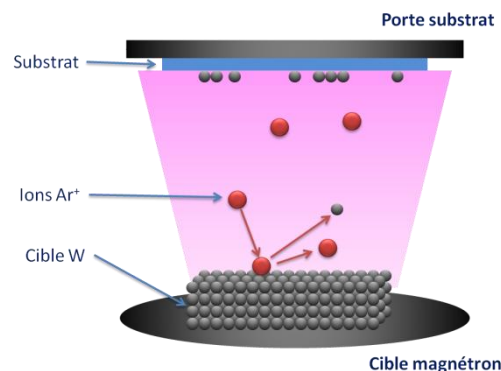


Figure 16 : Schéma de principe de la PVD utilisée dans cette étude (pulvérisation cathodique magnétron du W)

La pulvérisation cathodique consiste à éjecter les atomes de la cible grâce à un gaz ionisé. Les ions présents dans le plasma sont attirés par la cathode sur laquelle se trouve la cible. L'ion incident transfère son énergie à l'atome de surface au moment de la collision. Les particules pulvérisées sont en majorité électriquement neutres et sont diffusées dans toute l'enceinte à vide. Une partie de ces particules est alors recueillie par le substrat sur lequel se forme une couche mince [74]. Le dépôt est réalisé sous vide à une pression comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  mbar.

Afin d'améliorer la technique de dépôt de la pulvérisation cathodique, il est possible d'utiliser l'effet magnétron. En effet, la décharge qui crée le plasma ne donne qu'un faible taux d'ionisation ce qui entraîne une vitesse de dépôt lente. Pour augmenter celle-ci, il est possible d'installer un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inversées (Figure 17).

## Chapitre I

### Étude bibliographique

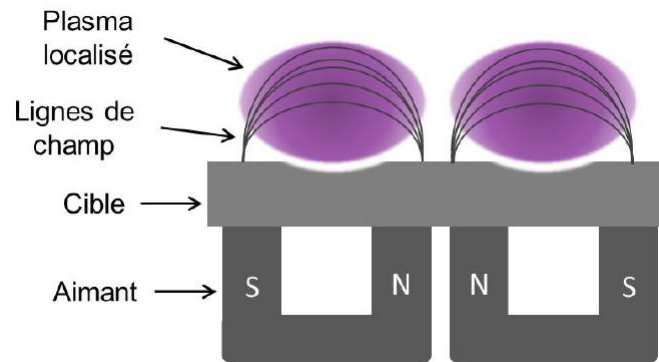


Figure 17 : Schéma de principe d'une cible équipée d'un système magnétron

L'ajout, sous la cible, d'un champ magnétique au champ électrique permet en effet d'en intensifier la pulvérisation en confinant les électrons énergétiques du plasma autour des lignes de champ magnétique, les rendant plus énergétiques et donc plus efficaces pour ioniser le plasma en contact avec la cible. Grâce à ce champ magnétique, les électrons ne se déplacent plus parallèlement au champ électrique mais suivent une spirale (Figure 18). Ils peuvent ainsi acquérir une énergie plus grande, qui leur permet de parcourir de plus grandes distances. Cette concentration plus importante d'électrons énergétiques augmente la probabilité d'ioniser des atomes et permet d'entretenir le plasma [71].

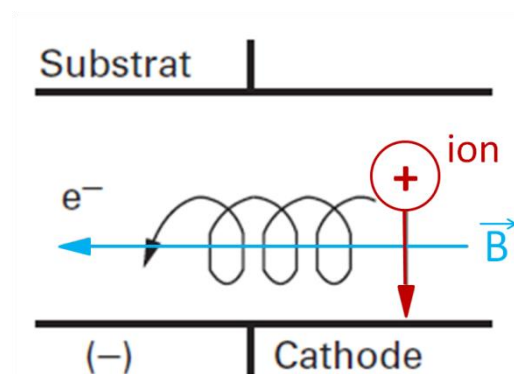


Figure 18 : Schéma de principe du magnétron [71]

Les dépôts effectués par PVD présentés dans cette thèse seront élaborés par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron ( $\nu = 13,56$  MHz). L'alimentation radiofréquence a été choisie afin de ne pas modifier la technique de dépôt dans le cas de l'utilisation d'une cible céramique telle que du SiC. En effet, cette méthode RF permet la pulvérisation de matériaux conducteurs ou diélectriques contrairement à une alimentation DC qui n'est utilisée que pour des matériaux conducteurs. L'alimentation radiofréquence utilise un champ électrique alternatif à haute fréquence. La tension d'attraction des ions vers la cible, appelée tension d'autopolarisation, est continue et dans notre cas négative. L'apparition d'une tension d'autopolarisation négative sur la cible est due au fait que les électrons, espèces très mobiles grâce à leur petite taille, sont attirés vers la cible lors de la demi-période positive du champ électrique alternatif. Les ions positifs du plasma, moins mobiles, ne peuvent quant à eux pas suivre la fréquence élevée imposée par le générateur RF et sont donc considérés comme quasi immobiles dans le plasma proche de la cible. Ainsi, la cible se charge d'un

potentiel continu négatif  $V_{DC}$ , qui se superpose au champ électrique alternatif et qui permet d'attirer les ions du volume plasma vers la cible pour la bombarder et en extraire des atomes.

Le dépôt physique en phase vapeur peut également être assisté par micro-ondes. Cette technique de dépôt a pour but de densifier le plasma radiofréquence pour augmenter les vitesses de dépôt et modifier les propriétés des couches obtenues. Le dépôt par plasma micro-ondes sera décrit plus en détail dans le paragraphe suivant.

### 3.3 – Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Contrairement à la PVD, la CVD (Chemical Vapor Deposition) n'utilise pas une source de matière solide mais un précurseur gazeux. C'est également une technique de dépôt de couches qui donne accès à de faibles épaisseurs. Il existe différentes techniques de dépôt par CVD :

- CVD thermique : ce procédé consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir en présence ou non d'autres gaz [75]. De fortes températures (de 300 à 1400°C) sont nécessaires pour permettre la décomposition du précurseur [71]. Après une ou plusieurs réactions chimiques, un produit solide se dépose sur le substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés. Il existe plusieurs procédés de CVD thermique tels que la MOCVD (Metal Organic CVD), la LPCVD (Low Pressure CVD) et l'ALE (Atomic Layer Epitaxy).
- CVD assistée par plasma (PACVD) : ce procédé permet de former à l'aide d'un plasma des espèces chimiquement actives (ions et radicaux libres) nécessaires à la croissance de la couche (Figure 19). L'avantage de cette technique est la plus basse température (25 à 400°C) lors du dépôt qui permet l'utilisation de presque tous les types de substrat si on utilise un plasma froid. C'est cette méthode qui sera utilisée pour le dépôt des couches de SiC:H de l'empilement W/SiC:H.

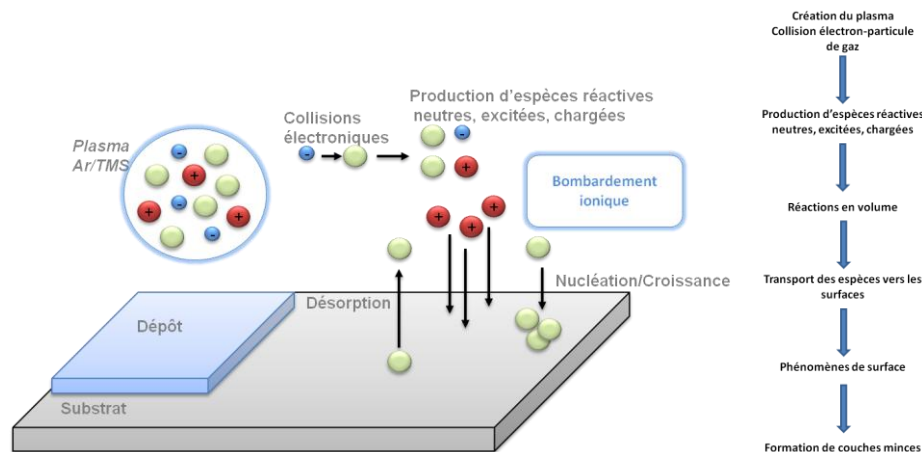


Figure 19 : Schéma de principe de la PACVD [70]

Le principe de la PACVD consiste à dissocier les précurseurs par impacts électroniques. Les atomes et radicaux ainsi créés s'adsorbent et réagissent ensuite à la surface du substrat suivant les schémas réactionnels conventionnels présentés en Figure 19. L'énergie thermique apportée au substrat ne sert plus qu'à assurer une mobilité de surface suffisante aux espèces actives pour assurer la croissance du film. Le plasma peut être produit par une décharge à courant continu, une décharge

# Chapitre I

## Étude bibliographique

pulsée, basse fréquence, radiofréquence ou micro-ondes (Figure 20). Ce sont les excitations basse fréquence et micro-ondes qui seront étudiées dans cette thèse. Dans le cas basse fréquence, un plasma réactif est généré autour du substrat à revêtir, l'excitation étant appliquée directement sur ce dernier.

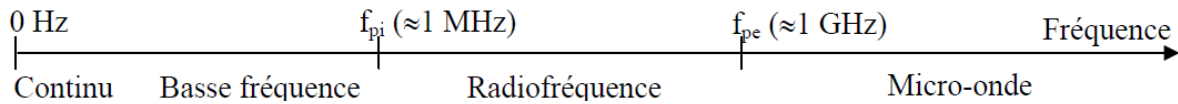


Figure 20 : Fréquences d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma [72]

Dans le cas d'une décharge micro-ondes, classiquement à 2,45 GHz, la densité électronique est élevée ( $> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ). Dans le cadre de cette thèse les sources micro-ondes utilisées sont des sources à Résonance Cyclotronique Électronique (ECR) (Figure 21). Le phénomène de résonance cyclotronique électronique consiste à accélérer des électrons par l'intermédiaire d'un champ électrique alternatif haute fréquence et d'un champ magnétique [76], ce qui densifie le plasma et permet donc d'envisager des vitesses de dépôt plus élevées et intéressantes pour l'industrie. Le transfert d'énergie du champ électrique aux électrons s'effectue aux endroits où le champ électrique micro-onde a une forte composante perpendiculaire aux lignes de champ magnétique et lorsque ce dernier vaut 875 Gauss. Les électrons chauds accélérés sont piégés par le champ magnétique et effectuent des oscillations entre deux points miroirs tout en restant confinés entre deux lignes de champ magnétique [77] [78].

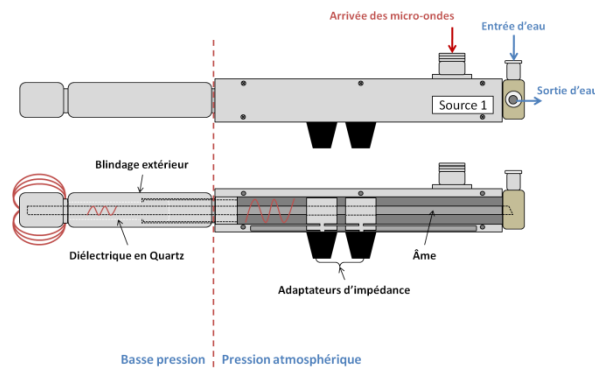


Figure 21 : Schéma de principe d'une source micro-onde ECR

Nous avons utilisé des sources commerciales de type crayons dipolaires fabriqués par la société BOREAL PLASMA (groupe HEF). Les sources sont constituées de deux parties [77] :

- Un applicateur de micro-onde constitué d'une ligne coaxiale. Cet applicateur comporte une fenêtre diélectrique permettant d'assurer l'étanchéité du vide, et un adaptateur d'impédance pour minimiser la puissance réfléchi.
- Un aimant permanent placé à l'extrémité de l'âme centrale de la ligne coaxiale et qui présente une symétrie azimutale autour de son axe d'aimantation. Le champ magnétique généré par celui-ci est représenté sur la Figure 22.

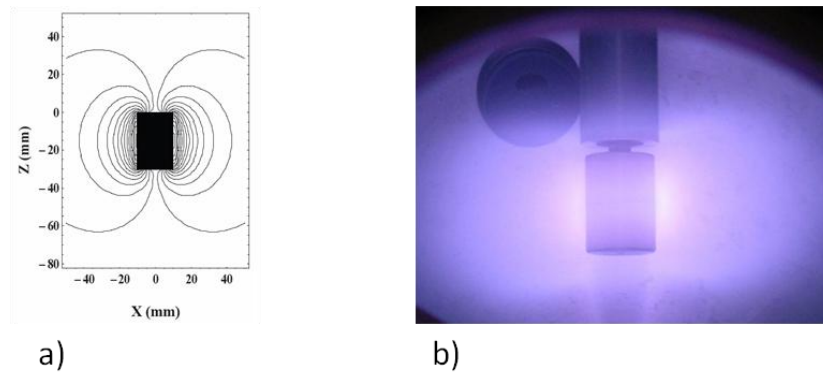


Figure 22 : a) Lignes de champ produites par un aimant cylindrique avec une aimantation axiale b) vue d'une source ECR en fonctionnement [77]

Les propriétés des plasmas dépendent de nombreux paramètres, comme la nature du gaz utilisé, la pression ou la concentration des espèces mais également des caractéristiques de l'excitation utilisée (tension, intensité, champ magnétique...) [67]. Le paragraphe suivant présente quelques-unes de ces caractéristiques.

### 3.4 – Paramètres du plasma

#### 3.4.a – Densité de particules et taux d'ionisation [79]

Au sein d'un plasma on retrouve trois groupes d'espèces :

- Les espèces neutres de densité  $n_n$
- Les ions positifs de densité  $n_+$  et les ions négatifs de densités  $n_-$ .
- Les électrons de densité  $n_e$

Ces densités s'expriment en particules par  $\text{cm}^3$ . Pour respecter la neutralité macroscopique d'un plasma, les espèces chargées positivement doivent s'équilibrer avec les espèces chargées négativement.

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

A partir de ces densités, on peut définir le taux d'ionisation par le rapport suivant (11). Ce taux d'ionisation noté  $\tau$  détermine la quantité d'espèces ionisées dans le plasma.

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

$\tau$  varie de  $10^{-10}$  à 1. Si  $\tau$  est supérieur à  $10^{-4}$  le gaz est fortement ionisé (plasmas chauds). Si  $\tau$  est inférieur à  $10^{-4}$  le plasma est faiblement ionisé (plasmas froids).

#### 3.4.b – Longueur de Debye [70][80]

Un plasma est considéré quasiment neutre lorsque son volume est supérieur à celui de la sphère de Debye, dont le volume est proportionnel à la longueur de Debye  $\lambda_D$ , qui est la distance maximale de non-neutralité électrique.

$$V_{\text{sphère de Debye}} = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (12)$$

# Chapitre I

## Étude bibliographique

$V_{\text{sphère de Debye}}$  : volume de la sphère de Debye en  $\text{m}^3$

$\lambda_D$  : longueur de Debye en m

$$\lambda_D = 743 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (13)$$

$T_e$  : température électronique en eV, représentant l'énergie moyenne des électrons dans le plasma.

### 3.4.c – Températures du plasma

Le plasma n'est pas uniquement caractérisé par la température électronique. En effet, la température est une grandeur qui permet de caractériser globalement l'énergie d'un milieu [81]. Un plasma étant constitué de plusieurs types de particules (électrons, ions, neutres) d'énergies différentes, il ne peut donc pas être décrit par une seule température, chacun de ces types de particules ayant des températures qui lui sont propres (Tableau 3).

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

Tableau 3 : Températures caractéristiques d'un plasma [67]

### 3.4.d – Fréquence plasma [82]

Lorsque le plasma subit une perturbation électrique, les ions et électrons en présence répondent par des oscillations de fréquence appelée fréquence plasma  $f_p$ . Celle-ci est donnée pour les ions  $f_i$  et pour les électrons  $f_e$  par :

$$f_i = \frac{\omega_i}{2\pi} \quad \text{avec} \quad \omega_i = \sqrt{\frac{n_i * e^2}{\epsilon_0 * m_i}} \quad (14)$$

$$f_e = \frac{\omega_e}{2\pi} \quad \text{avec} \quad \omega_e = \sqrt{\frac{n_e * e^2}{\epsilon_0 * m_e}} \quad (15)$$

Avec :

$\omega_{i,e}$  : pulsation plasma ionique, électronique

$m_{j,e}$  : masse de l'espèce considérée (ion ou électron) ;  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$  kg

$e$  : charge élémentaire ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C)

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$n_{i,e}$  : densité de l'espèce considérée (ion ou électron)

Dans le domaine des plasmas de laboratoire on distingue deux catégories de plasmas : les plasmas « thermiques et chauds » et les plasmas faiblement ionisés appelés « plasmas froids » [83].

- Les plasmas chauds sont traversés par des courants de forte intensité et contiennent des espèces lourdes dont la température ( $T_g$ ) est proche de celle des électrons ( $T_e$ ). Dans ce cas la concentration électronique est de  $10^{13}$  à  $10^{16}$  électrons par  $\text{cm}^3$ . La température est alors supérieure à 4000 K. Le gaz est complètement ionisé et est considéré à l'équilibre thermodynamique.

- Les plasmas froids sont eux caractérisés par un rapport  $T_e/T_g$  compris entre 10 et 100. La température est voisine de la température ambiante (300 à 1500 K). Ce gaz faiblement ionisé ( $10^{-6}$  à  $10^{-2}$ ) est hors équilibre thermodynamique. C'est ce type de plasma qui est utilisé pour les différentes techniques de dépôts étudiées dans ce travail.

Les grandeurs caractéristiques des différents plasmas utilisés sont mentionnées dans le Tableau 4 dans le cas d'un plasma d'argon.

Fréquence d'excitation ( $F_{\text{générateur}}$ )	$n_e / n_i$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$T_e$ (eV)	$f_e$	$f_i$		Remarques
BF (50-500 KHz)	$10^8 - 10^9$	3 à 4	90 à 284 MHz	330 kHz à 1,05 MHz	$F_{\text{géné}} < F_{\text{pi}} \ll F_{\text{pe}}$	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	$F_{\text{pi}} < F_{\text{géné}} \ll F_{\text{pe}}$	les ions ne suivent pas les alternances du champ
$\mu$ onde (2,45 GHz)	$10^{10} - 10^{12}$	$\approx 1$	898 MHz à 8,98 GHz	3,3 à 33 MHz	$F_{\text{pi}} \ll F_{\text{géné}} \leq F_{\text{pe}}$	les ions ne suivent pas les alternances du champ

Tableau 4 : Grandeurs caractéristiques pour un plasma d'argon pour plusieurs fréquences d'excitation

### 3.5 – Synthèse sur les procédés plasma

Les couches minces qui seront utilisées pour cette étude seront déposées par plasma à basse pression. Nous avons détaillé dans les parties précédentes les différents matériaux et techniques de dépôts étudiés.

Les couches de SiC:H, couches diélectriques de l'absorbeur sélectif multicouches, seront déposées à partir de plasmas basse fréquence ou micro-ondes. Ce dépôt est effectué par PACVD à partir d'un mélange gazeux d'argon et de tétraméthylsilane. Plusieurs types de conditions d'élaboration seront étudiés avec ce mélange gazeux afin d'obtenir une large gamme de dépôts et de propriétés. En plasma micro-ondes on peut notamment ajouter une polarisation sur le substrat à l'aide d'un plasma basse fréquence additionnel afin d'intensifier le plasma et d'obtenir des propriétés différentes. L'objectif de cette polarisation est de moduler la microstructure et donc les propriétés de la couche en utilisant le bombardement ionique. Ce phénomène peut avoir un effet bénéfique en densifiant la couche, voire en pulvérisant sélectivement certains environnements chimiques [84][85].

Les couches de W, couches métalliques de l'empilement, sont, elles, déposées à l'aide d'un plasma RF magnétron dont le principe a été détaillé précédemment. Ce dépôt effectué en PVD utilise l'argon pour pulvériser une cible solide de W. Il peut, comme les dépôts de SiC:H, être étudié avec de



# Chapitre I

## Étude bibliographique

---

nombreuses conditions d'élaboration. On pourra étudier l'effet de la température du substrat, l'ajout de micro-ondes pour densifier le plasma, ou d'une polarisation du porte-échantillon.

### 4 – Conclusion

Ce chapitre nous a permis de rappeler le principe de fonctionnement des centrales solaires à concentration ainsi que les principales technologies qu'il existe actuellement en comparant ces dernières (similitudes, différences, avantages/inconvénients de chacune).

Nous avons choisi de nous concentrer sur les centrales linéaires qui travaillent sur la gamme de température accessible pour des revêtements du type empilements multicouches (entre 200°C et 565°C), et ainsi mettre en avant le fonctionnement du tube absorbeur présent dans ces centrales, ainsi que les propriétés qu'il doit posséder pour être efficace, en particulier optiques (sélectivité spectrale, c'est-à-dire une forte absorptivité solaire et une faible émissivité infrarouge). Ce chapitre a également permis de présenter les principaux types d'absorbeurs qui peuvent être conçus, notamment ceux faisant appel à une fonctionnalisation de surface par ajout de revêtements sélectifs. Dans la suite de cette thèse l'absorbeur étudié sera un empilement multicouches métal/diélectrique. Les matériaux sélectionnés, le tungstène et le carbure de silicium hydrogéné, ainsi que leurs propriétés, ont également été présentés dans ce chapitre et leur choix a été argumenté.

Les matériaux choisis pour l'empilement seront déposés par plusieurs techniques de dépôt par plasma dont le principe et les caractéristiques ont été développés dans ce chapitre. On y retrouve la PACVD basse fréquence et micro-ondes qui seront utilisées pour les dépôts de SiC:H. La PVD et plus particulièrement la PVD par RF magnétron est présentée, pour le dépôt des couches de W. L'étape PVD pourra également être assistée par micro-ondes. Les dépôts de SiC:H et de W pourront également être effectués avec une polarisation basse fréquence appliquée au porte-échantillon afin d'augmenter la vitesse de dépôt et densifier les couches en croissance. L'état de l'art a montré que la majeure partie des absorbeurs sélectifs sont actuellement déposés par pulvérisation cathodique magnétron. L'utilisation conjointe de la PVD et de la PACVD est donc une manière originale de concevoir un empilement sélectif, qui pourra aussi être facilement mise en place par un industriel, de par la modularité des sources micro-ondes utilisées.

L'objectif de cette thèse est d'étudier d'abord séparément les couches utilisées dans l'absorbeur sélectif, puis des empilements complets. Cette étude se basera sur l'élaboration de dépôts, en utilisant différentes conditions expérimentales afin d'observer l'impact des paramètres de dépôts sur les propriétés physico-chimiques, morphologiques, mécaniques, thermiques, et surtout optiques des couches réalisées. Par la suite ces couches seront utilisées dans plusieurs empilements multicouches suggérés par la simulation optique afin d'obtenir les absorbeurs sélectifs ayant les propriétés les plus intéressantes. Ces monocouches et multicouches seront élaborées grâce à des techniques d'élaboration différentes dans deux réacteurs de dépôts. Une étude préliminaire concernant des monocouches W élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence, des monocouches SiC:H élaborées par PACVD basse fréquence, ainsi que des empilements 2 et 4 couches W/SiC:H est exposée dans le chapitre III. Puis un nouveau réacteur (IDEFIX) a été conçu et monté, utilisant des sources micro-ondes. Il est exposé en détails dans le chapitre IV. Il a permis le dépôt de monocouches W par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence, assistée ou non par des

micro-ondes, ainsi que de monocouches SiC:H par PECVD micro-ondes avec ou sans polarisation basse fréquence du substrat. L'étude de ces monocouches est exposée dans le chapitre V, tandis que leur association dans des empilements multicouches est rapportée dans le chapitre VI.

Le chapitre suivant présentera quant à lui les différents outils qui ont permis la simulation et la caractérisation des échantillons déposés, qu'ils soient monocouches ou multicouches.



---

## CHAPITRE II

---



## CHAPITRE II : OUTILS DE CARACTERISATION ET DE SIMULATION

Ce chapitre présente les différents outils de caractérisation de couches minces qui ont été utilisés pour l'étude des couches élaborées. Les réacteurs de dépôt PACVD basse fréquence (MicroPol#1) et micro-ondes (IDEFIX) qui ont servi respectivement aux études préliminaires et aux études en vue d'un transfert de technologie vers l'industrie seront quant à eux présentés dans les chapitres suivants.

Ces caractérisations ont été aussi bien optiques, thermiques que morphologiques afin d'acquérir une meilleure connaissance des couches minces élaborées et de leurs propriétés. Ces différentes techniques ont permis d'étudier aussi bien les couches de carbure de silicium hydrogéné SiC:H ou de tungstène W que les empilements multicouches.

La première partie du chapitre détaillera le principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), ainsi que le dispositif expérimental utilisé. Cette technique donne accès à l'absorption du matériau et donc aux liaisons qui le compose. Nous présenterons également dans cette partie l'identification des pics d'absorption que nous utiliserons dans le chapitre V traitant des monocouches élaborées et de leurs propriétés.

La deuxième partie aborde la microscopie électronique à balayage (MEB) permettant d'obtenir des images de surface et en tranches des couches élaborées et la micro-analyse par dispersion d'énergie (EDS) qui lui est associée. Cette dernière nous permettra d'étudier la composition chimique de nos monocouches de SiC:H et de W. Ces caractérisations ont été effectuées sur la plateforme EnRMAT de Perpignan.

Les deux parties suivantes présentent les techniques qui nous ont permis une analyse de la morphologie de surface des couches : la profilométrie à contact et la microscopie à force atomique (AFM).

Les caractérisations optiques seront effectuées par ellipsométrie spectroscopique dans le visible et spectrophotométrie des ultraviolets au moyen infrarouge. Les différents outils que nous avons utilisés pour effectuer ces mesures seront détaillés dans ce chapitre.

Afin de tester la tenue en température de nos couches, nous avons également utilisé un four permettant le vieillissement des échantillons sous différentes conditions de température et d'atmosphère.

Ce chapitre présentera enfin les codes commerciaux (logiciel CODE) et maison (COPS) qui ont servi à la simulation optique et l'optimisation de nos empilements multicouches qui seront présentés dans le chapitre VI.

## Chapitre II

### Outils de caractérisation et de simulation

## 1 – Caractérisation de microstructure des matériaux

### 1.1 – Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

#### 1.1.a – Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR) est basée sur l'absorption de radiations infrarouges par le matériau analysé. Quand une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge moyen ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), les liaisons entre atomes vibrent à différentes fréquences que l'on note  $\nu_{\text{vib}}$ . Ces fréquences dépendent de la nature des liaisons et de leur environnement chimique. Une molécule absorbe une partie des photons reçus lorsque la fréquence de ces derniers correspond à l'une de ses fréquences de vibration. Deux modes de vibration existent : les vibrations d'allongement (stretching) le long de l'axe de la liaison et les vibrations de déformations angulaires (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, qu'elles se produisent dans le plan ou hors du plan (Figure 23).

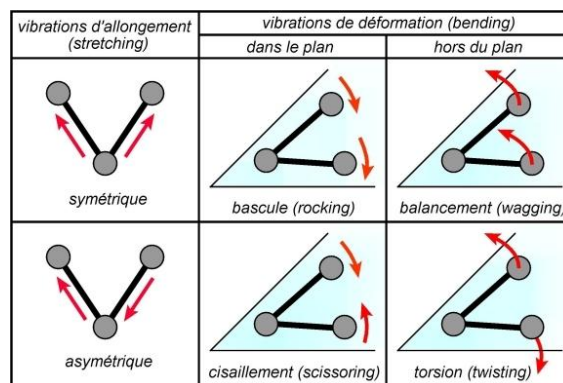


Figure 23 : Modes de vibration infrarouge d'une molécule [67]

Un spectrophotomètre équipé d'une source infrarouge est utilisé pour illuminer un échantillon de matériau simultanément sur toute une gamme de longueurs d'ondes. Le faisceau réfléchi ou transmis par l'échantillon est acquis sous forme d'un interférogramme combinant la réponse à toutes les longueurs d'ondes analysées, issu d'un interféromètre de Michelson. Cet interférogramme est ensuite traité mathématiquement par transformée de Fourier afin d'obtenir l'absorbance (16) de ce corps pour chacune de ces longueurs d'onde. Ainsi un spectre comportant des pics ou des bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la nature chimique de l'échantillon est établi [86].

$$\text{Absorbance} = -\log T \quad (16)$$

Avec :

T : Transmittance

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (17)$$

$I_0$  : Intensité incidente

I : Intensité transmise

### 1.1.b – Dispositif utilisé

Le laboratoire PROMES dispose d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Nicolet 6700 fonctionnant dans le domaine  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  fourni par Thermo Scientific (Figure 24) [87] avec une résolution maximale de  $0,11 \text{ cm}^{-1}$ . Lors des mesures, la résolution est fixée à  $4 \text{ cm}^{-1}$  afin de réduire le temps d'acquisition tout en gardant la qualité de spectre nécessaire à l'étude. L'analyse peut se faire par transmission ou par réflexion du faisceau incident. L'enceinte du spectromètre est purgée à l'air sec (sans vapeur d'eau) et sans  $\text{CO}_2$ . Le détecteur utilisé est de type MCT (Mercure Cadmium Tellure) et la séparatrice est en KBr (Bromure de Potassium).

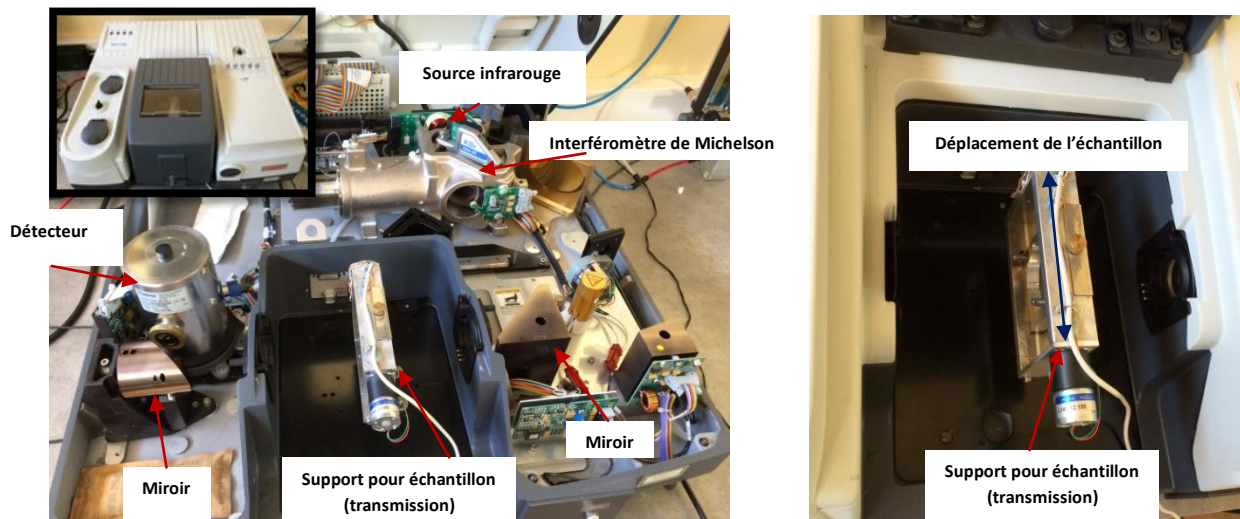


Figure 24 : Spectrophotomètre Nicolet 6700 Thermo Scientific [87]

### 1.1.c – Identification des bandes d'absorption infrarouge

Les spectres IRTF obtenus représentent l'absorption du matériau analysé en fonction du nombre d'onde des photons du faisceau incident. Ils présentent le plus souvent plusieurs zones, dont la principale située entre  $600$  et  $1300 \text{ cm}^{-1}$  est appelée « fingerprint ». Cette zone correspond à l'identité du matériau. Dans le cadre de cette thèse, les matériaux analysés sont du SiC:H et la « fingerprint » correspond à l'absorption des liaisons caractéristiques du SiC:H, de type Si-C et C-C (Figure 25). Le tungstène ne peut pas être étudié à l'aide du FTIR en transmission car il n'est pas transparent dans la gamme de longueur d'onde étudiée. Les liaisons pouvant être présentes dans cette zone pour nos matériaux sont répertoriées dans le Tableau 5 ci-après. Deux autres zones d'absorption sont visibles sur les spectres IRTF des matériaux SiC:H,  $[2000 ; 2300]$  et  $[2600 ; 3100] \text{ cm}^{-1}$  (Figure 25), qui sont respectivement caractéristiques des liaisons de type Si-H et C-H.



## Chapitre II

### Outils de caractérisation et de simulation

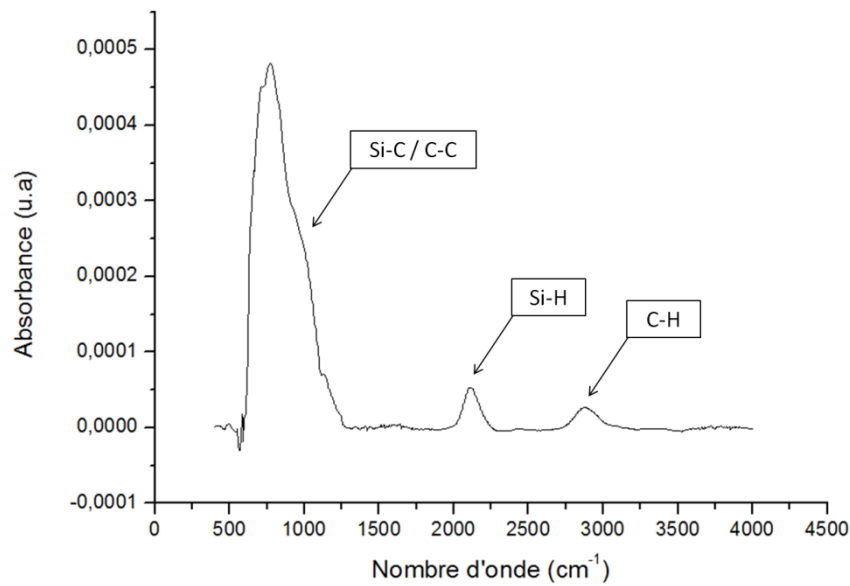


Figure 25 : Exemple de spectre FTIR pour un échantillon de type SiC:H

Fingerprint			
Position des pics( $cm^{-1}$ )			Liaisons chimiques
600	650	680	SiH <sub>n</sub>
680	700	725	SiC/SiCH <sub>2</sub>
725	750	800	SiC/SiCH <sub>3</sub>
800	830	860	Fin SiCH <sub>3</sub>
900	930	970	SiH <sub>n</sub>
988	998	1008	Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Si
1020	1030	1040	Si-O-Si
1150	1167	1200	Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Si
1225	1250	1280	SiCH <sub>3</sub>

Tableau 5 : Contributions des bandes d'absorption infrarouge observées expérimentalement dans la gamme 600 - 1300  $cm^{-1}$  sur un échantillon de type SiC:H [67][69][70]

### 1.2 - Microscopie électronique à balayage (MEB) et micro-analyse par dispersion d'énergie (EDS)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir l'image (de quelques centaines de  $\mu m$  à quelques dizaines de nm) de la surface d'un échantillon et de déterminer les éléments chimiques présents par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

### 1.2.a - Principe

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'émission d'électrons produits par un « canon à électrons » et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et la surface de l'échantillon. Ces électrons qui bombardent la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau. Le volume d'interaction étudié, appelé poire de diffusion (Figure 26), dépend du numéro atomique moyen (densité) de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Il est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Dans ce volume d'interaction, les électrons incidents, appelés électrons primaires, transmettent leur énergie au matériau par collisions multiples. Ces collisions génèrent de nombreux phénomènes secondaires comme la réémission d'électrons et de rayonnement X, caractéristiques d'un élément chimique, et dont la détection permet d'obtenir la morphologie et la composition chimique de l'échantillon étudié.

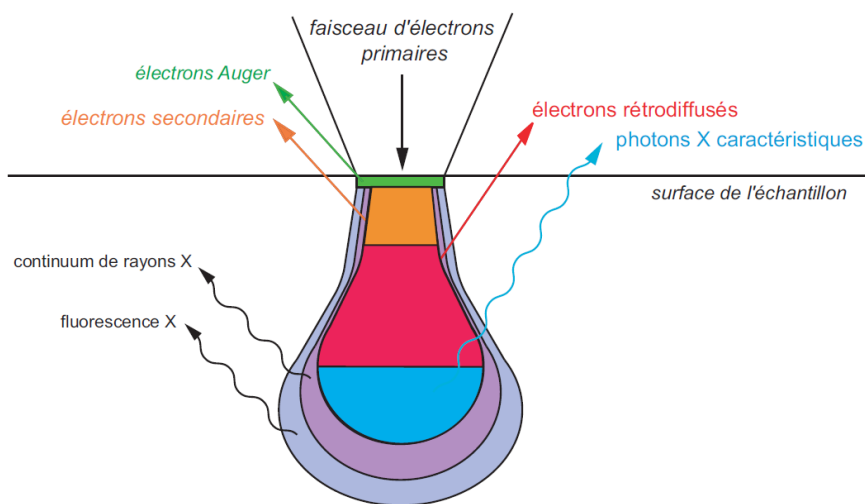


Figure 26 : Interaction entre le faisceau électronique et le matériau

Une partie des électrons primaires subit des collisions élastiques (sans perte d'énergie cinétique) avec les atomes du matériau. La détection de ce type d'électrons rétrodiffusés permet de visualiser un contraste chimique au sein de l'échantillon.

Pour obtenir une image du contraste topographique de surface, il faut détecter les électrons dits secondaires. Ils sont créés par le passage d'un électron primaire près d'un atome. L'électron primaire peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié. L'énergie de ce dernier ne peut excéder 50 eV. De par la faible énergie des électrons secondaires, seuls les atomes en proche surface ( $< 10 \text{ nm}$ ) produisent des électrons secondaires pouvant s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur.

Si, lors de la collision inélastique entre un électron primaire et un atome, un électron d'une couche interne de l'atome est éjecté, un électron d'une couche plus énergétique vient combler la lacune. L'énergie libérée par cette transition électronique donne lieu à l'émission d'un photon X. Chaque élément chimique ayant une structure électronique unique, ce photon possède une énergie caractéristique propre à l'élément qui l'a émis. Les photons X sont donc classés suivant leurs énergies (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) (Figure 27) ou leurs longueurs d'onde (WDS : Wavelength

## Chapitre II

### Outils de caractérisation et de simulation

Dispersive Spectroscopy) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Cette dernière technique permet une meilleure résolution et facilite la séparation des pics [88]–[90].

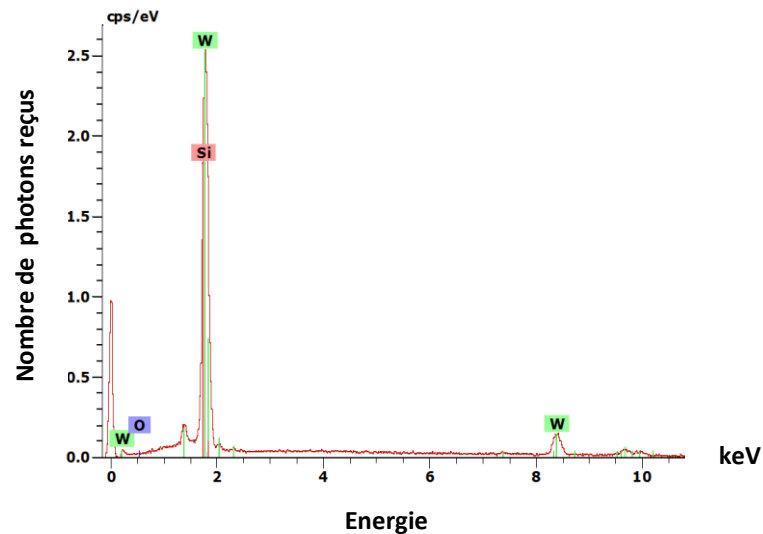


Figure 27 : Exemple de spectre EDS obtenu pour un échantillon de tungstène

#### 1.2.b – Dispositif utilisé

L'appareil utilisé dans ce travail est un SEM – FEG (Scanning Electron Microscopy – Field Emission Gun) de modèle S-4500. Il possède une résolution théorique de 1,5 nm à 15 kV et de 4 nm à 1 kV. Il est couplé à un système d'analyse EDS kevox (Figure 28).

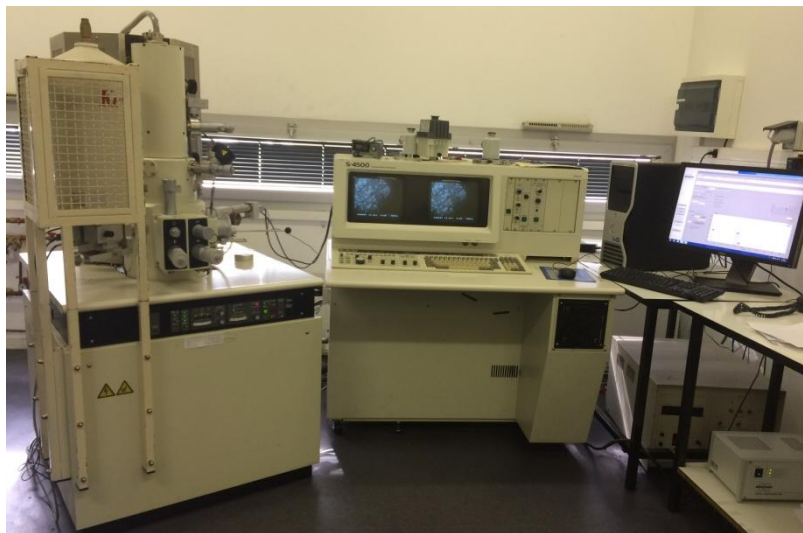


Figure 28 : Microscope électronique à balayage S-4500 Hitachi

#### 1.3 – Profilométrie

La profilométrie a pour but de d'étudier la rugosité de surface d'un échantillon et de mesurer les épaisseurs des couches déposées.

### 1.3.a – Principe de fonctionnement

Un profilomètre est un instrument à exploration progressive qui permet de mesurer les reliefs dans le but de déterminer la rugosité ou la micro-géométrie de l'échantillon étudié. Un profilomètre peut être optique, ou à contact comme dans notre cas (Figure 29). Un stylet à pointe diamant prend des mesures électromécaniquement en se déplaçant sur la surface d'un échantillon selon une longueur, une vitesse et une force de stylet fixées. Le stylet est relié à un transformateur différentiel variable linéaire, qui produit et traite des signaux électriques qui correspondent aux modifications de surface de l'échantillon. Plusieurs paramètres peuvent alors être déterminés, parmi lesquels on peut noter :

- La hauteur maximale  $R_p$  : plus grande des hauteurs du profil
- La hauteur moyenne  $R_c$  : valeur moyenne des hauteurs des éléments du profil
- La profondeur maximale  $R_v$  : plus grande des profondeurs du creux
- La profondeur moyenne : valeur moyenne des profondeurs
- L'écart moyen (arithmétique  $R_a$  ou quadratique  $R_q$ ) : moyenne (arithmétique ou quadratique) des valeurs des ordonnées.  $R_q$  (ou RMS) est la variance autour de  $R_a$ , moyenne des valeurs absolues des profondeurs des aspérités (pics ou creux) de surface.
- Le facteur d'asymétrie  $R_{sk}$  : quotient de la moyenne des cubes des valeurs des ordonnées par le cube du paramètre  $R_q$  à l'intérieur d'une longueur de base. Si  $R_{sk} > 0$ , des pics pointent au-dessus d'une surface plus plate. Une surface telle que  $R_{sk} < 0$  présente au contraire de profondes vallées sous un plateau plus lisse.
- Le facteur d'aplatissement  $R_{ku}$  : Quotient de la moyenne des valeurs à la puissance 4 des ordonnées par la valeur à la puissance 4 du paramètre  $R_q$  à l'intérieur d'une longueur de base

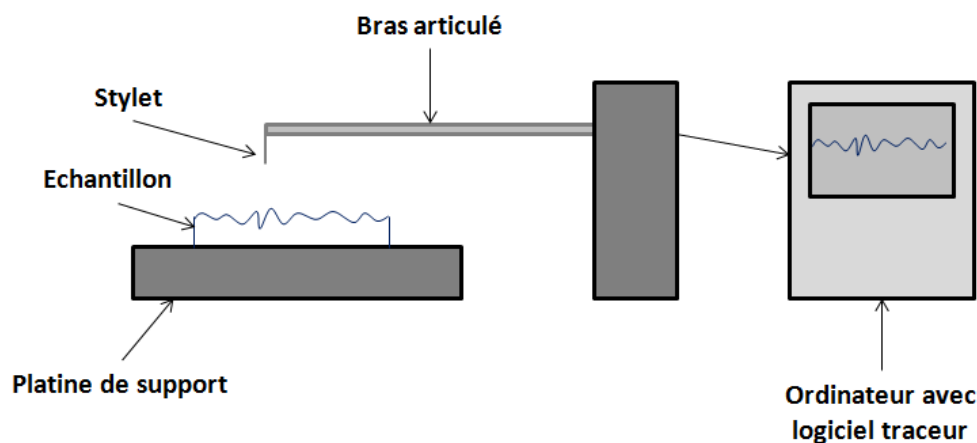


Figure 29 : Schéma d'un profilomètre à contact

### 1.3.b – Dispositif utilisé

Le profilomètre utilisé pour cette thèse est un profilomètre 3D à stylet fourni par Bruker de modèle Dektak XT [91]. Il peut être équipé de différentes têtes, dont deux sont disponibles au laboratoire. La première a un rayon de courbure de  $2 \mu\text{m}$  qui permet d'effectuer les mesures de rugosité de surface. La seconde a un rayon de courbure de  $12,5 \mu\text{m}$  qui permet d'effectuer des mesures de contraintes. Le logiciel Vision64 est utilisé pour analyser et traiter les résultats. Ce programme permet également d'ajuster l'illumination du système, le positionnement de l'échantillon sous le stylet en utilisant une

## Chapitre II

### Outils de caractérisation et de simulation

platine millimétrée en X et Y. A l'aide de ces réglages nous pouvons faire des mesures en un seul balayage ou des mesures automatiques pour obtenir une image 2D de la surface.



Figure 30 : Profilomètre Dektak XT Bruker

#### 1.4 – Microscope à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique, comme la profilométrie, permet d'observer l'état de surface d'un échantillon. Elle est basée sur la mesure des forces entre un fin stylet et la surface étudiée et permet d'imager des surfaces avec une résolution, transversale et verticale, de l'ordre du nanomètre.

Le Microscope à Force Atomique ou AFM (Atomic Force Microscopy) est un instrument d'imagerie à champ proche dont le principe repose sur la mesure de l'interaction mécanique entre l'extrémité d'un fin stylet et la surface de l'échantillon étudié. Le capteur de force est un ressort-lame (stylet) encastré à une extrémité et muni d'une pointe à l'autre extrémité. Il peut également être appelé « cantilever ». Ce cantilever est mis en mouvement à l'aide d'une céramique piézo-électrique. Les forces d'interaction entre le stylet et la surface de l'échantillon modifient la déflexion ou la torsion du stylet. Les mesures de ces déformations s'effectuent grâce à la déviation d'un faisceau lumineux réfléchi par l'extrémité du stylet (Figure 31) [92].

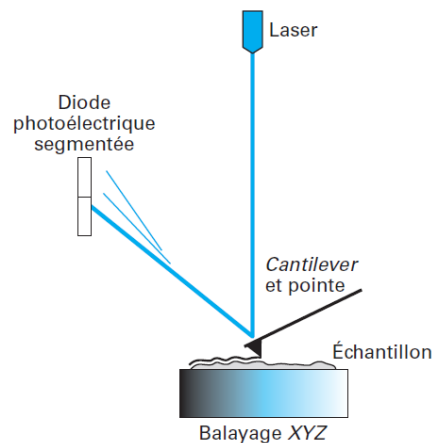


Figure 31 : Schéma de principe de l'AFM [92]

L'AFM fournit soit des images tridimensionnelles haute résolution du relief de la surface de l'échantillon, soit des cartographies des propriétés spécifiques de surface (électrostatiques ou magnétiques) selon le type de sonde et le mode de fonctionnement utilisés.

Dans ce travail, le mode qui a été utilisé est le mode dynamique en contact intermittent appelé « tapping » [70]. Ce mode correspond au cas où le cantilever n'est pas en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Il oscille à une fréquence proche de celle de sa résonance avec une amplitude élevée (une centaine de nanomètres). En utilisant cette méthode nous pouvons nous affranchir des forces de capillarité toujours présentes sur la surface des échantillons lorsque l'on travaille à l'air libre et qui peuvent perturber la mesure. Le tapping permet également de limiter les effets de la force de friction sur la mesure du signal topographique.

Ce mode nous permet d'observer la topographie de surface de l'échantillon. Pour cela l'amplitude d'oscillation sert de signal d'asservissement qui corrige la position du cantilever afin que l'amplitude reste constante.

Il est possible d'associer au signal topographique en mode tapping, un signal à contraste de phase. En effet, un déphasage peut exister entre l'oscillation de la pointe et celle de la lame piézoélectrique (l'actuateur) servant à exciter mécaniquement le cantilever. Ce déphasage varie en fonction des propriétés des zones traversées. Il est donc possible de dresser une cartographie des caractéristiques de l'adhésion et/ou de l'élasticité de la proche surface.

Les propriétés morphologiques des matériaux peuvent avoir un impact sur les propriétés optiques de ceux-ci. Les outils nous permettant de caractériser ces propriétés sont présentées dans les parties suivantes. Ces caractérisations regroupent l'ellipsométrie spectroscopique ainsi que la spectrophotométrie.

## 2 – Caractérisations des propriétés optiques des matériaux

### 2.1 – Ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase

L'ellipsométrie permet de déterminer les indices optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) d'un matériau en couche mince mais également son épaisseur.

## Chapitre II

### Outils de caractérisation et de simulation

#### 2.1.a – Principe

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface qui consiste à envoyer un faisceau lumineux sur un échantillon plan d'un matériau en couche mince. Une partie de ce faisceau est absorbée ou transmise par l'échantillon, alors qu'une autre est réfléchiée par la surface.

Le changement de polarisation entre la lumière incidente et la lumière réfléchiée par le matériau est mesuré à travers les paramètres ellipsométriques  $\Psi$  (ratio d'amplitude) et  $\Delta$  (différence de phase), qui dépendent de ses constantes optiques (indices optiques de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$  en fonction de la longueur d'onde) et de son épaisseur (Figure 32).

L'indice de réfraction  $n$  représente la réduction de la vitesse de phase  $v$  de passage d'une onde électromagnétique dans un milieu par rapport à sa vitesse  $c$  de passage dans le vide ( $n = c / v$ ).

Le coefficient d'extinction  $k$  est une mesure de perte d'énergie de la radiation électromagnétique traversant un milieu, prenant en compte l'absorbance, la diffusion et la luminescence du matériau. Il dépend de la densité moléculaire du matériau, de l'opacité et de la masse volumique. Les faibles coefficients caractérisent les matériaux transparents et les bons diélectriques tandis que les coefficients élevés sont propres aux matériaux opaques et conducteurs [93].

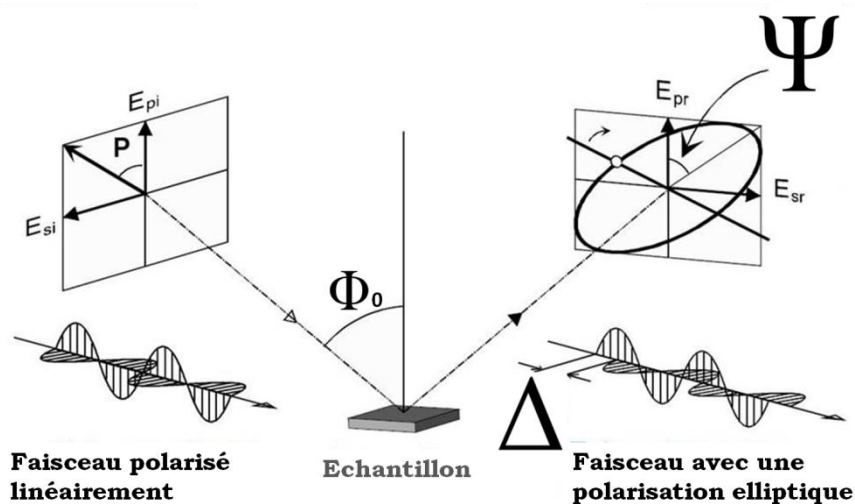


Figure 32 : Schéma de fonctionnement de l'ellipsométrie

#### 2.1.b – Dispositif utilisé

L'ellipsomètre utilisé pour obtenir les résultats présentés dans le chapitre V (dépôts SiC:H par PACVD micro-ondes et W par PVD) est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase de type UVISEL fourni par Jobin Yvon (Figure 33) [94] de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Il permet des mesures spectrales allant de 260 à 2100 nm. Les mesures effectuées pour le chapitre III (dépôts SiC:H par PACVD basse fréquence) ont quant à elles été obtenues à PROMES à partir d'un ellipsomètre de type MM16 également fourni par Jobin Yvon. Celui-ci permet des mesures uniquement entre 430 et 850 nm.

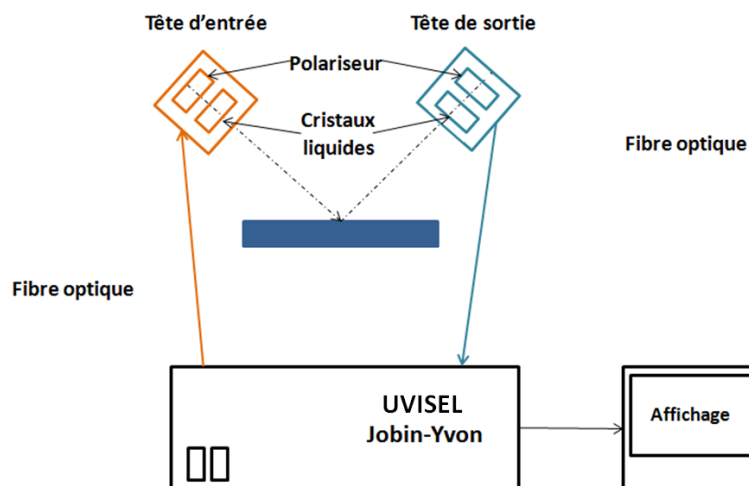


Figure 33 : Schéma de l'ellipsomètre UVISEL Jobin Yvon

Différentes formules de dispersion ont été utilisées pour cette thèse. La formule de dispersion Tauc-Lorentz [95] a été choisie pour décrire la variation spectrale de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  de nos dépôts de type SiC:H. Le modèle de Drude [96] à trois oscillateurs a lui été choisi pour obtenir ces informations pour les couches de W. Les détails de ces formules de dispersion sont présentés en annexes.

Pour les couches SiC:H par PACVD basse fréquence (chapitre III), un modèle simple ne considérant que la couche SiC:H sur substrat silicium a été utilisé pour remonter à l'épaisseur et aux indices optiques des couches. Le modèle utilisé pour simuler les couches SiC:H par PACVD micro-ondes (chapitre V) est plus complexe (Figure 34). Il tient compte de l'oxyde natif qui peut être présent à la surface des substrats en silicium utilisés. Son épaisseur est fixée à 2 nm. Ce modèle tient également compte de la possible présence de vide dans la partie supérieure de la couche qui pourrait correspondre à une rugosité de surface, rugosité qui sera mesurée par microscopie à force atomique. Pour cela une couche contenant 50% de matière et 50% de vide est ajoutée à la surface de la couche. L'épaisseur de cette couche, donc la rugosité de surface, est un paramètre du modèle qui est calé de même que l'épaisseur de la couche uniquement composée de SiC:H.

4	<input checked="" type="checkbox"/>	6.26	<input type="checkbox"/> %	<input checked="" type="checkbox"/> ISiCH_microonde7_TL.udf	50.00 %	<input checked="" type="checkbox"/> Void.ref	50.00 %	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3	<input checked="" type="checkbox"/>	766.69		<input checked="" type="checkbox"/> ISiCH_microonde7_TL.udf				<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2	<input type="checkbox"/>	2.05		<input type="checkbox"/> SiO2_osc_natif sur Si.dsp				<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1	<input type="checkbox"/>	100503.38		<input type="checkbox"/> c-Si_HJY.ref				<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5				<input type="checkbox"/> Void.ref				<input checked="" type="checkbox"/>	

Figure 34 : Modèle ellipsométrique utilisé pour les dépôts de type SiC:H

Dans le cas des échantillons de tungstène du chapitre V, déposés sur substrat silicium, quelles que soient les conditions d'élaboration, le modèle utilisé tient compte de la couche d'oxyde natif du substrat dont l'épaisseur est fixée à 2 nm (Figure 19). Le modèle de Drude et ses oscillateurs suffit quant à lui à l'étude des couches sans ajouter de rugosité de surface prise en compte pour les SiC:H. Pour les échantillons du chapitre 3, l'oxyde natif n'est pas pris en compte.



## Chapitre II

### Outils de caractérisation et de simulation

3	<input checked="" type="checkbox"/>	300.00	<input checked="" type="checkbox"/> W_simple_34_3osc+drd.udf	x	x
2	<input type="checkbox"/>	2.05	<input type="checkbox"/> SiO2_osc_natif sur Si.dsp	x	x
1	<input checked="" type="checkbox"/>	100503.38	<input checked="" type="checkbox"/> c-Si_HJY.ref	x	x
0			<input checked="" type="checkbox"/> Void.ref	x	

Figure 35 : Modèle ellipsométrique utilisé pour les dépôts de type W

Les résultats d'indices optiques obtenus à l'aide des études par ellipsométrie spectroscopique seront confrontés à des résultats de spectrophotométrie dont les différents outils sont présentés dans le paragraphe suivant.

### 2.2 – Spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une technique de caractérisation optique qui a pour but de connaître la réponse optique d'un échantillon (réflexion ou transmission) dans un domaine de longueur d'onde défini.

#### 2.2.a – Principe de fonctionnement

Un spectrophotomètre permet de mesurer la réflexion ou la transmission d'une lumière incidente par un échantillon. Les spectrophotomètres sont en général classés selon le domaine de longueurs d'onde qu'ils analysent. On distingue les spectrophotomètres ultraviolet-visible-proche infrarouge et les spectrophotomètres infrarouge. Ces deux outils ont été utilisés afin de déterminer les propriétés optiques des dépôts effectués sur une gamme de longueur d'onde étendue.

Un spectrophotomètre est constitué de plusieurs éléments :

- une ou plusieurs lampes qui émettent dans une certaine gamme de longueurs d'onde
- un monochromateur qui diffracte la lumière incidente pour séparer les différentes longueurs d'onde dans le cas du spectrophotomètre UV-Vis-NIR. Dans le cas du spectrophotomètre IR on utilise un interféromètre de Michelson.
- un porte-échantillon
- un ou plusieurs détecteurs en fonction de la gamme spectrale étudiée

Il peut s'ajouter à cela une sphère d'intégration afin de pouvoir mesurer la lumière transmise ou réfléchiée par l'échantillon dans toutes les directions (spéculaire et diffuse).

Les deux grandeurs qui peuvent être mesurées sont la réflectivité spectrale  $R(\lambda)$  et la transmissivité spectrale  $T(\lambda)$ . L'absorptance spectrale  $A(\lambda)$  est déduite des grandeurs précédentes à l'aide de la loi suivante :

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (18)$$

Ces mesures permettent de calculer l'absorption solaire  $\alpha_s$  et l'émissivité  $\epsilon$  de surfaces absorbantes ainsi que le rendement héliothermique (conversion du rayonnement solaire en électricité) de récepteurs solaires utilisant ces surfaces, selon les équations (7), (8), (9) respectivement (chapitre 1). L'absorbance solaire est calculée à partir de la réflectivité entre 0,25 et 4  $\mu\text{m}$ , et l'émissivité entre 0,25 et 30  $\mu\text{m}$  par pas de 5 nm [15].

Une température de 500°C a été choisie car elle est proche de la température limite des fluides caloporteurs utilisés dans les centrales solaires linéaires. Pour le rendement héliothermique, un récepteur type Fresnel est considéré : concentration solaire de 50, rendement optique de 0,5. La température ambiante est fixée à 25°C et l'irradiance solaire à 900 W/m<sup>2</sup>.

#### 2.2.b – Dispositifs utilisés

Les deux dispositifs utilisés sont implantés au laboratoire PROMES sur le site d'Odeillo et appartiennent à la plateforme nationale de recherche et de développement sur le solaire concentré SOCRATE (SOlaire Concentré : Recherche Avancée et Technologie Energétique) équipement d'excellence.

Spectrophotomètre UV/Vis/proche infrarouge :



Figure 36 : Spectrophotomètre Lambda 950 Perkin Elmer

Le spectrophotomètre UV/Vis utilisé est un modèle Lambda 950 fourni par Perkin Elmer (Figure 36) [98] pourvu d'une sphère intégrante de 150 mm de diamètre permettant les mesures de réflectivité et de transmission normale hémisphérique (incidence 8°) entre 250 et 2500 nm. La sphère intégrante utilisée est revêtue de Spectralon® fortement réflecteur.

L'échantillon est éclairé grâce à une source monochromatée dans une direction donnée proche de la normale. Une fois que la lumière a atteint l'échantillon, elle diffuse dans toutes les directions, dans une proportion dépendant de la réflectivité du matériau, à l'intérieur d'une sphère intégrante (Figure 37). Après de multiples réflexions sur les parois de la sphère, la lumière atteint le détecteur placé en bas de la sphère. Le faisceau incident est ensuite superposé au faisceau réfléchi pour calculer la réflectance du matériau à une longueur d'onde donnée. On effectue cette mesure pour plusieurs longueurs d'onde afin de balayer le spectre de l'UV-Visible et proche infrarouge. Pour effectuer une mesure de réflectance, il est nécessaire d'étalonner le dispositif avec une référence de réflectance. On utilise comme étalon un échantillon du même type de matériau réflecteur que celui utilisé pour la sphère (Spectralon).

## Chapitre II

### Outils de caractérisation et de simulation

Cet appareil mesure la réflectivité dite totale, c'est-à-dire spéculaire + diffuse. La réflectivité est dite spéculaire lorsqu'un rayon incident donne un rayon réfléchi unique, l'angle d'incidence étant égal à l'angle de réflexion. La réflectivité est diffuse lorsque la lumière est réfléchie dans un grand nombre de directions et l'énergie du rayon incident est redistribuée dans une multitude de rayons réfléchis.

Le spectrophotomètre est équipé de deux sources lumineuses, une source de deutérium (190 à 400 nm) et un filament de tungstène (350 à 800 nm), ainsi que de deux détecteurs, photomultiplicateur (mesurant un courant proportionnel aux photons incidents) et InGaAs pour les gammes [190 ; 860] nm et [860 ; 3300] nm respectivement.

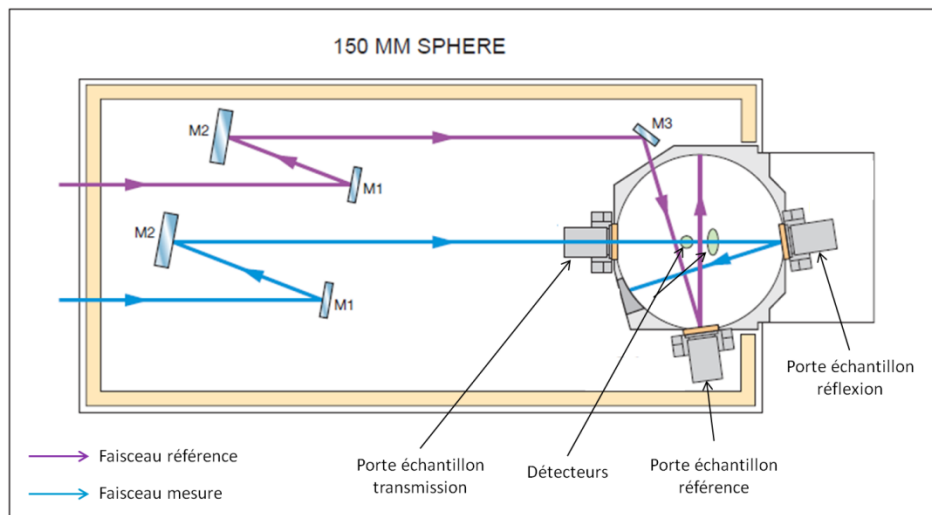


Figure 37 : Schéma de fonctionnement de la sphère intégrante du spectrophotomètre UV-Vis [98]

### Spectrophotomètre IR :



Figure 38 : Réflectomètre SOC100 et spectromètre Thermo-Electron (Nicolet 6700)

Le réflectomètre SOC100 HDR (Figure 38) est associé à un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de modèle Nicolet 6700 fourni par Thermo-Electron [87] (Figure 38) pour effectuer la mesure de la réflectivité hémisphérique directionnelle (HDR). Cet appareil de mesure travaille sur une gamme spectrale de 2 à 25  $\mu\text{m}$  et une gamme d'angles de réflexion de 8 à 70°.

Une source infrarouge est placée à l'un des foyers d'un miroir doré demi ellipsoïde qui renvoie le rayonnement sur l'échantillon placé à l'autre foyer (Figure 39). Le rayonnement est réfléchi par l'échantillon et capté par un détecteur (mobile) qui guide ce rayonnement vers le FTIR. Celui-ci va calculer la réflectivité associée à chaque longueur d'onde en décomposant par transformée de Fourier l'interférogramme du rayonnement incident réfléchi par l'échantillon.

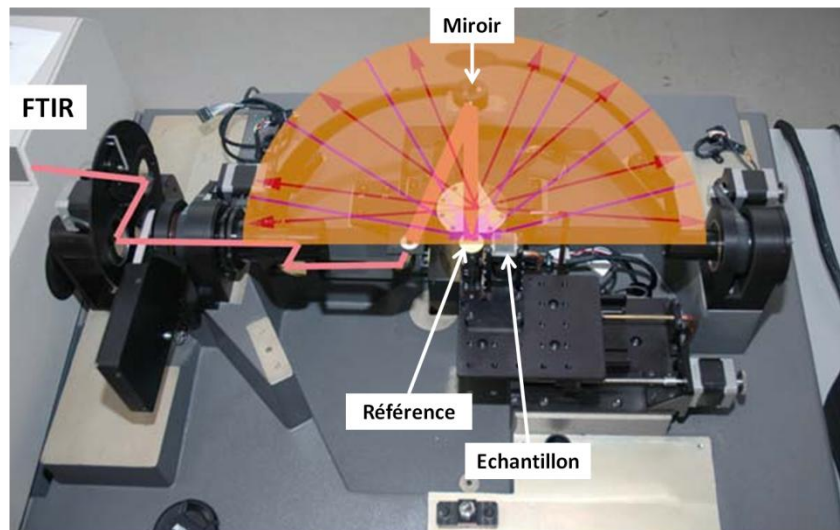


Figure 39 : Réflectomètre SOC 100HDR [site promes]

### 3 – Outils pour le vieillissement des matériaux

Des tests de vieillissement ont été réalisés sur les couches SiC:H et W, ainsi que sur les empilements W/SiC:H, grâce à un banc dédié aux vieillissements longue durée nommé ALTHAIA (Aging Long-term Test in Humid Air or Inert Atmosphere), installé au four solaire d'Odeillo.



Figure 40 : Banc de vieillissement ALTHAIA

Ce banc de vieillissement permet notamment d'effectuer des tests de tenue en température des matériaux jusqu'à 1200°C à l'air ambiant statique. Le four tubulaire utilisé dans ce banc est fourni

## Chapitre II

### Outils de caractérisation et de simulation

---

par Thermconcept. Il possède une longueur de chauffe à température constante ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) de 400 mm, et un diamètre de 100 mm. Il permet d'effectuer des recuits statiques ou des cyclages thermiques longue durée à l'aide d'un programmeur jusqu'à 500 segments de rampe/maintien. Afin de suivre et d'enregistrer les profils de température réelle imposée à l'échantillon, des thermocouples sont installés au-dessus des échantillons pendant toute la durée des tests et reliés à un enregistreur de données (Graphtec GL220).

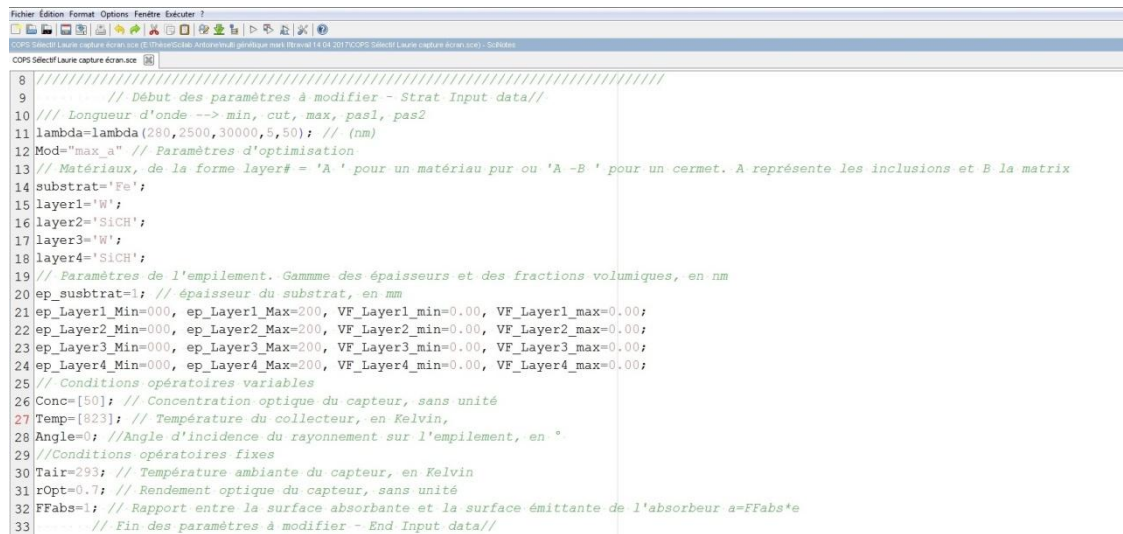
#### 4 – Outils de simulation optique des matériaux

Afin de maximiser l'efficacité optique des empilements multicouches basés sur nos matériaux W/SiC:H, les propriétés optiques de ces empilements ont été simulées puis optimisées grâce à des codes commerciaux (SCOUT/CODE pour COating DEsigner de Wolfgang Theiss [99]) ou maison (COPS pour Code d'Optimisation des Performances Solaires, développé sous Scilab [100] par Antoine Grosjean [101], Figure 41).

Ces codes utilisent les coefficients de Fresnel pour calculer la réflectivité, la transmittivité et l'absorptivité spectrales d'empilements de couches minces à partir des indices optiques des matériaux constitutifs (indice de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$ ) sur un domaine spectral incluant le spectre solaire et infrarouge. Comme les indices optiques ne sont pas souvent disponibles sur une gamme spectrale assez large, les codes effectuent alors une interpolation/extrapolation numérique pour compléter la gamme spectrale. Il a été observé au laboratoire que l'extrapolation générée par le logiciel commercial CODE n'est pas pertinente et induit des erreurs de calcul des propriétés dans la gamme extrapolée (infrarouge). Ces erreurs ont amené à développer le code maison COPS où elles sont minimisées grâce à une extrapolation linéaire plus juste.

Les deux codes permettent de calculer les propriétés optiques d'empilements simples (1 à 8 couches pour COPS) ou de composites. À partir d'un spectre solaire, ils permettent d'obtenir les propriétés pertinentes pour les absorbeurs solaires : absorbance solaire, émissivité et rendement héliothermique (conversion soleil-chaleur).

Le second intérêt de ces codes est d'aider à la détermination d'une structure optimisée en termes d'épaisseurs des couches, et de composition pour les composites, dans le but d'optimiser l'une de ces propriétés optiques solaires (maximiser l'absorbance solaire ou le rendement, minimiser l'émissivité). Pour ce faire, le logiciel CODE utilise une méthode d'optimisation classique de type moindres carrés, qui est rapide mais présente l'inconvénient d'être très sensible au choix des paramètres initiaux, que sont les épaisseurs et compositions servant de point de départ à l'optimisation. Le code COPS utilise quant à lui une méthode d'optimisation basée sur un algorithme génétique. Un algorithme génétique est un programme informatique inspiré de la sélection naturelle et de l'évolution. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet toujours d'obtenir un résultat sans avoir à choisir des paramètres initiaux adéquats. En effet, il s'agit simplement d'indiquer un minimum et un maximum de chaque paramètre, dans notre cas les épaisseurs de chaque couche. L'algorithme procède par réduction successive de l'intervalle des épaisseurs jusqu'à obtenir celles permettant d'optimiser au mieux la propriété optique choisie.



```

8 ////////////////////////////////////////////////////////////////////
9 // Début des paramètres à modifier - Strat Input data//
10 // Longueur d'onde --> min, cut, max, pas1, pas2
11 lambda=lambda(280,2500,30000,5,50); // (nm)
12 Mod="max_a" // Paramètres d'optimisation
13 // Matériaux, de la forme layer# = 'A' pour un matériau pur ou 'A-B' pour un cermet. A représente les inclusions et B la matrix
14 substrat='Fe';
15 layer1='W';
16 layer2='SiCH';
17 layer3='W';
18 layer4='SiCH';
19 // Paramètres de l'empilement. Gamme des épaisseurs et des fractions volumiques, en nm
20 ep_substrat=1; // épaisseur du substrat, en nm
21 ep_Layer1_Min=000, ep_Layer1_Max=200, VF_Layer1_min=0.00, VF_Layer1_max=0.00;
22 ep_Layer2_Min=000, ep_Layer2_Max=200, VF_Layer2_min=0.00, VF_Layer2_max=0.00;
23 ep_Layer3_Min=000, ep_Layer3_Max=200, VF_Layer3_min=0.00, VF_Layer3_max=0.00;
24 ep_Layer4_Min=000, ep_Layer4_Max=200, VF_Layer4_min=0.00, VF_Layer4_max=0.00;
25 // Conditions opératoires variables
26 Conc=[50]; // Concentration optique du capteur, sans unité
27 Temp=[823]; // Température du collecteur, en Kelvin,
28 Angle=0; //Angle d'incidence du rayonnement sur l'empilement, en °
29 //Conditions opératoires fixes
30 Tair=293; // Température ambiante du capteur, en Kelvin
31 rOpt=0.7; // Rendement optique du capteur, sans unité
32 FFabs=1; // Rapport entre la surface absorbante et la surface émittante de l'absorbeur a=FFabs*e
33 // Fin des paramètres à modifier - End Input data//

```

Figure 41 : Interface du code COPS

L'inconvénient de cette méthode est la durée liée à la complexité du problème, notamment à la gamme d'épaisseur et à l'intervalle de longueurs d'onde choisis pour obtenir la meilleure précision sur les propriétés optiques calculées. Dans tous les cas, l'optimum trouvé est un optimum local et non pas global. Il n'existe aucun moyen de montrer que l'optimisation obtenue est le meilleur optimum local. Cependant, l'écart entre les optima locaux est une erreur numérique (par exemple une différence d'épaisseur de 0,1 nm), ce qui ne pose donc pas de problèmes expérimentaux. En effet, l'erreur d'optimisation est bien inférieure à la précision expérimentale sur les épaisseurs réellement déposées (de l'ordre du nm).

Afin de valider ces codes de simulation optique, des échantillons ont été déposés expérimentalement, en suivant les préconisations des codes sur les épaisseurs de couches optimales. Puis les propriétés optiques mesurées expérimentalement ont été comparées aux propriétés optiques simulées. Les résultats sont présentés dans le chapitre VI sur les empilements multicouches.

Le chapitre suivant présente quant à lui l'étude de faisabilité de ces empilements multicouches à partir de monocouches de SiC:H élaborées par PACVD et de W élaborées par PVD.



---

## CHAPITRE III

---





## CHAPITRE III : FAISABILITÉ DE COUCHES SÉLECTIVES PAR PROCÉDÉS ALTERNÉS PACVD/PVD

Ce chapitre présente les études préliminaires qui nous permettent de vérifier la faisabilité d'élaboration et les performances optiques des empilements W/SiC:H choisis, détaillés dans le chapitre I. Ce chapitre a pour but d'étudier les monocouches de carbure de silicium hydrogéné et de tungstène individuellement afin d'en déterminer les propriétés morphologiques, optiques et physico-chimiques. Ces monocouches seront ensuite associées dans des empilements pour vérifier leur sélectivité spectrale.

La première partie de ce chapitre présentera le réacteur MicroPol#1 utilisé pour l'élaboration des différentes couches, en utilisant les techniques exposées dans le chapitre I (PACVD basse fréquence pour le carbure de silicium hydrogéné, pulvérisation magnétron pour le tungstène). Elle regroupera un descriptif général du réacteur et des différentes parties qui le composent mais également les conditions d'élaboration qui seront utilisées.

L'étude des monocouches de SiC:H sera présentée dans la deuxième partie de ce chapitre. Après avoir déterminé leurs propriétés optiques, morphologiques et physico-chimiques, nous observerons l'effet d'un vieillissement thermique à l'air sur ces différentes propriétés.

De même que pour les monocouches de SiC:H, la troisième partie présentera les caractérisations effectuées sur les monocouches de tungstène élaborées par PVD. Nous noterons également l'effet du vieillissement sur ces monocouches.

La dernière partie de ce chapitre détaillera les différents types de modélisation qui ont été effectués pour déterminer la structure optiquement optimale d'empilements multicouches combinant les monocouches présentées dans les parties précédentes. Ces empilements ont ensuite été élaborés et caractérisés afin de déterminer leur capacité à remplir le rôle de revêtements à sélectivité spectrale pour les absorbeurs solaires.

Nous concluons ce chapitre en détaillant les performances atteintes par nos empilements et en présentant les différents points à modifier pour optimiser les résultats obtenus.

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

---

#### 1 – Réacteur MicroPol#1

##### 1.1 – Descriptif

Le réacteur MicroPol#1 (Figure 42) est le réacteur qui a servi aux études préliminaires. Il permet le dépôt de couches minces SiC:H par PACVD basse fréquence (BF) 50 kHz à couplage capacitif, sous une pression de l'ordre de 0,7 Torr (1 mbar) dans un intervalle de température allant de 200°C à 600°C. Dans notre cas la température de dépôt sera fixée à 350°C afin de comparer avec les travaux précédents [67]. Les espèces permettant la croissance des couches sont issues de la décomposition des vapeurs du précurseur liquide, le tétraméthylsilane (TMS), diluées dans un gaz vecteur, ici l'argon (Ar).

Ce réacteur permet également les dépôts de couches de tungstène par PVD magnétron alimentée en radiofréquence (RF) à 13,56 MHz, sous une pression de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar et pour lesquels la température sera également fixée à 350°C. Ce dépôt s'effectue par pulvérisation d'une cible solide de tungstène de deux pouces de diamètre montée sur une cathode magnétron TORUS fournie par Kurt J. Lesker. Cette cathode est munie d'un shutter pour permettre de protéger la cible de la contamination lors des dépôts des couches de SiC:H. Le gaz plasmagène utilisé pour pulvériser cette cible est l'argon, introduit directement par une injection radiale à la surface de la cible positionnée sur la cathode magnétron.

L'enceinte du réacteur MicroPol#1 se compose de deux parties distinctes, le sas de chargement des échantillons et le réacteur de dépôt. Ces deux parties sont séparées par une vanne tiroir de diamètre 100 mm qui permet d'isoler l'enceinte de dépôt lors de la mise à l'atmosphère du sas pour le chargement du substrat vierge. Le substrat est fixé à l'extrémité d'une canne de transfert motorisée traversant l'ensemble du dispositif et permettant de choisir la position de l'échantillon dans l'enceinte par rapport à la cathode. La distance substrat/cathode est fixée pour ce travail à 15 cm. Cette distance permet d'obtenir un dépôt uniforme.

Le sas de chargement est constitué d'une enceinte en acier inoxydable de 250 mm de diamètre et de 336 mm de hauteur et comporte 4 brides en DN 100 (hublot, pompage, jauge, bride pleine) et 2 brides en DN 63.

Le réacteur de dépôt, en partie basse du réacteur, est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable de 250 mm de diamètre et de 160 mm de hauteur interne qui comporte 4 brides horizontales en DN 100 (hublot, insertion de gaz, pompage, jauge).

La partie inférieure de l'enceinte est une bride avec rallonge qui permet la fixation et le réglage en hauteur de la cathode magnétron alimentée par un générateur RF.

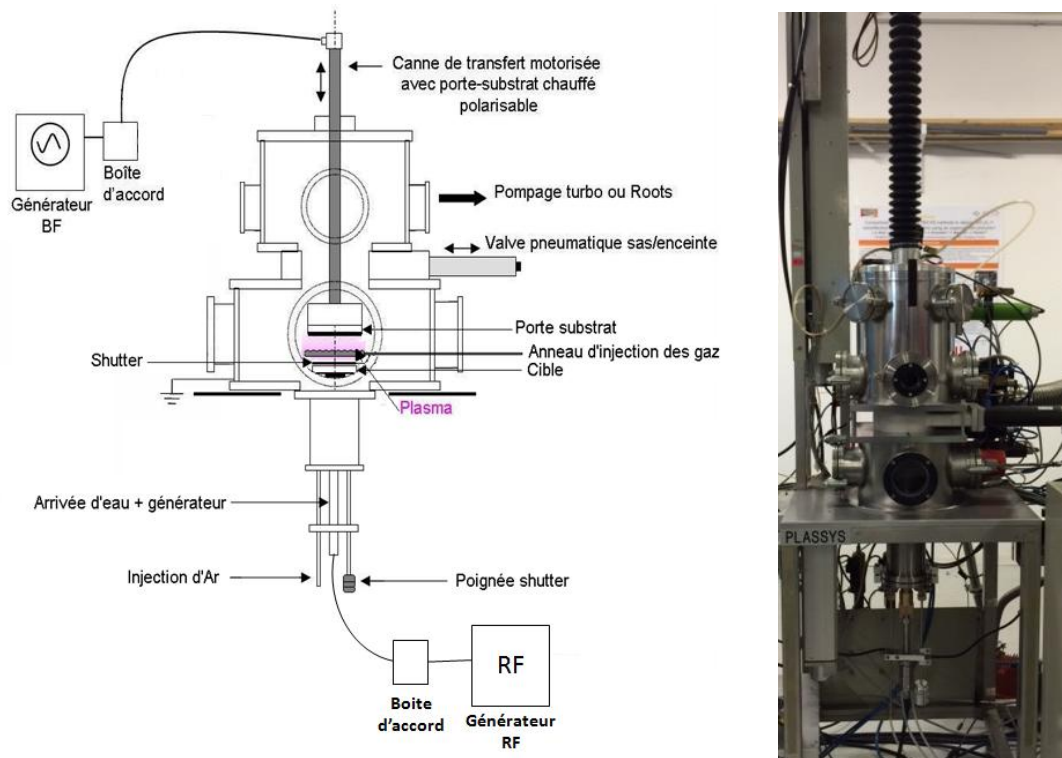


Figure 42 - Réacteur de dépôt MicroPol#1

1.1.a - Alimentation des gaz et régulation de débit

L'alimentation en gaz se fait par un panneau de gaz où trois lignes sont utilisées (Figure 2). Les deux premières lignes, une ligne de gaz vecteur argon (avec régulateur de débit de 166,6 sccm) et une ligne de précurseur organosilicié TMS (avec régulateur de débit de 100 sccm) sont utilisées pour générer le mélange gazeux Ar/TMS servant aux dépôts de couches SiC:H par PACVD. La dernière ligne est une ligne d'argon (avec régulateur de débit de 65 sccm) destinée au dépôt par PVD. Elle est directement reliée à la cathode magnétron alors que les deux autres sont connectées à un anneau d'injection des gaz placé à égale distance entre la cathode magnétron et le porte-substrat (Figure 42) afin d'obtenir un échantillon plus homogène. Cette solution a été développée car, sans cet anneau, le dépôt obtenu n'était pas uniforme et présentait des poudres au centre de l'échantillon (zone correspondant à l'insertion de gaz).

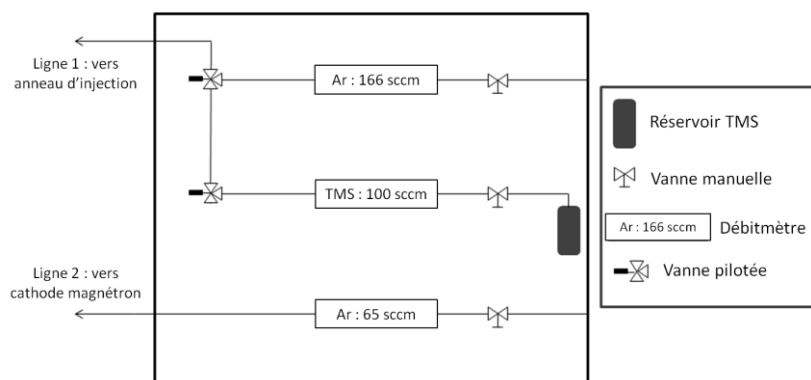


Figure 43 : Tableau de régulation débitmétrique des gaz dans MicroPol#1

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

---

#### *1.1.b - Porte-substrat et substrats*

Le porte-substrat est équipé de barillets qui permettent le montage et le démontage rapide d'une palette de diamètre utile de 50 mm qui supporte les échantillons. Ce porte-échantillon est fixé à l'extrémité d'une canne de transfert permettant le déplacement de l'échantillon entre le sas et le réacteur. Le mouvement de la canne de transfert s'effectue par un vérin électrique extérieur de course 700 mm, solidaire du châssis et équipé d'un bras supportant la canne. Le déplacement de la canne est conditionné par l'ouverture de la vanne tiroir séparant le sas et le réacteur. Un repérage millimétrique permet de plus un réglage précis de la hauteur du porte-échantillon. La canne de transfert abrite l'alimentation en eau pour le refroidissement, les connexions de la polarisation, et le chauffage du substrat. Le système de chauffage est assuré en face arrière des échantillons par une spire Thermocoax. Cette spire est alimentée par un régulateur de température P.I.D. Un thermocouple sans contact assure la mesure de température. Il est positionné entre l'arrière des échantillons et la galette chauffante. Une étude permettant l'étalonnage en température par rapport à la température de consigne a été effectuée lors de la conception de ce réacteur [67].

Les substrats utilisés pour les dépôts sont des wafers de silicium monocristallin (100) type p (dopage au bore) de 275  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (plus ou moins 25 nm), dont les 2 faces sont polies optiquement.

#### *1.1.c - Pompage des gaz et mesures de pression*

Le système de pompage est constitué de :

- Un groupe roots (240  $\text{m}^3/\text{h}$ ) qui est utilisé lors des dépôts par PACVD où la pression ( $\approx 1$  mbar) et les débits de gaz sont les plus élevés.
- Un groupe pompe turbo-moléculaire hybride (250 L/s) Edwards / pompe primaire (12  $\text{m}^3/\text{h}$ ). Il assure un vide secondaire de base dans l'enceinte de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar et est utilisé également lors des dépôts par PVD ( $\approx 10^{-2}$  mbar).

Le système de pompage est relié aussi bien au sas qu'à l'enceinte de dépôt afin de pouvoir atteindre le même vide dans les deux parties du réacteur. Il est raccordé par l'intermédiaire de vannes électropneumatiques. La pression dans le réacteur est régulée, pendant le dépôt, par un dispositif de deux vannes de laminage : une réglable manuellement sur le conduit de la pompe turbo-moléculaire, et l'autre autorégulée sur le conduit roots.

Le réacteur est équipé de plusieurs jauges de mesure de pression placées à différentes positions :

- Une jauge de type Penning au niveau du sas pour mesurer le vide secondaire.
- Un groupe Pirani / Penning au niveau de l'enceinte pour mesurer le vide primaire et secondaire.
- Une jauge à capacitance fixée au niveau du sas. Cette jauge est utilisée pendant l'élaboration des couches (vanne sas/réacteur de dépôt ouverte) pour la mesure et la régulation, elle est donc couplée à la vanne de laminage située en amont du groupe roots.

### 1.1.d - Génération de plasma

Le plasma peut être généré par deux moyens différents :

- 1- Une alimentation basse fréquence (BF) pour les dépôts PACVD, assurée par un générateur de modèle LF-5 fourni par RFPP, de puissance maximum 500 W, dans un domaine fréquentiel de 50 à 450 kHz (nous déposons à 50 kHz). Une boîte d'accord manuelle permet d'adapter l'impédance. Ce générateur possède trois modes de fonctionnement : régulation en puissance, en tension basse fréquence ( $V_{RF}$ ) ou en tension d'autopolarisation ( $V_{DC}$ ). Nous avons choisi d'utiliser ce dernier mode de fonctionnement pour piloter le générateur BF. La tension d'autopolarisation permet en effet de réguler l'énergie maximale des ions bombardant la couche en croissance suivant la relation :

$$E_i^{max} = q * (V_p - V_{DC}) \quad (19)$$

Avec :

- $E_i^{max}$  : énergie maximale que peuvent atteindre les ions (eV)
- $q$  : charge élémentaire ( $q = 1,6 * 10^{-19}$  C). Dans les plasmas froids de dépôt, les ions sont considérés comme une fois chargés ( $q = +1$ ).
- $V_p$  : potentiel plasma moyen (V)
- $V_{DC}$  : tension d'autopolarisation (V) : les dépôts SiC:H sont diélectriques, et de plus la boîte d'accord contient des capacités, une autopolarisation négative apparaît donc ce qui permet d'avoir l'effet de bombardement ionique durant la croissance.

Le générateur BF est relié au porte-échantillon qui sert donc de cathode (électrode négative) pendant la phase de dépôt PACVD en plasma Ar/TMS. Un câble coaxial blindé assure la liaison entre la boîte d'accord et l'extrémité de la canne de transfert où se situe le porte-substrat. Ce dernier est lui-même isolé de la masse par une pièce en céramique. C'est la grande différence de surface entre le porte-échantillon (diamètre 50,8 mm soit une surface de 20,26 cm<sup>2</sup>) et le réacteur (diamètre 250 mm ; hauteur 160 mm soit une surface de 1256 cm<sup>2</sup>) qui permet d'obtenir de fortes tensions d'autopolarisation, même avec de faibles puissances.

- 2- Une alimentation radiofréquence de la cathode PVD magnétron, assurée par un générateur de modèle Caesar de Advanced Energy et sa boîte d'accord du même fournisseur. Ce générateur travaille à une fréquence de 13,56 MHz. Il possède plusieurs modes de fonctionnement lui aussi : régulation en tension ( $V_{DC}$ ), en puissance réelle ( $P_{real}$ ) ou en puissance incidente ( $P_{forward}$ ). Nous avons choisi pour ces travaux de travailler en régulation en tension. Le générateur est relié à la cathode magnétron par l'intermédiaire d'un câble coaxial de 92 cm, longueur conseillée par le fournisseur de la cathode magnétron pour accorder au mieux le générateur et la cathode magnétron.

## 1.2 – Conditions d'élaboration

Cette partie présente les différentes conditions d'élaboration que nous avons sélectionnées pour les dépôts de carbure de silicium hydrogéné SiC:H élaborés par PACVD basse fréquence et pour les dépôts de tungstène W élaborés par PVD radiofréquence.

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

---

#### 1.2.a - Dépôts SiC:H basse fréquence

Les précédents travaux de thèse effectués au laboratoire sur le réacteur MicroPol#1 [67] ont permis de définir les conditions expérimentales suivantes pour l'obtention par PACVD de dépôts SiC:H uniformes :

- Pression régulée à 0,7 Torr
- Température de consigne sur la galette chauffante du porte-substrat : 350 °C
- Tension d'autopolarisation ( $V_{DC}$ ) pour l'alimentation du porte-substrat en mode PACVD : de -100 V à -300 V par pas de 50 V
- Débit de TMS : 4,3 sccm
- Débit d'Ar : 139 sccm
- Débit total : 143,3 sccm, ce qui correspond à un pourcentage de TMS égal à 3% dans le mélange Ar/TMS.

La pression de travail lors du dépôt est fixée et régulée à 0,7 Torr et le débit total à 143,3 sccm. Pour obtenir ce débit total, on insère 4,3 sccm de TMS (soit 3% du débit total) et 139 sccm d'Ar (soit environ 97% du débit total). Un pourcentage faible de TMS dans le mélange gazeux permet de limiter la vitesse de dépôt afin de pouvoir mieux contrôler la croissance de la couche. En effet, de faibles épaisseurs de carbure de silicium sont nécessaires pour les multicouches comme nous le verrons par la suite. De plus, ce pourcentage bas de TMS dans le mélange Ar/TMS limite la formation de poudres, que nous ne souhaitons pas obtenir dans cette étude.

La température de dépôt est quant à elle fixée à 350°C. Cette température intermédiaire a pour but de nous placer dans des conditions déjà étudiées au laboratoire. Ces dernières permettent d'obtenir des couches de type SiC:H ayant des indices optiques correspondant à l'application visée (indice de réfraction  $n$  compris entre 1,8 et 2,3 à 640 nm).

Dans ces conditions plusieurs tests ont été effectués pour différentes tensions d'autopolarisation (entre -100 et -300 V) afin de connaître l'évolution de la vitesse de dépôt et de la microstructure des couches élaborées en fonction de ce paramètre.

#### 1.2.b - Dépôts W radiofréquence

Les échantillons de tungstène ont quant à eux été élaborés par PVD dans les conditions suivantes :

- Pression :  $1,5 \times 10^{-2}$  mbar sans régulation
- Température de consigne sur la galette chauffante du porte-substrat : 350°C
- Tension  $V_{DC}$  : 300 V
- Puissance réelle : 70 W
- Débit d'Ar (= débit total de gaz) : 30 sccm

Les dépôts de W pourront être associés à des couches SiC:H dans les empilements multicouches, il est donc important de conserver certains paramètres d'élaboration constants afin de faciliter le dépôt de multicouches. Pour cela, la température sera donc fixée à 350°C également pour le dépôt de tungstène.

Néanmoins, pour utiliser cette technique de dépôt par PVD magnétron, il est nécessaire de travailler à basse pression de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr. Dans cette étude, le générateur RF sera réglé en tension d'autopolarisation. Celle-ci sera fixée à -300 V pour assurer une pulvérisation efficace de la cible (vitesses de dépôt raisonnables mais non nulles). Le débit d'Ar injecté pour générer le plasma de pulvérisation est lui fixé à 30 sccm.

## 2 – Dépôts de monocouches SiC:H élaborées par PACVD

Cette partie s'intéresse aux couches SiC:H élaborées par PACVD basse fréquence. Après avoir décrit comment le choix de la tension d'autopolarisation du substrat a été effectué, nous présenterons les résultats de caractérisation concernant la physicochimie des couches de carbure de silicium hydrogéné déposées. Nous observerons également l'effet d'un recuit à l'air à différentes températures entre 400 et 600°C sur les monocouches de SiC:H, car ces dernières doivent pouvoir supporter ces conditions du fait de l'application solaire visée.

### 2.1 – Vitesse de dépôt

Les dépôts de type SiC:H ayant déjà été effectués auparavant à l'aide du réacteur MicroPol#1 [67], nous allons donc comparer nos vitesses de dépôts actuelles avec celles obtenues précédemment (Figure 44). Cette comparaison est rendue nécessaire du fait des modifications apportées sur le réacteur pour intégrer la source PVD magnétron.

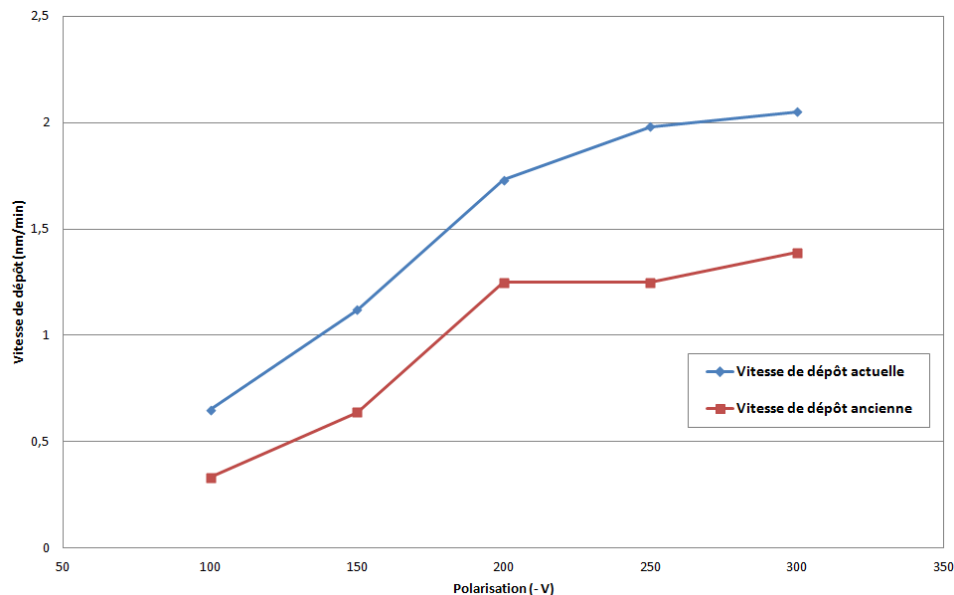


Figure 44 : Evolution de la vitesse de dépôt de SiC:H en fonction de l'autopolarisation du substrat pour différentes configurations du réacteur MicroPol#1

Nous pouvons remarquer que la courbe de vitesse de dépôt actuelle (en bleu) en fonction de l'autopolarisation du substrat (qui est la source de génération du plasma) suit la même évolution que celle obtenue avant les modifications du réacteur (en rouge) mais les vitesses de dépôt actuelles sont plus élevées. La vitesse n'est pas linéaire du fait de la compétition entre la croissance de la couche et sa pulvérisation qui apparaît de -200 V à -300 V. Dans la première partie de la courbe la pulvérisation n'est pas assez importante pour que le bombardement ionique ait un impact sur la vitesse de dépôts, la pulvérisation de la couche étant largement compensée par la croissance de la couche, alors que la pulvérisation prend le dessus dans la deuxième partie de la courbe, aux fortes tensions d'autopolarisation.

Cette étude de vitesse a été complétée par une étude des propriétés physico-chimiques par spectroscopie FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) afin de connaître l'évolution des



## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

taux des différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau en fonction de l'autopolarisation du porte-substrat [69].

#### 2.2 – Propriétés physico-chimiques des couches SiC:H

Les spectres FTIR des échantillons SiC:H obtenus sont complexes [67]. En effet, le pic principal situé entre 600 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  comporte plusieurs composantes représentatives de différents types de liaisons entre les éléments Si, C et H (Tableau 5). La déconvolution de ce pic ("fingerprint") est donc nécessaire pour une interprétation fine des résultats FTIR.

Les pics Si-H (zone 2) et C-H (zone 3), représentatifs de la présence d'hydrogène lié dans le matériau, ne seront quant à eux pas déconvolués car ils sont peu importants pour les échantillons étudiés. Nous étudierons uniquement l'aire de l'enveloppe globale afin de déterminer l'évolution de leur contribution en fonction de la tension d'autopolarisation.

La Figure 45 présente l'aire des pics observés sur les spectres FTIR (pics déconvolués pour la fingerprint et pics non déconvolués pour les zones 2 et 3), normalisée par rapport à l'épaisseur de la couche mince analysée, en fonction de la valeur absolue de la tension d'autopolarisation  $V_{DC}$  utilisée lors de l'élaboration.

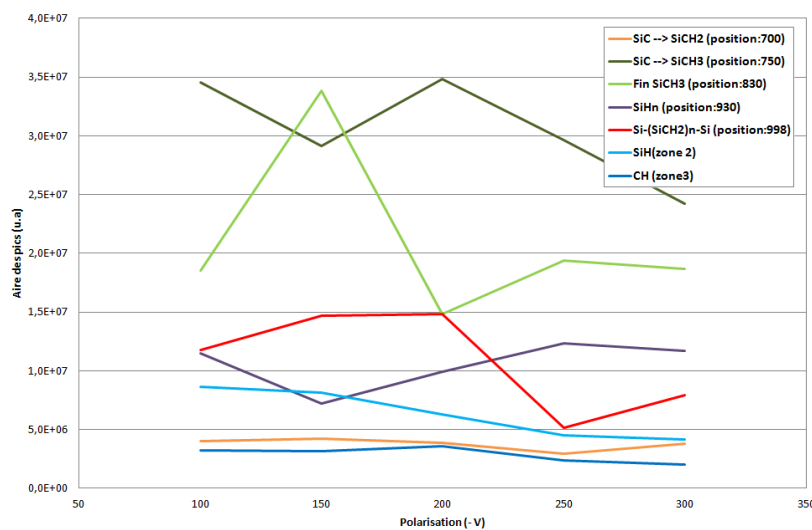


Figure 45 : Evolution de l'aire des pics en fonction de l'autopolarisation du substrat (valeur absolue)

L'aire des pics des liaisons de type Si-C (positions 700 et 750  $\text{cm}^{-1}$ ) de la fingerprint diminue sur toute la gamme de tensions d'autopolarisation et en particulier au-delà de -200 V. Les liaisons de types Si-H ou C-H, peu présentes, diminuent quant à elles avec l'augmentation de la tension d'autopolarisation, ce qui induit la structuration du matériau par expulsion d'hydrogène lié. Ces phénomènes peuvent provenir d'une pulvérisation d'espèces chimiques de la couche durant la croissance de celle-ci. En effet, pour les faibles tensions d'autopolarisation du substrat, la différence de potentiel entre le substrat et le plasma est faible, donc la pulvérisation des atomes par les ions du plasma n'est pas significative car ces derniers sont peu attirés vers le substrat. Par contre, lorsque la tension d'autopolarisation augmente, les ions bombardent efficacement la couche en cours de croissance.

De plus, il a été observé précédemment que ce bombardement ionique entraînait une pulvérisation forte et sélective des atomes de Si dès les moyennes autopolarisations ( $|V_{DC}| > 150$  V), puis une pulvérisation non sélective qui expulse les atomes de Si et C pour les fortes polarisations ( $|V_{DC}| > 250$  V) [85]. Cette tendance est confirmée par les analyses FTIR sur nos matériaux. La quantité de liaisons de type C-C (chaînes carbonées dans  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$ , position  $998\text{ cm}^{-1}$ ) passe par un maximum dans la gamme -150 à -200 V. Le silicium étant pulvérisé préférentiellement pour les tensions d'autopolarisation entre -100 et -200 V, le carbone se recombine donc avec du carbone pour former des liaisons C-C. Au-delà de -200 V, la quantité de  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$  diminue car la polarisation est très importante et le C et le Si sont pulvérisés indifféremment. Ces résultats sont en bon accord avec les expériences antérieures (FTIR) qui avaient été validées par XPS en extrême surface [85].

L'évolution de la composition chimique des couches avec la tension d'autopolarisation utilisée lors de l'élaboration doit être mise en regard de l'évolution de l'indice optique de ces couches. La partie suivante présente donc la variation des propriétés optiques en fonction de la tension d'autopolarisation, ainsi qu'en fonction de l'épaisseur de la couche à une tension d'autopolarisation fixée. En effet l'épaisseur des films peut varier dans les futures multicouches W/SiC:H. Il est donc nécessaire d'observer si l'épaisseur a un effet sur les indices optiques.

### 2.3 – Propriétés optiques des couches SiC:H

Les variations de certaines liaisons chimiques en fonction de la tension d'autopolarisation de surface durant la croissance (liée à la puissance plasma injectée) se retrouvent dans l'évolution des indices optiques de réfraction  $n$  et d'extinction  $k$ . Ces indices ont été mesurés par ellipsométrie dans la gamme 430 – 850 nm.

La Figure 46 montre l'évolution de l'indice de réfraction  $n$  à 640 nm et du coefficient d'extinction  $k$  à 430 nm en fonction de la tension d'autopolarisation du porte-échantillon. L'indice de réfraction  $n$  est compris entre 2,4 et 2,7 alors que le coefficient d'extinction  $k$  varie entre 0,04 et 0,16. Les indices optiques évoluent en fonction des liaisons chimiques prépondérantes dans le matériau observées en FTIR. En effet pour les faibles tensions d'autopolarisation ( $|V_{DC}| \leq 100$  V), les liaisons Si-C sont fortement présentes dans le matériau et la pulvérisation est très faible au cours de la croissance : en conséquence l'indice de réfraction  $n$  se situe aux alentours de 2,6 ce qui correspond à l'indice du SiC cristallin ( $n(\text{SiC}) = 2,6$  [102]), et reste stable avec  $V_{DC}$ . Lorsque l'on augmente la tension d'autopolarisation ( $|V_{DC}| > 150$  V), le taux de liaisons de type C-C augmente par rapport au taux de liaisons de type Si-C du fait de la pulvérisation sélective du Si : l'indice de réfraction diminue alors notablement lorsque l'on augmente  $|V_{DC}|$  pour se rapprocher de celui du diamant (2,41 [103]).

Le coefficient d'extinction  $k$  suit quant à lui la même évolution avec la polarisation que la quantité de liaisons C-C dans le matériau (Figure 4, pic à  $998\text{ cm}^{-1}$ ). On note une augmentation nette de  $k$  pour les faibles polarisations puis une diminution pour les polarisations  $|V_{DC}| > 200$  V. Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés précédemment, obtenus à l'aide du FTIR en transmission. En effet l'évolution des indices optiques correspond à la pulvérisation sélective du Si au profit des liaisons C-C pour une faible polarisation puis, lorsque la polarisation est élevée, on peut noter une stabilisation des indices  $k$  qui est corrélée avec la pulvérisation non sélective de toutes les liaisons chimiques [84].

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

L'indice optique évolue donc en fonction des liaisons chimiques prépondérantes dans le matériau observées en FTIR. En effet pour les faibles autopolarisations, l'indice de réfraction  $n$  est aux alentours de 2,6 ce qui correspond à l'indice du SiC cristallin ( $n(\text{SiC}) = 2,6$  [102]). Lorsque l'on augmente la tension d'autopolarisation, le taux de liaisons de type C-C augmente par rapport au taux de liaisons de type Si-C, pendant que l'indice de réfraction diminue et se rapproche de l'indice du diamant (2,41 [103]).

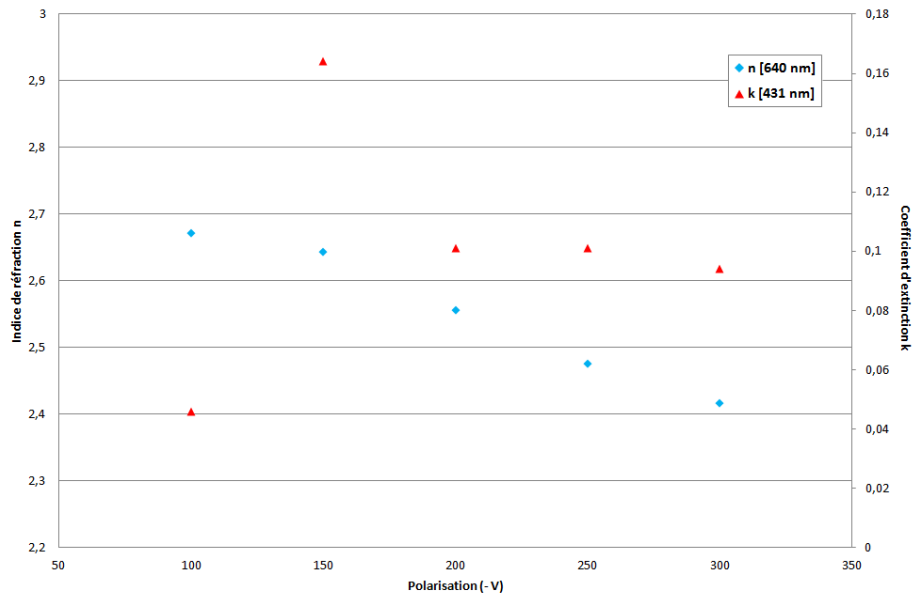


Figure 46 : Effet de la tension d'autopolarisation sur les indices optiques  $n$  et  $k$

La sélectivité des futurs empilements nécessite dans le principe des indices  $n$  et  $k$  élevés pour les couches SiC:H afin de favoriser l'absorbance dans le visible pour obtenir des empilements à sélectivité spectrale. Il est donc important de choisir une tension d'autopolarisation qui permet d'obtenir les indices les plus élevés possibles. L'indice  $n$  diminuant lorsque la tension d'autopolarisation augmente, nous choisirons la tension d'autopolarisation du porte-substrat  $V_{DC} = -100$  V pour les futurs dépôts.

Il faut également nous assurer que pour une polarisation donnée, l'indice ne varie pas de façon critique avec l'épaisseur des échantillons. En effet, le matériau déposé lors des premiers instants de la synthèse n'est pas stabilisé (îlots de croissance ne formant pas encore une couche homogène) et peut présenter un indice différent de celui d'un dépôt plus épais. Pour cela, des dépôts de différentes durées ont été réalisés à tension d'autopolarisation fixée à -100 V, afin d'obtenir des épaisseurs différentes. La Figure 47 rapporte l'évolution des indices optiques avec l'épaisseur de la couche.

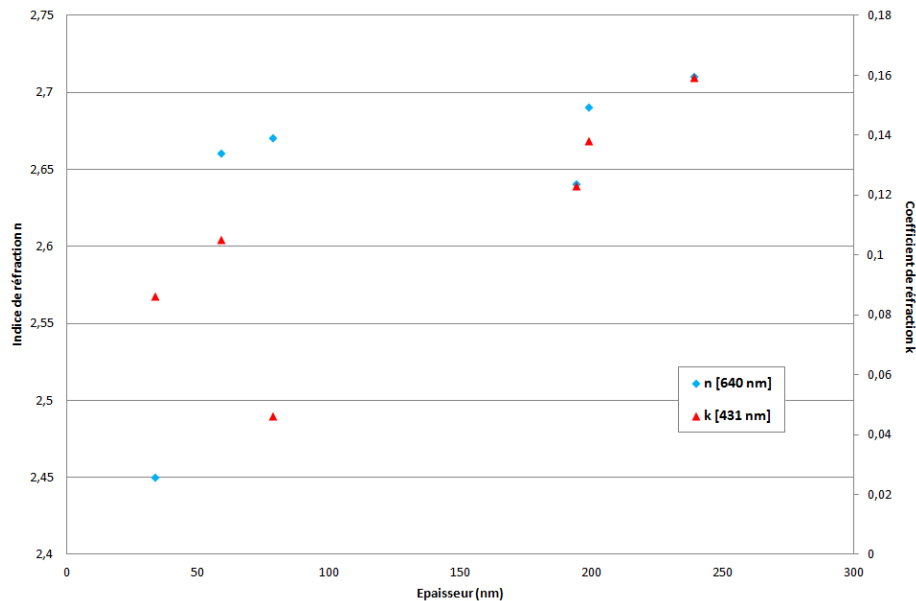


Figure 47 : Effet de l'épaisseur de la couche SiC:H sur les indices optiques (à  $V_{DC} = -100V$ )

Nous observons que pour une tension d'autopolarisation donnée (-100 V), l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  varient entre 2,45 et 2,7 et 0,04 et 0,16 respectivement, en fonction de l'épaisseur (30 à 250 nm). Les indices tendent à augmenter avec l'épaisseur des couches. L'indice le plus bas obtenu ( $n = 2,45$  à 33 nm d'épaisseur) restant malgré tout élevé, nous pouvons choisir cette tension d'autopolarisation pour la suite de nos dépôts de SiC:H et pour les multicouches W/SiC:H. En effet dans le visible nous cherchons des indices élevés pour le diélectrique utilisé dans l'empilement métal/diélectrique par rapport au métal.

Dans les applications solaires visées, les multicouches absorbantes seront soumises à des températures élevées ( $> 550^{\circ}C$ ) sous atmosphère oxydante. Il est donc nécessaire que les couches SiC:H ne subissent pas de modifications à hautes températures sous air. Pour s'assurer de cela, nous avons procédé au recuit de monocouches SiC:H à différentes températures et sous atmosphère d'air contrôlé.

#### 2.4 – Effet du vieillissement sur les propriétés des couches SiC:H

Les matériaux sélectifs commerciaux déjà existants ne résistent pas à des températures supérieures à  $400^{\circ}C$  sous air. C'est pourquoi les tubes utilisés dans les récepteurs cylindro-paraboliques par exemple sont sous vide. Afin de s'assurer de la tenue en température de nos couches, nous avons recuit des monocouches SiC:H identiques (élaborées à  $350^{\circ}C$ ) à différentes températures, entre  $400$  et  $600^{\circ}C$  pendant 2h à l'air filtré (sans  $CO_2$  ni  $H_2O$ ) (Tableau 6) pour observer les éventuelles modifications qui pourraient apparaître.

Les couches SiC:H testées ont été réalisées avec une tension d'autopolarisation de -100 V, pour une durée de dépôt identique (5 minutes et 8 secondes) correspondant à une épaisseur de l'ordre de 200 nm.

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

Les premières observations à l'œil nu après recuit indiquent que les couches SiC:H résistent sans changement d'aspect pour 400 et 500°C. Elles changent légèrement de couleur pour un traitement de recuit de 2 heures à 600°C avec un temps de montée en température de 2 heures.

	Recuit 1	Recuit 2	Recuit 3
<b>Durée de montée en température (rampe 5°C/min)</b>	1h20	1h40	2h
<b>Durée de palier</b>	2h	2h	2h
<b>Température de palier</b>	400°C	500°C	600°C
<b>Observations</b>	Aucun changement visible à l'œil nu	Aucun changement visible à l'œil nu	Léger changement de couleur

Tableau 6 : Conditions de recuit et observations à l'œil nu après recuit

Ces couches ont ensuite été observées avant et après recuit par Microscope Electronique à Balayage [104], profilomètre, et FTIR pour avoir des informations sur l'évolution de l'état de surface des échantillons (vues de surface), de l'interface entre la couche et le substrat (vues en coupe) et des liaisons chimiques (FTIR).

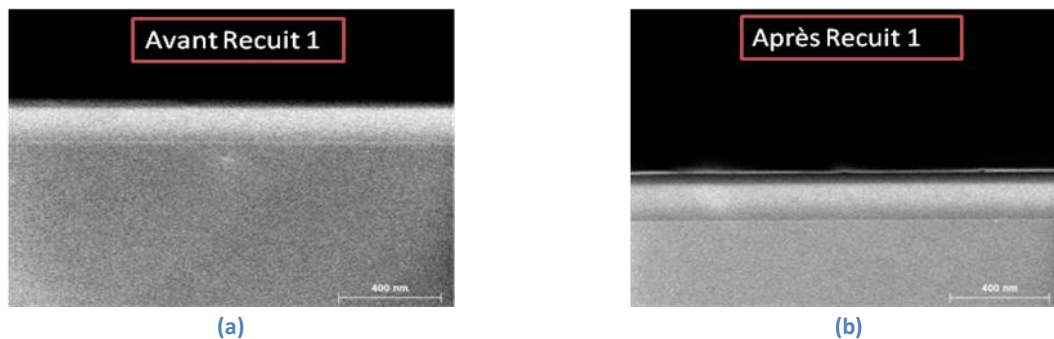


Figure 48 : Vue en tranche d'un dépôt de SiC:H avant (a) et après (b) recuit à 400°C pendant 2h à l'air

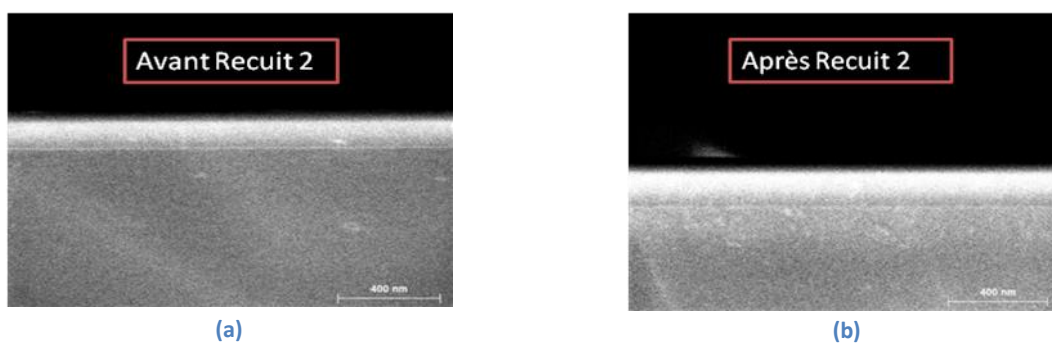


Figure 49 : Vue en tranche d'un dépôt de SiC:H avant (a) et après (b) recuit à 500°C pendant 2h à l'air

Les images MEB en tranches des différents échantillons avant et après recuit (Figure 48 et Figure 49) montrent que les recuits à 400°C et 500°C ne semblent pas avoir d'effet significatif observable sur l'interface entre le substrat et la couche. En particulier, nous n'observons pas de délamination. La vue de dessus présentée en Figure 50 montre qu'il n'y a pas de défaut important et que la surface reste uniforme après recuit. Les différents recuits ont donné lieu à des images similaires à celle présentée ici correspondant au test à 500°C.

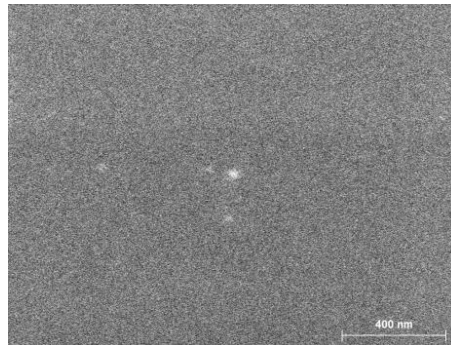


Figure 50 : État de surface après recuit de 2h à 500°C sous air filtré (CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O)

Le profilomètre à stilet nous permet de connaître l'état de surface de l'échantillon. Nous pouvons ainsi faire une comparaison avant et après chaque recuit pour connaître l'impact du test en température à l'air sur notre couche. Les paramètres mentionnés sous les images suivantes correspondent à ceux déjà présentés dans le chapitre II partie 1.4.a.

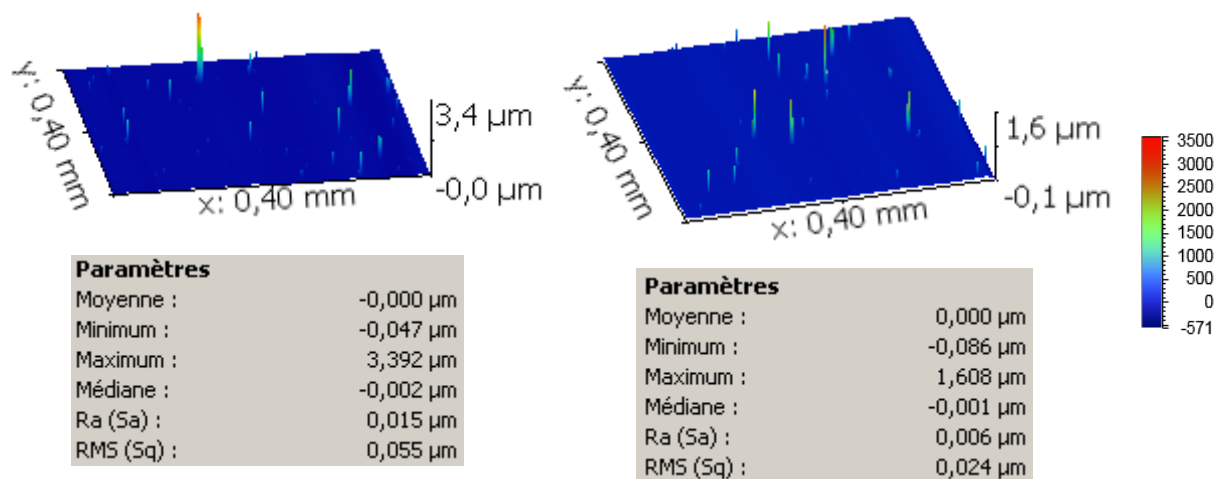


Figure 51 : Etat de surface et rugosité avant recuit (gauche) et après recuit à 400°C pendant 2h (droite)

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

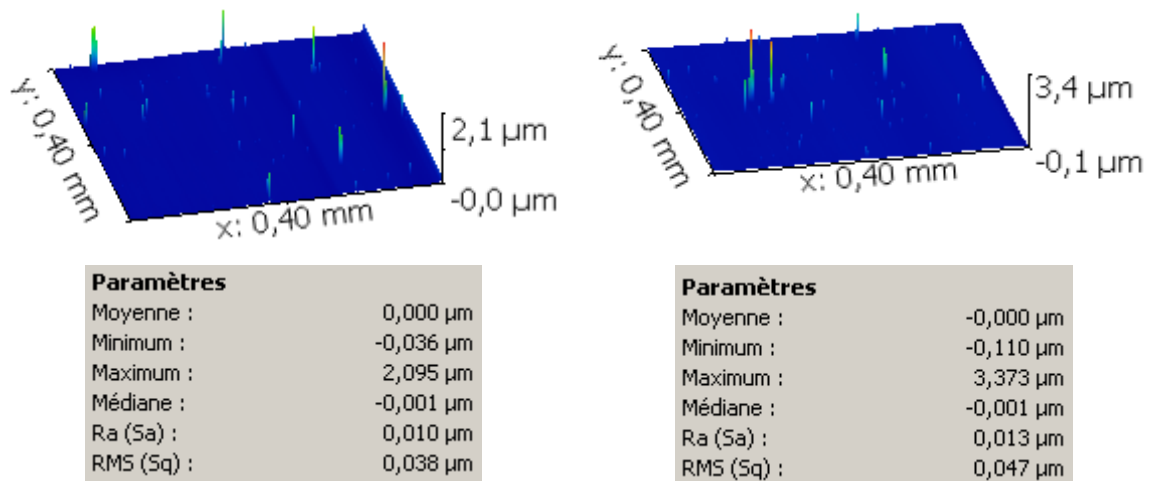


Figure 52 : Etat de surface et rugosité avant recuit (gauche) et après recuit à 500°C pendant 2h (droite)

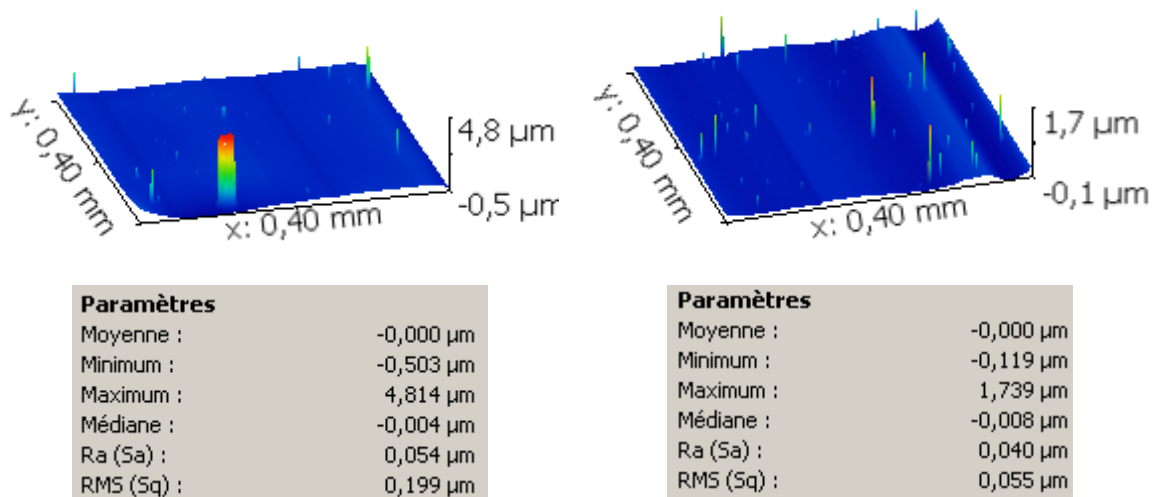


Figure 53 : Etat de surface et rugosité avant recuit (gauche) et après recuit à 600°C pendant 2h (droite)

Les profils des Figure 51 à Figure 53 montrent que l'état de surface des échantillons ne subit pas de changement après les différents recuits de 2h à l'air entre 400 et 600°C. Les paramètres étudiés restent du même ordre de grandeur avant et après recuit (par exemple pour un échantillon avant recuit  $Ra=0,010$  et après recuit 2h à 500°C  $Ra=0,013$ ). Seule la surface de l'échantillon recuit à 600°C est moins plane après le passage au four de recuit. Les échantillons sont donc peu rugueux et stables au moins jusqu'à 500°C pendant 2h.

Afin de voir s'il existe une modification des taux de liaisons chimiques présents dans le matériau, nous avons effectué une analyse FTIR des échantillons avant et après recuit. Grâce à la déconvolution en composantes des enveloppes FTIR (chapitre II), nous pouvons estimer la quantité relative de liaisons présentes dans les couches avant et après recuit à 500°C pendant 2h à l'air (Figure 54).

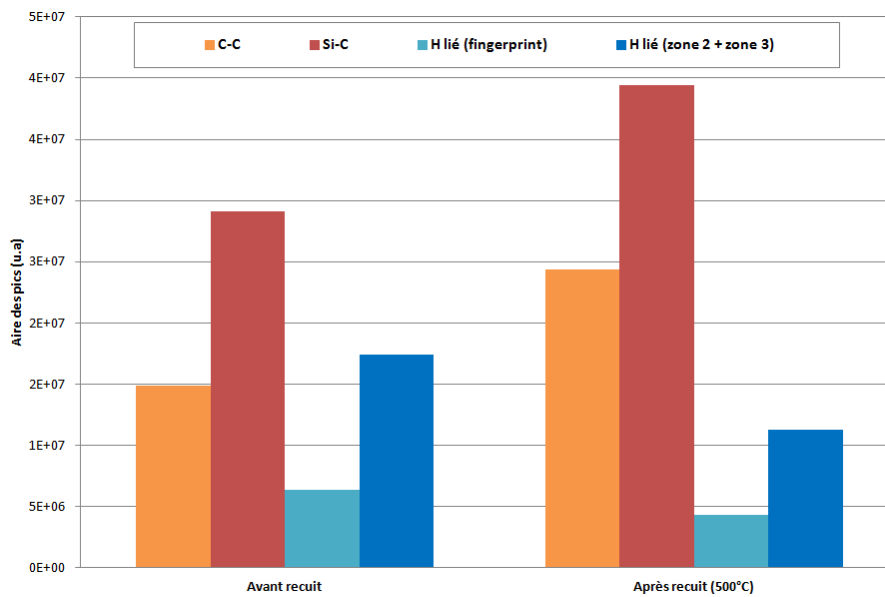


Figure 54 : Evolution des aires de pics FTIR correspondant aux différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau SiC:H avant et après recuit à l'air de 2h à 500°C

Ainsi, en observant l'évolution du taux des différents types de liaisons chimiques avec le recuit à 500°C, nous pouvons noter que l'hydrogène lié semble diminuer au profit des liaisons de types C-C et Si-C. Cela correspond vraisemblablement à une densification et une structuration du matériau, puisqu'avec le recuit le taux d'hydrogène global lié diminue, ce qui est observé au travers des liaisons Si-H [fingerprint et zone2] et C-H [zone 3] chapitre II) au profit de réarrangements atomiques en liaisons plus fortes (Si-C et C-C [fingerprint]).

Enfin, pour déterminer l'influence de ce recuit sur les propriétés optiques et plus particulièrement sur la réflectivité des couches, nous avons effectué des mesures spectrophotométriques sur les échantillons avant et après les trois différents recuits de 400 à 600°C.

La Figure 55 représente la réflectivité, mesurée pour des longueurs d'onde comprises entre 250 nm et 25  $\mu\text{m}$ , des échantillons recuits.



## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

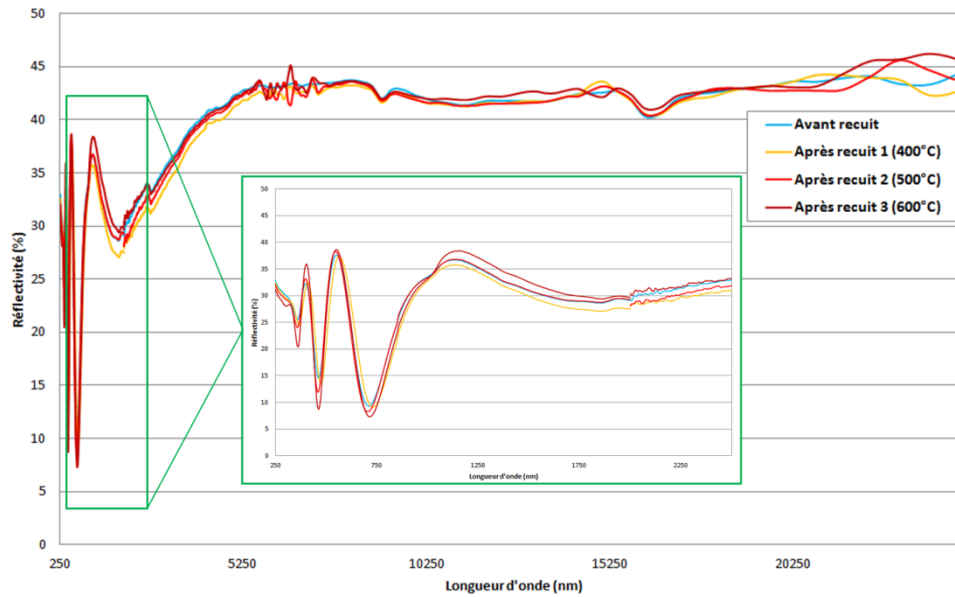


Figure 55 : Evolution de la réflectivité avec le recuit à l'air pendant 2h à différentes températures (400, 500, 600°C)

En observant les résultats de réflectométrie nous pouvons noter que la réflectivité ne varie pas de façon significative avec les différents recuits effectués. Les propriétés optiques de nos couches SiC:H ne sont donc pas modifiées par des recuits à l'air de 2h jusqu'à 600°C, résultat très prometteur pour les applications solaires visées.

#### 2.5 – Synthèse sur les couches SiC:H

L'objectif de cette partie était de déposer des couches de SiC:H présentant des indices optiques compatibles avec l'application visée et résistant aux hautes températures sous air.

Différentes conditions d'élaboration plasma (autopolarisation  $V_{DC}$ ) ont été testées et nous ont permis de mettre en avant celles qui correspondent le mieux aux propriétés recherchées. Nous avons fixé la tension d'autopolarisation à  $-100$  V afin de maximiser l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur. En effet, à cette tension d'autopolarisation et pour une épaisseur de couche fixée à 100 nm, nous avons obtenu l'indice de réfraction le plus élevé ( $n = 2,7$ ). Cet indice varie peu avec l'épaisseur de la couche. Une fois ces conditions d'élaboration fixées, il a été nécessaire d'étudier la stabilité en température des couches obtenues. Pour cela nous avons testé plusieurs recuits sous air filtré à des températures différentes (entre 400 et 600°C). Les diverses caractérisations effectuées sur ces échantillons avant et après leur recuit ont montré une très bonne stabilité en température sous air, tant par l'aspect morphologique (les couches déposées sont peu rugueuses et très uniformes en surface) que par la composition et les propriétés optiques de celles-ci.

Nous avons donc réussi à obtenir des couches dont nous pouvons contrôler l'épaisseur et la composition, qui tiennent au recuit 2h sous air jusqu'à 600°C et présentent les propriétés optiques attendues (indice de réfraction  $n = 2,4$  à  $2,7$ ).

Le paragraphe suivant présentera les résultats relatifs aux couches de tungstène déposées par PVD avant de présenter les premiers essais de multicouches.

### 3 – Couches minces de W élaborées par PVD (pulvérisation magnétron RF)

Les couches de tungstène présentées dans cette partie ont été élaborées par PVD RF magnétron à 350°C dans le réacteur MicroPol#1 (chapitre III). Ces couches ont été déposées puis caractérisées à l'aide du MEB, de l'EDS et du spectrophotomètre. Ces couches ont également été recuites à l'air afin de déterminer la stabilité du tungstène en température. Les résultats de ces caractérisations sont présentés dans la suite de cette partie.

#### 3.1 – Vitesse de dépôt des couches W

Les couches de tungstène n'ayant jamais été élaborées auparavant dans le réacteur MicroPol#1, nous avons tout d'abord déterminé la courbe de vitesse de croissance afin de voir si le contrôle de l'épaisseur des couches, via la maîtrise de la vitesse de dépôt, est possible.

Après avoir effectué trois dépôts de durées différentes, nous avons tracé la « courbe de vitesse », c'est-à-dire l'épaisseur de la couche élaborée, mesurée par profilomètre à contact en fonction du temps (Figure 56).

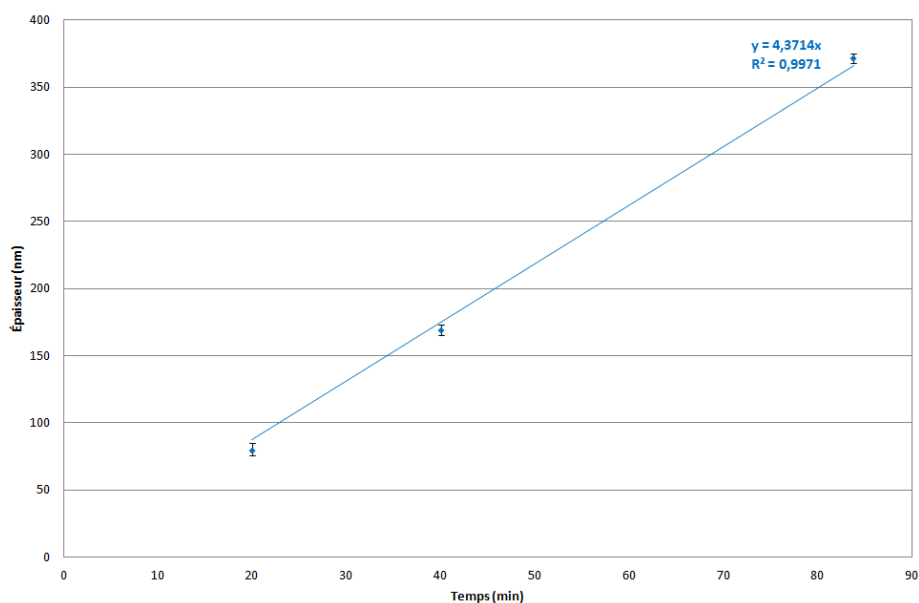


Figure 56 : Evolution de l'épaisseur de W élaboré à 350°C par PVD RF magnétron mesurée par profilomètre à contact en fonction de la durée de dépôt

Nous obtenons une quasi-linéarité. La vitesse de dépôt peut donc être considérée constante et égale à 4,4 nm/min. Cette vitesse de dépôt étant faible, nous sommes capables d'obtenir de manière contrôlée des couches de tungstène de faibles épaisseurs.

Ces couches doivent comme les couches de SiC:H, tenir en température pour pouvoir être utilisées dans des empilements multicouches pour le solaire concentré. Pour connaître la stabilité de ces couches aux hautes températures, nous avons aussi effectué une étude de vieillissement.

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

#### 3.2 – Effet du vieillissement sur les couches W

Afin de connaître l'effet du vieillissement thermique sur les monocouches de tungstène élaborées, nous leur avons fait subir un recuit selon les mêmes conditions que pour les couches de SiC:H. Elles ont donc été recuites au four à 500°C pendant 2h sous une atmosphère d'air contrôlée (filtre CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O).

##### 3.2.a – Morphologie et composition des couches W après vieillissement (étude MEB et EDS)

Nous avons observé les monocouches de tungstène au MEB pour visualiser les éventuels changements morphologiques dus au recuit. L'évolution de leur composition a été suivie par EDS afin de connaître la concentration atomique des éléments présents dans la couche (W, O provenant d'une éventuelle oxydation). Nous avons tout d'abord observé les couches par microscopie électronique à balayage en surface (Figure 57) et en tranche (Figure 58) avant recuit.

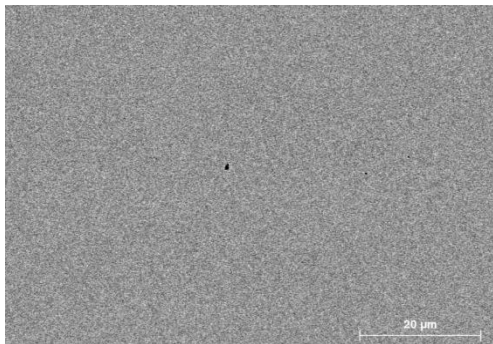


Figure 57 : Vue de dessus d'une couche de tungstène avant recuit

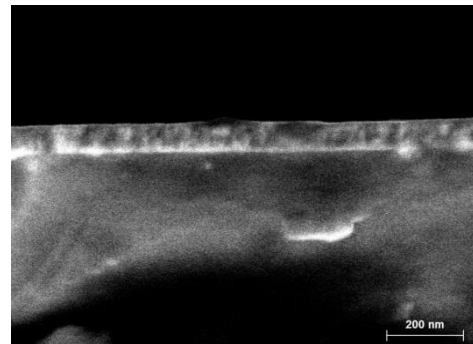


Figure 58 : Vue en tranche d'une couche de tungstène avant recuit

Nous remarquons sur la Figure 57 qu'avant recuit la couche de tungstène est uniforme et ne présente aucun défaut particulier en surface. De plus, nous pouvons voir sur la vue en coupe (Figure 58) que l'épaisseur est homogène, d'environ 80 nm, et que l'interface entre le substrat et la couche est nette.

Les images MEB du même dépôt après un recuit de 2h à 500°C sous atmosphère d'air contrôlé sont visibles sur les Figure 59 à Figure 62.

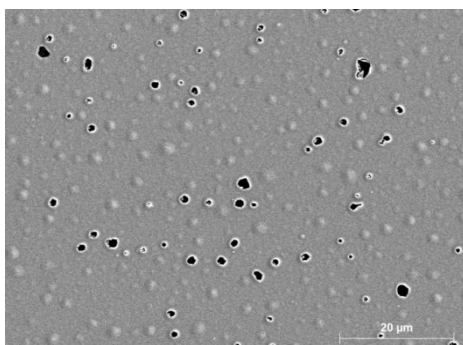


Figure 59 : Vue en surface d'une couche de tungstène après recuit à l'air à 500°C pendant 2h

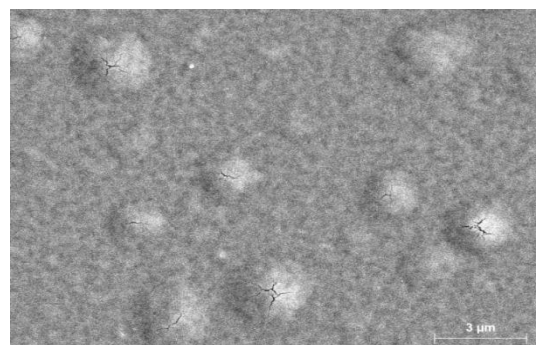


Figure 60 : Vue en surface d'une couche de tungstène après recuit à l'air à 500°C pendant 2h

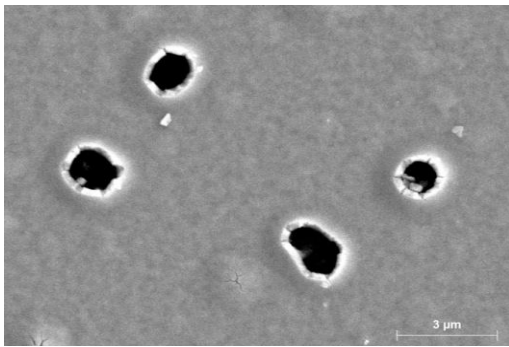


Figure 61 : Vue en surface d'une couche de tungstène après recuit à l'air à 500°C pendant 2h

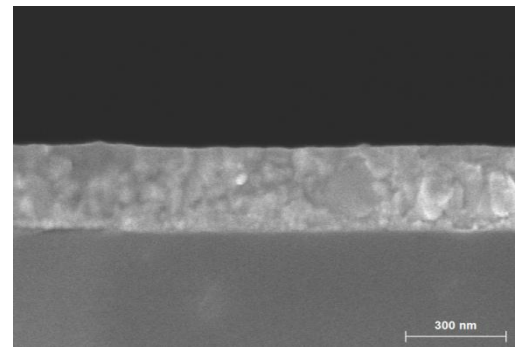


Figure 62 : Vue en tranche d'une couche de tungstène après recuit à l'air à 500°C pendant 2h

Nous observons des « cratères » et des « cloques » apparus du fait du recuit sur toute la surface de l'échantillon. Après recuit l'épaisseur de la couche atteint environ 300 nm et de grosses « cloques » sont observables à la surface (Figure 60). Ces vues en tranche et en surface semblent indiquer une forte oxydation provoquant une détérioration de la surface. En effet, l'analyse EDS nous a permis de comparer les pourcentages d'oxygène avant et après recuit dans le matériau. Les spectres EDS ainsi que les pourcentages atomiques en W et O sont présentés sur la Figure 63 avant recuit et sur la Figure 64 après recuit.

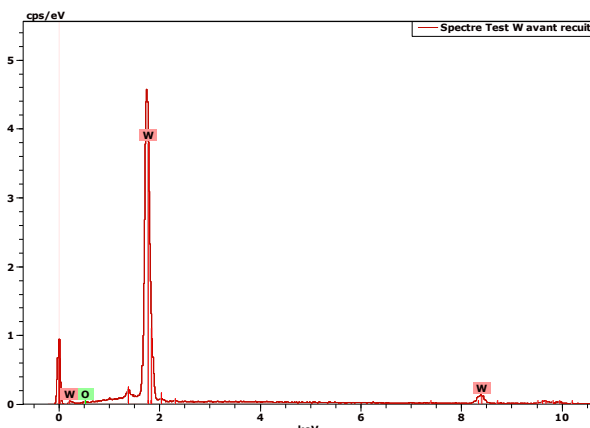


Figure 63 : Spectre EDS et composition d'une couche de tungstène avant recuit

Spectrum: Spectre Test W avant recuit

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
oxygène	K-series	0.87	0.87	9.14
tungstène	L-series	98.88	99.13	90.86
Total:		99.75	100.00	100.00

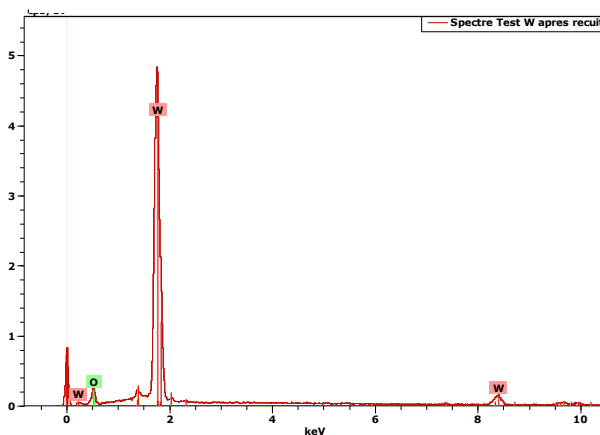


Figure 64 : Spectre EDS et composition d'une couche de tungstène après recuit à l'air à 500°C pendant 2h

Spectrum: Spectre Test W apres recuit

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
oxygène	K-series	10.98	11.19	59.14
tungstène	L-series	87.20	88.81	40.86
Total:		98.19	100.00	100.00

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

Le pourcentage d'oxygène présent avant recuit (9% atomique) (Figure 63) correspond à la couche d'oxyde natif du silicium. En effet, l'épaisseur du dépôt étant faible (80 nm environ), ce dernier est traversé par le faisceau EDS, l'oxyde natif présent en surface du substrat silicium est donc détecté.

En revanche, le pourcentage atomique d'oxygène est multiplié par six environ après le recuit à l'air de 2h à 500°C (Figure 64). Il passe de 9 à 59 %at. Nous n'avons donc plus de tungstène pur mais vraisemblablement un oxyde de tungstène ( $W_2O_3$ ).

Cet effet du recuit était prévisible, le tungstène étant réfractaire mais oxydable à haute température. En revanche, le tungstène ne devrait pas s'altérer à haute température dans les multicouches de type substrat/W/SiC:H/W/SiC:H puisqu'il sera "encapsulé" entre deux couches de SiC:H. Il sera tout de même nécessaire d'analyser de telles multicouches avant et après recuit à l'air à haute température pour vérifier la bonne protection du tungstène par "encapsulation", qui sera indiquée par l'absence d'oxydation. Les couches de tungstène ainsi encapsulées ne devraient subir aucune détérioration qui pourrait altérer leurs propriétés optiques.

#### 3.2.b – Propriétés optiques des couches W après vieillissement

Les couches de tungstène ont subi une détérioration physico-chimique due à une forte oxydation. Il est important de connaître l'effet d'une telle oxydation sur les propriétés optiques de notre matériau. Nous avons donc mesuré la réflectivité de la monocouche de tungstène avant et après un recuit de 2h à 500°C sous atmosphère d'air contrôlé. Les résultats sont présentés sur la Figure 65.

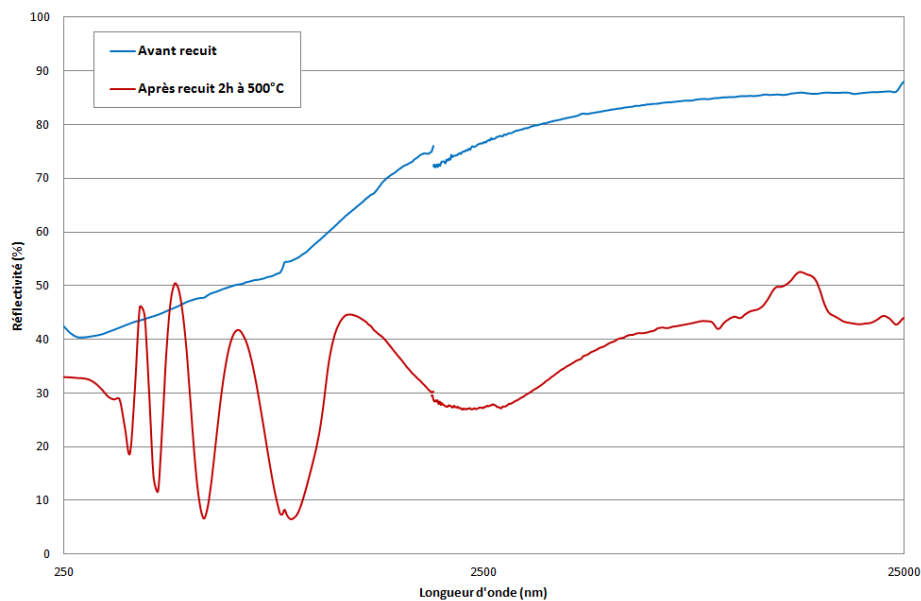


Figure 65 : Évolution de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour une couche de tungstène avant et après recuit à l'air à 500°C pendant 2h

Avant recuit la couche présente un comportement légèrement sélectif. En effet nous notons une réflectivité faible, inférieure à 50% dans le visible, et qui augmente avec l'augmentation de la longueur d'onde pour atteindre 85% dans l'infrarouge moyen, valeur élevée telle que celle que nous souhaitons obtenir pour nos empilements (faible émissivité). Les variations de réflectivité dans le visible pour la couche recuite reflètent l'augmentation d'épaisseur observée précédemment, due à la formation d'un oxyde de tungstène. Le recuit des couches de tungstène entraîne aussi une

diminution d'environ 40% de la réflectivité dans l'infrarouge. Dans ce domaine, où l'on souhaite que ce paramètre optique soit maximum pour diminuer les pertes radiatives, il sera donc nécessaire de vérifier la bonne encapsulation des couches métalliques dans les multicouches afin d'éviter une diminution de la réflectivité trop importante, qui pourrait être critique pour les propriétés sélectives attendues des multicouches.

### 3.3 – Synthèse sur les couches W

L'objectif de cette partie était d'obtenir des couches de tungstène uniformes en surface, d'épaisseur contrôlée et présentant des indices correspondant à l'application multicouches visée. Une forte oxydation des couches a été observée lors des recuits sous air à haute température (500°C). Cependant le tungstène est un métal à haut point de fusion donc il reste intéressant pour l'utilisation à haute température, mais il doit alors être protégé de l'air. Il faudra donc vérifier par la suite que son encapsulation, par les couches SiC:H dans les empilements multicouches, suffira à éviter son oxydation et à préserver dans le principe ses propriétés optiques pour l'application solaire visée.

## 4 – Dépôts multicouches W/SiC:H

Pour cette étude préliminaire, deux solutions de multicouches différentes ont été étudiées. Le choix s'est porté vers deux cas simples sur la base d'une simulation : un échantillon bicouches W/SiC:H et un échantillon quatre couches W/SiC:H/W/SiC:H, tous deux sur substrat silicium. Ces empilements ont d'abord été simulés optiquement et optimisés, puis élaborés expérimentalement et caractérisés. Les résultats de simulation et expérimentaux sont présentés ci-dessous. Nous observerons également l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés optiques et morphologiques de ces empilements. Rappelons que les solutions multicouches visées devront être sélectives et stables à hautes températures sous air afin de satisfaire les besoins de l'application solaire haute température visée.

### 4.1 – Simulation optique

Nous avons simulé deux types d'empilements, bicouches W/SiC:H et quatre couches W/SiC:H/W/SiC:H à l'aide du logiciel CODE (chapitre II). Ces couches ont été simulées par Audrey Soum-Glaude [67], [70], à partir des indices optiques mesurés sur nos échantillons monocouches W et SiC:H et non à partir des données de la littérature, afin que la simulation représente au mieux les couches réellement déposées. Les épaisseurs des couches ont été optimisées en considérant comme cible un rendement héliothermique maximal. Les résultats de simulation sont présentés sur les Figure 66 et Figure 67, où sont montrées les épaisseurs des couches suggérées par la simulation, ainsi que la réflectivité spectrale et les propriétés optiques attendues (absorbance solaire, émissivité à 500°C et 550°C, rendement héliothermique).

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

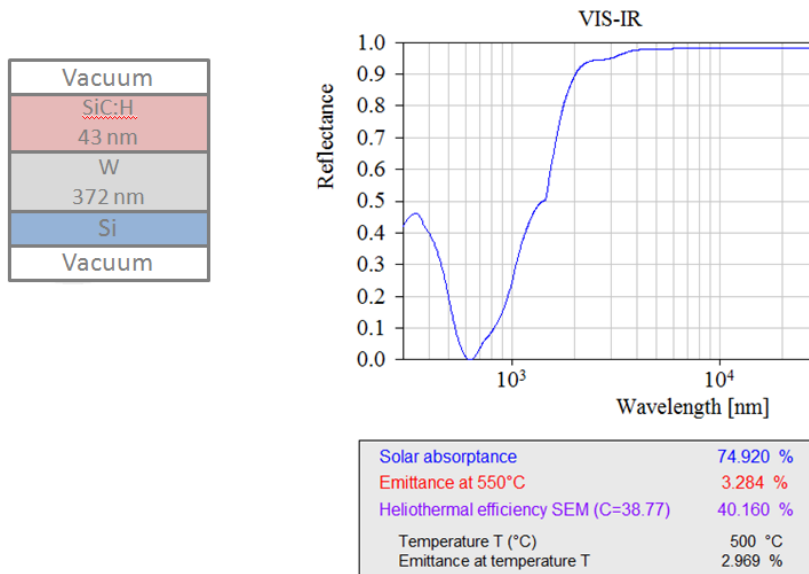


Figure 66 : Simulation d'un échantillon bicouches W/SiC:H

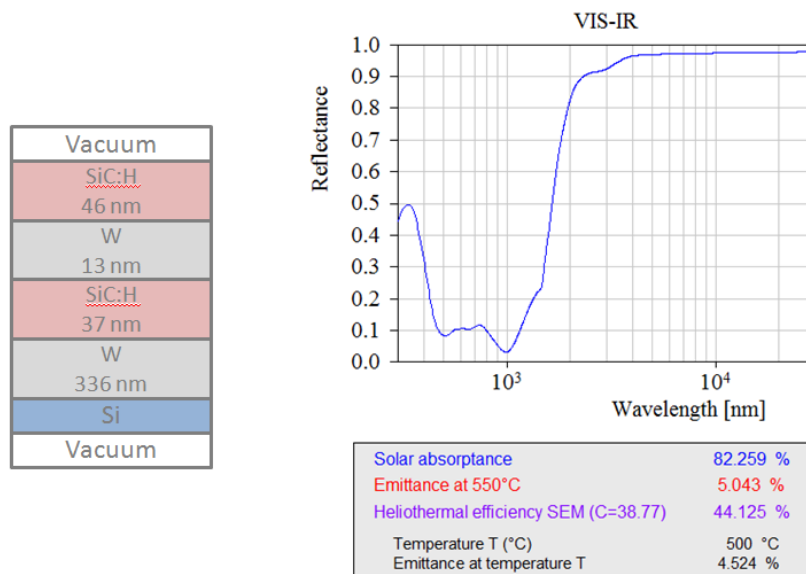


Figure 67 : Simulation d'un échantillon quatre couches W/SiC:H/W/SiC:H

La Figure 66 correspond à un empilement bicouches déposé sur un substrat en silicium. D'après les résultats de simulation, l'absorbance solaire de cet empilement devrait être supérieure à 74% et l'émissivité dans l'infrarouge inférieure à 4%. L'empilement présenté en Figure 67 correspond à un empilement quatre couches ayant une absorbance solaire simulée supérieure à 82%. Cet empilement a également une émissivité simulée dans l'IR inférieure à 6%. Le rendement héliothermique attendu pour l'empilement quatre couches est supérieur à celui de l'empilement bicouches. Nous détaillerons dans le chapitre VI le rôle de chaque couche de l'empilement dans le but de justifier le nombre de couches nécessaires. Le principe est d'avoir, déposé sur le substrat, une couche de tungstène qui joue le rôle de réflecteur infrarouge. Cette couche est ensuite recouverte d'un absorbeur multicouche interférentiel diélectrique/métal/diélectrique qui permet d'absorber au maximum le

rayonnement visible. Les multicouches ainsi simulées tiennent compte de la nécessité de l'encapsulation du tungstène entre deux couches.

En respectant les préconisations de la simulation concernant les épaisseurs des différentes couches établies ci-dessus, des multicouches avec une absorbance solaire élevée pour une faible emittance dans l'IR devraient être obtenues. Nous avons donc effectué les dépôts correspondants aux deux simulations présentées sur les Figure 66 et Figure 67 pour étudier leurs propriétés réelles et valider leur sélectivité solaire. Ceci permettra également de valider les modèles physiques utilisés pour la simulation [105].

#### 4.2 – Propriétés morphologiques des multicouches élaborées

Nous avons élaboré tout d'abord un échantillon bicouches dont les images MEB en surface et en tranche sont reportées respectivement sur la Figure 68 et la Figure 69.

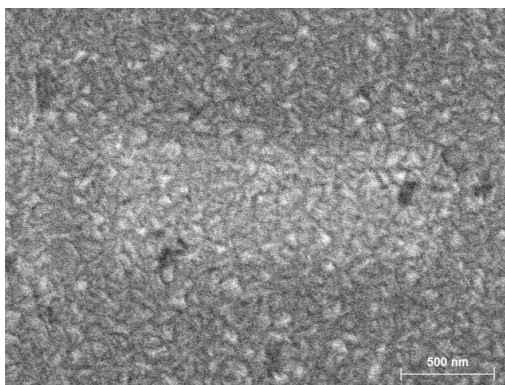


Figure 68 : Vue en surface d'un dépôt bicouches W/SiC:H

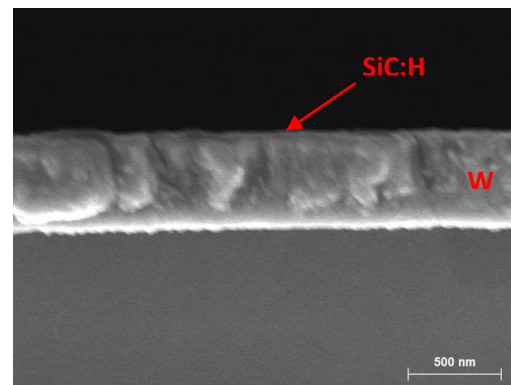


Figure 69 : Vue en tranche d'un dépôt bicouches W/SiC:H

Nous remarquons que la surface de l'échantillon n'est pas lisse et nette (Figure 68), contrairement à l'interface nette entre le substrat et la couche de tungstène (Figure 69). La couche céramique déposée sur le tungstène n'est pas observable en coupe du fait de sa faible épaisseur (43 nm) en comparaison avec la couche métallique (372 nm). Néanmoins, comme le montre ci-dessous la cartographie (Figure 70) effectuée au profilomètre, la surface de l'échantillon bicouches présente un Ra de 0,9 nm.

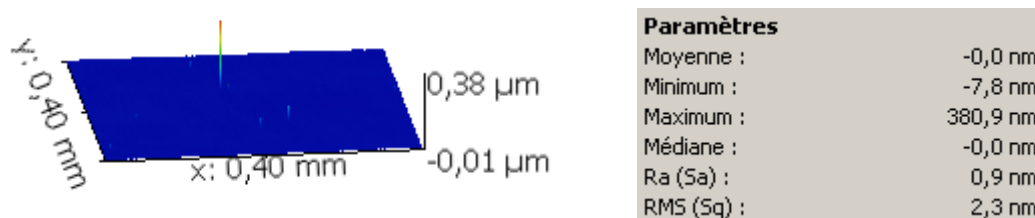


Figure 70 : Etat de surface et rugosité d'un échantillon bicouches

L'échantillon quatre couches a également été caractérisé morphologiquement à l'aide du MEB et du profilomètre à contact afin de visualiser son état de surface (Figure 71, Figure 73) et les interfaces entre les différentes couches (Figure 72).



## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

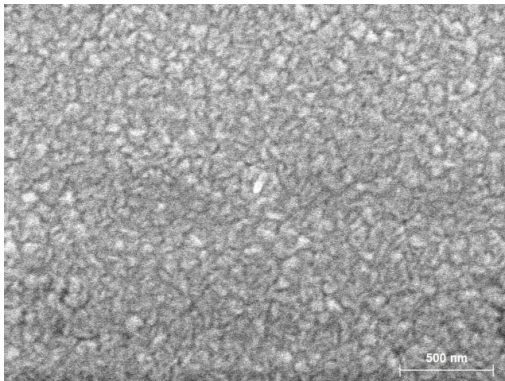


Figure 71 : Vue en surface d'un dépôt quatre couches

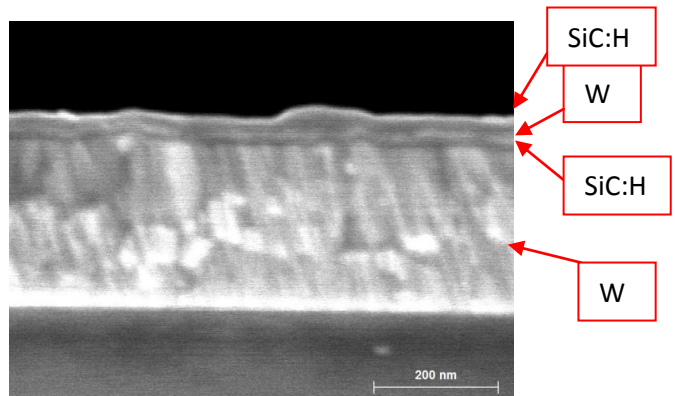


Figure 72 : Vue en tranche d'un dépôt quatre couches

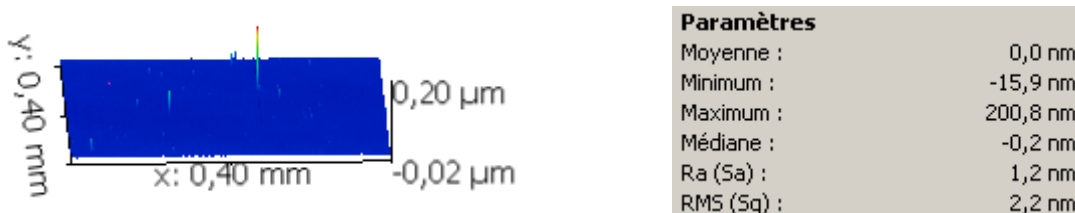


Figure 73 : Etat de surface et rugosité d'un échantillon quatre couches

Nous observons une surface qui n'est pas plane mais des interfaces entre les différentes couches et avec le substrat très nettes. Nous distinguons, contrairement à l'échantillon bicouches, les différentes couches malgré leur faible épaisseur. Notons également la faible rugosité de la surface : son Ra est seulement de 1,2 nm pour l'échantillon d'environ 550 nm d'épaisseur soit une rugosité de moins de 0,25 % de son épaisseur totale.

De même que cela a été fait pour les films SiC:H et W, nous allons qualifier la stabilité des empilements multicouches à haute température en effectuant un recuit dans les mêmes conditions que précédemment.

#### 4.3 – Effet du vieillissement sur les empilements multicouches

L'effet d'un recuit à 500°C pendant 2h, sous atmosphère d'air contrôlée, sur les propriétés morphologiques et optiques des échantillons bicouches et quatre couches est étudié.

##### 4.3.a – Propriétés morphologiques des multicouches après vieillissement

L'analyse MEB (Figure 74 à Figure 77) renseigne sur l'état de surface mais permet également de vérifier que "l'encapsulation" des couches métalliques par les couches céramiques a permis d'éviter la détérioration du tungstène par oxydation observée précédemment (chapitre III partie 3).

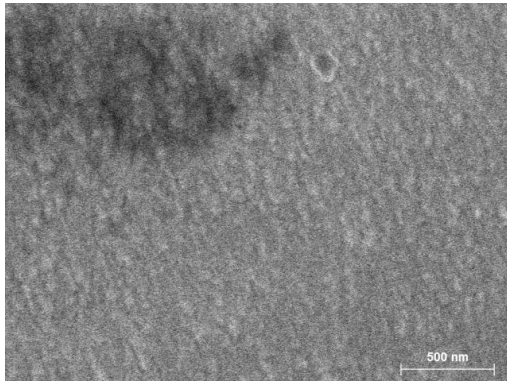


Figure 74 : Vue en surface d'un dépôt bicouches après recuit à l'air à 500°C pendant 2h à l'air

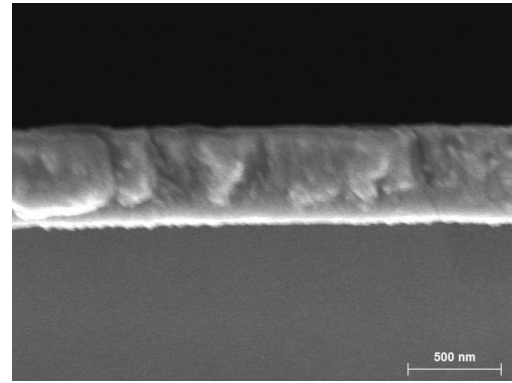


Figure 75 : Vue en tranche d'un dépôt bicouches après recuit à l'air à 500°C pendant 2h à l'air

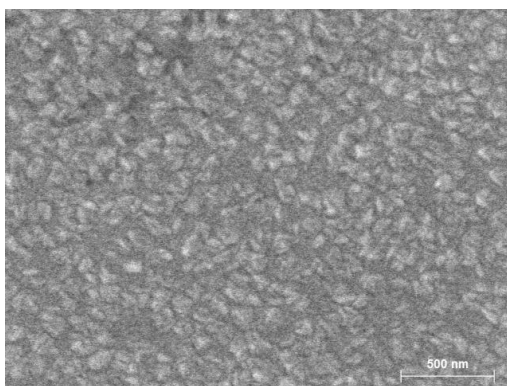


Figure 76 : Vue en surface d'un dépôt quatre couches après recuit à l'air à 500°C pendant 2h à l'air

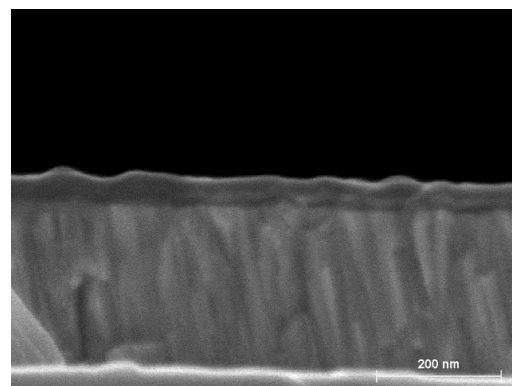
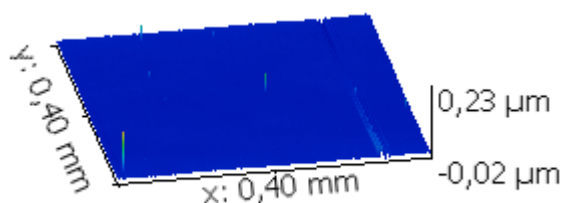


Figure 77 : Vue en tranche d'un dépôt quatre couches après recuit à l'air à 500°C pendant 2h à l'air

En effet il apparaît que la surface (Figure 74 et Figure 76) et la tranche (Figure 75 et Figure 77) des deux échantillons multicouches ne semblent pas être modifiées par le recuit, par comparaison avec les images MEB avant recuit (Figure 71 et Figure 72). Cela confirme le rôle essentiel de l'encapsulation du tungstène car nous ne notons aucune détérioration morphologique apparente ni d'augmentation visible de l'épaisseur pour les deux systèmes, 2 et 4 couches. Le tungstène ainsi encapsulé ne semble pas avoir été affecté par l'atmosphère oxydante à haute température, contrairement à ce qui a été précédemment observé sur les monocouches W (chapitre III partie 3) vierges de toute protection. L'étude profilométrique confirme ce résultat (Figure 78 et Figure 79).



**Paramètres**

Moyenne :	-0,0 nm
Minimum :	-2,1 nm
Maximum :	1,9 nm
Médiane :	-0,0 nm
Ra (Sa) :	0,5 nm
RMS (Sq) :	0,7 nm

Figure 78 : Etat de surface et rugosité d'un dépôt bicouches après recuit à l'air à 500°C pendant 2h à l'air

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

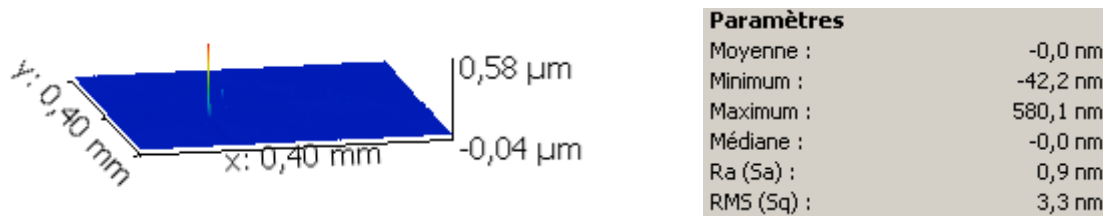


Figure 79 : Etat de surface et rugosité d'un dépôt quatre couches après recuit à l'air à 500°C pendant 2h à l'air

L'état de surface et la rugosité après recuit n'ont pas évolué aussi bien pour l'échantillon bicouches que pour l'échantillon 4 couches. La rugosité de l'empilement bicouches diminue très légèrement (0,9 nm avant recuit (Figure 70) et 0,5 nm après recuit (Figure 78)). Il en est de même pour l'échantillon 4 couches. Sa rugosité passe de 1,2 nm avant recuit (Figure 73) à 0,9 nm après recuit (Figure 79). Les légères variations observées sont de l'ordre de l'erreur de l'appareil de mesure. Aucun des échantillons ne présente de changement significatif après recuit. Nous pouvons donc considérer que la rugosité de surface des multicouches reste la même après recuit, ce qui présage de leur stabilité thermique.

#### 4.3.b – Propriétés optiques des multicouches

Des mesures de réflectométrie ont été réalisées sur les multicouches élaborées. La Figure 80 donne les spectres de réflectivité pour l'échantillon bicouches réalisé, avant et après recuit à l'air de 2h à 500°C.

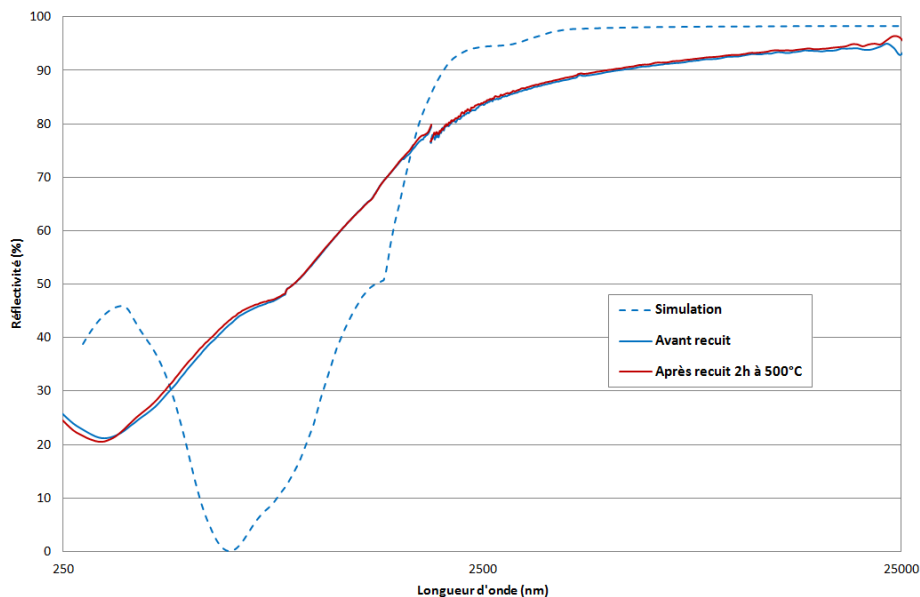


Figure 80 : Évolution de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde d'un échantillon bicouches avant et après recuit à l'air de 2h à 500°C

Nous avons regroupé les propriétés optiques intégrées de l'empilement bicouches simulé, déposé puis recuit dans le Tableau 7.

	Simulation (2 couches)	Avant recuit (2 couches)	Après recuit (2 couches)
Absorbance solaire	74,9 %	51,7 %	51,2 %
Emissivité (550°C)	3,3 %	11,0 %	10,7 %
Rendement héliothermique	40,2 %	39,2 %	39,1 %

Tableau 7 : Propriétés optiques d'un échantillon bicouches simulé, avant recuit et après recuit à l'air de 2h à 500°C

Nous ne notons que peu de différences entre les propriétés optiques avant et après recuit de l'échantillon, ce qui implique que notre empilement est stable après deux heures passées à 500°C sous air.

Nous avons effectué les mêmes mesures de réflectivité sur un échantillon quatre couches avant recuit et après un recuit de 2h à 500°C. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 81.

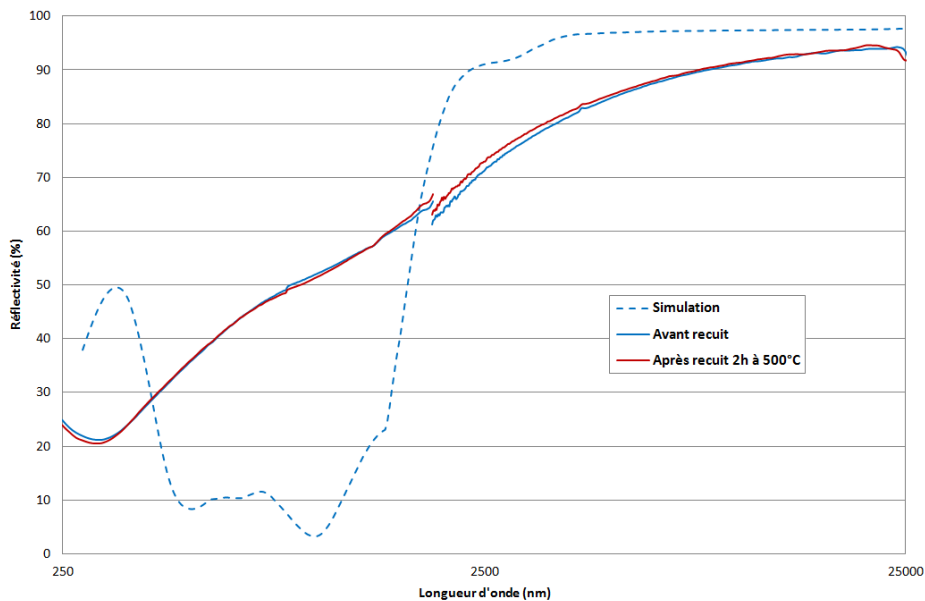


Figure 81 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde d'un échantillon quatre couches avant et après recuit à l'air de 2h à 500°C

Nous avons observé l'évolution des propriétés optiques de cet empilement quatre couches simulé, déposé puis recuit (Tableau 8).

	Simulation (4 couches)	Avant recuit (4 couches)	Après recuit (4 couches)
Absorbance solaire	82,3 %	53,6 %	53,6 %
Emissivité (550°C)	5,0 %	16,7 %	15,9 %
Rendement héliothermique	44,1 %	34,8 %	35,6 %

Tableau 8 : Propriétés optiques d'un échantillon 4 couches simulé, avant recuit, après recuit à l'air de 2h à 500°C

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

Nous notons dans les deux cas très peu de différences entre les réflectivités et propriétés optiques mesurées avant et après recuit, ce qui implique que nos empilements bicouches et quatre couches sont stables après deux heures de recuit à 500°C sous air.

L'écart entre la simulation et les résultats expérimentaux est cependant très important. Ceci peut s'expliquer par :

- l'utilisation pour la simulation des données relatives au substrat différentes de celles du substrat réellement utilisé. Cet effet sera abordé dans le chapitre VI,
- l'utilisation de couches d'épaisseur importante (par exemple un SiC:H de 180 nm) ayant des indices de réfraction élevé ( $n=2,7$  à 640 nm) pour la simulation alors que les empilements réels comportent des couches de SiC:H de l'ordre 40 nm. L'indice des couches d'épaisseur de cet ordre de grandeur est proche de 2,6,
- l'extrapolation des indices optiques des monocouches de SiC:H et de W dans l'infrarouge.

Cet écart entre la simulation et les résultats expérimentaux est acceptable dans l'infrarouge moyen (au-delà de 2,5  $\mu\text{m}$ ). Les simulations donnent une réflectivité dans l'infrarouge qui tend vers 98% pour les deux types d'empilements (Figure 66 et Figure 67). Les Figure 80 et Figure 81 présentant les résultats expérimentaux correspondants montrent quant à elles des réflectivités dans l'infrarouge équivalentes à celles simulées : le maximum de réflectivité obtenu pour les échantillons bicouches et quatre couches est situé autour de 95

#### 4.4 – Cas d'un recuit haute température et longue durée : vers la limites des performances

À la suite de ces premiers résultats encourageants nous avons choisi d'effectuer une seconde série de tests afin de connaître l'effet d'un recuit à plus haute température ainsi que l'effet d'un recuit d'une durée plus importante. Pour cela nous avons simulé puis élaboré un nouvel échantillon 4 couches. La réflectivité simulée de cet empilement et celle mesurée sont tracées sur la Figure 82. Sur cette figure sont également reportées les épaisseurs des couches simulées sur un substrat de silicium.

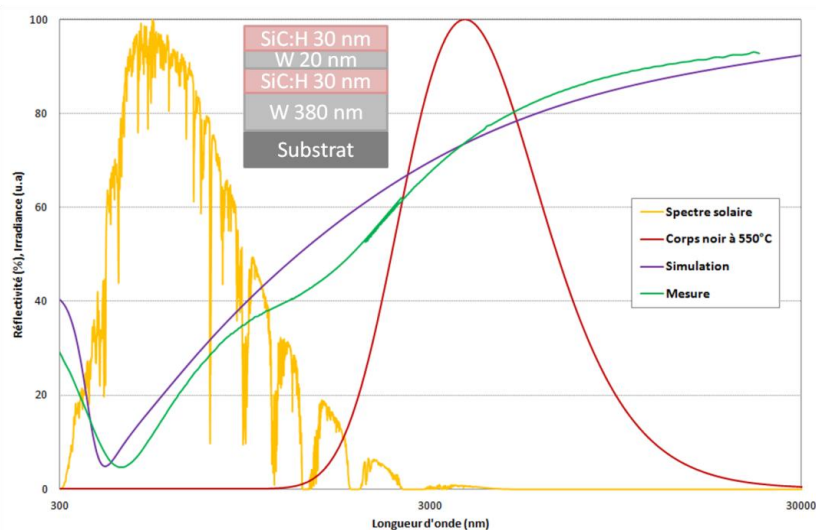


Figure 82 : Réflectivité simulée et mesurée d'un échantillon 4 couches optimisé par simulation

La courbe mesurée semble être en accord avec la réflectivité simulée. Les résultats intégrés sont regroupés dans le Tableau 9.

	Simulation	Mesure
Absorbance solaire	68,1 %	73,0 %
Emissivité (550°C)	22,8 %	22,0 %
Rendement héliothermique	49,6 %	55,1 %

Tableau 9 : Propriétés optiques simulées et mesurées d'un empilement 4 couches

Les propriétés optiques confirment le bon accord entre simulation et expérience. Les absorbances mesurées sont même légèrement supérieures à celles simulées (2,9%). Cette différence s'explique par une réflectivité plus faible dans le visible et un minimum de réflectivité plus proche du maximum d'irradiance solaire (Figure 82). L'émissivité est également plus faible (de 0,8%) pour l'échantillon mesuré ce qui provient d'une réflectivité plus élevée dans la gamme infrarouge au-delà de 4 µm. Une fois cet empilement caractérisé optiquement, nous lui avons fait subir plusieurs recuits à l'air de 24h à différentes températures entre 500°C et 700°C dans le but d'observer si une détérioration des propriétés optiques était visible et approcher la limite d'utilisation d'un tel empilement. Les mesures de réflectivité sont présentées sur la Figure 83 et les propriétés correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 10.

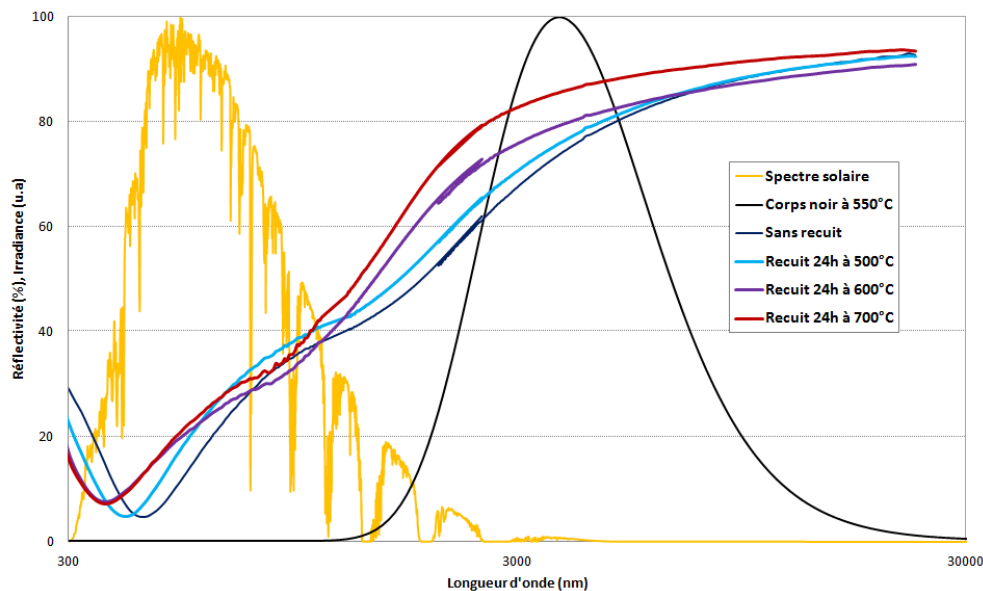


Figure 83 : Evolution de la réflectivité d'un échantillon 4 couches en fonction de la température de recuit

Nous pouvons noter une évolution de la réflectivité avec les différents recuits appliqués à l'empilement. Globalement, la réflectivité augmente dans l'infrarouge et se décale vers les faibles longueurs d'onde dans le visible, ce qui a pour effet de diminuer l'absorbance solaire et l'émissivité (Tableau 10).

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

	Avant recuit	Après recuit 24h à 500°C	Après recuit 24h à 600°C	Après recuit 24h à 700°C
Absorbance solaire	73,0 %	69,3 %	69,3 %	67,0 %
Emissivité (550°C)	22,0 %	20,5 %	18,7 %	13,3 %
Rendement héliothermique	55,1 %	52,6 %	54,1 %	56,2 %

Tableau 10 : Propriétés optiques d'un empilement 4 couches avec différentes températures de recuit

À 700°C, la réflectivité dans l'infrarouge est plus élevée que pour les autres recuits, ce qui se traduit par une émissivité plus faible (Tableau 10). De même, la réflectivité est plus élevée dans la gamme du visible, ce qui induit une diminution de 6% de l'absorbance solaire (73% sans recuit et 67% avec recuit). Les recuits à 500°C et 600°C quant à eux semblent avoir un effet similaire au vu des propriétés optiques semblables (Tableau 10).

Les propriétés optiques obtenues avec les différents recuits montrent que l'empilement est modifié avec le recuit mais que ces modifications n'entraînent qu'une faible diminution de rendement héliothermique (1%) avec un recuit à 700°C pendant 24h. Néanmoins, nous pouvons noter que lorsque la température de recuit augmente la diminution d'émissivité conduit par retour à une augmentation du rendement héliothermique. En revanche, lorsque nous observons visuellement les échantillons (Figure 84) il n'existe aucune modification jusqu'à une température de recuit de 600°C, tandis qu'au delà, la surface de l'échantillon semble se modifier partiellement mais significativement (changement de couleur du marron au vert).

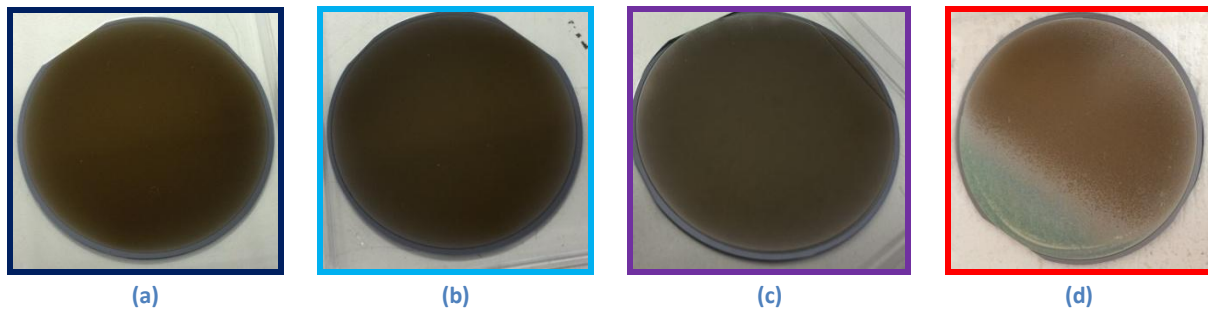


Figure 84 : Photos des échantillons recuits à l'air pendant 24h à différentes températures (a) sans recuit ; (b) recuit à 500°C ; (c) recuit à 600°C ; (d) recuit à 700°C

Nous avons également effectué des images MEB avant et après recuits aux différentes températures. Les images de surface obtenues sont présentées sur la Figure 85. L'échantillon avant recuit, en Figure 85(a), présente une surface granuleuse. Les grains sont plus visibles lorsque l'échantillon est recuit à 500, 600 puis 700°C (Figure 85 (b,c,d<sub>2</sub>)). À 700°C, l'échantillon est clairement divisé en deux zones du fait de l'oxydation du matériau :

- Les images MEB en surface de ces deux zones sont en effet très différentes. La partie non oxydée est similaire aux recuits effectués à 500 et 600°C alors que la partie oxydée de l'échantillon présente de gros agrégats de grains à la surface.

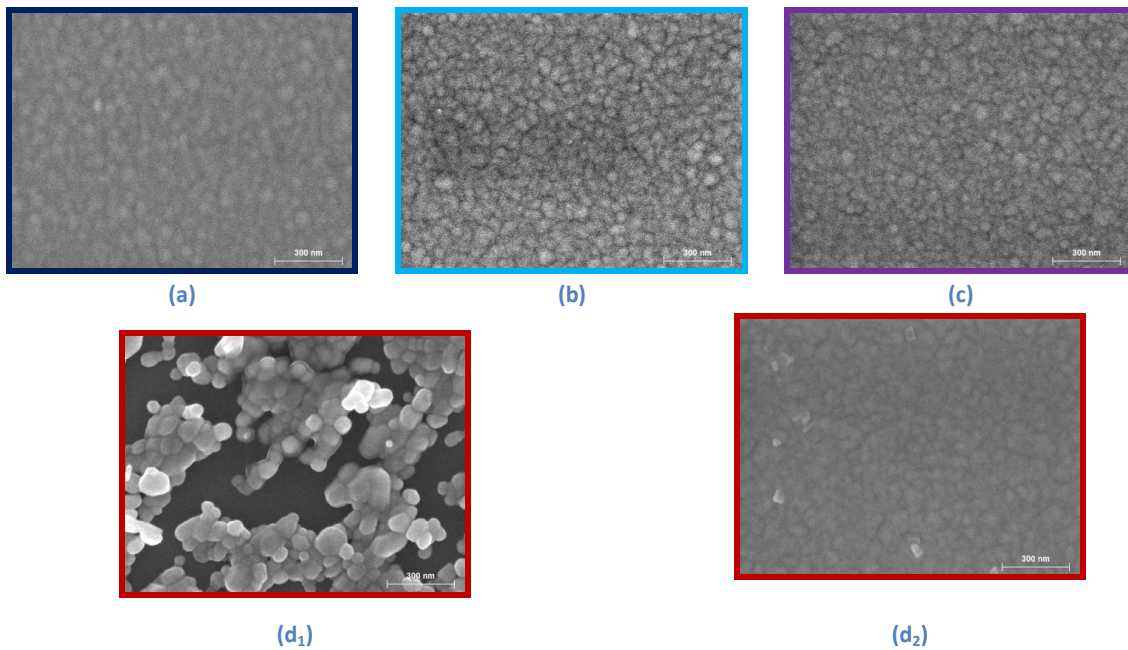


Figure 85 : Images MEB en surface des échantillons recuits à l'air pendant 24h à différentes températures (a) sans recuit ; (b) recuit à 500°C ; (c) recuit à 600°C ; (d<sub>1</sub>) partie oxydée recuit à 700°C ; (d<sub>2</sub>) partie non oxydée recuit à 700°C

- Les analyses EDS de ces deux zones (Tableau 11) montrent clairement l'insertion d'oxygène dans le matériau sur la zone modifiée visuellement.

	Pourcentage d'oxygène
Sans recuit	0 %
Recuit 24h à 500°C	0 %
Recuit 24h à 600°C	0 %
Recuit 24h à 700°C (partie non oxydée)	0 %
Recuit 24h à 700°C (partie oxydée)	21 %

Tableau 11 : Evolution du pourcentage d'oxygène en fonction de la température de recuit

Ces analyses EDS confirment que pour les températures de recuit inférieures à 700°C (500 et 600°C) l'oxygène n'est en revanche pas présent. Nous pouvons supposer que cette zone est due à une mauvaise encapsulation de la couche de tungstène sur le bord de l'échantillon. Cet effet peut être dû au procédé d'élaboration. En effet, lors des dépôts, l'échantillon repose sur un support qui en masque le contour. Ce masque peut être à l'origine d'une zone qui n'aurait pas été recouverte complètement par la couche SiC:H encapsulante. Au recuit l'oxygène peut ainsi "attaquer" le film multicouche par les bords de l'échantillon (cet effet n'est pas homogène sur tout le pourtour de l'échantillon).

Cette courte étude montre donc que l'empilement sélectionné est stable pour des recuits à l'air pendant 24h jusqu'à 600°C. Afin de tester la stabilité à plus longue durée, nous avons fixé la température de recuit à 500°C (température d'application visée au départ) et avons recuit



## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

l'empilement à l'air pendant 96h. Puis nous avons observé l'effet de ce recuit sur la morphologie en tranche de cet empilement (Figure 86).

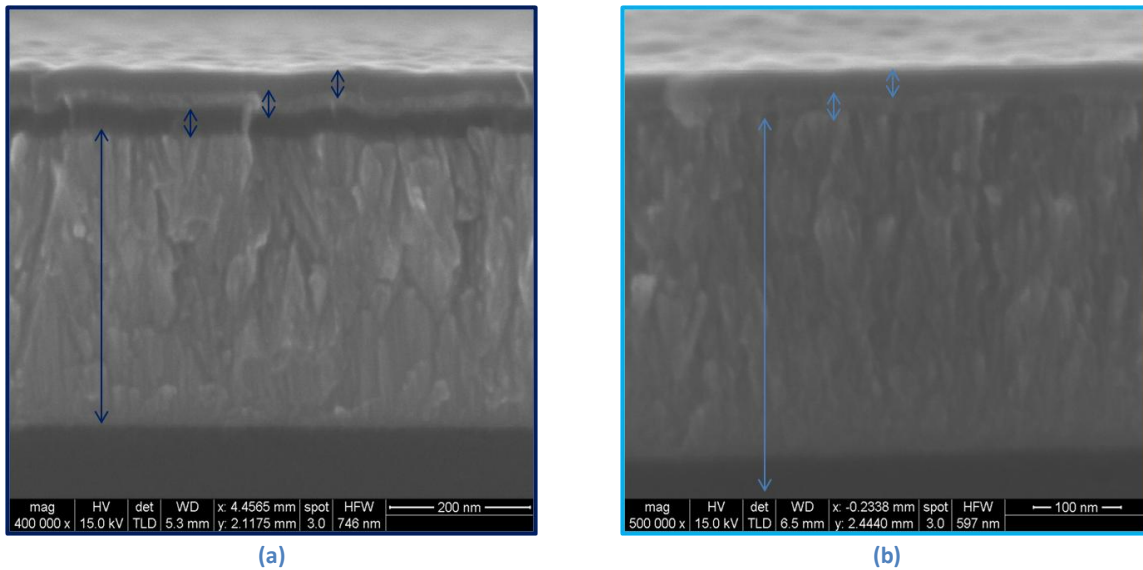


Figure 86 : Images MEB en tranche d'un empilement 4 couches (a) sans recuit ; (b) avec recuit à l'air 96h à 500°C

L'image MEB en tranche de l'empilement sans recuit montre quatre couches nettes et bien délimitées. En revanche, lorsque cet empilement est recuit 96h à 500°C, la démarcation entre les couches est moins nette et seulement trois couches sont visibles. Cette disparition d'une couche pourrait être liée à l'interdiffusion entre les couches avec le recuit. Afin de confirmer ce phénomène il serait nécessaire d'effectuer des recuits plus longs et des profils en épaisseur par XPS ou SIMS avant et après recuit.

Le recuit induisant des modifications de la morphologie de l'empilement, nous avons donc étudié l'évolution de la réflectivité afin d'observer les modifications optiques éventuelles (Figure 87).

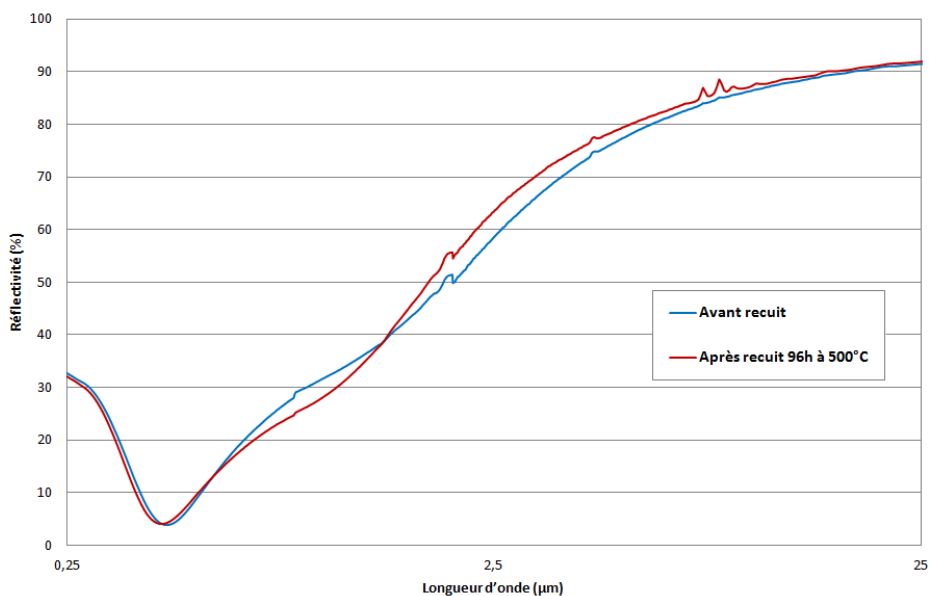


Figure 87 : Évolution de la réflectivité d'un empilement 4 couches avec un recuit à l'air de 96h à 500°C

Les courbes ci-dessus montrent que la réflectivité n'est que très peu modifiée par le recuit. Nous avons calculé les propriétés optiques qui en découlent (Tableau 12).

	Avant recuit	Après recuit 96h à 500°C
Absorbance solaire	75,4 %	74,6 %
Emissivité (550°C)	23,3 %	21,2 %
Rendement héliothermique	56,4 %	57,4 %

Tableau 12 : Propriétés optiques d'un empilement 4 couches avant recuit et après recuit à l'air de 96h à 500°C

La disparition d'une couche visualisée par l'analyse MEB n'induit pas de dégradation notable des propriétés optiques. En effet l'absorbance solaire ne diminue que faiblement (0,8 %) alors que l'émissivité diminue de 2,1 %. Ces modifications entraînent une augmentation de 2,9 % du rendement héliothermique qui passe de 54,8 % à 57,7 %. Des études complémentaires ainsi que des tests de reproductibilité seront à effectuer afin de vérifier et d'expliquer plus précisément ces résultats.

#### 4.5 – Synthèse sur les multicouches W/SiC:H

Les dépôts multicouches élaborés respectent les épaisseurs préconisées par la simulation. Les images MEB montrent des interfaces nettes entre les couches et une surface uniforme et plane comme le confirme la cartographie effectuée au profilomètre. Ces dépôts bicouches et quatre couches présentent une réflectivité élevée dans l'infrarouge et le proche infrarouge. Cependant, les réflectivités mesurées ne sont pas aussi élevées que celles prévues par le modèle.

Les différents recuits effectués laissent penser que ces empilements sont stables optiquement à hautes températures. Des recuits longs et des cyclages jour-nuit permettraient de simuler l'utilisation réelle des empilements afin d'en déterminer les propriétés optiques et mécaniques.

### 5 – Conclusion

Les différents procédés utilisés pour cette étude ont mené à l'élaboration de monocouches W (par PVD RF magnétron) et SiC:H (par PACVD BF) puis d'empilements multicouches combinant ces deux types de matériaux. Il était important d'arriver à contrôler plusieurs paramètres afin de combiner les deux techniques sans rencontrer de problèmes majeurs, notamment aux interfaces entre les différentes couches. Une bonne maîtrise des vitesses de dépôt a été nécessaire avant de pouvoir sélectionner les propriétés de nos couches pour les utiliser dans les empilements. Nous avons également observé l'effet de l'autopolarisation basse fréquence du substrat lors de l'élaboration sur les propriétés optiques et physico-chimiques des couches de SiC:H obtenues. Cela nous a permis de fixer une tension d'autopolarisation ( $V_{DC} = -100$  V) permettant d'obtenir un indice optique élevé ( $n > 2,4$ ). L'évolution des propriétés d'une monocouche de SiC:H en fonction de son épaisseur à tension d'autopolarisation fixée a également été observée.

## Chapitre III

### Faisabilité de couches sélectives par procédés alternés PACVD/PVD

---

Au vu de l'utilisation visée dans les tubes absorbeurs de centrales solaires à concentration nous avons étudié la stabilité en température des monocouches, d'abord séparément puis associées dans un empilement multicouches. Contrairement aux couches SiC:H qui sont stables à l'air pendant 2h à 500°C, les monocouches de tungstène s'oxydent fortement dans les mêmes conditions. Il est dès lors important d'effectuer une bonne encapsulation de ces couches métalliques à l'aide des couches de SiC:H. En tenant compte de ce problème les simulations des empilements ont été effectuées en conservant toujours des couches de SiC:H au dessus des couches de W.

Cette étude a ensuite permis l'élaboration de premières multicouches en utilisant une technique de PACVD basse fréquence déjà maîtrisée au laboratoire pour le dépôt de couches SiC:H, en y associant une technique de pulvérisation magnétron radiofréquence pour déposer le W. Nous avons alors étudié morphologiquement et optiquement les empilements bicouches et 4 couches. Ces premiers résultats ont montré une bonne stabilité en température et à l'air sans modification de l'état de surface et de la réflectivité de l'empilement, jusqu'à 24h à 600°C et 96h à 500°C.

Pour continuer le développement de ces matériaux pour une nouvelle génération de capteurs solaires thermiques, il faudra cependant suivre différentes étapes primordiales qui permettront d'atteindre cet objectif :

1) Il est en particulier nécessaire d'envisager le dépôt de ce type de multicouches sur des substrats métalliques tels que l'acier afin de se rapprocher de l'application dans les centrales solaires [106].

2) De plus, pour envisager un transfert vers l'industrie, il est nécessaire de faire évoluer les procédés de dépôt. En effet, l'utilisation de la basse fréquence n'est pas une solution viable pour un réacteur industriel, comme il sera expliqué dans le chapitre suivant. Il a donc été nécessaire de modifier la technique d'élaboration des couches SiC:H pour se rapprocher de conditions permettant le changement d'échelle. Nous avons également noté au début de ce chapitre que les dépôts de W et de SiC:H ne sont pas élaborés à la même pression, ce qui constitue un frein à l'échelle industrielle car la durée d'élaboration est augmentée si l'on doit changer de niveau de pression entre chaque type de couche de l'empilement multicouches.

Pour pallier ces différents problèmes, le dépôt des couches SiC:H par PACVD excitée par voie micro-onde a été sélectionné. Ce procédé de dépôt peut être utilisé à grande échelle dans un réacteur de type industriel et permet d'effectuer des dépôts à plus basse pression que la PACVD basse fréquence. Nous étudierons également l'effet de l'assistance par des micro-ondes lors des dépôts de W par PVD RF magnétron.

Pour mettre en place ces nouvelles techniques de dépôt, un nouveau réacteur a été conçu et sera présenté dans le chapitre IV. Le montage de ce réacteur aura pour but de combiner les différentes techniques d'élaboration (basse fréquence, micro-ondes, radiofréquence). Il permettra également d'effectuer des dépôts sur substrats plans (en silicium ou en métal) plus grands et sur des tubes métalliques afin de faciliter le transfert à l'industrie. Par la suite, les chapitres V et VI traiteront respectivement des dépôts de monocouches W et SiC:H et des dépôts d'empilements multicouches réalisés avec ce nouveau réacteur.





---

## **CHAPITRE IV**

---



## **CHAPITRE IV : VERS UN PROCÉDÉ DE DÉPÔT MULTICOUCHES COMPATIBLE AVEC LE CHANGEMENT D'ÉCHELLE (REACTEUR IDEFIX)**

Ce chapitre fait suite à l'étude préliminaire menée sur le réacteur MicroPol#1. Cette étude nous a permis de mettre en avant l'intérêt d'élaborer les empilements multicouches W/SiC:H à sélectivité spectrale pour la conversion thermique de l'énergie solaire. Nous avons obtenu des résultats optiques prometteurs (faible réflectivité dans l'UV-Visible, forte réflectivité dans l'IR) ainsi qu'une stabilité en température à l'air jusqu'à 96h à 500°C et 24h jusqu'à 600°C pour les différents empilements élaborés.

Nous avons également pu noter qu'il était important de modifier notre procédé pour pouvoir envisager son utilisation dans l'industrie, comme il sera expliqué en détails dans ce chapitre. Notamment, les pressions différentes utilisées lors de l'élaboration des deux types de couches, métalliques (PVD 12 mTorr) et céramiques (PACVD 700 mTorr), ainsi que la génération de plasma surfacique par basse fréquence en PACVD ne permettant pas aisément d'envisager un passage à l'échelle industrielle. Pour répondre à ces différentes problématiques, nous avons donc conçu et mis en œuvre une nouvelle enceinte de dépôt par plasma basse pression nous permettant d'élaborer des matériaux équivalents ou proches de ceux obtenus avec le réacteur MicroPol#1 (chapitre III), tout en utilisant un procédé de dépôt compatible avec le changement d'échelle vers l'industrie.

La première partie de ce chapitre détaillera le choix du procédé de dépôt. Nous détaillerons, sur la base d'un bilan sur les limites du procédé précédent, les contraintes imposées par l'utilisation d'un procédé voué à tester des conditions d'élaboration similaires à celles d'un réacteur de type industriel. Ces contraintes nous ont menés à des choix particuliers tant du point de vue du design de l'enceinte que des conditions de température, de pression ou de génération de plasma.

Une présentation générale du réacteur (Innovant de Dépôt par Excitation multiFréquences pour absorbeurs optiques solaires nanoteXturés) IDEFIX conçu pour répondre aux différents impératifs présentés dans cette première partie sera ensuite détaillée dans la deuxième partie du chapitre. Nous y décrirons en détail l'enceinte de dépôt et les systèmes associés (pompage, génération de plasma, régulation). Dans cette partie nous traiterons également des différents types de substrats qui seront utilisés pour la suite de ces travaux.

La troisième partie de ce chapitre détaillera les conditions d'élaboration qui ont été sélectionnées pour les dépôts de carbure de silicium hydrogéné et de tungstène qui seront étudiés dans le chapitre V. Ces conditions permettront également l'élaboration des empilements multicouches présentés dans le chapitre VI.



## Chapitre IV

### Vers un procédé de dépôt multicouches compatible avec le changement d'échelle

---

#### 1 – Choix du procédé de dépôt

Le changement de procédé découle de l'incompatibilité entre le procédé mis en œuvre dans le réacteur d'élaboration MicroPol#1 utilisé lors des études de faisabilité préliminaires et la volonté de transférer nos matériaux vers l'échelle industrielle. En effet, ce réacteur déjà implanté au laboratoire n'est pas suffisamment versatile pour élaborer des empilements multicouches directement transférables en réacteur industriel.

##### 1.1 – Configuration et limites du réacteur MicroPol#1

Afin de déterminer les modifications à effectuer pour envisager un transfert vers l'échelle industrielle, il est nécessaire de noter les points essentiels qui présentent une limitation dans le réacteur de laboratoire MicroPol#1.

- Un seul mode d'excitation plasma est utilisé dans ce réacteur pour le mode PACVD. Un champ électrique basse fréquence (BF) délivré par un générateur 50 kHz est appliqué sur la surface à revêtir, qui est alors la source même de génération du plasma (électrode). La surface à revêtir est reliée au générateur BF via une boîte d'accord avec capacité de blocage, permettant de maximiser la puissance réellement injectée dans le plasma en réduisant la puissance réfléchiée vers le générateur (couplage capacitif). De ce fait, en plus du potentiel alternatif issu du générateur BF ( $V_{RF}$ ), la surface se porte à un potentiel d'autopolarisation  $V_{DC}$  continu négatif dû à une accumulation d'électrons sur l'électrode. Ainsi, la tension d'autopolarisation négative attire les ions positifs du plasma vers la couche en croissance (bombardement ionique à une énergie moyenne dépendant de la pression et de la différence de potentiel entre  $V_{plasma}$  et  $V_{DC}$ ). Ce mode d'excitation plasma unique présente deux inconvénients majeurs. Premièrement, la croissance de la couche est nécessairement couplée à un bombardement ionique provoquant la pulvérisation de celle-ci, ce qui limite la vitesse de dépôt et génère de plus une élévation de la température de surface des échantillons. De ce fait, bien qu'étant chauffés indépendamment via un système de chauffage annexe en face arrière, on constate qu'il est impossible de réguler indépendamment la température des échantillons en dessous de 200°C environ. Deuxièmement, la puissance nécessaire à la génération plasma étant injectée via la surface à revêtir, des densités de puissance surfaciques élevées sont nécessaires à l'entretien du plasma. Actuellement la densité de puissance appliquée au substrat pour générer un dépôt dans ce réacteur est de 0,26 W/cm<sup>2</sup> (pour une tension d'autopolarisation de -100 V). La puissance à fournir pour réaliser le dépôt augmente de plus avec la superficie de la pièce à revêtir, ce qui est rédhibitoire pour le passage à l'échelle industrielle où l'on veut recouvrir des surfaces de grandes dimensions.

- Dans ce réacteur la surface utile maximum d'échantillon est de 38,48 cm<sup>2</sup>, imposée par la taille du porte-échantillon qui a un diamètre de 70 mm. Les dépôts ne peuvent de plus être réalisés que sur des surfaces planes, ce qui est limitant au vu des applications visées (dépôt sur tubes pour récepteurs solaires). Enfin, des dépôts sur tubes ayant des aires à revêtir plus grandes que des substrats plans (par exemple 239 cm<sup>2</sup> pour un tube de 76 mm de diamètre et 10 cm de haut, soit 6 fois plus) impliqueraient de fournir une plus forte puissance pour réaliser un dépôt PACVD (0,26 W/cm<sup>2</sup>, soit par exemple 62 W pour le même tube).

- La pression de fonctionnement en mode PACVD est élevée, de l'ordre de 0,7 Torr, afin de favoriser les collisions et la génération d'espèces réactives dans le plasma. Cette pression a été choisie car elle

### Vers un procédé de dépôt multicouches compatible avec le changement d'échelle

donne lieu, pour le mélange gazeux Ar/TMS (3%) utilisé, à une puissance efficace [puissance incidente – puissance réfléchi] la plus élevée possible dans la gamme de pression nécessaire à la PACVD basse fréquence.

- La fréquence d'excitation du générateur plasma pour la PACVD est de 50 kHz (basse fréquence BF). Des mesures de densités électroniques réalisées par sonde électrostatique sur le réacteur MicroPol#1 [67] montrent qu'à cette basse fréquence ces densités sont comprises entre quelques  $10^8$  et quelques  $10^9$   $\text{cm}^{-3}$ , ce qui conduit à de faibles taux de dissociation du précurseur TMS  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  par collisions électroniques dans le plasma et donc à de faibles vitesses de dépôt en PACVD (inférieures à 1,5 nm/min).

- Les dépôts a-SiC:H sont élaborés par PACVD à une pression de travail de 0,7 Torr, alors que les films de tungstène élaborés par PVD ne peuvent l'être qu'à plus basse pression (quelques  $10^{-2}$  Torr en PVD, afin d'augmenter le libre parcours moyen des atomes pulvérisés vers le substrat). L'alternance pour les dépôts multicouches entre films a-SiC:H et couches de W doit donc se faire après des phases de descente puis de remontée de la pression dans l'enceinte, ce qui augmente les temps de dépôt et nécessite de changer les débits de gaz, d'être équipé d'une régulation de pression (vanne motorisée de régulation) et de s'orienter vers deux types de systèmes de pompage différents.

- Les dépôts PVD de tungstène sont réalisés par pulvérisation RF (13,56 MHz) magnétron d'une cible métallique : bien que versatile, ce mode d'excitation n'est pas nécessaire pour des cibles conductrices. Une alimentation DC serait plus adaptée et de moindre coût.

## 1.2 – Vers un changement d'échelle : du laboratoire vers l'application industrielle

### 1.2.a – Analyse des contraintes

L'objectif final envisagé est la réalisation de dépôts d'empilements multicouches a-SiC:H/W sur des tubes métalliques de grande longueur (environ 2,6 m) dans un réacteur pilote de grand volume (jusqu'à 12 tubes) chez notre partenaire industriel HEF à Saint-Etienne. Afin de se rapprocher au mieux des besoins industriels réels, tout en restant à l'échelle du laboratoire, l'analyse précédente nous a conduits aux constats suivants :

- d'une part, il est souhaitable d'avoir une indépendance entre les sources de création du volume plasma réactionnel et de la polarisation éventuelle de la surface de dépôt (qui peut permettre de contrôler la microstructure et la densité des couches par bombardement ionique), afin de limiter la puissance injectée dans le plasma et de mieux maîtriser les dépôts.

- d'autre part, la nécessité de travailler à pression quasi-constante durant les deux phases alternées de dépôts PACVD (SiC:H) et PVD (W), pour les raisons évoquées plus haut.

- enfin, la nécessité de pouvoir déposer à plus faible température. En effet, seuls des systèmes de chauffage par rayonnement sont envisageables dans les réacteurs à très grand volume. Ces systèmes induisent un coût énergétique très important. L'industrie privilégie plutôt les préchauffages des surfaces par plasma et des températures d'élaboration inférieures à 250°C.

## Chapitre IV

### Vers un procédé de dépôt multicouches compatible avec le changement d'échelle

---

#### 1.2.b – Solutions choisies pour permettre le changement d'échelle

Nous avons choisi de nous orienter vers une technologie multi-sources d'excitation afin de rendre indépendantes au mieux les différentes fonctions recherchées.

- Source du plasma de volume : au niveau de la source de dépôt PACVD, à titre d'exemple, nous envisageons la réalisation industrielle de dépôts sur des batchs de 12 tubes de 76 mm de diamètre extérieur et 2,57 m de long. Ceci correspond à la nécessité de traiter environ 73600 cm<sup>2</sup> de surface de tube en simultané. Pour conserver la même densité de puissance plasma que dans la configuration utilisée dans le chapitre précédent (0,26 W/cm<sup>2</sup>), il faudrait donc une puissance de générateur BF supérieure à 19 kW, ce qui est rédhibitoire pour un transfert aisé de la technologie. Sur un seul tube, au standard de l'industriel IREIS-HEF avec qui PROMES collabore, ceci correspondrait à une puissance nécessaire de 1,58 kW par tube, ce qui est élevé.

Nous avons donc opté pour des sources modulaires ponctuelles à excitation micro-onde. L'utilisation de crayons micro-ondes présente l'avantage d'être modulable du fait du nombre de crayons variable qui peuvent être utilisés ainsi que de leur positionnement en fonction de la forme et de la taille des échantillons à traiter. Deux grandes technologies existent : les sources de type coaxiale et les sources de type dipolaire. Dans tous les cas, du fait de la fréquence d'excitation élevée (ici 2,45 GHz), les concentrations électroniques accessibles sont bien supérieures à 10<sup>10</sup> électrons/cm<sup>3</sup> ce qui présage de vitesses de dépôt élevées comparées au cas basse fréquence (50 kHz) utilisé dans le réacteur MicroPol#1. Les premières sources permettent d'injecter directement le champ micro-onde dans le réacteur ; leur pression limite de fonctionnement est expérimentalement d'environ 5.10<sup>-2</sup> Torr et elles ne peuvent aisément allumer un plasma qu'au-delà de 0,3 - 0,4 Torr. Elles ne sont donc pas adaptées à nos contraintes. Les secondes sont munies à leur extrémité d'un aimant, ce qui permet un couplage ECR (chapitre I), donc d'obtenir, même à basse pression, des densités électroniques élevées sur des épaisseurs de plasma égales à au moins une fois la longueur d'onde d'excitation (12,5 cm). De plus, elles fonctionnent aisément aux basses pressions utilisées en PVD, ce qui permet également de s'affranchir du problème de changement de pression. Ces sources modulaires peuvent être alimentées par un seul générateur microonde dont la puissance est envoyée vers un répartiteur multi-voies puis des câbles coaxiaux vers chacune des sources disposées à souhait selon la géométrie des pièces à plonger dans le plasma de traitement ou de dépôt.

- Les sources micro-onde modulaires permettant d'assurer la fonction de plasma de volume (dissociation du précurseur TMS, contrôle du flux d'ion impactant les surfaces plongées dans la décharge), un générateur secondaire Basse Fréquence doit permettre, via sa boîte d'accord, d'assurer uniquement une fonction de polarisation de la surface sur laquelle se font les dépôts (contrôle de l'énergie des ions d'impact).

- Avec cette configuration, la surface du substrat n'est plus la source de génération du plasma de dépôt, cette fonction étant assurée par les sources modulaires micro-ondes déportées. Cela autorise un meilleur contrôle de la température de surface des échantillons par chauffage annexe et donc d'accéder aux températures visées (200°C sans polarisation).

- Nous avons fait le choix de conserver une cathode de type magnétron RF comme source de PVD. Une source continue pour la pulvérisation des métaux est néanmoins envisagée et fera l'objet d'une autre étude.

- Finalement, l'installation de sources micro-ondes pour le mode PACVD permet aussi d'envisager l'amplification par cette même excitation microonde du plasma de pulvérisation RF magnétron de la cible métallique lors de la phase de dépôt du tungstène (concentration électronique en microonde supérieure au cas radiofréquence), voire plus tard, en enlevant les aimants à l'arrière de la cathode, d'obtenir une consommation uniforme de la cible métallique et donc de limiter les coûts matière.

En conclusion, après avoir détaillé dans ce paragraphe les contraintes liées au changement d'échelle, nous avons envisagé des solutions qui permettraient de résoudre les problèmes posés par l'utilisation de l'enceinte MicroPol#1. Ces solutions nous ont menés à la conception d'une enceinte visant à faciliter le transfert de nos dépôts vers l'échelle industrielle. Cette enceinte, décrite dans le paragraphe suivant, sera celle utilisée pour la suite de ces travaux de thèse pour démonstration de faisabilité.

## 2 - Descriptif du réacteur IDEFIX

Le réacteur IDEFIX, pour réacteur « Innovant de Dépôt par Excitation multiFréquences pour absorbeurs optiques solaires nanotexturés » (Figure 88) est construit à échelle laboratoire et basé sur la configuration géométrique d'un réacteur de dépôt sur tubes de 2,57 m du groupe HEF afin de se rapprocher au mieux des conditions de dépôt industrielles décrites dans la partie précédente.

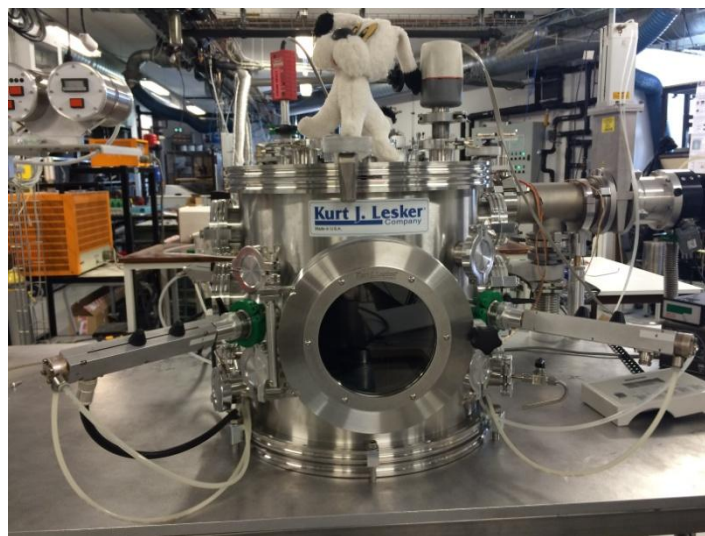


Figure 88 : Réacteur IDEFIX

### 2.1 - Présentation générale

Le réacteur IDEFIX permet plusieurs types de dépôt dans deux configurations différentes. En effet les dépôts peuvent être effectués sur des échantillons plans pour les premières études mais également sur des tubes de petite dimension afin de prévoir le passage à l'échelle préindustrielle, puis industrielle. Dans ces deux configurations il est possible d'effectuer des dépôts par PACVD basse fréquence, ou micro-onde (2,45 GHz), mais également des dépôts par PVD radiofréquence avec ou sans assistance microonde et possibilité de polariser le porte-substrat via un générateur basse fréquence pour mieux contrôler les dépôts. Les générateurs utilisés sur ce montage sont les mêmes que sur le réacteur MicroPol#1.

## Chapitre IV

### Vers un procédé de dépôt multicouches compatible avec le changement d'échelle

Ce réacteur peut être utilisé dans plusieurs configurations. La première configuration utilisée permet le dépôt sur des échantillons plans. Dans ce cas le porte-échantillon est placé sur la bride du dessus face à la cathode tungstène qui est elle positionnée au bas du réacteur (Figure 89). Dans cette configuration quatre sources micro-ondes sont placées à l'horizontale autour de l'enceinte entre la cathode et le porte-échantillon. L'injection de gaz se fait par une bride dans le bas de l'enceinte.

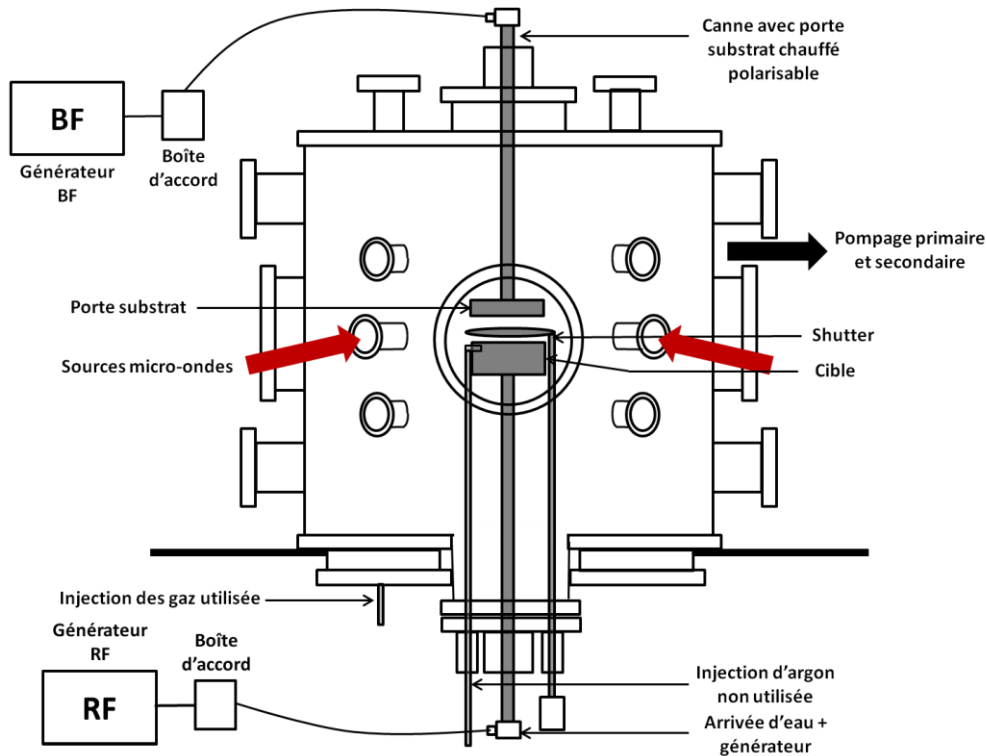


Figure 89 : Schéma de principe du réacteur IDEFIX en configuration dépôts sur substrats plans

La deuxième configuration du réacteur permet l'élaboration sur tubes de petite longueur [10 cm] (Figure 90). Le fonctionnement de ce type de dépôt repose sur le porte-échantillon tournant qui sera présenté plus loin dans ce chapitre. Dans cette configuration le porte-échantillon est inséré par la bride centrale du fond du réacteur afin de pouvoir y placer le tube à déposer. La cathode est alors placée sur une bride à l'horizontale de l'enceinte face au tube. Trois sources micro-ondes utilisées pour cette configuration seront placées dans l'un des deux emplacements (indiqués en rouge ou bleu sur la Figure 90) prévu sur la partie avant de l'enceinte. Les sources seront alors positionnées à la verticale à côté de la cible de tungstène.

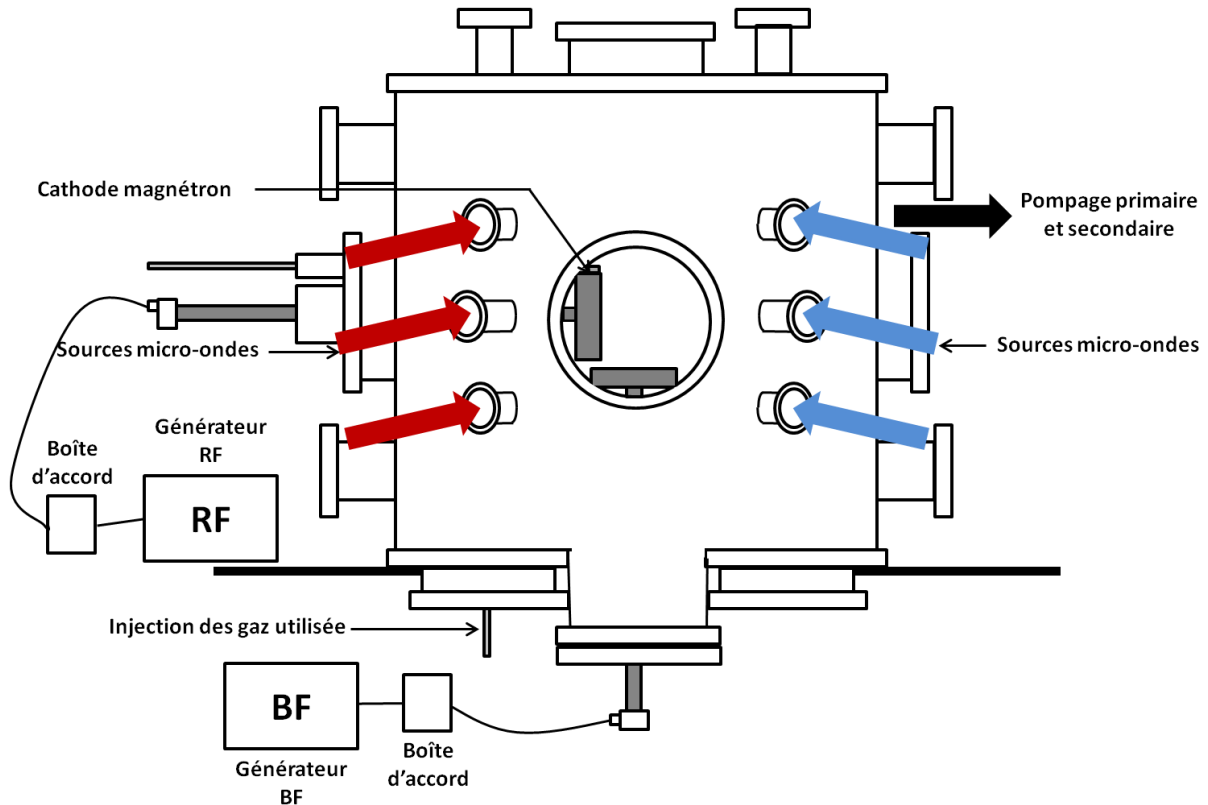


Figure 90 : Schéma de principe du réacteur IDEFIX en configuration dépôts sur substrats tubes

Quelle que soit la configuration utilisée, le réacteur lui-même n'est pas modifié. Il est constitué d'une enceinte de 400 mm de diamètre et de 400 mm de hauteur en acier inoxydable fabriquée par Kurt J Lesker. Elle est séparée en trois parties : l'enceinte cylindrique, la bride supérieure et la bride inférieure. L'enceinte est percée de 20 brides (Figure 91 (a, b, c, e)) :

- 1 bride en DN 200 : porte avec hublot pour le chargement et le déchargement des échantillons
- 4 brides en DN 100 : pompage, fixations pour système d'ellipsométrie in-situ (non installée pour l'instant), cathode magnétron en configuration de dépôt sur tubes
- 4 brides en DN 63
- 11 brides en DN 40 : différentes configurations pour les sources micro-ondes (verticales pour dépôt sur tubes et horizontales pour dépôt sur substrats plans, insertion de gaz, jauge de pression, etc.)

La bride supérieure comprend 5 brides (Figure 91 (d)) :

- 1 bride en DN 100 : porte-échantillon en configuration de dépôts sur substrats plans, système de chauffage en configuration de dépôts sur tubes
- 4 brides en DN 40

La bride inférieure comprend 9 brides (Figure 91 (f)) :

- 5 brides en DN 100 : cathode magnétron en configuration de dépôt sur substrats plans, porte-échantillon en configuration de dépôt sur tubes
- 4 brides en DN 40

## Chapitre IV

### Vers un procédé de dépôt multicouche compatible avec le changement d'échelle

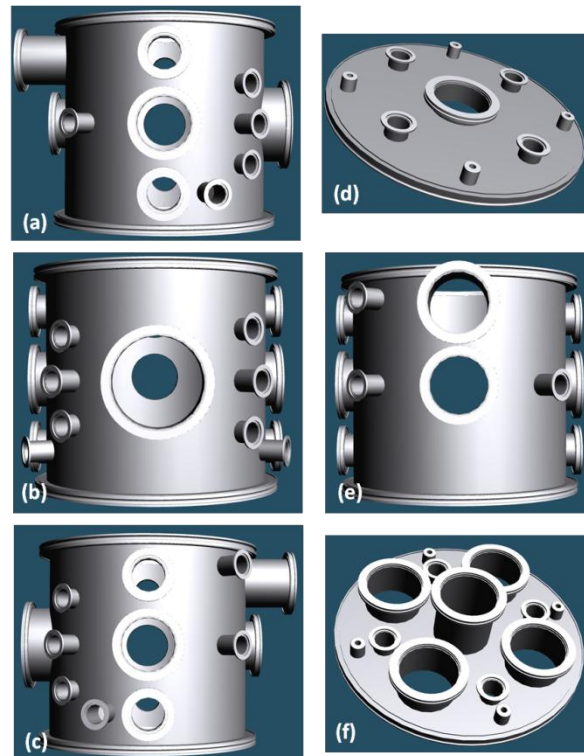


Figure 91 : Schéma 3D du réacteur IDEFIX (a) vue de gauche ; (b) vue de face ; (c) vue de droite ; (d) vue de dessus ; (e) vue arrière ; (f) vue de dessous

### 2.2 – Alimentation des gaz et régulation

L'alimentation des gaz est réalisée grâce à des régulateurs de débits Bronkhorst et le logiciel de pilotage du même fournisseur. Le tableau de gaz (Figure 92) comprend 3 lignes qui permettent d'injecter séparément de l'argon (débitmètre de 50 sccm) par la cathode, ainsi que de l'argon (gaz plasmagène, débitmètre de 50 sccm) et du tétraméthylsilane (précurseur liquide à tension de vapeur élevée, débitmètre gazeux de 33 sccm) par l'insertion directe dans l'enceinte.

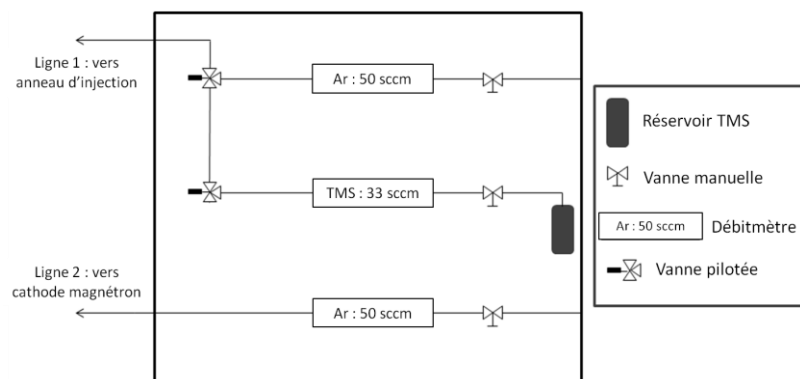


Figure 92 : Tableau de régulation débitmétrique des gaz pour le réacteur IDEFIX

### 2.3 – Pompage des gaz et mesure de pression

Le réacteur possède deux systèmes de pompage :

- Une pompe primaire sèche (112 m<sup>3</sup>/h) de type roots fournie par Alcatel Adixen. Elle permet de pré-vider le réacteur avant de passer en vide secondaire. Elle peut également servir pour les dépôts à pression intermédiaire (10<sup>-2</sup> Torr).
- Un groupe pompe turbo-moléculaire hybride (250 L/s) Edwards couplée à une pompe primaire (12 m<sup>3</sup>/h) également fournie par Edwards. Elle assure un vide secondaire de l'ordre de 10<sup>-6</sup> mbar afin de limiter la contamination des échantillons et du réacteur avant le dépôt et permet les dépôts à basse pression (10<sup>-3</sup> Torr).

Ces deux groupes sont raccordés à l'enceinte par l'intermédiaire de vannes électropneumatiques. La pression dans le réacteur peut être réglée pendant le dépôt par une vanne motorisée.

Afin de mesurer la pression à l'intérieur du réacteur un groupe Pirani/Penning est installé sur une bride en DN 40 de l'enceinte de dépôt.

### 2.4 – Porte-substrat et échantillons plans

#### 2.4.a – Porte-substrat pour échantillons plans

Le porte-substrat a un diamètre de 3 pouces qui permet le montage de différentes tailles d'échantillons en changeant de palette de fixation (Figure 93). Il est fixé à l'extrémité d'une canne de transfert motorisée qui est alimentée en eau pour le refroidissement face arrière du porte échantillon. Elle contient également les connexions de polarisation et de chauffage. Le système de chauffage est assuré en face arrière des échantillons par une galette chauffante à spires jointives de diamètre 75 mm de Thermocoax. La mesure de température pour la régulation de celle-ci est effectuée à l'aide d'un thermocouple de type K placé sans contact entre la galette chauffante et l'échantillon.

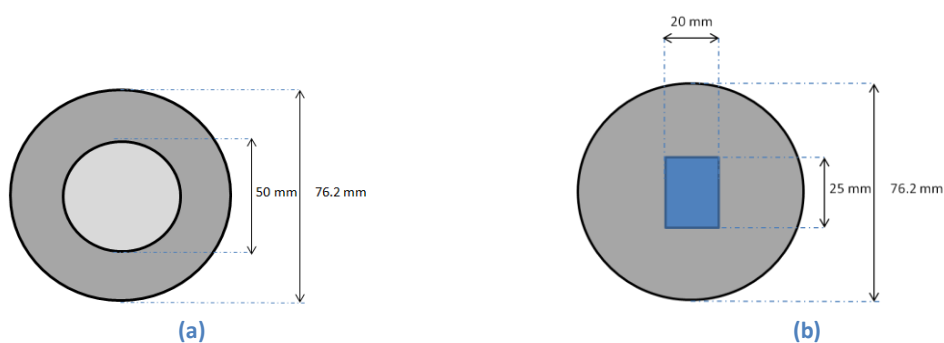


Figure 93 : Schéma des palettes de support des échantillons plans

#### 2.4.b – Substrats plans

Le porte-substrat de trois pouces de diamètre permet la fixation de nombreuses palettes pour pouvoir traiter de nombreux substrats différents.

Dans la première partie de ces travaux qui traite des monocouches de carbure de silicium hydrogéné et des monocouches de tungstène (chapitre V), nous allons déposer sur des wafers de silicium



## Chapitre IV

### Vers un procédé de dépôt multicouches compatible avec le changement d'échelle

monocristallin (100) de type p (dopage au bore), 2 faces polies optiquement de 275  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (plus ou moins 25 nm). Nous avons choisi les mêmes substrats que ceux utilisés pour l'étude menée dans le réacteur MicroPol#1 car le dépôt sur wafer de silicium simplifie le recours à de nombreux outils de caractérisation. En effet, nous pourrions caractériser par FTIR en transmission les dépôts car le silicium est transparent dans l'infrarouge mais aussi découper aisément par clivage nos échantillons afin de les observer en tranche au MEB.

La seconde partie de ces travaux traitera des empilements multicouches à sélectivité spectrale utilisant les monocouches de W et SiC:H (chapitre VI). Pour cette partie nous utiliserons également les wafers de silicium notamment pour les études de morphologie en surface et en tranche.

D'autre part, pour se rapprocher de l'application visée du dépôt sur tube métallique, nous allons effectuer les mêmes dépôts sur plusieurs substrats métalliques qui ont été sélectionnés par notre partenaire de l'École des Mines de Saint-Étienne. Deux matériaux ont été retenus pour leur adaptation aux applications solaires visées (haute température à l'air), un inconel et un acier :

- Inconel 625 : superalliage (alliage métallique présentant une excellente résistance mécanique, une bonne résistance au fluage à haute température et une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation) à base de Nickel dont la composition est présentée dans le Tableau 13.

Nom	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Co
Inconel 625	> 58	20,0-23,0	<5	8,0-10	3,15-4,15	<0,1	<0,5	<0,5	<0,015	<0,015	<0,4	<0,4	<1,0

Tableau 13 : Composition chimique de l'inconel 625 (en %) [107]

- Acier P/T91 de type Fe-9%Cr résistant mécaniquement à haute température dont les compositions sont détaillées dans le Tableau 14.

Nom	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ni	V	N	Autres
P91	0,08-0,12	0,2-0,5	0,3-0,6	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$	$\leq 0,04$	8,0-9,5	0,85-1,05	$\leq 0,4$	0,18-0,25	0,03-0,07	Nb 0,06-0,10
T91	0,07-0,14	0,2-0,5	0,3-0,6	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$	$\leq 0,02$	8,0-9,5	0,85-1,05	$\leq 0,4$	0,18-0,25	0,03-0,07	Nb 0,06-0,10

Tableau 14 : Composition chimique de l'acier P/T 91 (en %) [108]

Ces deux matériaux ont été découpés en disques de 1 pouce et 2 pouces de diamètre et ont été polis par nos partenaires du Laboratoire Hubert-Curien à Saint-Étienne. Le polissage est effectué manuellement au papier SiC jusqu'à atteindre une rugosité Ra (moyenne des hauteurs) mesurée par AFM inférieure à 10 nm.

Les échantillons de 1 pouce de diamètre nous permettent d'utiliser la majorité des outils de caractérisation qui nécessitent une taille d'échantillons faible (microscope électronique à balayage et spectrophotomètre infrarouge dont les plateformes d'accueil des échantillons sont limitées en diamètre).

### Vers un procédé de dépôt multicouches compatible avec le changement d'échelle

Les échantillons de 2 pouces de diamètre nous permettront d'effectuer toutes les caractérisations qui ne nécessitent pas de tailles faibles. De plus, ces échantillons seront découpés par FIB (sonde ionique focalisée) en éprouvettes planes pour effectuer des essais de traction à l'École des Mines de Saint-Étienne. Ces échantillons pourront subir également différents tests de cyclages thermomécaniques (traction et flexion à chaud).

Certains essais préliminaires ont également été réalisés sur des substrats plans en acier inoxydable 304L de 25 x 25 mm<sup>2</sup> ou 25 x 30 mm<sup>2</sup> polis chez un sous-traitant.

Une fois les conditions d'élaboration optimisées pour des substrats plans, nous modifierons la configuration du réacteur pour permettre le dépôt sur des tubes. La partie suivante présente ainsi le porte-échantillon et les substrats qui seront utilisés dans cette configuration.

## 2.5 – Porte-substrat et échantillons tubulaires

### 2.5.a – Porte-substrat pour tubes

Le porte-substrat utilisé dans la configuration tube est tournant et polarisable. Pour des questions de mise en place plus aisée, le système de chauffage n'est quant à lui pas fixé au porte-substrat mais est inséré à l'intérieur du substrat tube et maintenu sur une bride en face de celle supportant l'échantillon (Figure 94).

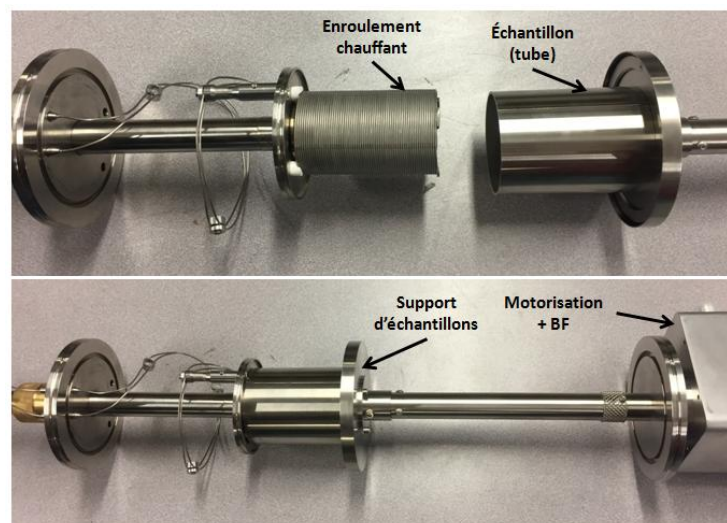


Figure 94 : Porte-substrat et système de chauffage dans la configuration de dépôt sur tubes

Le tube est maintenu par une fixation interne afin de permettre le dépôt sur toute la surface externe de celui-ci sans aucun masque lié au support. Ce système de fixation peut être modifié en fonction du diamètre des tubes utilisés.

Le système de chauffage est un chauffage radiatif qui, du fait de sa forme et de son positionnement, permet un chauffage uniforme sur la totalité du tube. Le chauffage est contrôlé à l'aide de trois thermocouples placés le long du tube entre le chauffage et la paroi interne du tube. La bobine chauffante peut atteindre 800°C et mesure 94 mm de hauteur pour un diamètre externe de 64 mm.

## Chapitre IV

### Vers un procédé de dépôt multicouches compatible avec le changement d'échelle

---

Les deux parties sont réglables en hauteur afin de pouvoir modifier la position de l'ensemble pour ajuster l'uniformité des dépôts réalisés.

#### 2.5.b - Substrats tubulaires

Les tubes utilisés, en Inconel 625 ou acier inoxydable 316L poli, sont de même diamètre extérieur que ceux utilisés par notre partenaire HEF (76 mm). Leur hauteur est elle fixée à 10 cm pour des raisons d'encombrement dans le réacteur. Ces dimensions pourront être adaptées en modifiant le support de fixation du tube sur le porte-échantillon présenté précédemment (Figure 94).

Ces tubes sont également polis et nous sont fournis par la société HEF. Ils correspondent au type de tubes utilisé dans les centrales solaires linéaires à concentration.

## 2.6 - Génération de plasma

Le dispositif de dépôt IDEFIX a pour intérêt majeur de permettre dans son principe l'utilisation de trois sources plasmas différentes que sont les basses fréquences, radiofréquences et les micro-ondes. Les grandeurs caractéristiques de ces plasmas sont décrites dans le Tableau 4.

- L'alimentation radiofréquence et l'alimentation basse fréquence sont assurées par les mêmes générateurs que ceux présentés pour la génération du plasma dans le réacteur MicroPol#1 (chapitre III).
- L'alimentation micro-ondes est assurée par un générateur GMP16KTS, de fréquence 2,45 GHz et de puissance maximale 1600 W, fourni par Sairem. L'onde est envoyée via un module magnétron/antenne A13S de puissance maximale 6 kW également fourni par Sairem. La puissance est injectée via un répartiteur 4 voies de standard en WR 340 connecté à 4 isolateurs coaxiaux du groupe Boreal Plasma. La puissance réfléchie est absorbée dans un absorbeur Philips refroidi par eau pouvant recevoir de 2,425 à 2,475 GHz. Les sources dipolaires de type crayon DP 10 avec aimant de chez Boreal Plasma (Figure 21) sont utilisées dans plusieurs configurations géométriques possibles.

Ainsi, pour le réacteur IDEFIX, plusieurs configurations plasma peuvent être utilisées séparément ou couplées, ce qui le rend multifonctionnel et permet d'envisager un grand nombre de types de matériaux :

- En PACVD, du carbure de silicium :

\* Le porte-échantillon connecté, via la boîte d'accord manuelle, au générateur Basse Fréquence permet la réalisation de dépôts de type a-SiC:H (carbure de silicium hydrogéné amorphe) à température contrôlée sous bombardement ionique ( $V_{dc}$ ) comme dans le réacteur MicroPol#1 à partir du mélange gazeux Ar/TMS. Néanmoins ce type de configuration n'est réellement efficace en termes de vitesse de dépôt qu'au-delà de 0,1 Torr de pression totale de fonctionnement du fait des trop faibles concentrations électroniques ( $N_e$ ) qui peuvent être générées.

\* Les sources dipolaires micro-ondes permettent de créer un plasma à forte densité électronique ( $N_e$ ) et donc d'envisager de plus fortes vitesses de dépôt que précédemment en basse fréquence ; en effet  $N_{e_{\mu\text{onde}}} \gg N_{e_{BF}}$ . Dans ce cas l'utilisation additionnelle du générateur Basse Fréquence à l'excitation microonde doit permettre de contrôler « indépendamment » la dissociation des précurseurs de dépôt en phase homogène (sources microondes) et le flux (sources microondes)

et l'énergie des ions impactant la surface du dépôt en croissance (BF). Dans cette configuration, l'alimentation par le générateur basse fréquence ne sert donc plus qu'à polariser la surface de l'échantillon, et non à générer le plasma réactionnel car ce rôle est assuré par les sources micro-ondes.

- En PVD, du tungstène :

\* La cathode magnétron connectée, via la boîte d'accord automatique, au générateur radiofréquence est à la fois la source de métal et de génération du plasma. Le flux et l'énergie des ions du plasma ne sont pas contrôlés indépendamment. L'ajout de l'alimentation BF sur le porte-échantillon permet là aussi de contrôler uniquement l'énergie des ions d'impact sur le substrat pendant la croissance.

\* Cette dernière configuration peut être assistée dans la phase homogène par les sources micro-ondes pour augmenter le flux d'ions d'impact sur la cible, donc la pulvérisation de celle-ci et les vitesses de dépôt sur le substrat. Une telle configuration doit en effet dans son principe amplifier les densités électroniques et ioniques du plasma et permettre une ionisation partielle des atomes métalliques émis par la cathode RF magnétron.

Le couplage simultané PACVD et PVD (haute pression de travail) ou PVD réactive (basse pression de travail) est également envisageable pour le dépôt de couches composites voire nano-composites :

- \* Avec ou sans polarisation de surface du porte-échantillon,
- \* Avec ou sans amplification microonde.

### 3 – Conditions d'élaboration

Les couches minces de SiC:H et de W déposées ont des propriétés physico-chimiques, optiques et mécaniques qui dépendent des paramètres d'élaboration imposés. Cette partie présente donc les conditions expérimentales fixées pour des dépôts sur substrats plans ainsi que leurs impacts attendus sur les propriétés des couches minces déposées.

Le réacteur IDEFIX est une évolution du réacteur MicroPol#1. Il permet, comme son prédécesseur, de réaliser des dépôts par PACVD basse fréquence et des dépôts par PVD magnétron, mais aussi des dépôts par PACVD micro-ondes ou par PVD magnétron assistée par micro-ondes. Afin de travailler dans des conditions de débit total constant, celui-ci est fixé à 25 sccm quel que soit le type de dépôt. Le fait de travailler à ce débit constant permet une vitesse de dépôt élevée tout en maintenant une pression de travail assez basse et un plasma homogène à la surface de l'échantillon. De plus la régulation en pression ne sera pas utilisée pour les dépôts présents dans cette étude car elle n'était pas en place au début des expérimentations.

#### 3.1 – Dépôts SiC:H basse fréquence

Les conditions en basse fréquence resteront les mêmes que précédemment, la tension d'autopolarisation pourra donc varier entre -100 et -300 V. La température peut varier entre 150 et 350°C afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus à 350°C sur le réacteur MicroPol#1 mais également faciliter le transfert vers l'échelle préindustrielle à plus basse température.

## Chapitre IV

### Vers un procédé de dépôt multicouches compatible avec le changement d'échelle

---

#### 3.2 – Dépôts SiC:H micro-ondes

Plusieurs études ont été effectuées en parallèle afin d'obtenir une large gamme de dépôts monocouches qui pourront être utilisés dans les empilements multicouches.

Une première étude effectuée à 350°C fera varier le pourcentage de TMS dans le mélange gazeux, à débit total constant :

- 5 % TMS : 1,25 sccm de TMS dans 23,75 sccm d'Ar
- 20 % TMS : 5 sccm de TMS dans 20 sccm d'Ar
- 50 % TMS : 12,5 sccm de TMS dans 12,5 sccm d'Ar
- 100 % TMS : 25 sccm de TMS

Une seconde étude, à pourcentage de TMS fixe dans le mélange gazeux (50%), permettra d'étudier l'effet de la température et de la polarisation BF du porte-échantillon :

- 350°C sans polarisation
- 350°C avec polarisation en BF de -150 V
- 200°C sans polarisation
- 200°C avec polarisation en BF de -150 V

L'étude à basse température permet de se rapprocher des conditions industrielles de dépôts (entre 150 et 200°C). Cette large gamme de conditions d'élaboration nous donne accès à une palette très complète d'indices optiques, de compositions chimiques et de stabilités à haute température. La pression est comprise entre 1 et  $1,5 \times 10^{-2}$  mbar (1 mbar = 0,75 Torr) pour tous les dépôts de type SiC:H.

#### 3.3 – Dépôts W radiofréquence

Comme présenté pour le réacteur MicroPol#1, les couches de tungstène devant être associées aux dépôts de SiC:H pour les empilements multicouches, il est important d'utiliser les mêmes conditions d'élaboration (température, tension d'autopolarisation sur le substrat, débit de gaz total). Pour cela cette étude présentera des dépôts effectués dans les conditions suivantes :

- 350°C sans polarisation
- 350°C avec polarisation en BF du substrat de -150 V
- 200°C sans polarisation
- 200°C avec polarisation en BF du substrat de -150 V

Afin de travailler à débit total constant ces dépôts seront effectués à 25 sccm d'argon. L'insertion d'argon pourra se faire par l'anneau de gaz présent sur la cathode magnétron ou directement dans l'enceinte du réacteur. Cette deuxième possibilité permet d'utiliser la même insertion de gaz pour toutes les couches de l'empilement final.

Le générateur radiofréquence connecté à la cathode magnétron est piloté en tension. La tension appliquée à la cible est fixée à -300 V.

Les dépôts de couches de tungstène par pulvérisation RF magnétron peuvent être assistés par micro-ondes. Ces sources peuvent permettre la densification du plasma dans l'enceinte du réacteur. La puissance totale appliquée est alors de 850 W répartie de façon équivalente sur les quatre sources micro-ondes utilisées.

#### 4 – Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré les limites du réacteur MicroPol#1 que nous avons utilisé pour les études préliminaires (chapitre III). Cette étude nous avait permis de déterminer la faisabilité de nos empilements à sélectivité spectrale utilisant du tungstène et du carbure de silicium hydrogéné. Cependant nous avons montré que les procédés de dépôt utilisés dans cette première étude ne peuvent pas être aisément transférés vers l'industrie. Nous avons présenté les différents verrous qui limitent ce transfert et nous avons proposé des solutions technologiques adaptées au problème. Dans un objectif de démonstration nous avons donc conçu un nouveau réacteur de dépôt. Celui-ci permet de travailler à pression quasi-constante durant toutes les étapes de dépôt multicouches pour limiter les temps de dépôts sans devoir réadapter les débits de gaz à chaque étape successive. Dans son principe il doit permettre de séparer la source de création du plasma en volume et celle de la surface de l'échantillon pour abaisser les températures d'élaboration, condition nécessaire pour éviter des consommations importantes d'énergie et chauffer uniformément des tubes de grandes dimensions. En changeant la source de création de plasma nous avons également répondu à une contrainte de modularité pour envisager le dépôt sur des tubes métalliques en rotation. En effet le réacteur utilisé pour la démonstration de faisabilité de multicouches sélectives MicroPol#1 nous limitait dans la taille et la forme des échantillons à élaborer et ne nous permettait que l'utilisation de substrats plans.

Nous avons défini dans ce chapitre les substrats utilisés ainsi que les conditions d'élaboration. Le chapitre suivant présentera les différents types de monocouches de type SiC:H et W qui ont été élaborées dans le réacteur IDEFIX. Ces monocouches seront ensuite associées en empilements multicouches qui seront détaillés et caractérisés dans le chapitre VI.



---

# CHAPITRE V

---





## CHAPITRE V : DÉPÔTS DE MONOCOUCHEs SiC:H ET W

Le dépôt d'empilements multicouches SiC:H/W pour des applications optiques, telles que celles que nous visons, nécessite en amont un très bon contrôle des monocouches qui les constituent. Ceci nécessite une bonne maîtrise à la fois des épaisseurs et des indices optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) de ces dernières, deux paramètres dépendent du procédé plasma utilisé et de sa chimie.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'effet de divers paramètres d'élaboration sur les propriétés des matériaux de type SiC:H et W déposés en monocouches à l'aide du réacteur IDEFIX respectivement par PACVD micro-onde et par PVD RF magnétron avec ou sans assistance micro-ondes.

La première partie de ce chapitre présentera les résultats obtenus pour les monocouches de carbure de silicium hydrogéné. Dans cette partie nous traiterons les résultats des caractérisations morphologiques, optiques et physico-chimiques après avoir déterminé les vitesses de dépôt en fonction des conditions d'élaboration choisies. Ces différentes caractérisations seront effectuées sur des couches élaborées avec différentes températures et polarisations du substrat mais également en faisant varier le taux de précurseur introduit dans le mélange gazeux.

La deuxième partie de ce chapitre traitera des monocouches de tungstène et des résultats de caractérisations effectuées. Elles seront aussi bien morphologiques, optiques que structurales et nous permettront de regrouper les échantillons par famille en fonction des différentes conditions d'élaboration. Nous observerons l'effet de l'ajout d'une excitation micro-onde au plasma principal de dépôt ainsi que l'impact du changement de température du substrat.

Le but de ce chapitre est d'obtenir un large panel de monocouches SiC:H et W afin de pouvoir les sélectionner selon leurs propriétés et les associer dans des empilements multicouches ayant des performances intéressantes. Ces résultats sur les multicouches seront présentés dans le chapitre suivant.

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

---

#### 1 – Monocouches de SiC:H

Dans cette partie nous étudierons les monocouches de type SiC:H et l'effet des différentes conditions d'élaboration sur leurs propriétés. Pour cela nous avons choisi de faire varier :

- le pourcentage de précurseur Tétraméthylsilane (TMS) dans le mélange gazeux étudié, pour observer l'impact de l'évolution de la nature des espèces présentes dans la phase plasma sur les couches déposées.
- la température du substrat lors du dépôt. Cela permet d'observer les différences de réactions physico-chimiques de surface en fonction de la température utilisée et également le vieillissement de la couche au cours du dépôt qui a un effet important si l'on souhaite à la fois contrôler l'épaisseur et les propriétés par la physico-chimie du matériau. Deux températures ont été sélectionnées pour cette étude : 350°C pour effectuer une étude de la nature et de la structure du matériau à une température couramment utilisée au laboratoire, notamment lors des études précédentes ([67], chapitre III), et 200°C pour se rapprocher d'un procédé industriel et permettre à terme un transfert simplifié.
- l'autopolarisation négative (par voie d'un générateur basse fréquence) du porte-échantillon afin d'étudier l'effet du bombardement ionique sur la composition du matériau ainsi que sur ses indices optiques.

Le premier paragraphe détaillera donc l'évolution des vitesses de dépôt en fonction des différents paramètres, données nécessaires pour le contrôle de l'épaisseur des monocouches déposées. On y associera également des résultats morphologiques sur les couches étudiées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Microscopie à Force Atomique (AFM).

Le deuxième paragraphe présentera les caractérisations optiques des échantillons SiC:H déposés. Les indices optiques (indice de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$ ) déterminés par ellipsométrie spectroscopique seront présentés en fonction des épaisseurs des échantillons. Ces résultats seront complétés par des mesures de réflectométrie, pour obtenir des valeurs d'absorbances solaires.

Dans le paragraphe suivant nous étudierons les caractérisations physico-chimiques des couches minces élaborées par spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier. Cela nous permettra d'étudier l'évolution des liaisons chimiques en fonction de l'épaisseur des échantillons ainsi que des conditions d'élaboration.

Cette partie se terminera enfin par une synthèse des propriétés des couches obtenues corrélées entre elles. Cette synthèse nous permettra d'obtenir une base de données à utiliser pour les empilements multicouches qui seront présentés dans le chapitre VI.

##### 1.1 – Vitesse de dépôt et caractérisations morphologiques des monocouches SiC:H

Cette première partie détaille les vitesses de dépôt obtenues en utilisant différentes conditions d'élaboration ainsi que les caractérisations morphologiques qui ont été effectuées sur les échantillons. Tout d'abord nous observerons l'effet du pourcentage de précurseur TMS dans le mélange gazeux sur la vitesse de dépôt en le fixant successivement à 5%, 20%, 50% et 100% de TMS dans un mélange gazeux composé d'argon et de tétraméthylsilane à débit total constant fixé à 25 sccm dans le procédé. Puis, nous observerons l'effet de la température et de la polarisation

appliquées sur le substrat en fixant le pourcentage de TMS à 50%. Nous ferons alors varier la polarisation qui passera de 0 V à -150 V en fixant la température à 350°C puis à 200°C. Ces échantillons seront ensuite caractérisés morphologiquement par MEB et AFM, afin de connaître l'évolution de l'état de surface en fonction du temps et des conditions d'élaboration étudiées.

### 1.1.a - Vitesses de dépôt des monocouches SiC:H

Ce paragraphe présente les évolutions des épaisseurs des monocouches SiC:H en fonction du temps de dépôt afin de déterminer la vitesse de dépôt pour chaque condition d'élaboration. Nous comparerons ces différentes évolutions afin de les relier par la suite aux résultats obtenus par caractérisations morphologiques, optiques ou physico-chimiques. Les graphiques ci-dessous (Figure 95 et Figure 96) présentent l'évolution des épaisseurs de couches, mesurées au profilomètre à contact, en fonction du temps de dépôt. Les barres d'erreurs indiquées sur ces graphiques correspondent aux différentes mesures effectuées sur chaque échantillon (3 mesures par échantillon). Ces mesures sont cohérentes avec celles effectuées par ailleurs par ellipsométrie spectroscopique qui nous ont permis d'obtenir les indices optiques, indice de réfraction  $n$  et coefficient d'absorption  $k$ , des couches déposées, présentées dans le paragraphe 1.2.

La Figure 95 représente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt pour différents pourcentages de précurseur. Ce pourcentage varie entre 5 et 100% de TMS (5%, 20%, 50% et 100% de TMS). Les dépôts ont été effectués afin que le débit total du mélange gazeux reste de 25 sccm (temps de séjour des espèces dans le réacteur fixé), à une température de 350°C sans polarisation basse fréquence du porte-échantillon.

Afin de déterminer les vitesses de dépôt, nous avons réalisé une régression linéaire passant par l'origine. La pente de la droite, indiquée sur la figure, représente la vitesse de dépôt en nm/min.

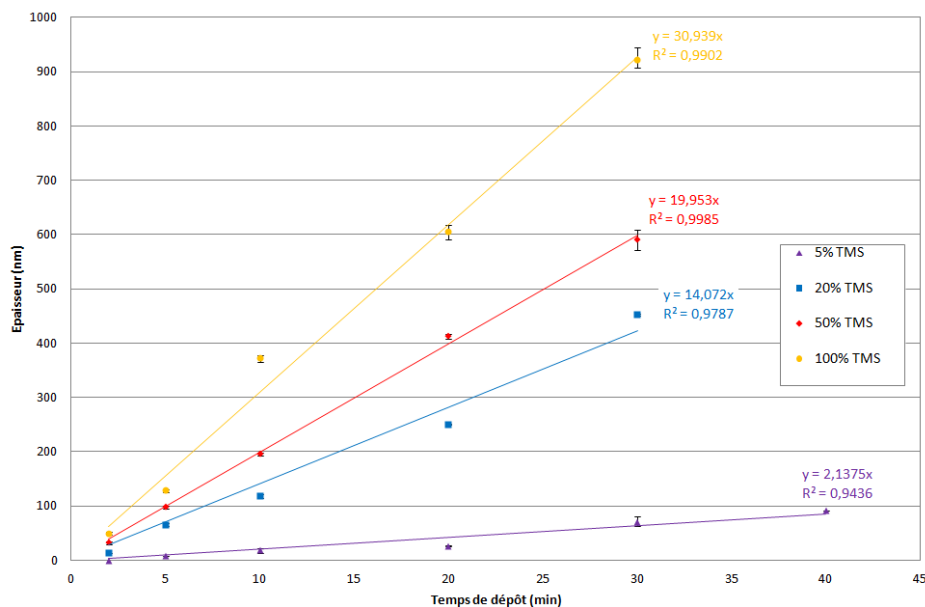


Figure 95 : Effet du pourcentage de TMS sur la vitesse de dépôt des monocouches SiC:H (déduite de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt)

Les évolutions des vitesses de dépôt sont, quel que soit le pourcentage de précurseur, linéaires. Lorsqu'on utilise un très faible pourcentage de TMS (5%) la vitesse moyenne de dépôt est d'environ 2

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

nm/min. Lorsqu'on augmente le pourcentage à 20% de TMS la vitesse est de 14 nm/min. En augmentant le pourcentage de TMS à 50% la vitesse évolue peu et passe de 14 à 19 nm/min. Lorsqu'on utilise uniquement du TMS pour effectuer le dépôt (100%), la vitesse de dépôt atteint les 30 nm/min. La vitesse de dépôt augmente donc lorsqu'on ajoute du TMS dans le mélange gazeux. Cette évolution est ici simplement due au fait que la quantité de précurseur injecté à dissocier dans la phase plasma et utile à la formation de la couche augmente. La vitesse de dépôt n'est pas directement proportionnelle au taux de précurseur (en effet, à 50% de TMS la vitesse n'est pas 10 fois plus élevée qu'à 5%). Ce phénomène s'explique par le fait que dans le mélange Ar/TMS l'argon sert de gaz plasmagène (c'est lui qui s'ionise majoritairement et libère des électrons). Or si l'on insère plus de précurseur TMS et moins d'argon (débit total constant), il n'y a plus assez d'électrons dans le plasma pour dissocier la totalité du précurseur et l'excédant de ce dernier n'est pas utile à la croissance de la couche. Il faut donc trouver un compromis entre taux d'Ar et de TMS suffisamment élevés, l'un pour fournir des électrons au plasma, l'autre pour fournir des espèces participant au dépôt.

Nous avons également effectué une étude sur l'effet de la température et de la polarisation négative du substrat sur la vitesse de dépôt (Figure 96). Pour cela la quantité de précurseur dans le mélange gazeux a été fixée à une valeur intermédiaire de 50%, assurant le compromis entre taux de TMS et d'Ar. Ce choix est guidé par le fait qu'il permet un bon contrôle de la croissance de la couche tout en ayant une vitesse de dépôt suffisante pour envisager le transfert de ce type de dépôt à l'industrie, qui souhaite des vitesses de dépôt élevées pour réduire les temps de production. La température sera fixée successivement à 200°C et 350°C et la polarisation sera elle nulle ou égale à -150 V. Nous allons observer l'effet de ces paramètres séparément ainsi que combinés. La Figure 96 présente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt pour les deux polarisations et les deux températures sélectionnées.

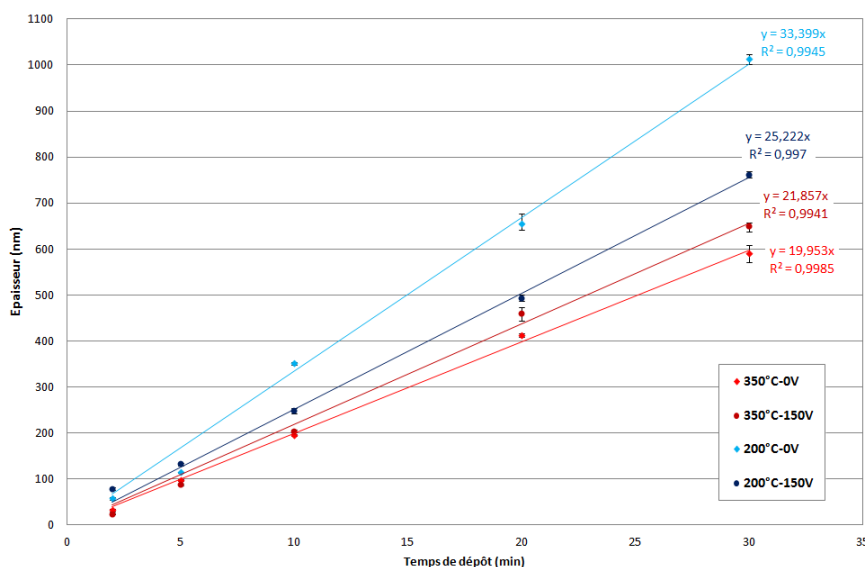


Figure 96 : Effet de la température et de la polarisation sur la vitesse de dépôt des monocouches SiC:H (dédiée de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt)

Lorsque la température du substrat augmente de 200°C à 350°C, la vitesse de dépôt diminue (passage des courbes bleues aux courbes rouges et de 33 à environ 20 nm/min). En effet, sous l'effet de la température, le matériau SiC:H déposé se densifie et se structure vraisemblablement. L'apport énergétique du chauffage active les réactions de surface (nucléation et diffusion latérale d'îlots) pour former des couches homogènes. À 200°C, la vitesse de dépôt passe de 33 nm/min sans la polarisation à 25 nm/min avec -150 V de polarisation. La polarisation du substrat permet en effet de structurer et de densifier le matériau en éliminant l'hydrogène et le vide présents dans la couche et en activant les réactions de surface, par l'effet du bombardement ionique durant la croissance (cet aspect est abordé en partie 1.3). Ceci a pour effet de diminuer la vitesse de dépôt (épaisseur de couche moins importante pour un même temps de dépôt). Sans polarisation le matériau est plus hydrogéné, moins structuré (plus de vide incorporé dans la couche) qu'avec la polarisation additionnelle. À 350°C, la température a plus d'effet sur la structuration et la densification de la couche que la polarisation puisque la polarisation n'influe que peu sur la vitesse de dépôt. En effet, pour cette température la vitesse varie faiblement, aux alentours de 20 nm/min, avec ou sans polarisation.

Cette première partie nous a permis de voir l'effet de chaque condition d'élaboration sur la vitesse de dépôt des couches SiC:H et d'en analyser les causes. Ces hypothèses devront être vérifiées dans la suite de ce chapitre à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

Nous allons à présent aborder les caractérisations morphologiques effectuées sur tous ces échantillons.

#### ***1.1.b - Caractérisations morphologiques des monocouches SiC:H***

Cette partie présente les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) afin de déterminer l'état de surface des échantillons SiC:H déposés en fonction de leurs épaisseurs et leurs conditions d'élaboration.

Nous allons tout d'abord observer au MEB en surface et en tranche les échantillons élaborés à 350°C sans polarisation en fonction du temps de dépôt (2, 5, 10 et 20 min) (Figure 97).

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

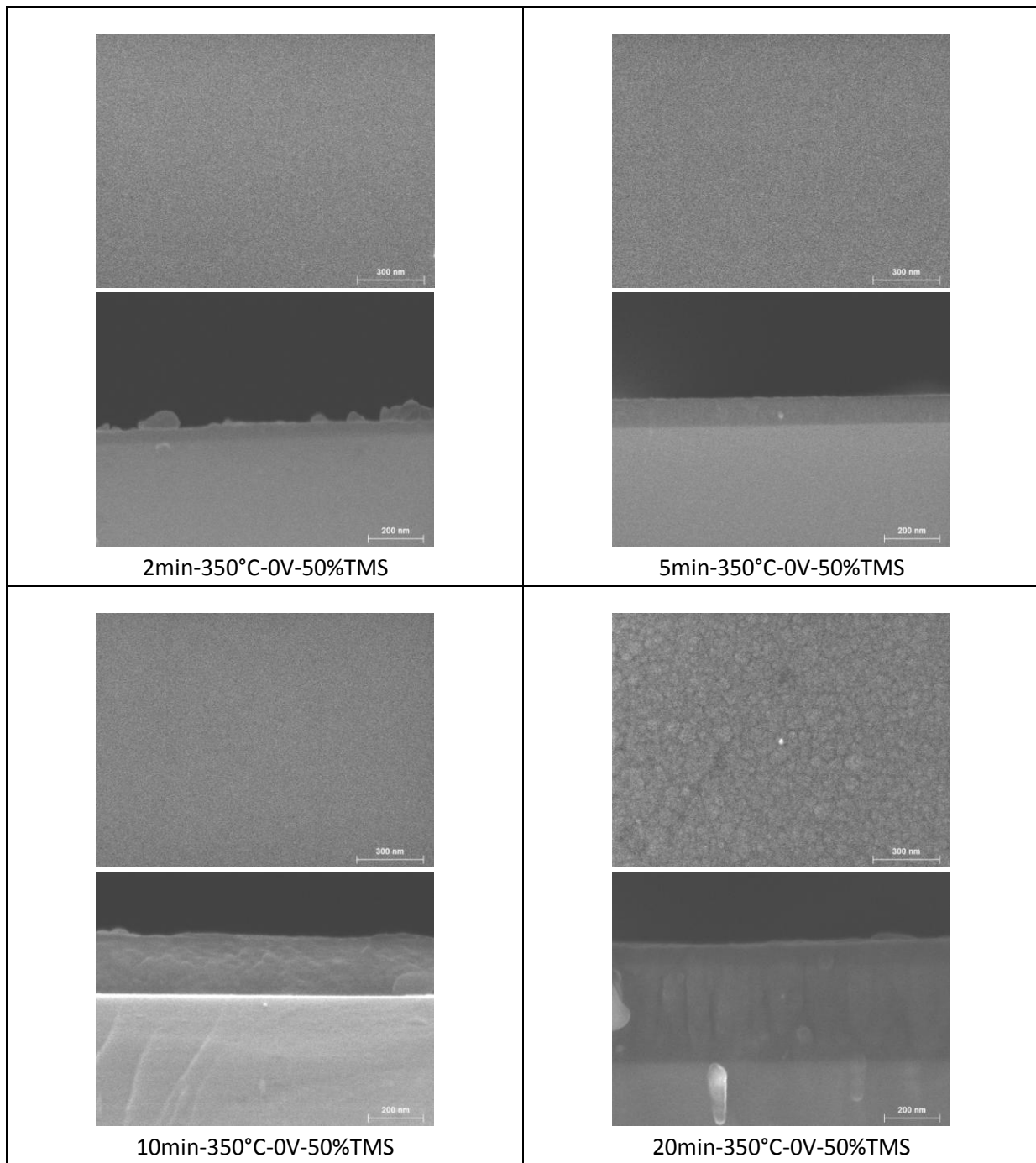


Figure 97: Images MEB en surface (x80 000) et en tranche (x100 000) de couches de SiC:H élaborées à 350°C-0V en fonction du temps de dépôt

Les résultats obtenus dans ces conditions de température et de polarisation sont similaires à ceux obtenus pour les autres conditions de température, de polarisation et pourcentage de précurseur dans le mélange gazeux, qui ne seront donc pas montrés ici.

Les images en tranches ont été obtenues avec une tension d'accélération des électrons de 5 kV et un grandissement de 80 000. Il semble que les matériaux n'ont pas la même morphologie entre les faibles et fortes épaisseurs. En effet, la croissance semble être colonnaire pour les fortes épaisseurs alors que ce type de croissance n'est pas observable pour les faibles épaisseurs. Nous pouvons alors

émettre l'hypothèse d'une structuration de la couche au cours du temps passé sous chauffage et plasma.

Les images de surface ont été obtenues à 5 kV avec un grandissement de 100 000. Elles montrent une couche ayant une surface en grains. De plus, nous pouvons noter que pour les temps de dépôt élevés, et donc les fortes épaisseurs, la surface semble présenter des tailles de grains plus importantes ce qui pourrait induire une rugosité plus importante. Dans le but de confirmer cette hypothèse nous avons mené une étude à l'AFM. La Figure 98 présente des images obtenues par microscopie à force atomique sur une zone de 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ . Elles présentent les surfaces d'échantillons élaborés à 350°C sans polarisation du porte-échantillon pour différents temps de dépôts. Ces couches correspondent aux images MEB présentées précédemment.

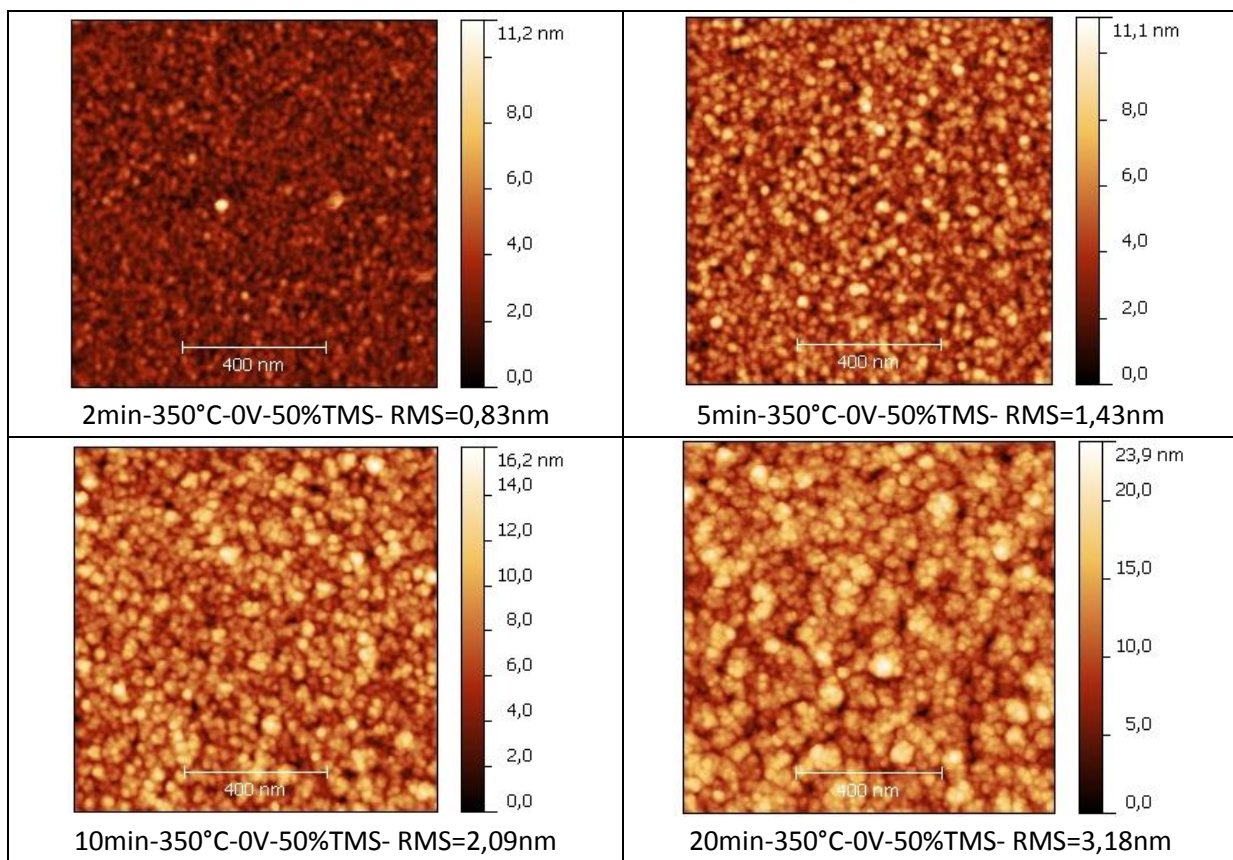


Figure 98 : Images AFM en surface de couches élaborées à 350°C-0V en fonction du temps de dépôt

Lorsque le temps de dépôt augmente la taille des grains et la rugosité RMS augmentent. En effet, pour un temps de dépôt de 2 min, la rugosité est de 0,83 nm puis elle augmente avec le temps de dépôt jusqu'à atteindre 3,18 nm. Ces résultats confirment les hypothèses émises à l'aide des images MEB, à savoir la présence de grains en surface et l'augmentation de la taille de ces grains avec le temps de dépôt. Cette évolution présentée pour une température, une polarisation et un pourcentage de TMS fixés est similaire à celles obtenues avec les autres conditions d'élaboration étudiées (non montrées ici). La polarisation, la température et la quantité de précurseur n'ont donc aucun effet significatif sur les variations de la rugosité.

Cette étude morphologique met en évidence une évolution de la morphologie des couches en fonction du temps de dépôt, quels que soient les paramètres d'élaboration. Les études des



## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

propriétés optiques et physico-chimiques des monocouches SiC:H présentées dans les paragraphes suivants permettront de connaître en fonction du temps de dépôt, mais également en fonction des conditions d'élaboration, l'évolution des matériaux SiC:H déposés.

#### 1.2 – Propriétés optiques des monocouches SiC:H

Nous abordons ici les propriétés optiques des échantillons présentés dans la partie précédente. Les résultats sont obtenus par ellipsométrie spectroscopique et réflectométrie (chapitre II). Ces outils de caractérisation nous permettent d'obtenir les indices optiques (indice de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$ ) ainsi que les courbes de réflectivité et transmittivité à partir desquelles sera calculée l'absorbance solaire des échantillons. Les formules de dispersion utilisées pour remonter aux indices optiques à partir des mesures ellipsométriques sont présentées en annexes.

La Figure 99 présente l'évolution de l'indice de réfraction  $n$  à 640 nm en fonction de l'épaisseur de la couche déposée pour les différentes conditions de température et de polarisation étudiées. Les indices reportés pour une longueur d'onde de 640 nm correspondent à la zone spectrale dans laquelle le spectre solaire est le plus intense.

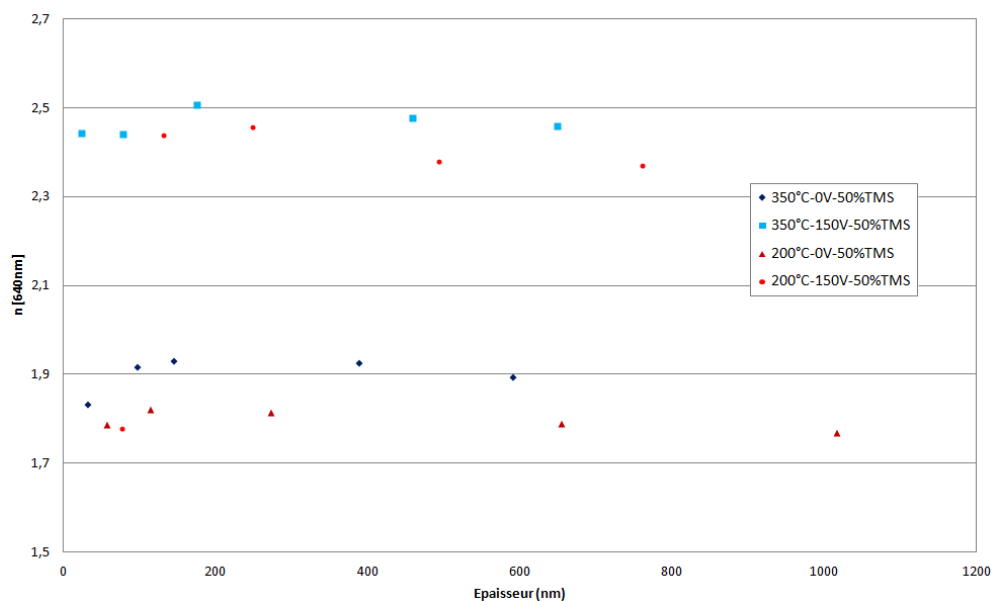


Figure 99 : Effet de la température, de la polarisation, et de l'épaisseur sur l'indice de réfraction  $n$  à 640 nm des monocouches SiC:H

Nous remarquons la présence de deux familles de dépôts, caractérisées par leur indice de réfraction  $n$ . Les couches élaborées sans polarisation à 200°C et 350°C ont un indice situé autour de 1,8 - 1,9 quelle que soit l'épaisseur déposée alors que les couches élaborées avec une polarisation basse fréquence de -150 V ont un indice plus élevé, situé aux alentours de 2,4 - 2,5.

À 200°C, du fait que la vitesse de dépôt est plus faible avec la polarisation du porte-échantillon, nous avons supposé que la polarisation densifie le matériau. En effet, le bombardement ionique de la couche permet la pulvérisation de l'hydrogène et active les réactions de surface (nucléation et diffusion d'ilots) ce qui provoque la densification du matériau [67]. Cette hypothèse correspond à

l'augmentation de l'indice de réfraction  $n$  avec la polarisation, observée sur la Figure 99, puisque des matériaux plus denses (contenant moins de vide) auront des indices de réfraction plus élevés.

À 350°C, nous avons noté le peu d'effet de la polarisation sur la vitesse de dépôt. En revanche les indices avec et sans polarisation sont très différents. Nous pouvons supposer que cette différence d'indice de réfraction vient de l'augmentation de la quantité de liaisons Si-C par rapport à la quantité de liaisons de type C-C dans la couche. En effet, l'indice de réfraction du SiC cristallin est égal à 2,6 alors que les matériaux contenant une majorité de liaisons de type C-C ont des indices de réfraction compris entre 2 (graphite) et 2,41 (diamant).

La variation de l'indice de réfraction a également été étudiée en fonction du pourcentage de précurseur inséré dans le mélange gazeux, pour une température de 350°C et sans polarisation. La Figure 100 présente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur pour différents pourcentages de TMS.

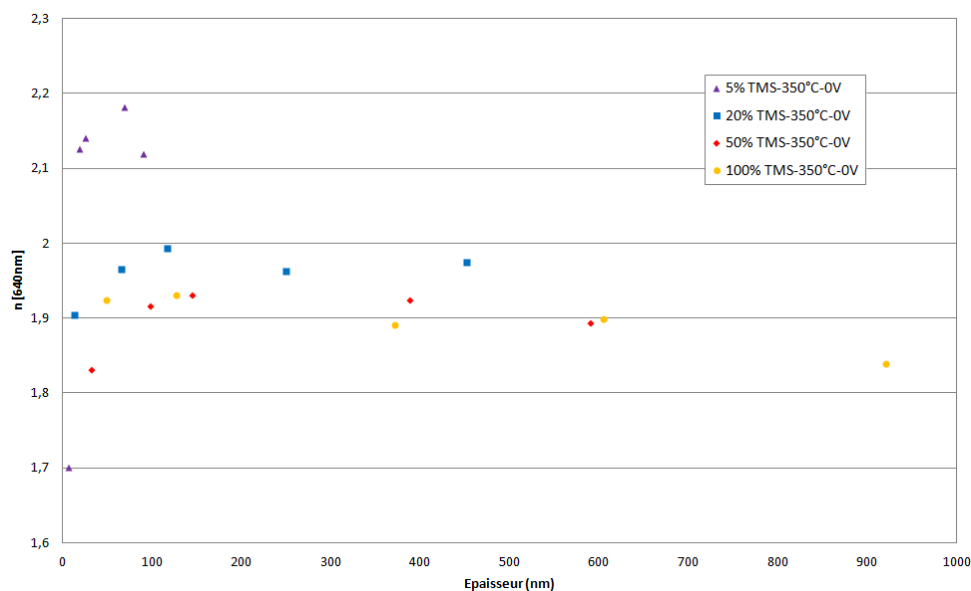


Figure 100 : Effet du pourcentage de TMS et de l'épaisseur sur l'indice de réfraction  $n$  à 640 nm des monocouches SiC:H

Lorsque le pourcentage de TMS augmente, l'indice de réfraction  $n$  diminue. Ce phénomène s'atténue avec les forts taux de TMS. Aucun diagnostic de la phase plasma n'a été réalisé, mais nous pouvons néanmoins considérer que tout le précurseur n'est pas dissocié pour l'élaboration du dépôt à fort taux de précurseur, tandis qu'aux faibles quantités de TMS injectées le peu de précurseur présent dans le plasma est sans doute très fragmenté en espèces simples très réactives donnant lieu à des dépôts plus structurés que dans le cas inverse [67]. Cette hypothèse est cohérente avec les variations d'indices observées, un matériau plus dense ayant un indice plus élevé.

Nous pouvons également noter que l'indice de réfraction est plus bas pour les faibles épaisseurs. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de l'indice de réfraction sur une large gamme longueurs d'onde afin d'observer si l'évolution de celui-ci avec l'épaisseur est la même quelle que soit la longueur d'onde choisie (Figure 101).

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

La Figure 101 est ainsi un exemple d'évolution de l'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde pour différents temps de dépôts. Ce graphique présente uniquement les indices d'échantillons élaborés à 350°C sans polarisation du porte-échantillon. En effet, l'évolution étant similaire pour les autres conditions de température, de polarisation et pourcentage de précurseur, les résultats correspondants ne sont donc pas montrés ici.

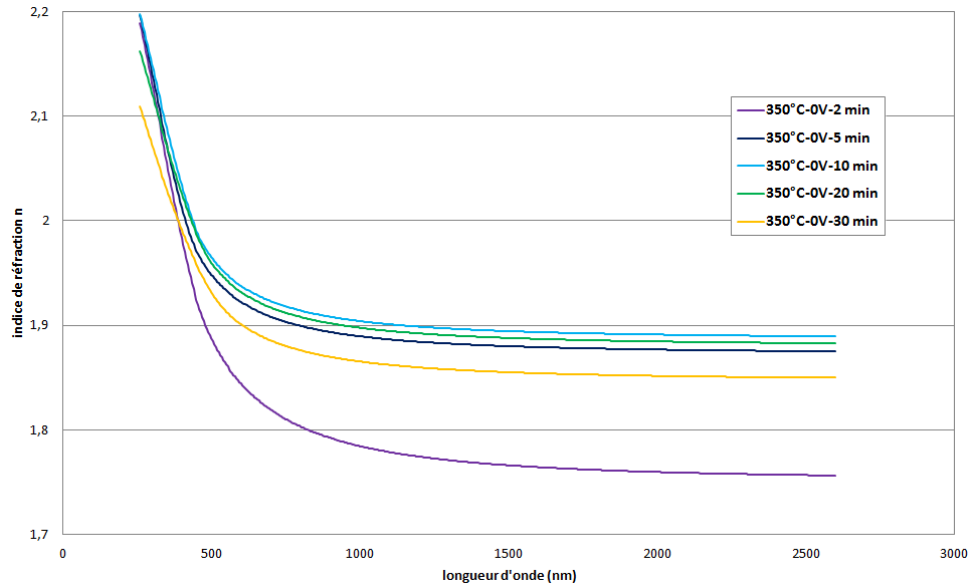


Figure 101 : Évolution de l'indice de réfraction  $n$  des monocouches SiC:H en fonction de la longueur d'onde (350°C-0V) pour différents temps de dépôt

Sur la gamme spectrale, l'indice de réfraction  $n$  le plus faible correspond systématiquement aux très faibles épaisseurs, donc aux très faibles temps de dépôt pour toutes les conditions de température, de polarisation et de quantité de précurseur injecté dans le plasma. Ceci est cohérent avec les résultats présentés dans la figure précédente (Figure 100) pour une longueur d'onde fixée. Ce phénomène pourrait éventuellement s'expliquer par une porosité de la couche qui se comble au cours de la croissance ou un recuit (structuration-densification) de la couche dans le réacteur durant le dépôt à 200°C ou 350°C. Le modèle ellipsométrique utilisé pour remonter aux indices peut aussi avoir un rôle sur les évolutions présentées.

Nous avons également pu déterminer les coefficients d'extinction  $k$  pour les différentes conditions d'élaboration. La Figure 102 représente l'évolution de  $k$  à 431 nm (valeur limite basse de l'ellipsomètre utilisé pour ces mesures) en fonction de l'épaisseur pour les différentes conditions de température et de polarisation. Le coefficient d'extinction est observé à cette longueur d'onde car il atteint une valeur nulle au-delà de 500 nm pour certaines conditions d'élaboration.

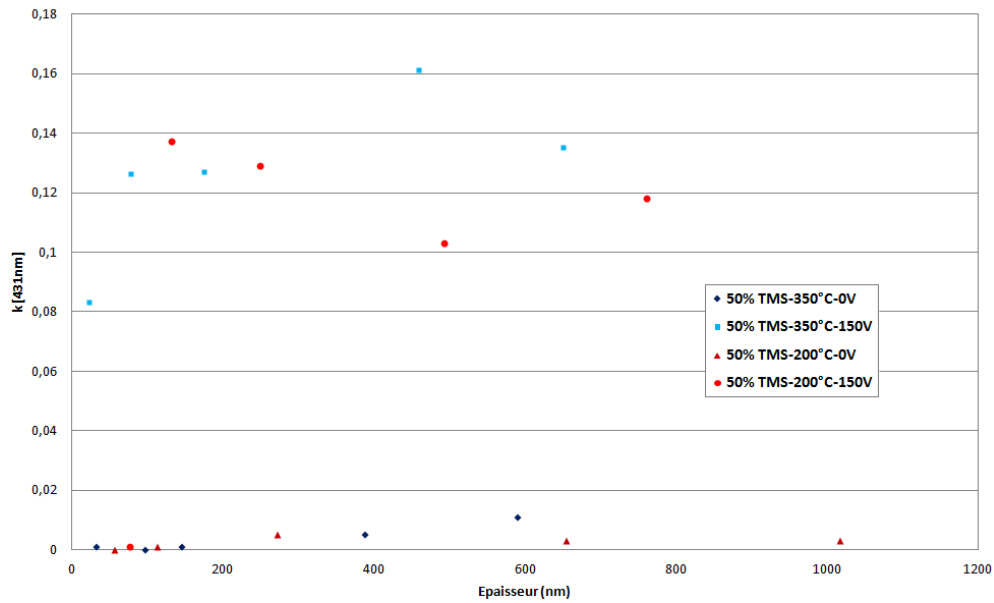


Figure 102 : Effet de la température, de la polarisation, et de l'épaisseur sur le coefficient d'extinction  $k$  à 431 nm des monocouches SiC:H

Nous pouvons noter sur la Figure 102 la présence de deux groupes de coefficients d'extinction  $k$ . Les échantillons élaborés sans polarisation présentent des coefficients d'extinction quasiment nuls aux faibles épaisseurs et inférieurs à 0,01 aux épaisseurs plus élevées, alors que les échantillons déposés avec un bombardement ionique (polarisation de -150 V) ont des coefficients supérieurs, compris entre 0,08 et 0,16. Ces deux familles correspondent à celles observées précédemment pour l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur. Le coefficient d'extinction  $k$  est plus élevé lorsque les dépôts sont effectués avec une polarisation du porte-échantillon ce qui est cohérent avec la structuration supposée du matériau, du fait de la présence d'un bombardement ionique lors du dépôt. Là encore, la lumière incidente est plus facilement absorbée dans un matériau dense où elle rencontre plus de matière (si elle n'est pas réfléchiée en surface).

La Figure 103 présente l'évolution du coefficient d'extinction  $k$  en fonction de la longueur d'onde entre 250 et 900 nm pour différentes épaisseurs de la couche.

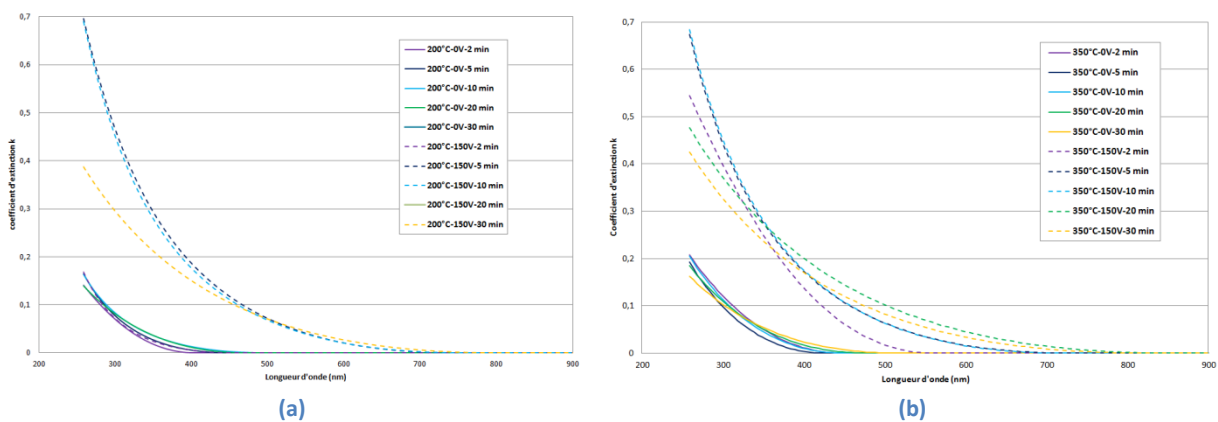


Figure 103 : Évolution du coefficient d'extinction  $k$  des monocouches SiC:H en fonction de la longueur d'onde (a) à 200°C ; (b) à 350°C

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

Quelle que soit la température d'élaboration étudiée, les dépôts effectués avec une polarisation de -150 V (pointillés) ont un coefficient d'extinction plus élevé. De plus, ce coefficient est non nul sur un plus large domaine de longueur d'onde : sans polarisation,  $k$  est en effet non nul entre 250 et 500 nm, alors qu'il est non nul entre 250 et 800 nm avec une polarisation de -150 V. Cette caractéristique est importante pour l'application visée. En effet, les empilements obtenus devront être absorbants dans une large gamme de longueurs d'onde du visible au proche infrarouge.

Ces variations ont une répercussion sur la réflectivité obtenue par réflectométrie UV-VIS comme le montre la Figure 104 qui présente l'évolution de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour les différentes conditions de température et de polarisation. La réflectivité est observée entre 200 et 900 nm, gamme sur laquelle nous avons obtenu les indices optiques par ellipsométrie.

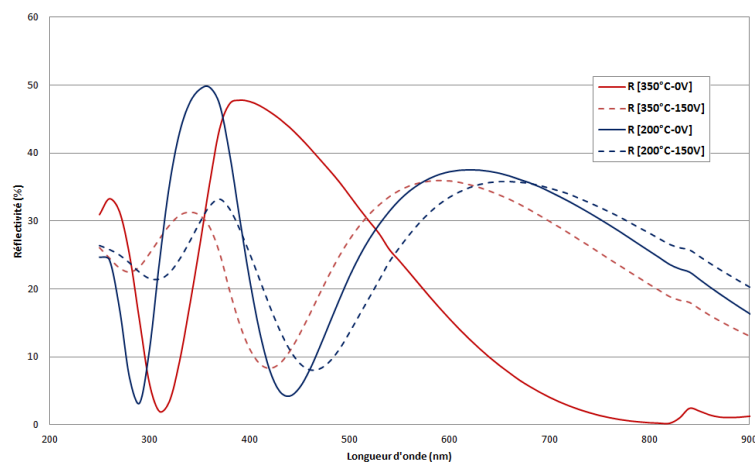


Figure 104 : Évolution de la réflectivité des monocouches SiC:H en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures et polarisations

Ce graphique montre un exemple de comportement pour un temps de dépôt fixé à 5 min, pour les deux températures et polarisations étudiées. Ce comportement est similaire pour tous les temps de dépôt mais également pour toutes les épaisseurs.

Au bilan, on observe la présence de deux familles de réflectivité distinctes très marquées pour les faibles longueurs d'onde (< 450 nm). Ces deux familles de mesures correspondent aux échantillons effectués avec (pointillés) et sans (traits pleins) polarisation du porte-échantillon. Ces deux familles se retrouvent également dans l'évolution des indices de réfraction (Figure 99) et des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde (Figure 103). La réflectivité d'un matériau dépend en effet directement de ces grandeurs. Le phénomène est plus présent dans les faibles longueurs d'onde car le coefficient d'extinction  $k$  est non nul. Lorsqu'on augmente la longueur d'onde (au-delà de 500 nm), ce coefficient diminue et n'influe donc plus sur les résultats de réflectométrie. Pour mieux illustrer l'existence des deux familles de matériaux avec et sans polarisation du substrat, le Tableau 15 rapporte les épaisseurs, indices et coefficients d'extinction des couches dont les réflectivités sont montrées sur la Figure 104.

Polarisation	Température	Épaisseur	Indice de réfraction n ( $\lambda=640$ nm)	Coefficient d'extinction k ( $\lambda=431$ nm)
0 V	200°C	110 nm	1,8	0
	350°C	100 nm	1,9	0
-150V	200°C	130 nm	2,45	0,13
	350°C	90 nm	2,45	0,13

Tableau 15 : Bilan sur les indices optiques pour les deux familles observées

Sans polarisation, les indices n et k sont notablement plus faibles qu'avec polarisation, et ce quelle que soit la température d'élaboration. On passe en effet d'indices  $n = 1,8-1,9$  à  $n = 2,45$  et de k nul à  $k = 0,13$ . Ces deux paramètres influençant la réflectivité, nous retrouvons inévitablement les deux mêmes familles dans les réflectivités. Le décalage en longueur d'onde au sein d'une même famille provient quant à lui des légères différences d'épaisseurs existant entre les couches, mais ce décalage reste faible car ces épaisseurs sont du même ordre de grandeur.

Un autre point à noter sur la Figure 104 est qu'à 900 nm la réflectivité est inférieure à 20%. Elle augmente ensuite dans le proche infrarouge jusqu'à atteindre 40% environ puis se stabilise (non montré ici). Cette faible réflectivité dans l'infrarouge devra donc être compensée par une couche métallique à forte réflectivité dans cette gamme de longueur d'onde pour assurer la sélectivité dans les empilements multicouches.

Ces résultats permettent donc de connaître le comportement optique des monocouches de SiC:H déposées en fonction des paramètres d'élaboration. La partie suivante décrira les propriétés physico-chimiques de ces échantillons.

### 1.3 – Propriétés physico-chimiques des monocouches SiC:H

Nous présentons ici les résultats obtenus par spectroscopie FTIR et déconvolution des spectres obtenus afin de déterminer les liaisons chimiques présentes dans les couches déposées. Nous observerons l'évolution de ces liaisons en fonction de l'épaisseur des couches et des conditions d'élaboration étudiées. Un exemple de spectre caractéristique des monocouches SiC:H ainsi qu'un tableau récapitulatif des nombres d'onde correspondant à l'absorption des principales liaisons présentes dans ces couches ont été détaillés dans le chapitre II.

#### 1.3.a – Effet de la polarisation et de la température

Lorsque nous observons les spectres bruts des échantillons déposés à différentes polarisations et températures à un pourcentage de TMS fixé à 50%, nous notons la présence ou non de certaines zones du spectre dépendant des conditions d'élaboration (Tableau 16).

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

	350°C – 0 V	350°C – 150 V	200°C – 0V	200°C – 150 V
<b>Absorbance (u.a.) maximale du spectre</b>	$6.10^{-3}$	$6.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	$8.10^{-4}$
<b>Fingerprint [600-1300] <math>cm^{-1}</math></b>	✓	✓	✓	✓
<b>Zone 2 (Si-H) [2000-2300] <math>cm^{-1}</math></b>	✗	✗	✓	✓
<b>Zone 3 (C-H) [2600-3100] <math>cm^{-1}</math></b>	✗	✗	✓	✓

Tableau 16 : Présence des différentes zones du spectre FTIR des monocouches SiC:H (50% TMS) en fonction de la polarisation et de la température

D'après les résultats reportés dans le Tableau 16, les couches élaborées à 350°C avec ou sans polarisation ne présentent pas de zone 2 et zone 3 qui correspondent respectivement aux liaisons Si-H et C-H. En se référant aux vitesses de dépôt présentées sur la Figure 96, les vitesses de dépôt à 350°C sont plus faibles que celles à 200°C quelle que soit la polarisation du porte-échantillon. La croissance plus lente de la couche à 350°C permet sans doute une meilleure structuration du matériau avec le temps. En effet, à 350°C le taux d'hydrogène incorporé dans les couches est plus faible, et donc non quantifiable dans les zones correspondant aux liaisons Si-H et C-H. Nous pouvons également noter que l'absorbance maximale (normalisée par l'épaisseur de la couche), correspondant à la fingerprint, est supérieure à 350°C ( $6.10^{-3}$  u.a.) qu'à 200°C ( $< 2,5.10^{-3}$  u.a.) ce qui confirme une plus grande densité (meilleure structuration) du matériau (plus de liaisons de la fingerprint). Ceci est à mettre en relation avec l'indice de réfraction plus élevé à 350°C qu'à 200°C (Figure 99).

L'étude des liaisons chimiques présentes dans nos films montre une variation du taux de celles-ci en fonction de l'épaisseur du film. La Figure 105 rapporte les aires des différents pics constitutifs de la fingerprint, issus de la déconvolution de cette dernière, pour deux températures différentes (200°C et 350°C).

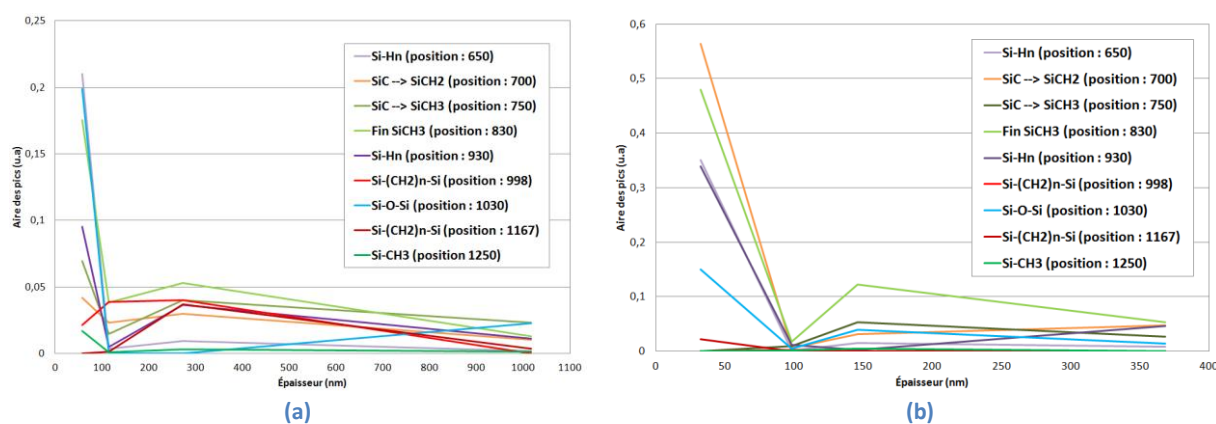


Figure 105 : Évolution de l'aire des pics de la fingerprint [600-1300  $cm^{-1}$ ] (a) à 200°C ; (b) à 350°C

Comme vu dans le Tableau 16, les absorbances obtenues à 350°C (0,6 u.a maximum) sont plus élevées que celles obtenues à 200°C (0,2 u.a maximum). Pour les faibles épaisseurs les aires des pics

des liaisons existantes dans la couche sont très importantes, puis elles diminuent et se stabilisent pour des épaisseurs de films supérieures à 100 nm environ. Ce phénomène pourrait être dû à un vieillissement de la couche au cours de la croissance. Cette hypothèse correspond à un recuit en continu de la couche du fait du chauffage du substrat pendant le dépôt. En effet, jusqu'à 5 minutes de dépôt (épaisseur inférieure à 100 nm), les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sont représentatifs des premières étapes de la construction du matériau. Les liaisons présentes correspondent aux espèces issues du plasma qui se sont déposées sur la surface du substrat, alors qu'au-delà de 5 minutes de dépôt la couche superficielle non stabilisée du dépôt devient quantité négligeable par rapport aux couches inférieures, plus structurées car elles subissent le recuit au cours de l'élaboration [70]. Notons que toutes ces liaisons sont dans des environnements hydrogénés. Cette diminution d'absorbance en fonction du temps traduit une perte en hydrogène, signe d'une structuration du matériau.

L'évolution présentée sur la Figure 105 correspond aux films déposés sans polarisation du porte-échantillon à 200°C et 350°C. Il faut cependant préciser que l'évolution est similaire pour les échantillons élaborés avec une polarisation de -150 V (non montré ici). Quelles que soient les conditions d'élaboration étudiées, la quantité relative de liaisons chute pour les échantillons ayant été « recuits » plus de 5 min durant leur croissance. Ce phénomène est donc totalement indépendant des paramètres d'élaboration et ne dépend que de l'épaisseur déposée.

Afin de compléter cette étude, des mesures de composition atomique en silicium et carbone ont également été réalisées sur quelques couches élaborées sur inconel ce qui permet de quantifier ces éléments (pas de silicium ni de carbone présent dans l'inconel). Nous observons que, quelles que soient les conditions expérimentales, les rapports atomiques Si/C mesurés sont compris entre 0,2 et 0,35, proches du rapport Si/C intrinsèque au précurseur de départ  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4 : \text{Si}/\text{C} = 0,25]$ . De plus, les valeurs obtenues par ce procédé de dépôt PACVD micro-ondes et sources dipolaires sont systématiquement plus faibles que celles mesurées pour des procédés utilisés antérieurement au laboratoire en plasma basse fréquence (diode 50 kHz ([67], [62], [85]),  $P = 0,7$  Torr,  $\text{Si}/\text{C} = 0,6 - 1,6$  [67]) ou microonde (2,45 GHz : configuration surfaguide et plasma à excitateurs coaxiaux [109], [110],  $P = 0,15$  Torr,  $\text{Si}/\text{C} = 0,4 - 0,8$ ). Bien qu'aucune analyse de la décharge (spectroscopie d'émission optique, spectrométrie de masse, sonde électrostatique) n'ait été effectuée sur le procédé de dépôt, ces travaux étant uniquement focalisés sur les matériaux, elles seront à envisager par la suite. À ce stade, certains arguments comparatifs peuvent cependant être discutés. Les rapports Si/C faibles des films que nous obtenons peuvent d'une part être associés au fait que comme la pression de travail en PACVD est plus faible que dans les procédés précédents, le libre parcours moyen des espèces dans le réacteur est plus élevé, de l'ordre de 5 à 50 mm, c'est à dire 100 à 1000 fois plus que pour les procédés cités plus haut. Un libre parcours moyen faible favorise les recombinaisons réactives donnant lieu en phase homogène à des espèces complexes, susceptibles de conduire à un rapport Si/C différent de celui du précurseur d'origine. Le libre parcours moyen élevé issu de nos conditions opératoires limite par contre ces recombinaisons et le rapport Si/C obtenu est donc plus proche de celui du précurseur. D'autre part, les plasmas microondes (Ultra Haute Fréquence), loin des sources de production (que sont la paroi du tube pour la configuration surfaguide, et la zone à champ fort des sources ponctuelles coaxiales et dipolaires utilisées ici), ont la caractéristique de présenter de fortes concentrations d'électrons ( $n_e \gg 10^{10}$  électrons/cm<sup>3</sup>) et de faibles températures électroniques ( $T_e \# 1$  eV). De fortes vitesses de dépôt dues à la forte dissociation



## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

des précurseurs peuvent être ainsi obtenues par rapport aux procédés plus classiques, mais ces caractéristiques entraînent aussi une plus faible fragmentation des précurseurs (c'est-à-dire une meilleure conservation des groupements fonctionnels contenus dans les précurseurs). Ceci peut se traduire par une composition atomique des films assez proche de celle des précurseurs de dépôt.

Par ailleurs, pour des échantillons élaborés avec 50% de TMS dilué dans de l'argon sans polarisation de surface, l'augmentation de température de 200 à 350°C conduit à une augmentation du rapport Si/C de 0,2 à 0,32. Ceci traduit vraisemblablement la structuration du matériau déposé ce qui est cohérent avec les mesures de spectroscopie FTIR (augmentation de l'absorption de la fingerprint) et d'indices optiques.

Pour ce qui concerne l'effet de la polarisation, la comparaison entre des dépôts réalisés avec et sans assistance ionique montre que le bombardement par des ions énergétiques tend à diminuer le rapport Si/C. En effet, pour une température de 350°C il passe de 0,32 sans polarisation à 0,205 avec  $V_{DC} = -150$  V. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors des études antérieures portant sur l'effet du bombardement ionique ([62], [68], [85]) citées précédemment. Le bombardement ionique peut conduire à une pulvérisation sélective du silicium par rapport au carbone durant la croissance de la couche SiC:H induisant un abaissement relatif du rapport Si/C mesuré dans les films.

#### 1.3.b - Effet du pourcentage de précurseur

Dans cette partie, nous allons traiter des films déposés à 350°C sans polarisation du porte-échantillon, et pour lesquels nous avons fait varier le pourcentage de précurseur présent dans le mélange gazeux entre 5 et 100% de TMS. Nous avons regroupé dans le Tableau 17 les intensités FTIR maximales (normalisées par l'épaisseur des couches) de l'absorbance IR en fonction de la quantité de précurseur étudiée. Sont mentionnées la présence ou l'absence des zones fingerprint, 2 (Si-H) et 3 (C-H).

	5 % de TMS	20 % de TMS	50 % de TMS	100 % de TMS
<b>Absorbance (u.a.) maximale du spectre</b>	$14.10^{-3}$	$8.10^{-3}$	$6.10^{-3}$	$3.10^{-3}$
<b>Fingerprint [600-1300] <math>cm^{-1}</math></b>	✓	✓	✓	✓
<b>Zone 2 (Si-H) [2000-2300] <math>cm^{-1}</math></b>	✗	✗	✗	✗
<b>Zone 3 (C-H) [2600-3100] <math>cm^{-1}</math></b>	✗	✗	✗	✗

Tableau 17 : Présence des différentes zones du spectre FTIR des monocouches SiC:H déposées à 350°C sans polarisation en fonction du pourcentage de TMS dans le mélange gazeux

Nous notons que quel que soit le pourcentage de TMS étudié, les zones 2 et 3 ne sont pas présentes, ce qui montre un faible taux d'hydrogène lié, non quantifiable à l'aide du FTIR. Cela confirme les observations précédentes faites pour les autres dépôts élaborés à 350°C avec et sans polarisation à 50% de TMS et pour lesquels ces zones n'étaient pas non plus présentes (Tableau 16). De plus, l'intensité de l'absorbance diminue (de  $14.10^{-3}$  à  $3.10^{-3}$  u.a.) lorsque le pourcentage de précurseur augmente (de 5% à 100%). Ce résultat s'explique probablement par le fait qu'à faible taux de TMS la vitesse de dépôt est moins élevée (Figure 95), ce qui permet une meilleure structuration du matériau

sous l'effet de la température de la couche qui croît lentement, augmentant de fait le taux de liaisons de la fingerprint. L'effet de cette structuration se retrouve également au niveau de l'évolution de l'indice de réfraction qui est plus élevé pour les faibles taux de précurseur (Figure 100).

Par ailleurs, nous avons tracé l'évolution du rapport des contributions Si-C et C-C de la fingerprint IR en fonction du pourcentage de précurseur (Figure 106). Pour calculer ce rapport, pour le taux des liaisons de type « Si-C » nous avons pris en compte les liaisons Si-C dans SiC:H<sub>2</sub> (pic à 700 cm<sup>-1</sup>) et dans SiC:H<sub>3</sub> (pics à 750 et 1250 cm<sup>-1</sup>). Pour les liaisons de type « C-C » nous avons pris en compte les groupements linéaires de type Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si (pics à 998 et 1167 cm<sup>-1</sup>, représentatifs de chaînes carbonées C-C terminées par des atomes Si).

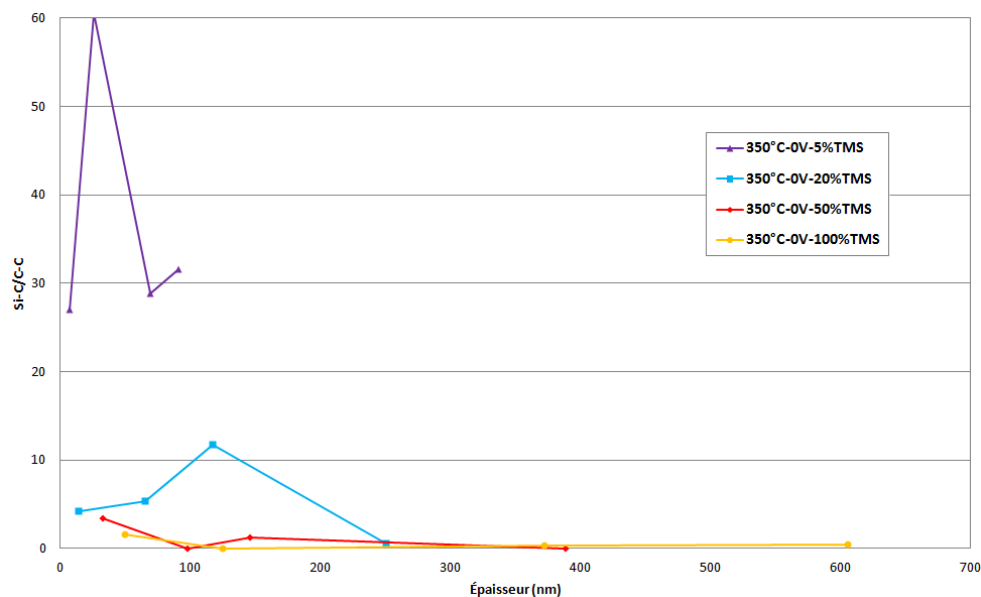


Figure 106 : Évolution du rapport Si-C/C-C (FTIR) contenu dans les monocouches SiC:H déposées à 350°C sans polarisation en fonction de l'épaisseur et du pourcentage de TMS

La Figure 106 montre que lorsque le pourcentage de TMS augmente le rapport Si-C/C-C diminue, c'est-à-dire que la proportion de liaisons de type C-C augmente relativement à la proportion de liaisons de type Si-C. Cette tendance est expliquée par le fait que lorsque le pourcentage de précurseur augmente, le taux d'espèces CH<sub>x</sub> en phase plasma issues de la dissociation du TMS Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> augmente également, de même que la recombinaison de ces CH<sub>x</sub> en espèces C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> porteuses de liaisons C-C, qui sont incorporées dans la couche [67].

Lorsque le rapport Si-C/C-C est élevé, le matériau se rapproche d'un matériau de type SiC (n = 2,6) alors que lorsque le rapport Si-C/C-C est faible le matériau obtenu se rapproche plutôt d'un matériau de type C-C tel que le diamant (n = 2,41) ou le graphite (n = 2) selon la quantité de carbone sp<sup>3</sup> ou sp<sup>2</sup>. On retrouve en effet des indices de réfraction plus élevés lorsque le pourcentage de TMS est plus faible (Figure 100).

#### 1.4 – Synthèse sur les monocouches SiC:H

Cette dernière partie, qui met en relation les résultats obtenus dans les parties précédentes, permet d'apporter quelques éléments de corrélation entre les résultats obtenus par caractérisations

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

morphologiques, optiques et physico-chimiques. Le Tableau 18 fait ainsi une synthèse des différentes propriétés optiques et physico-chimiques en fonction des conditions d'élaboration étudiées.

	Vitesse de dépôt	Rugosité (AFM)	Indice de réfraction n	Coefficient d'extinction k	Intensité fingerprint FTIR (structuration)	$\frac{Si-C}{C-C}$ (FTIR)	$\frac{Si}{C}$ (EDS)
<b>Polarisation</b> ↗  V <sub>DC</sub>   = 0 – 150 V	350°C → 200°C ↘	→	↗	↗	350°C → 200°C ↘	-	↘
<b>Température</b> ↗ 200 – 350°C	↘	→	↗	→	0V ↘ 150V ↗	-	↗
<b>Pourcentage de TMS</b> ↗	↗	→	↘	→	↘	↘	→
<b>Temps de dépôt</b> ↗	-	↗	Se stabilise	→	-	↘	-

Tableau 18 : Effet des conditions d'élaboration sur les propriétés des couches minces SiC:H obtenues

La polarisation du substrat n'a pas le même effet suivant la température à laquelle sont élaborées les couches. A 200°C, la vitesse de dépôt diminue lorsque la polarisation augmente, alors que cette dernière n'a pas d'impact significatif à 350°C. Cela s'explique par une structuration (densification) du matériau qui à 200°C est majoritairement due à la polarisation, celle-ci provoquant un bombardement ionique de la couche en croissance. En particulier, à 200°C l'hydrogène peut être évacué et les réactions de surface (nucléation et croissance latérale de la couche) activées à l'aide du bombardement ionique. Nous ne retrouvons pas la même évolution avec la polarisation à 350°C car à cette température l'hydrogène est déjà moins présent dans la couche et les réactions de surface sont plus facilement activées par la température. On retrouve cette tendance au niveau de l'intensité maximale de l'absorbance dans l'étude des fingerprints des spectres FTIR, qui illustre le niveau de structuration du matériau. Quelle que soit la température, la polarisation négative du substrat a le même effet sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche : ces deux grandeurs augmentent lorsqu'on ajoute une polarisation du substrat. Cette augmentation est cohérente avec la structuration du matériau. Un matériau plus dense (moins poreux) aura des n et k plus élevés. De plus, le bombardement de la couche en croissance par des ions énergétiques permet de diminuer le rapport Si/C par pulvérisation sélective du Si.

L'augmentation de la température diminue la vitesse de dépôt (Figure 96) du fait d'une meilleure structuration du matériau observée en FTIR (Tableau 16) et EDS (le rapport Si/C augmente). En effet, à même temps de dépôt, l'épaisseur déposée est plus faible pour un matériau plus dense. Cette structuration se retrouve également au niveau de l'indice de réfraction, qui augmente avec la température (Figure 99). En revanche la modification de la température n'a pas d'effet notable au

niveau de la rugosité et du coefficient d'extinction (Figure 103) qui restent stables quelle que soit la température étudiée.

L'ajout de précurseur TMS dans le mélange gazeux permet l'augmentation logique de la vitesse de dépôt (Figure 95) donnant des films sans doute plus hydrogénés et moins denses. Ce résultat vient de l'augmentation du nombre de molécules de TMS à dissocier dans la phase plasma, dont les fragments directs ou issus de recombinaisons se déposent à la surface de l'échantillon. Au fur et à mesure que la proportion de précurseur augmente dans le plasma, celui-ci semble de moins en moins dissocié et fragmenté en espèces simples très réactives pour le dépôt. Ceci correspond à la diminution observée de l'indice de réfraction lorsque la quantité de TMS augmente (Figure 100). Le matériau obtenu est moins structuré, comme confirmé par les analyses FTIR (Tableau 17). La rugosité de surface du matériau n'est quant à elle pas impactée par l'augmentation du pourcentage de TMS.

L'augmentation du temps de dépôt stabilise les indices optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) (Figure 99, Figure 6, Figure 8). En revanche, la rugosité augmente avec le temps de dépôt quelles que soient les conditions d'élaboration étudiées. Nous avons montré que la taille des grains en surface augmente également avec le temps de dépôt (Figure 97), ce qui explique l'augmentation de la rugosité (Figure 98).

Après avoir vu l'effet des différents paramètres expérimentaux sur les propriétés morphologiques, physico-chimiques et optiques des couches minces de carbure de silicium hydrogéné SiC:H nous allons nous intéresser maintenant aux propriétés des films de tungstène W.

## 2 – Monocouches de W

Les empilements multicouches visés dans cette thèse nécessitent la bonne connaissance de la couche métallique de tungstène déposée. Ainsi cette partie présente les caractérisations effectuées sur les monocouches W élaborées en utilisant différentes conditions d'élaboration. En effet nous avons voulu connaître l'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés optiques et physico-chimiques des couches de W déposées.

Ces paramètres sont :

- la polarisation négative (bombardement ionique) du porte-échantillon, afin de visualiser l'effet du bombardement ionique sur les propriétés du matériau ;
- la température appliquée à l'échantillon, afin d'envisager le transfert de technologie à l'industrie en abaissant la température de 350 à 200°C (température plus facilement accessible en réacteur industriel) ;
- l'amplification du plasma par excitation micro-ondes pour voir notamment l'influence de cette dernière sur la vitesse de croissance.

Cette partie sera divisée en trois paragraphes. Le premier décrira les évolutions des vitesses de dépôt du W en fonction des différentes conditions d'élaboration. Nous y détaillerons les résultats des caractérisations morphologiques effectuées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Microscopie à Force Atomique (AFM).

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

---

Le deuxième paragraphe détaillera les propriétés optiques des échantillons déposés. Nous présenterons l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  déterminés par ellipsométrie spectroscopique pour les différentes conditions d'élaboration. Nous compléterons ces résultats à l'aide de mesures effectuées par réflectométrie.

Le dernier paragraphe rapprochera ces propriétés entre elles afin de déterminer quelles sont les conditions de dépôt les plus à même d'être utilisées pour élaborer les empilements multicouches visées (chapitre VI).

#### 2.1 – Vitesse de dépôt et caractérisations morphologiques des monocouches W

La première partie de ce chapitre présente les vitesses de dépôt obtenues pour les différentes conditions d'élaboration présentées précédemment. Cette partie détaillera également les propriétés morphologiques obtenues pour les mêmes échantillons. Nous observerons en parallèle l'effet de la polarisation et de la température, et l'effet de l'ajout de micro-ondes dans le procédé de dépôt. La puissance micro-ondes utilisée sera la même que pour les dépôts SiC:H, à savoir 850 W répartis uniformément sur les 4 sources micro-ondes dipolaires. Le débit d'argon et donc le débit total de gaz resteront fixes à 25 sccm. Tout comme dans la partie sur les monocouches SiC:H, la polarisation appliquée au substrat sera nulle ou de -150 V, et la température du substrat sera fixée à 350°C ou 200°C. Les études morphologiques qui seront présentées dans cette partie nous permettront d'étudier l'évolution de l'état de surface pour les diverses conditions d'élaboration.

##### 2.1.a – Vitesses de dépôt des monocouches W

Ce paragraphe présente l'évolution de l'épaisseur des couches de W déposées en fonction du temps de dépôt pour les échantillons élaborés par PVD RF magnétron (Figure 107) puis par PVD RF magnétron assistée par micro-ondes (Figure 108) pour les deux températures et polarisations choisies. Ces mesures ont été effectuées à l'aide du profilomètre à contact. Pour effectuer ces mesures il est nécessaire d'avoir une partie sans dépôt sur le wafer afin de mesurer la différence de hauteur entre le substrat vierge et le substrat avec une couche. Pour cela, nous installons un masque (morceau rectangulaire de silicium vierge) sur le substrat avant de le positionner dans l'enceinte du réacteur. Les barres d'erreurs affichées sur les graphiques suivants correspondent aux épaisseurs maximale et minimale mesurées. Chaque épaisseur a été mesurée en trois points de l'échantillon. La Figure 107 présente l'évolution de l'épaisseur des monocouches de W en fonction du temps de dépôt pour des dépôts effectués à 200°C et 350°C avec et sans polarisation du porte-échantillon. Là encore, les vitesses de dépôt sont déterminées par régression linéaire passant par l'origine. La pente de la droite, indiquée sur la figure, représente la vitesse de dépôt en nm/min.

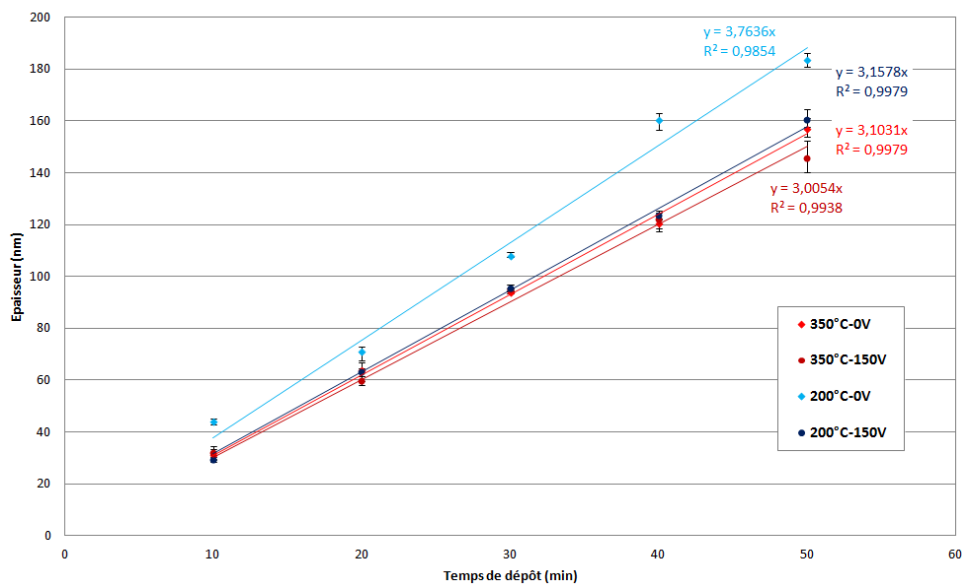


Figure 107 : Effet de la polarisation et de la température du substrat sur la vitesse de dépôt des couches de W déposé par PVD RF magnétron (déduite de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt)

Comme précédemment, l'augmentation de la température se traduit par une légère diminution de la vitesse de dépôt lorsque l'on passe de 200°C (3,8 nm/min sans polarisation) à 350°C (3,1 nm/min sans polarisation). Là aussi, du fait de son effet sur la structuration des matériaux, un matériau plus dense doit croître moins vite en épaisseur qu'un matériau plus poreux.

À 200°C, nous observons que l'ajout de la polarisation du substrat diminue la vitesse de dépôt de 3,8 nm/min à 3,1 nm/min. Cette diminution s'explique par la présence du bombardement ionique qui participe à la densification de la couche au cours du dépôt.

À 350°C, la polarisation a moins d'effet sur la vitesse de dépôt. À cette température, la polarisation ne modifie la vitesse que de 0,1 nm/min.

Dés lors l'ajout d'un plasma micro-ondes couplé à la PVD devrait augmenter le nombre d'atomes impactant la cible et donc augmenter les vitesses de dépôt. Nous avons observé en présence du plasma micro-ondes couplé à la PVD l'effet de la polarisation du porte-échantillon et de la température comme pour les dépôts effectués uniquement en PVD RF magnétron. La Figure 108 présente les vitesses de dépôt obtenues en PVD RF magnétron assistée par micro-ondes, uniquement sans polarisation.

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

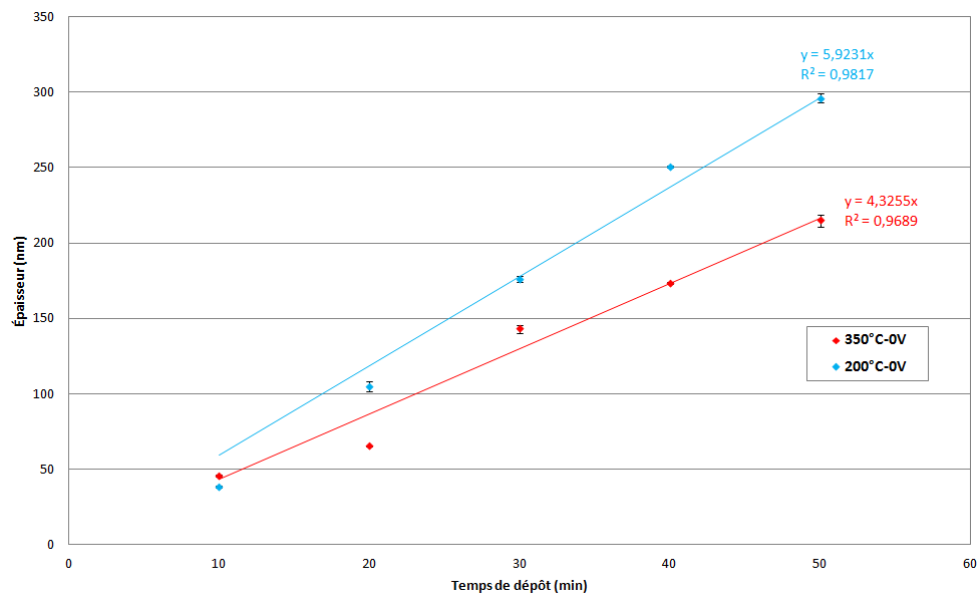


Figure 108 : Effet de la température sur la vitesse de dépôt des échantillons de W déposés par PVD RF magnétron assistée micro-ondes

De même que pour les dépôts effectués sans micro-ondes, lorsque la température augmente, la vitesse de dépôt diminue de la même façon que précédemment. Elle passe de 5,9 nm/min à 200°C à 4,3 nm/min à 350°C. L'ajout de micro-ondes sans polarisation du substrat augmente néanmoins la vitesse de dépôt. Ce phénomène est clairement dû à l'augmentation de la densité électronique par rapport à un plasma radiofréquence. Il y a donc par conséquent augmentation de la concentration d'ions et donc du flux d'ions qui impacte la cathode. Ceci se traduit par une augmentation de la quantité d'atomes de W émis par celle-ci et donc du flux de ces atomes arrivant sur le substrat. Tout ceci conduisant à l'augmentation de la vitesse de dépôt.

Sur ce graphique, les courbes représentant les échantillons élaborés avec polarisation du porte-échantillon et assistance micro-ondes ne sont pas présentes car leurs épaisseurs n'ont pas pu être déterminées. Les mesures au profilomètre sur ces échantillons montrent une marche « négative » qui signifie que pendant le temps de dépôt la combinaison des micro-ondes et de la polarisation basse fréquence du substrat induit une pulvérisation de la couche en croissance ainsi que du substrat lui-même en début de croissance (Figure 109(b)). Ces mesures sont présentées sur la Figure 109 sur une longueur inférieure à 2 mm mais ont été effectuées sur des longueurs beaucoup plus importantes afin de confirmer que l'effet observé est le même sur toute la surface de l'échantillon. Les échantillons élaborés sans polarisation ajoutée à l'excitation micro-ondes présentent quant à eux une marche positive très nette nous permettant de déterminer leurs épaisseurs (Figure 109(a)).

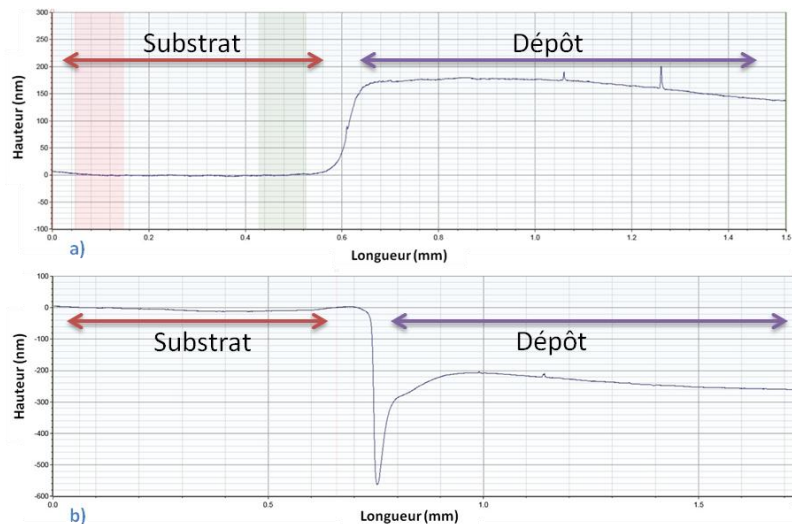


Figure 109 : Profil d'une marche mesurée au profilomètre pour un échantillon de (a) W déposé par RF µonde (b) W déposé par RF µonde avec polarisation

La « marche négative » est probablement due à une pulvérisation du substrat nu au départ mais aussi du matériau en croissance du fait du flux important d'ions (induit par les micro-ondes) et de leur forte énergie (induite par l'utilisation de la polarisation négative additionnelle). Visuellement, les échantillons élaborés avec assistance micro-ondes et polarisation basse fréquence montrent néanmoins un dépôt, ce qui est confirmé par les analyses EDS. Celles-ci montrent en effet la présence de tungstène (pouvant uniquement provenir de la couche) mais aussi de silicium qui peut venir aussi bien de la couche que du substrat. La présence de cette couche visible à l'œil et à l'EDS mais pas au profilomètre peut s'expliquer par le fait que les atomes de silicium issus du substrat pulvérisés et les atomes de tungstène présents dans le plasma (issus de la cible pulvérisée) donnent lieu à un dépôt composé. Cette hypothèse devra être confirmée à l'aide d'une étude DRX de ces échantillons. On se retrouverait alors dans la même configuration que la pollution de surface des cathodes en PVD réactive [111] [112].

Afin de vérifier qu'il s'agit bien d'une pulvérisation, nous avons effectué la même expérience sur un silicium vierge sans allumer le générateur RF relié à la cathode magnétron, pour ne pas pulvériser la cible W et donc ne pas déposer de W sur le substrat. L'observation au profilomètre est similaire à celle présentée en Figure 109(b) (marche négative). Un flux d'ions énergétique trop important dû à l'excitation micro-ondes couplée à une énergie de l'ordre ou supérieure à la polarisation imposée au substrat conduit clairement à la pulvérisation du matériau (substrat et dépôt).

Dans le but d'observer la morphologie des couches et, dans le cas de la RF assistée micro-ondes, de confirmer la présence visuelle d'une couche, nous avons étudié les échantillons à l'aide du microscope électronique à balayage et du microscope à force atomique. Tous les échantillons élaborés pourront être comparés en fonction de leurs épaisseurs, de la température et de la polarisation appliquées. Nous pourrions également observer l'effet du plasma micro-ondes additionnel sur la morphologie des couches déposées.



## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

#### 2.1.b – Caractérisations morphologiques des monocouches W

Cette partie présente les caractérisations morphologiques effectuées sur les différentes monocouches de tungstène afin de pouvoir comparer les échantillons élaborés dans les différentes conditions d'élaboration.

Tout d'abord, nous allons observer les surfaces et les tranches des échantillons élaborés à 350°C sans polarisation du porte-échantillon et sans assistance micro-ondes en fonction du temps de dépôt (Figure 110).

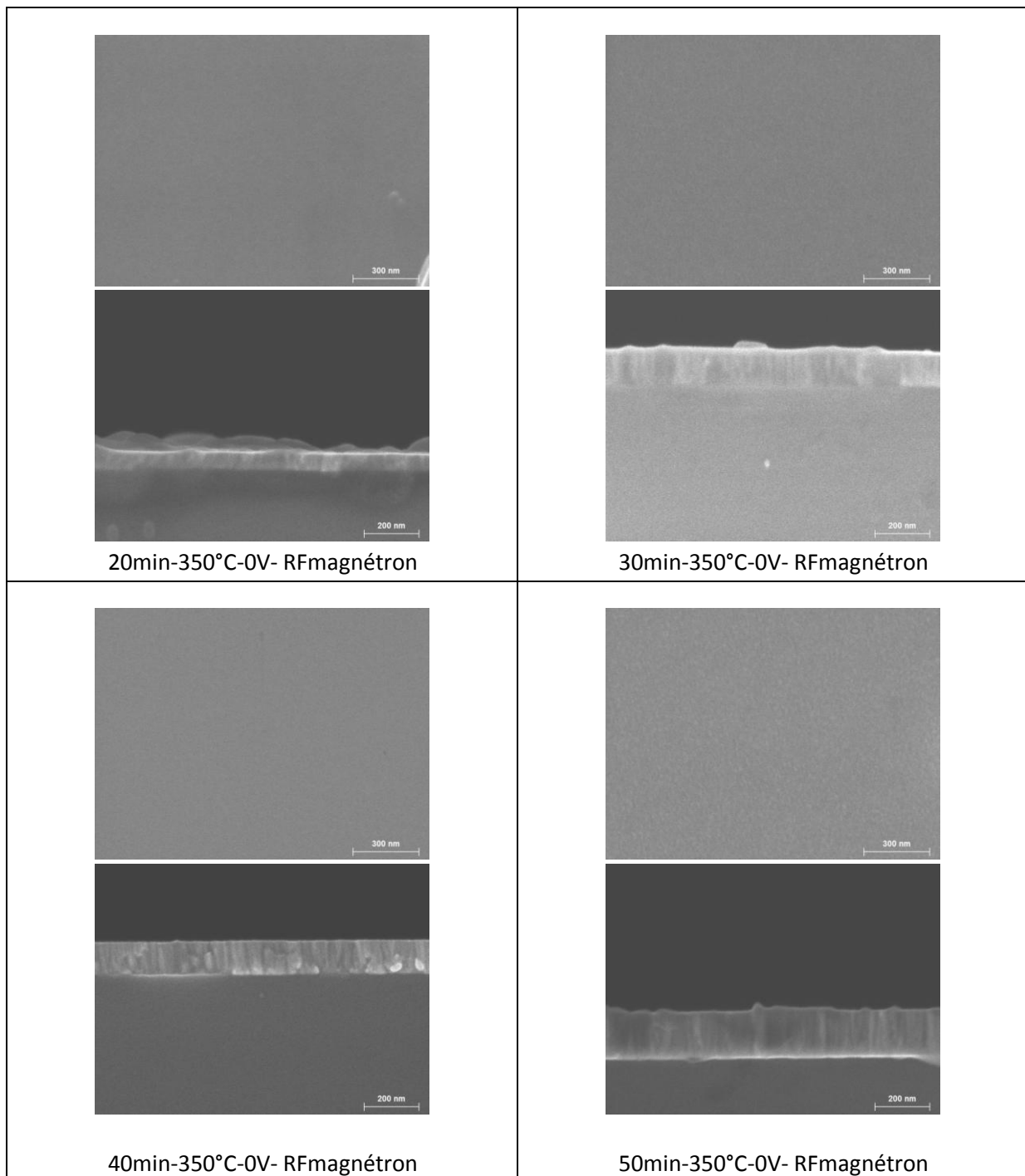


Figure 110 : Images MEB en surface (x80 000) et en tranche (x100 000) de couches élaborées à 350°C-0V en fonction du temps de dépôt

Les images MEB montrent une très faible modification de la surface et de la tranche en fonction du temps de dépôt et donc de l'épaisseur de la couche élaborée, pour des conditions d'élaboration données. Cette évolution est similaire pour les autres conditions de température et de polarisation ainsi qu'avec l'ajout de micro-ondes, dont les images MEB ne sont donc pas montrées. En revanche, pour une épaisseur donnée, des conditions d'élaboration différentes impliquent une modification de la surface de l'échantillon (Figure 111).

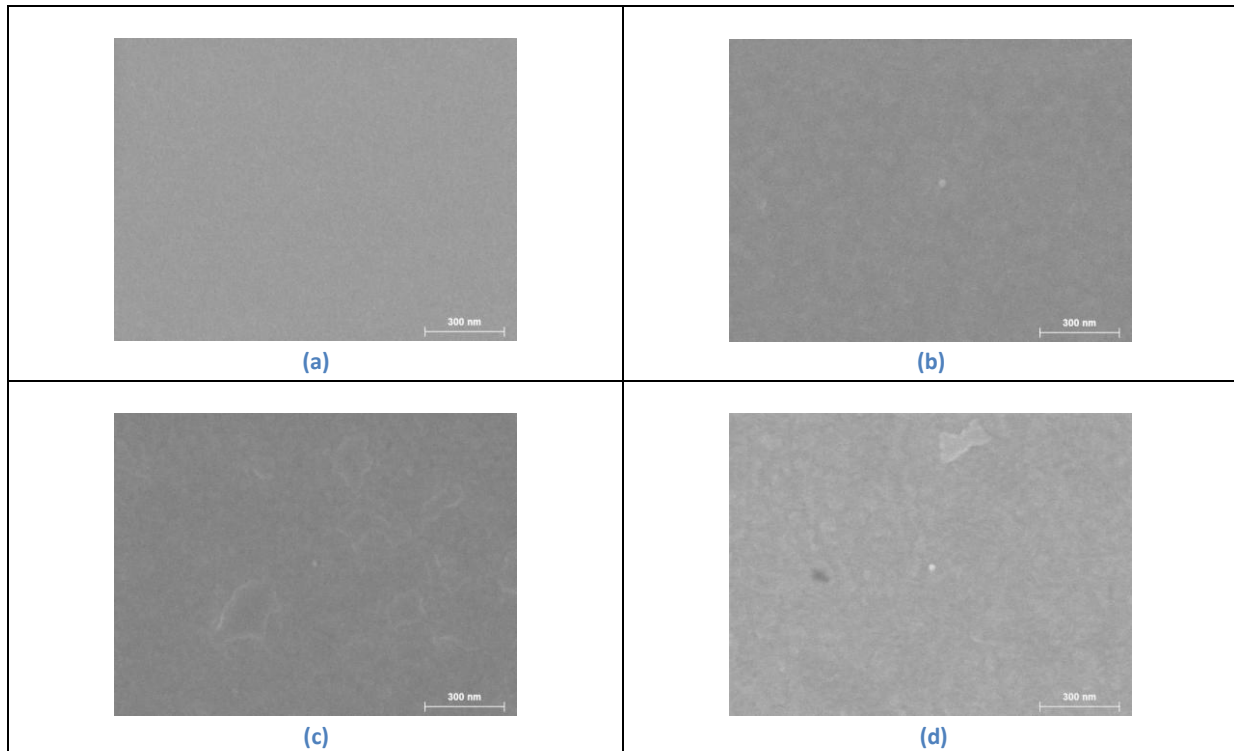


Figure 111 : État de surface des échantillons de 100 nm élaborés en PVD RF magnétron à (a) 350°C-0V ; (b) 200°C-0V ; (c) 350°C-150V ; (d) 200°C-150V

Les images de surface obtenues par MEB montrent que les échantillons élaborés à 200°C (Figure 111(b), et Figure 111(d)) présentent une rugosité de surface plus importante que ceux élaborés à 350°C (Figure 111(a) et Figure 111(c)). En effet, nous notons la présence de grains à la surface des échantillons élaborés à 200°C. Cette observation se rapproche des conclusions que nous avons faites au vu de l'évolution des vitesses de dépôt. Nous avons en effet noté que lorsque les couches sont déposées à 200°C la vitesse de dépôt est plus élevée, ce qui peut amener une rugosité de surface plus importante. L'état de surface semble moins « lisse » lorsque l'on ajoute la polarisation à une température donnée, et lorsque les dépôts sont élaborés à une température faible.

Ces résultats sont confirmés par des mesures de rugosité par AFM. Les images obtenues par AFM (Figure 112) ont été effectuées sur une zone de 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  et pour des surfaces d'échantillons élaborés à 350°C sans polarisation du porte-échantillon ni assistance micro-ondes. Les temps de dépôt présentés sont les mêmes que ceux étudiés au MEB (Figure 110) pour permettre leurs comparaisons.

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

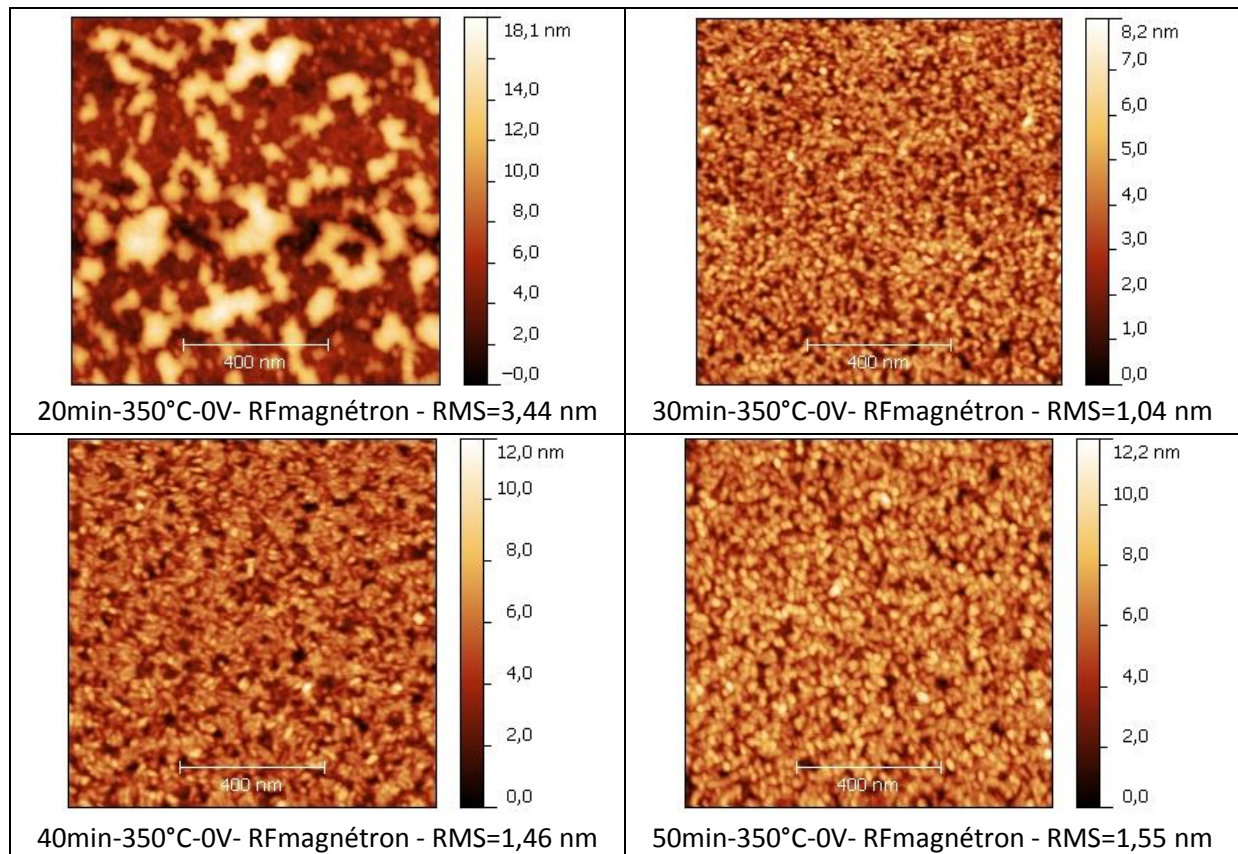
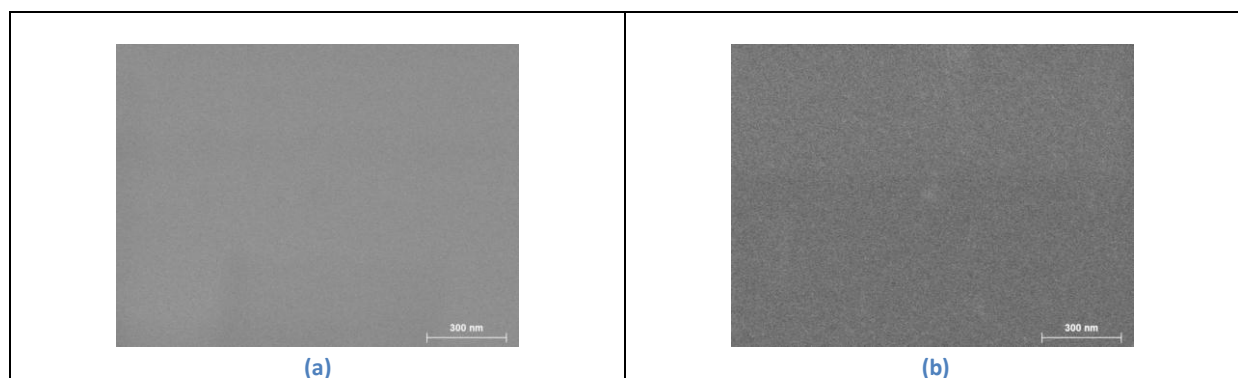


Figure 112 : Images AFM en surface de couches élaborées à 350°C-0V par RF magnétron en fonction du temps de dépôt

Ainsi nous pouvons noter comme sur les images MEB un faible impact du temps de dépôt sur l'état de surface, avec seulement une faible augmentation de la rugosité RMS entre 30 et 50 minutes de dépôt, rugosité qui passe de 1,04 nm à 1,55 nm. Seul l'échantillon à 20 minutes possède une rugosité plus élevée de 3,44 nm. Cela semble venir de la surface non nettoyée après dépôt qui présentait des défauts, comme le montre l'image en tranche présentée en Figure 110.

Nous avons également observé l'effet de l'ajout de l'excitation micro-ondes sur les surfaces des échantillons. L'effet de la polarisation du substrat que nous n'avions pas pu observer dans ce cas lors de l'étude des vitesses de dépôt a été étudié par MEB (Figure 113) et AFM (Figure 114). Nous pourrions ainsi observer si, malgré le fait de ne pas pouvoir déterminer l'épaisseur des couches à cause de la pulvérisation de celles-ci et du substrat, nous observons au MEB tout de même un dépôt à la surface du substrat, comme les observations à l'œil nu le présagent.



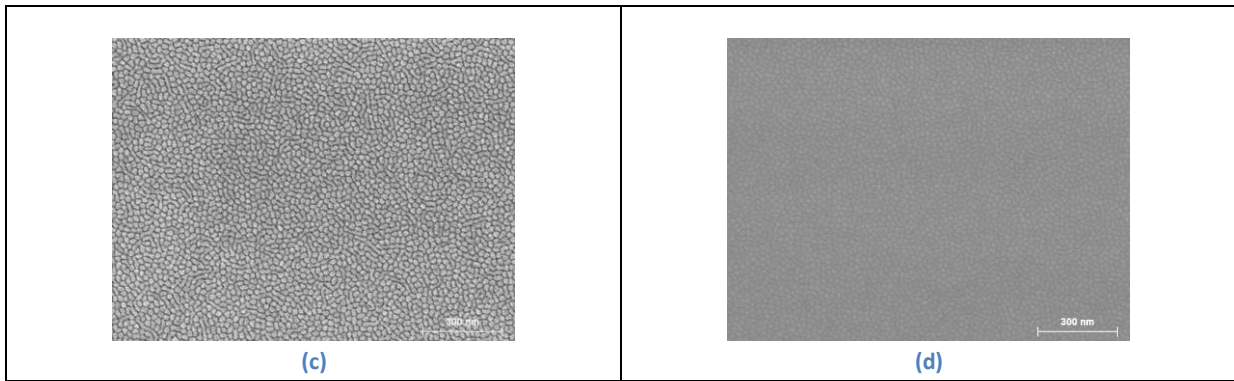


Figure 113 : État de surface (MEB) des échantillons monocouches W élaborés en 20 min par PVD RF magnétron assistée micro-ondes à (a) 350°C-0V ; (b) 200°C-0V ; (c) 350°C-150V ; (d) 200°C-150V

Les échantillons déposés avec polarisation de surface à -150 V par PVD RF magnétron assistée par micro-ondes présentent une structure « organisée » en surface en grains de taille uniforme (Figure 113 (c-d)). Cette observation est plus visible à 350°C qu'à 200°C, du fait d'une meilleure organisation des grains liée à la plus faible vitesse de dépôt obtenue à 350°C. Nous allons chercher à confirmer ces résultats à l'aide de mesures effectuées par microscopie à force atomique.

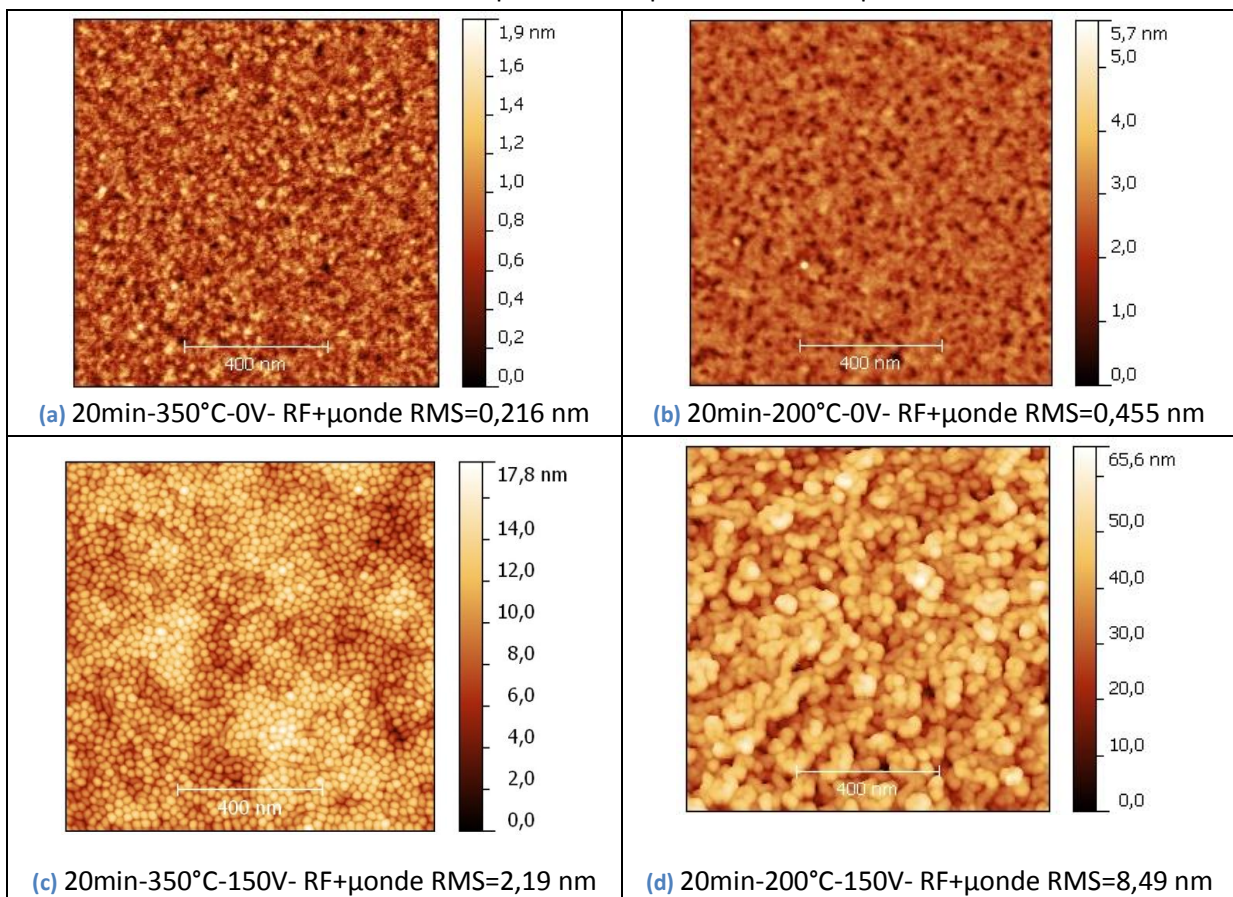


Figure 114 : Images AFM en surface de couches W élaborées en 20 min par PVD RF assistée micro-ondes à (a) 350°C-0V ; (b) 200°C-0V ; (c) 350°C-150V ; (d) 200°C-150V

Les images obtenues par microscopie à force atomique montrent que lorsque la température diminue la couche est moins ordonnée (Figure 114 (a, b)). Au vu de ce que nous observons en Figure 114(c) et Figure 114(d) la surface diffère des couches sans assistance ionique (Figure 114 (a, b)) dans le cas micro-ondes. Là aussi (AFM) cette structure semble organisée totalement différemment par

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

rapport aux cas plus classiques. Une analyse plus fine est nécessaire (DRX). En effet, la structure est issue vraisemblablement d'un matériau contenant au départ à la fois du tungstène et du silicium du substrat, menant vers la morphologie observée, puis recouverte par le flux de tungstène fourni par la source PVD. Les études optiques confirment la particularité de ce matériau.

#### 2.2 – Propriétés optiques des monocouches de W

Dans cette partie nous allons présenter les propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction, réflectivité, émissivité, absorbance solaire) obtenues par ellipsométrie spectroscopique et spectrophotométrie des échantillons présentés ci-dessus.

##### 2.2.a - Cas des monocouches de W déposées par RF magnétron

La Figure 115 présente l'évolution de l'indice de réfraction  $n$  à 640 nm, en fonction de l'épaisseur de la couche de tungstène élaborée pour différentes températures et polarisations par PVD RF magnétron sans assistance micro-ondes.

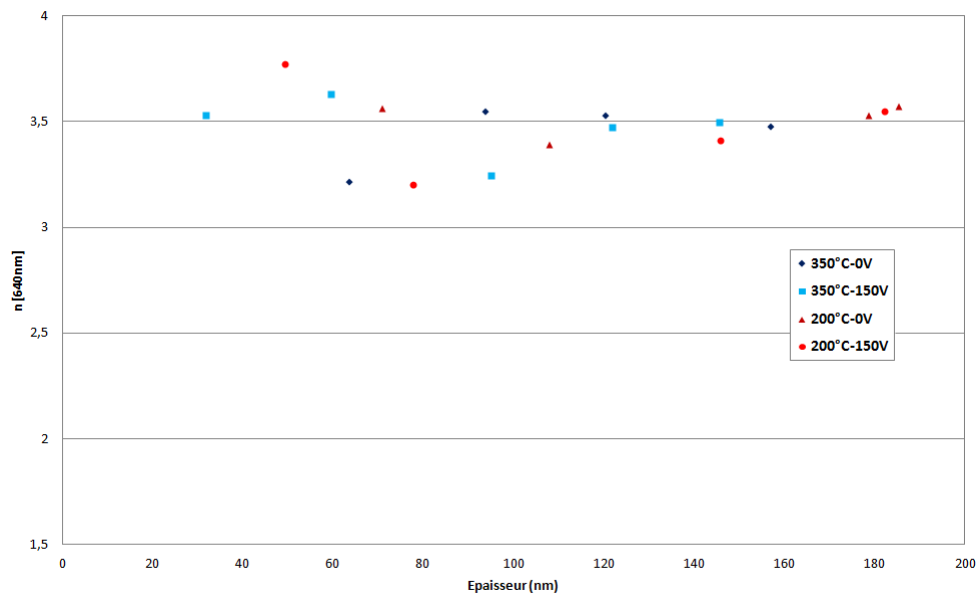


Figure 115 : Effet de la température, de la polarisation, et de l'épaisseur sur l'indice de réfraction  $n$  à 640 nm des couches de W élaborées par RF magnétron

Nous observons (Figure 115) que l'indice de réfraction  $n$  reste stable autour de 3,5 (entre 3,2 et 3,8) quelles que soient les conditions d'élaboration. Les variations d'indices autour de cette valeur peuvent de plus être dues uniquement au modèle ellipsométrique utilisé. En effet, d'après les données de la littérature [113], l'indice de réfraction à 640 nm du tungstène massif est compris entre 3,6 et 3,7.

De même que pour l'indice de réfraction, nous avons observé l'évolution du coefficient d'extinction  $k$  à 431 nm en fonction de l'épaisseur pour deux températures (200°C et 350°C) et deux polarisations (0 V et -150 V) des échantillons de tungstène élaborés par RF magnétron, reportée sur la Figure 116.

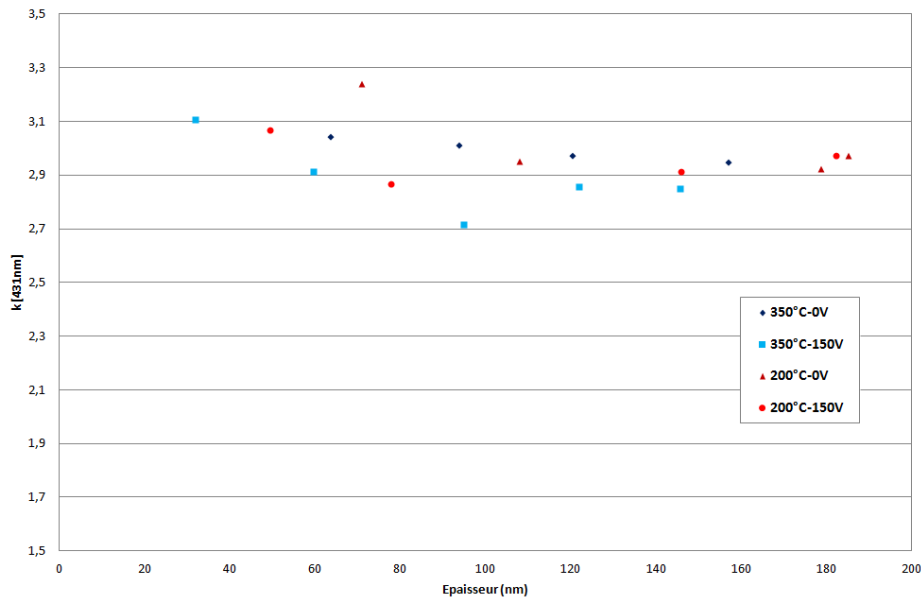


Figure 116 : Effet de la température, de la polarisation, et de l'épaisseur sur le coefficient d'extinction  $k$  à 431 nm des couches de W élaborées par RF magnétron

Le coefficient d'extinction est relativement stable, autour de 2,9 (entre 2,7 et 3,3), quelles que soient les conditions d'élaboration et l'épaisseur de la couche. Ces variations ne sont pas significatives car dans cette gamme de coefficient d'extinction le matériau reste absorbant dans le visible ce qui correspond à un comportement typique d'un métal. La littérature donne un indice  $k$  compris entre 2,46 et 2,58 pour le tungstène à 431 nm [113].

Intéressons nous à présent à la variation des indices optiques (indices de réfraction et coefficient d'extinction) sur une large gamme de longueurs d'onde pour l'ensemble des conditions d'élaboration et temps de dépôt (épaisseur). La Figure 117 présente les indices de réfraction pour les conditions d'élaboration « 200°C-0V », « 200°C-150V », « 350°C-0V » et « 350°C-150V ». Pour chaque cas sont représentées les évolutions de ces indices pour les différents temps de dépôt étudiés : 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes, 40 minutes et 50 minutes. Les épaisseurs correspondantes sont rapportées sur la figure. Les données de la littérature [113] sont également montrées à titre de comparaison.

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

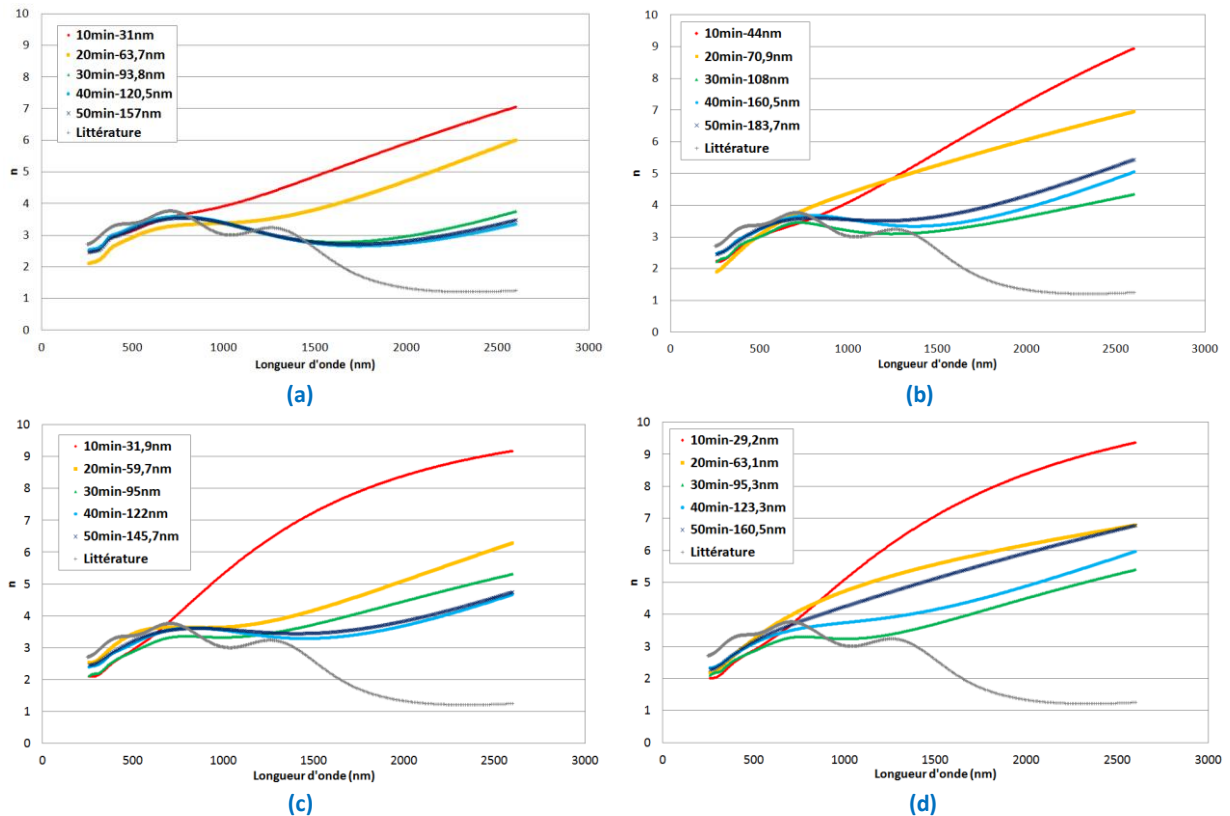


Figure 117 : Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons W élaborés par PVD RF magnétron : (a) 350°C-0V ; (b) 200°C-0V ; (c) 350°C-150V ; (d) 200°C-150V

Sur la Figure 117, dans la partie UV et visible (250 - 700 nm), les courbes d'indices mesurés sont en adéquation avec la littérature pour le tungstène (courbe grise [113]). En revanche elles divergent pour les longueurs d'onde du proche infrarouge. On peut également noter que pour les fortes épaisseurs les variations d'indice de réfraction avec la longueur d'onde, pour une même condition expérimentale de température et polarisation, sont moins importantes que pour les faibles épaisseurs. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente la courbe d'indice de réfraction tend à se rapprocher de celle de la littérature sur la plage de longueurs d'onde [250-1500 nm]. Sans polarisation (Figure 117 (a, b)) les deux couches de faibles épaisseurs (rouges et jaunes, épaisseurs < 71 nm) ont un comportement optique différent des couches à plus forte épaisseur, tandis qu'avec polarisation seule la couche d'épaisseur la plus basse (rouge, épaisseur < 32 nm) s'éloigne des autres.

Sur la Figure 118 sont reportées les variations du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde pour les différentes conditions de température et de polarisation, en fonction de l'épaisseur des couches.

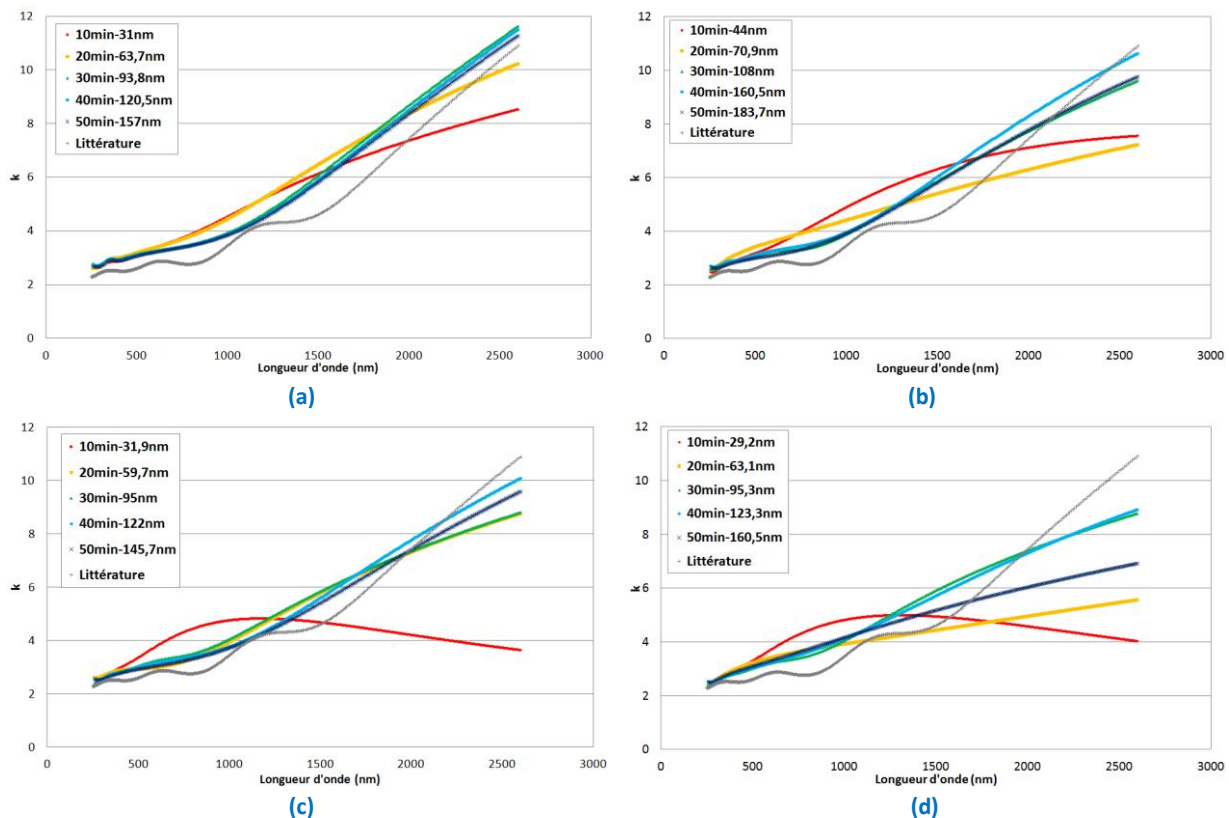


Figure 118 : Évolution du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons W élaborés par PVD RF magnétron : (a) 350°C-0V ; (b) 200°C-0V ; (c) 350°C-150V ; (d) 200°C-150V

Hormis pour les faibles épaisseurs les évolutions spectrales des coefficients ont la même allure que ceux trouvés dans la littérature [113]. Pour les épaisseurs les plus faibles pour chaque condition (courbe rouge), la variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde s'éloigne de celles des autres épaisseurs, tout comme nous l'avons observé pour la variation de l'indice de réfraction (Figure 117). De plus, comme les indices de réfraction, dans le visible, les coefficients d'extinction sont similaires quelle que soit l'épaisseur de la couche. Lorsque l'épaisseur augmente les courbes semblent se rapprocher de la référence [113].

Ces résultats optiques obtenus par ellipsométrie spectroscopique sont à nuancer sur plusieurs points :

- Tout d'abord, la formule de dispersion choisie pour le W (annexes) est moins précise que celle de la littérature et ne donne donc pas tous les pics d'absorption sur le coefficient d'extinction  $k$  et toutes les variations de l'indice de réfraction  $n$ . Il faudrait rajouter, pour pallier cela, des oscillateurs dans la formule de dispersion. Néanmoins cela augmenterait le nombre de paramètres ajustables dans la formule, jusqu'à 12 ou 15, ce qui nuirait au sens physique du modèle ellipsométrique.
- De plus, nous avons pu voir dans des études antérieures que la validité des résultats à faible épaisseur n'est pas toujours vérifiée [70].
- Pour terminer la littérature montre qu'il existe des incertitudes de mesures intrinsèques à l'ellipsomètre [114][115].

Finalement, les évolutions de la réflectivité pour différentes polarisations et températures de surface pour une couche d'épaisseur d'environ 100 nm sont présentées en Figure 119. Nous avons choisi de



## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

ne présenter les résultats que pour une seule épaisseur de couche car l'évolution est similaire quelle que soit l'épaisseur de la couche. Les zones bruitées (2-2,5  $\mu\text{m}$ , 3-4  $\mu\text{m}$ , 24-25  $\mu\text{m}$ ) et les raccordements de courbes imparfaits (2,5  $\mu\text{m}$ ) correspondent respectivement aux limites de gammes et au changement d'appareil de mesure. Elles ne sont donc pas représentatives du comportement réel des réflectivités. A titre de comparaison, la réflectivité calculée à partir des indices optiques de la littérature [113] est également reportée.

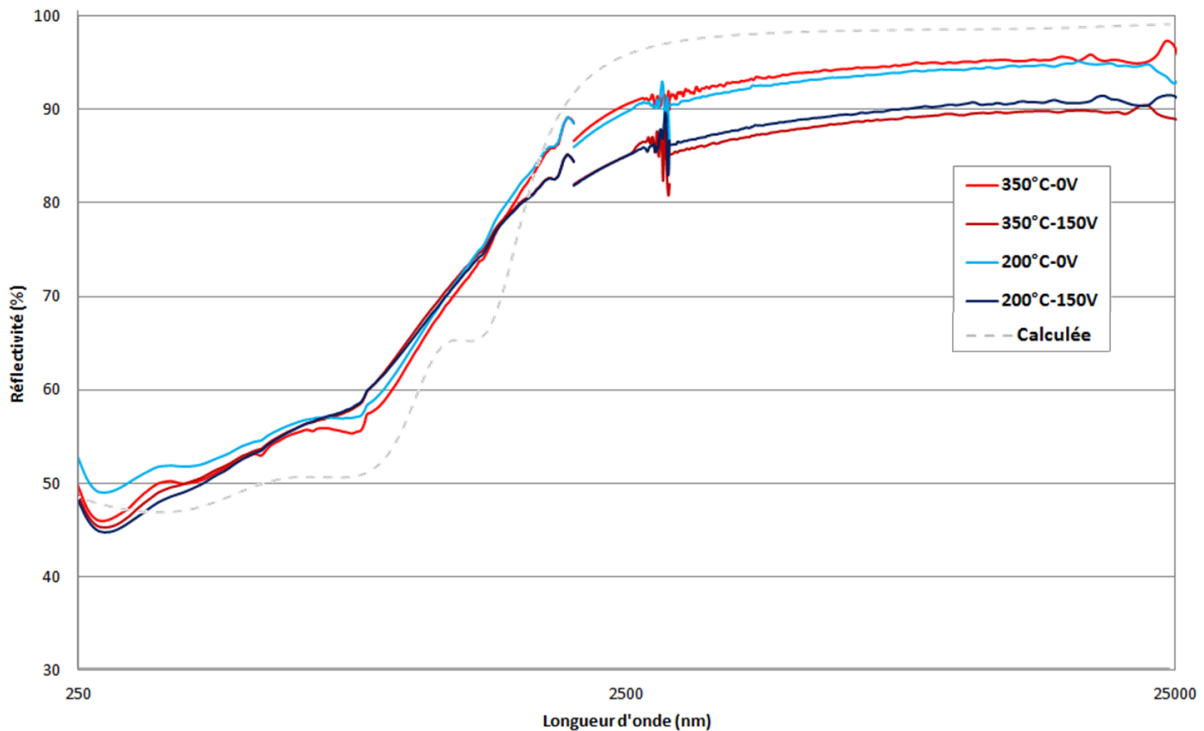


Figure 119 : Évolution de la réflectivité en fonction de la polarisation et de la température pour des échantillons de W élaborés par PVD RF magnétron

Quelles que soient les conditions expérimentales (sans excitation micro-ondes) l'allure de la réflectivité spectrale est représentative de la réflectivité des métaux (forte réflectivité dans l'infrarouge, supérieure à 90%, bonne réflectivité dans le domaine visible, autour de 50%). En effet, les spectres mesurés suivent la même évolution que la courbe calculée à partir des données de la littérature [113].

La partie des spectres correspondant au domaine visible est identique pour les différentes conditions d'élaborations étudiées, en accord avec les indices optiques ( $n$  et  $k$ ) similaires dans la zone [250-800 nm]. En revanche, dans le domaine de l'infrarouge moyen ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ), un écart apparaît entre les échantillons élaborés avec et sans polarisation du substrat, écart que l'on peut sans doute attribuer aux différences d'indices optiques dans cette zone (indices non mesurés). La polarisation du substrat a tendance à faire baisser la réflectivité. En effet, le bombardement ionique généré par la polarisation peut augmenter la rugosité de surface, comme il a été observé au MEB (Figure 111). L'écart entre ces deux familles de réflectivité est d'environ 5% pour toutes les épaisseurs de couches, ce qui permet dans tous les cas d'envisager la possibilité d'obtenir de fortes réflectivités dans l'infrarouge (faible émissivité recherchée, fonction miroir infrarouge) dans les empilements contenant ces couches métalliques (chapitre VI).

Le paragraphe suivant présente les résultats des caractérisations optiques des couches déposées par PVD RF magnétron assistée micro-ondes.

**2.2.b - Cas des monocouches de W déposées par RF magnétron assistée micro-ondes**

Nous allons tout d’abord présenter les indices optiques obtenus par ellipsométrie spectroscopique. La Figure 120 présente l’évolution de l’indice de réfraction en fonction de l’épaisseur pour différentes conditions de température et de polarisation.

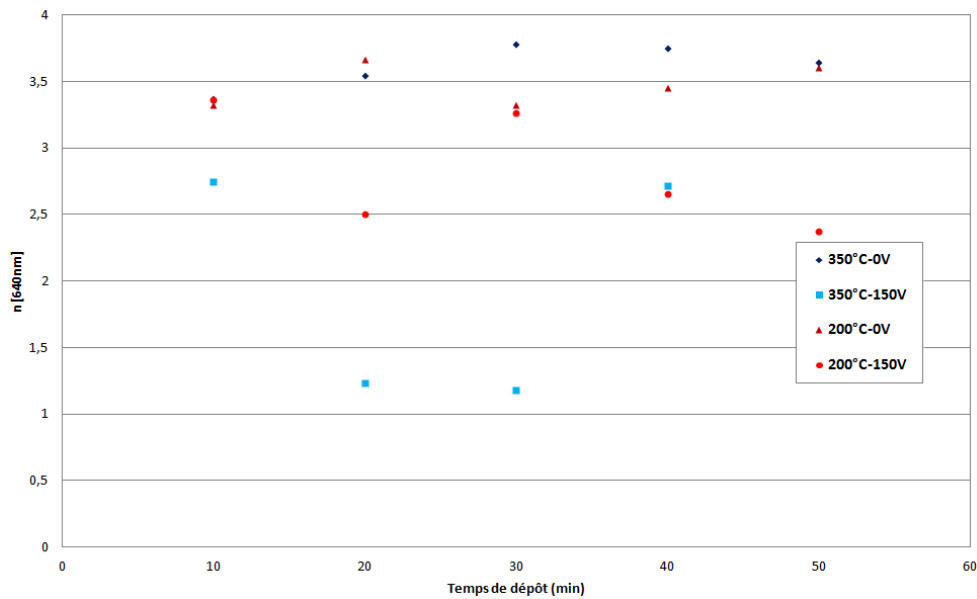


Figure 120 : Effet de la température, de la polarisation, et du temps de dépôt sur l'indice de réfraction n à 640 nm des couches de W élaborées par RF magnétron assistée micro-ondes

Il apparaît que les échantillons déposés par RF magnétron avec assistance micro-ondes sans polarisation du substrat ont un indice proche de 3,5 ce qui est identique au cas des couches déposées sans assistance micro-ondes. En revanche, pour les films élaborés avec polarisation additionnelle du substrat, les indices de réfraction varient dans un large domaine compris entre 1,2 et 3,5.

L’évolution du coefficient d’extinction k à 431 nm en fonction de l’épaisseur, de la température et de la polarisation est présentée sur la Figure 121.

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

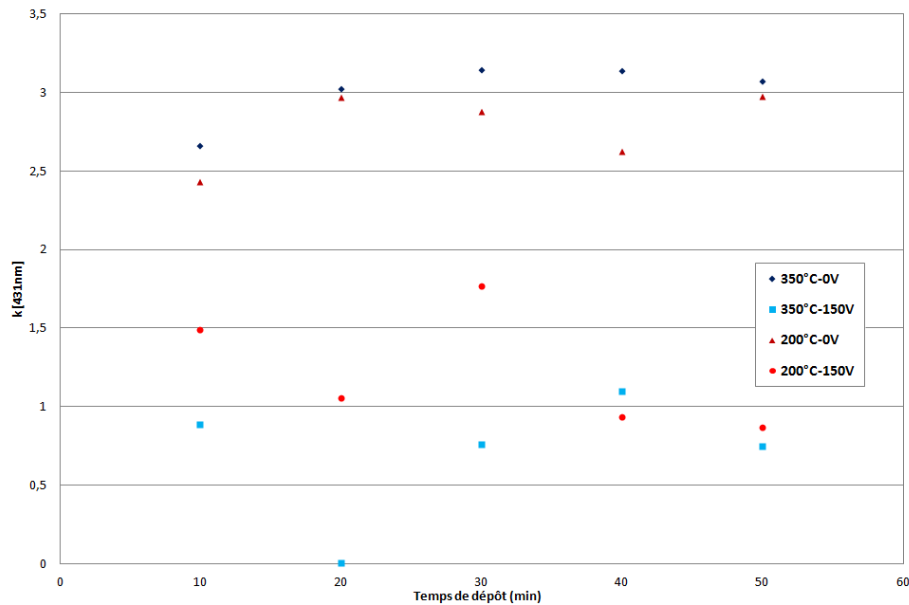


Figure 121 : Effet de la température, de la polarisation, et du temps de dépôt sur le coefficient d'extinction  $k$  à 431 nm des couches de W élaborées par RF magnétron assistée micro-ondes

Pour ce qui est du coefficient d'extinction  $k$  (Figure 121) nous distinguons essentiellement deux familles. Les couches élaborées sans polarisation de surface présentent un coefficient d'extinction situé autour de 3 (entre 2,5 et 3,2), ce qui est proche des résultats obtenus pour les couches élaborées sans assistance micro-ondes ( $k = 2,9$  en moyenne). Les coefficients  $k$  des échantillons déposés avec polarisation ne sont quant à eux pas stables, de même que les indices de réfraction (Figure 120), et ils varient entre 0 et 2.

Nous avons ensuite observé l'évolution de l'indice de réfraction (Figure 122) et du coefficient d'extinction (Figure 123) en fonction de la longueur d'onde pour les différentes polarisations et températures. De la même façon que précédemment les courbes sont présentées pour différents temps de dépôts. Les indices de la littérature [113] y sont également rapportés, ainsi que les indices correspondant au cas RF sans assistance micro-ondes, pour comparaison.

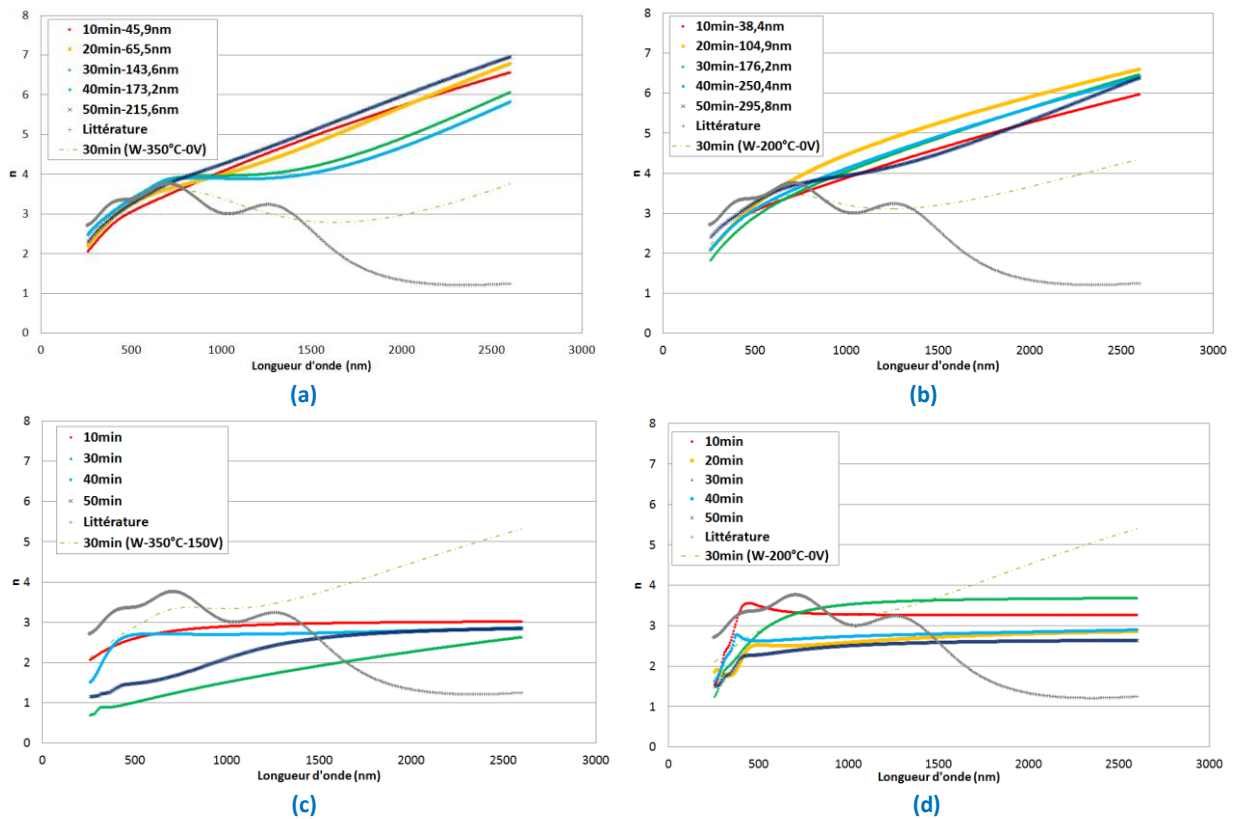


Figure 122 : Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons W élaborés par PVD RF magnétron assistée microondes : (a) 350°C-0V ; (b) 200°C-0V ; (c) 350°C-150V ; (d) 200°C-150V

La Figure 122 présente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des échantillons déposés par PVD RF magnétron assistée par micro-ondes à 200 et 350°C avec et sans polarisation du substrat.

Pour les couches déposées sans polarisation du substrat (Figure 122 (a, b)), nous constatons que pour le domaine du visible les indices recouvrent bien l'évolution du tungstène de référence [113] et sont similaires quelle que soit la température de dépôt imposée. En revanche, contrairement aux échantillons sans assistance micro-ondes, nous ne notons pas de rapprochement vers la courbe de référence [113] pour les fortes épaisseurs dans les hautes longueurs d'onde. Toutes les courbes suivent la même évolution. Pour les couches élaborées avec une polarisation du substrat (Figure 122 (c, d)) aucune tendance n'apparaît même dans le visible, gamme où tous les autres échantillons de tungstène déposés étaient en adéquation avec la référence [113]. Nous pouvons en déduire que le matériau déposé avec ces conditions d'élaboration est par nature différent de celui élaboré sans assistance micro-ondes ou avec assistance micro-ondes sans polarisation. Ces résultats seront à confirmer avec une étude DRX.

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

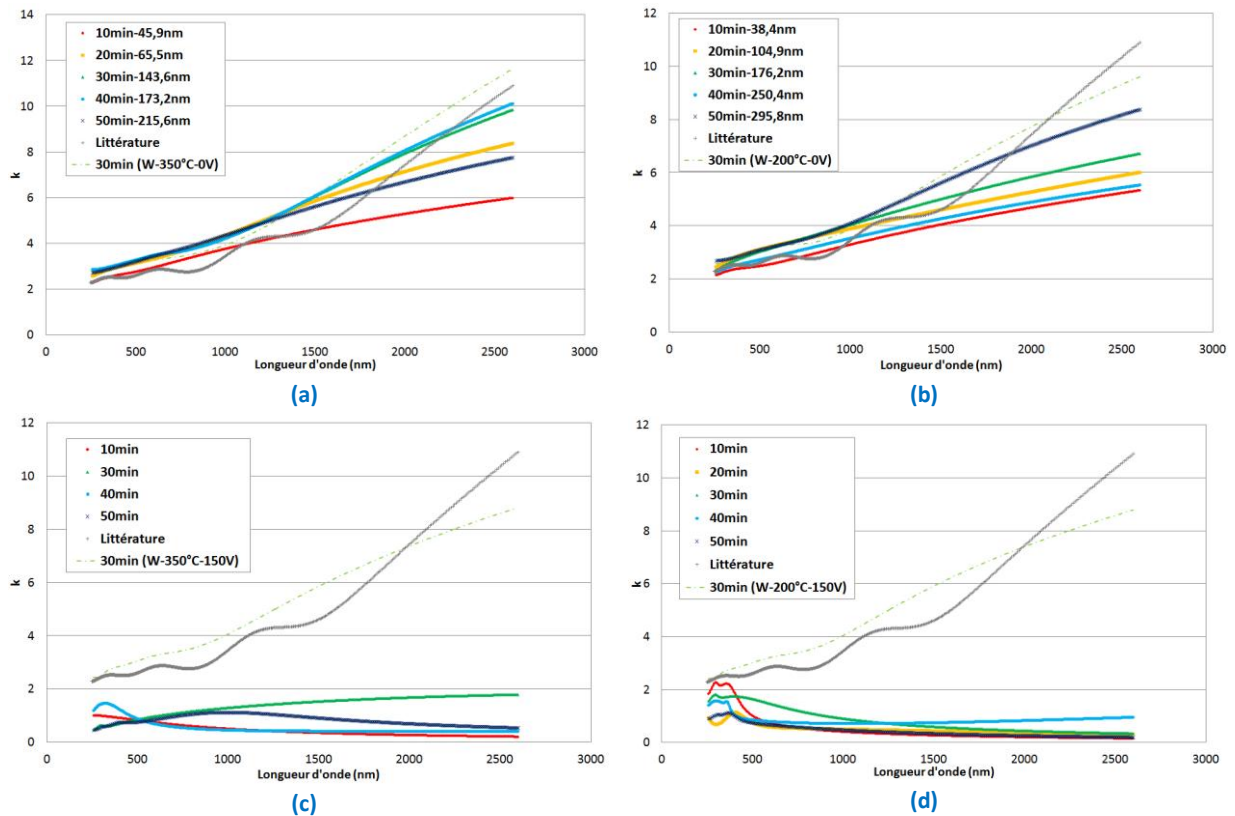


Figure 123 : Évolution du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons W élaborés par PVD RF magnétron assistée microondes : (a) 350°C-0V ; (b) 200°C-0V ; (c) 350°C-150V ; (d) 200°C-150V

Les Figure 123 (a) et Figure 123 (b) présentent les coefficients d'extinction  $k$  des échantillons élaborés par PVD RF magnétron avec assistance micro-ondes sans polarisation pour les deux températures de dépôt. De même que pour les couches obtenues sans assistance micro-ondes, le coefficient d'extinction suit la même allure que la courbe référence. À l'inverse, les coefficients d'extinction des couches déposées avec assistance micro-ondes et polarisation (Figure 123 (c, d)) s'éloignent considérablement des autres cas. Les coefficients d'extinction mesurés pour les faibles épaisseurs présentent plutôt l'allure de matériaux diélectriques tels que les films SiC:H présentés précédemment (Figure 103), ce qui conforterait l'hypothèse d'une couche contenant à la fois du tungstène W et du silicium Si provenant du substrat pulvérisé.

Pour tenter de mieux comprendre le comportement de ces monocouches de tungstène élaborées par PVD RF magnétron assistée micro-ondes avec polarisation du substrat, nous avons tracé les réflectivités obtenues par spectrophotométrie (Figure 124).

Les courbes de réflectivité des échantillons sans polarisation du porte-substrat sont similaires à celles présentées en Figure 119 pour les couches élaborées sans assistance micro-ondes et ne sont pas montrées.

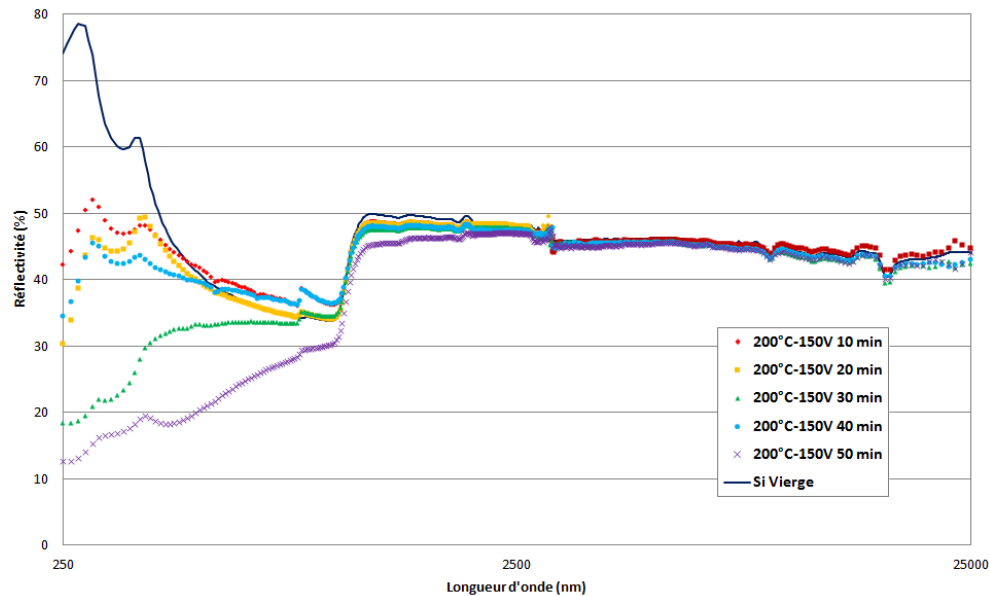


Figure 124 : Évolution de la réflectivité spectrale en fonction de la durée du dépôt pour des échantillons de W élaborés par PVD RF magnétron assistée microondes à 200°C et polarisation -150V

La Figure 124 montre l'évolution de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour différents temps de dépôt (épaisseurs non mesurables). À titre d'exemple nous avons choisi de présenter les échantillons élaborés à 200°C mais le comportement est identique à 350°C. Ce graphique indique clairement l'évolution de la réflectivité dans la partie visible en fonction du temps de dépôt. Celle-ci se stabilise pour les hautes longueurs d'onde comme pour les couches de tungstène sans assistance micro-ondes, bien que ce soit à une valeur bien inférieure (90% pour les W RF magnétron, 50% pour les W RF magnétron avec microondes et polarisation). Au-delà de 1  $\mu\text{m}$ , longueur d'onde à laquelle le substrat Si devient transparent, on voit nettement l'influence du substrat puisque la réflectivité se rapproche fortement de celle d'un substrat Si vierge (Figure 124). Nous sommes sans doute en présence d'un matériau déposé en faible quantité, intermédiaire entre diélectrique et métal au vu des évolutions de ses propriétés situées entre celles des couches céramiques et métalliques. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la couche n'est pas uniquement constituée de tungstène mais d'un matériau graduel entre le silicium de départ et le métal. Ceci est cohérent avec les mesures précédentes en profilométrie, MEB et AFM. Des mesures structurales par DRX sont envisagées mais l'analyse est complexe. Ces résultats n'apparaissent pas dans ce document.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons modélisé la réponse en réflectivité d'une couche de tungstène de faible épaisseur (10 nm) sur un substrat en silicium (Figure 125, courbe bleue). Nous avons ensuite comparé cette courbe à celle obtenue pour une couche modélisée avec une épaisseur plus importante (60 nm) sur un substrat en silicium (Figure 125, courbe rouge) et au spectre mesuré sur une couche de même épaisseur (60 nm) réellement élaborée et caractérisée par spectrophotométrie (Figure 125, courbe jaune).

## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

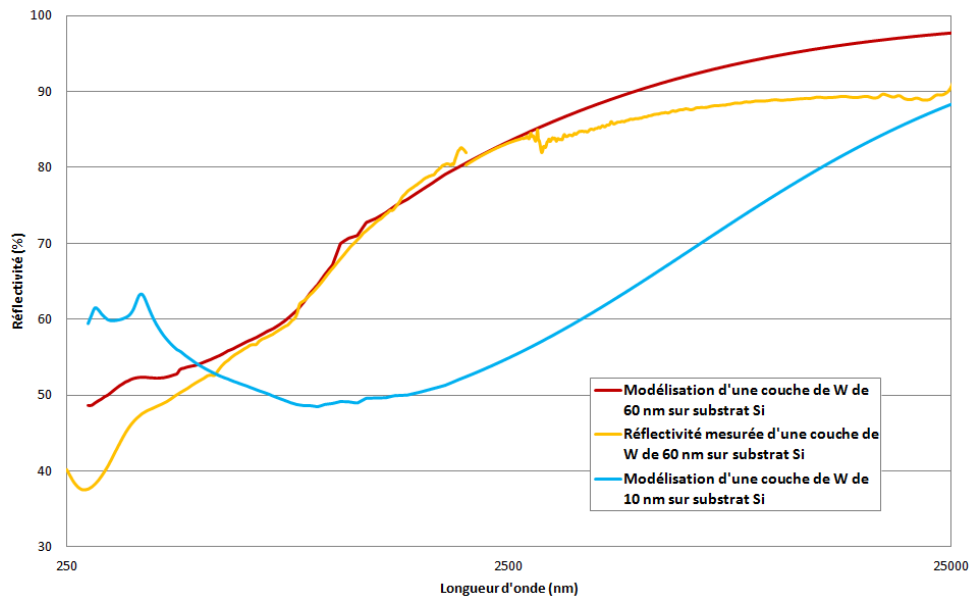


Figure 125: Effet de l'épaisseur de la couche de W sur la réflectivité : comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux

La Figure 125 nous montre que la courbe de réflectivité modélisée (rouge) et celle de l'échantillon caractérisé (jaune) ont une allure similaire et que la simulation est raisonnablement valide. L'écart dans l'infrarouge peut être dû à une erreur d'extrapolation dans cette gamme des indices optiques utilisés pour la simulation de la courbe rouge. L'écart dans le visible est dû à la formule de dispersion simplifiée que nous avons utilisée pour représenter le tungstène.

Pour ce test, nous avons choisi d'étudier en simulation deux épaisseurs de couches différentes sur le même substrat afin d'expliquer la modification de la courbe de réflectivité en fonction du temps de dépôt (Figure 124). Ainsi nous avons choisi de simuler une couche de tungstène de 60 nm (courbe rouge) et une couche de 10 nm (courbe bleue) sur substrat Si. En comparant ces deux courbes nous pouvons voir une grande différence de réflectivité. Celle-ci s'explique par le fait qu'une couche trop mince de tungstène n'est pas opaque et que la réflectivité tient compte du substrat de silicium. Une fois une certaine épaisseur atteinte, nous ne voyons plus le substrat. Au vu de la pulvérisation de la couche dans le cas où nous utilisons les sources micro-ondes associées à la polarisation basse fréquence du substrat, nous pouvons imaginer que la couche dont nous ne pouvons pas mesurer l'épaisseur est trop mince pour être opaque. Ceci explique les différences de spectres de réflectivité en fonction de l'épaisseur présentées sur la Figure 124, où l'influence du substrat silicium est visible. Nous pouvons imaginer qu'en recuisant ces couches, contenant à la fois du silicium pulvérisé et redéposé ainsi que du tungstène, nous obtiendrons des « composites » tungstène-silicium. Cette solution pourrait donc faciliter un dépôt de type composites par PVD RF assistée micro-ondes avec polarisation du substrat.

### 2.3 – Synthèse

Cette dernière partie met en relation les résultats obtenus dans les parties précédentes. Elle permet d’apporter quelques éléments de corrélation entre les résultats obtenus par caractérisations morphologiques et optiques. Le Tableau 19 fait une synthèse des différentes propriétés optiques et morphologiques en fonction des conditions d’élaboration étudiées.

	Vitesse de dépôt	Rugosité	Indice de réfraction	Coefficient d’extinction	Réflectivité VIS	Réflectivité IR
Micro-ondes ↗	0V ↗ -150V ↘	→	0V → -150V ↘	0V → -150V ↘	-	-
Température ↗	↘	↘	→	→	→	→
Polarisation ↘	↘	↗	→	→	→	↘
Temps de dépôt ↗	-	↗	→	→	μo 850W ↘	μo 850W →

Tableau 19 : Effet des conditions d’élaboration sur les propriétés des couches minces de W obtenues

La vitesse de dépôt diminue avec l’augmentation de la température et l’ajout de la polarisation du substrat car ces deux conditions permettent une meilleure structuration de la couche. La température et la polarisation n’ont aucun effet sur les indices optiques (indice de réfraction et coefficient d’extinction) des couches. La polarisation fait chuter la réflectivité dans l’infrarouge quelle que soit la température de dépôt utilisée. Il faudra donc tenir compte de ces résultats pour le choix des conditions d’élaboration pour la première couche de l’empilement multicouche qui doit avoir une réflectivité IR élevée.

L’ajout de micro-ondes pour l’élaboration de monocouches de tungstène a peu d’impact s’il n’est pas associé à une polarisation du substrat. Sans polarisation il permet d’augmenter la vitesse de dépôt en comparaison avec un échantillon élaboré par PVD RF magnétron. Si une polarisation est appliquée en addition des micro-ondes la vitesse diminue au point de ne plus permettre un dépôt uniforme et mesurable à la surface du substrat. Ces conditions font également chuter les propriétés optiques qui ne correspondent plus à des propriétés d’un métal mais à un mélange contenant du tungstène et du silicium provenant du substrat.

La rugosité augmente avec le temps de dépôt ce qui s’explique par l’organisation des grains avec le temps. La couche se complète et « pousse » lorsque le temps augmente. Les indices optiques restent, dans l’ensemble, stables avec le temps de dépôt et donc l’épaisseur des couches, tout comme la réflectivité dans le domaine infrarouge. L’ajout d’une excitation micro-ondes modifie l’effet du temps de dépôt sur la réflectivité dans la gamme du visible. En effet, cette dernière diminue fortement lorsque le temps de dépôt et donc l’épaisseur de la couche augmente.



## Chapitre V

### Dépôts de monocouches SiC:H et W

---

#### 3 – Conclusion

Ce chapitre est relatif aux deux types de matériaux, carbure de silicium hydrogéné et tungstène, que nous avons sélectionnés pour les empilements multicouches. Il fait état des différentes propriétés optiques obtenues en fonction des multiples conditions d'élaboration qui ont été testées (température, polarisation, ajout de micro-ondes).

Au vu des caractérisations tant morphologiques, qu'optiques et physico-chimiques des monocouches de type SiC:H, nous avons pu noter que la polarisation n'a pas le même impact suivant la température de dépôt choisie. Ces conditions ont un impact sur la morphologie et la physico-chimie des films obtenus. En effet, une température ou une polarisation élevées induisent une meilleure structuration du matériau que nous avons pu confirmer à l'aide des résultats FTIR.

Le pourcentage de précurseur TMS influe quant à lui sur la vitesse de dépôt et l'organisation des couches. L'indice de réfraction diminue avec l'augmentation du pourcentage de précurseur dans le mélange gazeux. Une quantité de précurseur faible dans la phase gazeuse est plus facile à dissocier et mène à des matériaux plus structurés aux indices plus élevés.

Nous avons également montré que le temps de dépôt et de fait l'épaisseur de la couche jouent un rôle sur la rugosité de surface et l'indice optique des couches. Ce dernier a tendance à se stabiliser pour les fortes épaisseurs alors que la rugosité augmente dans le même temps.

Dans le chapitre suivant nous sélectionnerons les conditions d'élaboration donnant lieu à des propriétés intéressantes pour les empilements multicouches à sélectivité spectrale.

La deuxième partie de ce chapitre présente les propriétés des monocouches de tungstène. Cette étude nous a permis de montrer qu'il existe principalement deux familles de matériaux. La première est constituée des échantillons élaborés par PVD RF magnétron avec et sans polarisation mais également ceux élaborés par PVD RF magnétron assistée par micro-ondes sans polarisation du substrat. La seconde famille est donc uniquement composée des échantillons déposés à l'aide de la PVD RF magnétron assistée micro-ondes avec polarisation BF du porte-échantillon. Cette dernière étude nous a montré que la combinaison de ces trois types de plasmas (micro-ondes, RF, BF) induit une pulvérisation de la couche et du substrat au cours du dépôt, qui mène à des matériaux aux comportements optiques très différents des autres conditions étudiées et qui n'assurent pas la fonction de réflecteur infrarouge recherchée. Ils ne seront donc pas sélectionnés pour les empilements multicouches.

Hormis pour les échantillons élaborés avec assistance micro-ondes et polarisation du substrat, l'épaisseur de la couche et la température de dépôt n'impactent pas l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction qui restent stables respectivement à 3,5 et 2,9.

Le choix et la réalisation des empilements sélectifs multicouches qui seront effectués dans le chapitre suivant découleront des propriétés des monocouches présentées dans ce chapitre. Ils tiendront compte des contraintes expérimentales et des résultats que nous venons de présenter.





---

# Chapitre VI

---



---

**CHAPITRE VI : DÉPÔTS MULTICOUCHES W/SiC:H**

Le chapitre précédent a présenté les monocouches élaborées et les caractérisations associées selon les conditions d'élaboration. Nous avons obtenu un large panel de monocouches, tant pour les couches de carbure de silicium hydrogéné que pour les couches de tungstène. Sur cette base, dans ce chapitre nous allons présenter les empilements multicouches à sélectivité spectrale pour applications solaires haute température associant ces différentes monocouches.

La première partie de ce chapitre aborde les différents éléments de modélisation qui nous ont permis de comprendre et d'optimiser les empilements multicouches. Nous débuterons en faisant un bref rappel sur le modèle utilisé et ses limites. Puis nous détaillerons en particulier l'effet du nombre de couches sur les propriétés optiques de l'empilement afin de déterminer l'empilement type que nous utiliserons par la suite. Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'empilement et des réponses optiques de celui-ci nous expliciterons le rôle de chaque couche. Enfin, pour connaître l'impact des incertitudes expérimentales, nous testerons l'influence de l'épaisseur de chaque couche dans l'empilement sur les résultats optiques.

La seconde partie de ce chapitre est un préambule aux résultats expérimentaux dans lequel nous observerons l'effet du substrat utilisé et de l'épaisseur d'empilement réellement élaboré sur les propriétés optiques. Afin de valider les indices optiques obtenus par ellipsométrie, nous comparerons également les propriétés optiques mesurées et celles calculées. Ces indices étant utilisés comme paramètres d'entrée pour la simulation des empilements, il est donc nécessaire de les valider en vérifiant leur bon accord avec les mesures expérimentales.

Le choix des matériaux retenus pour les empilements sera argumenté dans la troisième partie de ce chapitre. Ce choix, fonction des conditions d'élaboration et des propriétés en découlant, se fera de manière à optimiser les performances optiques, tout en tenant compte du fait qu'elles soient les plus adaptées possibles au futur transfert à l'industrie.

La dernière partie de ce chapitre traitera des résultats expérimentaux sur les multicouches contenant les matériaux sélectionnés. Les mesures optiques sur ces empilements, optimisés par simulation, puis élaborés, seront comparées à la simulation. La tenue en température des empilements sera également testée et présentée dans cette partie. Plusieurs solutions sont envisagées et testées à l'échelle du laboratoire, suivant différentes conditions d'élaboration (température et polarisation du substrat). Certaines d'entre elles guideront les choix pour le transfert des empilements vers l'industrie. Pour finir nous détaillerons les premiers essais de dépôt d'empilements dans un réacteur industriel, empilements élaborés en fonction des conditions choisies précédemment au laboratoire.

Nous concluons ce chapitre en détaillant l'état actuel des caractérisations et tests effectués sur les empilements multicouches sélectionnés.

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

---

#### 1 - Du modèle au dépôt : compréhension et optimisation

Dans cette partie nous allons étudier les résultats de modélisation qui ont guidé nos choix d'empilements multicouches. Nous allons tout d'abord faire un bref rappel du modèle afin d'en détailler les limites. Puis nous observerons le rôle de chaque couche dans un empilement ainsi que l'effet de la modification de l'épaisseur d'une ou plusieurs couches sur la réflectivité de l'empilement. En effet, les épaisseurs déposées expérimentalement ne pouvant pas être aussi précises que celles déterminées par modélisation, il est donc important de connaître l'impact d'une modification d'épaisseur. Nous détaillerons également dans cette partie le choix du nombre de couches qui doit être un compromis entre des propriétés optiques optimisées et une faisabilité de l'empilement.

##### 1.1 - Code utilisé et limites

Le code COPS présenté dans le chapitre II a été utilisé pour la compréhension et l'optimisation des multicouches présentées dans ce chapitre. Ce code permet de calculer les propriétés optiques d'empilements (absorbance solaire, émissivité et rendement héliothermique) allant jusqu'à huit couches. Il permet d'optimiser le comportement sélectif d'un empilement de couches à caractéristiques optiques connues, en jouant sur les épaisseurs de ces différentes couches. Les épaisseurs minimales et maximales souhaitées des couches sont fixées par l'utilisateur.

Comme cela a été mentionné dans la description des outils de modélisation, le résultat obtenu lors de l'optimisation est un optimum local et non un optimum global. Il n'existe aucun moyen de prouver que l'optimum utilisé est le meilleur des optima locaux. Cependant, l'écart entre deux optima locaux est, dans le cas d'une étude sur l'épaisseur, de l'ordre de 0,1 nm ce qui pour l'élaborateur de couches minces est insignifiant. Cette variation d'épaisseur n'est pas représentative d'une erreur expérimentale. En effet, nous n'avons pas de moyen de contrôler l'épaisseur déposée avec une telle précision.

Par ailleurs, certains paramètres sont fixés dans le code et ne correspondent pas exactement aux conditions d'élaboration ou de caractérisation des couches. Ainsi l'angle d'incidence utilisé par la modélisation est normal à la surface alors que les mesures de spectrophotométrie sont effectuées avec un angle de  $8^\circ$  (chapitre II). Cette différence peut provoquer un léger écart entre des réflectivités modélisées et des réflectivités effectivement mesurées.

D'un point de vue morphologique le modèle d'empilement que nous avons utilisé ne tient pas compte de la possible rugosité des interfaces entre le substrat et la couche, entre les couches ou à la surface de l'empilement. Nos échantillons n'étant pas parfaitement « lisses », comme l'ont montré les études AFM du chapitre V, il peut également y avoir des écarts entre les résultats modélisés et les résultats mesurés.

Les limites du code utilisé énoncées, il est à présent nécessaire de faire le choix des empilements qui vont être élaborés et caractérisés. Nous avons vu précédemment que dans le cas d'empilements multicouches tels que ceux visés, nous pouvons simuler l'empilement en choisissant uniquement les épaisseurs limites des couches étudiées. Il faut en revanche déterminer le nombre de couches nécessaires et la nature de celles-ci pour obtenir un empilement multicouches optimisé.

## 1.2 – Choix du nombre de couches constitutives de l'empilement

Il existe plusieurs façons d'envisager un empilement multicouches. En effet, nous pouvons imaginer un empilement de type « multi-bi-couches » (Figure 126 (a)) qui correspondrait à la superposition d'une même bicouche (une épaisseur de SiC:H fixe et une épaisseur de W fixe) un nombre  $n$  de fois. Nous pouvons également envisager un empilement multicouches « classique » (Figure 126 (b)) contenant  $n$  couches de SiC:H et  $n$  couches de W toutes d'épaisseurs différentes. Ces deux options vont être étudiées dans cette partie.

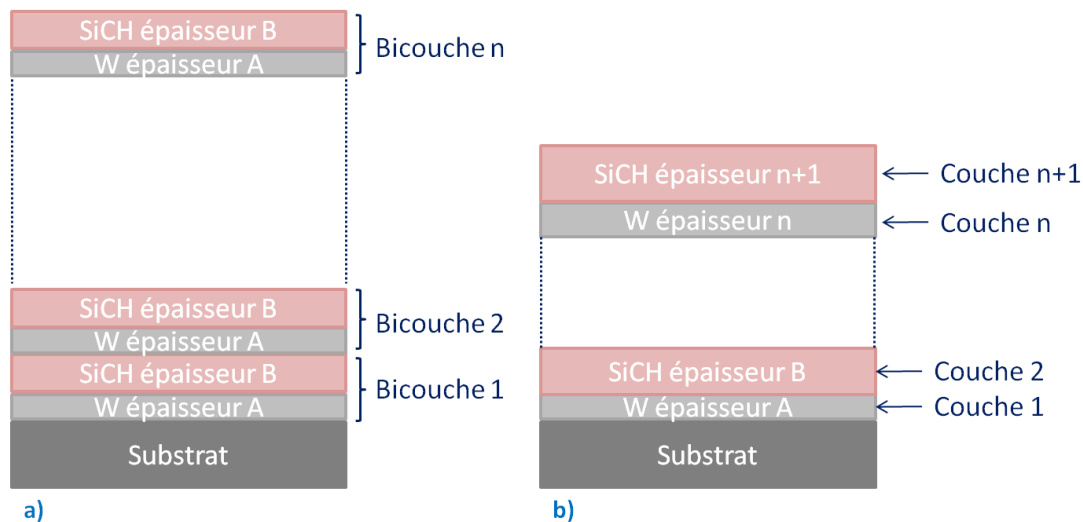


Figure 126 : Empilements a) "multi-bi-couches" et b) "multicouches classique"

Le premier cas présenté dans la Figure 126, multibicouches, correspond à des empilements connus pour leur bonne résistance aux contraintes mécaniques [116]. Dans cette configuration le nombre de bicouches joue essentiellement un rôle mécanique. En effet, pour ce cas l'architecture est constituée d'un empilement périodique de SiC:H (céramique dure) déposée sur du tungstène (métal élastoplastique). C'est un revêtement envisagé pour résister sous fortes contraintes mécaniques dans le but de permettre une tenue sous cyclage thermomécanique (fatigue). Celle-ci est notamment nécessaire pour les revêtements utilisés dans les applications solaires à concentration (couplages haute température / contraintes mécaniques dues à la dilatation). La couche SiC:H céramique fragile doit résister à de fortes contraintes jusqu'à fissuration au-delà de sa limite mécanique, et la propagation de ces fissures peut être contrôlée sous l'effet de plastification du métal déposé en dessous dans la période. Ajouter un nombre important de périodes doit donc permettre une meilleure stabilité de l'empilement en température et aux contraintes.

La Figure 127 montre les résultats simulés d'absorbance, émissivité et rendement héliothermique d'un empilement multi-bi-couches en fonction du nombre de périodes. Pour cet exemple nous avons choisi un empilement contenant une couche de tungstène de 10 nm et une couche de SiC:H de 60 nm. Ces empilements ont été modélisés à partir de monocouches présentées dans le chapitre précédent (350°C-0V-50% de TMS pour la couche de SiC:H et 350°C-0V-pas d'assistance micro-ondes pour la couche de W).



## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

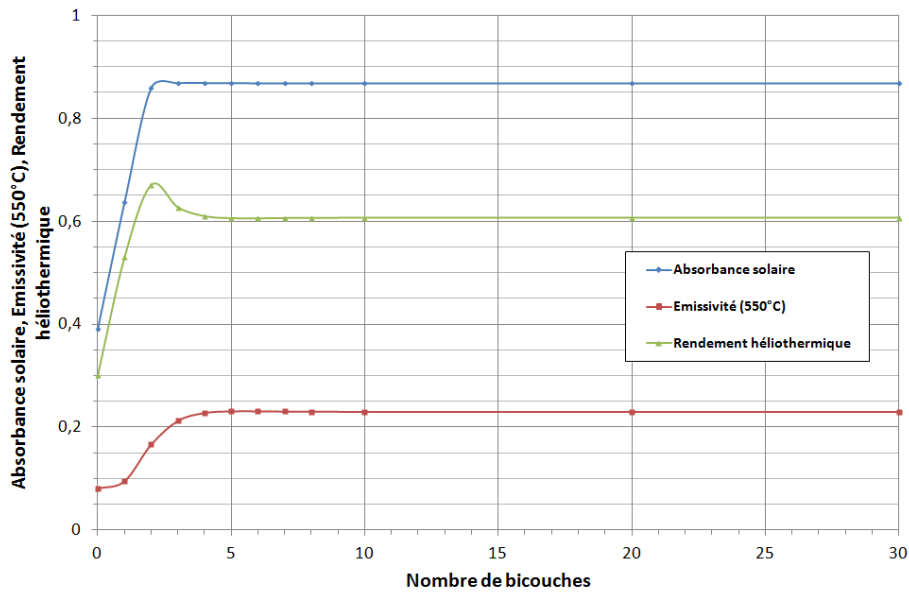


Figure 127 : Effet du nombre de période sur les propriétés optiques

Sur la Figure 127, nous observons que le rendement héliothermique passe par un maximum à environ 67% pour trois bicouches puis se stabilise à 60% à partir de cinq bicouches. L'émissivité augmente entre une (10%) et cinq bicouches (24%) et se stabilise au-delà. L'absorbance maximale de l'empilement se situe aux alentours de 85% et elle est atteinte à partir de quatre bicouches. Il apparaît donc qu'au-delà de cinq bicouches il n'est pas nécessaire d'augmenter l'épaisseur totale. Cela est dû à l'atténuation progressive du rayonnement incident dans l'empilement, principalement causée par l'absorption des couches de tungstène. En effet, au-delà de cinq périodes le rayonnement a été totalement absorbé dans l'empilement et ne parvient pas aux couches inférieures.

La deuxième configuration présentée dans la Figure 126 (b), optimale d'un point de vue optique cette fois, correspond à un empilement multicouches constitué d'une alternance de monocouches d'épaisseurs différentes. Les conditions d'élaboration et donc les propriétés optiques peuvent également varier d'une couche à l'autre. Ce type d'empilements correspond à la configuration standard traitée dans la suite de ce chapitre. Dans ce type de configuration il est important de déterminer le nombre de couches qui permet d'optimiser l'empilement du point de vue optique. Nous allons donc observer la réflectivité d'un empilement 2-couches, 4-couches et 6-couches (Figure 128). Ces modélisations ont été effectuées en utilisant les indices optiques des monocouches de tungstène élaborées par PVD RF magnétron sans assistance micro-ondes et sans polarisation du substrat, et des monocouches de carbure de silicium hydrogéné déposées par PACVD micro-ondes sans polarisation du substrat avec un mélange gazeux contenant 50% de TMS et 50% d'argon. Les deux types de couches ont été élaborés à 350°C.

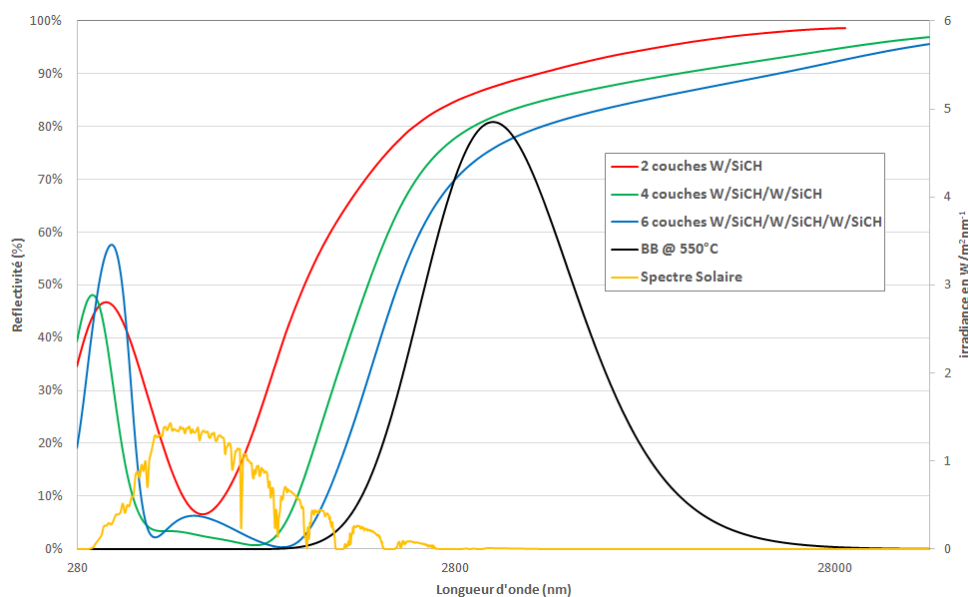


Figure 128 : Réflectivité en fonction du nombre de couches dans l'empilement

On observe que tous les empilements présentent une sélectivité spectrale, avec un minimum de réflectivité dans la gamme solaire (absorption du rayonnement solaire) et une réflectivité élevée dans la gamme IR (faible émissivité pour limiter les pertes thermiques radiatives). L'augmentation du nombre de couches de 2 à 6 permet d'élargir la partie visible et proche-IR de basse réflectivité, décalant la longueur d'onde de « cut-off » (où le changement de réflectivité s'opère) vers les hautes longueurs d'onde, et augmentant ainsi a priori l'absorption solaire au détriment d'une faible émissivité IR. Le Tableau 20 décrit l'évolution de l'absorbance, de l'émissivité ainsi que du rendement héliothermique calculés à partir de ces spectres.

	<b>2 couches</b>	<b>4 couches</b>	<b>6 couches</b>
<b>Absorbance solaire</b>	69,6 %	87,9 %	90,6 %
<b>Emissivité (550°C)</b>	9,9 %	16,0 %	23,2 %
<b>Rendement héliothermique</b>	61,5 %	74,9 %	71,9 %

Tableau 20 : Propriétés optiques des empilements 2, 4 et 6 couches

L'échantillon 6-couches présente la plus forte absorbance solaire (90,6%). Cependant il possède également l'émissivité la plus élevée (23,2%), contrairement à l'échantillon 2-couches qui présente lui l'absorbance solaire la plus faible (69,6%) mais l'émissivité la moins importante (9,9%). Or, nous souhaitons conserver l'absorbance solaire la plus élevée et l'émissivité la plus faible possibles afin d'obtenir un rendement héliothermique le plus élevé possible. Dès lors, l'échantillon qui présente le meilleur compromis émissivité faible/absorbance solaire élevée est donc l'échantillon composé de 4 couches. En effet il possède une absorbance solaire (87,9%) légèrement plus faible que l'échantillon 6-couches (environ 3%) mais son émissivité (16%) est plus faible de 7% ce qui permet d'obtenir le rendement héliothermique le plus élevé, à savoir de 74,9%. Ce rendement héliothermique est le plus

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

élevé des trois cas étudiés. En effet, l'empilement 2-couches possède un rendement de 61,5 % et l'empilement 6-couches un rendement héliothermique de 71,9%.

Pour la suite de ce chapitre nous étudierons donc uniquement des empilements 4-couches car ils apparaissent comme le meilleur compromis entre absorbance et émissivité permettant d'obtenir le meilleur rendement héliothermique.

#### 1.3 – Rôle de chaque couche dans un empilement 4-couches

Une fois le nombre de couches fixé (4 couches), il peut être important d'identifier le rôle de chacune d'elle sur les propriétés optiques finales afin de comprendre pourquoi ce nombre de couches est optimal (Figure 129). Nous avons choisi de simuler un empilement basé sur les matériaux réalisés dans les mêmes conditions que celles présentées précédemment, à savoir des couches élaborées à 350°C par PVD RF magnétron sans assistance micro-ondes et sans polarisation pour les monocouches de tungstène et par PACVD micro-ondes à 50% de TMS sans polarisation du substrat pour les monocouches de carbure de silicium hydrogéné.

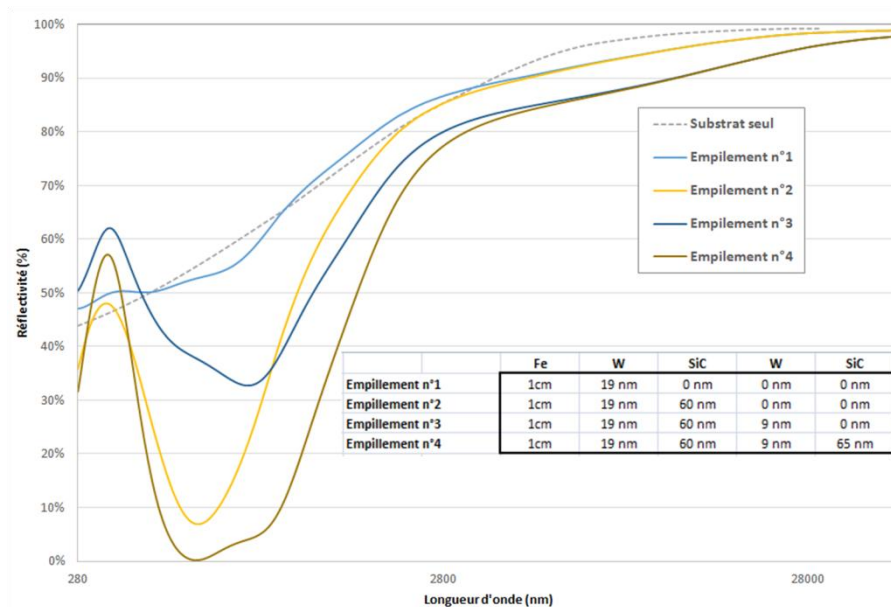


Figure 129 : Rôle de chaque couche dans un empilement 4-couches

La Figure 129 présente la simulation de réflectivité de quatre empilements différents sur un substrat de Fer de 1 cm d'épaisseur, ainsi que du substrat seul pour comparaison. L'empilement n°4 correspond à un empilement 4-couches optimisé dont les épaisseurs des couches permettent la maximisation de l'absorbance solaire et du rendement héliothermique (qui tient compte à la fois de l'absorbance solaire et de l'émissivité). Les trois autres empilements correspondent à cet empilement auquel nous avons soustrait des couches afin de voir le rôle de chacune. L'empilement n°1 est composé de l'unique couche de tungstène déposée sur un substrat de fer. L'empilement n°2 est constitué de l'empilement n°1 auquel nous avons ajouté une couche de SiC:H. L'empilement n°3 correspond à l'empilement n°2 sur lequel est déposée une couche de tungstène supplémentaire. L'empilement n°1 (une seule couche W) a un comportement optique très proche du substrat. Sa faible épaisseur (19 nm) ne la rend en effet pas opaque. Nous pouvons noter que lorsque la couche externe est une couche de SiC:H (empilements n°2 et n°4), la réflectivité de l'empilement diminue

fortement dans la gamme de longueurs d'onde du visible (-30 à 40%). L'association W/SiC:H permet donc d'augmenter l'absorption par rapport au substrat nu. Par contre, lorsque la couche externe est du tungstène (empilements n°1 et n°3), la réflectivité dans le visible remonte car le métal joue le rôle de miroir. Le nombre de couches a un impact moins important dans la partie infrarouge bien que l'on retrouve le même type d'évolution que dans le visible. Pour les empilements contenant 2 et 4 couches (n°2 et n°4) on retrouve un comportement classique de la réflectivité d'un sélectif, à savoir une réflectivité élevée dans l'infrarouge et un plateau à faible réflectivité dans le visible. Les propriétés optiques de ces différents empilements sont regroupées dans le Tableau 21.

	Empilement 1	Empilement 2	Empilement 3	Empilement 4
<b>Absorbance solaire</b>	40,7 %	69,8 %	57,0 %	87,9 %
<b>Emissivité (550°C)</b>	12,7 %	14,5 %	20,3 %	16,0 %
<b>Rendement héliothermique</b>	35,6 %	64,0 %	48,9 %	74,9 %

Tableau 21 : Propriétés optiques en fonction des couches présentes dans l'empilement

Le passage d'une configuration monocouche de tungstène (empilement n°1) à une bicouche W/SiC:H (empilement n°2) permet d'augmenter l'absorbance solaire de manière significative (de 40,7% à 69,8%) tout en augmentant faiblement l'émissivité (de 12,7% à 14,5%). Cela est la conséquence de la diminution de la réflectivité dans la partie visible du spectre (Figure 129). L'ajout d'une seconde couche de tungstène (empilement n°3) augmente l'émissivité (de 14,5% à 20,3%) tout en diminuant l'absorbance solaire (de 69,8% à 57,0%). Enfin, l'ajout de la seconde couche de carbure de silicium hydrogéné (empilement n°4) augmente fortement l'absorbance solaire (de 57% à 87,9%) tout en diminuant l'émissivité (20,3% à 16%). Il ne nous est pas permis de déterminer précisément le rôle d'une couche dans un empilement du fait que chaque empilement est optimisé par les épaisseurs respectives de chacune des couches. Cependant, du fait de la très grande sensibilité des résultats optiques à la nature des monocouches, il faudra envisager pour les empilements toutes sortes de matériaux ayant des propriétés optiques très différentes. En effet, une couche qui n'apporte rien dans un type d'empilement peut en étant associée à d'autres mener à des empilements aux caractéristiques intéressantes (absorbance solaire élevée, émissivité faible).

A présent, intéressons-nous à l'effet de l'épaisseur des couches observées séparément, et donc à l'épaisseur totale de l'empilement complet, sur les propriétés optiques de l'empilement élaboré et caractérisé.

#### 1.4 – Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques

Observons donc l'impact d'une modification d'épaisseur des monocouches et par la suite de l'empilement complet sur les propriétés optiques finales. Pour cela nous allons tout d'abord faire varier l'épaisseur de toutes les couches respectivement de  $\pm 20\%$ . Puis nous observerons l'effet de la modification de l'épaisseur d'une seule couche sur les propriétés de l'empilement. Pour cette étude nous avons simulé le même empilement que précédemment, empilement basé sur les couches W et SiC:H élaborées à 350°C sans polarisation du substrat.

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

Dans un premier temps nous avons suivi l'effet de la modification de l'épaisseur de l'empilement complet en diminuant ou en augmentant de 20% les épaisseurs de chaque couche utilisée dans l'empilement. Nous avons choisi de fixer l'écart maximal à 20% car un écart plus grand ne serait pas représentatif des possibles erreurs expérimentales. En effet, pour une couche de SiC:H ayant une épaisseur de 50 nm l'erreur serait donc de 10 nm, ce qui correspond à une erreur importante qui ne sera pas expérimentalement atteinte. Cette étude permet de comprendre l'impact sur les propriétés optiques de l'empilement d'une éventuelle erreur expérimentale sur l'épaisseur des couches déposées. Elle permettra surtout, en analysant les courbes de réflectivité des empilements, d'indiquer si des épaisseurs ont été modifiées au cours du dépôt (erreur expérimentale) ou du vieillissement de l'empilement (effet du recuit ou d'une éventuelle oxydation). En effet, si les courbes obtenues ne sont pas en accord avec les courbes simulées nous pourrions être alertés d'une erreur d'épaisseur expérimentale. Les épaisseurs des empilements étudiés sont regroupées sur la Figure 130. L'empilement représenté en vert correspond à l'empilement optimisé étudié dans les parties précédentes. L'empilement en bleu présente les épaisseurs optimisées auxquelles nous avons enlevé environ 20% (vert - 20% sur chaque couche). L'empilement représenté en rouge est celui qui correspond aux épaisseurs optimisées auxquelles nous avons ajouté 20% (vert + 20% sur chaque couche).

SiC:H (50 nm)	SiC:H (65 nm)	SiC:H (80 nm)
W (6 nm)	W (9 nm)	W (12 nm)
SiC:H (45 nm)	SiC:H (60 nm)	SiC:H (75 nm)
W (16 nm)	W (19 nm)	W (25 nm)
Substrat Fe	Substrat Fe	Substrat Fe

Figure 130 : Epaisseurs des empilements à  $\pm 20\%$  : Optimisés (en vert) ; -20% (en bleu) ; +20% (en rouge)

Les courbes de réflectivité représentatives de chaque empilement présenté en Figure 130 sont regroupées sur la Figure 131. Sur ce graphique nous observons un décalage du minimum de réflectivité dans le visible, vers la gauche pour l'empilement avec les épaisseurs de couches 20% plus faibles (bleu), et vers la droite dans le cas de l'empilement avec des épaisseurs de couches plus élevées de 20% (rouge).

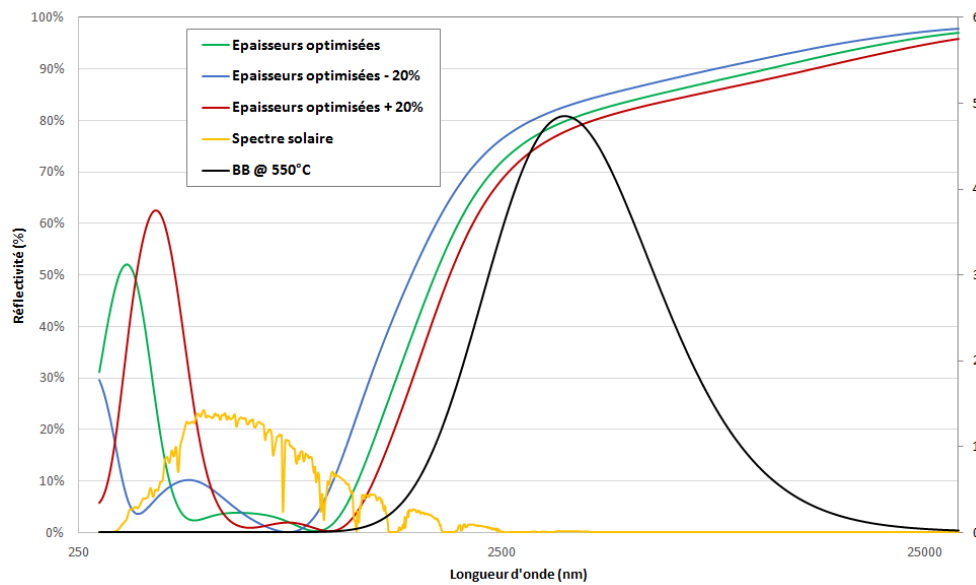


Figure 131 : Effet de l'épaisseur des couches de l'empilement sur la réflectivité simulée

Un tel décalage pourrait nous permettre, par la suite, d'expliquer les écarts entre courbes de réflectivité simulées et celles mesurées sur les empilements multicouches élaborés, par une différence entre épaisseurs simulées et élaborées.

Les propriétés optiques (absorbance solaire, émissivité et rendement héliothermique) obtenues pour ces différents empilements sont regroupées dans le Tableau 22.

	Épaisseurs optimisées -20%	Épaisseurs optimisées	Épaisseurs optimisées +20%
Absorbance solaire	85,5 %	87,9 %	86,3 %
Emissivité (550°C)	14,7 %	16,0 %	19,3 %
Rendement héliothermique	73,7 %	74,9 %	70,3 %

Tableau 22 : Propriétés optiques en fonction de l'épaisseur des couches de l'empilement

Les résultats présentés dans le Tableau 22 montrent que lorsque les épaisseurs de l'empilement sont 20% plus faibles (bleu) que celles de l'empilement optimisé (vert), l'absorbance solaire diminue d'environ 2% et l'émissivité et le rendement héliothermique d'environ 1%. La diminution de l'émissivité est un point positif puisque nous visons des absorbances solaires élevées et des émissivités faibles. En revanche, cette diminution ne compense pas la diminution d'absorbance solaire. En effet le rendement héliothermique est plus important dans le cas où les épaisseurs sont optimisées (vert).

Dans le cas où les épaisseurs sont 20% plus élevées (rouge) que dans l'empilement de référence (vert), l'absorbance solaire est diminuée d'environ 1,5%. L'émissivité augmente quant à elle de 3%, ce qui donne un rendement héliothermique de 70,3%, soit 4,6% plus faible que l'empilement de référence. Ces résultats montrent qu'il est donc important de ne pas avoir d'écarts d'épaisseurs trop

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

grands (< 20%) entre simulation et expérience car cela peut entraîner une diminution non négligeable de l'absorbance solaire et du rendement héliothermique.

Nous allons maintenant tenter de détailler l'impact de l'épaisseur de chaque couche étudiée séparément. Pour cela, nous avons considéré le même empilement de référence que celui présenté précédemment (Figure 131, vert). Nous avons ensuite fixé successivement les épaisseurs de trois des quatre couches et nous avons fait varier l'épaisseur de la dernière de -100% à +100% par rapport à sa valeur de référence.

La Figure 132 montre l'évolution de l'absorbance solaire de l'empilement 4 couches en fonction de l'épaisseur de la couche étudiée. Nous avons choisi d'observer l'impact des variations d'épaisseur sur l'absorbance solaire de l'empilement car c'est la propriété optique que nous cherchons à maximiser prioritairement pour garantir un rendement héliothermique élevé.

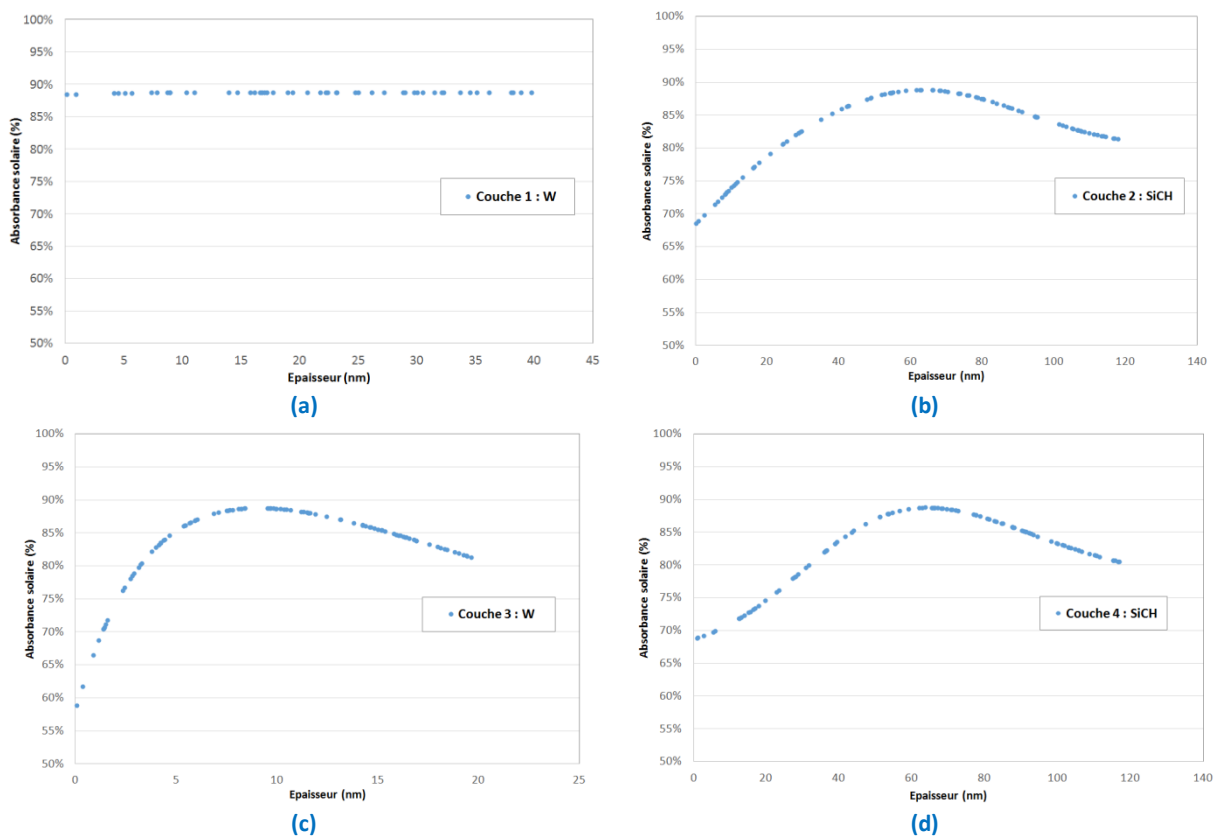


Figure 132 : Effet de l'épaisseur d'une couche [(a) couche 1 ; (b) couche 2 ; (c) couche 3 ; (d) couche 4] sur l'absorbance solaire de l'empilement.

Comme le montre la Figure 132 (a), l'épaisseur de la première couche de tungstène n'a pas d'impact sur l'absorbance de l'empilement. Ce résultat s'explique par le fait que cette première couche joue le rôle de réflecteur infrarouge et n'a pas d'impact sur l'absorbance solaire. Le substrat métallique peut également par nature jouer le rôle de réflecteur infrarouge. Cependant, d'un point de vue expérimental, cette première couche de W sert de base « nette » pour le reste de l'empilement et permet de garantir les propriétés de réflecteur infrarouge, même si le substrat métallique n'est pas parfaitement poli en surface (le polissage miroir des tubes métalliques représenterait un coût trop

important d'un point de vue industriel). La couche de W sert également de couche d'accroche entre le substrat métallique et la couche céramique SiC:H.

L'épaisseur de chacune des trois autres couches a en revanche un effet important sur les propriétés optiques de l'ensemble. L'absorbance solaire passe, pour les trois couches, par un maximum en fonction de leur épaisseur. Néanmoins, les maxima ne sont pas très prononcés. Nous pouvons imaginer une erreur "acceptable" sur l'épaisseur de l'une ou l'autre des couches (de plus ou moins 20%) lors de l'élaboration des empilements, erreur sans influence sensible sur l'absorbance finale. Si par exemple une erreur importante de +30% est toutefois commise sur l'épaisseur de la dernière couche SiC:H, et que 78 nm sont déposés au lieu de 60 nm (soit environ une minute de dépôt supplémentaire), l'absorbance solaire sera diminuée de seulement 2% environ.

Néanmoins nous avons vu dans le chapitre précédent que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction varient en fonction de l'épaisseur de la couche et des conditions d'élaboration de celle-ci. Nous allons donc analyser l'impact d'une variation de ces deux indices sur la réflectivité de l'empilement.

#### 1.5 – Effet des indices optiques sur les réflectivités

Comparons deux empilements utilisant des couches SiC:H d'indices optiques différents. Pour ce faire nous avons effectué une première simulation optimisant un empilement basé sur une monocouche de SiC:H élaborée à 350°C sans polarisation du substrat. La monocouche initialement élaborée avait une épaisseur d'environ 100 nm (5 min de dépôt), un indice de réfraction de 1,91 à 640 nm et un coefficient d'extinction nul à 431 nm. La couche de tungstène qui lui est associée dans l'empilement simulé a été élaborée à 350°C, sans assistance micro-ondes et sans polarisation du substrat. Elle présentait une épaisseur de 64 nm (20 min de dépôt), un indice de réfraction de 3,21 à 640 nm et un coefficient d'extinction de 3,04 à 431 nm. Les épaisseurs de l'empilement obtenu sont celles présentées en vert sur la Figure 130.

Nous avons ensuite réalisé une seconde simulation avec les mêmes épaisseurs de couches mais en modifiant les indices optiques de la couche de SiC:H. Pour cela nous avons choisi les caractéristiques optiques d'une monocouche de SiC:H élaborée à 350°C avec polarisation du substrat. Pour une épaisseur d'environ 100 nm, elle présente un indice de réfraction de 2,44 à 640 nm et un coefficient d'extinction de 0,13 à 431 nm. Ce matériau SiC:H est donc plus dense et plus absorbant que le précédent (n et k plus élevés).

La Figure 133 présente la courbe de réflectivité de l'empilement initialement optimisé et celle d'un empilement dans lequel les indices optiques de la couche de SiC:H ont été modifiés.



## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

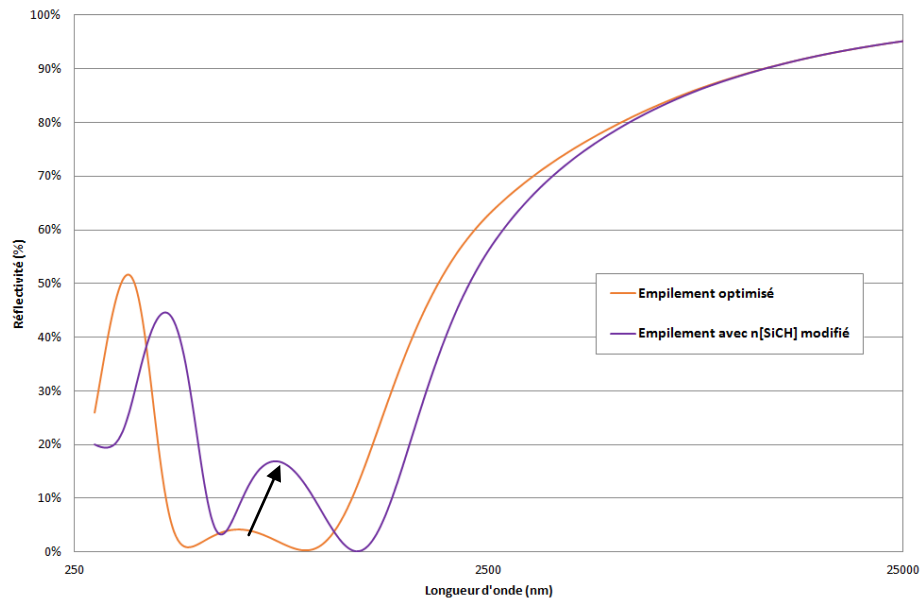


Figure 133 : Effet de l'indice de réfraction de la couche de SiC:H sur la réflectivité de l'empilement

Nous pouvons voir que les deux courbes sont similaires dans la zone de l'infrarouge moyen ( $\lambda > 2500$  nm), où la nature et l'épaisseur du SiC:H n'ont que peu d'impact comparativement aux métaux de l'empilement. En revanche, dans la zone UV-Visible les deux courbes présentent des différences majeures. La courbe correspondant aux indices modifiés est décalée vers la droite, ce qui diminue l'absorbance solaire de l'empilement. Dans la gamme visible, les maxima locaux de réflectivité situés à 340 et 625 nm pour l'empilement optimisé (courbe orange), sont décalés vers la droite pour l'empilement avec  $n[\text{SiC:H}]$  modifié (courbe violette). Le premier maximum de réflectivité se rapproche alors du maximum d'irradiance solaire (vers 500 nm), tandis que le deuxième s'intensifie (de 5% à 18% environ). Ceci devrait entraîner une diminution de l'absorbance solaire.

Les propriétés optiques (absorbance solaire, émissivité et rendement héliothermique) de ces deux empilements, calculées à partir des spectres de la Figure 133, sont regroupées dans le Tableau 23.

	Empilement optimisé	Empilement avec $n[\text{SiC:H}]$ modifié
Absorbance solaire	89,7 %	83,5 %
Emissivité (550°C)	16,4 %	17,1 %
Rendement héliothermique	86,7 %	80,4 %

Tableau 23 : Propriétés optiques en fonction de l'indice de réfraction de la couche de SiC:H

Comme nous l'avons indiqué, dans la gamme infrarouge, il n'y a que peu de différences (0,7%) d'émissivité entre les deux empilements, contrairement aux résultats obtenus dans la gamme solaire. On note en effet une chute importante de 6,2% entre l'absorbance solaire de l'empilement de référence et celle de l'empilement dans lequel les indices de la couche de carbure de silicium hydrogéné ont été modifiés. Les modifications de ces propriétés se traduisent par une diminution du rendement héliothermique de 6,3%. Ainsi, si l'on élabore expérimentalement des matériaux

présentant des indices optiques différents de ceux utilisés pour les simulations, des écarts importants entre les propriétés optiques attendues (issues de la simulation) et obtenues peuvent apparaître. En d'autres termes, les propriétés optiques (absorbance solaire, etc.) sont très sensibles aux modifications d'indices optiques. Or, nous avons observé que l'épaisseur des couches, en particulier aux faibles épaisseurs, pouvait influencer sur les indices optiques.

Afin de prendre en compte ces constats, il sera donc nécessaire d'effectuer plusieurs simulations en cascade permettant d'optimiser un empilement en le simulant avec les indices optiques correspondant aux épaisseurs réellement utilisées dans l'empilement. Pour cela, nous allons effectuer une simulation en utilisant les indices optiques d'une couche de l'ordre d'épaisseur de celle attendue. Nous obtiendrons un empilement avec des épaisseurs proches mais pas identiques à celles des couches utilisées pour la simulation. Il faudrait alors mesurer les indices optiques d'une monocouche de l'épaisseur de celle présente dans l'empilement afin de l'insérer dans la simulation et de proposer une nouvelle optimisation. Ces différentes étapes devront être effectuées en cascade jusqu'à ce que, de proche en proche, l'épaisseur et les indices de la couche obtenue dans l'empilement soit les mêmes que ceux utilisés pour la simulation de celui-ci. Cette démarche rigoureuse serait cependant très chronophage et ne convenait pas à notre étude, où nous cherchions à établir un premier panel de matériaux issus du nouveau procédé d'élaboration, puis à en sélectionner les matériaux les plus adéquats pour les empilements multicouches.

#### 1.6 – Bilan de cette étude de sensibilité

Cette étude de sensibilité réalisée à partir de l'outil de simulation à notre disposition a permis :

- d'identifier un compromis de nombre de couches pour un empilement performant ;
- d'appréhender le rôle de chacune d'elle dans le comportement optique de l'empilement ;
- d'évaluer l'impact sur les propriétés optiques de l'empilement d'une erreur expérimentale sur l'épaisseur d'une couche et/ou une erreur sur l'indice considéré dans la simulation pour l'optimisation des épaisseurs ;
- d'identifier les variations acceptables de l'épaisseur de chaque couche de l'empilement et celles qui entraînent de fortes modifications sur les propriétés optiques (absorbance, émissivité et rendement) des empilements.

Dans la partie suivante nous allons étudier expérimentalement, aidés par la simulation, l'effet de certaines erreurs de paramètres d'optimisation (épaisseur ou indice d'une couche) sur les propriétés optiques finales de l'empilement. Cette partie nous permettra également de valider une part de nos résultats expérimentaux.

## 2 – Études expérimentales préalables et validation des modèles

De façon générale, les mesures de réflectivité prennent en considération non seulement la solution couches minces mise en œuvre mais aussi le substrat sur lequel elle est déposée. Cette partie détaille les écarts entre les mesures expérimentales des propriétés optiques d'empilements déposés sur différents substrats, et les simulations de ces empilements réalisées en considérant un substrat de

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

référence dont les indices optiques proviennent de la littérature. Dans cette partie nous observerons, comme dans la partie précédente, l'impact d'une erreur d'épaisseur de couche, en comparant cette fois les résultats obtenus par simulation (que nous avons présentés dans la partie précédente) avec ceux obtenus expérimentalement. Le dernier paragraphe se focalisera sur une comparaison de résultats de spectrophotométrie et d'ellipsométrie pour vérifier la validité des indices optiques des échantillons monocouches. En effet, il est nécessaire de valider l'utilisation des indices optiques présentés dans le chapitre V pour la simulation de nos empilements.

#### 2.1 – Effet de changement de substrat

Dans ces travaux, différents substrats ont été utilisés, que ce soit pour faciliter les caractérisations ou pour préparer le transfert vers l'application industrielle réelle. En effet, les monocouches présentées dans le chapitre précédent ont majoritairement été élaborées sur wafers de silicium monocristallin. En revanche, les multicouches que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre ont été déposées sur des substrats métalliques plus proches de l'application visée (tubes métalliques). Les réflectivités mesurées de ces différents substrats métalliques, ainsi que la réflectivité de l'acier inoxydable considéré pour la simulation (calculée à partir de ses indices optiques), ont été reportées dans le graphique ci-dessous (Figure 134).

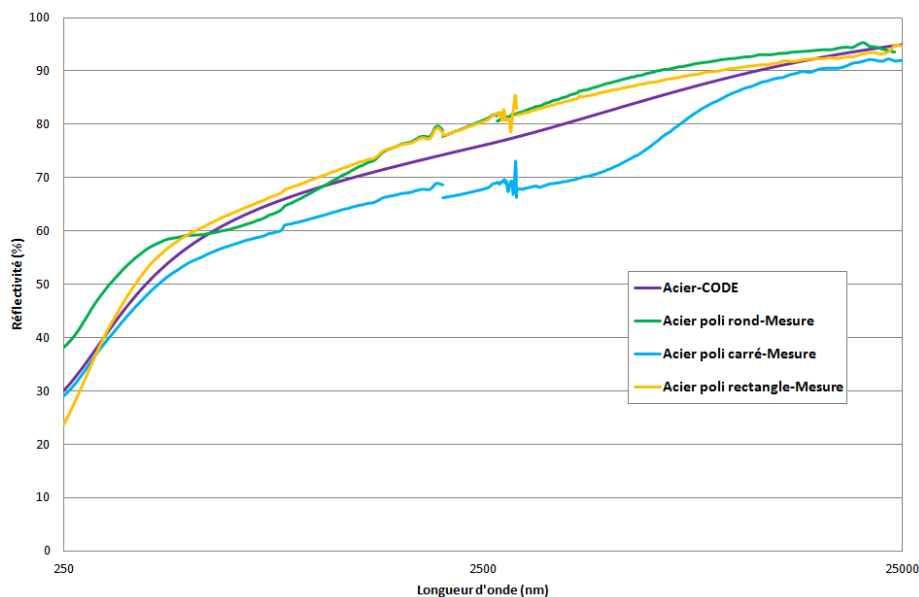


Figure 134 : Réflectivité mesurée de plusieurs substrats en acier inoxydable utilisés dans cette thèse

Dans le graphique ci-dessus, « Acier-CODE » présente la réflectivité de l'acier inoxydable calculée à partir des indices optiques obtenus dans la littérature, qui ont été utilisés pour simuler tous nos empilements. L'échantillon « Acier poli rond-Mesure » correspond aux substrats présentés dans le chapitre IV (acier poli P/T91 de 1 pouce de diamètre). Ce type de substrat a été sélectionné dans le projet ASTORIX (transfert de la technologie complète à l'industrie). Les deux autres types de substrats, « Acier poli carré-Mesure » et « Acier poli-rectangle-Mesure », sont deux substrats en acier inoxydable poli fournis par HEF-IREIS pour tester nos différents empilements. La Figure 134 montre que deux des substrats sont similaires. Ils présentent un écart faible avec la courbe correspondant à

la référence utilisée pour les simulations (< 4%). L'échantillon noté « Inox poli carré-Mesure » présente quant à lui une réflectivité ayant un écart important à la simulation (réflectivité inférieure de 10% en moyenne sur toute la gamme de longueur d'onde).

Pour les empilements déposés sur ce dernier type de substrat, la réflectivité mesurée sera nécessairement plus faible que celle simulée et l'émissivité sera alors sous-estimée par la simulation. Pour les autres types de substrats, la réflectivité mesurée sera plus élevée que la réflectivité simulée et l'émissivité sera alors surestimée par la simulation. Ces écarts entre le substrat simulé et celui réellement utilisé entraînent des erreurs d'optimisation qui peuvent modifier notablement l'émissivité réelle de l'empilement élaboré. Ils expliquent aussi partiellement les mauvais accords entre simulation et expérience parfois obtenus.

## 2.2 – Effet de la modification de l'épaisseur expérimentale des couches

Le paragraphe 1.4 a abordé l'impact de l'épaisseur de l'empilement sur la réflectivité de celui-ci du point de vue de la modélisation. Dans cette partie nous allons effectuer la même étude en se plaçant cette fois du côté expérimental. Pour cela, nous avons considéré un empilement simulé et optimisé à partir de monocouches élaborées à 200°C avec assistance microondes sans polarisation du substrat. La réflectivité simulée sera comparée à celle mesurée pour les empilements réellement déposés avec des épaisseurs de couches variables (Figure 135).

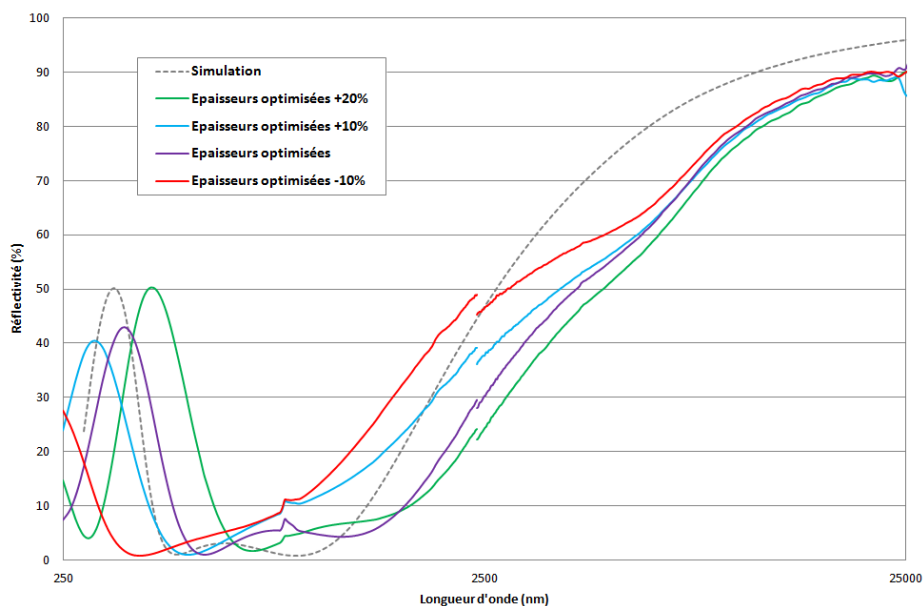


Figure 135 : Effet de la modification de l'épaisseur expérimentale des couches sur la réflectivité expérimentale de l'empilement multicouches

Sur la Figure 135, la courbe en pointillés correspond à l'empilement simulé dont les épaisseurs de couches ont été optimisées. La courbe en violet correspond à l'empilement fabriqué dont les épaisseurs sont optimisées comme suggéré par la simulation. Les autres courbes présentent des empilements dans lesquels les épaisseurs expérimentales des couches sont modifiées : diminuées de 10% (courbe rouge), augmentées de 10% (courbe bleue), puis de 20% (courbe verte). Lorsque les épaisseurs des couches de l'empilement augmentent de 20%, on observe un décalage des courbes de

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

réflectivité vers la droite (fortes longueurs d'onde) et une augmentation de l'intensité du pic de réflectivité dans le visible. Cette évolution classique due aux variations d'épaisseurs a déjà été observée dans la partie 1.4 (Figure 131).

Comme attendu, la courbe de réflectivité en violet (épaisseurs expérimentales correspondant en principe à la simulation) est celle qui se rapproche le plus de la simulation (courbe en pointillés). En effet, elle présente la même allure que la réflectivité simulée, avec un pic important aux plus courtes longueurs d'onde et un second plus faible situé autour de 1000 nm. Ce deuxième pic n'est pas observable pour les courbes de réflectivité correspondant aux empilements d'épaisseurs plus importantes que celui optimisé. Le décrochage de la réflectivité dans l'infrarouge pour tous les empilements élaborés par rapport au cas simulé provient du substrat utilisé et de l'erreur engendrée par l'écart entre les propriétés réelles du substrat et celles prises en compte dans la simulation (Figure 134).

Nous avons regroupé les propriétés optiques obtenues à partir des réflectivités spectrales pour ces différents empilements dans le Tableau 24.

	Simulation	Épaisseurs optimisées +20%	Épaisseurs optimisées +10%	Épaisseurs optimisées	Épaisseurs optimisées -10%
Absorbance solaire	93,1 %	87,0 %	89,6 %	92,1 %	87,8 %
Emissivité (550°C)	28,0 %	47,8 %	41,8 %	44,0 %	37,0 %
Rendement héliothermique	70,0 %	32,6 %	42,1 %	42,0 %	45,9 %

Tableau 24 : Évolution des propriétés optiques en fonction des épaisseurs de l'empilement

L'absorbance solaire mesurée pour l'empilement optimisé (92,1%) est en bon accord avec celle simulée (93,1%). En revanche l'écart entre l'émissivité simulée et celle mesurée est de 16%. Cet écart est vraisemblablement dû à la différence de nature des substrats utilisés en simulation et en élaboration comme nous l'avons détaillé dans le paragraphe précédent (2.1). Les émissivités différentes induisent une variation importante des rendements héliothermiques. L'absorbance solaire, maximale pour l'empilement aux épaisseurs optimisées, diminue lorsque l'épaisseur varie autour de cet optimum. La différence de réflectivité observée entre simulation et expérience peut donc aussi être en partie due aux erreurs sur les épaisseurs des couches déposées expérimentalement. En effet, la vitesse de dépôt n'est pas parfaitement connue puisqu'elle découle de plusieurs mesures d'épaisseurs effectuées au profilomètre. De plus, l'arrêt du plasma se fait manuellement ce qui induit une part d'erreur (différences de l'ordre de quelques secondes). Le chauffage du substrat qui est coupé simultanément au plasma ne permet pas un refroidissement instantané de la galette chauffante. La couche peut donc encore se modifier après dépôt avec le chauffage, avant que l'échantillon ne soit retiré du réacteur. Il est donc difficile d'obtenir une précision parfaite de l'épaisseur expérimentale, et un accord parfait entre les mesures expérimentales et les résultats de simulation.

Enfin, les réflectivités simulées présentées jusqu'ici sont calculées à partir des indices optiques des monocouches de W et SiC:H mesurés par ellipsométrie spectroscopique dans le visible et extrapolés

sur une large gamme de longueurs d'onde (proche infrarouge et infrarouge). Il est donc nécessaire de vérifier le bon accord des réflectivités simulées avec les réflectivités mesurées sur ces monocouches, afin de valider les indices optiques utilisés pour la modélisation (chapitre II).

### 2.3 – Validation des indices optiques : cohérence mesures/simulation

Nous avons cherché à mieux identifier la nature des différences entre résultats de simulations et résultats expérimentaux pour les propriétés optiques des empilements multicouches. Une source d'erreur possible est le choix des indices optiques des matériaux constitutifs utilisés pour la simulation. En effet, ces derniers proviennent de mesures d'ellipsométrie spectroscopique effectuées sur des monocouches W et SiC:H à incidence  $76^\circ$  dans la gamme 400 nm – 800 nm, qui sont extrapolées dans le proche infrarouge et l'infrarouge. Il convient donc de vérifier l'accord entre les réflectivités à incidence  $8^\circ$  des monocouches, d'une part calculées à partir des indices mesurés par ellipsométrie spectroscopique à  $76^\circ$ , et d'autre part directement mesurées par spectrophotométrie à  $8^\circ$  sur les mêmes monocouches W (Figure 136) et SiC:H (Figure 137).

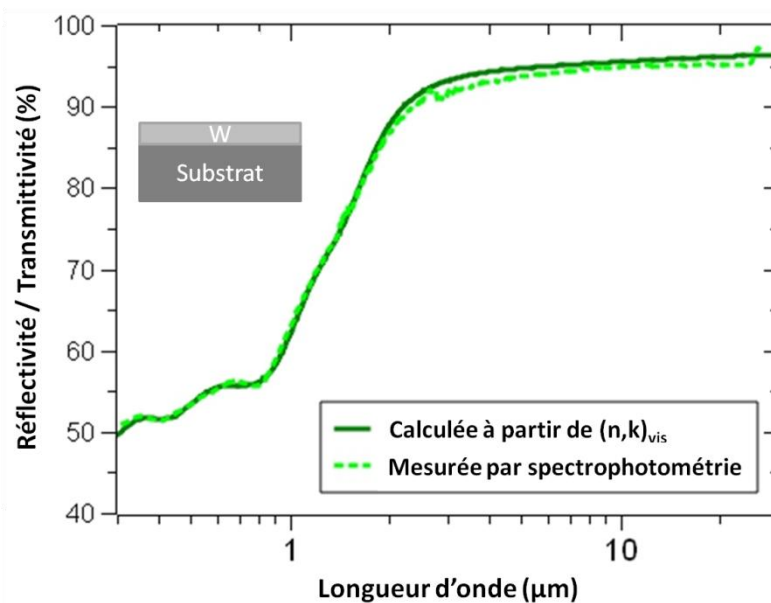


Figure 136 : Comparaison entre réflectivité calculée et réflectivité mesurée d'une monocouche de W

La Figure 136 présente les réflectivités expérimentale et simulée d'une monocouche de tungstène élaborée à  $350^\circ\text{C}$  par PVD RF magnétron sans assistance micro-ondes et sans polarisation du substrat (en silicium). La réflectivité calculée est celle obtenue à l'aide des mesures d'indices effectuées par ellipsométrie spectroscopique, extrapolées sur toute la gamme de longueur d'onde correspondant à la mesure expérimentale de réflectivité. Cette courbe simulée est en bon accord avec la réflectivité mesurée par spectrophotométrie entre 250 nm et 25  $\mu\text{m}$ . Ces résultats valident donc : a) le modèle de dispersion utilisé pour les monocouches de tungstène (modèle de Drude présenté dans le chapitre II, b) l'ajustement correct des paramètres de ce modèle, qui sont bien représentatifs de la monocouche considérée, c) l'extrapolation dans le proche infrarouge et l'infrarouge à partir de ce même modèle de dispersion.

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

De la même manière, la Figure 137 compare les résultats expérimentaux de réflectivité et de transmittivité ( $R_{exp}$ ,  $T_{exp}$ ) avec ceux calculés à partir des résultats obtenus par ellipsométrie pour une monocouche de SiC:H ( $R_{calc}$ ,  $T_{calc}$ ). Cette couche a été élaborée sur silicium par PACVD micro-ondes à 350°C sans polarisation du porte-échantillon.

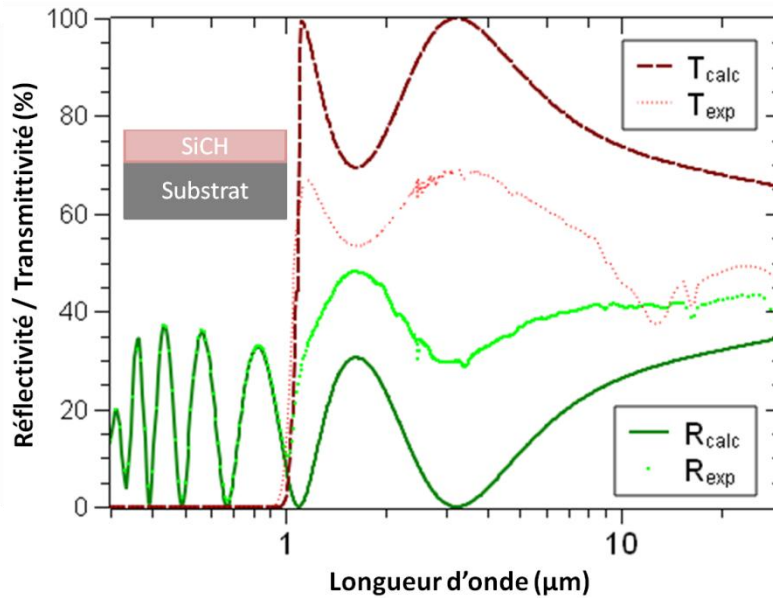


Figure 137 : Comparaison entre réflectivité calculée et réflectivité mesurée d'une monocouche de SiC:H

On constate une adéquation parfaite entre les propriétés mesurées et celles calculées jusqu'au proche infrarouge ( $\lambda = 1 \mu\text{m}$ ). Au-delà l'évolution est similaire pour  $R_{calc}$  et  $R_{exp}$  tout comme pour  $T_{calc}$  et  $T_{exp}$ , avec un décalage d'intensité à partir de la longueur d'onde où le substrat de silicium devient transparent ( $1 \mu\text{m}$ ). Des mesures de réflectivité ont également été effectuées sur un substrat de silicium vierge et ont permis de vérifier la présence de ce même saut de réflectivité à partir de  $1 \mu\text{m}$  lorsque le substrat devient transparent (Figure 124). Le saut est dû à un phénomène de réflexion en face arrière du substrat très mince ( $250 \mu\text{m}$ ), non pris en compte dans la simulation. Ces mesures confirment donc l'hypothèse que le décalage observé pour les mesures effectuées sur la monocouche de SiC:H provient simplement du substrat sur lequel est déposée la couche. Là encore, le modèle de dispersion choisi (New Amorphous, chapitre II) et l'extrapolation dans l'infrarouge sont valides pour le SiC:H.

Les mesures de transmittivité montrent quant à elles un pic d'absorption situé autour de  $12,8 \mu\text{m}$ . Classiquement observé en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ce pic correspond aux liaisons Si-C ( $780 \text{cm}^{-1}$ ) du film. Ce pic de structure n'est pas non plus pris en compte dans le modèle.

Il semble donc que les indices optiques ( $n$ ,  $k$ ) mesurés par ellipsométrie spectroscopique dans le visible et extrapolés dans l'infrarouge peuvent être utilisés de manière fiable pour la simulation optique des empilements multicouches, au vu de l'adéquation des résultats simulés avec les mesures de réflectivité sur les monocouches W et SiC:H.

## 2.4 – Bilan

Cette étude réalisée à partir de l'outil de simulation et des mesures expérimentales a permis :

- de déterminer l'effet de la nature du substrat et de l'importance de considérer dans la simulation un substrat proche de celui réellement utilisé afin d'éviter des écarts de propriétés optiques importants ;
- d'évaluer dans le cas réel (et non plus simulé comme précédemment) l'impact d'une erreur d'épaisseur expérimentale sur la réflectivité de l'empilement et donc sur ses propriétés optiques finales ;
- de valider les indices optiques des monocouches mesurés par ellipsométrie spectroscopique en comparant les réflectivités et transmittivités calculées à partir des indices obtenus avec des réflectivités mesurées par spectrophotométrie.

Après avoir montré les limites des simulations, mais aussi celles des comparaisons entre simulations et expériences (limites des expériences), nous allons aborder les performances de multicouches réelles. Le chapitre précédent (chapitre V) a permis de mettre en place un panel important de monocouches SiC:H et W aptes à être insérées dans des architectures multicouches sélectives. Néanmoins, l'objectif étant de permettre un transfert simplifié vers l'industrie, la partie suivante aborde le choix raisonné des matériaux qui seront utilisés pour l'élaboration d'empilements multicouches à sélectivité spectrale.

## 3 – Choix des matériaux pour les empilements sélectifs

Compte tenu des nombreuses possibilités expérimentales pouvant conduire à des empilements optimisés, nous allons nous restreindre pour la suite à des conditions d'élaboration permettant la conception d'empilements réalisables et maîtrisés. Pour cela, certains échantillons et/ou conditions expérimentales présentés dans le chapitre V ne seront pas utilisés ni combinés dans un empilement.

- Pour aider à la sélection, il est important de noter que certaines conditions expérimentales ne peuvent pas varier entre deux couches d'un même empilement : la température du substrat, que nous avons imposée successivement à 200°C et 350°C dans le chapitre précédent, doit être fixe lors du dépôt d'un empilement complet. En effet, une variation de température du substrat entre deux couches d'un même empilement entraînerait une augmentation importante des temps d'élaboration, ce qui impacterait son coût de production dans le cas d'une élaboration à l'échelle industrielle. Les couches de tungstène et de carbure de silicium hydrogéné que nous utiliserons dans la partie 4 de ce chapitre seront donc élaborées à la même température (soit à 200°C, soit à 350°C) dans un empilement.
- D'autre part nous avons montré (chapitre V) que l'utilisation couplée des sources microondes et de la polarisation basse fréquence du substrat conduit à une forte pulvérisation de la couche en croissance. Pour le cas d'un substrat en silicium, les films de tungstène obtenus sous bombardement intense (fort flux d'ions à forte énergie) sont vraisemblablement des composés contenant à la fois W et Si. Pour le cas d'un substrat en acier à base Fer, nous pouvons imaginer la formation d'un composé



## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

---

W-Fe. Un tel phénomène doit agir aussi pour le cas des films de SiC:H déposés par PACVD avec polarisation du substrat. Du fait des fortes vitesses de dépôt PACVD (minimum 20 nm/min, environ 3 nm/min pour la PVD du tungstène), les couches de SiC:H élaborées en couplant les sources micro-ondes et la polarisation ne sont cependant pas entièrement pulvérisées. Pour ces raisons, les monocouches de tungstène élaborées en utilisant à la fois sources micro-ondes et polarisation du substrat, via le générateur basse fréquence, n'ont pas été sélectionnées car leur étude est à approfondir. De même, un seul empilement sera élaboré en utilisant une couche de SiC:H combinant ces deux modes d'excitation (volume et surface).

- Dans le cas des monocouches de carbure de silicium hydrogéné nous avons étudié différents pourcentages de TMS dans le mélange gazeux (chapitre V partie 1). Nous avons choisi pour l'étude qui suit de nous concentrer uniquement sur un mélange contenant 50% de TMS et 50% d'argon. Ce choix est en effet un bon compromis entre vitesse de dépôt suffisamment élevée et rugosité faible de la surface. Les autres mélanges gazeux (plus faibles taux de TMS dans le mélange) amènent eux aussi des propriétés intéressantes mais ils conduisent à des vitesses de dépôt plus faibles et ne seront pas considérés dans la suite.

La suite de ce chapitre présente les résultats expérimentaux d'empilements multicouches comportant des monocouches présentées dans le chapitre V. Ces empilements ont été préalablement optimisés par simulation et des premiers tests de vieillissement thermique ont été effectués. Nous terminerons par un exemple de changement d'échelle, en donnant les premiers résultats obtenus lors de la réalisation d'empilements dans un réacteur industriel (HEF) à partir de conditions expérimentales déterminées et optimisées dans notre réacteur IDEFIX.

#### 4 – Résultats expérimentaux d'empilements multicouches sélectifs

Cette partie traite des résultats expérimentaux obtenus sous plusieurs conditions d'élaboration. Tout d'abord, nous décrirons les résultats obtenus pour des empilements effectués en conditions dites de laboratoire, à savoir une température de dépôt élevée de 350°C dans le réacteur IDEFIX (température non souhaitée en réacteur industriel). Puis nous détaillerons les résultats obtenus dans ce même réacteur de dépôt IDEFIX mais en nous rapprochant de conditions d'élaboration utilisées dans l'industrie, à savoir une température de dépôt modérée de l'ordre de 200°C. Ces deux types d'échantillons ont également été recuits à l'air pendant 12h à 500°C afin de faire un premier test de stabilité en température. Nous terminerons cette partie par une étude effectuée dans un réacteur industriel au sein de l'entreprise IREIS-HEF afin de vérifier la faisabilité de nos empilements à plus grande échelle.

Pour chaque type d'empilement nous allons présenter :

- la cible simulée visée en termes de réponse optique, calculée à partir des indices optiques expérimentaux issus des caractérisations de chacune des monocouches SiC:H et W choisies pour l'empilement,
- les caractéristiques (vue optique et MEB, EDS, réflectivité) du dépôt multicouches réel réalisé pour les différentes conditions expérimentales choisies (polarisation ou non de surface, température d'échantillon), avant et après recuit.

#### 4.1 – Conditions d'élaboration de laboratoire : dépôts à 350°C

Pour débiter l'étude des propriétés de nos empilements multicouches nous avons choisi d'effectuer deux empilements élaborés à 350°C. Un des deux empilements sera déposé sans polarisation du substrat et le second sera quant à lui déposé en ajoutant une polarisation du substrat de -150 V pour toutes les couches de l'empilement. Les couches de tungstène sélectionnées n'utiliseront pas l'assistance micro-ondes.

##### 4.1.a – Dépôts d'empilements à 350°C sans polarisation du substrat (0 V)

Ce premier empilement 4 couches est élaboré à 350°C à partir de monocouches de W déposées par PVD RF magnétron sans polarisation de surface et de monocouches de SiC:H déposées par PACVD micro-ondes avec 50% de TMS et sans polarisation du substrat. À partir de la connaissance des propriétés optiques de chacune des monocouches constitutives, cet empilement a été simulé puis déposé sur un substrat 1 pouce en inconel poli. La cible simulée visée (épaisseurs respectives optimisées des monocouches empilées) est décrite sur la Figure 138.



Figure 138 : Empilement optimisé pour 350°C-0V

Cet empilement a ensuite subi un recuit pendant 12h à 500°C sous air filtré. Les images montrées sur la Figure 139 (optique et MEB) permettent de visualiser si le recuit induit un changement de morphologie et d'aspect de surface. Une analyse globale EDS a aussi été effectuée dans le but de vérifier une éventuelle variation du taux d'oxygène dans les échantillons.

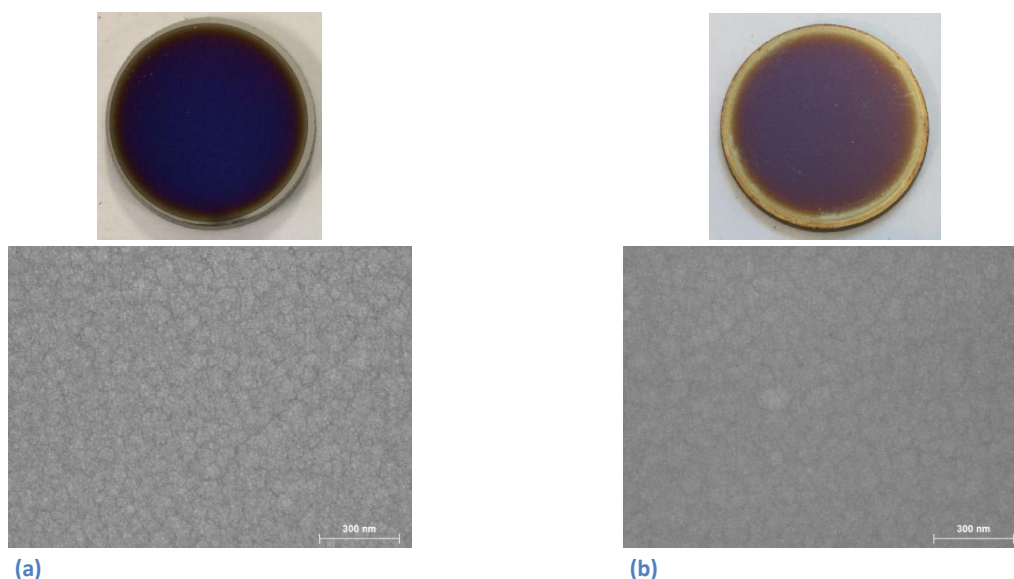


Figure 139 : Photos des échantillons et images MEB en surface (x80 000) d'un échantillon élaboré à 350°C sans polarisation (a) avant recuit ; (b) après recuit à l'air pendant 12h à 500°C

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

Les photos en Figure 139 montrent un changement d'aspect de l'échantillon après avoir été recuit à l'air filtré (sans H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) pendant 12h à 500°C. Nous pouvons noter que la partie du substrat qui n'est pas recouverte par le dépôt a également été détériorée. Malgré une modification de l'aspect visuel, les images MEB de surface ne montrent pas de modification significative et l'analyse EDS ne détecte pas d'augmentation du pourcentage atomique d'oxygène dans la couche avec le recuit. Nous avons effectué une analyse par spectrophotométrie afin d'observer si les modifications visuelles de l'échantillon induisent des modifications de la réflectivité. Cette étude nous a également permis de comparer les propriétés optiques simulées avec celles mesurées avant et après recuit (Figure 140).

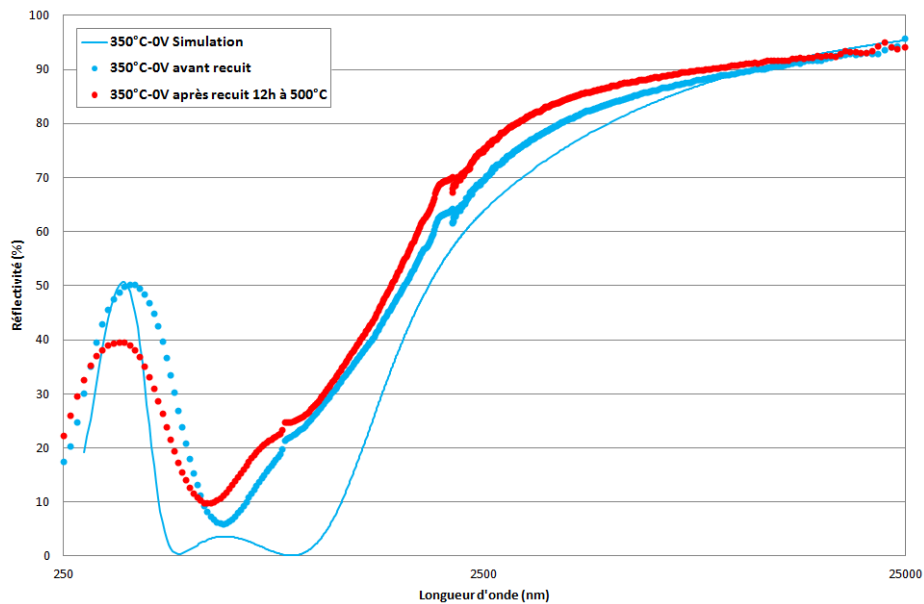


Figure 140 : Réflectivité simulée, mesurée avant et après recuit 12h à 500°C d'un empilement élaboré à 350°C sans polarisation

Les courbes de réflectivité mesurées avant et après recuit de 12h à 500°C sont assez similaires, présentant une différence aux plus faibles longueurs d'onde qui peut être expliquée par une légère variation d'épaisseur due à la densification des couches. Ce phénomène a déjà été observé pour les empilements présentés dans le chapitre III. L'échantillon sans recuit est plus en accord avec la cible de réflectivité simulée visée. La réflectivité dans l'infrarouge est plus élevée après recuit que dans la simulation et avant le recuit. Les propriétés optiques qui découlent de ces résultats ont été reportées dans le Tableau 25.

	Simulation	Avant recuit	Après recuit 12h à 500°C
Absorbance solaire	89,3 %	74,5 %	73,3 %
Emissivité (550°C)	21,3 %	18,0 %	14,9 %
Rendement héliothermique	72,0 %	54,1 %	56,3 %

Tableau 25 : Propriétés optiques d'un empilement (350°C-0V) simulé, expérimental avant recuit et après recuit à l'air pendant 12h à 500°C

L'écart entre l'absorbance solaire simulée et celle réellement mesurée peut découler des multiples sources d'erreurs théoriques et expérimentales exposées précédemment, notamment une erreur sur

l'épaisseur de la dernière couche de SiC:H qui joue le rôle d'antireflet. Même si les propriétés optiques mesurées sont différentes de celles simulées, nous pouvons noter qu'il n'existe par contre que de faibles modifications avant et après recuit. L'émissivité diminue après recuit, de sorte que le rendement héliothermique augmente de 2,2%. Ceci laisse à penser que dans le cas d'un empilement élaboré à 350°C sans polarisation du substrat, un recuit court après dépôt pourrait être intégré comme étape finale du procédé afin d'améliorer les propriétés optiques de l'empilement.

#### 4.1.b – Dépôts d'empilements à 350°C avec polarisation du substrat (-150 V)

Ce second empilement 4 couches est élaboré à 350°C à partir de monocouches de W déposées par PVD RF magnétron avec polarisation de surface (-150 V) et de monocouches de SiC:H déposées par PACVD micro-ondes avec 50% de TMS et avec une polarisation (-150 V) du substrat. Cet empilement a été simulé puis déposé sur un substrat 1 pouce en inconel poli. Les épaisseurs obtenues à l'aide de la simulation sont indiquées sur la Figure 141.



Figure 141 : Empilement optimisé pour 350°C-150V

Cet empilement a été observé visuellement et caractérisé par MEB (Figure 142) afin d'obtenir des images de surface, et à l'aide de l'EDS pour contrôler le pourcentage d'oxygène présent avant et après recuit à 500°C pendant 12h à l'air filtré.

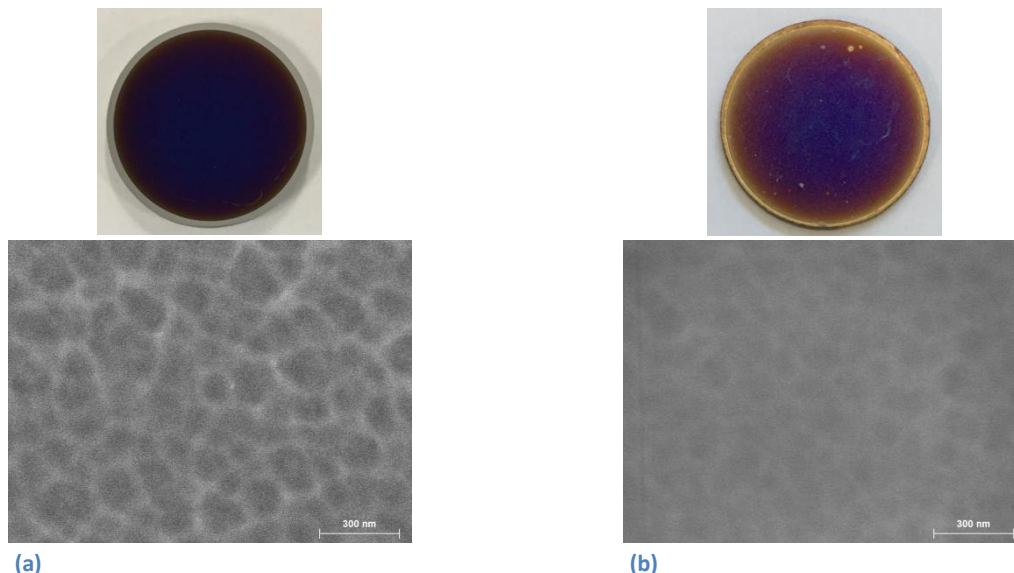


Figure 142 : Photos des échantillons et images MEB en surface (x80 000) d'un échantillon élaboré à 350°C avec polarisation (-150 V) (a) avant recuit ; (b) après recuit à l'air pendant 12h à 500°C

Les images optiques et au MEB montrent, comme pour l'échantillon précédent, une dégradation visuelle de l'échantillon après recuit de 12h à 500°C sous air filtré. Les images MEB avant et après

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

recuit ont également la même allure granulaire. Les réflectivités de cet échantillon avant et après recuit sont comparées à la cible simulée visée (Figure 143).

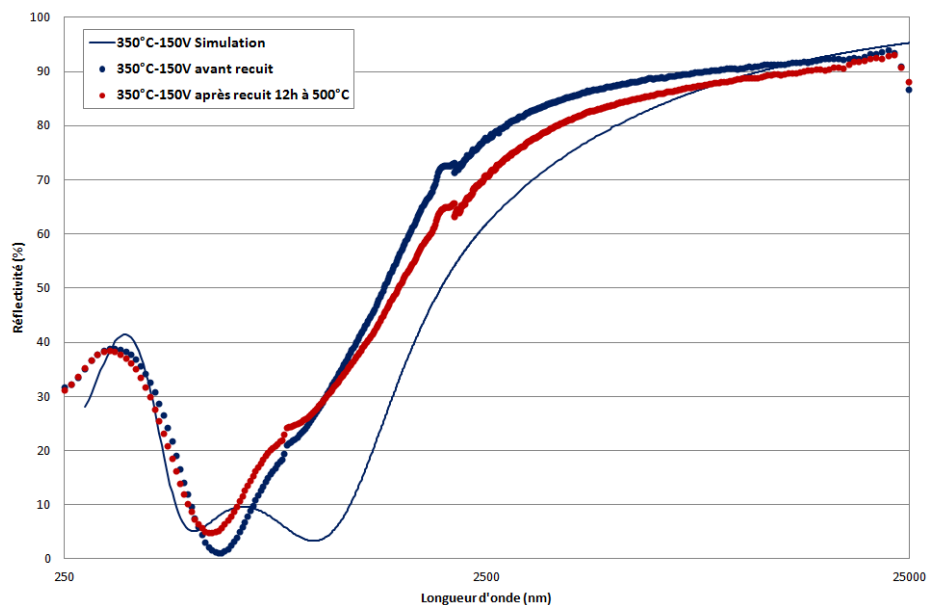


Figure 143 : Réflectivité simulée, mesurée avant et après recuit à l'air pendant 12h à 500°C d'un empilement élaboré à 350°C avec polarisation (-150 V)

Les mesures de réflectivité montrent là aussi peu de différences avant et après recuit. Les courbes sont similaires, notamment dans ce cas dans le domaine visible pour lequel l'échantillon précédent (Figure 140) montrait lui des différences après recuit. En effet, les matériaux élaborés avec polarisation du substrat étant par nature plus denses que ceux élaborés sans polarisation (chapitre V), l'effet du recuit sur la densification des couches est moins visible que dans le cas précédent (350°C-0 V). L'épaisseur ne semble en particulier pas modifiée (pas de décalage en longueur d'onde de la réflectivité après recuit). Les propriétés optiques qui découlent de ces mesures sont regroupées dans le Tableau 26.

	Simulation	Avant recuit	Après recuit 12h à 500°C
Absorbance solaire	86,2 %	76,3 %	75,7 %
Emissivité (550°C)	22,1 %	14,2 %	18,0 %
Rendement héliothermique	68,3 %	60,2 %	55,2 %

Tableau 26 : Propriétés optiques d'un empilement (350°C-150 V) simulé, avant recuit et après recuit à l'air de 12h à 500°C

De même que dans le cas précédent (Tableau 25) les propriétés avant et après un recuit à l'air de 12h à 500°C sont peu modifiées. En revanche, dans le cas précédent, le recuit permettait de diminuer l'émissivité ce que l'on ne retrouve pas ici pour le dépôt élaboré à 350°C avec polarisation du substrat (augmentation de l'émissivité de 14,2% à 18,0%). Cette modification de l'émissivité induit donc une diminution du rendement héliothermique avec le recuit (5%). Néanmoins, l'écart entre les propriétés simulées et mesurées est plus faible.

#### 4.1.c – Conclusion sur les dépôts à 350°C

Les dépôts élaborés à 350°C montrent que, avec ou sans polarisation du substrat, une étude reste à effectuer, notamment sur les indices optiques (partie 1.5), dans le but d'améliorer l'accord entre la simulation et les résultats expérimentaux. L'absorbance expérimentale est plus faible que celle prédite par la simulation mais reste prometteuse (> 74%). L'émissivité réelle est par contre plus faible que celle simulée. Malgré tout, ces premiers résultats de mesures des propriétés optiques prenant en compte l'effet d'un recuit à 500°C pendant 12h à l'air nous ont montré que les empilements choisis ne s'oxydent pas dans ces conditions et que le recuit peut, en l'absence de polarisation lors du dépôt, avoir un effet bénéfique sur les propriétés. Le recuit conduit à une amélioration des propriétés ce qui pourrait laisser envisager qu'un recuit de ce type soit ajouté aux étapes de réalisation des empilements. L'empilement élaboré avec polarisation présente quant à lui des absorbances un peu plus élevées (76%) que celui élaboré sans polarisation (74%), et légèrement plus stables après recuit. Ceci est sans doute dû à la meilleure densification des matériaux élaborés avec polarisation du substrat, causée par le bombardement ionique de la couche en croissance.

#### 4.2 – Conditions d'élaboration industrielles : dépôts à 200°C

Afin de se rapprocher des conditions d'élaboration utilisées dans les procédés de dépôts industriels, nous avons choisi d'abaisser les températures de substrat. Dans ce paragraphe les empilements seront donc élaborés à 200°C. Comme dans la partie précédente nous avons observé l'effet de la polarisation de l'échantillon en croissance sur la morphologie, sur les propriétés optiques et également sur la tenue en température des empilements pour 12h de recuit à l'air à 500°C.

##### 4.2.a – Dépôts d'empilements à 200°C sans polarisation du substrat (0 V)

Un premier empilement 4 couches est élaboré à 200°C à partir de monocouches de W déposées par PVD RF magnétron sans polarisation et de monocouches de SiC:H déposées par PACVD micro-ondes avec 50% de TMS dans le mélange gazeux, sans polarisation du substrat. Les épaisseurs respectives dans cet empilement ont été optimisées par simulation (Figure 144), puis celui-ci a été déposé sur un substrat 1 pouce en inconel poli.



Figure 144 : Empilement optimisé pour 200°C-0V

Cet empilement a à aussi été recuit à l'air pendant 12h à 500°C puis imagé en optique et par MEB avant et après recuit (Figure 145).

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

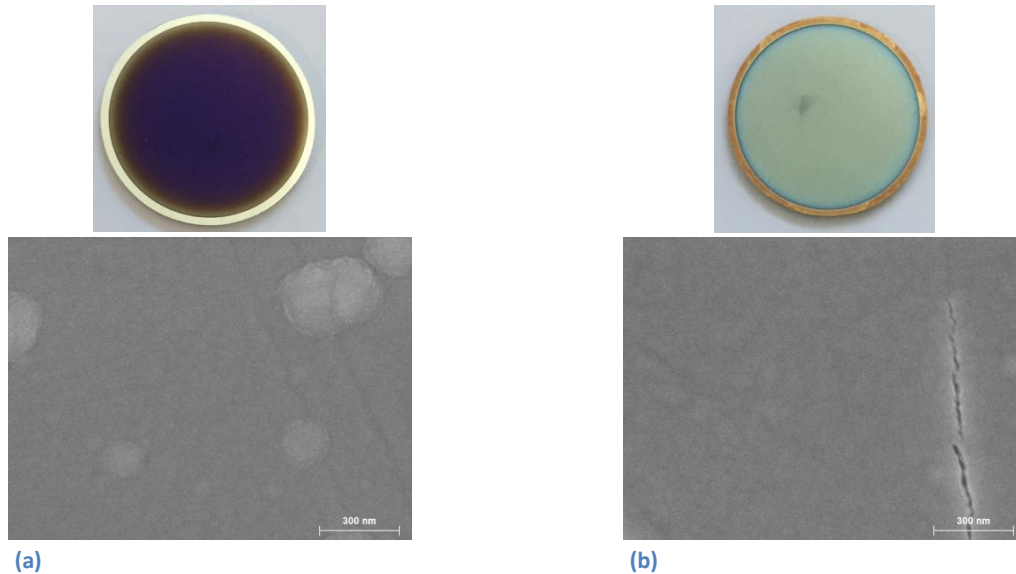


Figure 145 : Photos des échantillons et images MEB en surface (x80 000) d'un échantillon élaboré à 350°C sans polarisation (a) avant recuit ; (b) après recuit à l'air de 12h à 500°C

Les images de surface montrent dans ce cas une détérioration visuelle importante, avec présence de fissures sur les images MEB (Figure 145 (b)). Pour ce dépôt l'analyse EDS montre que le pourcentage d'oxygène (nul avant le recuit) augmente avec le recuit jusqu'à environ 15% atomique. L'empilement est donc oxydé après recuit, ce qui induit une forte modification de ses propriétés optiques comme indiqué sur la Figure 146.

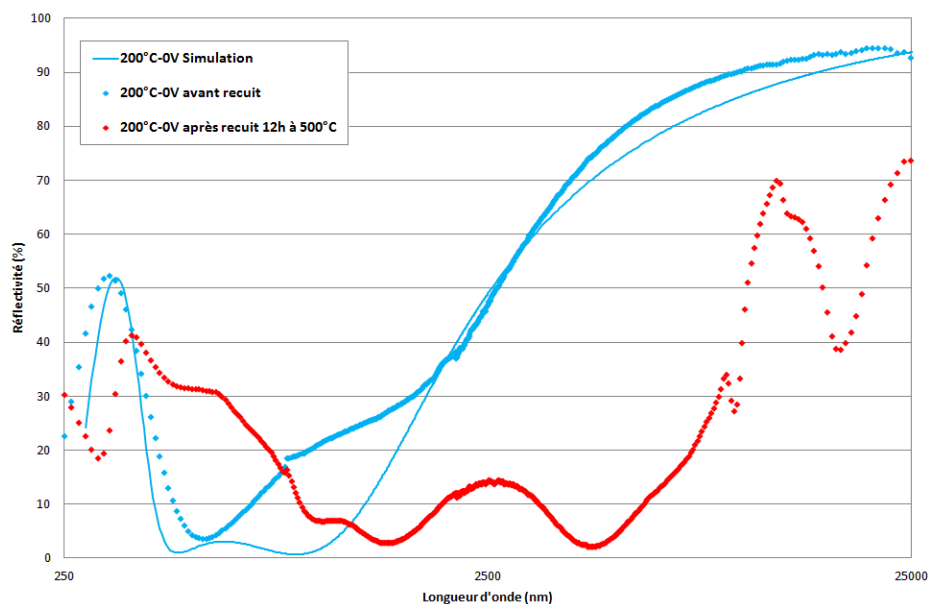


Figure 146 : Réflectivité simulée, mesurée avant et après recuit à l'air de 12h à 500°C d'un empilement élaboré à 200°C sans polarisation

Les résultats de spectrophotométrie sont cohérents avec la forte détérioration de l'échantillon avec le recuit. La sélectivité spectrale disparaît après recuit. Les « creux » de réflectivité observés dans l'infrarouge moyen après recuit sont probablement dus aux absorptions IR par des liaisons d'éléments chimiques (Si, C, W, éléments du substrat ?) avec l'oxygène (pics FTIR). Les propriétés

optiques de ces trois échantillons (simulées, mesurées avant recuit, mesurées après recuit) sont regroupées dans le Tableau 27.

	Simulation	Avant recuit	Après recuit 12h à 500°C
<b>Absorbance solaire</b>	92,5 %	83,1 %	80,3 %
<b>Emissivité (550°C)</b>	29,0 %	25,7 %	82,8 %
<b>Rendement héliothermique</b>	69,0 %	53,9 %	0 %

**Tableau 27 : Propriétés optiques d'un empilement (200°C-0 V) simulé, avant recuit et après recuit à l'air de 12h à 500°C**

Ainsi, l'échantillon détérioré par le recuit ne présente plus aucune sélectivité spectrale malgré une absorbance solaire (80%) convenable. L'émissivité élevée dans l'infrarouge (elle passe de 25,7% à 82,8%) fait fortement chuter le rendement héliothermique qui devient nul. Cet empilement, en dépit de ses bonnes propriétés optiques avant recuit, ne pourra donc clairement pas être utilisé pour l'application visée. Un tel effet du recuit était prévisible. En effet, l'analyse des monocouches de SiC:H montrait que lorsqu'elles étaient élaborées à 200°C sans polarisation du substrat (chapitre V) elles semblaient plus hydrogénées, donc vraisemblablement moins denses et plus sensibles à l'oxydation à chaud. Cette porosité favorise sans doute la diffusion de l'oxygène vers la couche de W qui y est sensible (chapitre III). Une telle diffusion peut expliquer la dégradation observée à haute température sous air.

#### **4.2.b – Dépôts d'empilements à 200°C avec polarisation du substrat (-150 V)**

Pour tenter d'améliorer la stabilité à haute température des empilements multicouches, nous avons choisi d'ajouter un bombardement ionique lors du dépôt, qui semble avoir un effet sur la densification du film. Nous avons donc élaboré un empilement à 200°C à partir de monocouches de W déposées par PVD RF magnétron avec polarisation (-150 V) et de monocouches SiC:H déposées par PACVD micro-ondes avec 50% de TMS et également avec polarisation (-150 V) du substrat. Cet empilement a été là aussi optimisé par simulation en termes d'épaisseurs des monocouches, puis déposé sur un substrat 1 pouce en inconel poli. La cible optimisée visée pour cet empilement est présentée sur la Figure 147.



**Figure 147 : Empilement optimisé pour 200°C-150V**



## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

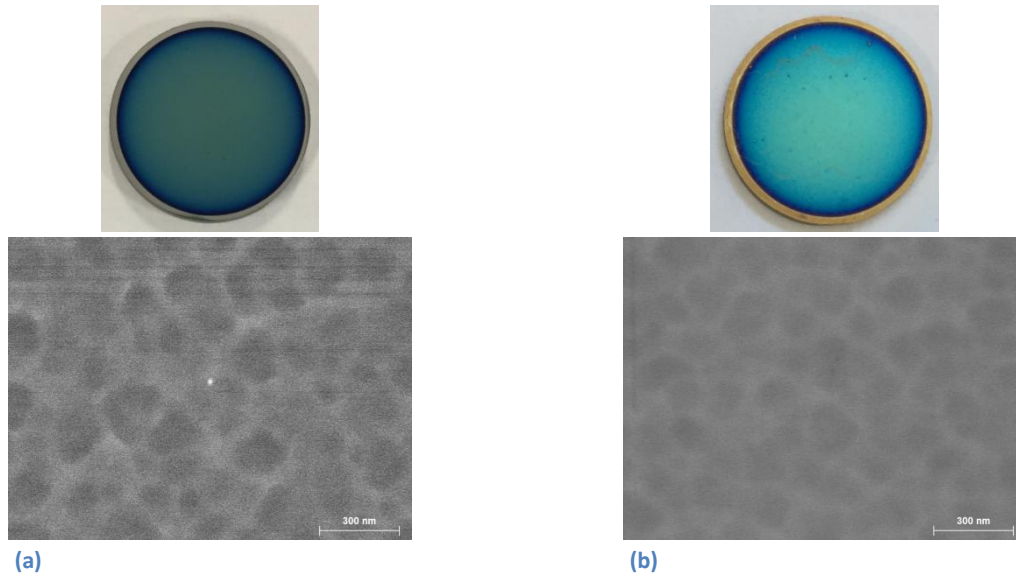


Figure 148 : Photos des échantillons et images MEB en surface (x80 000) d'un échantillon élaboré à 200°C avec polarisation (-150 V) (a) avant recuit ; (b) après recuit à l'air de 12h à 500°C

Les images de surface des échantillons (Figure 148) ne semblent pas montrer de détérioration (rugosité non modifiée, pas de fissures observées) et l'analyse EDS n'indique ni la présence d'oxygène ni d'azote avant et après le recuit à 500°C pendant 12h à l'air. Une étude spectrophotométrique a été effectuée afin d'observer l'effet du recuit sur les propriétés optiques de cet empilement (Figure 149).

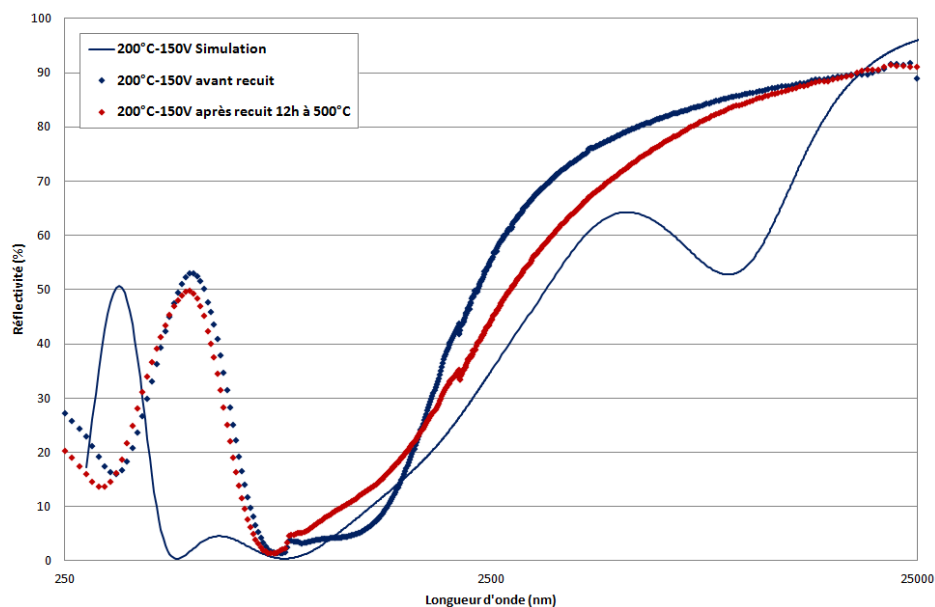


Figure 149 : Réflectivité simulée, mesurée avant et après recuit à l'air de 12h à 500°C d'un empilement élaboré à 200°C avec polarisation (-150 V)

La courbe de réflectivité est légèrement modifiée par le recuit, sans modification apparente de l'épaisseur des couches (pas de décalage en longueur d'onde avec le recuit). La réflectivité expérimentale n'est pas semblable à la cible simulée visée. Notons pour ce cas que la forme particulière de la courbe de réflectivité simulée découle des approximations numériques provenant

de l'extrapolation des indices des couches de W et de SiC:H. L'extrapolation est choisie linéaire lorsque le modèle n'arrive pas à calculer une réflectivité à partir d'une extrapolation des données ellipsométriques. Cette forte variation de la réflectivité simulée dans l'infrarouge n'est donc pas représentative. Les propriétés optiques qui découlent de ces courbes sont reportées dans le Tableau 28.

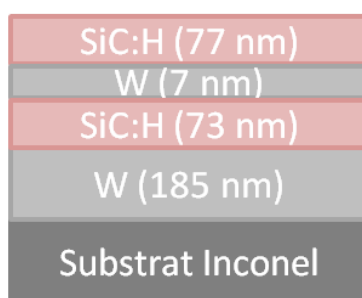
	Simulation	Avant recuit	Après recuit 12h à 500°C
<b>Absorbance solaire</b>	93,3 %	78,7 %	79,4 %
<b>Emissivité (550°C)</b>	43,8 %	24,9 %	31,3 %
<b>Rendement héliothermique</b>	57,8 %	50,4 %	43,8 %

**Tableau 28 : Propriétés optiques d'un empilement (200°C-150V) simulé, avant recuit et après recuit à l'air de 12h à 500°C**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'émissivité calculée à partir de la cible de simulation est élevée du fait de l'erreur présente sur la courbe. L'émissivité expérimentale est plus faible. Nous pouvons noter que l'absorbance mesurée n'est que très faiblement impactée par le recuit (diminution de 0,7%). La différence de rendement héliothermique (de 50,4% à 43,8%) vient donc essentiellement de l'écart entre l'émissivité avant recuit et celle après recuit (augmentation de 6,4%). Cette diminution de l'émissivité pourrait être due à une légère oxydation du tungstène, qui perdrait alors en partie ses propriétés de réflecteur infrarouge. Ces résultats confirment que l'ajout de la polarisation du substrat lors de l'élaboration des couches contribue à la densification du matériau, lui permettant de beaucoup moins s'oxyder lors du recuit à l'air en température.

#### **4.2.c - Dépôts d'empilements à 200°C sans polarisation du substrat pour W (0 V) et avec polarisation pour SiC:H (-150 V)**

Dans cet exemple nous avons donc choisi d'effectuer un empilement 4 couches élaboré à 200°C à partir de monocouches de W déposées par PVD RF magnétron sans polarisation et de SiC:H déposées par PACVD micro-ondes avec 50% de TMS dans le mélange gazeux et avec polarisation (-150 V) du substrat. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la polarisation a plus d'impact sur les propriétés des couches SiC:H que sur les couches W. Cette partie de l'étude nous permettra de dissocier le rôle de chaque couche sur les propriétés de l'empilement. Cet empilement a été optimisé par simulation (Figure 150) puis déposé sur un substrat 1 pouce en inconel poli.



**Figure 150 : Empilement optimisé pour 200°C-0V(W)-150V (SiC:H)**

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

Cet empilement a ensuite été recuit à 500°C pendant 12h à l'air (images de surface en Figure 151).

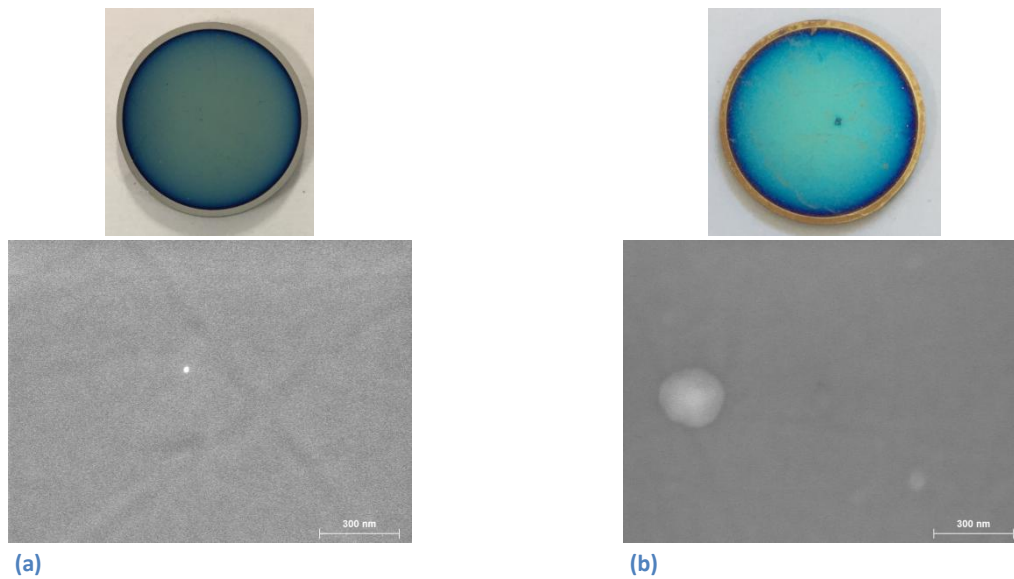


Figure 151 : Photos des échantillons et images MEB en surface (x80 000) d'un échantillon élaboré à 200°C-0V(W)-150V(SiC:H) (a) avant recuit ; (b) après recuit à l'air de 12h à 500°C

Les images optiques et MEB ne montrent pas de modifications significatives de la surface de l'échantillon (léger changement de couleur, pas de modification de la rugosité apparente, pas de fissuration), hormis sur les contours sans dépôt du substrat. L'analyse EDS ne détecte pas d'oxygène ni d'azote dans l'échantillon avant et après recuit. Les réponses en réflectivité correspondantes sont montrées sur la Figure 152.

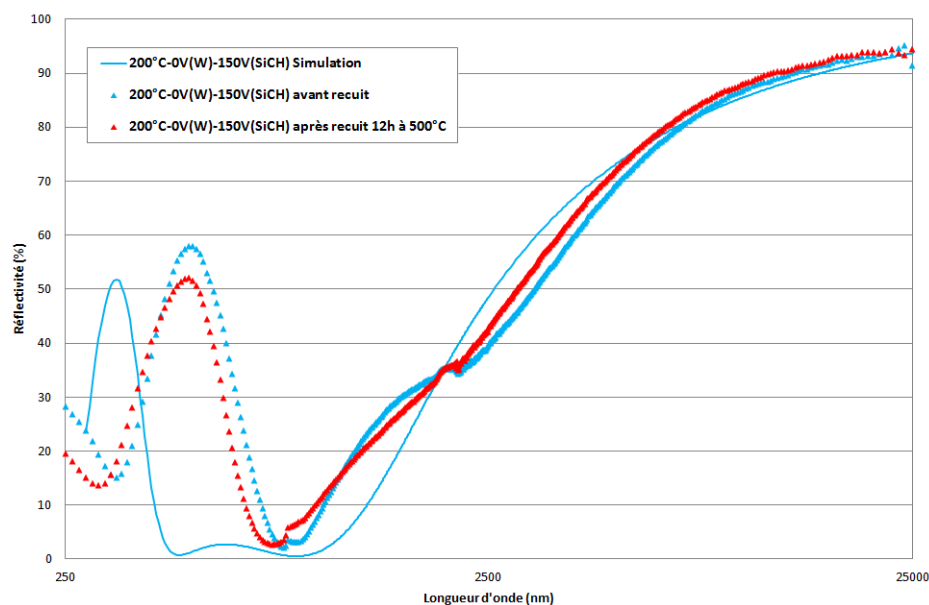


Figure 152: Réflectivité simulée, mesurée avant et après recuit à l'air de 12h à 500°C d'un empilement élaboré à 200°C-0V(W)-150V(SiC:H)

De légères modifications des propriétés apparaissent du fait du recuit. Celui-ci semble améliorer la sélectivité de l'empilement, qui présente après recuit une réflectivité plus faible dans le visible et

plus élevée dans l'infrarouge. Ceci conduit à une amélioration globale des performances thermo-optiques (Tableau 29).

	Simulation	Avant recuit	Après recuit 12h à 500°C
Absorbance solaire	92,8 %	72,8 %	76,4 %
Emissivité (550°C)	29,2 %	33,0 %	30,4 %
Rendement héliothermique	69,1 %	35,3 %	41,8 %

Tableau 29 : Propriétés optiques d'un empilement (2000°C-0V(W)-150V(SiC:H)) simulé, avant recuit et après recuit à l'air de 12h à 500°C

On s'écarte là aussi de la cible simulée visée, mais les propriétés optiques sont améliorées par le recuit de l'échantillon. En effet l'absorbance solaire augmente (de 72,8% à 76,4%) et l'émissivité diminue (de 33,0 à 30,4%) ce qui permet une augmentation sensible du rendement héliothermique de 6,5% (de 35,3% à 41,8%). Pour cet empilement, comme pour celui élaboré à 350°C avec polarisation du substrat, le recuit de la couche pourrait être intégré comme une étape du procédé d'élaboration s'il y a stabilisation rapide de la réponse optique avec un recuit.

#### 4.2.d – Conclusion sur les dépôts à 200°C

Dans cette partie nous avons montré que les échantillons élaborés à 200°C sans polarisation ne sont pas stables au recuit car ils sont hydrogénés et peu denses, donc plus sensibles à l'oxydation par diffusion de l'oxygène dans la structure poreuse. En revanche les empilements comportant des couches de W et de SiC:H élaborées avec polarisation du substrat, et les empilements élaborés en n'appliquant la polarisation que pour les couches SiC:H présentent des réponses optiques intéressantes qui doivent cependant encore être optimisées.

### 4.3 – Vers un transfert à l'industrie

Suite à certains résultats prometteurs obtenus, des premiers essais ont été effectués sur une période d'un mois au sein de l'entreprise IREIS-HEF dans le cadre du projet ANR ASTORIX, dans le but d'y développer les premiers empilements multicouches W/SiC:H basés sur ceux développés dans le réacteur IDEFIX (partie 4.2).

Le projet ASTORIX a donné lieu à de nombreuses discussions entre notre équipe au laboratoire PROMES et notre partenaire de la société IREIS-HEF, dans le but d'envisager des essais de transfert préindustriel. Compte tenu des nombreux échantillons que nous avons réalisés, de leurs conditions d'élaboration et des spécificités du réacteur mis en œuvre chez IREIS-HEF nous avons établi un choix de conditions expérimentales à utiliser chez l'industriel. Une campagne d'expérimentations a donc été réalisée au travers d'un séjour chez IREIS-HEF de Vincent Pares, élève ingénieur de l'EEIGM (Nancy) en apprentissage à PROMES, que nous avons suivi tout au long de ce séjour. Plusieurs empilements multicouches ont été élaborés et caractérisés. Nous présentons ici les résultats obtenus pour un empilement représentatif.

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

Le réacteur pilote à échelle industrielle (Figure 153) utilisé pour cette étude permet le dépôt sur des tubes de 2,5 m de longueur. Afin d'obtenir des échantillons plans facilement caractérisables, des disques de deux pouces en inox et inconel ont été fixés sur les tubes dans ce réacteur.



Figure 153 : Réacteur IREIS HEF

Les couches de SiC:H y sont élaborées par PACVD en utilisant un mélange gazeux d'argon et de TMS et les couches de W par PVD, afin de se rapprocher des conditions d'élaboration étudiées au laboratoire PROMES. Pour les deux types de couches, la température d'élaboration a été fixée à 200°C.

L'empilement optimisé retenu a été déposé sur plusieurs substrats : un substrat acier inoxydable et deux disques d'inconel de deux pouces de diamètre (Figure 154). Cet empilement est un empilement 4 couches, similaire à ceux élaborés au laboratoire PROMES, puis recouvert d'une couche antireflet.

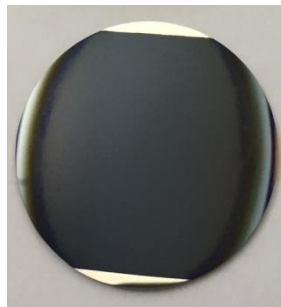


Figure 154 : Échantillon 4 couches élaboré à IREIS HEF, de type W/ SiC:H couvert d'une couche antireflet

Ces trois échantillons ont été caractérisés par spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont comparés à la cible simulée visée sur la Figure 155.

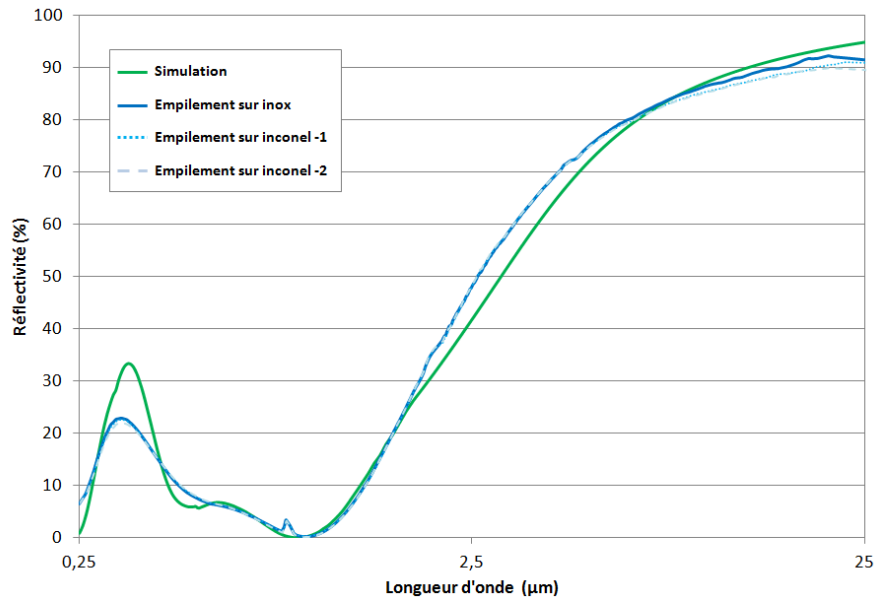


Figure 155 : Réflectivité simulée et mesurée sur différents substrats d'un empilement optimisé

Les courbes de réflectivité mesurées sur acier inoxydable (trait continu bleu) et sur Inconel (tirets bleus) sont parfaitement identiques. L'allure de ces courbes est parfaitement identique quel que soit le type de substrat, et est en excellent accord avec la courbe de réflectivité simulée (en vert). Les propriétés optiques qui découlent de ces résultats sont reportées dans le Tableau 30.

	Simulation	Mesure sur Inox	Mesure sur inconel -1	Mesure sur inconel -2
<b>Absorbance solaire</b>	92 %	91,5 %	91,5 %	91,5 %
<b>Emissivité (550°C)</b>	29 %	27 %	27 %	27 %
<b>Rendement héliothermique</b>	66 %	68 %	68 %	68 %

Tableau 30 : Propriétés optiques d'un empilement optimisé simulé, déposé sur substrat inox et sur deux substrats d'inconel

Les propriétés optiques obtenues montrent un très bon accord entre les mesures et la cible simulée visée. Ce résultat est vraisemblablement partiellement dû aux interfaces plus nettes entre chaque couche du fait de l'abaissement des vitesses de dépôt dans le réacteur de grande dimension par rapport au réacteur de laboratoire. Dans ce cas on se rapproche des hypothèses de la simulation et des épaisseurs souhaitées. Nous pouvons également noter que les dépôts, réalisés à différentes positions dans le réacteur pendant le dépôt, ont les mêmes caractéristiques, ce qui traduit l'homogénéité du dépôt sur la zone utilisée. De plus, les performances optiques étant identiques, elles ne dépendent que de l'empilement et pas de la nature du substrat utilisé (acier inoxydable et inconel dont les niveaux de rugosité sont équivalents).

Les performances optiques obtenues lors de ces essais sont très bonnes, avec notamment une absorbance solaire supérieure à 91%. Elles sont meilleures que celles obtenues à PROMES, en partie

## Chapitre VI

### Dépôts multicouches W/SiC:H

---

grâce à l'ajout d'une couche antireflet, qui pourrait être également bénéfique à nos propres empilements.

Ces premiers essais dans un réacteur pilote chez notre partenaire industriel IREIS-HEF sont très prometteurs pour le transfert de la technologie développée dans cette thèse vers l'échelle industrielle. La production de tubes absorbeurs revêtus d'empilements sélectifs W/SiC:H par notre partenaire industriel sont désormais envisageables et ce dernier est intéressé par une commercialisation.

## 5 - Conclusion

Ce chapitre a permis une étude des empilements multicouches, par voie de simulation et de caractérisation physique. Ces résultats ont également été complétés par des premiers tests de recuit et un premier transfert de notre procédé vers l'industrie.

L'observation de l'effet du nombre de couches sur les propriétés optiques de l'empilement final nous a permis de choisir le nombre de couches optimal de l'empilement. Ainsi, un nombre de couches fixé à 4 permet d'obtenir un bon compromis entre forte absorbance solaire et faible émissivité afin de maximiser le rendement héliothermique. L'étude du rôle de chaque couche dans l'empilement amène à la conclusion que c'est bien l'association des couches qui joue un rôle sur le comportement optique et non les couches individuellement, ce qui laisse le choix vaste dans le panel de monocouches élaborées.

L'étude de la sensibilité de la réflectivité à la modification de l'épaisseur d'une couche ou à d'éventuelles erreurs expérimentales sur l'épaisseur déposée lors de l'élaboration, nous permet également d'expliquer des écarts entre mesure et simulation. Afin de pallier le problème de la précision de l'épaisseur de la couche au niveau expérimental (arrêt manuel du plasma) nous avons pu déterminer des marges d'erreurs expérimentales pour que cela n'impacte pas les propriétés optiques finales. Il en est de même pour l'effet d'une modification d'indice qui peut être liée à une modification de l'épaisseur lors du dépôt ou d'un recuit.

Cette étude à l'aide de la simulation nous a également permis de déterminer l'importance d'utiliser dans la simulation un substrat proche de celui utilisé pour les dépôts car un mauvais choix de substrat pour la simulation peut augmenter ou diminuer fortement l'une des propriétés optiques simulées, et par conséquent générer une mauvaise optimisation des empilements.

L'étude expérimentale des empilements a été faite de façon à utiliser des conditions de dépôt très différentes. Les premiers essais de recuits à 500°C pendant 12h nous ont permis de montrer que dans certains cas celui-ci peut être ajouté au procédé de dépôt afin d'améliorer les propriétés optiques des empilements. Après avoir testé au sein du laboratoire plusieurs empilements différents, nous avons pu effectuer les premiers essais dans un réacteur industriel au sein de l'entreprise IREIS-HEF. Ces premiers résultats ont également été concluants en présentant un bon accord entre les simulations et les mesures mais également une reproductibilité et une homogénéité des échantillons quel que soit le type de substrat et l'emplacement dans le réacteur. La faisabilité du transfert vers l'échelle industrielle de la technologie présentée dans cette thèse, en termes de matériaux et procédés associés, est donc démontrée. En prévision, cette technologie fait à ce jour l'objet d'une demande de brevet.







---

## **Conclusion**

---



### CONCLUSION GÉNÉRALE

L'énergie solaire thermodynamique est un moyen de produire aussi bien de la chaleur que de l'électricité et peut donc répondre à la demande grandissante de production d'énergies renouvelables pour pallier la raréfaction, les coûts élevés et les émissions de gaz à effet de serre des énergies fossiles.

Dans le but d'améliorer le rendement des centrales linéaires, ces travaux se sont concentrés sur les tubes absorbeurs utilisés dans les centrales solaires de type linéaire. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés aux revêtements à sélectivité spectrale déposés à la surface de ces tubes absorbeurs qui permettent d'en améliorer les performances optiques, en augmentant leur absorption solaire et en limitant les pertes radiatives.

Dans ce contexte nous avons pour objectif d'élaborer et caractériser des empilements multicouches à base de tungstène W et de carbure de silicium amorphe hydrogéné SiC:H, afin de montrer s'ils répondent aux besoins de sélectivité spectrale, de tenue en température et si possible à l'oxydation pour ce type d'application.

Pour ce faire nous avons tout d'abord démontré la faisabilité de ce type d'empilements multicouches dans un réacteur existant au préalable au laboratoire PROMES. Ces empilements ont été élaborés à partir de couches déposées par PACVD basse fréquence pour les couches de SiC:H et par PVD RF magnétron pour les couches de tungstène. Cette première étape a nécessité en premier lieu la maîtrise des deux techniques de dépôt afin d'obtenir des couches ayant les propriétés optiques requises pour la réalisation d'empilements à sélectivité spectrale, et en second lieu de nombreuses caractérisations notamment sur des échantillons ayant subi des essais de vieillissement à différentes températures (500-700°C) pour plusieurs durées de recuit (jusqu'à 96h). Au final, nous avons montré que ce type d'empilement pouvait satisfaire la fonction de sélectivité spectrale recherchée, tout en présentant une tenue en température intéressante. Des empilements aux propriétés stables à l'air jusqu'à 96h à 500°C et 24h à 600°C ont notamment été obtenus.

Suite à cette première étude fructueuse, et dans un but final de transfert de la technologie vers l'industrie, il a été nécessaire de faire évoluer le procédé de dépôt. Le réacteur utilisé pour l'étude préliminaire présentait en effet des limites, notamment en ce qui concerne son extrapolation à grande échelle du fait de la nature des modes d'excitation plasma utilisés. Nous étions en effet limités à une génération du plasma par excitation basse fréquence pour l'élaboration des films SiC:H, procédé qui est rarement utilisé dans l'industrie, en dehors des applications microélectroniques, à cause des densités de puissance élevées qu'elle nécessite et qui ne sont pas adaptées au dépôt sur de grandes surfaces. De plus la pression de travail était nécessairement différente pour les deux types de plasma utilisés (PACVD 0,7 Torr et PVD  $10^{-2}$  Torr). Ainsi, le niveau de pression dans le réacteur doit être modifié à chaque étape d'élaboration de l'empilement multicouche, ce qui augmente les temps de dépôt. La conception et la mise en œuvre d'un nouveau réacteur plus adapté au transfert technologique a donc été nécessaire. Ce nouveau réacteur permet donc de travailler à pression constante, en utilisant un plasma micro-ondes plus basse pression pour l'élaboration des couches SiC:H, et la PVD RF magnétron pour les couches de W. Cette technologie assistée par micro-ondes permet également de générer et d'entretenir le plasma en volume pour éviter l'injection de

## Conclusion générale

---

densités de puissance élevées par un générateur basse fréquence directement relié au substrat. Les densités électroniques plus élevées des plasmas micro-ondes donnent également accès à des vitesses de dépôt plus importantes.

Différents films de carbure de silicium hydrogéné et de tungstène ont par la suite été réalisés en faisant varier les conditions expérimentales (température et tension d'autopolarisation (excitation BF) appliquées au substrat, pourcentage de précurseur pour la PACVD, ajout de micro-ondes pour la PVD). La physico-chimie ainsi que les propriétés optiques de ces matériaux ont été caractérisées par de nombreuses techniques et l'influence des paramètres d'élaboration sur ces propriétés a été étudiée en détail. Nous avons fait ressortir plusieurs familles significatives de monocouches SiC:H et W, en termes de propriétés optiques, de faibles à forts indices optiques : indice de réfraction  $n$  compris entre 1,7 et 2,7 pour les SiC:H et entre 3,2 et 3,7 pour les W. À partir de cet éventail de monocouches et du choix de conditions opératoires permettant d'envisager un transfert industriel, certains couples W/SiC:H ont été choisis pour réaliser des empilements sélectifs performants.

Aidés d'une étude de simulation optique ayant pour fonction l'optimisation des performances optiques des empilement sélectifs en jouant sur les épaisseurs des monocouches insérées dans les empilements, nous avons déterminé que le nombre de couches pour un empilement optimal était de quatre couches W/SiC:H/W/SiC:H, ainsi que le rôle de chacune des couches en présence (une couche réflectrice infrarouge métallique et un absorbeur solaire interférentiel 3 couches céramique/métal/céramique). Cette étude associée aux résultats expérimentaux a permis de mettre en avant l'importance du choix du substrat, l'impact de la variation des indices optiques, mais également l'influence des épaisseurs de chacune des couches et de l'empilement complet sur les propriétés optiques. Ces résultats permettent d'expliquer en partie les écarts entre les propriétés optiques issues de la simulation et celles obtenues par les mesures expérimentales, et d'affiner autant les modèles optiques que les conditions d'élaboration.

Les empilements multicouches obtenus sur substrats métalliques présentent une bonne sélectivité spectrale et pour la majorité ont une bonne stabilité optique et morphologique après un recuit de 12h à 500°C sous air filtré. Les meilleures performances obtenues pour les dépôts réalisés à 200°C, température d'élaboration similaire à celle utilisée dans l'industrie, sont une absorbance solaire de 79,4% et une émissivité dans l'infrarouge de 31,3% (soit un rendement héliothermique de 43,8%). Pour les dépôts réalisés à 350°C une absorbance solaire de 73,3% et une émissivité de 14,9% (soit un rendement héliothermique de 56,3%) sont obtenues.

Forts de ces résultats, nous avons lancé une campagne d'expérimentations dans un réacteur industriel chez notre partenaire IREIS-HEF. Les premiers essais ont donné lieu à des échantillons homogènes ayant des propriétés optiques très intéressantes, à savoir une forte absorbance solaire de 91,5% et une relativement faible émissivité de 27% à 500°C, soit un rendement héliothermique de 68%. Ces réalisations à l'échelle industrielle sont très encourageantes pour le devenir de la technologie développée dans le cadre de cette thèse.

Maîtrisant l'élaboration des monocouches de SiC:H et de W et leur association dans des empilements multicouches fournissant la fonction de sélectivité spectrale recherchée, nous pouvons envisager les études complémentaires ci-dessous, à court et moyen termes.

D'une part, des tests de dépôts sur tubes (7,6 cm de diamètre et 10 cm de hauteur) au sein du laboratoire PROMES, en suivant le type de configuration d'un réacteur industriel afin d'étoffer les expérimentations permettant d'envisager un transfert industriel plus facile. Ces nouveaux essais seront mis en œuvre très prochainement car ils ont été anticipés lors de la conception du réacteur, prévu pour évoluer facilement du dépôt sur substrats plans au dépôt sur tubes.

D'autre part, des tests de vieillissement accéléré en cyclages longs jour/nuit sont envisagés en modifiant l'atmosphère (air sec, air humide, gaz neutre), la température et le temps de recuit (quelques heures à quelques semaines). L'intérêt du cyclage est qu'il permet d'être plus représentatif des contraintes thermomécaniques appliquées au tube en fonctionnement dans une centrale solaire. Ces différents essais pourront être effectués dans le banc de vieillissement ALTHAIA localisé au laboratoire PROMES. Des tests de vieillissement accéléré sous irradiation solaire concentrée pourront également être effectués à Odeillo (dispositif SAAF) dans le but de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation. Ces divers tests de vieillissement accéléré donneront accès à des estimations de durée de vie.

Ces essais de vieillissement seront complétés par des tests de vieillissement thermomécanique accéléré effectués à l'École des Mines de Saint-Etienne en faisant varier les contraintes mécaniques appliquées et la température de travail. Ces expérimentations sont représentatives du type de contraintes thermomécaniques auxquelles sont soumis les tubes irradiés contenant le fluide caloporteur dans les centrales solaires linéaires : phénomènes de fatigue/fluage dus aux cycles thermiques de forte amplitude (cycles jour/nuit, passages nuageux), ainsi qu'aux contraintes en tension dues au fluide caloporteur sous pression.

À la suite de cette thèse, d'autres travaux de thèse vont débiter dès octobre 2017. En effet mes travaux se sont focalisés sur les matériaux et empilements que l'on peut obtenir par les procédés choisis. L'étude du couplage simultané entre modes PVD et PACVD sera étudié pour réaliser des couches nanocomposites à base W/SiC:H, pour les utiliser comme absorbeurs solaires nanocomposites dans les empilements sélectifs. Le but applicatif visé est l'augmentation du rendement héliothermique de ces derniers par utilisation d'effets plasmoniques inhérents à ce type de matériau composite.

Finalement, en ce qui concerne le transfert industriel, le dépôt sur des tubes de grandes dimensions combinant le savoir-faire du laboratoire PROMES et de l'entreprise IREIS-HEF pourrait permettre de les tester en conditions réelles d'utilisation sur l'installation pilote cylindro-parabolique MICROSOL'R (Equipex SOCRATE, voir photo). Des mesures de performances optiques et thermiques des tubes revêtus peuvent être envisagées pour comparer les propriétés de nos solutions avec celles de technologies déjà existantes.





---

# **ANNEXES**

---





## ANNEXES : FORMULES ET MODELES DE DISPERSION (ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE)

### 1 - Formule de dispersion New Amorphous

Technical Note

Spectroscopic Ellipsometry TN12

### New Amorphous 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 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 material's optical properties by adjusting specific fit parameters.

This application note deals with the new amorphous dispersion formula. For further information about the original theory derived from Forouhi-Bloomer, please refer to the technical note "Forouhi Bloomer alias Amorphous dispersion formula".

#### New Amorphous theoretical model

The "New Amorphous" dispersion formula was derived by Horiba Jobin Yvon on the basis of Forouhi-Bloomer formulation. This new formulation was established in order to give a Lorentzian shape to the expressions of the extinction coefficient and refractive index. The absorption coefficient is given by :

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j \cdot (\omega - \omega_0)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} & ; \text{for } \omega > \omega_0 \\ 0 & ; \text{for } \omega \leq \omega_0 \end{cases} \quad (1)$$

The refractive index is written through this formula :

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B \cdot (\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (2)$$

where :

$$\begin{cases} B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j} \cdot (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_0)^2) \\ C_j = 2 \cdot f_j \cdot \Gamma_j \cdot (\omega_j - \omega_0) \end{cases} \quad (3)$$

#### Extension to multiple oscillators: «N - New Amorphous»

The New Amorphous formulation can be extended to the case where many oscillators are present in the material. Such dispersions are called "N - New Amorphous" and are given in the array below.

Formula	Number of oscillators	Number of parameters
New Amorphous	N=1	5
Double New Amorphous	N=2	8
Triple New Amorphous	N=3	11

The equations for  $k(\omega)$  and  $n(\omega)$  for N oscillators are given below :

- for the extinction coefficient :

$$k(\omega) = \begin{cases} \sum_{j=1}^N \frac{f_j \cdot (\omega - \omega_0)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} & ; \text{for } \omega > \omega_0 \\ 0 & ; \text{for } \omega \leq \omega_0 \end{cases} \quad (4)$$

- for the refractive index :

$$n(\omega) = n_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{B_j \cdot (\omega - \omega_j) + C_j}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (5)$$

Increasing the number of oscillators leads to a shift of the peaks of absorption toward the ultraviolet region.

#### The parameters of the equation

##### Parameter describing the refractive index

The term  $n(\infty)$  is an additional parameter, at least greater than one and equal to the value of the refractive index when  $\omega \rightarrow \infty$ .

HORIBA JOBIN YVON

Explore the future

HORIBA

## Spectroscopic Ellipsometry

TN12

4 parameters describe the extinction coefficient.

- $f_j$  ( $j=1, 2, 3$ ) (in eV) is related to the strength (amplitude) of the extinction coefficient peak. As the value of  $f_j$  increases both values of the refractive index and extinction coefficient increases. Generally,  $0 < f_j < 1$ .
- $\Gamma_j$  ( $j=1, 2, 3$ ) (in eV) is the broadening term of the peak of absorption. The larger  $\Gamma_j$  is the larger the absorption peak but the smaller its amplitude. Generally,  $0.2 < \Gamma_j < 8$ .
- $\omega_j$  (in eV) is approximately the energy at which the extinction coefficient is maximum (peak of absorption). As the value of  $\omega_j$  increases the absorption peak is shifted towards the UV region. Generally,  $1.5 < \omega_j < 10$ .
- $\omega_g$  (in eV) is the energy band gap. It is equal to the minimum of energy required for a transition from the valence band to the conduction band. It is the energy from which the absorption starts to be non-zero:  $k(E \geq E_g) \geq 0$ . Always,  $\omega_g < \omega_j$ .

Relations between "Amorphous" and "New Amorphous" parameters

The array below gives the relations between the parameters of Forouhi-Bloomer and New Amorphous dispersion formulae.

Forouhi-Bloomer	New Amorphous
A	$f_j$
B	$2 \cdot \omega_j$
C	$\omega_j^2 + \Gamma_j^2$
$\sqrt{\epsilon_\infty}$	$n_\infty$
$E_g$	$\omega_g$

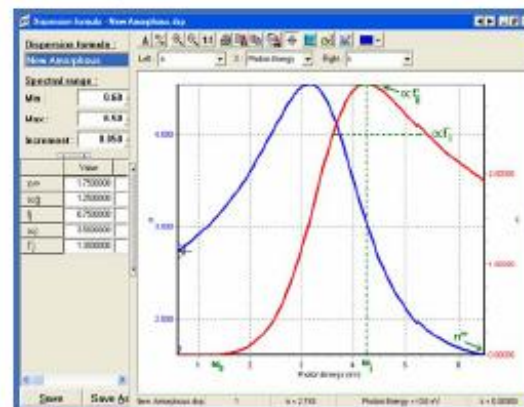
N.B: In DeltaPsi2 software, the user is advised to perform fitting using the "New Amorphous" formula (and its extensions) instead of the "Amorphous" one because B and C parameters are often correlated.

### Parameter setup

Note that :

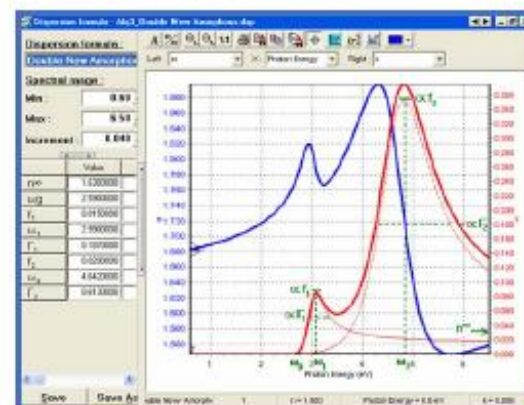
- The graphs below show the different contributions (in red dashed lines) to the imaginary part of the Double New Amorphous dielectric function (in red bold line).
- The sign "α" before a given parameter means that either the amplitude or the broadening of the peak is linked to that parameter.

### New Amorphous function



Optical properties of amorphous silicon given by the New Amorphous function

### Double New Amorphous function



Optical properties of Alq3 given by the Double New Amorphous function

### Applications to materials

The new amorphous model works particularly well for amorphous materials exhibiting an absorption in the visible and/or FUV range (absorbing dielectrics, semiconductors, polymers).

We advise the user to compare the results obtained between the new amorphous and Tauc-Lorentz dispersion formula. The Tauc-Lorentz model may fit better the absorption part of the experimental spectrum.

HORIBA JOBIN YVON

Explore the future

HORIBA

## Spectroscopic Ellipsometry

TN12

## Materials following the New Amorphous 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	$n_{\infty}$	$\omega_D$	$f_j$	$\omega_j$	$\Gamma_j$	S. R. (eV)
a-C	1.564	0.542	0.123	3.620	2.645	1.5 - 3.5
AlGaAs	1.123	4.170	2.192	5.569	0.510	0.6 - 3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.56	9.85	2.46	10.4	0.44	0.73 - 4.73
AlN	1.574	0.490	0.558	5.604	7.897	1.5 - 5
Alq3	1.526	0.422	0.061	8.465	2.278	0.75 - 4
Amino-Silane	1.298	1.342	0.181	4.659	3.166	1.5 - 6
a-Si	1.750	1.250	0.750	3.5	1.3	1.5 - 5
p-Si	2.626	0.599	0.123	3.908	0.510	1.5 - 5
AsSe	2.499	1.686	0.242	2.471	0.562	0.75 - 4.5
AZO	1.923	2.628	0.134	3.575	0.516	0.6 - 2
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub>	1.843	3.702	0.256	4.892	0.940	1.5 - 5.5
BaTiO <sub>3</sub>	1.500	3.000	0.100	5.000	0.500	1.5 - 5.5
BaFeO	2.538	0.936	0.022	2.374	0.213	0.75 - 4.7
BK7	1.456	5.500	0.073	8.127	1.347	1.5 - 5.5
Ge doped CH	3.270	-3.336*	0.010	2.550	0.245	1.5 - 6
CH	1.650	0.488	0.084	3.443	1.839	0.7 - 3
CFx	1.361	2.108	0.023	4.299	1.186	0.7 - 4.75
DLC	1.501	0.420	0.093	2.783	2.237	0.75 - 4.75
Organic EL/HTL	0.580	-1.104*	0.222	11.552	4.026	0.75 - 4
Fe oxide	1.787	0.510	0.179	3.262	1.149	0.75 - 4.75
GaN	2.145	2.620	0.048	4.298	0.290	0.65 - 3
GeO <sub>2</sub>	1.576	1.172	0.199	1.262	6.064	0.75 - 2
Glass	1.130	3.428	0.009	16.953	0.282	0.65 - 5
Glass 1737	0.626	3.238	0.0549	41.765	2.309	1.5 - 6.5
HfO <sub>2</sub>	1.436	4.831	0.259	12.138	2.718	0.75 - 4.5
InN	2.200	1.900	0.200	2.250	0.250	
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	1.857	-6.448*	0.006	4.915	0.762	0.75 - 3
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.526	3.429	0.111	3.631	0.484	1.5 - 5
LiAlO <sub>3</sub>	2.139	-12.354*	0.003	2.533	0.518	
LiNbO <sub>3</sub>	2.149	4.183	0.478	4.902	0.556	1.5 - 5
MoSi	2.089	-5.109*	0.172	2.928	4.385	0.75 - 4.5
LPCVD Nitride	1.834	2.192	0.164	5.412	2.170	1.5 - 4.7
NPD	1.781	2.763	0.054	3.374	0.318	0.75 - 4

Materials	$n_{\infty}$	$\omega_D$	$f_j$	$\omega_j$	$\Gamma_j$	S. R. (eV)
e-PEDOT-PSS	1.563	4.149	0.0027	5.163	0.152	
o-PEDOT-PSS	1.471	3.374	0.025	6.542	0.773	0.8 - 5.4
PI	1.485	3.604	0.092	5.375	1.322	1.5 - 6.5
Photoresist	1.557	1.301	0.011	5.352	0.490	1.5 - 6.5
Polymer	1.660	0.875	0.0434	2.435	0.442	0.6 - 4
PMMA	1.456	3.667	0.130	4.212	7.144	0.6 - 6
e-PPV	1.516	2.878	0.0832	3.144	0.126	
o-PPV	1.538	1.766	0.0763	2.383	0.241	0.8 - 5.3
PZT	2.345	3.000	0.183	4.350	0.424	0.6 - 4.7
Resist	1.537	2.629	0.00364	5.312	0.079	1.5 - 3
SiGeC	3.023	0.500	0.100	4.000	0.900	0.8 - 3
SiN <sub>x</sub>	2.071	4.388	0.657	5.288	2.848	1.5 - 6.5
SiN <sub>2</sub>	1.750	3.420	0.160	7.310	1.700	0.75 - 4.5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.794	2.221	0.031	7.340	0.623	0.75 - 4.75
SiO	1.500	2.362	0.0841	5.878	1.561	0.6 - 6
TAC	1.448	2.947	0.0507	5.244	1.966	1.5 - 4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.788	3.892	0.225	5.170	0.700	1.4 - 5
TeO <sub>2</sub>	2.096	2.952	0.278	4.282	0.652	0.75 - 4
TiO <sub>2</sub>	2.096	2.952	0.278	4.282	0.652	0.75 - 4
TiVO <sub>x</sub>	1.879	1.479	0.124	3.848	0.849	0.75 - 4
WO <sub>3</sub>	1.818	2.199	0.025	4.734	0.325	1.5 - 4.5
WO <sub>x</sub>	2.646	2.952	0.802	3.105	1.011	1.5 - 4.5
ZnO <sub>x</sub>	1.405	2.737	0.102	3.385	0.305	1.5 - 4
ZnO <sub>2</sub>	1.852	3.062	0.127	3.372	0.218	1.5 - 4

## Materials following the Double New Amorphous model

Materials	$n_{\infty}$	$\omega_D$	$f_j$	$\omega_j$
Alq3	1.630	2.590	0.029	4.642
AZO	1.605	1.825	0.001	3.520
EIL	1.329	0.376	0.0203	5.420
EML	1.329	0.376	0.0203	5.420
ETL	1.702	2.881	0.0979	2.976
FeCo oxide	1.266	0.524	0.142	2.230
Blue Filter	1.616	1.463	0.0333	1.620
Ge	2.389	-0.918*	0.366	4.436
HIL	1.895	2.895	0.135	3.275
HTL	1.702	2.858	0.097	3.201
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.427	3.047	0.020	4.922
ITO	1.555	2.866	0.777	3.385
LaTeMnO	1.650	0.227	0.049	4.307
NPD	1.717	2.893	0.086	3.187
p-Si	1.800	2.250	0.550	3.250
TPD	1.571	2.515	0.00723	3.933
Varnish	1.604	-0.519*	0.053	-1.682*

HORIBA JOBIN YVON

Explore the future

HORIBA

## Spectroscopic Ellipsometry

TN12

Materials	$\Gamma_1$	$f_2$	$\omega_2$	$\Gamma_2$	S. R. (eV)
Alq3	0.613	0.015	2.990	0.187	0.75 - 4
AZO	0.176	0.022	4.126	0.761	
EIL	0.385	0.003	3.031	0.169	0.8 - 4
EML	0.385	0.003	3.031	0.169	0.8 - 4
ETL	0.100	-0.060*	3.398	-0.538*	0.8 - 4
FeCo oxide	0.976	0.905	0.346	-0.016*	0.75 - 4
Blue Filter	0.0634	0.00588	1.928	0.117	0.7 - 2
Ge	1.862	0.003	2.248	0.119	0.8 - 2
HIL	0.369	0.0109	3.688	0.229	0.8 - 4
HTL	0.298	0.0071	3.604	0.167	0.8 - 4
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.740	0.049	4.049	0.662	1.5 - 5
ITO	0.230	0.003	5.025	0.075	0.8 - 4
LaTeMnO	0.771	0.059	1.815	0.459	
NPD	0.185	0.031	3.493	0.232	0.75 - 4
p-Si	0.450	0.250	4.250	0.500	
TPD	0.232	0.0206	3.440	0.202	
Varnish	0.201	0.001	6.367	0.654	1.5 - 6.5

## References

1. E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids II, Chap. 7.
2. A. R. Forouhi, I. Bloomer, Phys. Rev. B 34, 7018-7026 (1986).
3. A. R. Forouhi, I. Bloomer, Phys. Rev. B 38, 1865 (1988).
4. G.E. Jellison, F.A. Modine, Phys. Rev. , 69(3), 371-374 (1996).

## Materials following the Triple New Amorphous model

Materials	$n^\infty$	$\omega_2$	$f_1$	$\omega_1$	$\Gamma_1$	$f_2$
CuPc	1.300	1.000	0.003	1.700	0.050	0.002
PET	1.653	2.216	0.00036	4.174	0.133	0.0095
Poly-carbonate	1.000	3.500	0.010	4.500	0.200	0.100
ARC coating Polymer	1.565	4.373	0.00289	5.451	0.189	0.0316
Photoresist	1.480	3.980	0.00048	5.426	0.0536	0.0046

Materials	$\omega_2$	$\Gamma_2$	$f_3$	$\omega_3$	$\Gamma_3$	S. R. (eV)
CuPc	2.000	0.050	0.020	3.750	0.479	0.6 - 4
PET	5.018	0.303	0.00704	6.421	0.339	1.5 - 6.5
Poly-carbonate	5.500	1.000	0.050	6.300	1.000	1.5 - 6.5
ARC coating Polymer	4.385	0.0204	0.0248	6.363	0.455	1.5 - 6.5
Photoresist	4.397	0.115	0.0242	6.453	0.366	1.5 - 6.5

HORIBAJOBIN YVON

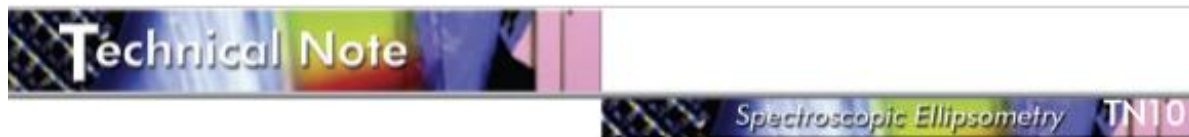
Find us at [www.jobinyvon.com](http://www.jobinyvon.com) or telephone:

USA: +1-732 494 8660 France: +33 (0)1 64 54 13 00 Japan: +81 (0)3 3861 8231  
 Germany: +49 (0)69 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

Explore the future

HORIBA

## 2 – Modèle de dispersion Classical



## 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.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cdot \omega_s^2}{\omega_s^2 - \omega^2 + i \cdot \Gamma_0 \cdot \omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i \cdot \Gamma_d \cdot \omega} + \sum_j \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i \cdot \gamma_j \cdot \omega}$$

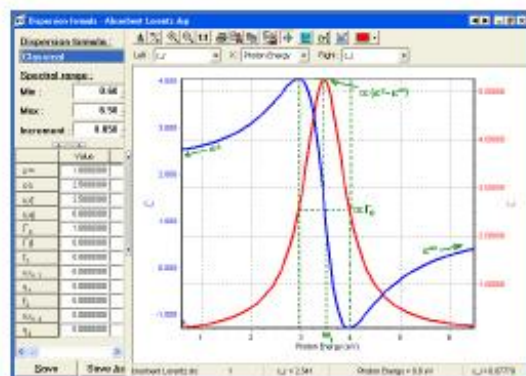
#### • Lorentz dispersion model

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.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cdot \omega_s^2}{\omega_s^2 - \omega^2 + i \cdot \Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^N \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i \cdot \gamma_j \cdot \omega}$$



HORIBA JOBIN YVON

Explore the future

HORIBA

### Parameters describing the real part of the dielectric function

- The constant  $\epsilon_{\infty}$  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  $\epsilon_s$  ( $\epsilon_s > \epsilon_{\infty}$ ) gives the value of the static dielectric function of 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  $\Gamma_0$  of the peak of the single Lorentz oscillator.

### Parameters describing the imaginary part of the single Lorentz oscillator dielectric function

- $\omega_s$  (in eV) is the resonant frequency of the oscillator whose energy corresponds to the absorption peak. When  $\omega_s$  increases then the peak is shifted to higher photon energies. Generally,  $1 \leq \omega_s \leq 20$ .
- $\Gamma_0$  (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  $\epsilon_2(\omega)$ ,  $\Gamma_0$  is generally equal to the Full Width At Half Maximum (FWHM) of the peak. As  $\Gamma_0$  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  $\gamma_j$  decreases. Generally,  $0 \leq f_j \leq 10$ .
- $\omega_{0j}$  (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  $\omega_s$ . Generally,  $1 \leq \omega_{0j} \leq 8$ .
- $\gamma_j$  (in eV) ( $j = 1, 2 \dots N$ ) parameter is the broadening parameter corresponding to the peak energy of each oscillator. It behaves like  $\Gamma_0$ . Generally,  $0 \leq \gamma_j \leq 10$ .

# Spectroscopic Ellipsometry

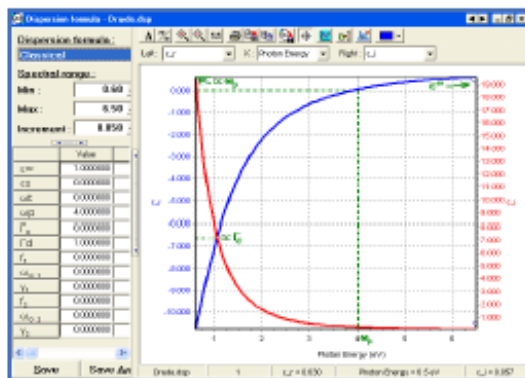
• **Drude dispersion model**

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 ( $\Gamma_0=0, \omega_1 = 0$ ).

In the DeltaPsi2 software the classical dispersion formula contains the Drude model expressed as below:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i \cdot \Gamma_d \cdot \omega}$$



Classical Drude function

- $\omega_p$  is the plasma frequency corresponding to the photon energy position where  $\epsilon_1(\omega)$  is approximately zero. When  $\omega_p$  increases then the amplitude of the  $\epsilon_1(\omega)$  and  $\epsilon_2(\omega)$  increases too.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N \cdot e^2}{m \cdot \epsilon_0}}$$

- $\Gamma_d$  (in eV) is the collision frequency. As  $\Gamma_d$  increases the broadening of the absorption tail increases too. Generally, for metals  $0.4 < \Gamma_d < 4$ .

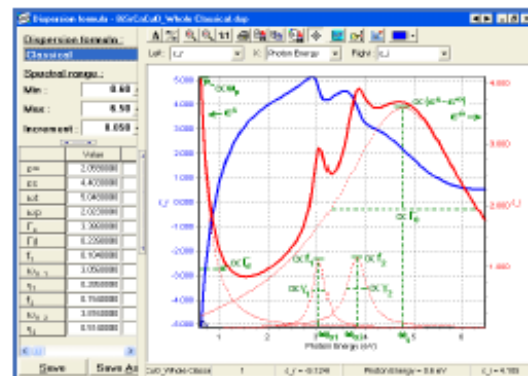
**Application to Materials**

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, RuO<sub>2</sub>).

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 Bi<sub>2</sub>RuCaCuO

**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	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_{\infty}$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\Gamma_0$	$\Gamma_d$
Ag	-2.675*	3.401	9.6310	8.707	1.763	0.073
Al	0.969	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	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 <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.0	5.377	3.196	0	0	0
SnO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> FeO <sub>5</sub>	3.410	4.636	3.369	0.305	0.346	0.165
ZnO	1	2.900	7.250	5.450	2.700	17.150

## Spectroscopic Ellipsometry

TN10

## List of materials following Drude and double Lorentz oscillator models

Materials	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_a$	$\omega_L$	$\omega_D$	$\Gamma_0$	$\Gamma_d$
Al	0.884	0	0	13.346	0	0.119
Au	-4.230 <sup>*</sup>	6.966	8.481	7.971	7.449	0.078
BiSrCuO	2.059	4.403	5.048	2.023	3.388	0.239
C60	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 <sup>*</sup>
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 <sup>*</sup>	0	0	5.415	0	1.942
TiN	3.050	0	0	12.071	0	11.321

Materials	$\Gamma_1$	$\omega_{0,1}$	$\gamma_1$	$\Gamma_2$	$\omega_{0,2}$	$\gamma_2$
Al	9.255	1.990	1.667	7.766	1.572	0.391
Au	-1.476 <sup>*</sup>	0.182	4.243	-3.011 <sup>*</sup>	6.619	2.692
BiSrCuO	0.104	3.058	0.285	0.154	3.816	0.514
C60	0.223	2.704	0.439	0.364	3.523	0.420
Cu	-6.330 <sup>*</sup>	-2.137 <sup>*</sup>	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	0.060	4.042	1.203
Ta	-1.935 <sup>*</sup>	-1.971 <sup>*</sup>	0.926	18.717	7.896	26.969
Ti	0.300	-5.789 <sup>*</sup>	-0.404 <sup>*</sup>	2.102	-3.328 <sup>*</sup>	2.203
TiN	-1.089 <sup>*</sup>	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](http://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 (1966)
- 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](http://www.ece.tamu.edu/People/bios/hemmer_files/15-dispersion.ppt)

This document is not controlled by the optical characterisation team in France - 11/2005

HORIBAJOBIN YVON

Find us at [www.jobinyvon.com](http://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)69 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

Explore the future

HORIBA



## 3 – Modèle de dispersion Drude

## Technical Note

Spectroscopic Ellipsometry TN09

## 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:

$$m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} + m \cdot \Gamma_d \cdot \vec{v} = -e \cdot \vec{E} \quad (1)$$

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  $\omega$  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  $D_{tot} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) E$ . A new expression for the total density of current is then given by:

$$\vec{J}(\omega) = \frac{\partial D_{tot}}{\partial t} = i\omega \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E} \quad (6)$$

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:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{N e^2}{m \epsilon_0} \cdot \frac{1}{(\omega^2 - i\Gamma_d \omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \quad (8)$$

Note that for  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\epsilon(\omega) \rightarrow 1$  then it is possible to rewrite the dielectric function as:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \quad (9)$$

like in DP2 software, where  $\epsilon(\infty)$  is the high-frequency contribution that is usually superior or equal to one.

HORIBA JOBIN YVON

Explore the future

HORIBA

## 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  $\epsilon$  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  $\omega^2 \gg \Gamma^2$  then  $\epsilon_1(\omega) = 1 - (\omega_p^2/\omega^2)$ . The imaginary part of the dielectric function can be approximated by  $\epsilon_2(\omega) = (\omega_p^2 \Gamma/\omega^3)$  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  $\omega_p$  and  $\Gamma_d$  influence the real and imaginary parts of the dielectric function.

- $\omega_p$  is the plasma frequency. It corresponds to the photon energy position where  $\epsilon_1(\omega)$  is approximately zero. As  $\omega_p$  increases the amplitude of  $\epsilon_1(\omega)$  and  $\epsilon_2(\omega)$  increases too.
- $\Gamma_d$  (in eV) is the collision frequency. Generally, for metals  $0 < \Gamma_d < 4$ . As  $\Gamma_d$  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

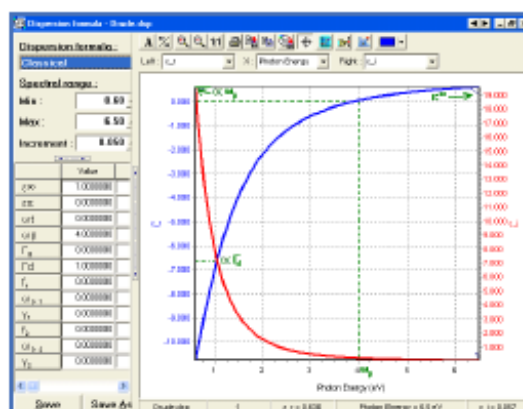
The Drude oscillator describes well the optical properties of metals but does not take into account the notion of optical energy band gap  $E_g$  semiconductors and the quantum effects.

## Parameter setup

Note that:

- 1 - The Drude's dielectric function is available in the Classical dispersion formula in the DeltaPsi2 software.
- 2 - The sign  $\alpha$  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	$\epsilon^\infty$	$\omega_p$	$\Gamma_d$	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 à 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/bios/hemmer\\_files/15-dispersion.ppt](http://www.ece.tamu.edu/People/bios/hemmer_files/15-dispersion.ppt)

HORIBA JOBIN YVON

Find us at [www.jobinyvon.com](http://www.jobinyvon.com) or telephone:

USA: +1-732 494 8660 France: +33 (0)1 64 54 13 00 Japan: +81 (0)3 3861 8231  
Germany: +49 (0)89 462317-0 UK: +44 (0) 20 8204 6142 Italy: +39 02 57603050  
China: +86 (0)10 6049 2216 Other Countries: +33 (0)1 64 54 13 00

Explore the future

HORIBA



---

# **BIBLIOGRAPHIE**

---



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] "<https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie> , consulté le 7/06/2017", 2017.
- [2] "<https://www.quelleenergie.fr/magazine/developpement-durable/26-pour-cent-production-mondiale-energies-renouvelables-39545/> , consulté le 15 juin 2017", 2017.
- [3] Observ'ER, "Filière solaire thermodynamique", 2016.
- [4] W.Welford and R. Winston, "The optics of non imaging concentrators", *Light Sol. energy*, 1978.
- [5] R. Chauvin, "Évaluation de la ressource solaire pour la gestion optimisée de centrales CSP", Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia, 2016.
- [6] X. Py, Y. Azoumah, and R. Olives, "Concentrated solar power: Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 306–315, 2013.
- [7] H. Espargilliere, "Système de refroidissement sec et de production d'eau pour centrale électrosolaire thermodynamique à cycle de Rankine", Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia, 2017.
- [8] A. Ferrière, "Centrales solaires thermodynamiques", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. BE 8 903, 2008.
- [9] "[https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project\\_detail.cfm/projectID=20](https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=20)", consulté le 23/01/2017".
- [10] "<http://www.acciona-energia.com/areas-of-activity/other-technologies/csp/major-projects/nevada-solar-one-csp-plant/> , consulté le 23/01/2017", 2017.
- [11] "[https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project\\_detail.cfm/projectID=62](https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=62)", consulté le 23/01/2017." .
- [12] "<http://www.lightzoomlumiere.fr/article/ivanpah-173-500-heliostats-pour-3-centrales-deelectricite-solaire/> , consulté le 23/01/2017", 2017.
- [13] "<http://www.latribune.fr/entreprises-finance/industrie/energie-environnement/20140213tribb7606527e/la-centrale-solaire-ivanpah.html?page=7> , consulté le 23/01/2017", 2017.
- [14] G. Descombes and J. Magnet, "Moteurs non conventionnels", *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2000.
- [15] "[https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project\\_detail.cfm/projectID=58](https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=58)", consulté le 23/01/2017".

## Bibliographie

---

- [16] “[https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project\\_detail.cfm/projectID=272](https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=272) , consulté le 23/01/2017”.
- [17] “<http://www.stelaworld.org/linear-fresnel-reflectors/>, consulté le 20/01/2017”.
- [18] “ISO 9050: Glass in building - determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance and ultra violet transmittance and related glazing factors”, vol. ISO 9050, 1990.
- [19] “ISO 9845-1:1992; Solar energy - Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions - Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1.5”, 1992.
- [20] NREL, “Reference Solar Spectral Irradiance”, vol. 82, 2016.
- [21] C. Atkinson, C. L. Sansom, H. J. Almond, and C. P. Shaw, “Coatings for concentrating solar systems - A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 113–122, 2015.
- [22] C. E. Kennedy, “Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials”, July, 2002.
- [23] H. Sai, H. Yugami, Y. Kanamori, and K. Hane, “Solar selective absorbers based on two-dimensional W surface gratings with submicron periods for high-temperature photothermal conversion”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 79, no. 1, pp. 35–49, 2003.
- [24] H. C. Barshilia, S. John, and V. Mahajan, “Nanometric multi-scale rough, transparent and anti-reflective ZnO superhydrophobic coatings on high temperature solar absorber surfaces”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 219–224, 2012.
- [25] M. Bichotte, T. Kampfe, W. Iff, F. Celle, S. Reynaud, T. Pouit, A. Soum-Glaude, A. Le Gal, L. Dubost, and Y. Jourlin, “High efficiency concentrated solar power plant receivers using periodic microstructured absorbing layers”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 160, pp. 328–334, 2017.
- [26] R. E. Peterson and J. W. Ramsey, “Thin film coatings in solar–thermal power systems”, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, p. 174, 1975.
- [27] J. Thornton and J. Lamb, “Thermal stability studies of sputter-deposited multilayer selective absorber coatings”, *Thin Solid Films*, vol. 96, pp. 175–183, 1982.
- [28] S. Zhao and E. Wäckelgård, “Optimization of solar absorbing three-layer coatings”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 3, pp. 243–261, 2006.
- [29] T. Boström, G. Westin, and E. Wäckelgård, “Optimization of a solution-chemically derived solar absorbing spectrally selective surface”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 1, pp. 38–43, 2007.
- [30] A. Antonaia, A. Castaldo, M. L. Addonizio, and S. Esposito, “Stability of W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1604–1611, 2010.

- [31] D. Xinkang, W. Cong, W. Tianmin, Z. Long, C. Buliang, and R. Ning, "Microstructure and spectral selectivity of Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar selective absorbing coatings after annealing," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12, pp. 3971–3977, 2008.
- [32] N. Selvakumar and H. C. Barshilia, "Solar Energy Materials and Solar Cells ( in press ) Review of physical vapor deposited ( PVD ) spectrally selective coatings for mid- and high- temperature solar thermal applications", pp. 1–63.
- [33] C. Gremion, "Élaboration et caractérisation d ' absorbeurs sélectifs platine - alumine pour le solaire thermique à concentration à haute température", Thèse de l'Université de Lyon, 2016.
- [34] N. Selvakumar and H. C. Barshilia, "Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 1–23, 2012.
- [35] C. H. Trease, H. Hadavinia, and P. E. Barrington, "Solar Selective Coatings : Industrial State-of-the-Art", *Recent Patents Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 1–19, 2013.
- [36] G. a. Niklasson and C. G. Granqvist, "Ultrafine nickel particles for photothermal conversion of solar energy", *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 8, pp. 5500–5505, 1979.
- [37] R. Kivaisi, "Optical properties of selectively absorbing chromium films deposited at oblique angle of incidence", vol. 5, pp. 115–127, 1981.
- [38] M. J. Peterson and F. H. Cocks, "Selenium and tellurium selective absorber coatings produced by an oblique vacuum deposition technique", *Sol. Energy*, vol. 24, no. 3, pp. 249–253, 1980.
- [39] A. Donnadieu and B. O. Seraphin, "Optical performance of absorber-reflector combinations for photothermal solar energy conversion", *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 68, no. 3, p. 292, 1978.
- [40] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugeroux, G. Olalde, and J. J. Serra, "A numerical thermal approach to study the accelerated aging of a solar absorber material", *Sol. Energy*, vol. 86, no. 11, pp. 3153–3167, 2012.
- [41] G. Harding and M. Lake, "Sputter etched metal solar selective absorbing surfaces for high temperature thermal collectors", *Sol. Energy Mater.*, vol. 5, pp. 445–464, 1981.
- [42] A. Panchenko, A.A. Goncharov, "Selective Absorber Systems based on Sn, Cr oxides, and Al nitride, in: Coat. Glas", *High-Performance Coatings Transparent Syst. Large-Area And/or High-Vol. Appl*, p. 287, 1999.
- [43] J. P. Becker, R. G. Long, and J. E. Mahan, "Reflection high-energy electron diffraction patterns of carbide-contaminated silicon surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 12, no. 1, p. 174, 1994.
- [44] N. Selvakumar, H. C. Barshilia, K. S. Rajam, and a. Biswas, "Structure, optical properties and thermal stability of pulsed sputter deposited high temperature HfOx/Mo/HfO<sub>2</sub> solar selective absorbers", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 8, pp. 1412–1420, 2010.
- [45] G. B. Smith, P. D. Swift, and a Bendavid, "TiNx films with metallic behavior at high N/Ti ratios for better solar control windows", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 5, p. 630, 1999.



## Bibliographie

---

- [46] M. K. M. Mast, K. Gindele, "Ni/MgF<sub>2</sub> cermet films as selective solar absorbers", *Thin Solid Films*, vol. 126, pp. 37–42, 1985.
- [47] C. Sella, A. Kaba, S. Berthier, and J. Lafait, "Low cost selective absorber based on a Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Sol. Energy Mater.*, vol. 16, pp. 143–154, 1987.
- [48] Q. C. Zhang, "Recent progress in high-temperature solar selective coatings", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 62, no. 1, pp. 63–74, 2000.
- [49] Q. C. Zhang and Y. G. Shen, "High performance W-AlN cermet solar coatings designed by modelling calculations and deposited by DC magnetron sputtering", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 81, no. 1, pp. 25–37, 2004.
- [50] H. Craighead, R. Bartynski, and R. Buhrman, "Metal/Insulator composite selective absorbers", *Appl. Phys. Lett.*, pp. 105–124, 1979.
- [51] J. A. Thornton and J. L. Lamb, "Sputter-deposited Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selective absorber coatings", *Thin Solid Films*, vol. 83, pp. 377–385, 1981.
- [52] "<http://www.societechimiquedefrance.fr/tungstene.html> consulté le 02/03/2017."
- [53] "Fiche de synthèse sur la criticité des métaux - Le tungstène", *Bur. Rech. Géologiques Minières*, pp. 1–7, 2015.
- [54] "Panorama 2011 du marché du tungstène - Rapport public", *Bur. Rech. Géologiques Minières*, p. 108, 2012.
- [55] D. J. Marchand, Z. R. Dilworth, R. J. Stauffer, E. Hsiao, J. H. Kim, J. G. Kang, and S. H. Kim, "Atmospheric rf plasma deposition of superhydrophobic coatings using tetramethylsilane precursor", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 234, pp. 14–20, 2013.
- [56] C. J. Jensen and W. K. S. Chiu, "Open-air laser-induced chemical vapor deposition of silicon carbide coatings", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2822–2828, 2006.
- [57] M. J. Loboda, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of a-SiC:H films from organosilicon precursors", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 12, no. 1, p. 90, 1994.
- [58] W. J. Wu and M. H. Hon, "Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 111, no. 2–3, pp. 134–140, 1999.
- [59] P. a Willermet, M. a Tamor, and W. C. Vassell, "Amorphous hydrogenated on films for tribological plications I . Devel moisture insensitive ving reduced compressive stress", vol. 30, no. 1, pp. 9–18, 1997.
- [60] S. Camargo, A. Baia Neto, R Santos, F. Freire, R. Carius, and F. Finger, "Improved high-temperature stability of Si incorporated a-C:H films", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 7, no. 8, pp. 1155–1162, 1998.

- [61] J. C. Damasceno, S. S. Camargo, F. L. Freire, and R. Carius, "Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 133–134, pp. 247–252, 2000.
- [62] A. Soum-Glaude, L. Thomas, and E. Tomasella, "Amorphous silicon carbide coatings grown by low frequency PACVD: Structural and mechanical description", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23 SPEC. ISS., pp. 6425–6429, 2006.
- [63] A. Soum-Glaude, G. Rambaud, S. E. Grillo, and L. Thomas, "Investigation of the tribological behavior and its relationship to the microstructure and mechanical properties of a-SiC:H films elaborated by low frequency plasma assisted chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 4, pp. 1266–1271, 2010.
- [64] F. Lanckmans, W. D. Gray, B. Brijs, and K. Maex, "A comparative study of copper drift diffusion in plasma deposited a-SiC:H and silicon nitride", *Microelectron. Eng.*, vol. 55, no. 1–4, pp. 329–335, 2001.
- [65] D. S. Kim and Y. H. Lee, "Annealing effects on a-SiC-H and a-SiC-H(F) thin-films deposited by PECVD at room-temperature", *Thin Solid Films*, vol. 261, no. 1–2, pp. 192–201, 1995.
- [66] W. Daves, a. Krauss, N. Behnel, V. Häublein, a. Bauer, and L. Frey, "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*, vol. 519, no. 18, pp. 5892–5898, 2011.
- [67] A. Soum-Glaude, "Analyses expérimentales et simulations numériques d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique", Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia, 2006.
- [68] M. Joinet, "Élaboration par PACVD multifréquence de multi-nanocouche de a-SiC:H : protection d'alliage de titane contre l'usure pour applications aéronautiques", Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia, 2007.
- [69] I. Bousquet, "PACVD haute densité d'organo-siliciés pour la réalisation de couches minces SiCN:H antireflet et de passivation de cellules PV silicium cristallin", Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia, 2014.
- [70] 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", Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia, 2017.
- [71] P. Fauchais, "Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma", *Tech. l'ingénieur*, vol. n4801, no. 0, pp. 0–17, 2013.
- [72] H. Hidalgo, "Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde," Thèse de l'Université de Limoges, 2003.
- [73] L. Rezeau and G. Belmont, "Quelques propriétés des plasmas", pp. 1–11, 2007.
- [74] G. Ben Ghorbal, "Caractérisation mécanique et adhérence de revêtements PVD en carbure de tungstène", Tunis, 2012.

## Bibliographie

---

- [75] K. L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170, 2003.
- [76] S. Nyckees, "Etude et développement d'une nouvelle source ECR produisant un faisceau intense d'ions légers", Paris Sud CEA- Saclay, 2013.
- [77] M. Diers, "Conception, étude et optimisation de nouvelles sources plasma à la résonance cyclotronique électronique. Application aux dépôts par voie chimique et par pulvérisation", Thèse de l'Université de Grenoble, 2013.
- [78] T. Vinh Tran, "Caractérisation et modélisation des plasmas micro-onde multi-dipolaires application à la pulvérisation assistée par plasma multi-dipolaire", Thèse de l'Université de Grenoble, 2006.
- [79] L. Thomas, "Principes et technologies des traitements de surface, Master 1 Energie : matériaux et procédés solaires.", Perpignan.
- [80] J. J. Anne-Marie Pointu, Jérôme Perrin, "Plasmas froids de décharge - Propriétés électriques", *Tech. l'ingénieur*, vol. 2, pp. 1–2, 2015.
- [81] M. Moisan and J. Pelletier, *Plasmas collisionnels - Physique des décharges RF et micro-onde*. 2014.
- [82] E. Fourmond, "Développement de techniques de dépôt plasma et photo assistées pour la réalisation de couches antireflets passivantes en SiNx:H sur silicium multicristallin pour applications photovoltaïques", Thèse de l'INSA Lyon, 2002.
- [83] "Chapitre I Les plasmas : définitions générales", pp. 4–13.
- [84] A. Soum Glaude, L. Thomas, E. Tomasella, J. M. Badie, and R. Berjoan, "Selective effect of ion/surface interaction in low frequency PACVD of SiC:H films: Part A. Microstructural study", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 174–181, 2006.
- [85] A. Soum Glaude, L. Thomas, E. Tomasella, J. M. Badie, and R. Berjoan, "Selective effect of ion/surface interaction in low frequency PACVD of SiC:H films: Part B. Microstructural study," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 174–181, Sep. 2006.
- [86] S. El Hajji, A ; Zaydoun, "Cours de Spectroscopie Infrarouge - Master sciences analytiques", pp. 1–27.
- [87] *Nicolet 6700*, vol. 1. 2015.
- [88] H. Paqueton and J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage : principe et équipement", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2013.
- [89] C. Le Gressus, "Microscopie électronique à balayage", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2012.
- [90] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage: Images, applications et développements", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. 24, 2015.
- [91] "DektakXT," *Bruker*.

- [92] J.-C. Rivoal and C. Frétygny, "Microscopie à force atomique (AFM)", *Tech. l'ingénieur*, vol. Mesures -, no. Mesures mécaniques et dimensionnelles, pp. 1–18, 2005.
- [93] F. Bernoux, J. Piel, C. Defranoux, P. Boher, J. Stehlé, and J. Lecat, "Ellipsométrie - Théorie," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2003.
- [94] "MM16 system hardware User manual", *Horiba Jobin Yvon*, p. 2006, 2006.
- [95] "Tauc-Lorentz Dispersion Formula", *Horiba Jobin Yvon*, pp. 2–4, 1996.
- [96] "Drude Dispersion Model", *Horiba Jobin Yvon*, 1900.
- [97] N. Clark, W. E. Vargas, and D. E. Azofeifa, "Solar absorptance and thermal emittance of cermets with large particles", *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2000.
- [98] "Applications and Use of Integrating Spheres", *Perkin Elmer*, p. 6, 2004.
- [99] "www.mtheiss.com , consulté le 24/06/2017." .
- [100] "http://www.scilab.org/fr/ , consulté le 24/06/2017." .
- [101] A. Grosjean, A. Soum-glaude, and L. Thomas, "Etude , modélisation et optimisation de surfaces fonctionnelles pour les capteurs solaires thermiques à concentration", Université de Perpignan Via Domitia, 2017.
- [102] S. Singh, J. R. Potopowicz, L. G. Van Uitert, and S. H. Wemple, "Nonlinear optical properties of hexagonal silicon carbide", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 19, no. 3, pp. 53–56, 1971.
- [103] H. R. Phillip and E. a. Taft, "Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond", *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 5A, 1964.
- [104] J. Ruste and I. Insa, "Microscopie électronique à balayage Images , applications et développements", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2014.
- [105] A. Furman and A. V. Tikhonravov, "Basics of optics of multilayer systems", 1992.
- [106] H. D. Liu, Q. Wan, B. Z. Lin, L. L. Wang, X. F. Yang, R. Y. Wang, D. Q. Gong, Y. B. Wang, F. Ren, Y. M. Chen, X. D. Cheng, and B. Yang, "The spectral properties and thermal stability of CrAlO-based solar selective absorbing nanocomposite coating", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 226–232, Mar. 2014.
- [107] S. Metals, "Inconel Alloy 625", *www.Specialmetals.com*, vol. 625, no. 2, pp. 1–28, 2013.
- [108] ThyssenKrupp, "Alloy steel tubes for high-temperature service : material data sheet", pp. 1–3, 2011.
- [109] L. Thomas, L. Maillé, J. M. Badie, and M. Ducarroir, "Microwave plasma chemical vapour deposition of tetramethylsilane: Correlations between optical emission spectroscopy and film characteristics", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 142–144, pp. 314–320, 2001.

## Bibliographie

---

- [110] F. Rebib, T. Gaudy, A. Soum-Glaude, I. Caron, T. Da Silva, C. Picard, F. Cournut, and L. Thomas, "Mechanical Study of High Resistance Silicon Carbide Based Multi-Nano-Layers Grown by Multifrequency PACVD", *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, no. S1, pp. S917–S922, 2009.
- [111] F. Rebib, "Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive", Thèse de l'Université Blaise Pascal, 2006.
- [112] E. Tomasella, "Habilitation à diriger des recherches : élaboration par pulvérisation cathodique de couches minces à vocation optique. Etude du procédé, des structures et des propriétés opto-électroniques", 2007.
- [113] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical Properties of Metallic Films for Vertical-Cavity Optoelectronic Devices", *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 22, pp. 5213–5271, 1998.
- [114] U. Neuschaefer-Rube, W. Holzapfel, and F. Wirth, "Surface measurement applying focusing reflection ellipsometry: Configurations and error treatment", *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 33, no. 2, pp. 163–171, 2003.
- [115] F. K. Urban and D. Barton, "Numerical ellipsometry: High accuracy modeling of thin absorbing films in the n-k plane", *Thin Solid Films*, vol. 562, no. 19, pp. 49–55, 2014.
- [116] M. Joinet, S. Pouliquen, L. Thomas, F. Teyssandier, and D. Aliaga, "Comparison between single and multilayered a-SiC:H coatings prepared by multi-frequency PACVD: Mechanical properties", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 11, pp. 2252–2256, 2008.





---

# **VALORISATION**

---





## VALORISATION

### Brevets :

**L. DI GIACOMO**, E. HERNANDEZ, S. QUOIZOLA, A. SOUM-GLAUDE, L. THOMAS, Déclaration d'invention CNRS (DI n°10887-01) pour brevet « *Couches minces SiC(N,O,H) et empilements métal / SiC(N,O,H) à propriétés optiques et mécaniques à haute température, et leurs procédés d'élaboration* ». Séparation en deux demandes de brevet déposée le 17/11/2017 par le FIST pour un brevet « *Revêtement et dispositif associé (BFF 17P1060)* » et un brevet « *Réacteur de dépôt de couches et procédé de dépôt associé (BFF 17P1064)* »

### Chapitre d'ouvrage :

A. SOUM-GLAUDE, **L. DI GIACOMO**, S. QUOIZOLA, L. THOMAS, G. FLAMANT *Selective surfaces for solar thermal energy conversion: from multilayers to nanocomposites* (20 pages), for the book Nanotechnology for energy sustainability, Vol.1 Energy Production, Editors Raj B, Van de Voorde M and Mahajan Y, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN 978-3-527-34014-9, 2017

### Communications :

A. SOUM-GLAUDE, J. STOLARZ, A. LE GAL, **L. DI GIACOMO**, M. BICHOTTE, S. QUOIZOLA, L. DUBOST, L. THOMAS, *On aging protocols for estimating thermal stability and durability of high temperature solar selective coatings*, SolarPaces, 13-16 october 2015, Cape town, South Africa. Poster

**L. DI GIACOMO**, A. SOUM-GLAUDE, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *Revêtements à sélectivité spectrale haute température pour récepteurs de centrales solaires thermodynamiques* - Journées nationales de l'énergie solaire, 1-3 juillet 2015, Perpignan, France. Poster

**L. DI GIACOMO**, A. SOUM-GLAUDE, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *Spectrally selective optical multilayers deposited by PACVD/PVD for solar thermal energy conversion* – 20<sup>th</sup> International colloquium on plasma processes, 1-5 june 2015, Saint Etienne, France. Oral

A. SOUM-GLAUDE, **L. DI GIACOMO**, B. PLUJAT, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *Multicouches SiCH-métal à sélectivité spectrale pour la conversion de l'énergie solaire concentrée*, Matériaux 2014, 24-28 novembre 2014, Montpellier, France. Oral

**L. DI GIACOMO**, A. SOUM-GLAUDE, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, G. FLAMANT, L. THOMAS, *Multicouches sélectives SiC(N)H-métal pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire* – Les 12<sup>èmes</sup> Journées d'Echanges du Réseau Plasma Froid, 20-23 octobre 2014, La Rochelle, France. Poster

A. SOUM-GLAUDE, I. BOUSQUET, **L. DI GIACOMO**, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, G. FLAMANT, L. THOMAS, *Spectrally selective SiC(N)H-metal optical multilayers for solar thermal energy conversion*, 14th International Conference on Plasma Surface Engineering, 15-19 september 2014, Garmisch, Germany. Poster

A. SOUM-GLAUDE, **L. DI GIACOMO**, B. PLUJAT, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *Revêtements sélectifs haute température pour absorbeurs de centrales solaires à concentration*, Journées Nationales de l'Energie Solaire, 8-10 juillet 2014, Perpignan, France. Oral





## Résumé

### ***Titre : PACVD/PVD de multicouches sélectives pour la conversion thermique de l'énergie solaire***

Dans les centrales solaires à concentration, le flux solaire est concentré sur des récepteurs pour chauffer un fluide de transfert jusqu'à 600°C. Dans le but d'améliorer leurs propriétés optiques, ces récepteurs peuvent être recouverts par des revêtements multicouches à sélectivité spectrale. Ces travaux portent sur le développement de structures optiquement sélectives innovantes, absorbantes dans le domaine du rayonnement visible et proche infrarouge (faible réflectivité) et peu émissives (forte réflectivité) pour le rayonnement infrarouge. Nous avons développé des empilements multicouches associant un métal réfractaire (W) avec une céramique (SiC:H) ayant un indice de réfraction élevé ce qui permet d'améliorer l'absorption dans le visible ainsi que la stabilité thermique. Les couches sont déposées par plasma combinant la PACVD pour les couches SiC:H et la PVD RF magnétron de tungstène. L'étude de faisabilité du procédé transférable à l'industrie, son développement et son optimisation via la conception d'un réacteur innovant, le dépôt et la caractérisation des couches de W et SiC:H, leur association dans des empilements optiquement sélectifs performants et l'étude de leur vieillissement ont été réalisés.

Mots clés : Absorbeurs solaires, Revêtements sélectifs, Procédés plasma basse pression, Empilements multicouches

## Abstract

### ***Title: Plasma deposited selective absorber coatings for thermal solar energy conversion***

In concentrated solar power (CSP) plants, solar flux is concentrated on receivers to heat a transfer fluid up to 600°C. In order to improve their optical properties, these receivers can be covered by multilayered spectrally selective coatings. This work is devoted to designing and developing innovative spectrally selective structures showing strong absorption (low reflectivity) in the visible and near infrared range and low emissivity (high reflectivity) in the infrared range. We developed such stacks associating a refractory metal (W) with high IR reflectivity and a high refractive index ceramic (SiC:H) which improves absorption in the visible range and thermal stability. The coatings were synthesized by plasma techniques, combining PACVD for SiC:H deposition, and PVD RF magnetron sputtering of tungsten. Pre-industrial process feasibility, its development and optimization through the design of an innovative reactor, the deposition and characterization of W and SiC: H layers, their combination in efficient optically selective stacks and the study of their aging have been achieved.

Key words: Solar absorbers, Selective coatings, Low pressure plasma processes, multilayers