



HAL
open science

Couches minces nano-composites déposées par plasma pour les récepteurs des centrales solaires thermodynamiques

Aïssatou Diop

► **To cite this version:**

Aïssatou Diop. Couches minces nano-composites déposées par plasma pour les récepteurs des centrales solaires thermodynamiques. Energie électrique. Université de Perpignan, 2023. Français. NNT : 2023PERP0025 . tel-04264524

HAL Id: tel-04264524

<https://theses.hal.science/tel-04264524>

Submitted on 30 Oct 2023

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
L'UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale **ED 305**
Et des unités de recherche **PROMES CNRS UPR 8521 et
ICCF UMR 6296 CNRS/UCA**

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

Présentée par : **Aïssatou DIOP**

**Couches minces nano-composites déposées par plasma
pour les récepteurs des centrales solaires
thermodynamiques**

Soutenue le 20 juillet 2023 devant le jury composé de :

Mohammed Belmahi	Professeur Université de Lorraine	Rapporteur
Stéphanie Roualdes- Boutevin,	Maîtresse de conférences HDR Université de Montpellier	Rapporteuse
Patrice Raynaud	Directeur de Recherche Université Toulouse III-Paul Sabatier	Examinateur
Antoine Goulet	Professeur Université de Nantes	Examinateur
Françoise Massines	Directrice de Recherche PROMES-CNRS	Examinatrice
Laurent Thomas	Professeur Université de Perpignan	Directeur
Éric Tomasella	Professeur Université Clermont-Auvergne	Co-directeur
Audrey Soum-Glaude	Ingénieure de recherche PROMES-CNRS	Co-encadrante

Dédicaces

À mes parents

À mon fils

À son père, pour la solidarité partagée au cours de nos mêmes années de thèse.

Remerciements

« Seuls, nous pouvons faire si peu ; ensemble, nous pouvons faire beaucoup »

Helen Keller

Je voudrais remercier tout d'abord mon directeur de thèse, Laurent Thomas, mon co-directeur de thèse Éric Tomasella et ma co-encadrante Audrey Soum-Glaude qui n'ont ménagé aucun effort afin que j'arrive au bout de cette thèse. Je vous suis énormément reconnaissante pour la confiance à mon égard. De chacune de nos discussions, j'en ai tiré énormément de choses qui, j'en suis sûre, me suivront tout au long de ma vie professionnelle.

Je remercie également Sébastien Quoizola, Angélique Bousquet et Béatrice Plujat qui ont tant donné pour le bon déroulement de mes travaux de thèse. Merci pour le temps considérable passé à relire et corriger des présentations, des articles et ce manuscrit de thèse. J'ai énormément apprécié travailler avec vous au quotidien, dans la bonne humeur.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : Mohammed Belmahi, Professeur à l'université de Lorraine ; Stéphanie Raouldes-Boutevin, Maîtresse de conférences HDR à l'université de Montpellier ; Patrice Raynaud, Directeur de recherche à l'université Toulouse III-Paul Sabatier ; Antoine Goulet, Professeur à l'université de Nantes ; et Françoise Massines, Directrice de recherche au laboratoire PROMES-CNRS.

Je remercie également Kamal Djessas et à nouveau Patrice Raynaud d'avoir été membres de mon comité de suivi individuel de thèse ainsi que Christine Robert-Goumet, qui au-delà de son rôle de membre, m'a apporté du soutien et m'a donné beaucoup de conseils.

Je souhaite tout particulièrement témoigner ma reconnaissance à tous les partenaires du projet ANR NANOPLAST, au centre duquel ma thèse s'est située, pour leur disponibilité, leur sympathie, leur aide lors de nos réunions et nos échanges scientifiques : Antoine Goulet, Mireille Richard-Plouet, Jonathan Hamon, Nicolas Gautier, Christophe Cardinaud et Florian Chabanais de l'IMN à Nantes pour les mesures et analyses XPS/TEM, Thierry Sauvage, Babacar Diallo, Aurélien Bellamy, Olivier Wendling et Paul Sigot pour les analyses IBA au CEMHTI d'Orléans, Laurent Dubost et Sabine Fabert de l'entreprise IREIS HEF pour le partage des connaissances et les discussions constructives autour de ce projet fédérateur.

Je tiens à remercier Yonko Gorand pour les caractérisations MEB/EDS, Christophe Escape pour les caractérisations optiques à Odeillo, Hervé Glénat pour les analyses AFM et Emmanuel Hernandez pour le soutien technique sur le réacteur IDEFIX (et ses blagues ~~très très drôles~~). Un grand merci à Christine Taviot-Gueho pour les heures passées à me transmettre les connaissances de la cristallographie et ses explications sur la PDF qui ont permis de rédiger une partie de ce manuscrit de thèse. J'adresse ensuite un merci particulier à Joël Cellier pour son accueil chaleureux dès mon arrivée à l'ICCF, pour avoir partagé ses connaissances aussi bien professionnelles que personnelles et pour avoir été toujours à l'écoute de mes interrogations.

Cette thèse a fait appel à de nombreux moyens regroupés au sein de plateformes de caractérisations des laboratoires partenaires : la Plateforme de Caractérisation des Matériaux – PCM du laboratoire PROMES, la plateforme EnRMAT-plateau C2M, le service de caractérisation physico-chimique de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, le centre de microcaractérisation de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, le Pelletron du laboratoire CEMHTI d'Orléans et le Centre Imagerie Cellulaire Santé de la communauté scientifique de Clermont Universités. Je remercie à cet effet tout le personnel avec qui j'ai été en contact pour la caractérisation des matériaux.

Mes remerciements vont ensuite à celles qui sont toujours présentes pour nous aiguiller et nous faciliter les tâches liées à la recherche : Romie Lopez, Naoual Autones, Sandrine Puig, Armelle Leroyer, Samia Atmani, Nathalie Gaillard, Marielle Delbos et Stéphanie Bonnefoy.

Je garde un très bon souvenir de mes années de thèse, que ce soit à PROMES ou à l'ICCF. Merci à tout(e)s les doctorant(e)s avec lequel(le)s j'ai pu partager des moments agréables au labo et en dehors. Mention spéciale à Vitalios Ntomprougkidis, Alexandra Jourdain, Julien Sarmet, Aurore Lechevallier, Louise Dauga, Marie Collin, Mathias Goutte, Romain Mannini, Nicolas Suchet, Sébastien De Windt, Clarisse Michaut, Fabien Eveillard, Olivier Teraube.

À Docteure Danielle Ngoue, qui a été mon encadrante de stage puis mon amie. Merci pour nos discussions à rallonge, nos fous rires et pour ton amitié que tu m'as plus d'une fois témoignée. À Amine Mahammou, le meilleur des stagiaires. Merci pour tout le travail réalisé pour ma thèse, je te souhaite le meilleur pour la tienne que tu viens de débiter.

Enfin, merci à toute ma grande famille pour leur encouragement et leur conseil depuis le début de cette thèse, et particulièrement à ma grande sœur Fatou Sow Diop et son mari Dr Moussa Moïse Diagne ainsi qu'à ma sœur Fanta. Je n'oublie pas Baffy, Petit, Assane et Tidiane. À Youssouf et Ryad qui ont supporté ma ~~bonne~~ humeur surtout en cette fin de thèse.

« Nous ne vivons pas d'autre chose que d'énergie solaire ; nous la mangeons, et c'est elle qui nous maintient debout, [...] opère en nous tous nos actes.[...]. Elle procède d'une source [...] dont nous ne pouvons pas nous rapprocher même d'un pas. Elle descend continuellement sur nous. »

Simone WEIL

Présentation du projet ANR NANOPLAST

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet NANOPLAST (nanoplast-project.cnrs.fr) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), dans le cadre du contrat ANR-19-CE08-0019. Il regroupe cinq partenaires présentés ci-dessous.

Laboratoire PROCédés, Matériaux, Energie Solaire (PROMES) – CNRS- UPR 8521

Rambla de la Thermodynamique, 66100 Perpignan, France
7 rue du Four Solaire, 66120 Font-Romeu-Odeillo-Via, France

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)

Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont,
24 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière, France

Laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation (CEMHTI)-CNRS UPR 3079

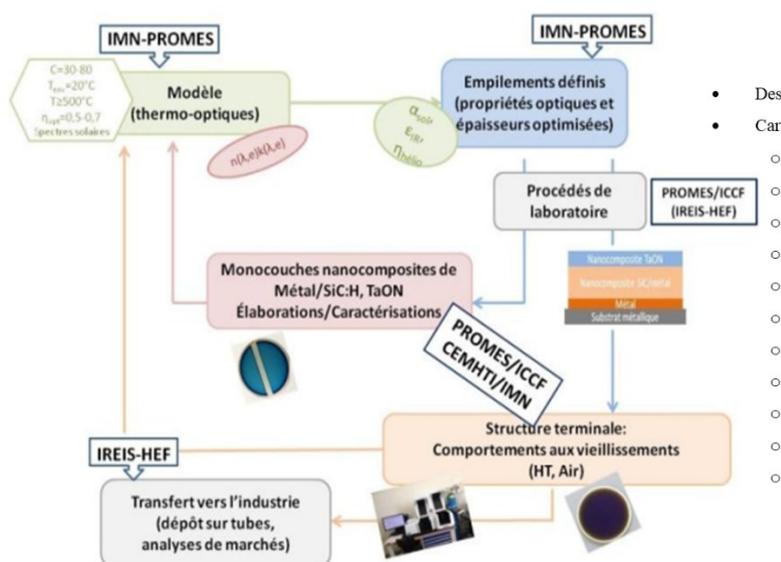
Université d'Orléans, Site Cyclotron
3A rue de la Ferrollerie, 45071 Orléans, France

Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN)

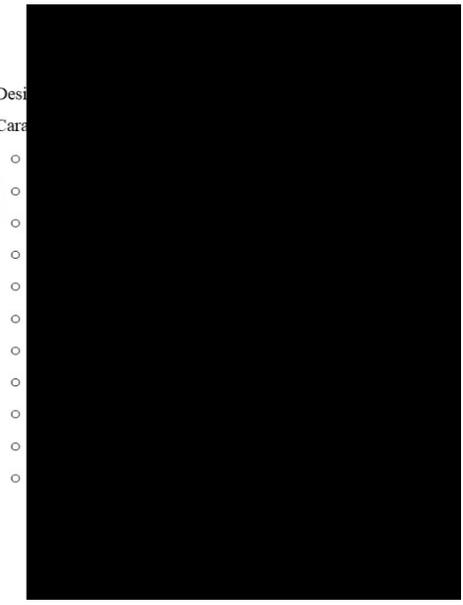
Nantes Université, CNRS,
2 Chemin de la Houssinière, 44300 Nantes

Institut de Recherche en Ingénierie des Surfaces (IREIS) – Groupe HEF

Zone Industrielle SUD
Avenue Benoît Fourneyron, 42160 Andrézieux-Bouthéon



- Desi
- Car



Sommaire

Listes des illustrations	i
Liste des figures	i
Liste des tableaux	vi
Liste des équations	viii
Introduction générale	1
Chapitre I : Contexte général et revue bibliographique	6
1. Généralités sur les centrales solaires à concentration	8
1.1. Diversité et principe de fonctionnement.....	8
1.2. Comparaison des différentes technologies CSP et voies d'amélioration	16
2. Les absorbeurs solaires à sélectivité spectrale	17
2.1. Principe des absorbeurs sélectifs	17
2.2. Les différents types d'absorbeurs sélectifs	19
2.3. Principe et utilité des couches antireflets	22
2.4. Situation bibliographique des absorbeurs sélectifs.....	24
3. Matériaux en couches minces pour la conversion de l'énergie solaire.....	25
3.1. Matrice céramique : carbure de silicium hydrogéné	26
3.2. Inclusions métalliques : tungstène	27
3.3. Couche antireflet : dérivés de tantale	27
4. Techniques d'élaboration des couches minces	29
4.1. Généralités sur les plasmas.....	29
4.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	35
4.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	39
4.4. Modes de croissance des films minces	41
5. Conclusions.....	44
Chapitre II : Environnement expérimental	44
1. Réacteurs d'élaboration des couches minces	46
1.1. Présentation générale du réacteur IDEFIX	46
1.2. Présentation générale du réacteur PLASYSS MP400	50
1.3. Différents supports utilisés pour le dépôt des couches minces	52
2. Recuit des échantillons	53
3. Outils de caractérisations du matériau	54
3.1. Caractérisation physico-chimique	56

3.2. Caractérisation optique	68
4. Caractérisation de la phase plasma : Spectroscopie d'émission optique (SEO).....	74
4.1. Principe de fonctionnement	74
4.2. Chimie du plasma : détection des espèces émissives	76
4.3. Détermination de la température électronique du plasma	77
5. Méthodes de simulation : logiciel COPS	78
5.1. Principe de simulation	78
5.2. Principe d'optimisation.....	79
Chapitre III: Élaboration des bicouches W/ W- SiC:H.....	81
1. Recherche des conditions expérimentales adaptées.....	83
1.1. Influence de la couche Tungstène réflectrice infrarouge.....	84
1.2. Épaisseur adéquate de la couche réflectrice infrarouge.....	88
1.3. Influence du débit de TMS utilisé pour la couche W-SiC:H.....	93
2. Effet du recuit sur les propriétés des bicouches W/W-SiC:H.....	124
2.1. Modifications physico-chimiques et structurales des bicouches W/W-SiC:H.....	125
2.2. Modifications résultantes des caractéristiques optiques des couches W/W-SiC:H.	131
3. Conclusions.....	135
4. Points-clés du chapitre III	137
Chapitre IV : Élaboration des couches minces TaO_xN_y	138
1. Influence du débit total de gaz réactif.....	140
1.1. Contexte de l'étude.....	140
1.2. Choix du débit total de gaz réactif obtenu par SEO	141
2. Influence du rapport de flux RF	145
2.1. Caractérisation chimique	145
2.2. Caractérisation structurale par la fonction de distribution des paires.....	155
2.3. Caractérisation optique	160
3. Influence de la température du substrat sur les propriétés des films TaO _x N _y	163
3.1. Influence de la température du substrat sur la vitesse et les propriétés des films TaO _x N _y	164
3.2. Influence de la température du substrat sur les propriétés optiques	166
4. Influence du recuit sur les propriétés des films TaO _x N _y	169
4.1. Influence du recuit sur la morphologie et la composition chimique atomique des films TaO _x N _y	169
4.2. Influence du recuit sur les propriétés optiques	173

5. Conclusions.....	177
6. Points clés du chapitre IV	179
Chapitre V : Élaboration des multicouches W/W-SiC:H/TaO_xN_y.....	181
1. Effet de la couche antireflet sur la couche absorbante.....	183
1.1. Choix des matériaux	183
1.2. Simulation optique.....	184
1.3. Résultats expérimentaux sur l'effet de l'ajout de la couche antireflet sur la couche absorbante.....	187
2. Proposition d'une multicouche performante W/W-SiC:H/TaO _x N _y	191
2.1. Simulations optiques.....	191
2.2. Élaboration et caractérisation de la solution multicouche proposée.....	194
2.3. Recuit de courte durée sous air de la solution multicouche W/W-SiC:H/TaO _x N _y	197
3. Perspectives d'amélioration : Optimisation de la solution multicouche.....	200
3.1. Optimisation des épaisseurs des couches minces	200
3.2. Élaboration et caractérisation de la multicouche optimisée	207
3.3. Recuit sous air de la multicouche W/W-SiC:H/TaO _x N _y optimisée.....	210
4. Discussions	214
5. Conclusions.....	218
6. Points clés du chapitre V.....	220
Conclusion générale	221
Références bibliographiques	227
Annexes	241

Listes des illustrations

Liste des figures

Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une centrale CSP avec stockage de chaleur [9].....	9
Figure 2 : Exemple de centrale à tour d'une capacité de 100 MW située dans le désert de Gobi à Dunhuang, Chine [12].	12
Figure 3 : Exemple de système parabolique à moteur Stirling développée dans le cadre du projet EuroDish à Odeillo, France. Ce système est doté d'une puissance nominale de 10 kW [14].	13
Figure 4 : Centrale cylindro-parabolique d'une puissance nominale de 340 MW installée en Arizona, USA [16]	14
Figure 5 : Centrale Dhursar Rajasthan Sun Technique d'une puissance de 125 MW installée en Inde [18]	15
Figure 6 : Réflectance spectrale d'un récepteur solaire idéal présentant une sélectivité spectrale	18
Figure 7 : Design des six types d'absorbeurs sélectifs : (a) absorbeurs intrinsèques, (b) tandem métal – semi-conducteur, (c) absorbeurs multicouches diélectrique-métal-diélectrique (DMD), (d) composites céramique-métal (cermets), (e) surfaces texturées et (f) absorbeurs à cristal photonique [30]	19
Figure 8 : Principe de fonctionnement d'un revêtement antireflet [63].....	23
Figure 9 : Représentation schématique des différents états de la matière [77]	29
Figure 10 : Principe de la pulvérisation cathodique d'une cible de W dans un plasma d'Ar ..	36
Figure 11 : Principe de l'effet magnétron	37
Figure 12 : Hystérésis sur la pression en fonction du flux de gaz réactif [63].....	39
Figure 13 : Principe de fonctionnement de la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).....	41
Figure 14 : Les trois modèles de la croissance d'une couche mince suivant le bilan d'énergie substrat-couche.....	41
Figure 15 : Diagramme de zones proposé par Thornton [80] en fonction de la température et de la pression.....	43
Figure 16 : Réacteur IDEFIX en configuration de dépôt basse fréquence sur support plan....	47
Figure 17 : Schéma du tableau de régulation débitométrique des gaz	49
Figure 18 : Photo du porte-substrat du réacteur IDEFIX et de la platine permettant les dépôts sur substrat.....	50
Figure 19 : a- Schéma du réacteur PLASSYS MP400, b- Photo du réacteur vu de l'intérieur et c- Photo du réacteur vu de l'extérieur	51
Figure 20 : Photo de l'armoire de contrôle du réacteur PLASSYS MP400.....	52
Figure 21 : Cycle thermique (chauffage et refroidissement) d'un recuit à 500 °C.....	54
Figure 22 : Interaction entre le faisceau électronique et le matériau	56
Figure 23 : Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à transmission	58
Figure 24 : Images MEB (a) et MET (b) de nanoparticules WO ₃ enrobées de nanoparticules ZnO montrant la différence entre les deux techniques de caractérisation [82]	58
Figure 25 : Principe de fonctionnement de la XPS	59
Figure 26 : Dispositif expérimental de la RBS	61
Figure 27 : Principe de détection des particules en RBS	61

Figure 28 : Illustration de l'utilisation de chacune des techniques IBA pour l'analyse quantitative de nos matériaux.....	63
Figure 29 : Principe de fonctionnement de la Diffraction par Rayons X.....	65
Figure 30 : Diffractomètre PANalytical X'Pert utilisé pour la diffraction des rayons X	66
Figure 31 : Photos de scotch après dépôt d'un film d'oxynitride de tantale (à gauche) et après grattage pour l'obtention de poudres de ce film (à droite).....	67
Figure 32 : PDF théoriques des phases TaN, Ta ₃ N ₅ , TaON et Ta ₂ O ₅ calculées à partir des fichiers cif de la base de données COD [91].....	68
Figure 33 : Schéma du principe de fonctionnement de l'ellipsométrie.....	69
Figure 34 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Visible à double faisceau.....	70
Figure 35 : Spectrophotomètre UV-VIS-NIR Perkin Elmer Lambda 950 utilisé dans cette thèse	72
Figure 36 : Réflectomètre SOC100 (droite) et spectrophotomètre Nicolet 6700 (gauche)	72
Figure 37 : Dispositif expérimental de la spectroscopie d'émission optique.....	75
Figure 38 : Illustration du processus d'itération du logiciel COPS : génération du nombre de possibilités permettant d'obtenir les meilleures performances solaires	80
Figure 39 : Images MEB et AFM (Atomic Force Microscopy) d'un échantillon W-SiC:H élaboré par PVD réactive avec assistance de sources microondes sur substrat en acier inoxydable [39]	83
Figure 40 : Illustration des échantillons Sans CIR (a) et Avec CIR (b).....	84
Figure 41 : Simulation des spectres de réflectance pour les structures avec et sans couche réflectrice infrarouge	85
Figure 42 : Images MEB et analyses EDS des échantillons Sans CIR (a) et Avec CIR (b)	86
Figure 43 : Spectres de réflectance des échantillons élaborés sans (Sans CIR) et avec (Avec CIR) une couche de W	87
Figure 44 : Simulation des spectres de réflectance pour différentes épaisseurs de la couche W réflectrice infrarouge sur silicium et sur fer	89
Figure 45 : Images MEB en surface des échantillons déposés sur silicium (<i>E1</i> et <i>E2</i>) et sur acier (<i>E3</i> et <i>E4</i>) puis en tranche (<i>E1_tranche</i> et <i>E2_tranche</i>) correspondant à la découpe de ceux déposés sur silicium	90
Figure 46 : Composition chimique (EDS) des échantillons W/W-SiC:H déposés sur silicium (<i>E1</i> et <i>E2</i>) et acier (<i>E3</i> et <i>E4</i>) pour différentes épaisseurs de W.....	91
Figure 47 : Spectres de réflectance des échantillons W/W-SiC:H élaborés sur silicium (<i>E1</i> et <i>E2</i>) et sur acier (<i>E3</i> et <i>E4</i>)	92
Figure 48 : (a) Photo du porte-substrat utilisé pour l'élaboration des bicouches W/W-SiC:H et (b) aspect visuel des échantillons déposés	95
Figure 49 : Conditions d'acquisition des spectres par SEO pour le diagnostic de la phase plasma	96
Figure 50 : Comparaison des spectres d'émission optique des plasmas Ar + W (mode PVD pur), Ar + TMS (5 sccm, 850 W) (mode PECVD) et Ar + W + TMS (5 sccm, 850 W) (mode PVD réactif MW).....	97
Figure 51 : Température électronique en fonction du pourcentage de TMS dans un milieu de pulvérisation réactive Ar + W + TMS avec assistance des sources microondes	98

Figure 52 : Évolution de la concentration des espèces $H\alpha$ représentatives de la dissociation du TMS dans un plasma Ar+W+TMS assisté par sources microondes, en fonction du pourcentage de TMS à différents temps durant le dépôt.	99
Figure 53 : Évolution de la concentration des espèces CH et SiH représentatives de la dissociation/recombinaison du TMS dans un plasma Ar+W+TMS assisté par sources microondes, en fonction du pourcentage de TMS à différents temps durant le dépôt.	100
Figure 54 : Intensité relative du W représentative de la pulvérisation de la cible dans un plasma Ar+W+TMS assisté par sources microondes en fonction du pourcentage de TMS à différents temps durant le dépôt.	101
Figure 55 : Évolution de la puissance RF nette mesurée (P_{RF}) sur le générateur alimentant la cathode à tension d'autopolarisation constante en fonction du pourcentage de TMS	102
Figure 56 : Images MEB de poudres collectées dans le réacteur après dépôt par PVD réactive (5 sccm de TMS dans le mélange plasma, puissance microonde de 850 W).....	103
Figure 57 : Images MEB des échantillons W/W-SiC:H déposés avec (a) 1%, (b) 8% et (c) 20 % de TMS dans un plasma Ar/TMS pour la couche supérieure W-SiC:H.....	105
Figure 58 : Composition chimique des échantillons en fonction du pourcentage de TMS injecté dans le réacteur.....	105
Figure 59 : Illustration du modèle d'empilement utilisé pour les simulations IBA des échantillons W/W-SiC:H.....	106
Figure 60 : Composition chimique de la couche L2 déterminée par techniques IBA	107
Figure 61 : Composition chimique de la couche L4 déterminée par techniques IBA (cercles pleins) et par XPS (cercles vides)	108
Figure 62 : Spectres XPS à la surface et dans le volume (après 30 secondes d'érosion) des échantillons W/W-SiC:H élaborés avec 5 % et 20 % de TMS	110
Figure 63 : Composition chimique de la couche L3 déterminée par techniques IBA	113
Figure 64 : Flux atomiques de W et Si en fonction du pourcentage de TMS pendant la phase de dépôt.....	114
Figure 65 : Image MEB (a) et composition chimique EDS (b) d'un échantillon élaboré à 8% de TMS (2 sccm) sur substrat acier dont la température a été portée à 350 °C sans polarisation.	115
Figure 66 : Image de la couche W-SiC:H élaborée avec 8 % de TMS sur acier décollée de son substrat (a), image MET de la même couche mettant en évidence des nanocristallites de 2 nm (b), et sa cartographie EDX mettant en évidence le W (c).....	116
Figure 67 : Composition chimique des dépôts issus des décapages de la cible. D1% correspond au décapage de la cible après le dépôt fait à 1% de TMS et D20% celui après le dépôt à 20% de TMS.....	120
Figure 68 : Indices de réfraction et coefficients d'extinction à 1,99 eV mesurés par ellipsométrie sur les bicouches W/W-SiC:H en fonction du pourcentage de TMS injecté dans la décharge (1 à 20%) comparés aux valeurs de ceux du modèle Brendel-Bormann (cercles pleins) et à l'échantillon 28% (cercles ouverts).....	122
Figure 69 : Spectres de réflectance des bicouches W/W-SiC:H	123
Figure 70: Propriétés optiques des bicouches W/W-SiC:H comparées à celles de la bicouche élaborée avec 28 % de TMS (cercles ouverts)	123

Figure 71 : Aspects visuels des échantillons élaborés avec 1% et 6% de TMS après un recuit à 500 °C sous air naturel pendant 1h.	125
Figure 72 : Images MEB et annotation des différentes couches des échantillons avant (S1, S2) et après (S1-r, S2-r) recuit à 500 °C sous air.....	126
Figure 73 : Schématisation des échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r) pour la simulation RBS.....	127
Figure 74 : Composition chimique de la sous-couche réflectrice infrarouge avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r).....	128
Figure 75 : Composition de la couche principale SiCW avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r).....	128
Figure 76 : Composition chimique de la couche supérieure SiCWO avant (S1 et S2, couche absente) et après recuit (S1-r et S2-r).....	129
Figure 77 : Mise en évidence de l'oxydation par DRX de l'échantillon S2-r (recuit de S2 à 500 °C sous air).....	130
Figure 78 : Indices optiques des échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r) déterminés par spectroscopie ellipsométrique et comparaison avec ceux de l'oxyde de tungstène (WO _x).....	131
Figure 79 : Composition chimique globale des échantillons S1 et S2 obtenue par EDS.....	132
Figure 80 : Courbes de réflectance des échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r) déterminés par spectrophotométrie UV-Vis-NIR.....	133
Figure 81 : Cartographie du procédé, nature de la cible en fonction des débits de gaz (a) et diagramme ternaire (b) des films issus de la phase gazeuse [63].....	140
Figure 82 : Comparaison entre les intensités normalisées de Ta (a), de O (b), de N ₂ (c) et de la tension d'autopolarisation (d) en fonction du rapport de flux pour les différents débits totaux étudiés en mode croissant (marques pleines) et en mode décroissant (marques vides).....	142
Figure 83 : Indices de réfraction (n) et coefficients d'extinction (k) en fonction de l'énergie des photons pour un débit total de 2 sccm et 2,4 sccm.....	143
Figure 84 : Pourcentages atomiques de Ta, O et N déterminés par RBS et NRA (a) et pourcentages atomiques de H déterminés par ERDA (b) en fonction du rapport de flux.....	146
Figure 85 : Spectres XPS déconvolués des pics C 1s et O 1s après analyse en surface des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O ₂ /N ₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm.....	148
Figure 86 : Spectres XPS déconvolués des pics Ta 4p et N 1s après analyse en surface des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O ₂ /N ₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm.....	150
Figure 87 : : Spectres XPS déconvolués des pics Ta 4f et Ta 5p et O 2s après analyse en surface des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O ₂ /N ₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm.....	151
Figure 88 : Spectres larges XPS après érosion des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O ₂ /N ₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm.....	154
Figure 89 : PDF expérimentales des échantillons élaborés en fonction du rapport de flux et pour le capillaire vide (empty).....	155
Figure 90 : Identification des liaisons présentes dans les échantillons et leur distance associée selon les PDF expérimentales.....	156

Figure 91 : Comparaison entre les PDF expérimentales et les PDF théoriques basées sur les structures SiO_2 , Ta_3N_5 , TaON , Ta_2O_5 et Ta_3O_8	157
Figure 92 : Indices de réfraction n et coefficients d'extinction k pris à 1,99 eV en fonction du rapport de flux RF	160
Figure 93 : Transmission (a) et énergie de gap (b) déterminées par spectroscopie UV-Visible des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm.....	162
Figure 94 : Influence de la température du substrat sur les vitesses de dépôt des couches TaON déposées sur substrat carbone vitreux	164
Figure 95 : Influence de la température du substrat sur la composition chimique des couches TaON déposées sur substrat carbone vitreux	165
Figure 96 : Influence de la température du substrat sur les indices de réfraction n et les coefficients d'extinction k des couches TaO_xN_y déposées sur substrat carbone vitreux	166
Figure 97 : Transmittance spectrale des oxynitrides de tantale déposés sur substrat à différentes températures (ambiante, 200°C et 350 °C)	168
Figure 98 : Images MEB en surface des TaO_xN_y avant et après recuit à 500 °C pendant 1h, 24h et 72h sous air.....	170
Figure 99 : Pourcentages atomiques des échantillons avant et après différents temps de recuit à 500 °C sous air	171
Figure 100 : Analyse chimique en profondeur de l'échantillon RF0 montrant le front d'oxydation à faible épaisseur (nombre d'atomes par cm^2)	172
Figure 101 : Teneur en oxygène des échantillons avant et après différents temps de recuit à 500 °C sous air	173
Figure 102 : Modèles utilisés pour l'ajustement des données ellipsométriques expérimentales des couches minces TaO_xN_y	173
Figure 103 : Épaisseurs des couches minces TaO_xN_y avant et après recuit approximées par ellipsométrie	174
Figure 104 : Indices de réfraction et coefficients d'extinction des couches minces TaO_xN_y avant recuit (Asdep) et après recuit sous air à 500 °C pendant 1h, 24h et 72h.....	176
Figure 105 : Illustration du circuit de caractérisation des échantillons W/W-SiC:H et sélection des matériaux considérés comme bons candidats pour l'élaboration des multicouches W/W-SiC:H/ TaO_xN_y	183
Figure 106 : Illustrations des empilements simulés avec le logiciel COPS. Les épaisseurs sont celles déterminées expérimentalement par MEB.	185
Figure 107 : Courbes de réflectance simulées des tricouches W/W-SiC:H/ TaON comparées à celle de la bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 18 % de TMS (4,5sccm)	185
Figure 108 : Images MEB en tranche de la bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 18% de TMS (à gauche) et de la tricouche S0,7 constituée de la même bicouche sur laquelle une couche TaO_xN_y élaborée avec un rapport de flux $\text{RF} = 0,7$ a été déposée (à droite)	188
Figure 109 : Courbes de réflectance expérimentale et simulée de la tricouche S0,7	190
Figure 110 : Empilement performant proposé composé de la bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 28% de TMS recuit pendant 3h à 500°C sous air naturel et de la couche antireflet TaO_xN_y élaborée avec un rapport de flux $\text{RF}0,7$	193
Figure 111 : Image MEB en tranche de la solution multicouche T0,71b.....	195

Figure 112 : Spectres de réflectance expérimentale et simulées de l'empilement <i>T0,71b</i> . La courbe <i>T0,71b</i> simulée* correspond à celui des épaisseurs expérimentales de la tricouche mesurées au MEB.....	196
Figure 113 : Images MEB de l'empilement <i>T0,71b</i> tel que déposé (avant recuit) et après recuit (surface et tranche) sous air naturel à 500°C pendant 1h.....	197
Figure 114 : Courbes de réflectivité de l'empilement <i>T0,71b</i> tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500°C pendant 1h	199
Figure 115 : Empilement optimisé par simulation optique <i>T0,72d</i> composée d'une bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 28% de TMS (7sccm) et d'une couche antireflet élaborée avec un rapport de flux RF=0,7.....	205
Figure 116 : Performances solaires des empilements optimisés associés aux épaisseurs explorées par la fonction « Incertitude »	206
Figure 117 : Image MEB en tranche de la multicouche <i>T0,72d</i> et sa composition chimique	208
Figure 118 : Courbes de réflectivité des empilements <i>T0,72d</i> expérimentale et simulée et <i>T0,71b</i> expérimentale	209
Figure 119 : Images MEB de l'empilement <i>T0,72d</i> tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500°C pendant 1h, 3h et 24h.....	211
Figure 120 : Observation au MEB de la surface des échantillons après 1h, 3h et 24h de recuit sous air, montrant l'augmentation de la rugosité de surface.	212
Figure 121 : Courbes de réflectivité de l'empilement <i>T0,72d</i> tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500°C pendant 1h, 3h et 24h	213
Figure 122 : Design des multicouches W/W-SiC:H/TaO _x N _y étudiées dans le cadre de ce travail	214

Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison entre les différentes centrales CSP [8,17,20]	16
Tableau 2 : Réactions chimiques au sein du plasma	31
Tableau 3 : Les différentes températures du plasma	33
Tableau 4 : Influence de la fréquence d'excitation sur les ions dans le plasma.....	34
Tableau 5 : Substrats utilisés pour les travaux dans le cadre de la thèse	53
Tableau 6 : Techniques de caractérisations utilisées pour les travaux de thèse.	55
Tableau 7 : Constantes utilisées pour le calcul de la température électronique [103]	78
Tableau 8 : Propriétés optiques des échantillons élaborés sans (Sans CIR) et avec (Avec CIR) une sous-couche de W	87
Tableau 9 : Valeurs des épaisseurs expérimentales des couches de W et W-SiC:H estimées à partir des images MEB de leurs tranches (uniquement sur substrat en silicium)	91
Tableau 10 : Propriétés optiques des échantillons W/W-SiC:H élaborés sur silicium (E ₁ et E ₂) et sur acier (E ₃ et E ₄)	92

Tableau 11 : Paramètres d'élaboration des couches W-SiC:H déposées par pulvérisation réactive magnétron assistée par sources microondes ECR sur substrat silicium (Température substrat : 350 °C, polarisation substrat : 0 V)	94
Tableau 12 : Identification des espèces émises détectées par spectroscopie d'émission optique (SEO).....	97
Tableau 13 : Composition des échantillons élaborés avec 5% et 20% de TMS selon la caractérisation XPS, le pic de tungstène 4f associé à l'environnement W-C a été utilisé comme référence afin de comparer les différentes conditions. Les coefficients stœchiométriques ont été obtenus en divisant les pourcentages atomiques par le pourcentage atomique des contributions W-C du pic W 4f.	112
Tableau 14: Conditions expérimentales des bicouches pour l'étude de l'effet du recuit sous air	126
Tableau 15 : Épaisseurs modélisées par RBS de chacune des couches de nos échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r)	129
Tableau 16 : Propriétés optiques des échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r)	134
Tableau 17 : Identification des espèces émises détectées par spectroscopie d'émission optique (SEO) dans un plasma Ar/O ₂ /N ₂	141
Tableau 18 : Conditions de dépôt des échantillons de type TaO _x N _y	145
Tableau 19 : Récapitulatif des énergies de liaisons (en eV) des différentes composantes des niveaux de cœur C 1s et O 1s obtenues par analyse XPS	149
Tableau 20 : Récapitulatif des énergies de liaisons (en eV) des différentes composantes des niveaux de cœur N 1s et Ta 4p obtenues par analyse XPS	150
Tableau 21 : Récapitulatif des énergies de liaisons (en eV) des différentes composantes des niveaux de cœur Ta 4f, Ta 5p et O 2s obtenues par analyse XPS.....	152
Tableau 22 : Composition chimique obtenue par analyse XPS en surface des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O ₂ /N ₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm	153
Tableau 23 : Composition chimique obtenue par analyse XPS après érosion des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O ₂ /N ₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm comparée à la composition chimique obtenue par analyse IBA.....	154
Tableau 24 : Récapitulatif des phases et des paramètres de chacune des phases des échantillons étudiés par PDF	159
Tableau 25 : Indices de réfraction et épaisseurs de la couche absorbante élaborée avec 18 % de TMS avant recuit (18% Asdep) et des oxynitrides de tantale utilisés comme données d'entrée pour les simulations optiques	184
Tableau 26 : Performances solaires simulées des tricouches W/W-SiC:H/TaON comparées à celle des bicouches W/W-SiC:H élaborées avec 18 % de TMS (4,5 sccm) avant recuit.....	187
Tableau 27 : Composition atomique de la tricouche S0,7 comparée à celles de la bicouche absorbante 18% Asdep et de la couche antireflet RF0,7.....	189
Tableau 28 : Propriétés optiques expérimentales de la tricouche S0,7 comparées aux valeurs obtenues par simulation optique et à celles de la bicouche absorbante 18% Asdep	190
Tableau 29 : Indices de réfraction et épaisseurs des couches de la bicouche W/W-SiC:H (28% Asdep, 28% recuit, 18% Asdep, 18% recuit) et des couches antireflets (RF0, RF0,4, RF0,7 et RF1) utilisés comme données d'entrée pour les simulations optiques.....	191

Tableau 30 : Résultats des simulations optiques pour différents designs de tricouches à partir des bicouches 28% Asdep (simulation 1a), 28% recuit (simulation 1b), 18% Asdep (simulation 1c) et 18% recuit (simulation 1d).....	192
Tableau 31 : Performances solaires de la multicouche <i>T0,71b</i> expérimentée, comparée aux valeurs issues de la simulation optique	196
Tableau 32 : Pourcentages atomiques des éléments chimiques de l'empilement <i>T0,71b</i> tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500°C pendant 1h.....	198
Tableau 33 : Performances solaires de l'empilement <i>T0,71b</i> tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500°C pendant 1h	199
Tableau 34 : Liste des simulations associées aux épaisseurs renseignées en entrée dans le programme COPS	201
Tableau 35 : Résultats de simulations optiques pour l'obtention d'empilements performants	202
Tableau 36 : Épaisseurs explorées par le programme COPS pour déterminer les performances solaires par la fonction « Incertitude »	205
Tableau 37 : Intervalles d'épaisseurs de chacune des couches de l'empilement optimisé et propriétés optiques associées	207
Tableau 38 : Performances solaires de la multicouche <i>T0,72d</i> expérimentée, comparée aux valeurs issues de la simulation optique et à celles de la multicouche <i>T0,71b</i>	209
Tableau 39 : Composition atomique de l'empilement <i>T0,72d</i> tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500°C pendant 1h, 3h et 24h	211
Tableau 40 : Performances solaires de l'empilement <i>T0,72d</i> tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500°C pendant 1h, 3h et 24h	213
Tableau 41 : Récapitulatif des performances solaires déterminées dans les conditions opératoires des réflecteurs Fresnel	215
Tableau 42 : Performances solaires de quelques absorbeurs sélectifs étudiés dans la littérature	216
Tableau 43 : Performances solaires de la multicouche optimisée <i>T0,72d</i> en fonction des conditions opératoires considérées pour leur calcul.....	217

Liste des équations

(1) Efficacité d'une centrale solaire à concentration	9
(2) Rendement de conversion rayonnement-chaleur (rendement héliothermique).....	10
(3) Densité de flux incident concentré sur le récepteur solaire	10
(4) Densité de flux absorbé par récepteur solaire	10
(5) Densité de flux thermique perdue	10
(6) Expression du rendement héliothermique développé.....	11
(7) Expression de l'épaisseur d'un antireflet associé à l'indice de réfraction	22
(8) Expression du taux d'ionisation d'un plasma	32
(9) Expression simplifiée du taux d'ionisation d'un plasma	32
(10) Expression de la fréquence plasma	34

(11) Expression de la longueur de Debye	35
(12) Expression de la sphère de Debye.....	35
(13) Expression du nombre de particules contenues dans la sphère de Debye.....	35
(14) Expression de l'énergie de liaison d'un électron (XPS)	59
(15) Expression du facteur cinématique (RBS)	62
(16) Écart d'énergies entre les particules rétrodiffusées (RBS).....	62
(17) Expression de la section efficace d'arrêt (RBS).....	62
(18) Expression du flux atomique d'une espèce contenue dans un matériau(RBS)	64
(19) Expression de la distance inter-réticulaires en fonction de la longueur d'onde (DRX)....	64
(20) Transformée de Fourier d'un diagramme de diffusion totale (PDF)	67
(21) Expression du gap optique selon la loi de Tauc	70
(22) Expression du coefficient d'absorption selon la loi de Beer-Lambert	71
(23) Expression de la loi de conservation de l'énergie	73
(24) Expression de l'absorptance solaire	73
(25) Expression de l'émittance thermique	73
(26) Expression du rendement héliothermique d'une centrale solaire à concentration	73
(27) Intensité d'émission d'une espèce liée à sa densité dans un plasma.....	76
(28) Actinométrie : Normalisation de l'intensité d'émission d'un espèce par celle d'un gaz inerte.....	76
(29) Expression simplifiée de l'intensité d'émission d'une espèce dans un plasma	76
(30) Expression de la température électronique en eV (SEO).....	77
(31) Expression du calcul de la température électronique (SEO).....	77

Introduction générale

Au cours de ces cinq dernières décennies, la population mondiale est passée du simple au double selon l'Institut National d'Études Démographiques (INED), qui estime à près de dix milliards le nombre d'habitants sur cette terre en 2050 [1]. La croissance démographique s'accompagne de nombreuses conséquences parmi lesquelles une augmentation importante de la consommation énergétique mondiale. En 2021, la consommation d'énergie finale dans le monde était de 11,4 Gtep, marquant une augmentation de près de 0,4 % par rapport à 2019 [2].

Face à cette évolution, le monde a recours aux ressources fossiles dont les réserves se réduisent au fil des années et qui participent considérablement à l'augmentation des émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) entraînant le réchauffement climatique qui pourrait atteindre à court terme +2,7 °C (en 2040) et jusqu'à +7,2°C en 2100 [3]. Face à ces enjeux énergétiques, les groupes d'experts proposent, depuis une vingtaine d'années, de se tourner vers les énergies à source inépuisable et verte. L'exemple à suivre est celui du Costa Rica, qui depuis 2019, produit 99,99% de son électricité grâce à un mix d'énergies renouvelables parmi lesquelles se trouvent la géothermie, l'hydraulique, l'éolienne, la biomasse et l'énergie solaire [4].

La ressource solaire est une solution fiable capable de couvrir 1400 fois la consommation énergétique mondiale. Elle permet à ce jour la production d'énergie à grande échelle, de par :

- i) la filière photovoltaïque (PV) qui permet de produire de l'électricité par conversion directe du flux solaire en électricité, acheminée vers le réseau ;
- ii) la filière thermique, et thermique à concentration combinée à un cycle thermodynamique (CSP, pour Concentrated Solar Power), permettant de convertir le flux solaire en chaleur utilisée directement ou pour activer un bloc de puissance produisant de l'électricité.

Si la technologie PV est mieux connue du grand public, le CSP suscite un grand intérêt dans le monde scientifique dans la mesure où il permet de mieux pallier les intermittences du soleil afin de fournir de l'énergie en continu, grâce au stockage de chaleur à faible coût et longue durée, comparativement au stockage d'électricité nécessaire au PV. Ces technologies solaires thermiques connaissent un véritable essor partout dans le monde [5–7] et leur déploiement permettrait d'atteindre une production de 1089 GW thermiques à l'horizon 2050, selon les prévisions de l'International Energy Agency (IEA) [8]. La France se démarque dans la filière CSP à travers des moyens expérimentaux pour faire progresser, dans les meilleures conditions, des recherches de haut niveau. Parmi ses grandes installations solaires, on retrouve dans les Pyrénées Orientales le four solaire d'Odeillo (1 MW) ou encore la centrale à tour Thémis de

Targassonne (5 MW), ainsi que la centrale industrielle eLlo installée par SunCNIM qui produit de l'électricité à hauteur de 9 MW, pour alimenter 6000 foyers.

Il existe aujourd'hui quatre différents types de technologies CSP (centrales à tour, linéaires Fresnel, paraboliques et cylindro-paraboliques) dont les voies de développement comprennent la réduction des coûts d'investissement, l'amélioration des performances et la durabilité. Dans cette optique, les récepteurs solaires offrent cette possibilité d'amélioration lorsqu'ils fonctionnent à haute température ($500^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$) et sous air ; et lorsque les absorbeurs sont constitués ou revêtus de matériaux spectralement sélectifs, c'est-à-dire ayant une forte capacité d'absorption dans le domaine solaire du visible et du proche infrarouge, et une faible émittance thermique dans l'infrarouge.

Dans ce cadre, les travaux réalisés dans cette thèse visent à développer des **Nanocomposites** en couches minces élaborés par **Plasma** pour Applications Solaires Thermodynamiques sous concentration (projet ANR NANOPLAST) qui répondent à des critères bien définis, à savoir un haut rendement de conversion héliothermique et une résistance à haute température sous air, tout en étant élaborés par un procédé à moindre coût et à haut potentiel de transfert vers l'industrie. Concrètement, il s'agit d'élaborer une multicouche constituée d'une sous-couche métallique réfléchissante infrarouge de Tungstène [W], d'une couche absorbante solaire céramique-métal [W-SiC:H] et d'une couche supérieure antireflet protectrice [TaO_xN_y]. Des investigations sont menées d'une part sur les procédés de dépôt plasma sous vide mis en œuvre (pulvérisation réactive ou non, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma), pour une meilleure compréhension des phénomènes en jeu lors de la synthèse des couches minces, et d'autre part sur les propriétés physico-chimiques, structurales et optiques des multicouches élaborées, telles que déposées et après recuits à haute température sous air pour tester leur stabilité thermique.

Pour présenter ces travaux de thèse, ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Dans le **premier chapitre**, nous passerons en revue le contexte général de cette thèse, en mettant l'accent sur les généralités concernant les centrales solaires à concentration, où nous aborderons leur principe de fonctionnement, et une brève comparaison entre les technologies existantes. Ensuite, nous développerons le principe et les différents types d'absorbeurs solaires et d'antireflets solaires ; et nous motiverons le choix des matériaux sélectionnés dans ce travail pour l'élaboration des couches minces. Enfin, les techniques d'élaboration par plasma seront discutées, en commençant par les généralités sur le plasma puis en terminant par les différents

modes de croissance des couches minces que l'on peut observer suivant la technique de dépôt mise en place.

L'environnement expérimental fera l'objet du **deuxième chapitre** dans lequel nous présenterons les réacteurs d'élaboration des couches minces et le four utilisé pour les recuits sous air. Nous détaillerons par la suite toutes les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail, qui ont permis d'obtenir des résultats de caractérisation sur la morphologie, la composition chimique atomique et la structure des matériaux élaborés, mais aussi de sonder leur nature optique. Ce chapitre est clôturé par une section sur les méthodes de simulations thermo-optiques à l'origine du choix du design multicouche développé dans cette thèse.

Le **troisième chapitre** présentera les différents résultats obtenus sur la partie absorbeur spectralement sélectif du design multicouche, à savoir les bicouches W/W-SiC:H. Le couplage du diagnostic du procédé de dépôt et des moyens de caractérisation des matériaux permettra de déterminer les conditions expérimentales adéquates pour leur élaboration, allant de l'épaisseur de la sous-couche réfléchissante infrarouge au pourcentage de précurseur gazeux lors du dépôt du composite absorbeur ; et d'explorer la complexité autour de l'obtention d'inclusions de particules métalliques dans une matrice céramique pour former des nanocermets W-SiC:H. Nous y explorerons aussi les modifications physico-chimiques et optiques subies par ces bicouches sous l'influence des recuits sous air.

La seconde étape du processus de dépôt de l'empilement complet est consacrée à l'élaboration des couches minces antireflets de type oxynitrides de tantale (TaO_xN_y), que nous développerons dans le **quatrième chapitre**. Tout comme dans le précédent chapitre, nous présenterons le diagnostic de la phase gazeuse lors du dépôt, dans le but de trouver les conditions expérimentales adaptées à l'obtention des couches TaO_xN_y . Ensuite, nous étudierons successivement l'influence du débit de gaz réactifs injectés dans le réacteur, de la température du substrat sur lequel sont déposées les couches, et du recuit sous air sur les propriétés physico-chimiques et optiques.

Enfin, le **cinquième chapitre** sera consacré à la dernière étape du processus d'élaboration des empilements W/W-SiC:H/ TaO_xN_y . Il s'agira d'abord d'une étude basée sur les simulations de la réponse thermo-optique de ces empilements et leur optimisation, de telle sorte à trouver les paramètres idéaux faisant de la multicouche une solution innovante et performante pour les absorbeurs des centrales solaires à concentration. Les propriétés physico-chimiques et optiques d'empilements réellement déposés, dont le design est inspiré des résultats de simulation, seront

enfin étudiées, avant et après recuits sous air à haute température, afin de vérifier leur stabilité thermique.

Ce manuscrit sera clôturé par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et explorant les perspectives générales de ce travail de thèse.

Chapitre I : Contexte général et revue bibliographique

Nous consacrerons ce premier chapitre à une revue bibliographique portant sur les travaux de cette thèse. Ce chapitre sera divisé en quatre sections. La section 1 portera sur les généralités sur les centrales solaires à concentration, où nous présenterons la diversité et le principe de fonctionnement de ces centrales, puis nous ferons une comparaison entre les différentes technologies actuelles. La section 2 sera consacrée aux absorbeurs solaires, plus précisément à l'état de l'art des absorbeurs solaires à sélectivité spectrale. La section 3 concernera les différents matériaux utilisés dans notre étude et enfin la section 4 présentera les différentes techniques d'élaboration de ces matériaux en couches minces.

1. Généralités sur les centrales solaires à concentration

1.1. Diversité et principe de fonctionnement

Les technologies solaires à concentration permettent de convertir l'énergie issue du rayonnement solaire en chaleur. Cette chaleur peut ensuite être convertie en électricité dans des centrales solaires à concentration (Concentrated Solar Power, CSP). Le principe de fonctionnement de ces centrales (Figure 1) est similaire quelle que soit la technologie. Il consiste à concentrer par réflexion grâce à un champ de miroirs (champ solaire) une bonne partie du rayonnement solaire vers un ou des récepteurs qui, ainsi chauffés, transmettront leur chaleur à un fluide caloporteur. La chaleur produite est ainsi transportée vers des échangeurs thermiques, soit pour être stockée grâce à un fluide de stockage, soit pour produire de la vapeur et actionner un bloc de puissance afin de produire de l'électricité. Dans certains cas, le fluide caloporteur et le fluide de stockage sont identiques (sels fondus), dans d'autres cas, le fluide caloporteur et le fluide activant la turbine sont identiques (vapeur d'eau ou air pressurisés). Ceci permet de limiter les échanges et donc les pertes thermiques, et de monter plus haut en température.

Les composants des centrales solaires à concentration peuvent être regroupés en trois grandes parties : (i) le champ solaire, qui est composé des miroirs concentrateurs, d'une structure métallique, d'un ou plusieurs récepteurs et d'un système de suivi du soleil ; (ii) le système de stockage permettant de stocker la chaleur à l'aide du fluide de stockage, et (iii) le système de génération de l'électricité, ou bloc de puissance (Figure 1).

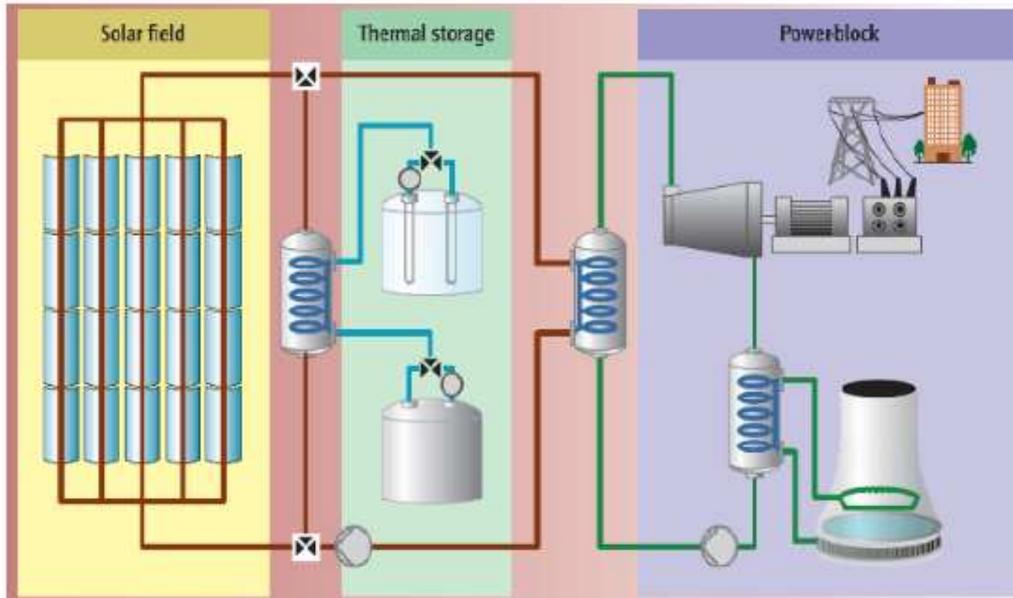


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une centrale CSP avec stockage de chaleur [9]

L'efficacité des technologies CSP dépend des rendements de ces trois composants. Elle se définit comme le produit du rendement de conversion rayonnement-chaleur (rendement héliothermique) et du rendement chaleur-électricité (rendement thermodynamique).

$$\eta_{centrale} = \eta_{héliothermique} * \eta_{Thermodynamique} \quad (1)$$

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au rendement héliothermique qui correspond à l'efficacité des miroirs et des récepteurs à convertir le flux solaire incident en énergie thermique. Son calcul prend en compte plusieurs paramètres parmi lesquels on retrouve :

- Les pertes optiques attribuées à la non-idéalité initiale des composants, au vieillissement et à l'encrassement des miroirs concentrateurs et des vitres protectrices des récepteurs, et aux erreurs de pointage, masquage et autres incertitudes liées au système de suivi solaire.
- Les pertes thermiques subies par les composants chauds vers les composants plus froids et l'environnement, que ce soit par convection naturelle ou forcée (vents), conduction (vers les structures) ou rayonnement, qui sont liées aux performances initiales des composants et donc aussi au vieillissement des matériaux constituant ces différents composants.

De manière plus spécifique, le rendement héliothermique est le rapport entre la densité de flux utile pour le récepteur solaire et la densité de flux incident concentré qu'il reçoit des miroirs

($Q_{incident}$) ; la densité de flux utile correspondant à la différence entre le flux absorbé par le récepteur ($Q_{absorbé}$) et la densité de flux thermique perdue (Q_{pertes}).

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

Les expressions de ces flux se décrivent de la manière suivante :

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

Avec :

I : l'irradiance solaire, encore appelée densité de flux solaire incidente sur les miroirs (W/m^2)

C : le facteur de concentration de l'énergie solaire. Il s'agit du rapport entre la densité du flux solaire au point focal des miroirs et la densité de flux solaire incidente, approximée par le rapport des surfaces des miroirs et du récepteur.

η_{opt} : le rendement optique prenant en compte les pertes optiques citées plus haut.

$$Q_{absorbé} = Q_{incident} * \alpha_S \quad (4)$$

Avec :

α_S : l'absorptance solaire du récepteur, représentant la capacité du matériau à absorber le flux incident.

Concernant les pertes thermiques, en première approximation les pertes par convection et conduction, qui sont linéaires avec la température, et peuvent être réduites par l'utilisation de vitres protectrices, sont négligées devant les pertes par rayonnement, qui elles dépendent de la température à la puissance 4 (loi de Stefan-Boltzmann). Ainsi,

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

Avec :

$\varepsilon(T)$: l'émissance thermique du récepteur, correspondant au rapport du flux radiatif qu'il émet à une température donnée et du flux radiatif émis par le corps noir à la même température.

σ : la constante de Stefan-Boltzmann qui équivaut à $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$.

T : la température de fonctionnement du récepteur, exprimée en K.

T_0 : la température du milieu ambiant, exprimée en K.

En prenant en compte tous ces paramètres dans l'expression du rendement héliothermique, on retrouve :

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

Ainsi, pour avoir un rendement héliothermique élevé, il faudra nécessairement que le produit $I * C * \eta_{opt}$ soit élevé, que l'absorptance solaire α_s soit maximale dans le domaine solaire du visible et du proche infrarouge, et que l'émittance thermique $\varepsilon(T)$ soit minimale dans le moyen infrarouge (l'émission radiative étant centrée autour de quelques microns dans les gammes de températures considérées). Cependant, il faut prendre en compte aussi le couple de paramètres que sont le facteur de concentration et la température de fonctionnement, qui sont interdépendants et qui varient en fonction des technologies CSP.

En l'état actuel, il existe quatre technologies principales de centrales solaires à concentration. Parmi elles, on retrouve la première en terme de maturité de conception qui est la technologie cylindro-parabolique, ensuite les centrales à tour qui possèdent le taux d'installation le plus en croissance [10], s'en suivent les centrales linéaires Fresnel dont l'architecture en fait la technologie la moins coûteuse et enfin les systèmes modulaires plus connus sous l'appellation de centrales paraboliques ou Dish Stirling. Ces technologies sont regroupées en deux catégories : les systèmes ponctuels et les systèmes linéaires.

1.1.1. Les systèmes ponctuels

La catégorie des systèmes ponctuels regroupe les centrales solaires où la concentration est ponctuelle, sur un récepteur unique. Il s'agit des centrales à tour et des centrales paraboliques.

1.1.1.1. Les centrales à tour

Ce type de centrales (Figure 2) se distingue par le champ solaire constitué d'un ensemble de miroirs plats ou légèrement concaves uniformément répartis, appelés héliostats, dotés d'un système de suivi du soleil. Ils concentrent les rayons solaires vers un récepteur situé au sommet d'une tour fixe. Dans ce récepteur circule un fluide caloporteur qui transfère la chaleur générée à des échangeurs pour alimenter un cycle thermodynamique. Le facteur de concentration de plusieurs centaines de soleils permet de travailler à des températures très élevées, ce qui augmente l'efficacité de la conversion chaleur-électricité et réduit les coûts du stockage thermique. De plus, la surface de récepteur exposée est limitée, ce qui permet de réduire les pertes thermiques ; ceci constitue un avantage par rapport aux centrales cylindro-paraboliques.

Les expérimentations sur cette technologie ont commencé aux Etats-Unis dans les laboratoires Sandia à Albuquerque au Nouveau-Mexique en 1976, avec la mise en place d'une centrale à tour de 63 mètres et 222 héliostats permettant de fournir une puissance de 5 MW. Depuis, les recherches se poursuivent aux USA, en France, en Afrique du Sud, en Chine, au Chili, et en Espagne où se situe par exemple la centrale PS20 (Planta Solar) située à Sanlucar La Mayor, qui fait 165 mètres de hauteur avec 1255 héliostats et qui fournit une puissance nominale de 20 MW [11].



Figure 2 : Exemple de centrale à tour d'une capacité de 100 MW située dans le désert de Gobi à Dunhuang, Chine [12].

1.1.1.2. Les systèmes paraboliques ou Dish Stirling

Pour cette technologie, les rayons du soleil sont concentrés au point focal de la parabole où est placé le récepteur (Figure 3). La chaleur générée est transférée au fluide de travail du cycle de puissance. La distance récepteur-foyer peut être adaptée en fonction de la température de la source chaude recherchée.

Dans le cas du moteur Stirling, un fluide intermédiaire (du sodium par exemple) est utilisé entre le récepteur et le moteur pour pallier la dilatation thermique causée par l'intermittence du flux de chaleur transmis.

Les centrales paraboliques à moteur Stirling se distinguent par leur efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité qui peut atteindre 29,4%. Leur conception modulaire et leur transférabilité font qu'elles n'ont pas besoin d'être raccordées à un réseau électrique ; ce qui constitue un avantage considérable pour leur développement dans les pays du Sud.

Les projets solaires de Maricopa en Arizona et Tooele Army Depot dans l'Utah aux Etats-Unis sont les seuls existants, chacun avec une capacité nette de 1,5 MW [13].



Figure 3 : Exemple de système parabolique à moteur Stirling développée dans le cadre du projet EuroDish à Odeillo, France. Ce système est doté d'une puissance nominale de 10 kW [14].

1.1.2. Les systèmes linéaires

Cette catégorie de centrales regroupe les centrales cylindro-paraboliques et les centrales linéaires Fresnel. Ces systèmes de concentration ont une ligne focale sur laquelle est placé le récepteur, un tube absorbeur qui peut être sous vide ou sous air.

1.1.2.1. Les centrales cylindro-paraboliques

Les centrales cylindro-paraboliques (Figure 4) sont constituées d'un groupe de miroirs qui sont courbés en forme de large gouttière pour centrer les rayons du soleil sur des tubes absorbeurs montés sur la ligne focale des miroirs. L'ensemble est monté sur un système de suivi qui a pour rôle de suivre le soleil tout le long de son cycle. L'énergie thermique générée par le récepteur est transmise à un fluide, généralement de l'huile synthétique ou minérale, qui circule à l'intérieur de ce dernier et qui est par la suite pompé à travers des échangeurs thermiques pour produire de la vapeur surchauffée permettant d'actionner un générateur électrique. Ce type de centrales largement répandu fait l'objet de nombreux projets à travers le monde, tels que le projet Genesis Solar de 250 MW en Californie qui est en exploitation depuis 2014 [15].



Figure 4 : Centrale cylindro-parabolique d'une puissance nominale de 340 MW installée en Arizona, USA [16]

1.1.2.2. Les centrales linéaires Fresnel

L'un des facteurs de coût élevé des technologies solaires à concentration est lié à la mise en forme des miroirs (en particulier pour les centrales cylindro-paraboliques). Dans l'optique d'une réduction de coût, le champ solaire des centrales linéaires Fresnel (Figure 5) est constitué d'une assemblée de miroirs quasi-plans pour approximer la forme d'une parabole. Ce premier étage de miroirs, dit primaires, installés sur le sol, sert à réfléchir le rayonnement au foyer du cylindre parabolique approximé. La collection étant moins efficace que celle d'un vrai système cylindro-parabolique, un deuxième étage de miroirs, dit secondaires, en forme de W, est ajouté à l'arrière du tube absorbeur pour rediriger une partie des rayons solaires perdus vers le tube absorbeur. En plus de cela, il joue aussi le rôle d'isolant thermique pour le tube qui est sous air statique derrière une vitre de protection.

Ces centrales sont moins efficaces pour convertir l'énergie solaire en électricité du fait du facteur de concentration plus faible qui limite les températures opératoires. Une nouvelle génération de centrales linéaires Fresnel connue sous le nom de réflecteurs linéaires Fresnel compacts a vu le jour pour améliorer l'efficacité de cette technologie. Cette génération utilise deux récepteurs parallèles pour chaque rangée de miroirs et nécessite donc moins de terrain que les miroirs cylindro-paraboliques pour atteindre une puissance nominale donnée [17].



Figure 5 : Centrale *Dhursar Rajasthan Sun Technique* d'une puissance de 125 MW installée en Inde [18]

1.2. Comparaison des différentes technologies CSP et voies d'amélioration

Parmi les technologies CSP décrites précédemment, les centrales cylindro-paraboliques sont les plus commercialisées actuellement dans le monde [19]. En termes de coûts liés au développement, les centrales à tour et les centrales paraboliques sont plus coûteuses, bien que les projections et les améliorations à venir [20] modifieront les coûts énergétiques dérivés. En termes d'occupation des sols, grâce aux récentes innovations dans le domaine, les centrales linéaires Fresnel et les centrales à tour ont besoin de moins d'espace pour fournir une puissance donnée. En termes d'utilisation de l'eau pour le refroidissement et la condensation de la vapeur actionnant la turbine, la consommation représente 3000 L/MWh pour les centrales cylindro-paraboliques et les centrales linéaires Fresnel, contre 1500 L/MWh pour les centrales à tour [8]. Parmi les solutions proposées pour réduire l'utilisation de l'eau, il y a le refroidissement sec (avec de l'air). Mais cette alternative est plus coûteuse de 10% et réduit les rendements de 7%.

Le Tableau 1 compare les différentes technologies sur la base de différents paramètres. Une concentration élevée du soleil permet d'atteindre des températures élevées de travail et donc permet d'obtenir de meilleurs rendements thermodynamiques. Aussi, les rendements plus élevés réduisent la consommation d'eau de refroidissement et les températures plus élevées peuvent réduire considérablement les coûts de stockage.

Tableau 1 : Comparaison entre les différentes centrales CSP [8,17,20]

	Relative cost	Land occupancy	Cooling water (L/MW h)	Thermodynamic efficiency	Operating T range (°C)	Solar concentration ratio	Outlook for improvements
PTC ¹	Low	Large	3,000 or dry	Low	20-400	15-45	Limited
LFR ²	Very low	Medium	3,000 or dry	Low	50-300	10-40	Significant
SPT ³	High	Medium	1,500 or dry	High	300-565	150-1500	Very significant
PDC ⁴	Very High	Small	None	High	120-1500	100-1000	High potential through mass production

¹ Parabolic Trough Collector

² Linear Fresnel Reflector

³ Solar Power Tower

⁴ Parabolic Dish Collector

Les voies d'amélioration des centrales solaires à concentration sont multiples.

Il est en particulier possible d'incorporer en aval du champ solaire un système de stockage de l'énergie thermique et/ou un système de production d'énergie thermique secondaire (par exemple par combustion de biomasse) pour pallier l'intermittence solaire, offrant ainsi une possibilité de fonctionnement jusqu'à 24h/24 toute l'année. Ces technologies sont de plus en plus intégrées dans les centrales CSP. En 2018, 20 sur 23 centrales installées ont été dotées d'un système de stockage [21].

Une autre voie consiste à augmenter les performances de production électrique, en augmentant la température de fonctionnement des centrales (typiquement $500 < T < 700^{\circ}\text{C}$).

D'autre part, les récepteurs des centrales cylindro-paraboliques fonctionnent sous vide pour les protéger notamment de l'oxydation. Pour réduire également les coûts de fabrication et donc d'investissement liés au champ solaire, en particulier pour les systèmes linéaires, les récepteurs devront pouvoir travailler sous air et non sous vide, à ces niveaux de température plus élevés.

Pour ce faire, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux pour les récepteurs solaires qui restent performants et durables dans ces conditions de fonctionnement plus exigeantes. Cette thèse s'intéresse ainsi au développement de nouveaux revêtements optiques alliant performance et tenue en température, selon les principes décrits dans le paragraphe suivant.

2. Les absorbeurs solaires à sélectivité spectrale

2.1. Principe des absorbeurs sélectifs

Pour maximiser les performances d'un récepteur solaire, et en particulier limiter les pertes thermiques par rayonnement afin d'augmenter son rendement héliothermique, la surface du récepteur doit idéalement présenter une sélectivité spectrale, c'est-à-dire un comportement différent en fonction de la gamme de longueur d'onde. Ainsi, il doit être fortement absorbant dans la gamme solaire (280 – 2500 nm), ce qui en vertu de la loi de conservation de l'énergie suppose une réflectance spectrale très faible dans cette gamme (pour un corps opaque tel qu'un récepteur solaire, le rayonnement qui n'est pas réfléchi est nécessairement absorbé). Il doit être aussi faiblement émissif dans la gamme de l'infrarouge moyen, gamme correspondant à

l'émission radiative d'un corps à plusieurs centaines de degrés. Cela suppose une réflectance spectrale très élevée dans cette gamme (selon la loi du rayonnement de Kirchhoff, à une température donnée, un corps qui réfléchit beaucoup, donc absorbe peu, émet aussi peu). Dans le cas idéal, la réflectance spectrale du récepteur serait ainsi nulle dans la gamme solaire et égale à 1 dans l'infrarouge, comme l'illustre la Figure 6.

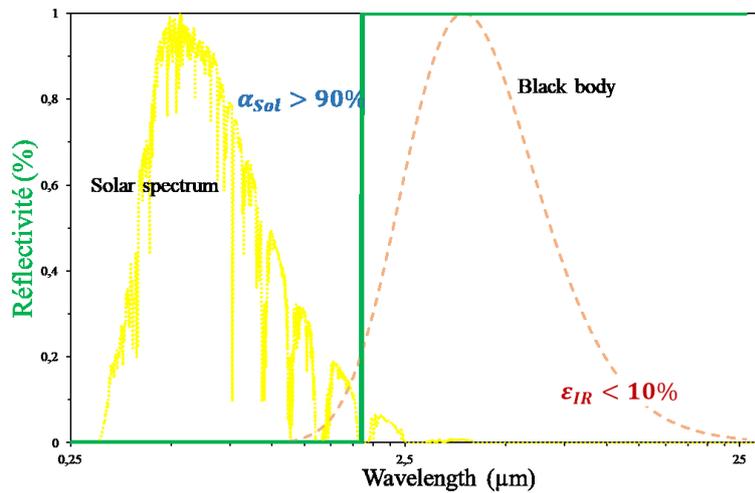


Figure 6 : Réflectance spectrale d'un récepteur solaire idéal présentant une sélectivité spectrale

Pour limiter les coûts et améliorer les performances globales des centrales solaires, il est possible de décorrélérer les performances optiques des récepteurs, qui sont essentiellement des propriétés de surface, de leurs autres caractéristiques. Ainsi, les récepteurs solaires sont généralement constitués d'alliages métalliques sélectionnés pour leur coût et leurs propriétés thermiques (conductivité thermique vers le fluide caloporteur) et thermomécaniques (résistance aux hautes températures, hautes pressions, fatigue-fluage) adaptées à l'application. Les performances optiques sont quant à elles obtenues par un traitement de surface, soit par texturation soit en déposant un revêtement mince. La fonction principale d'un tel récepteur étant d'absorber le rayonnement solaire, on le désigne souvent par le terme d'absorbeur. S'il présente une sélectivité spectrale, on parle alors d'absorbeur sélectif. Il existe différents types d'absorbeurs sélectifs, exposés dans la suite de ce chapitre.

2.2. Les différents types d'absorbeurs sélectifs

Il existe six types principaux d'absorbeurs sélectifs illustrés sur la Figure 7. Ils ont fait l'objet de nombreuses recherches [22–29] afin d'améliorer le rendement des récepteurs solaires. Leur principe est détaillé ci-après.

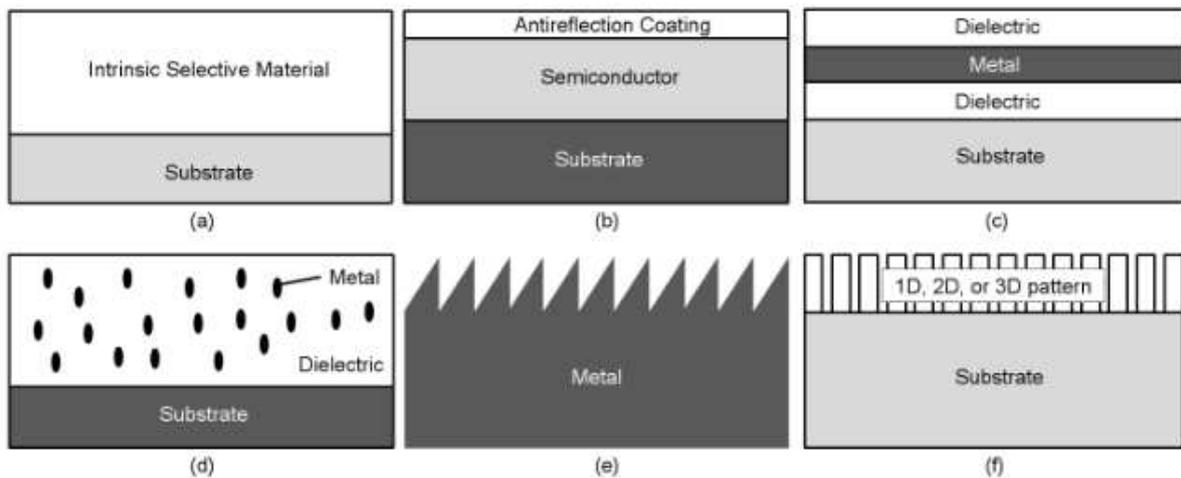


Figure 7 : Design des six types d'absorbeurs sélectifs : (a) absorbeurs intrinsèques, (b) tandem métal – semi-conducteur, (c) absorbeurs multicouches diélectrique-métal-diélectrique (DMD), (d) composites céramique-métal (cermets), (e) surfaces texturées et (f) absorbeurs à cristal photonique [30]

2.2.1. Les absorbeurs intrinsèques

Ce sont des matériaux homogènes structurellement stables, possédant une sélectivité spectrale qui leur est propre, du fait de la dispersion de leur constante diélectrique en fonction de la longueur d'onde. Leur processus de fabrication est relativement simple à mettre en place. Cependant, ils ne permettent d'avoir qu'une sélectivité spectrale limitée. Parmi eux, nous pouvons citer le ZrB_2 étudié par Randich et Allred [31], le HfB_2 [32], le HfC [33], le Cu_2S ou encore le silicium (Si) dopé au Bore (B).

Pour de meilleures performances, ces matériaux nécessitent d'être associés à d'autres matériaux. C'est l'exemple du diborure de zirconium (ZrB_2) associé à un antireflet tel que le nitrure de silicium (Si_3N_4) qui peut présenter une absorptance solaire de 0,93 et une émittance de 0,09 à 375 K. Ce matériau est stable thermiquement jusqu'à 800 K à l'air [34].

2.2.2. Les absorbeurs tandem métal – semi-conducteur

Dans ce type d'absorbeur, le semi-conducteur absorbe le rayonnement de courte longueur d'onde et la couche métallique permet de supprimer l'émission thermique dans le domaine de l'infrarouge. Les gaps préconisés pour les semi-conducteurs sont de l'ordre de 0,5 eV (0,25 μm) à 1,26 eV (1,0 μm). Des revêtements antireflets sont généralement déposés sur le dessus de ces absorbeurs pour réduire la réflexion due à l'indice de réfraction élevé des matériaux semi-conducteurs. Okuyama et al. ont utilisé un absorbeur de type silicium amorphe avec un réflecteur en aluminium et un revêtement antireflet de type $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Cette architecture a une absorptance solaire comprise entre 0,79 et 0,81 et une émittance thermique entre 0,12 et 0,14 à 400°C [35].

2.2.3. Les absorbeurs multicouches diélectrique-métal-diélectrique (DMD)

Il s'agit d'une alternance de couches de type métal et de type diélectrique, qui constitue un filtre interférentiel piégeant le rayonnement solaire par des réflexions multiples qui génèrent des interférences destructives. Dans ces absorbeurs multicouches, on peut retrouver l'alternance de métaux comme l'aluminium (Al), le cuivre (Cu), le tungstène (W), le molybdène (Mo) et le fer (Fe), et de diélectriques comme le nitrure d'aluminium (AlN), l'oxyde de magnésium (MgO), le dioxyde de titane (TiO_2), qui peuvent servir aussi de couche protectrice [36–39]. De nombreuses études ont permis le développement de différents absorbeurs pour des applications de conversion thermique solaire à haute température [38–46]. Parmi celles-là, Nuru et al. ont étudié une multicouche de type MgO/Zr/MgO déposée par évaporation sur un substrat en acier dont l'absorptance solaire atteint 0,92 et l'émittance thermique 0,09. Ils ont pu montrer de surcroît que cette multicouche est stable jusqu'à 400°C [47].

2.2.4. Les absorbeurs composites de type céramique-métal ou cermets

Ce sont des matériaux composés de fines particules de métal piégées dans une matrice céramique. Pour être considérés comme nanocomposites, au moins 50% des particules incluses dans la matrice doivent présenter une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et

100 nm dans la répartition numérique par taille⁵. Les cermets ont montré une bonne sélectivité spectrale et ont connu un succès dans la commercialisation de matériaux absorbeurs [30,48–50]. Leur sélectivité spectrale peut être optimisée en variant les métaux et les céramiques, les épaisseurs, mais aussi la forme, la concentration, la taille et l'orientation des nanoparticules. Parmi les bons candidats, on retrouve Cu, Cr, Co, Mo, Ni, Pt et W comme métaux insérés dans une matrice céramique de type MgO, SiO₂, Al₂O₃, SiC, etc. [51–55]. Satharaj et al. ont par exemple optimisé une monocouche cermet de type Ni:Al₂O₃ comprenant une fraction volumique de métal de 0,6 ; ce matériau possède une absorptance solaire de 0,94 et une émittance de 0,07 à 100°C. De plus, il est stable à 500°C sous vide [49].

2.2.5. Les absorbeurs à surfaces texturées

Ils absorbent les petites longueurs d'onde et réfléchissent celles de l'infrarouge. La microstructuration de la surface telle que l'orientation et la hauteur moyenne des éléments permet d'avoir un contrôle sur leur degré de sélectivité. Ces matériaux doivent présenter une résistance aux hautes températures et une résistance au contact et à l'abrasion. Cela est possible grâce à des revêtements protecteurs dont le choix devra être adapté aux applications visées. Ce type d'absorbeurs est très difficile à mettre en œuvre, raison pour laquelle la majorité des études sont basées sur des calculs théoriques [56]. Parmi elles, il y a les études réalisées par Sail et al. [57] sur le silicium [58] puis sur le tungstène [59].

2.2.6. Les absorbeurs à cristaux photoniques

La fabrication de ce type d'absorbeur est devenue possible grâce aux nouvelles avancées dans les technologies de production de semi-conducteurs, notamment la lithographie et la gravure, qui ont permis de mettre au point des cristaux photoniques de longueurs submicroniques [60]. Ils offrent un meilleur contrôle sur la sélectivité spectrale et angulaire, comparée aux autres types d'absorbeurs. En effet, dans le cas des absorbeurs solaires, les bandes interdites peuvent supprimer totalement l'émission sur une gamme de longueurs d'onde choisies pour optimiser

⁵ Recommandation n°2011/696/UE du 18/10/11 relative à la définition des nanomatériaux

la réflexion. Les absorbeurs à cristaux photoniques peuvent être manufacturés en une dimension (1D), en deux dimensions (2D) ou en trois dimensions (3D). Les structures 2D et 3D donnent lieu le plus souvent à des densités d'états photoniques fortement dépendantes de l'angle d'orientation. Cela implique que l'émission dans les directions opposées au soleil peut être supprimée pour augmenter l'efficacité de transfert de chaleur.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons choisi de développer des matériaux composites métal-céramique (cermets) comme revêtements absorbeurs sélectifs des récepteurs des centrales solaires à concentration. Ces cermets sont très intéressants du fait que leur composition et leurs propriétés chimiques et optiques sont modifiées par rapport aux matériaux de base pris séparément. Ils présentent de surcroît une surface sélective à haute température ($T > 400^{\circ}\text{C}$) [61], et sont résistants et stables à haute température [37-38].

2.3. Principe et utilité des couches antireflets

Les revêtements absorbeurs solaires sélectifs comportent pour la grande majorité une couche supérieure qui sert d'antireflet solaire afin d'améliorer encore les performances optiques. Le rôle principal d'une couche antireflet (CAR) est en effet de minimiser la quantité de rayonnement réfléchi (donc de maximiser la transmission des rayons solaires vers le matériau sous-jacent). Le principe des revêtements antireflets consiste à déposer un matériau transparent d'indice de réfraction n_1 sur une surface à traiter dont l'indice de réfraction n_2 est supérieur (idéalement, $n_1 = \sqrt{n_2}$) (Figure 8). La lumière envoyée en direction d'une couche antireflet transparente est d'abord réfléchi sur sa face supérieure (interface air-CAR) puis sur sa face inférieure (interface CAR-couche inférieure). Pour une longueur d'onde donnée du rayonnement incident, l'épaisseur de la couche antireflet est optimisée de telle sorte à avoir une opposition de phase entre les ondes réfléchies aux deux interfaces. De ce fait, elles s'annulent par principe d'interférence destructive et les éventuels reflets disparaissent. L'épaisseur d permettant un effet antireflet à la longueur d'onde λ s'exprime par la formule suivante, où n est l'indice de réfraction de la CAR :

$$d = \frac{\lambda}{4n} \quad (7)$$

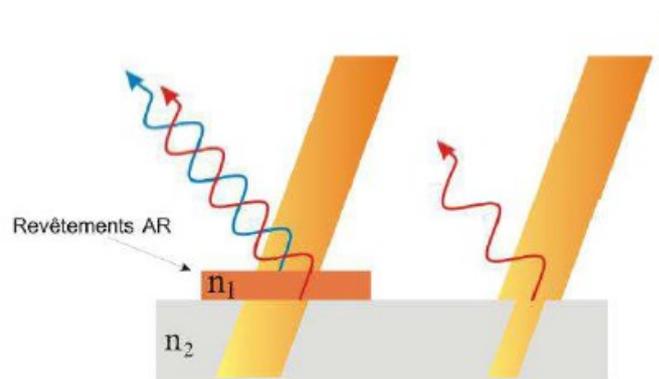


Figure 8 : Principe de fonctionnement d'un revêtement antireflet [63]

Les revêtements antireflets peuvent être constitués d'une seule couche dans le cas de la transmission maximale d'une longueur d'onde spécifique, ou de plusieurs couches d'indices de réfraction différents si l'on cherche à éteindre la réflexion sur une gamme spectrale plus étendue. Li et al. [64] ont par exemple présenté un empilement SiO_2 et TiO_2 ou ZrO_2 permettant d'augmenter la transmission de plus de 3% sur une gamme de 300 à 1000 nm. Cette transmission peut atteindre 99% dans le cas d'une nanostructuration pour une longueur d'onde proche de 600 nm, en fonction de la taille des grains [65].

Les antireflets sont très souvent utilisés comme revêtement terminal sur les absorbeurs sélectifs. Ils sont intéressants dans la mesure où ils permettent d'augmenter la part de rayonnement solaire absorbée par la couche absorbante. Ils peuvent aussi servir de couche barrière [66] contre l'oxydation lorsque l'absorbeur fonctionne sous air. Diverses études sur les matériaux antireflets ont mené F. Rebib [67], dans sa thèse, à travailler sur les oxynitrides de silicium. Elle a démontré que les films SiO_xN_y ont des indices de réfraction assez bas pour des applications CAR. Dans la même optique, les oxynitrides de tantale seraient de bons candidats CAR déposés sur des absorbeurs sélectifs. En effet, ces matériaux allient les propriétés des nitrures de tantale, connus pour leur résistance à haute température [68] et celles des oxydes de tantale, connus pour leur haute capacité de transmission optique [69].

2.4. Situation bibliographique des absorbeurs sélectifs

Dans le tableau ci-dessous, nous présentons quelques absorbeurs sélectifs, leurs performances optiques et leur tenue en température (sous air et/ou sous vide) présentés dans la littérature.

Tableau 2 : Différents types d'absorbeurs sélectifs présentés dans la littérature, différenciés par le type de substrat, la technique de dépôt, les performances solaires ainsi que la stabilité thermique. [70]

Matériaux	Substrat	Technique de dépôt	α_s	ϵ	Stabilité		Réf.
					Sous air	Sous vide	
<i>Absorbeurs intrinsèques</i>							
W	Acier	Laser	~0,90	0,49 (650°C)	650°C (36h)	-	
HfC	Acier	PVD	0,925	0,13 (r.t.)	800°C	-	
SnO ₂	Al	Pyrolyse	0,76	0,11	-	500 °C (100h)	
ZrB ₂	Acier	PVD	0,92	0,29 (500°C)	-	500°C	
<i>Absorbeurs tandem métal – semi-conducteur</i>							
Si	Acier	PVD	0,70	0,17	570°C	-	
Ge	Acier	PVD	0,98	0,48	-	-	
Cu ₂ S	Al	Spray	0,89	0,25	-	-	
MWCNTs	Al	EPD	0,91	0,20	500°C	-	
<i>Absorbeurs multicouches</i>							
Ag-TiO ₂ / TiO ₂ / SiO ₂ / TiO ₂ / SiO ₂	Acier	Dip coating	0,94	0,11 (400°C)	-	390°C	
Cu/Al ₂ O ₃ /Cr/SiO ₂ /Cr/SiO ₂	Verre ou Si	PVD ou ALD	0,954	0,196 (500°C)	-	500°C (72h)	
W/WAIN/WAlON/Al ₂ O ₃	Acier	PVD	0,95	0,01	500°C (150h)	-	
Ti/AlN/Ti	Acier	PVD	0,89	0,19	-	-	
SiO ₂ /Si ₃ N ₄ /W/SiO ₂	W	CVD/PVD	0,95	0,10	600°C	-	
<i>Absorbeurs composites céramique-métal</i>							
W-Al ₂ O ₃	Acier ou Si	PVD	0,93	0,12	-	600°C (10h)	

Mo-SiO ₂	Acier	PVD	0,95	0,15 (400°C)	-	600°C	
Ni-Cr-AlN	Verre	PVD	0,92- 0,96	0,10 (350°C)	-	-	
Ag- Al ₂ O ₃	Cu, Si, Verre	PVD	0,89	0,06 (82°C)	-	400°C (2h)	
Cr-Cr ₂ O ₃	Ni	Galvano- plastie	0,96	0,35	450°C	-	

Ce tableau nous montre que les performances solaires des absorbeurs sélectifs dépendent de plusieurs paramètres tels que le type de substrat sur lequel ces matériaux sont déposés, la technique de dépôt utilisé mais également le type de matériau. Ces performances dépendent également des conditions opératoires de l'application pour laquelle ces matériaux sont destinés, prenant ainsi en compte la température de fonctionnement par exemple. Malgré la multitude d'études déjà réalisées, il reste des possibilités d'amélioration des absorbeurs en termes d'efficacité. En effet, les valeurs présentées dans le tableau sont valables pour une utilisation, que ce soit sous vide ou sous air, sur une durée relativement restreinte lorsque la température ne dépasse pas une certaine valeur. Or, parmi les voies d'amélioration des performances solaires, il y a l'utilisation à très haute température. Il est, à partir de là, nécessaire de développer des matériaux résistants, durables et efficaces permettant de s'affranchir des contraintes de température.

Quelle que soit leur application, les absorbeurs sélectifs et les antireflets sont utilisés sous forme de couches minces. Les matériaux sélectionnés pour la fabrication de ces couches doivent répondre à plusieurs critères. Dans le cas d'une utilisation comme revêtements de récepteurs de centrales solaires à concentration, opérant à haute température sous air, cette sélection se base sur leurs propriétés thermo-optiques et leur résistance à haute température allant jusqu'à 700°C. La sélection des matériaux utilisés dans cette thèse est expliquée plus en détails dans la section suivante.

3. Matériaux en couches minces pour la conversion de l'énergie solaire

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de développer des revêtements absorbeurs sélectifs à base de matériaux composites métal-céramique.

Le choix des matériaux pour l'élaboration de cermets dépend de plusieurs paramètres qui sont propres à chaque application. Dans le domaine de l'énergie solaire, ces matériaux doivent être non seulement sélectifs pour absorber au maximum le rayonnement solaire et émettre très peu dans l'infrarouge, mais aussi résistants aux contraintes thermiques et mécaniques sous vide ou à l'air à des températures comprises entre 500°C et 700°C. Ils doivent également pouvoir être élaborés par des technologies facilement industrialisables. Pour ces raisons, nous avons choisi de travailler avec les matériaux présentés dans cette section.

3.1. Matrice céramique : carbure de silicium hydrogéné

Le carbure de silicium hydrogéné est un composé chimique de formule SiC:H qui dérive du carbure de silicium (SiC) dont il possède certaines propriétés. Le SiC est une céramique ultraréfractaire du fait de sa stabilité thermique qui peut aller au-delà de 2000°C [71]. Il possède des propriétés mécaniques, chimiques et thermiques très intéressantes pour des applications sous sollicitation en température.

Le carbure de silicium est l'un des matériaux les plus durs présentant un coefficient d'expansion linéaire inférieur de moitié à celui de l'acier et une faible densité lui permettant d'avoir une excellente résistance à l'usure [72]. En outre, il possède une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion après la formation d'une couche de passivation de silice (SiO_x) à sa surface. Comme toute céramique, il a une faible ténacité et un caractère fragile malgré son caractère semi-conducteur.

Sous sa forme naturelle, le SiC est connu sous le nom moissanite, tiré du nom du prix Nobel qui l'a découvert en 1905 dans une météorite tombée en Arizona, mais du fait de sa rareté, il est totalement synthétique à l'heure actuelle. En effet, le SiC peut être obtenu par différents procédés d'élaboration de matériaux tels que le procédé de Lely [73] mais aussi sous forme de couches minces par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui sont le plus utilisées. Ces dernières seront présentées dans la section 4.

3.2. Inclusions métalliques : tungstène

Le tungstène, de formule chimique W, est un métal de transition réfractaire gris-acier blanc qui est un bon conducteur de chaleur et d'électricité. Le tungstène a le point de fusion le plus élevé de tous les métaux (3420°C) et est presque indestructible. Il est également résistant à la corrosion et aux différentes attaques chimiques auxquelles il peut être exposé. Il se forme une couche d'oxyde protectrice à sa surface lorsqu'il est exposé à l'air, à partir de 400°C [74].

Dans la vie courante, l'application la plus connue est la fabrication des pièces d'usure et d'outils à grande vitesse du fait de la grande dureté des alliages de tungstène notamment du carbure de tungstène (WC). Un autre exemple concerne la fabrication des filaments des ampoules électriques qui a débuté après 1909. En couches minces, le W peut être utilisé pour teinter une surface afin de diminuer la luminosité d'un environnement. En effet, des particules de trioxyde de tungstène (WO_3) ont la possibilité de se colorer en bleu sous l'action d'un champ électrique de faible tension.

Dans le domaine de l'énergie solaire à concentration, le tungstène peut être déposé en couches minces et constituer un réflecteur infrarouge permettant de réduire considérablement l'émission thermique dans l'infrarouge, donc limiter les pertes thermiques [48]. Il est aussi utilisé comme inclusion métallique dans des cermets absorbants tels que W- Al_2O_3 [48] ou W- SiO_2 [75].

3.3. Couche antireflet : dérivés de tantale

Le tantale (Ta) est un métal rare, gris, lourd et dur mais ductile, avec une température de fusion élevée (2996°C). Grâce à ses propriétés physiques et thermiques très intéressantes, il est utilisé en industrie sous sa forme pure, ou lié à l'azote pour former des nitrures ou à l'oxygène pour donner des oxydes.

Dans la famille des oxydes, le pentoxyde de tantale, de formule chimique Ta_2O_5 possède des propriétés optiques intéressantes qui lui permettent d'être utilisé comme revêtement antireflet. Des travaux de Rubio [76] ont montré que ce revêtement a permis d'augmenter l'efficacité du silicium de 9,5% à 12,9% lorsqu'il y est déposé comme antireflet avec un indice de réfraction proche de 2 dans le domaine du visible. Le Ta_2O_5 peut être également utilisé pour protéger le

verre lors de gravures en solution, du fait de sa forte résistance aux produits chimiques tels que l'acide fluorhydrique (HF) et l'hydroxyde de potassium (KOH).

Dans la famille des nitrures, Wang et al. [77] ont montré que l'azote incorporé dans les couches de tantale permettait d'obtenir du TaN utilisé comme barrière de diffusion. Du fait de ses propriétés mécaniques intéressantes, le nitrure de tantale peut être utilisé en tant que revêtement de protection durable.

Les oxynitrures de tantale, de formule chimique TaO_xN_y , sont un bon compromis entre les oxydes et les nitrures. Dans le domaine de l'énergie solaire à concentration, ils pourraient être utilisés comme couche supérieure antireflet pour revêtements absorbeurs sélectifs, afin de les doter d'une protection à haute température à l'air. Ces matériaux TaO_xN_y pourront permettre de maximiser la transmission du rayonnement solaire vers les couches inférieures et assurer une bonne tenue thermomécanique.

Dans cette thèse, ces divers matériaux sont déposés sous forme de couches minces afin de constituer des revêtements absorbeurs solaires sélectifs complets de type W (couche faiblement émettrice) / W-SiC:H (couche absorbante solaire) / TaO_xN_y (couche antireflet). Ces revêtements sont déposés par des techniques d'élaboration dont le principe est détaillé dans le paragraphe suivant.

4. Techniques d'élaboration des couches minces

L'élaboration de revêtements en couches minces permet de conférer à la surface revêtue des propriétés particulières telles que la résistance à l'érosion et à l'oxydation ou encore des propriétés optiques et électroniques. Les procédés de dépôt sous vide par plasmas froids, tels que la CVD pour Chemical Vapor Deposition et la PVD pour Physical Vapor Deposition, sont très adaptés pour l'élaboration de ces revêtements.

4.1. Généralités sur les plasmas

Le terme plasma, utilisé pour la première fois par le physicien Langmuir⁶ en 1928, désigne le quatrième état de la matière après le solide, le liquide et le gaz (Figure 9). Il est composé de différentes espèces chargées (ions positifs, ions négatifs, électrons) et de particules neutres. On parle réellement de plasma lorsque les interactions entre particules chargées positivement et celles chargées négativement entraînent une neutralité du milieu à l'échelle macroscopique.

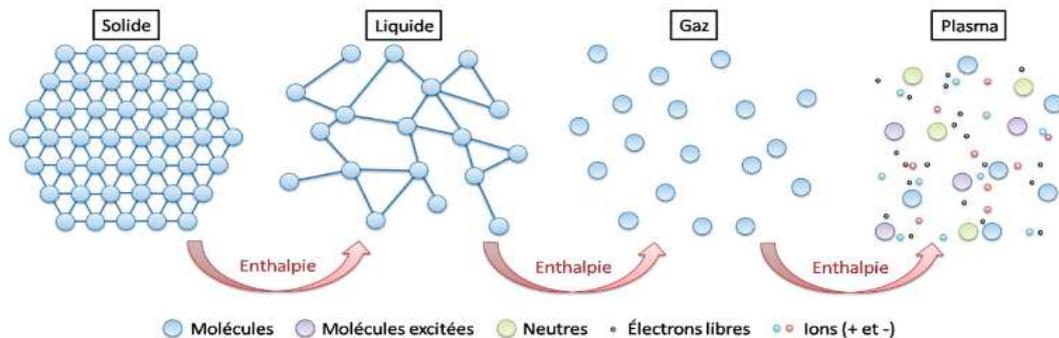


Figure 9 : Représentation schématique des différents états de la matière [78]

À l'état naturel, les plasmas sont présents partout dans l'univers (soleil, foudre, aurore boréale). Ils peuvent aussi être créés artificiellement en laboratoire en soumettant un gaz ou un mélange

⁶ Irving Langmuir, chimiste et physicien américain, prix Nobel de chimie en 1932

de gaz à une excitation électromagnétique qui les ionise. Ces plasmas artificiels sont largement utilisés dans l'industrie pour le dépôt de couches minces.

4.1.1. Génération d'un plasma

Pour générer un plasma artificiel, dans une enceinte confinée sous vide partiel ou à pression atmosphérique, le gaz à ioniser, dit plasmagène, est injecté puis un champ électrique (voire électromagnétique) est créé afin de générer le plasma. Cette décharge a pour rôle de fournir de l'énergie à ce gaz pour l'exciter et l'ioniser partiellement. Les électrons ayant une masse faible, ils récupèrent l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collisions avec les particules plus lourdes du gaz, leur ionisation si cette énergie est suffisante. L'ionisation créant de nouveaux électrons (électrons secondaires), le plasma peut être maintenu.

Pour générer le plasma, plusieurs types de décharges peuvent être utilisées :

- Les décharges diode en courant continu (DC) ou alternatif (Basse ou Radiofréquence : BF ou RF) qui consistent à appliquer un champ électrique intense entre deux électrodes.
- Les décharges sans électrodes qui sont produites par un champ alternatif alimenté en basses fréquences (entre 50 kHz et 100 MHz), radiofréquences (quelques MHz) ou microondes (2,45 GHz).

Le plasma est en fait un milieu complexe dans lequel de nombreux types de collisions peuvent intervenir (Tableau 3). Elles sont classées en deux groupes :

- **Les réactions primaires** : elles permettent de maintenir le plasma de manière continue via la production d'électrons, d'atomes ionisés, excités, désexcités et d'atomes issus de liaisons interatomiques.
- **Les réactions secondaires** : il s'agit de l'ensemble des réactions qui donnent la nature et la concentration des espèces neutres dans le plasma.

Tableau 3 : Réactions chimiques au sein du plasma

Réactions Primaires		Réactions Secondaires	
Ionisation	$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	Ionisation Penning	$A_2 + B \rightarrow B + A_2 + e$ $\rightarrow B + A^+ + A + e$
Ionisation dissociative	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A + 2e$	Dissociation Penning	$A_2 + B^* \rightarrow 2A + B$
Attachement dissociatif	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A + e$	Photo-dissociation	$AB^* + h\nu \rightarrow A^+ + B$
Attachement radiatif	$e + A \rightarrow A^* + h\nu$	Transfert de charge	$A + B^* \rightarrow A^+ + B$
Excitation	$e + A_2 \rightarrow A_2^*$	Clustering	$A^+ + B + M \rightarrow AB^+ + M$
Emission	$A_2^* \rightarrow 2A + h\nu$	Echange ion-atome	$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$
Dissociation	$A_2^* \rightarrow 2A$	Détachement collisionnel	$A_2^* + B \rightarrow A_2 + B + e$
Emission dissociative	$A_2^* \rightarrow A + A^* \rightarrow A + A + h\nu$	Détachement associatif	$A^* + A \rightarrow A_2 + e$
		Photo-détachement	$A^* + h\nu \rightarrow A + e$
		Recombinaison ion-ion	$B^* + A^* \rightarrow A^* + B^*$ $B^* + A^* + M \rightarrow AB + M$ $B^* + A^* \rightarrow AB + h\nu$
		Recombinaison électron-ion	$e + A_2^* \rightarrow 2A^*$ $e + A^* \rightarrow A^* + h\nu$ $e + A^* + B \rightarrow A + B$ $e + A^* \rightarrow A^{**} \rightarrow A^* + h\nu$ $A^{**} + B \rightarrow A^* + B^*$
		Recombinaison atomique	$2A + B \rightarrow A_2 + B$
		Dismutation	$A + BC \rightarrow AB + C$
		Addition atomique	$A + BC + M \rightarrow ABC + M$
		Transfert non réactif	$A_2 + B^* \rightarrow B + A_2^*$ $\rightarrow B + A^* + A$
		Transfert réactif	$A_2 + B^* \rightarrow BA^* + A$ $BA^* \rightarrow B + A + h\nu$

Les plasmas froids sont caractérisés par de nombreux paramètres qui dépendent de leur nature.

4.1.2. Les paramètres du plasma

Parmi les différents paramètres qui caractérisent un plasma artificiel, il y a son taux d'ionisation, ses températures, sa fréquence et sa longueur de Debye. Nous allons développer chacun de ces termes dans les paragraphes qui suivent.

4.1.2.1. Le taux d'ionisation

Le taux d'ionisation τ représente la quantité d'ions présents par rapport au nombre total de particules. Il peut donc être défini comme suit :

$$\tau = \frac{n_i + n_-}{n_i + n_- + n_n} \quad (8)$$

Où n_- représente la concentration d'ions négatifs, n_i celle des ions positifs, n_n celle des espèces neutres.

Pour certains gaz, la concentration d'ions négatifs est négligeable, ce qui nous amène donc à un taux d'ionisation donné par :

$$\tau = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (9)$$

Ce taux d'ionisation permet de définir deux types de plasma :

- Les plasmas froids qui sont définis par une minorité des particules ionisées. Le taux d'ionisation est entre 10^{-7} et 10^{-2} . Nous nous intéresserons à ce type de plasma où les particules neutres ont un rôle important.
- Les plasmas chauds qui se caractérisent par un taux d'ionisation élevé (de l'ordre de 1), atténuant l'influence des particules neutres dans le comportement du milieu.

4.1.2.2. Les températures du plasma

Un plasma étant constitué de plusieurs particules (électrons, ions et neutres) qui possèdent des énergies différentes, il ne peut donc pas être caractérisé par une seule température. En effet, certaines particules (chargées et légères) vont suivre les lignes de champ électrique (voire magnétique) qui entretiennent le plasma, elles peuvent donc avoir une énergie importante, ce qui se traduit par une température équivalente élevée. Les autres (neutres et lourdes) ne sont pas soumises aux forces extérieures. Leur énergie est due uniquement aux collisions qu'elles subissent dans le gaz. Pour simplifier, on aura donc à minima deux températures : celle des électrons (T_e) et celle des "autres" (T_g). Bien sûr les espèces créées ou en collision dans le gaz auront leurs propres énergies (excitation, ionisation, rayonnement, dissociation, etc.), ce qui correspond à de nombreuses températures équivalentes (Tableau 4). Dans les plasmas dit froids la température des particules majoritaires est proche de l'ambiante (entre 300 K et 1000 K) et celle des électrons de l'ordre de 10^4 K à 10^5 K.

Tableau 4 : Les différentes températures du plasma

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

4.1.2.3. La fréquence plasma

Lorsque le plasma est soumis à une perturbation électrique, les ions (i) et les électrons (e) en présence répondent par des oscillations de fréquence f_p (fréquence plasma). Cette fréquence est donnée par l'équation (10) :

$$f_{p_{i,e}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{n_{(e,i)} e^2}{\varepsilon_0 m_{(e,i)}}} \quad (10)$$

Dans les faits, cette fréquence correspond à la fréquence maximum que pourra suivre la particule chargée considérée. Elle peut être mise en regard de la fréquence du générateur entretenant le plasma. En effet, osciller dans le champ alternatif lui communique de l'énergie.

La masse des électrons étant très faible par rapport à la masse des ions, $f_{p_e} \gg f_{p_i}$. Ainsi, par exemple, dans le domaine radiofréquence (quelques MHz), les électrons du plasma suivent les variations instantanées du champ électrique, alors que les ions ne suivent que le champ électrique moyen. Le Tableau 5 donne la classification de fréquence d'excitation (f_{exc}) des familles de plasma et leur influence sur les perturbations induites dans l'enceinte.

Tableau 5 : Influence de la fréquence d'excitation sur les ions dans le plasma

Plasmas basse fréquence BF	$f_{exc} < f_{p_i}$ $\ll f_{p_e}$	Les ions suivent les variations du champ
Plasmas radiofréquence RF	$f_{p_i} < f_{exc} < f_{p_e}$	Les ions ne suivent pas les variations du champ
Plasmas microondes	$f_{p_i} \ll f_{exc} \approx f_{p_e}$	Les ions ne suivent pas les variations du champ

4.1.2.4. La longueur de Debye

La neutralité du plasma peut être perturbée par l'introduction d'un corps chargé qui conduit à une séparation des charges dans la zone située au voisinage de ce corps. Localement, il y a donc une zone de charge d'espace qui se crée dans laquelle le plasma n'est plus neutre. La dimension de cette zone équivaut à la longueur de Debye λ_D , qui fait référence au chimiste Peter Debye⁷. Elle se traduit par l'équation (11). Elle est exprimée en mètres (m). Le volume de la sphère de

⁷ Peter Joseph Wilhelm Debye, physicien chimiste néerlandais, prix Nobel de chimie en 1936

Debye V_{SD} et le nombre de particules N_D contenues à l'intérieur peuvent être calculés à partir des relations (12) et (13).

$$\lambda_D = 743 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (11)$$

$$V_{SD} = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (12)$$

$$N_D = V_{SD} \cdot n_e \quad (13)$$

Pour que le plasma soit généré, la dimension du volume plasma doit être largement supérieure à la longueur de Debye ($L \gg \lambda_D$) et le nombre de particules contenues dans la sphère de Debye doit être très grand ($N_D \gg 1$).

Ces plasmas froids dont nous avons présenté les caractéristiques peuvent être utilisés pour déposer des revêtements minces selon deux grands types de procédés sous vide, physique (PVD) et chimique (CVD), détaillés ci-après.

4.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les techniques PVD (dépôt physique en phase vapeur) permettent de réaliser des dépôts de couches minces métalliques ou diélectriques de manière purement physique. Ces méthodes qui peuvent opérer dès les basses températures (de l'ambiante à 400°C) sont relativement faciles à mettre en œuvre. La croissance des films peut se faire soit par évaporation thermique d'un matériau source, soit par pulvérisation par les ions d'un plasma de gaz neutre d'une cible solide (disposée sur une cathode alimentée par un générateur) contenant des atomes constitutifs du dépôt que l'on souhaite réaliser. Pour ces travaux, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique pour les dépôts de couches métalliques.

4.2.1. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à éjecter des atomes de la surface d'une cible solide sous le bombardement d'un flux d'ions positifs énergétiques (ions d'argon le plus souvent) présents dans le plasma (Figure 10). La différence de potentiel créée entre la cible (cathode) et l'anode (surface de l'échantillon) au sein d'une atmosphère adéquate ainsi que la présence permanente d'électrons permettent la création et le maintien de ce plasma.

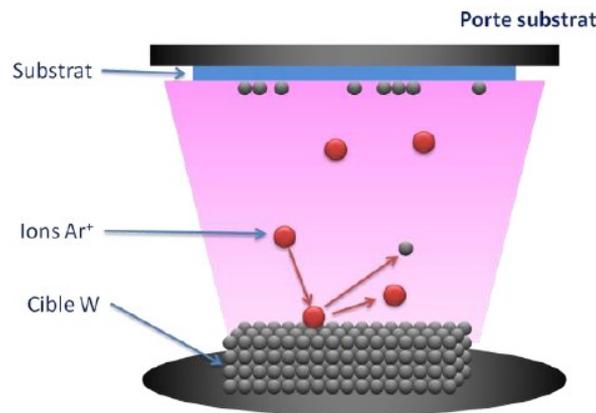


Figure 10 : Principe de la pulvérisation cathodique d'une cible de W dans un plasma d'Ar

La méthode de pulvérisation est caractérisée par son rendement, qui correspond au rapport du nombre d'atomes éjectés de la cible sur le nombre d'ions incidents sur celle-ci. Il dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du gaz, l'énergie des ions qui dépend elle-même de la tension appliquée à la cible, de la nature du matériau bombardé, etc.

Le rendement de pulvérisation est généralement faible dans le cas des plasmas faiblement ionisés. Il est alors possible de rajouter un dispositif magnétron pour augmenter les vitesses de dépôt des couches minces.

4.2.2. La pulvérisation cathodique magnétron

Pour créer cet effet magnétron en pulvérisation cathodique, un champ magnétique (Figure 11) est appliqué sous le support de la cible grâce à deux aimants concentriques de polarité inverse.

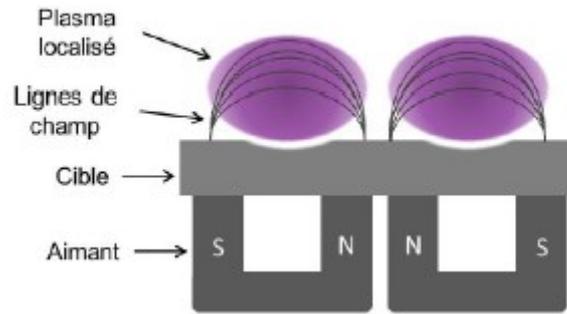


Figure 11 : Principe de l'effet magnétron

Les électrons du plasma vont alors s'enrouler autour des lignes de champ proches de la cible et devenir plus énergétiques. Cela permettra au plasma d'être plus dense, plus énergétique et plus confiné très proche de la cible.

La pulvérisation cathodique magnétron permet de déposer des couches minces métalliques ou diélectriques en pulvérisant la source de matière solide en présence d'un gaz inerte. Les couches de W que nous avons obtenues dans ces travaux ont été élaborées par cette technique, en utilisant une cible pure de tungstène dans un plasma d'argon.

Parmi les méthodes dérivées de la pulvérisation cathodique magnétron, on retrouve la co-pulvérisation, qui permet de déposer des matériaux différents de manière simultanée, ou encore la pulvérisation de la source solide en présence de gaz réactifs, pour des dépôts plus complexes. On parle alors de pulvérisation magnétron réactive.

4.2.3. La pulvérisation cathodique magnétron réactive

La pulvérisation réactive consiste à pulvériser une cible solide en présence d'un ou de plusieurs gaz réactifs en plus du gaz plasmagène. Elle peut être assistée par des sources microondes afin de densifier le plasma, activer les réactions chimiques dans la phase gazeuse et augmenter les vitesses de dépôt.

Cette technique est généralement utilisée pour élaborer des oxydes (pulvérisation en présence d'oxygène), des nitrures (pulvérisation en présence d'azote), des oxynitrures (pulvérisation en présence d'oxygène et d'azote) ou des carbures (pulvérisation en présence d'hydrocarbures).

Le contrôle de la teneur en gaz additionnels permet d'élaborer des matériaux avec différentes compositions chimiques, en fonction des propriétés voulues.

Les difficultés liées à cette technique résident dans le fait que les gaz réactifs réagissent non seulement avec la couche en croissance sur le substrat, mais aussi avec la surface de la cible solide. Il en résulte sa contamination qui est à l'origine de plusieurs instabilités, qui dépendent de la nature des gaz réactifs et de la cible utilisée, comme l'ont montré Berg et al. [79] dans leurs travaux de modélisation.

La variation de la pression totale au sein du réacteur permet de décrire qualitativement ce phénomène. En effet, en regardant la Figure 12, nous pouvons voir qu'il existe différentes zones pour lesquelles la surface de la cible n'est pas la même. Sans l'application d'une décharge, la pression de gaz varie de manière linéaire avec le flux de gaz injecté. Cependant, en appliquant une décharge, la variation de la pression décrit une hystérésis formée par différentes parties, comme l'a démontré F. Zoubian [63]. En effet, en injectant de faibles débits de gaz, les espèces réactives sont bloquées par les atomes arrachés à la cible pour former la couche mince ; c'est ce que l'on appelle l'effet getter. Les espèces résiduelles sont évacuées par le système de pompage. Ce qui fait que la pression reste faible et la cible pure. C'est le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) (A→C). Au-delà du seuil critique, les réactions se font non seulement entre le gaz réactif et la couche en croissance mais aussi entre ce gaz et la surface de la cible. Les différents sites de réactions se retrouvent très vite saturés, limitant la consommation du gaz. Ce qui conduit à l'augmentation de la pression dans l'enceinte (C→E). L'augmentation du débit de gaz entraîne une augmentation linéaire de la pression. La cible est totalement recouverte. Il s'agit du régime de pulvérisation du composé (RPC) (E→D). En faisant l'inverse (diminution du débit de gaz réactif), la pression dans l'enceinte diminue petit à petit jusqu'à dépollution complète de la cible qui survient au fur et à mesure de la pulvérisation par les atomes d'argon (D→A).

Toute la complexité de cette méthode est définie dans les parties C→E et F→B qui représentent une hystérésis. En effet, pour un même débit de gaz, il existe deux régimes. Ces phénomènes peuvent être mis en évidence également en suivant la tension d'autopolarisation de la cible et la vitesse de dépôt sur le substrat [80], mais aussi les espèces présentes grâce à la spectroscopie d'émission optique.

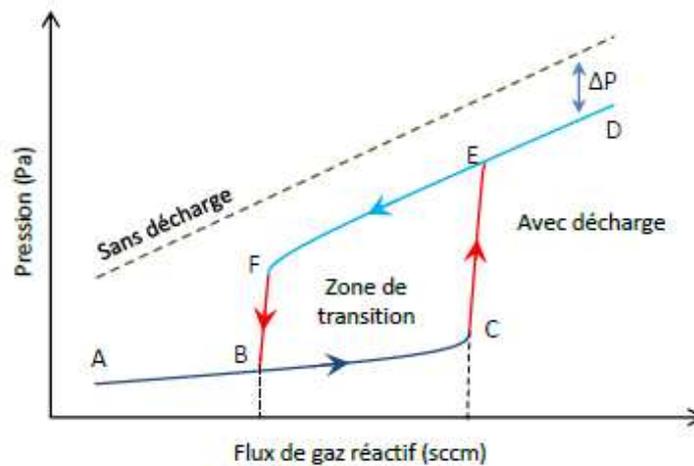


Figure 12 : Hystérésis sur la pression en fonction du flux de gaz réactif [63]

Cette technique d'élaboration a été utilisée dans ces travaux :

- pour le dépôt de composites W-SiC:H, en pulvérisant une cible de W dans un plasma d'argon en présence d'un précurseur gazeux, le Tétraméthylsilane (TMS $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), avec assistance de sources microondes ;
- pour le dépôt de la couche antireflet d'oxynitride de tantale, en pulvérisant une cible de tantale dans un plasma d'argon en présence de dioxygène et de diazote.

4.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD, contrairement à la PVD, consiste à mettre un composé volatil du ou des matériaux à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Elle permet d'élaborer des couches minces de différentes microstructures (mono- ou polycristallines, amorphes, etc.), ayant des épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

L'inconvénient de cette technique réside dans le fait qu'il y ait besoin de températures élevées (typiquement au-delà de 800°C) pour le déclenchement des réactions chimiques, ce qui peut être rédhibitoire pour déposer sur des matériaux sensibles à ces hautes températures. Ces réactions peuvent également être activées grâce à des plasmas énergétiques, à des températures plus basses (typiquement de l'ambiante à 400°C).

Il existe différentes méthodes dérivées de la CVD regroupées en deux grandes catégories en fonction du type d'excitation apportée au procédé : la CVD thermique et la CVD assistée par plasma.

4.3.1. La CVD thermique

La CVD thermique est la sous-technique la plus commune utilisée pour décomposer le précurseur gazeux à haute température. Cette température apportée au substrat fournit l'énergie nécessaire pour favoriser le déroulement des réactions chimiques et la diffusion des espèces apportées à la surface. Les températures élevées peuvent être obtenues par chauffage par effet Joule, par radiation thermique ou par induction haute fréquence.

4.3.2. La CVD assistée par plasma

La CVD assistée par plasma (PECVD, Plasma Enhanced CVD) permet de supprimer la contrainte de température élevée puisque les réactions chimiques sont en grande partie provoquées et entretenues par un plasma énergétique. Ceci permet l'utilisation de presque tous les types de substrats lorsque l'on utilise un plasma froid. La technique schématisée sur la Figure 13 consiste en effet à dissocier les précurseurs par impacts électroniques. Les particules créées vont ensuite interagir à la surface du substrat pour constituer le dépôt. L'énergie thermique (chauffage additionnel) fournie au substrat assure une mobilité de surface suffisante aux espèces actives afin de garantir la croissance du film déposé. On peut aussi disposer d'une polarisation négative additionnelle qui permet d'assister la croissance des films par le flux énergétique des ions issus du plasma, et jouer sur la mobilité de surface des espèces neutres majoritaires incidentes, ou mieux contrôler la composition des films en croissance via des phénomènes de pulvérisation sélective de certains atomes du matériau.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, des couches SiC:H sont produites par PECVD dans une décharge Ar/TMS ayant une fréquence d'excitation microondes de 2,45 GHz délivrée par des crayons ECR (Electron Cyclotron Resonance), ce qui permet d'envisager des vitesses de dépôt élevées (de l'ordre de 20 nm/min) par rapport à d'autres procédés plasma (PECVD radiofréquence ou basse fréquence). Ces monocouches sont déposées pour étudier leurs propriétés optiques, servant de données d'entrées pour des simulations optiques.

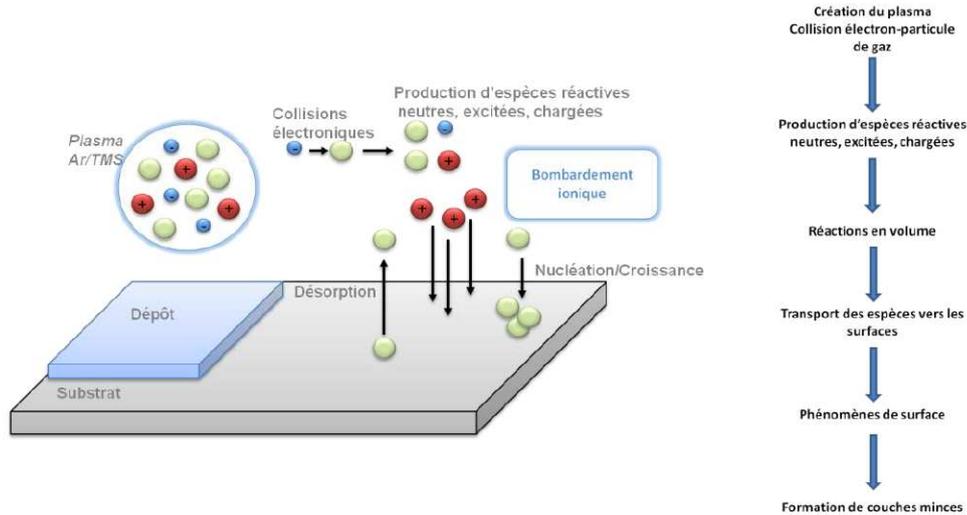


Figure 13 : Principe de fonctionnement de la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Les procédés de dépôts des couches minces par plasma mettent en jeu des processus nombreux et souvent très complexes. Le mode de croissance des films déposés dépend des interactions entre les particules présentes dans la phase gazeuse et la surface du substrat et a une influence sur la microstructure et les propriétés de ces films. Dans ce qui suit, nous détaillons les différents modes de croissance des films minces.

4.4. Modes de croissance des films minces

Les atomes en direction de la surface du substrat sur lequel le dépôt doit se réaliser passent d'un site d'adsorption à un autre avant d'être ré-évaporés ou chimisorbés. Le processus de croissance d'une couche mince peut se résumer en une suite de formations de clusters puis d'îlots, pour ensuite coalescer en îles de plus grandes dimensions et former la couche sur le substrat.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, nous pouvons distinguer trois modes de croissance décrits ci-dessous et représentés sur la Figure 14.

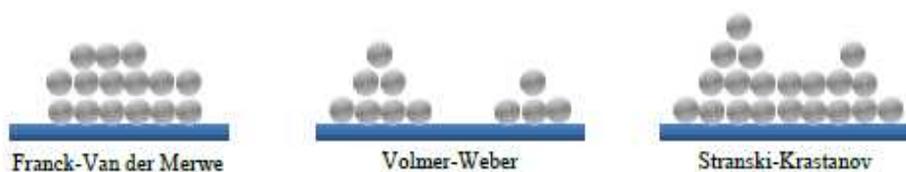


Figure 14 : Les trois modèles de la croissance d'une couche mince suivant le bilan d'énergie substrat-couche

4.4.1. La croissance bidimensionnelle ou de type Frank-Van der Merwe

Ce mode de croissance se produit lorsque les liaisons entre le dépôt et le substrat sont fortes. Il y a formation successive de couches continues au cours du dépôt et la surface reste généralement plane. Cette croissance 2D est observée le plus souvent lorsque le matériau à déposer et le substrat ont la même nature (métal sur métal par exemple).

4.4.2. La croissance tridimensionnelle ou de type Volmer-Weber

La formation de couches se fait suivant le plan mais aussi la hauteur. Elle est favorisée lorsque les énergies de liaisons entre le dépôt et le substrat sont moins fortes que dans le mode de croissance 2D. Des clusters se forment de manière distincte par nucléation sur la surface du substrat ; d'autres atomes vont venir se greffer à ces clusters pour former des îles qui vont ensuite se rejoindre pour former une couche continue.

4.4.3. La croissance mixte ou de type Stranski-Krastanov

Il s'agit d'une combinaison des croissances 2D et 3D. Au début du dépôt, la croissance se fait selon le mode Frank-Van der Merwe puis passe en mode Volmer-Weber au bout d'une ou plusieurs couches en fonction des contraintes accumulées par la couche croissante.

Ces trois modes de croissance peuvent être considérés comme une première approche, basée sur le bilan d'énergie du système substrat-couche. Nous pouvons distinguer également une deuxième approche qui prend en compte le rapport des températures et qui concerne surtout la PVD. Il s'agit du mode décrit par Thornton [81] qui propose un diagramme de zones microstructurales (Figure 15) basé sur des phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique pour la morphologie de croissance de couche mince en fonction du rapport entre la température de dépôt (T) et la température de fusion du matériau à déposer (T_m).

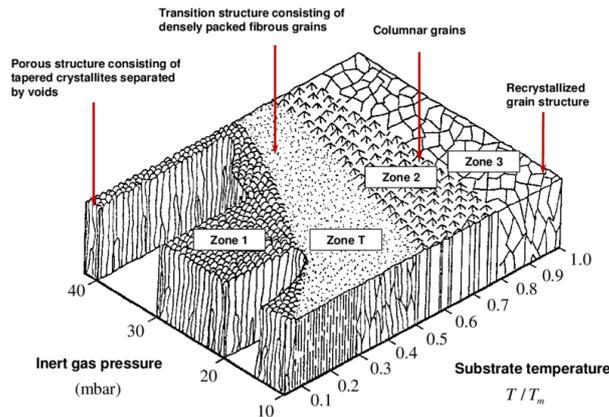


Figure 15 : Diagramme de zones proposé par Thornton [81] en fonction de la température et de la pression

La zone 1 définit la croissance de la couche pour un rapport de température inférieur à 0,3. Cette faible température limite la mobilité des adatoms, donnant ainsi une structure colonnaire avec des espaces vides entre les colonnes. La zone T correspond à une zone de transition où les espaces entre les colonnes se remplissent permettant d'avoir une structure de grains fibreux présentant une surface très rugueuse. La zone 2 est obtenue lorsque le rapport de température est compris entre 0,5 et 0,7. La couche y est caractérisée par des grains colonnaires qui sont séparés par des joints denses du fait de la mobilité des adatoms et de la capacité migratoire des joints de grain. La zone 3 caractérise la diffusion volumique des adatoms pour les rapports de températures supérieurs à 0,8. Les phénomènes de relaxation et de recristallisation conduisent à une structure très compacte formée de grains équiauxiaux sur toute l'épaisseur.

Cependant, en fonction de différents facteurs tels que le matériau déposé et les conditions de dépôt (puissance, distance cible-substrat, etc.), les zones peuvent se décaler. Plusieurs auteurs ont ainsi développé des modèles de diagrammes de zones prenant en compte tous ces facteurs [82].

5. Conclusions

Ce premier chapitre nous a permis d'asseoir le contexte général de cette thèse. Les différents types de centrales solaires à concentration ainsi que leur principe de fonctionnement et leurs composants principaux, en particulier les récepteurs solaires, y ont été abordés. Ils ont été comparés entre eux en termes de leurs avantages et inconvénients. De possibles voies d'amélioration de leurs rendements et de réduction de leur coût ont été évoquées. Elles font principalement appel à une augmentation de la température de fonctionnement et à une utilisation des récepteurs solaires sous air et non sous vide.

Ces conditions d'utilisation à haute température et à l'air sont nécessairement plus exigeantes pour les matériaux constituant les récepteurs solaires. En particulier, l'efficacité optique de ces derniers est le plus souvent obtenue grâce à des revêtements absorbeurs solaires sélectifs déposés en couches minces sur leur surface. De nouveaux revêtements alliant performance thermo-optique élevée et stabilité et durabilité à haute température sous air sur de longues périodes sont donc attendus pour améliorer les performances des futures centrales solaires de type Fresnel et à tour.

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse concernent le développement expérimental d'une structure de revêtement absorbeur solaire sélectif multicouches pour applications en solaire concentré à haute température (500 – 700°C) sous air. Cette architecture est basée sur les matériaux décrits dans ce chapitre, sélectionnés pour leurs propriétés optiques et thermiques adaptées à l'application visée. Elle est déposée par les techniques plasma qui ont été détaillées dans ce chapitre. L'architecture sélectionnée est ainsi composée :

- d'une sous-couche réflectrice infrarouge de tungstène (W) déposée par pulvérisation cathodique magnétron, afin de garantir une faible émittance thermique ;
- d'une couche intermédiaire absorbante solaire de type composite métal-céramique (cermet) à matrice céramique SiC:H amorphe avec des inclusions métalliques W, déposée par pulvérisation cathodique magnétron réactive Ar/Si(CH₃)₄ radiofréquence assistée microondes;
- d'une couche finale antireflet de type oxynitride de tantale (TaO_xN_y), déposée par pulvérisation cathodique magnétron réactive Ar/O₂/N₂.

La méthodologie appliquée pour le développement de cette architecture constitue une approche complète, incluant :

- l'élaboration par techniques plasma des couches minces individuelles constitutives de l'empilement visé, le diagnostic optique des plasmas de dépôt, la caractérisation microstructurale fine et la caractérisation des propriétés fonctionnelles de ces couches, en particulier optiques et de tenue en température sous air. Ainsi, les liens entre conditions d'élaboration et caractéristiques des matériaux obtenus seront investigués, afin de déterminer les paramètres d'élaboration les plus propices à garantir les performances attendues, et de maîtriser ces performances via le procédé ;
- la conception des architectures complètes, par simulation et optimisation optiques à partir des caractéristiques optiques des couches individuelles, afin de déterminer la structure des empilements maximisant les performances solaires (nature chimique et épaisseurs des couches) ;
- l'élaboration de ces architectures optimisées et la caractérisation de leurs performances thermo-optiques et de leur tenue à haute température sous air, afin de valider leur intérêt pour les applications solaires à concentration.

Les moyens expérimentaux ayant permis de mener à bien ce développement, incluant les réacteurs de dépôts plasma et les outils de simulation et de caractérisations, feront l'objet du chapitre 2. Le chapitre 3 sera consacré au développement expérimental des deux premières couches de l'empilement, et en particulier de la couche absorbante composite. Le chapitre 4 sera centré sur le développement expérimental de la couche antireflet. Le chapitre 5 présentera quant à lui le développement de la structure complète, alliant simulation et optimisation optiques puis dépôt et caractérisation des empilements multicouches, pour maximiser les performances thermo-optiques. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet de recherche ANR NANOPLAST (2019-2024).

Chapitre II : Environnement expérimental

Le chapitre II de ce manuscrit est consacré à la présentation des moyens expérimentaux employés dans ces travaux de thèse.

La première section présente les réacteurs de dépôts utilisés : i) au laboratoire PROMES pour l'élaboration de l'absorbeur bicouche par PVD RF pour la sous-couche réflectrice W et par PVD réactive assistée par plasma microonde pour la couche W-SiC:H ; ii) à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand pour l'élaboration des couches antireflets TaO_xN_y par PVD réactive.

La deuxième section regroupe les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques et optiques employées pour étudier ces matériaux.

Dans la troisième section, nous détaillerons le principe de fonctionnement de la spectroscopie d'émission optique pour la caractérisation de la phase gazeuse de la PVD réactive assistée par sources microondes.

Enfin, la quatrième section présentera la méthode utilisée pour prédire et optimiser les performances thermo-optiques des empilements réalisés. Ces simulations sont menées grâce au logiciel COPS, programme développé au laboratoire PROMES pour le calcul et l'optimisation d'empilements de couches minces.

1. Réacteurs d'élaboration des couches minces

L'objectif de ma thèse est d'élaborer sur un support une multicouche composée d'une couche réflectrice infrarouge sur laquelle seront déposés successivement un composite cermet de type W-SiC:H qui jouera le rôle d'absorbeur sélectif puis un antireflet de type TaO_xN_y. Pour ce faire, nous avons utilisé deux réacteurs : un réacteur pour le dépôt de la structure W/W-SiC:H à Perpignan et un réacteur pour l'élaboration de l'antireflet TaO_xN_y à Clermont-Ferrand.

1.1. Présentation générale du réacteur IDEFIX

Dans ces travaux, les couches métalliques de W et les composites W-SiC:H ont été élaborés par PVD réactive avec assistance de sources microondes, grâce au réacteur IDEFIX (réacteur **I**nnovant de **D**épôt par **E**xcitation multi**F**réquences pour absorbeurs opt**I**ques solaires nanote**X**turés) (Figure 16). Ce réacteur est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable, de 400 mm de diamètre et de 400 mm de hauteur, fabriquée par Kurt J. Lesker. Sur cette enceinte sont placées quatre sources microondes coaxiales de type dipolaire (avec aimant) maintenues par des brides refroidies par eau et reliées à un générateur microondes qui permet de leur fournir une puissance maximale de 300 W chacune. Le réacteur comporte de nombreuses brides (34 au total) de différentes tailles (DN 200, 100, 63 et 40) permettant d'accueillir entre autres un porte-substrat chauffant (jusqu'à 600°C), une cathode magnétron (reliée à un générateur RF), un système de pompage (primaire et secondaire). Les brides permettent d'utiliser le réacteur sous deux configurations différentes : une configuration cylindrique pour les dépôts sur substrats cylindriques et une configuration plane qui a été utilisée dans le cadre de ces travaux de recherche.

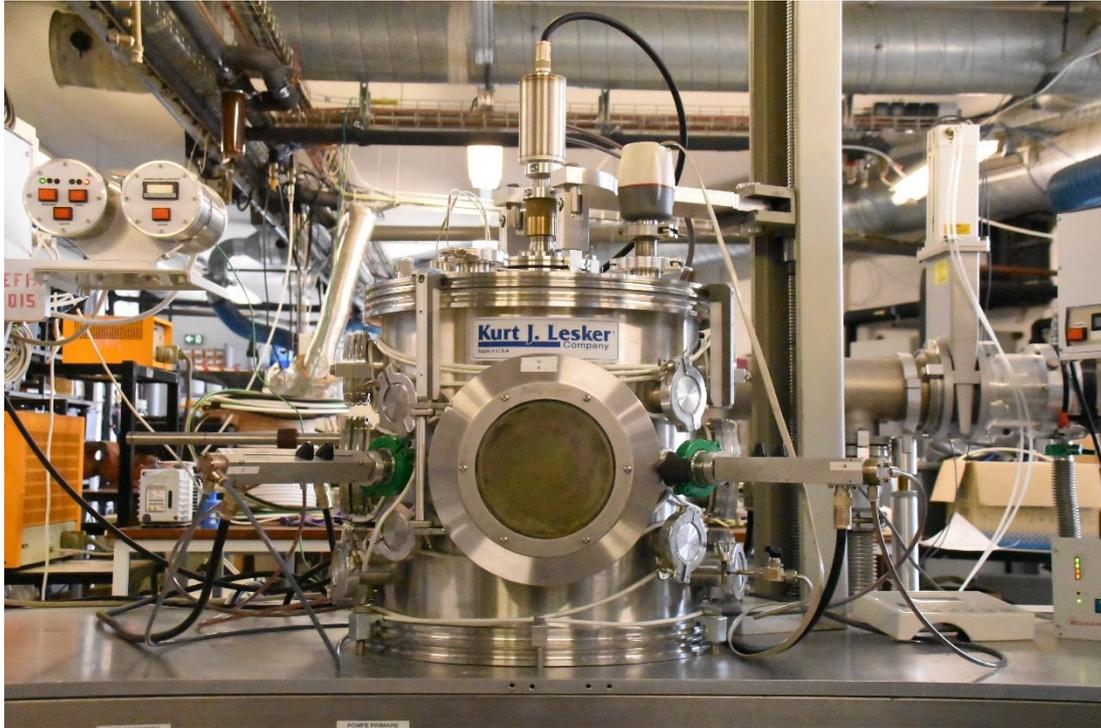


Figure 16 : Réacteur IDEFIX en configuration de dépôt basse fréquence sur support plan

1.1.1. Génération du plasma

La génération du plasma peut se faire à l'aide de trois différentes sources d'excitation (cf. Chapitre I section 4.1.1 page 30) : excitation basse fréquence, excitation radiofréquence (dépôts par PVD) et excitation microondes (dépôts par PECVD). Ces sources peuvent être couplées, par exemple dépôt PVD assisté par microondes.

L'alimentation basse fréquence est assurée par un générateur RFPP de modèle LF-5, de puissance maximale 500 W dans le domaine de fréquences comprise entre 50 et 450 kHz, relié à une boîte d'accord permettant d'adapter manuellement l'impédance. Il peut fonctionner en mode régulation de puissance, en mode tension basse fréquence (V_{RF}) ou en mode tension d'autopolarisation (V_{DC}). Il peut également être utilisé en mode pulsé. Ce générateur est relié au porte-substrat qui se comporte comme une cathode. La liaison entre la boîte d'accord et l'extrémité de la canne de transfert où se trouve le porte-échantillon est assurée par un câble coaxial blindé. Les parois du réacteur, portées à la masse, vont se comporter comme une anode, permettant ainsi de générer un plasma au-dessus du substrat. Ce générateur peut aussi être utilisé pour la préparation du substrat avant le dépôt.

L'excitation radiofréquence est délivrée par un générateur de modèle Caesar de chez Advanced Energy. Ce dernier fournit une fréquence de 13,56 MHz. Il peut fonctionner en mode puissance réelle (P_{real}), en mode puissance incidente ($P_{forward}$) ou en mode tension d'autopolarisation (V_{DC}). Contrairement au générateur basse fréquence, la boîte d'accord est automatique et reliée à la cathode magnétron qui accueille la cible. Le plasma est alors généré au voisinage de la cible.

Un générateur microondes GMP16KTS de fréquence 2,45 GHz fourni par Sairem vient compléter le système de génération de plasma. Il permet de délivrer une puissance maximale de 1600 W, répartie de manière équivalente entre les 4 sources microondes coaxiales précédemment décrites, grâce à un répartiteur connecté à des isolateurs à eau. L'utilisation de ce générateur permet de dissocier le précurseur gazeux lors des dépôts PECVD.

Pour les dépôts réalisés dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de travailler en RF magnétron et en microonde. La pulvérisation RF est très pratique pour le dépôt de matériaux de type conducteurs, semi-conducteurs et isolants de par l'utilisation du champ alternatif qui crée une mobilité entre les ions et les électrons et une attraction des ions vers la cible pour assurer une pulvérisation efficace de cette dernière ; contrairement, par exemple, à la pulvérisation DC qui se fait en mode continue, provoquant une accumulation de charges à la surface de la cible qui se charge positivement, empêchant l'attraction des ions d'argon et donc un arrêt de la pulvérisation. L'ajout du magnétron permet en parallèle de piéger les électrons vers la cible et d'augmenter les vitesses de dépôts. Les sources microondes quant à elles permettent d'accélérer les électrons, conduisant à un bombardement plus énergétique de la cible.

1.1.2. Système de pompage et mesure des pressions

Le réacteur dispose de deux systèmes de pompage :

- Une pompe primaire sèche Alcatel Adixen de type Roots débitant 112 m³/h. Elle permet de travailler en vide secondaire (10^{-2} mbar) ou de prévider le réacteur avant le passage en vide secondaire.
- Un groupe de pompage turbo-moléculaire hybride (250 L/s) / pompe primaire (12 m³/h) Edwards qui permet un vide allant jusqu'à 10^{-6} mbar hors élaboration pour limiter la présence de résidus qui pourraient contaminer le dépôt.

Ce système est complété par une jauge de pression Pirani/Penning qui mesure la pression instantanée dans le réacteur, lisible sur un afficheur.

1.1.3. Alimentation des gaz

L'alimentation des gaz est assurée par injection directe dans le réacteur. Elle se fait grâce à des régulateurs de débit Bronkhorst pilotables à l'aide du logiciel associé. Ces régulateurs sont fixés sur un panneau sur lequel trois lignes sont à disposition (Figure 17) permettant d'injecter dans le réacteur un débit maximum de 50 sccm (standard cubic centimeters per minute) d'argon, 33 sccm de TMS et 50 sccm d'argon pour la cathode magnétron.

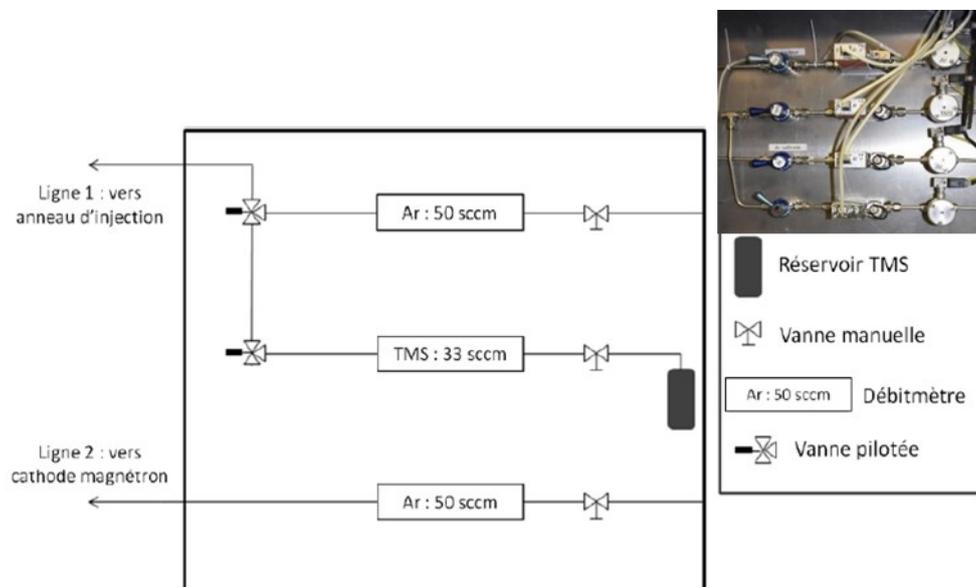


Figure 17 : Schéma du tableau de régulation débitométrique des gaz

1.1.4. Porte-substrat

Illustré sur la Figure 18, le porte-substrat est équipé d'une bobine chauffante Thermocoax qui permet le chauffage des substrats jusqu'à 550 °C. Le système de chauffage est relié à un régulateur et un afficheur qui donne la température relevée par un thermocouple placé entre la bobine et l'échantillon.

Les substrats sont montés sur des platines de différentes géométries et de différentes tailles. Ainsi, les dépôts peuvent se faire sur des substrats rectangulaires, carrés ou sphériques de diamètre un pouce ou deux pouces ou de dimension 10 x 10 mm².

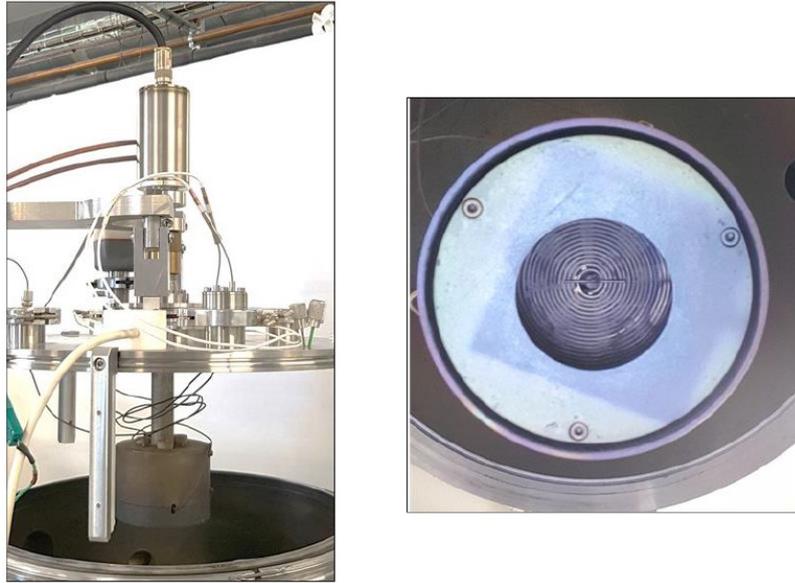


Figure 18 : Photo du porte-substrat du réacteur IDEFIX et de la platine permettant les dépôts sur substrat

1.2. Présentation générale du réacteur PLASYSS MP400

L'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand est doté d'un réacteur de type MP400 de la société PLASSYS BESTEK (Figure 19) avec lequel nous avons élaboré les couches minces d'oxynitrides de tantale (TaO_xN_y) par PVD réactive.

Ce réacteur est du même type que le réacteur IDEFIX, avec son hublot central et ses nombreuses brides. Ces dernières permettent d'accueillir deux cathodes magnétrons reliées chacune à un générateur radiofréquence, un porte-substrat tournant, chauffant (jusqu'à 700 °C) et polarisable également en RF.

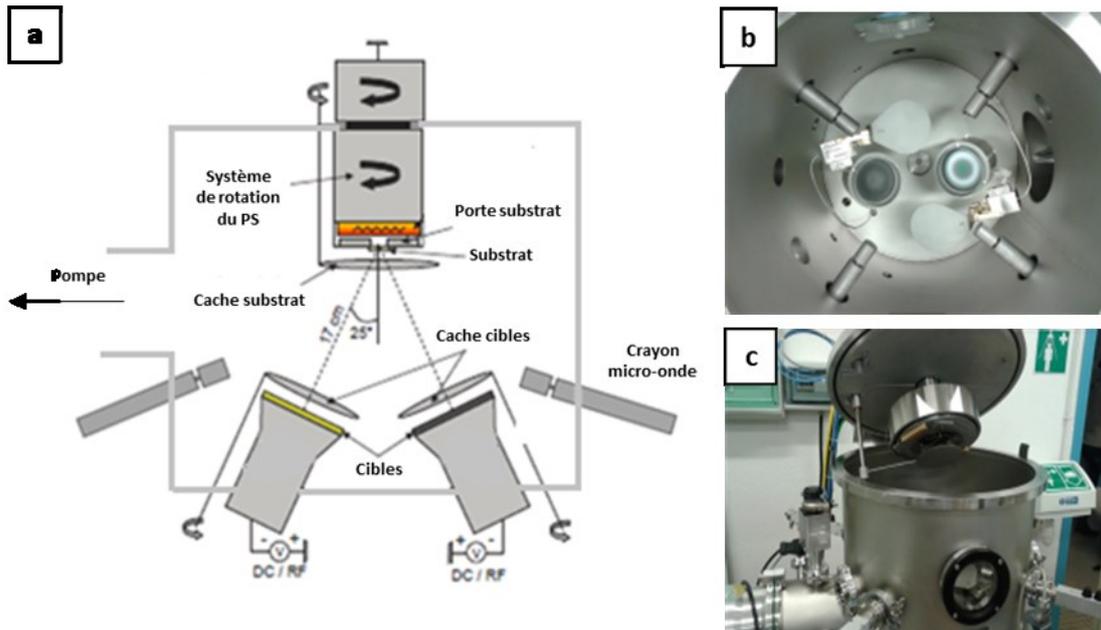


Figure 19 : a- Schéma du réacteur PLASSYS MP400, b- Photo du réacteur vu de l'intérieur et c- Photo du réacteur vu de l'extérieur

Le réacteur est totalement commandé par une armoire de contrôle (Figure 20) qui est composée de plusieurs systèmes.

- Le système de génération de plasma assuré par trois générateurs radiofréquences R301 fournis par SEREN de fréquence 13,56 MHz fournissant une puissance maximale de 300 W chacun. Ils sont reliés à des contrôleurs/régulateurs de puissance de type MC2 du même fournisseur. Deux de ces couples sont reliés aux cathodes et un au porte-substrat.
- Le système de pompage est composé d'une pompe primaire sèche EDWARDS XDS 10i débitant 11,4 m³/h pour un vide primaire allant jusqu'à 10⁻² mbar, couplée à une pompe turbo-moléculaire à paliers de type Next 400D (400 L/s) du même fournisseur pour un réacteur sous vide secondaire allant jusqu'à 10⁻⁷ mbar hors dépôt. La lecture de la pression en temps réel se fait grâce à un afficheur relié à une jauge Baratron (Oerlikon CEREVAC CTR 100) pour le vide primaire et une jauge Penning (Pfeiffer IKR 251) pour le vide secondaire.
- Le système de régulation des gaz est assuré par des boîtiers HORIBA de modèle SEC-E40 connectés à l'armoire. Ils sont installés sur trois lignes d'acheminement pouvant fournir jusqu'à 10 sccm d'oxygène, 20 sccm d'azote et 100 sccm d'argon.

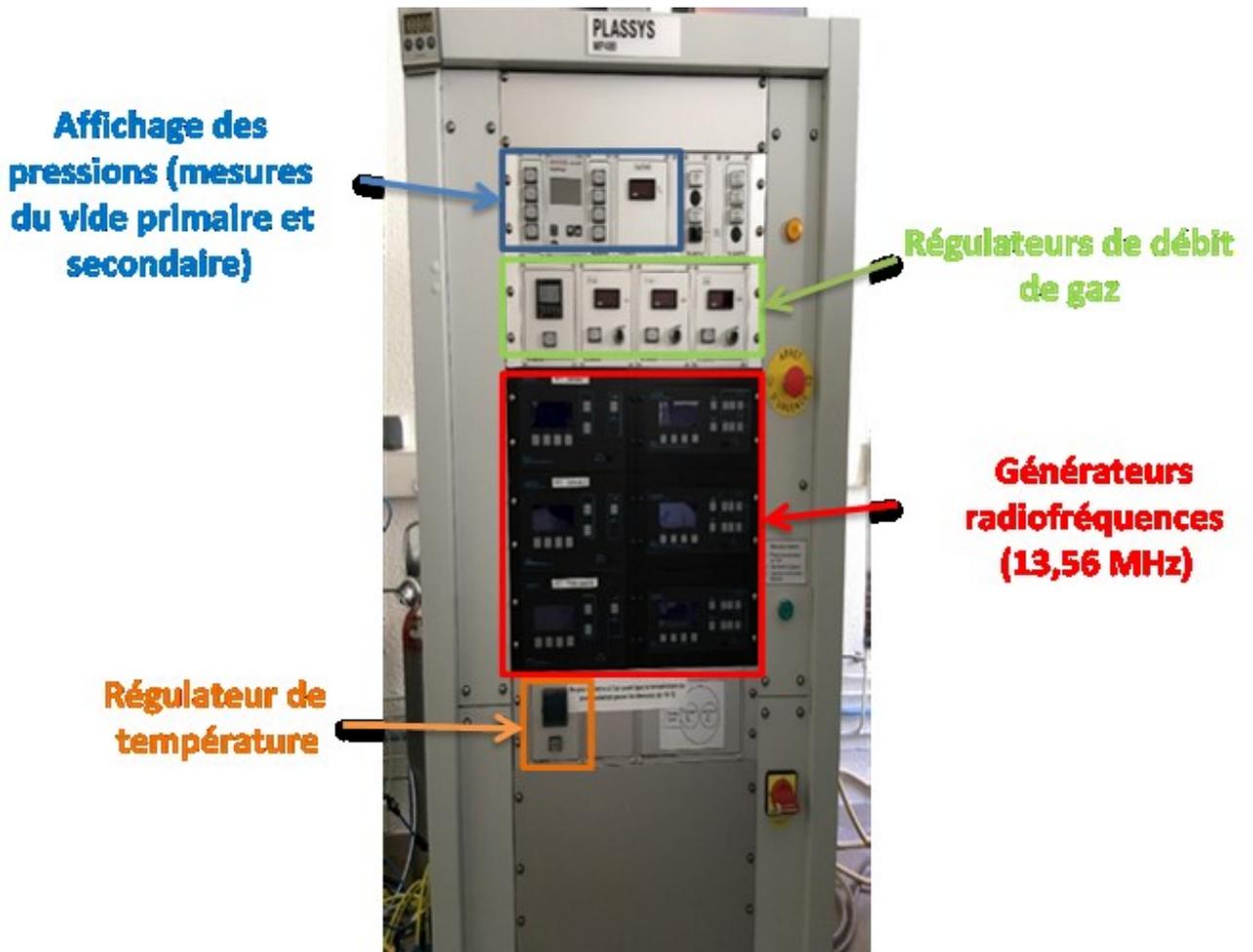
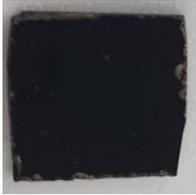


Figure 20 : Photo de l'armoire de contrôle du réacteur PLASSYS MP400

1.3. Différents supports utilisés pour le dépôt des couches minces

Dans le cadre de mes travaux de thèse, les matériaux en couches minces ont été déposés sur des substrats différents en fonction de la caractérisation réalisée après dépôt. Nous avons utilisé du silicium (MEB, EDS, techniques IBA, TEM, XPS, Ellipsométrie et spectrophotométrie), du quartz (spectroscopie UV-Visible) et du carbone vitreux (RBS) (Tableau 6). Pour certaines caractérisations structurales, les matériaux doivent être sous forme de poudres. Nous avons donc également déposé nos matériaux de type TaO_xN_y sur du scotch que nous avons ensuite délaminé délicatement par grattage simple pour obtenir des poudres.

Tableau 6 : Substrats utilisés pour les travaux dans le cadre de la thèse

Substrats	Caractéristiques		Matériaux
Silicium		Épaisseur : 280 nm +/- 25 μm Diamètre : 50,9 +/- 0,3 mm Résistivité : 1-10 Ωcm Type N, dopé P, Poli 2 faces	W/W-SiC:H TaO_xN_y
Acier inoxydable T91		Épaisseur : 20 mm Diamètre : 1'' ou 2'' Poli 1 face	W/W-SiC:H
Carbone vitreux		Épaisseur : 1 nm +/- 20 % Dimensions : 10mm x 10mm Résistivité : 400 $\mu\Omega\text{cm}$	TaO_xN_y
Quartz		Épaisseur : 10 mm Dimensions : 26mm x 12mm Gamme de transmission : 0.185~3.50 μm	TaO_xN_y
Scotch		Épaisseur : 48 μm Largeur : 50 mm Type : 3M 371	TaO_xN_y

2. Recuit des échantillons

Les échantillons déposés ont fait l'objet d'un recuit à une température fixée à 500 °C. Nous avons utilisé un four à moufle type Thermocline de chez Thermo Scientific pour traiter thermiquement nos matériaux sous air non filtré. Nous définissons la température souhaitée et une fois le temps de recuit terminé, l'arrêt du recuit se fait manuellement. Des plaques en

céramique ont été rajoutées et disposées en étage pour permettre de recuire plusieurs échantillons en même temps. La Figure 21 présente une photo du four avec la disposition des plaques céramiques et le profil de température associé utilisé pour ces recuits. Des durées de recuit entre 1 h et 96 h ont été typiquement appliquées.

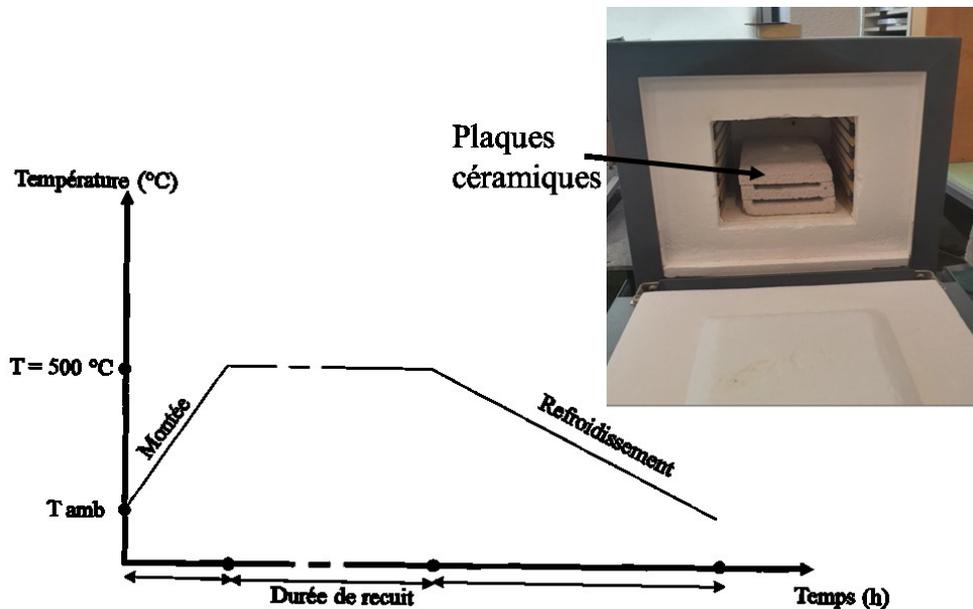


Figure 21 : Cycle thermique (chauffage et refroidissement) d'un recuit à 500 °C

L'intérêt d'un recuit sous air à haute température et à courtes et longues durées réside dans le processus d'amélioration des performances optiques des films absorbeurs sélectifs. D'une part, au laboratoire PROMES, des études antérieures ont montré que le recuit de courte durée d'un empilement de bicouches W/SiC:H permet d'améliorer les performances solaires et sur une longue durée, a conduit à leur stabilisation (efficacité solaire de près de 66%)[83]. D'autre part, des études menées par Farooq et al.[84], Yin et al.[85], ou encore Zhang et al.[86], ont montré que le recuit conduit à une modification physico-chimique favorable à l'amélioration des propriétés optiques des matériaux traités.

3. Outils de caractérisations du matériau

Ce paragraphe détaille les différentes techniques de caractérisations qui ont permis d'étudier le comportement de nos matériaux et du plasma de dépôt dans ces travaux de thèse. Le Tableau 7 présente un récapitulatif des techniques utilisées et les informations récoltées.

Tableau 7 : Techniques de caractérisations utilisées pour les travaux de thèse.

Types de caractérisation		Techniques	Informations recherchées
Matériaux	Morphologique	Microscopie électronique à balayage (MEB)	<ul style="list-style-type: none"> - Aspect de la surface - Épaisseur approximative
		Microscopie électronique à transmission (MET)	<ul style="list-style-type: none"> - Identification de nanoparticules
	Chimique	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	<ul style="list-style-type: none"> - Composition chimique approximative
		Analyse par faisceaux d'ions (IBA)	<ul style="list-style-type: none"> - Composition chimique précise - Flux d'atomes sur la couche en croissance
		Spectroscopie de photoélectrons (XPS)	<ul style="list-style-type: none"> - Nature des liaisons chimiques
	Structurale	Diffraction des rayons X (DRX)	<ul style="list-style-type: none"> - Identification de phases et leur nature
		Fonction de distribution des paires (PDF)	<ul style="list-style-type: none"> - Détermination de l'ordre local - Identification de phases et de leur nature
		Résonance paramagnétique électronique (RPE)	<ul style="list-style-type: none"> - Détection de défauts au sein de la structure
	Optique	Ellipsométrie spectroscopique	<ul style="list-style-type: none"> - Indice de réfraction - Coefficient d'extinction - Gap optique - Épaisseur
		Spectroscopie UV-Visible	<ul style="list-style-type: none"> - Transmission spectrale - Gap optique
		Spectroscopie UV-Vis-NIR-IR	<ul style="list-style-type: none"> - Réflectance spectrale - Performances optiques
	Plasma	Optique	Spectroscopie d'émission optique (SEO)

3.1. Caractérisation physico-chimique

3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie (EDS)

Le microscope électronique à balayage est un instrument qui permet d'observer l'image de la surface d'un échantillon et de faire son analyse chimique lorsque le MEB est couplé à un dispositif EDS. C'est une technique qui utilise un faisceau cylindrique d'électrons. Son fonctionnement est basé sur trois grandes parties : la source qui fournit le faisceau d'électrons, la colonne électronique qui réduit le diamètre du faisceau par un système de convergence/divergence et la chambre du microscope où sera introduit l'échantillon à observer. Le microscope est utilisé sous vide pour éviter les collisions entre les particules d'air et les électrons (système de pompage primaire et secondaire). Une fois le faisceau envoyé vers l'échantillon, ce dernier est perturbé. Il va se produire une interaction entre les électrons et l'échantillon (interaction rayonnement/matière) qui se traduit par une éjection de différentes particules (Figure 22) qui proviennent d'une partie de l'échantillon que l'on appelle poire d'interaction (de l'ordre de 1 μm de profondeur).

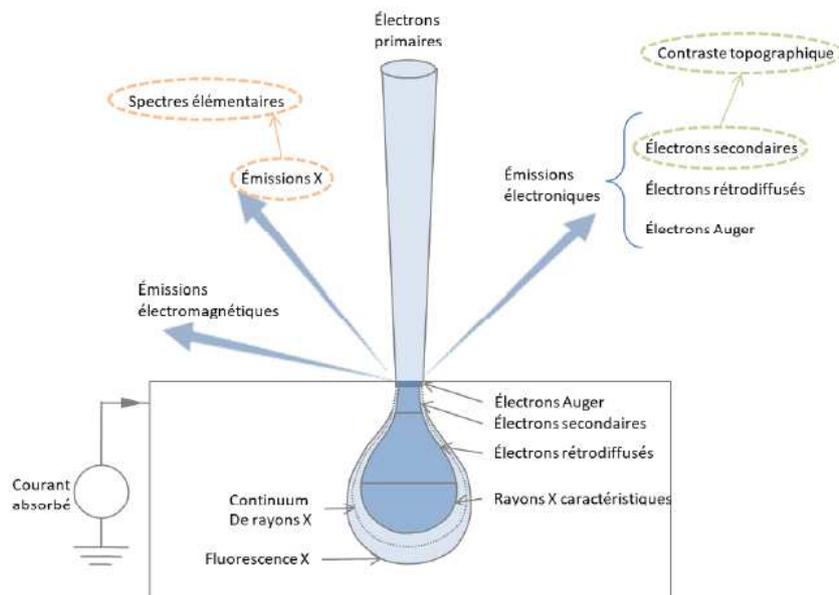


Figure 22 : Interaction entre le faisceau électronique et le matériau

Trois de ces particules éjectées sont utilisées pour l'étude de l'échantillon :

- Les électrons secondaires : ce sont les électrons, peu énergétiques, qui proviennent d'atomes qui se situent dans une petite zone sous la surface (environ 100 nm). En récupérant ces électrons, on obtient une image agrandie de la surface de l'échantillon.
- Les électrons rétro diffusés (backscattered electrons) : il s'agit des électrons primaires très énergétiques qui repartent après collision avec les atomes de l'échantillon analysé. Ils sont sélectionnés par l'énergie et l'orientation (angle de 60°). Lorsque l'atome est gros, la répulsion est très forte. En récupérant ces électrons, on crée une image à contraste chimique qui se traduit par des zones blanches et sombres qui définissent le numéro atomique des atomes.
- Les photons X : ce sont les particules dont l'énergie est donnée par $E = h\nu$ qui sont détectées lors de l'émission (par phénomène de désexcitation) suite à l'éjection des particules secondaires. Leurs énergies sont comparées à celles des éléments du tableau périodique afin de les identifier. Cette microanalyse par rayons X va permettre d'identifier les éléments présents dans l'échantillon à partir du béryllium ($Z = 4$ et plus) et de retrouver la composition massique et volumique dans 1 μm de profondeur en forme de poire.

Le MEB utilisé dans ce travail est le modèle S-4500 de Hitachi. Il a une résolution théorique de 1,5 nm pour une tension de 15 kV. L'analyse semi-quantitative a été réalisée grâce au système d'analyse EDS Kevex couplé au microscope. Le dispositif complet a permis d'observer des images en surface et en tranches des films ainsi que leurs compositions chimiques.

3.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation permettant de visualiser des éléments en 2D ou en 3D dont la taille est de l'ordre du nanomètre et de déterminer leur composition chimique. L'appareil que nous avons utilisé dans le cadre de ces travaux est le modèle Themis Z G3 de la marque Thermo Scientific installé à l'Institut des Matériaux de Nantes. Il est doté d'un canon Schottky X-FEG (haute brillance et grande stabilité), d'un monochromateur (résolution en énergie atteignable < 100 meV) et d'un correcteur sonde (résolution 60 pm 300 kV en STEM (Scanning Transmission Electron Microscope)). Il est aligné à des tensions d'accélération de 300, 200 et 80 kV choisies en

fonction de l'échantillon et des techniques mises en œuvre pour le caractériser. Son principe de fonctionnement consiste à utiliser un faisceau d'électrons envoyé sur un échantillon à analyser et de détecter les électrons transmis suite à l'interaction électrons/matière (Figure 23) à la différence du MEB qui balaye la surface de l'échantillon.

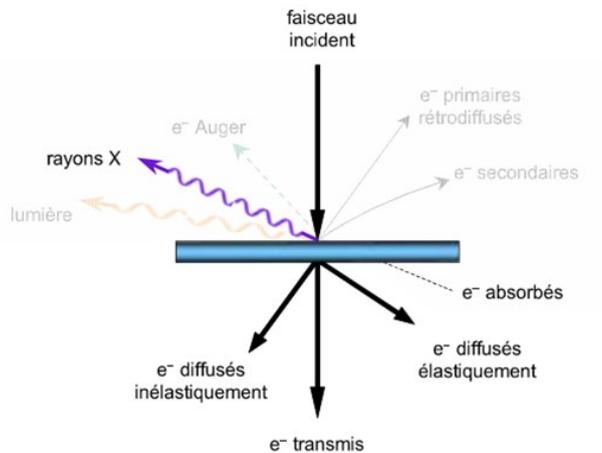


Figure 23 : Principe de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission

Sur la Figure 24 est représentée la différence que l'on peut observer entre le MEB et le TEM. Il s'agit de nanoparticules d'oxyde de tungstène (WO_3) enrobées de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) développées par Sze-Mun Lam et al. [87]. Sur la photo (a), nous observons grossièrement la morphologie des *nanorods* de diamètre 79,5 nm répartis dans différentes directions alors que sur la Figure 24 (b) nous pouvons voir distinctement la microstructure avec les nanoparticules de WO_3 et de ZnO qui composent chaque *nanorod* avec les distances interplanaires associées.

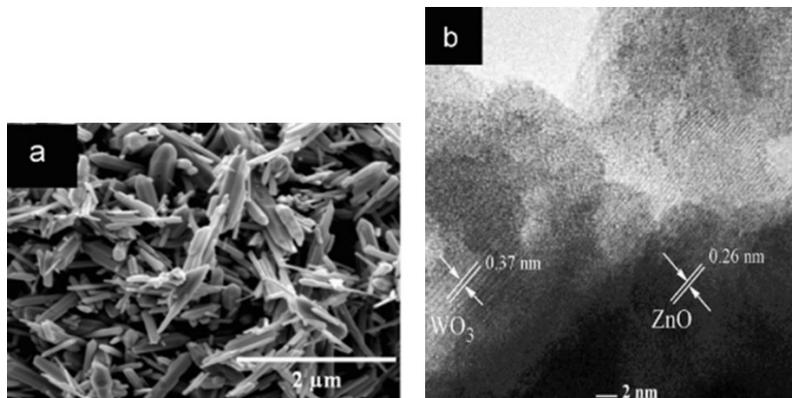


Figure 24 : Images MEB (a) et MET (b) de nanoparticules WO_3 enrobées de nanoparticules ZnO montrant la différence entre les deux techniques de caractérisation [87]

Dans ce travail, le MET a été utilisé pour observer d'éventuelles nanoparticules de tungstène insérées dans une matrice céramique a-SiC:H, étant donné que le MEB a une résolution limitée pour une telle observation.

3.1.3. Spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons de rayons X est une technique qui permet d'obtenir des informations sur les éléments présents à la surface de l'échantillon pour une analyse qualitative, sur la composition chimique du matériau pour une analyse semi-quantitative et sur la nature des différentes liaisons chimiques. Elle est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique (photon X) d'énergie ($h\nu$) de l'ordre de quelques keV avec les atomes du matériau à analyser qui aboutit à un transfert d'énergie entre le photon et l'électron se trouvant sur une orbitale électronique de l'atome. Lorsque l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, ce dernier est éjecté avec une énergie cinétique (notée E_C sur la Figure 25) mesurée à l'aide d'un spectromètre.

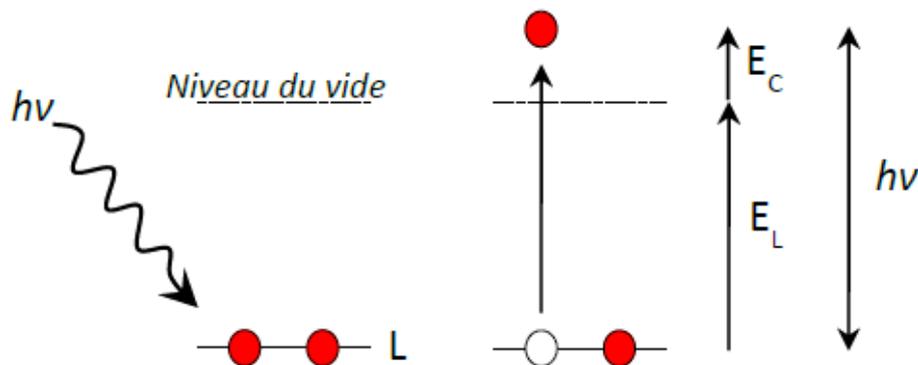


Figure 25 : Principe de fonctionnement de la XPS

Cette énergie permet de calculer l'énergie de liaison de l'électron notée E_L selon l'équation (14). En connaissant cette énergie de liaison, la nature de l'atome émetteur est connue également.

$$E_L = h\nu - E_C - \phi_s \quad (14)$$

Avec ϕ_s l'énergie d'extraction des électrons.

Les mesures XPS dans ce travail ont été effectuées à l'Institut des Matériaux de Nantes à l'aide d'un Kratos Axis Nova fonctionnant à 1486,6 eV (source Al). Après l'enregistrement des

spectres larges à basse résolution avec une énergie de passage égale à 160 eV pour vérifier les éléments parasites, l'énergie de passage et le pas de balayage pour mesurer la région d'intérêt ont été fixés à 40 eV et 0,1 eV respectivement. La profondeur sondée était de 10 nm sur une zone de $700 \times 300 \mu\text{m}^2$. Les temps de séjour et le nombre de balayages ont été choisis tels que le pic XPS le plus élevé de la zone sélectionnée présente au moins 10000 coups. La neutralisation de charge a été utilisée lors de l'acquisition des spectres. À l'aide du logiciel CasaXPS [88], après suppression d'un arrière-plan de type Tougaard, une forme de ligne asymétrique lorentzienne a été utilisée pour l'ajustement des pics. Ce dernier permet la convolution numérique d'une Lorentzienne avec une Gaussienne pour produire un profil de Voigt traditionnel mais aussi une forme de ligne asymétrique de type Voigt. Afin d'éliminer la pollution de surface, la gravure à l'aide d'un canon ionique Ar^+ conventionnel (2 kV, 70 μA comme courant d'extraction) a été entreprise selon une grille de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ pendant 30 s seulement, afin d'éviter les dommages du faisceau et l'effet de pulvérisation différentielle entre les éléments qui pourraient modifier l'information chimique.

Les films absorbeurs W/W-SiC:H ont été caractérisés par les niveaux de cœur O 1s, C 1s, Si 2p et W 4f. Les films antireflets TaO_xN_y ont été caractérisés par les niveaux de cœur O 1s, C 1s, Ta 4f, Ta 4p et N 1s.

3.1.4. Analyse par faisceau d'ions rapides (IBA)

Les techniques IBA (Ion Beam Analysis) regroupent l'ensemble des méthodes basées sur l'interaction d'un faisceau de particules chargées avec un échantillon. Elles sont utilisées pour obtenir les compositions chimiques des couches minces à différents niveaux (élémentaire, moléculaire, profondeur, etc.). Ces techniques sont utilisées sur des matériaux destinés à diverses applications telles que la photonique, la biomédecine, la sécurité, l'environnement et l'énergie.

3.1.4.1. Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'analyser un échantillon sur une profondeur de quelques centaines de

nanomètres avec une précision de 1 à 2 % atomiques. Son principe de fonctionnement (Figure 26) consiste à bombarder l'échantillon avec des particules chargées positivement (des particules d'hélium ${}^4_2\text{He}^+$ dont on connaît les différentes caractéristiques). Il se produit alors un choc élastique entre ces particules et les noyaux de la cible (de l'échantillon). Ainsi, il y a rétrodiffusion dans une direction donnée des particules qui sont collectées par un détecteur. Le signal issu de cette collecte est ensuite traité et amplifié. L'analyse du signal permet d'obtenir des spectres RBS via le logiciel SIMNRA. Ces spectres RBS correspondent à la représentation du nombre de particules détectées en fonction de leur énergie.

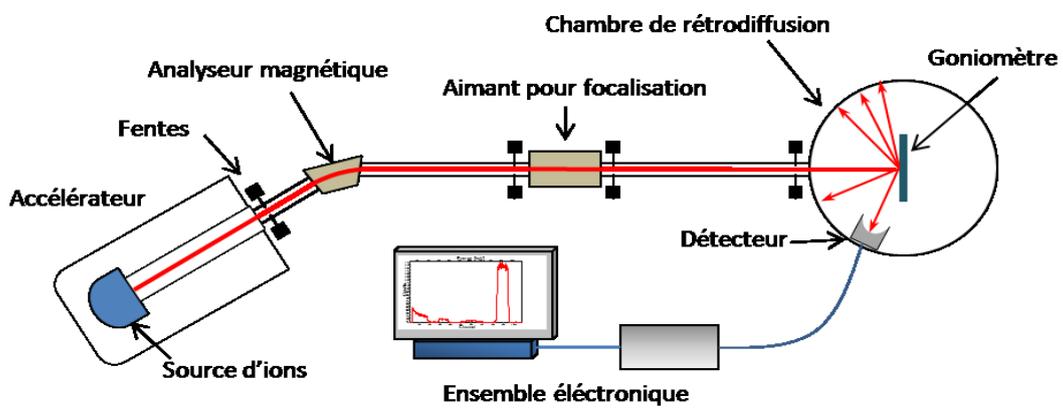


Figure 26 : Dispositif expérimental de la RBS

Détermination de la composition de la couche :

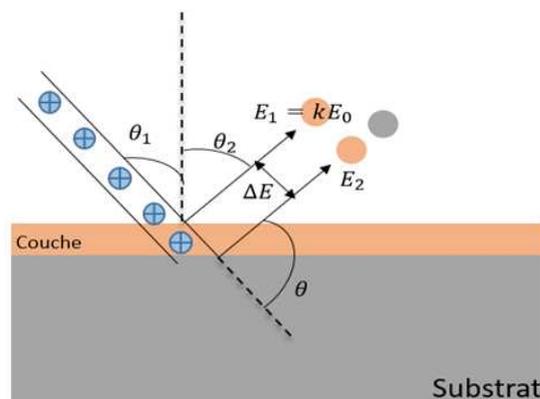


Figure 27 : Principe de détection des particules en RBS

L'analyse RBS repose sur la détection de particules (protons, neutrons et noyaux d'atomes) rétrodiffusées comme présenté sur la Figure 27. Considérons E_0 l'énergie des particules incidentes (alpha ${}^4_2\text{He}$), et E_1 celle des particules rétrodiffusées à la surface de la couche. k est le facteur cinématique qui permet de déterminer la nature de l'élément étudié : $kE_0 = E_1$. En connaissant M_1 la masse des éléments du faisceau incident et θ l'angle de rétrodiffusion, il est possible de trouver la masse M_2 des atomes provenant de la cible et donc la nature des éléments qui composent la couche grâce à l'équation (15).

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\left[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta \right]}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (15)$$

L'écart d'énergies ΔE entre E_1 et E_2 , énergie des particules rétrodiffusées à la surface du substrat (interface couche-substrat) (Figure 27), permet quant à lui de connaître l'épaisseur de la couche étudiée. En effet, le spectre RBS nous donne pour chaque élément un pic qui est caractérisé par une perte d'énergie. Cette dernière est donnée par la relation (16) qui suit :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \varepsilon \cdot N \cdot x \quad (16)$$

Où N est le nombre d'atomes par unité de surface et ε le facteur de section efficace d'arrêt donné par l'équation (17). ε dépend de l'angle θ_1 , formé par le faisceau d'ions incidents et la normale à la couche, et de l'angle θ_2 formé par la normale à la couche et le faisceau rétrodiffusé (Figure 27).

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \left[\left(\frac{k}{\cos \theta_1} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \right] \quad (17)$$

Où $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{in}$ représente l'énergie perdue lorsque les ions traversent vers l'intérieur de la couche et $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}$ représente l'énergie perdue lors de la traversée vers l'extérieur.

3.1.4.2. Analyse des réactions nucléaires (NRA) et analyse de la détection du recul élastique (ERDA)

L'analyse de la réaction nucléaire (NRA) est une méthode de caractérisation non destructive utilisée pour mesurer les éléments à faible Z ($Z < 15$ [89]) comme le carbone, l'oxygène ou encore l'azote qui sont des éléments très légers à la surface des matériaux. Son principe de fonctionnement est basé sur l'interaction entre un faisceau de particules et le matériau à étudier. Lorsque l'énergie des particules primaires du faisceau dépasse la barrière de Coulomb [90] du noyau des atomes de l'échantillon, c'est-à-dire qu'il y a suffisamment d'énergie pour que la distance de rapprochement de deux noyaux soit telle qu'il y ait contact entre eux [91], on assiste à des réactions nucléaires spécifiques avec les noyaux de faible Z. Les particules issues de ces réactions sont éjectées avec des énergies cinétiques caractéristiques.

Dans la même optique, l'analyse de la détection du recul élastique (ERDA) est utilisée pour détecter l'hydrogène contenu dans un matériau lorsque celui-ci est soumis à un flux d'hélium. En effet, lors du processus de diffusion Rutherford, le noyau incident dans ce cas est plus lourd que l'atome cible ; c'est donc ce dernier qui est éjecté et détecté.

La Figure 28 illustre le couplage des trois techniques IBA permettant d'obtenir une analyse quantitative plus précise des éléments qui composent les matériaux étudiés dans cette thèse. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire CEMHTI situé à Orléans.

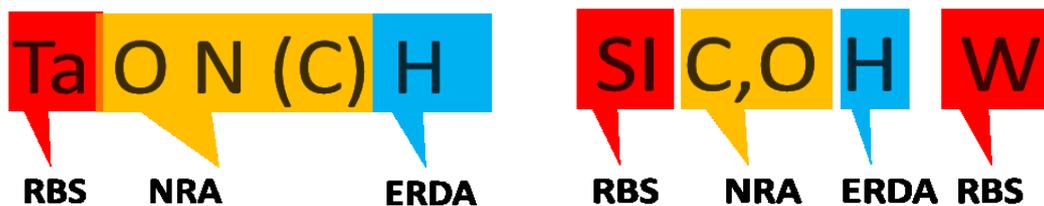


Figure 28 : Illustration de l'utilisation de chacune des techniques IBA pour l'analyse quantitative de nos matériaux.

En complément de ces analyses chimiques, il est possible de déterminer le flux atomique de chaque espèce présente dans le matériau, connaissant leur concentration atomique. Cette quantité notée Φ_X correspond au nombre d'atomes de l'espèce X incorporés dans le matériau lors du dépôt. Elle est donnée par l'équation (18) où d est l'épaisseur (at/cm²) de la couche et t le temps de dépôt (min).

$$\Phi_X = \frac{[X] * d}{t} \quad (18)$$

3.1.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation microstructurale qui a pour objectif d'étudier les différentes phases d'un matériau. Elle permet d'obtenir des informations qualitatives pouvant conduire à identifier les différents composés cristallins d'un matériau et leurs formes cristallographiques. Un cristal peut être défini comme étant un assemblage régulier de ses constituants (atomes, molécules, etc.) c'est-à-dire la répartition périodique dans l'espace d'un motif selon un réseau régulier dont la plus petite partie est appelée une maille. Cette répartition se fait selon des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires (hkl). La DRX permet de déterminer les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) au sein du cristal irradié par un faisceau incident de longueur d'onde λ et d'angle d'incidence θ selon la relation de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (19)$$

Le principe de fonctionnement de la DRX (Figure 29) consiste à irradier un matériau cristallisé par un faisceau de rayons X monochromatique (tube à rayons X en général) et parallèle entraînant une diffusion d'onde provenant de chaque atome. Cette diffusion est élastique : cela signifie que l'énergie cinétique totale est conservée. En d'autres termes, les photons ne perdent pas d'énergie et leur longueur d'onde ne change pas lors de la collision. De cette interaction résultent des interférences entre les ondes diffusées dont les intensités sont mesurées par un détecteur lorsque la diffusion se fait en phase.

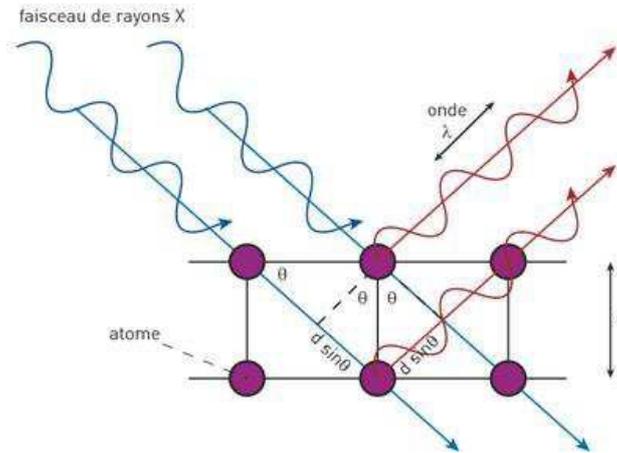


Figure 29 : Principe de fonctionnement de la Diffraction par Rayons X

La caractérisation par DRX a été réalisée grâce à un diffractomètre de type PANalytical X'Pert Pro à géométrie Bragg-Brentano $\theta - \theta$ de chez PHILIPS (Figure 30) équipé d'une anticathode au cuivre ($K\alpha_1/K\alpha_2$) et d'un détecteur solide X'celerator qui couvre un domaine angulaire de $2,122^\circ$. La mesure se fait de manière continue sur une gamme d'angle (2θ) allant de 10 à 70° avec un pas de $0,03^\circ$ toutes les 400 s. La divergence radiale est limitée par une fente rectangulaire située entre le tube à rayons X et l'échantillon appelée fente de divergence qui est fixée à $1/16^\circ$. Une autre fente permet de limiter le volume détecté à la seule zone irradiée (limitée par la fente de divergence), elle porte le nom de fente anti-diffusion et est fixée à $1/8^\circ$. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel High Score Plus.

Dans ce travail, la DRX a été utilisée pour caractériser les films W-SiC:H déposés directement sur silicium. Les pics et intensités des diffractogrammes obtenus sont comparés avec ceux simulés à partir de la base de données de la PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) [92]. Ensuite en fonction des matériaux étudiés, des affinements par la méthode Le Bail [93] sont nécessaires pour déterminer les paramètres de maille et les paramètres microstructuraux et dans certains cas un affinement structural par la méthode Rietveld [94].

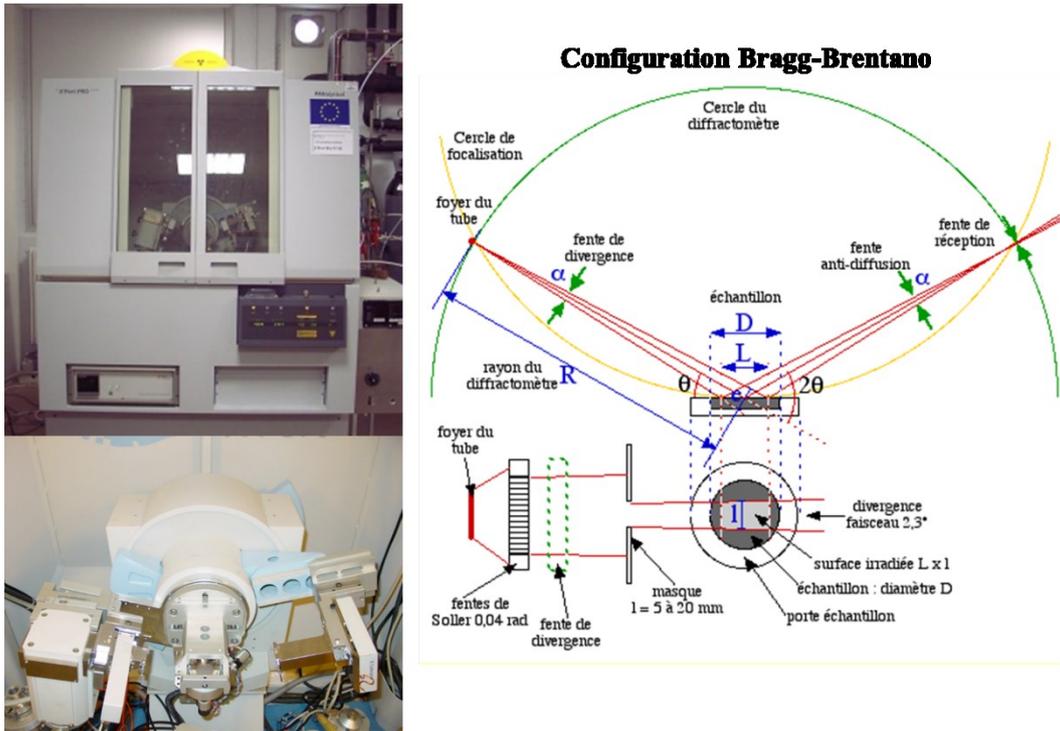


Figure 30 : Diffractomètre PANalytical X'Pert utilisé pour la diffraction des rayons X

3.1.6. Fonction de Distribution des Paires (PDF, Pair Distribution Function)

La PDF est une technique de caractérisation structurale utilisée pour déterminer l'ordre local dans les composés pour une meilleure compréhension des propriétés physiques et chimiques lorsque les méthodes cristallographiques classiques ne le permettent pas. En effet, dans le cas de la diffraction des rayons X, toute forme qui ne reflète pas la cristallinité est considérée comme du bruit de fond ou de la diffusion diffuse (par opposition à la diffusion spéculaire ou de Bragg). La PDF quant à elle se base sur la modélisation de la diffusion totale, comprenant la diffusion de Bragg et la diffusion diffuse. Elle fournit des informations sur les distances interatomiques (r) autour d'un atome quelconque sur des échelles de longueur allant de quelques Angströms à des dizaines de nanomètres en fonction de la taille des domaines cohérents dans un composé, qu'il soit cristallin ou amorphe. Ces informations sont obtenues à partir de la transformée de Fourier d'un diagramme de diffusion totale. Expérimentalement, la PDF prend en compte la densité microscopique des paires $\rho(r)$, la fonction de structure totale $S(Q)$ qui est une quantité microscopique mesurable par diffusion aussi appelée intensité diffusée cohérente normalisée. Cette opération s'écrit sous la forme de l'équation suivante :

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (20)$$

Où $Q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$.

Dans le cadre de cette thèse, la PDF a été réalisée pour étudier les films TaO_xN_y . Ils ont été déposés en couche mince sur du scotch de type 3M afin de pouvoir décoller le film et ainsi obtenir des poudres en effectuant un léger grattage à la surface du scotch. La Figure 31 présente des photos du scotch après dépôt et après grattage du film. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre Empyrean équipé d'un détecteur GaliPIX^{3D} et d'une anticathode à l'argent ($K\alpha_{1/2}$: 0.5594 / 0.5638 Å). Les enregistrements couvrent un domaine angulaire allant jusqu'à 145° (2θ) donnant accès à un domaine de Q allant jusqu'à $21,5 \text{ \AA}^{-1}$. La normalisation des données et le calcul de la PDF pour un $Q_{\text{max}} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ ont été menés à l'aide du logiciel HighScore et la modélisation du signal a été effectuée à l'aide du logiciel PDFgui [95]. Les fonctions de distribution obtenues ont été comparées avec les PDF théoriques des différentes phases susceptibles d'être présentes dans les oxynitrides de tantale (Figure 32) et calculées à partir des données cristallographiques de la base de données Crystallography Open Database (COD) [96].



Figure 31 : Photos de scotch après dépôt d'un film d'oxynitride de tantale (à gauche) et après grattage pour l'obtention de poudres de ce film (à droite)

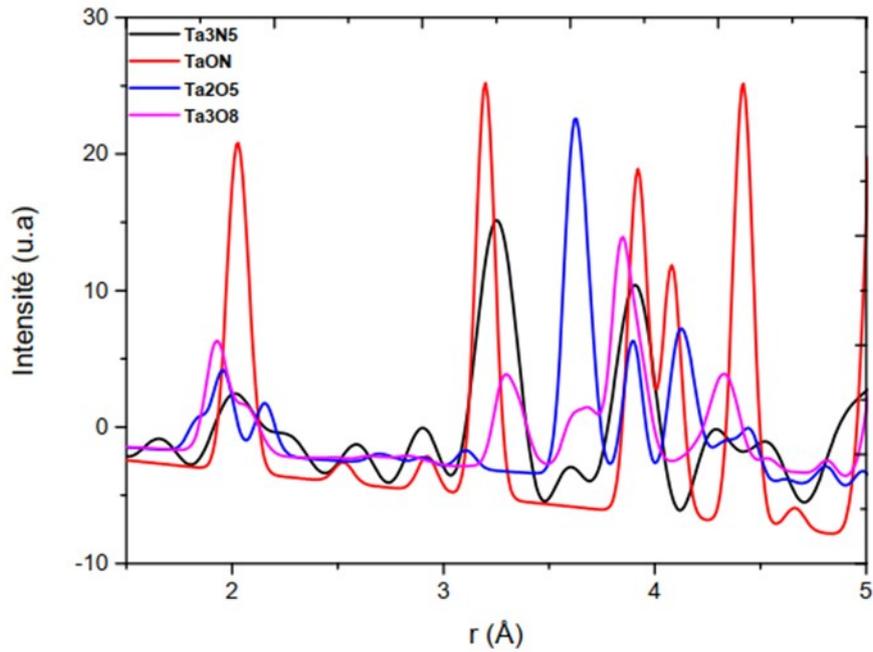


Figure 32 : PDF théoriques des phases TaN, Ta₃N₅, TaON et Ta₂O₅ calculées à partir des fichiers cif de la base de données COD [96]

3.2. Caractérisation optique

3.2.1. Ellipsométrie spectroscopique

La spectroscopie ellipsométrique est une technique de caractérisation non destructive qui consiste à mesurer les variations de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion sur un matériau (Figure 33). Cette mesure permet de déterminer deux grandeurs physiques, à savoir les angles ellipsométriques ψ et Δ .

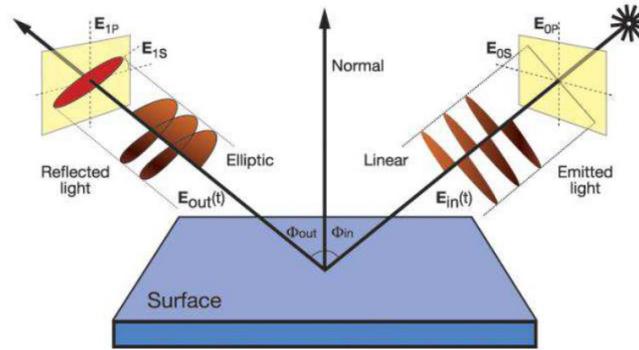


Figure 33 : Schéma du principe de fonctionnement de l'ellipsométrie

À l'issue de la mesure, une étape de modélisation est nécessaire afin de déterminer les paramètres optiques de l'échantillon étudié. Il s'agit de l'indice de réfraction n , du coefficient d'extinction k et de l'épaisseur de la couche mince.

Le dispositif que nous avons utilisé pour déterminer les propriétés optiques des couches élaborées dans le cadre de ces travaux est un ellipsomètre Jovin-Yvon Uvisel ex-situ. Son faisceau incident (angle d'incidence fixé à 70°) qui provient d'une lampe à arc Xénon haute pression de 125 W traverse un polarisateur pour ensuite être réfléchi sur l'échantillon. De là, il passe à travers un modulateur de phase puis un analyseur. Le signal est ensuite redirigé vers un monochromateur IHR 320 doté de trois réseaux puis arrive sur des photomultiplicateurs UV-Visible ou IR permettant une étude sur la gamme 0,49 à 4,79 eV (259 à 2530 nm). La modélisation des mesures se fait ensuite grâce au logiciel DeltaPsi2.

Le modèle choisi dépend de la composition de chacune des couches qui constituent notre matériau. Il est donc possible d'utiliser différents modèles : le modèle de Tauc-Lorentz et oscillateur [97], le modèle oscillateur de Lorentz [98], le modèle de Drude [99], etc. Lorsque les échantillons sont des empilements de couches minces, il est parfois nécessaire d'utiliser le modèle des milieux effectifs, comme l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA pour Bruggeman Effective Model Approximation), permettant de modéliser optiquement un film formé d'un mélange de plusieurs matériaux. Cela suggère de définir des couches en plus de l'empilement et du substrat pour représenter les interfaces ou la rugosité de surface. C'est le cas de nos couches composites cermets W-SiC:H et de nos antireflets TaO_xN_y .

3.2.2. Spectroscopie UV-Visible

La méthode de caractérisation UV-Visible est une spectroscopie d'absorption dans le domaine spectral allant de l'ultraviolet au visible qui consiste à mesurer les transitions de l'état fondamental à l'état excité. Elle fournit des informations sur le pouvoir de transmission des matériaux étudiés.

Le principe de fonctionnement (Figure 34) consiste à envoyer à travers un échantillon un faisceau lumineux qui sera récupéré sur une photodiode de détection. Le rapport entre l'intensité lumineuse I qui a traversé l'échantillon et l'intensité lumineuse incidente I_0 correspond à la transmittance T à une longueur d'onde donnée. Pour notre étude, nous avons utilisé un spectromètre UV-Visible Perkin Elmer scannant des longueurs d'onde allant de 200 nm à 900 nm. C'est un spectromètre à double faisceau équipé de deux sources lumineuses : une lampe à arc de deutérium pour les longueurs d'onde inférieures à 350 nm et une lampe à incandescence pour les longueurs d'onde du visible.

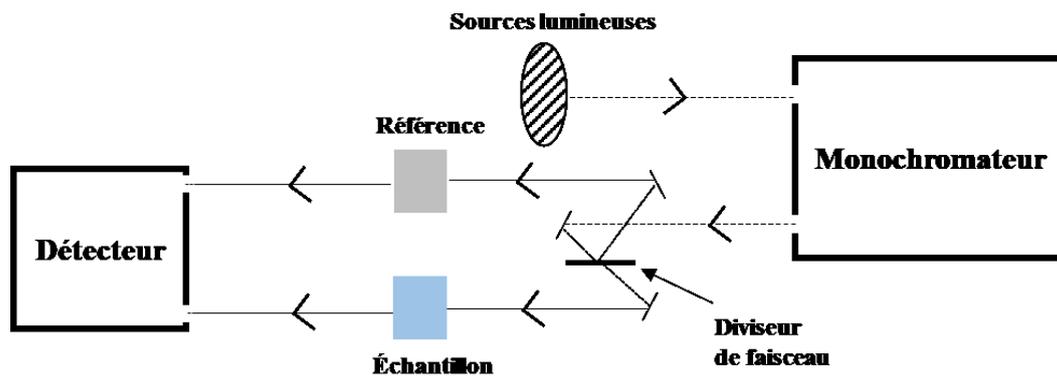


Figure 34 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Visible à double faisceau

La spectroscopie UV-Visible permet également de déterminer le gap optique des matériaux, noté E_g , selon la formule de Tauc reliant E_g au coefficient d'absorption α par l'équation (21).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (21)$$

Avec :

A : constante de proportionnalité aussi appelé paramètre de queue de bande.

n : paramètre prenant la valeur $\frac{1}{2}$ pour les transitions indirectes et 2 pour les transitions directes.

$h\nu$: Energie de photon exprimée en eV.

Le coefficient d'absorption α est déterminé à partir de la transmittance T et de l'épaisseur d de la couche, selon la loi de Beer-Lambert :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (22)$$

3.2.3. Spectrophotométrie UV-Visible proche IR-IR

Comme mentionné au paragraphe précédent, la spectrophotométrie est une méthode de caractérisation de la réponse optique d'un échantillon dans un domaine de longueur d'onde bien défini. Elle permet de mesurer la réflexion et la transmission d'une lumière incidente par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Les spectrophotomètres sont classés généralement en fonction des gammes de longueurs d'onde qu'ils analysent. Dans notre étude, nous avons mis en œuvre :

- Un spectrophotomètre ultraviolet-visible-proche infrarouge (UV-VIS-NIR) Perkin Elmer Lambda 950 (Figure 35), qui permet d'effectuer des mesures de réflectance et de transmittance quasi-normale (incidence 8°) hémisphérique pour des longueurs d'onde comprises entre 250 et 2500 nm (0,25 μm et 2,5 μm). L'échantillon est éclairé grâce à une source (deux lampes disponibles, deutérium et tungstène) monochromatée. La lumière réfléchie ou transmise par l'échantillon dans toutes les directions (hémisphérique) est collectée à l'intérieur d'une sphère intégrante en Spectralon de 150 mm munie de détecteurs (photomultiplicateur R955 et InGaAs). Faisceaux incident et réfléchi ou transmis sont enfin comparés afin de permettre le calcul de la réflectance ou de la transmittance du matériau à une longueur d'onde donnée.



Figure 35 : Spectrophotomètre UV-VIS-NIR Perkin Elmer Lambda 950 utilisé dans cette thèse

- Un spectrophotomètre infrarouge (Figure 36): un réflectomètre (SOC-100) comportant une source infrarouge (corps noir à 700 °C), qui illumine l'échantillon dans toutes les directions grâce à un miroir semi-elliptique, collecte la lumière réfléchie ou transmise par l'échantillon et l'envoie dans un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR Nicolet 6700, détecteur KBr) avec interféromètre de Michelson. Le traitement de l'interférogramme par transformée de Fourier donne accès à la réflectance et à la transmittance hémisphérique directionnelle ($8 - 80^\circ$) sur une gamme spectrale de 1,25 à 25 μm .



Figure 36 : Réflectomètre SOC100 (droite) et spectrophotomètre Nicolet 6700 (gauche)

Ces deux appareils permettent ainsi de déterminer la réflectance spectrale $R(\lambda)$ et la transmittance spectrale $T(\lambda)$ à une longueur d'onde donnée λ . L'absorptance spectrale $A(\lambda)$ est alors déduite de ces deux grandeurs à l'aide de l'expression (23) (loi de conservation de l'énergie) :

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (23)$$

Ces mesures permettent de déterminer l'absorptance solaire α_s et l'émissance thermique $\varepsilon(T)$ (cf. Chapitre I section 1.1 page 8) qui sont données par les formules suivantes :

$$\alpha_s = \frac{\int_{0,25\mu m}^{4\mu m} (1 - R(\lambda)) * I_{sol}(\lambda) * d\lambda}{\int_{0,25\mu m}^{2,5\mu m} I_{sol}(\lambda) * d\lambda} \quad (24)$$

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{0,25\mu m}^{25\mu m} (1 - R(\lambda)) * I_\lambda(\lambda, T) * d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda(\lambda, T) * d\lambda} \quad (25)$$

Avec :

λ : longueur d'onde en μm

$I_{sol}(\lambda)$: irradiance spectrale solaire ASTM G173-03 AM1.5 DC (direct + circumsolaire) en $W/m^2/\mu m$ qui est le spectre solaire de référence mondiale respectant les normes ISO 9050 [100] et 9845 [101].

$I_\lambda(\lambda, T)$: irradiance spectrale du corps noir à la température T (loi de Planck) en $W/m^2/\mu m$

Les bornes d'intégration ont été choisies par rapport à nos appareils de mesure précédemment décrits, ainsi qu'à celles du spectre solaire (0.28 – 4 μm).

Ainsi, il est possible de calculer le rendement héliothermique $\eta(T)$ (conversion du rayonnement solaire en chaleur) grâce à la formule suivante :

$$\eta(T) = \alpha_s - \frac{\varepsilon(T) * \sigma(T^4 - T_0^4)}{C * I * \eta_{opt}} \quad (26)$$

Avec :

T : température de fonctionnement de l'absorbeur, ici 500 °C (typique des centrales linéaires Fresnel de nouvelle génération [102])

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

T_0 : température ambiante (ici 25 °C)

C : facteur de concentration solaire (ici 50, typique des centrales linéaires Fresnel)

I : irradiance solaire (ici 900 W/m², correspondant à l'intégration du spectre solaire ASTM G173-3 DC (arrondi) [103])

η_{opt} : rendement optique des concentrateurs (miroirs) prenant en compte la réflectance des miroirs, les erreurs de visée, etc. (ici 0.5)

4. Caractérisation de la phase plasma : Spectroscopie d'émission optique (SEO)

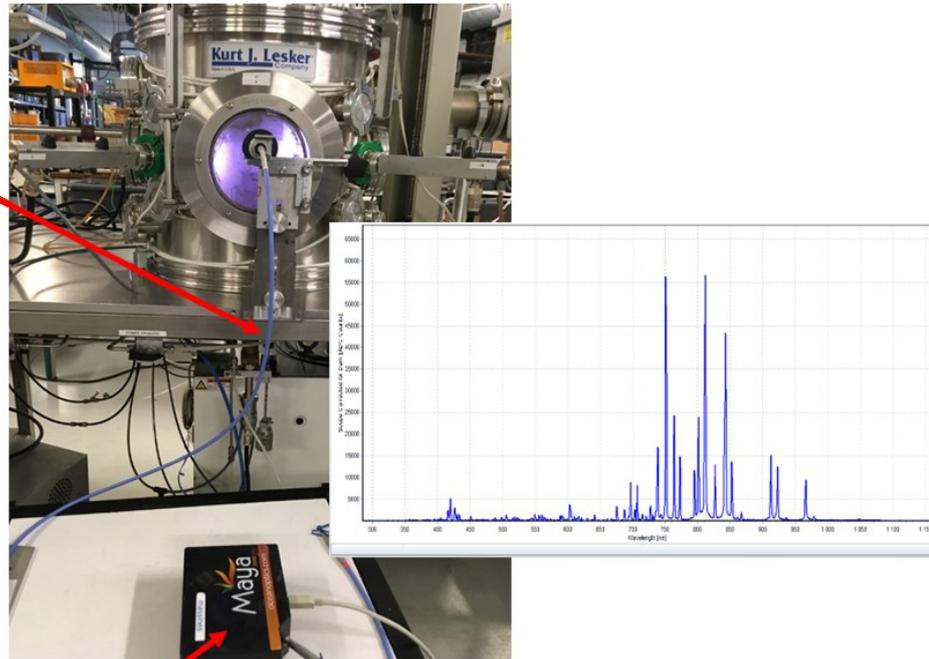
La spectroscopie d'émission optique (SEO) est une technique de caractérisation du plasma qui permet de détecter les différentes espèces émissives présentes dans le plasma et de les quantifier sans perturber celui-ci. Ceci peut se faire dans le volume du plasma mais aussi proche de la surface du film en croissance, ce qui peut donner des indications sur les espèces pulvérisées, dissociées ou réémises par la surface.

4.1. Principe de fonctionnement

Lorsqu'une molécule passe d'un état excité E_i à un état inférieur E_f , elle émet un photon qui possède une énergie $E = E_i - E_f = h\nu$. L'analyse de la lumière émise par le plasma conduit à l'obtention de spectres de raies. Chaque raie correspond à une longueur d'onde donnée ($h\nu = hc/\lambda$) et donc peut être attribuée à une espèce spécifique selon la classification.

Pour réaliser les mesures spectroscopiques, un hublot en quartz (large gamme spectrale de transmission optique) a été installé sur le réacteur. Le dispositif expérimental permettant de réaliser l'acquisition, composé de trois grandes parties, est présenté sur la Figure 37.

Fibre optique



Spectrophotomètre

Figure 37 : Dispositif expérimental de la spectroscopie d'émission optique

- La fibre optique : elle guide la lumière depuis la source jusqu'au spectrophotomètre. Elle est constituée de deux milieux (le cœur et la gaine) qui possèdent des indices de réfraction différents. Le guidage est assuré par la réflexion totale qui se produit à l'interface des deux milieux. Elle est munie à son extrémité d'une lentille et d'un diaphragme pour la visée optique, elle-même fixée sur une platine.
- Le spectrophotomètre (AvaSpec-ULS2048CL-6EVO) : il sépare les raies ramenées par la fibre en fonction de la longueur d'onde grâce à un système de miroirs et de réseaux de diffraction. Il permet d'acquérir des spectres dans le domaine 200-1100 nm.
- Le système d'acquisition : le spectrophotomètre est relié à un ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des données à l'aide du logiciel AvaSoft. Ces données sont sous la forme d'un spectre et chaque pic correspond à l'intensité d'émission de l'espèce détectée à une longueur d'onde donnée.

4.2. Chimie du plasma : détection des espèces émissives

Pour détecter les espèces présentes dans le plasma, nous procédons comme suit :

Soit une espèce X passant à l'état excité X^* par collision électronique : $X + e^- \rightarrow X^* + e^-$.

L'intensité d'émission I_x (nombre de photons émis par unité de volume) est liée à la densité $[X]$ de l'espèce X dans son état fondamental selon l'expression :

$$I_X = [X^*]A_{ij} = \frac{[X]n_e A_{ij}}{\sum_j A_{ij}} \int_{\epsilon_X}^{\infty} \sigma_X(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} d\epsilon \quad (27)$$

Avec :

A_{ij} : probabilité de la transition ($i \rightarrow j$) (coefficient d'Einstein),

$1/\sum_j A_{ij}$: durée de vie de l'espèce excitée X^* ,

σ_x : section efficace d'excitation de l'espèce émissive X par impact d'un électron d'énergie ϵ ,

$f(\epsilon)$: fonction de distribution en énergie des électrons,

n_e : densité totale d'électrons dans le plasma,

ϵ_x : énergie seuil d'excitation de X.

La technique d'analyse employée, appelée actinométrie [104], consiste à normaliser l'intensité d'émission I_x de l'espèce suivie X avec celle d'un gaz inerte, dans notre cas l'argon majoritaire (Équation (28)).

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{[X] \int_{\epsilon_X}^{\infty} \sigma_X(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{[Ar] \int_{\epsilon_{Ar}}^{\infty} \sigma_{Ar}(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\epsilon} d\epsilon} \quad (28)$$

Si l'énergie seuil ϵ_x et la section efficace σ_x d'excitation de l'espèce X et de l'argon ont la même dépendance en énergie, la relation devient :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} \propto \frac{[X]}{[Ar]} \quad (29)$$

Ainsi, le rapport des intensités des raies ou bandes de l'espèce X et de l'actinomètre Ar (normalisation particulière) est alors proportionnel au rapport des concentrations de ces mêmes

espèces. La connaissance de la concentration d'argon dans le plasma permet ainsi de remonter à la concentration de l'espèce X dans l'état fondamental.

4.3. Détermination de la température électronique du plasma

La température électronique (T_e) correspond à l'énergie des électrons qui sont présents dans le plasma (cf. Chapitre I section 4.1.2.2 page 33). T_e s'exprime en eV (équation 30).

$$T_e \text{ (eV)} = k_B * T(K) \quad (30)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann.

Cette température électronique correspond en fait à la température moyenne des électrons dans le cas d'une répartition de leur énergie suivant une fonction de distribution de type Maxwell [105]. Il est possible de l'estimer à partir de la mesure des intensités relatives I_{ms} et I_{pn} de deux raies spectrales d'Ar neutre qui correspondent à des transitions des différents niveaux inférieurs $m \rightarrow s$ et $p \rightarrow n$ (équation 31) [106,107].

$$T_e = \frac{hc}{k} \frac{E_m - E_p}{\ln} \left(\frac{I_{pn} A_{ms} g_{ms} \nu_{ms}}{I_{ms} A_{pn} g_p \nu_{pn}} \right) \quad (31)$$

Où g et A sont respectivement les poids statistiques des niveaux énergétiques et les probabilités des transitions, h est la constante de Planck, k_B celle de Boltzmann et c la vitesse de la lumière.

Les niveaux d'énergie de départ E_m et E_p doivent être éloignés. À l'inverse, les énergies des photons émis $h\nu_{ms}$ et $h\nu_{pn}$ doivent être proches. Cela dans le but de minimiser la barre d'erreur de calcul de la température des électrons [107].

Le Tableau 8 présente les valeurs utilisées pour les constantes dans nos calculs provenant de la banque de données spectrales [108].

Tableau 8 : Constantes utilisées pour le calcul de la température électronique [108]

Constantes (transition Ar)	m → s	p → n
Longueur d'onde (λ) (nm)	703.0	706.7
Fréquence (ν) (s^{-1})	$4.27503 * 10^{14}$	$4.25098 * 10^{14}$
Coefficients d'Einstein (A) (s^{-1})	2670000	3800000
Energie (E) (m^{-1})	11968308	10728970
Poids statique (g)		5
Constante de Planck (h) (J.s)		$6.62 * 10^{-34}$
Constante de Boltzmann (k) ($J.K^{-1}$)		$1.38 * 10^{-23}$
Vitesse de la lumière (c) ($m.s^{-1}$)		300000000

5. Méthodes de simulation : logiciel COPS

COPS est un Code d'Optimisation des Performances Solaires développé sous Scilab 5.5 [109] dans le cadre de la thèse d'A. Grosjean [110] au laboratoire PROMES. Il permet d'évaluer les performances solaires de matériaux nanométriques via le calcul de la réflectance spectrale $R(\lambda)$ et de la transmittance spectrale $T(\lambda)$ pour ensuite en déduire l'absorptance spectrale $A(\lambda)$ selon la loi de conservation de l'énergie. Il prend également en charge la simulation des propriétés solaires des couches minces, mais aussi l'optimisation des variables de ces couches minces telles que les épaisseurs de couches, pour l'obtention de meilleures performances optiques des matériaux.

5.1. Principe de simulation

COPS détermine l'amplitude des ondes réfléchies aux différentes interfaces présentes dans une structure multicouche via la résolution d'équations basées sur les coefficients de Fresnel. Cette résolution se fait par la méthode de la matrice de transfert et permet de déterminer les différents paramètres décrits plus haut. Dans le cas particulier des matériaux de type cermet, elle s'appuie également sur la théorie des milieux effectifs. Cela veut dire que toutes les interactions

susceptibles d'avoir lieu au sein du cermet, théoriquement constitué d'inclusions de particules dans une matrice, sont prises en compte (interactions particule-matrice et particule-particule).

Pour réaliser une simulation, l'utilisateur décrit l'empilement puis renseigne l'épaisseur de chaque couche qui compose son empilement. Le code va alors évaluer la réflectance et la transmittance spectrales dans le domaine du spectre solaire, ainsi que les performances solaires qui en découlent, puis va restituer le résultat en sortie.

5.2. Principe d'optimisation

La méthode d'optimisation est basée sur un algorithme qui procède par itération pour donner la solution voulue, comme le montre la Figure 38. L'utilisateur décrit l'empilement qu'il souhaite réaliser puis entre un minimum et un maximum d'épaisseur de chacune des couches de son empilement. Ensuite, l'algorithme génère un grand nombre de possibilités dont les propriétés optiques sont évaluées. Il s'en suit alors une sélection des meilleures solutions parmi ce premier résultat puis l'opération se répète jusqu'à l'obtention du résultat optimum.

Le logiciel COPS prend plusieurs grandeurs en entrée. Dans notre cas, elles peuvent être divisées en deux catégories : celles liées aux centrales solaires et celles liées aux matériaux étudiés.

- Les paramètres des centrales solaires : il s'agit des conditions opératoires des centrales linéaires Fresnel qui nous intéressent. Nous pouvons citer parmi elles les conditions climatiques dont plusieurs études ont montré leur influence sur les performances solaires des systèmes CSP [111], ainsi que le facteur de concentration du rayonnement solaire, la température de fonctionnement de l'absorbeur...
- Les propriétés physico-chimiques et optiques des matériaux : les bornes d'épaisseur des couches minces, le *design* de l'absorbeur (ordre des couches et nature des matériaux les constituant), la fraction volumique de métal dans le cas d'un absorbeur cermet et les indices optiques des matériaux (indice de réfraction et coefficient d'extinction) disponibles soit dans la littérature [112], soit dans une base de données interne alimentée après caractérisation d'échantillons monocouches par ellipsométrie spectroscopique (section 3.2.1 page 68).

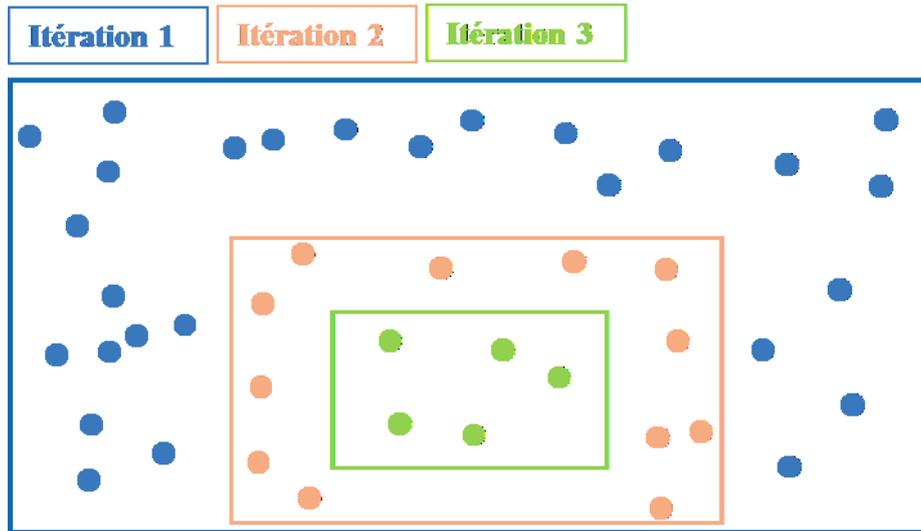


Figure 38 : Illustration du processus d'itération du logiciel COPS : génération du nombre de possibilités permettant d'obtenir les meilleures performances solaires

Dans la suite de ce manuscrit, l'ensemble de ces moyens d'élaboration des couches minces et de ces techniques de caractérisations est mis en œuvre afin d'étudier les différents films qui composent l'empilement absorbeur sélectif. Le chapitre III s'intéressera à l'élaboration des bicouches W/ W- SiC:H. Le chapitre IV abordera l'élaboration des couches antireflets TaO_xN_y. Enfin, le chapitre V décrira l'élaboration et l'optimisation de l'empilement complet W/ W- SiC:H / TaO_xN_y.

Chapitre III: Élaboration des bicouches W/ W- SiC:H

L'objectif global de cette thèse est l'élaboration d'une architecture multicouches composée d'une couche réflectrice de W, d'une couche absorbante de W-SiC:H et d'une couche superficielle de TaO_xN_y.

Après avoir d'une part, présenté les particularités des récepteurs solaires travaillant sous concentration solaire, ainsi que les besoins en revêtements hautes performances (conversion thermique et tenue sous haute température à l'air) dans le premier chapitre, puis, d'autre part, tous les moyens expérimentaux mis en œuvre pour ces travaux de thèse (chapitre II), ce chapitre présente les différents résultats obtenus sur la partie absorbeur spectralement sélective de l'architecture multicouches proposée, à savoir les bicouches W/W-SiC:H (sous-couche métallique réflectrice Infra-Rouge / Composite absorbeur sélectif).

Procédant par étapes successives des dépôts pour l'architecture finale tout au long des résultats présentés dans ce manuscrit, dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons tout d'abord l'effet de la sous-couche de tungstène. Cette dernière constitue non seulement un réflecteur dans le domaine IR, mais également une base permettant de limiter les effets du substrat utilisé pour les dépôts. Elle autorise ainsi une grande variété de natures des supports sur lesquels sont déposées les couches minces pour les applications solaires visées, et facilite les nombreuses caractérisations nécessaires au développement des dépôts.

La seconde partie de ce chapitre concerne plus spécifiquement le développement des couches W-SiC:H. Nous nous focaliserons en particulier sur l'influence du débit de précurseur TMS injecté dans le réacteur de dépôt plasma, puis nous aborderons l'effet du recuit à haute température sur les matériaux élaborés.

Dans ce chapitre, nous couplerons à la fois simulations thermo-optiques, élaborations et caractérisations physico-chimiques et optiques des dépôts obtenus pour une étude en profondeur du développement expérimental de ces matériaux.

1. Recherche des conditions expérimentales adaptées

Lors de précédentes études de monocouches W-SiC:H réalisées dans le cadre de la thèse de D. Ngoue [39], des analyses de l'état de surface d'un échantillon élaboré avec 7 sccm de précurseur TMS, soit 28% du mélange de gaz Ar/TMS total injecté dans le réacteur, ont montré la présence de grains constituant les dépôts réalisés sur des substrats en acier inoxydable (Figure 39), alors que pour ceux réalisés sur substrats en silicium avec les mêmes paramètres, les couches semblaient plus continues. Il semble donc qu'il y ait une influence de la nature du substrat sur lequel sont déposées les couches minces. Ceci a d'ailleurs été étudié et observé dans différents travaux [113–115].

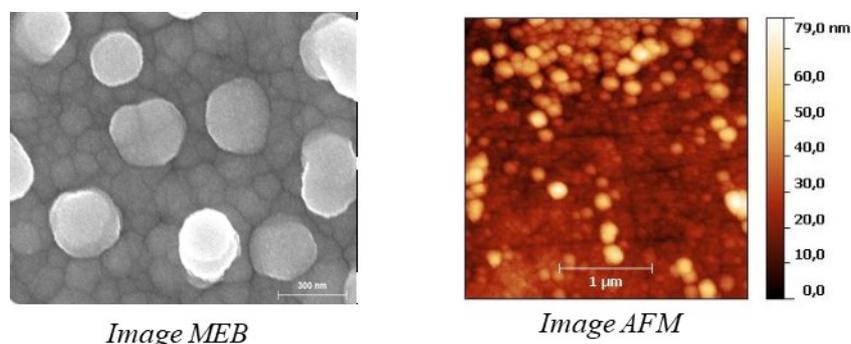


Figure 39 : Images MEB et AFM (Atomic Force Microscopy) d'un échantillon W-SiC:H élaboré par PVD réactive avec assistance de sources microondes sur substrat en acier inoxydable [39]

L'intérêt de notre étude est ici d'obtenir des conditions expérimentales pour lesquelles les propriétés des matériaux sont équivalentes, et ce quel que soit le substrat utilisé, afin de faciliter le transfert de nos résultats à plus grande échelle vers l'industrie pour application sur des matériaux supports variés.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons étudié l'effet d'une couche métallique réfléchissante de l'infrarouge sur les propriétés finales de nos échantillons. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des échantillons sur substrats différents avec cette couche réfléchissante IR afin de déterminer l'épaisseur à laquelle nous pourrions nous affranchir de l'effet du substrat sur les structures associées à W-SiC:H tout en conservant des propriétés physico-chimiques et optiques similaires.

1.1. Influence de la couche Tungstène réflectrice infrarouge

Dans le but de déterminer l'apport d'une couche réflectrice infrarouge (notée CIR) sur les propriétés de nos matériaux, nous avons tout d'abord réalisé des simulations thermo-optiques à l'aide du logiciel COPS développé au laboratoire (*cf.* chapitre II section 5 page 78). Nous avons simulé deux systèmes (Figure 40) : 1) une couche W-SiC:H unique déposée sur substrat de silicium notée « Sans CIR » ; 2) une couche W-SiC:H déposée sur une sous-couche de W réflectrice infrarouge elle-même déposée sur un substrat en silicium (« Avec CIR »). Ces structures ont ensuite été élaborées puis caractérisées pour en étudier les propriétés physico-chimiques et optiques. Dans cette partie, nous nous focaliserons uniquement sur les tendances des courbes à des fins de compréhension des phénomènes, et non sur les performances de ces deux structures non optimales.

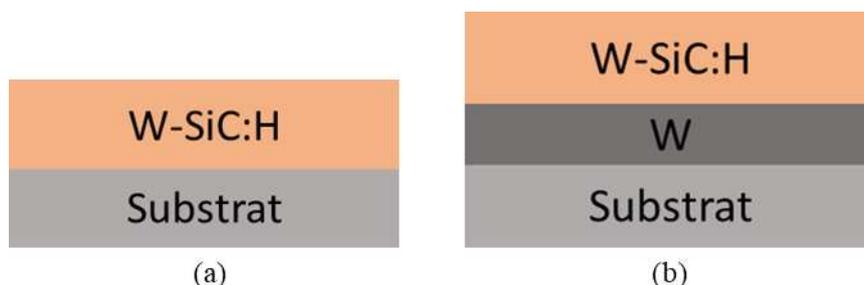


Figure 40 : Illustration des échantillons Sans CIR (a) et Avec CIR (b)

1.1.1. Simulations thermo-optiques des systèmes déposés avec et sans sous-couche réflectrice

Les différents paramètres d'entrée de nos couches minces ont été renseignés dans le logiciel ; à titre d'exemple il s'agit d'une épaisseur fixée à 180 nm, d'une fraction volumique de métal dans la matrice céramique W-SiC:H fixée à 16% [39]. Pour comparaison nous y avons ensuite rajouté une sous-couche de W d'épaisseur 181 nm, étudiée antérieurement au laboratoire PROMES [39] pour l'échantillon « Avec CIR ». Cette couche de W a été également simulée en prenant les indices de réfraction obtenus par ellipsométrie afin de mettre en avant son influence sur la réflectance spectrale des empilements. Les résultats de ces simulations, présentés sur la Figure 41, montrent que dans le domaine du visible et du proche infrarouge, la couche de W

influe très peu sur la réflectance spectrale. Par contre, dans le domaine de l'infrarouge, la réflectance est largement plus élevée lorsque nous déposons une sous-couche de W avant la monocouche W-SiC:H. Ceci indique que cette couche sous-jacente joue un rôle prépondérant car les valeurs de la réflectance obtenues ($\sim 90\%$) correspondent à celles de la couche W simulée, en accord avec la littérature pour les couches métalliques [116,117]. Cela permet de réduire très sensiblement l'émittance de l'ensemble et par conséquent d'augmenter le rendement héliothermique.

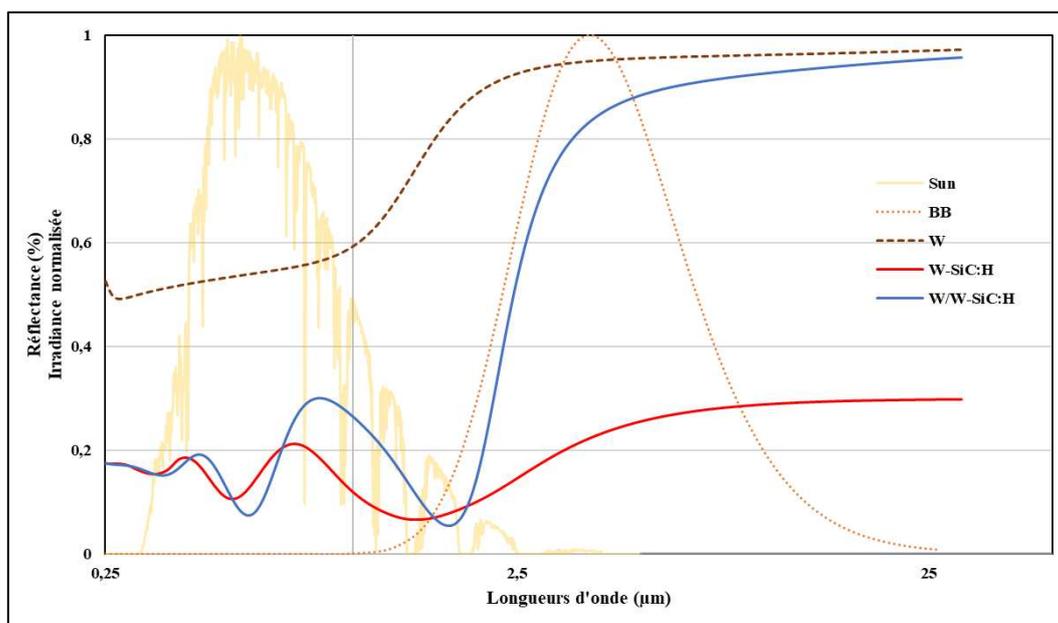


Figure 41 : Simulation des spectres de réflectance pour les structures avec et sans couche réflectrice infrarouge

1.1.2. De la théorie numérique à la pratique expérimentale : élaboration et caractérisation des échantillons

Les couches simulées décrites ci-dessus ont ensuite été élaborées par PVD réactive. Le premier échantillon est une couche W-SiC:H « Sans CIR », directement élaborée sur substrat de silicium, avec une puissance microondes de 850 W, un débit de TMS de 7 sccm, 18 sccm d'argon pendant 10 min. Nous avons choisi ce débit de TMS car cette couche a déjà fait l'objet de recherches dans la thèse de Danielle Ngoue au Laboratoire PROMES [39]. Pour le deuxième échantillon (« Avec CIR »), la même couche W-SiC:H a été cette fois déposée sur une sous-couche de W de 181 nm, elle-même élaborée par pulvérisation RF d'une cible de tungstène avec

25 sccm d'argon, sur un substrat en silicium, à raison de 19,8 nm/min. Pour les deux couches (W et W-SiC:H) les températures de substrat sont fixées à 350 °C.

Ces échantillons présentent des surfaces homogènes et lisses, comme nous pouvons le voir sur les images MEB présentées sur la Figure 42 (gauche). Les images en tranche montrent un aspect plutôt colonnaire pour la sous-couche W (Figure 42(b) droite), classique de couches métalliques ; la couche W-SiC:H superficielle paraît plus dense.

Des analyses EDS réalisées sur les échantillons et présentées sur la Figure 42 montrent que les échantillons « Sans CIR » et « Avec CIR » sont majoritairement composés de C à respectivement 46% et 57 %, et de O en faible quantité pouvant provenir de la couche d'oxyde natif du substrat. Le taux de silicium diminue fortement, de plus de 30%, dans l'échantillon « Avec CIR » par rapport à l'échantillon « Sans CIR » ; ceci s'expliquant par la profondeur d'analyse du microscope qui reste fixe, de sorte que le silicium du substrat est moins détecté lorsque nous déposons la sous-couche de W. Bien évidemment, le taux de tungstène est plus élevé (de 20%) avec l'ajout de la couche W réfléchissante infrarouge.

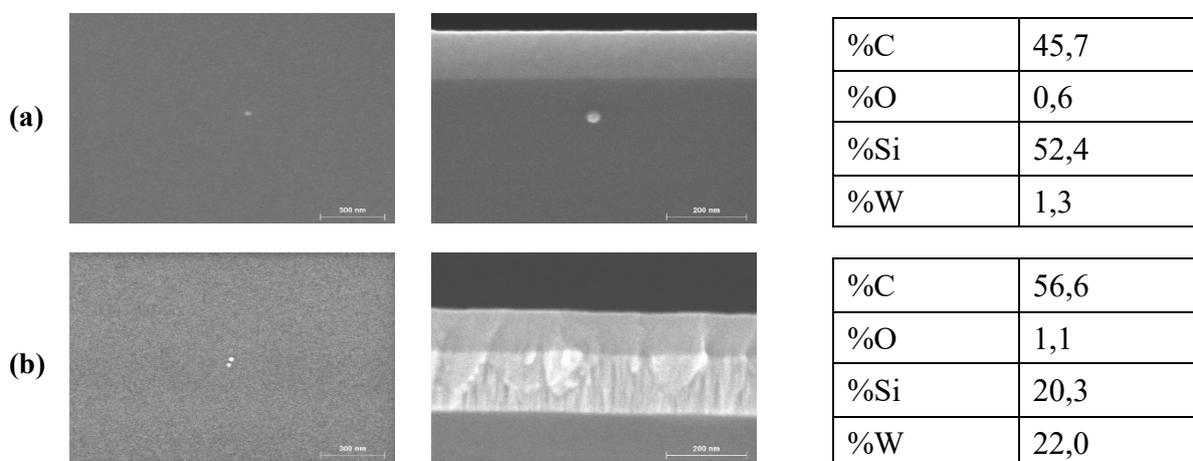


Figure 42 : Images MEB et analyses EDS des échantillons Sans CIR (a) et Avec CIR (b)

Le tungstène est un matériau hautement réflecteur, dont la réflectance spectrale peut atteindre 90% d'après les données de la littérature [118]. Inséré avec d'autres matériaux, il peut donc avoir un rôle important sur les propriétés thermo-optiques finales, comme indiqué par les simulations (*cf.* section 1.1.1 page 84). La Figure 43 ainsi que le Tableau 9 montrent les résultats optiques obtenus expérimentalement. On observe, comme prédit par les simulations, qu'entre le cas sans CIR et avec CIR, la réflectance augmente dans le domaine infrarouge. Une

sélectivité spectrale importante apparaît pour l'échantillon avec CIR, avec une longueur d'onde de coupure vers 2,3 μm . Cette sélectivité est quantifiée dans le Tableau 9. On observe que l'absorptance solaire reste quasi-constante avec ou sans CIR. En revanche, l'émittance thermique diminue de moitié avec l'ajout de la couche de W (échantillon avec CIR). Le résultat qui en découle est la forte augmentation du rendement héliothermique, qui passe de 14% sans CIR à 42% avec CIR, alors que les épaisseurs des deux couches ne sont même pas optimisées.

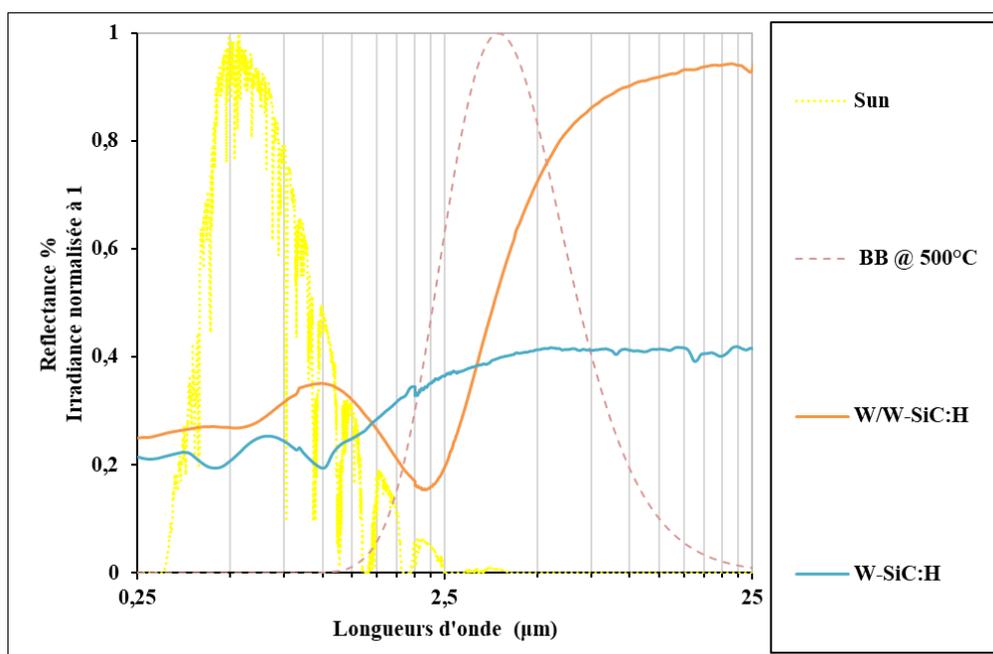


Figure 43 : Spectres de réflectance des échantillons élaborés sans (Sans CIR) et avec (Avec CIR) une couche de W

Tableau 9 : Propriétés optiques des échantillons élaborés sans (Sans CIR) et avec (Avec CIR) une sous-couche de W

Échantillons	Absorptance solaire (α_s)	Émittance thermique ($\varepsilon(T)$)	Rendement héliothermique ($\eta(T)$)
Sans CIR (W-SiC:H)	0,73	0,67	0,14
Avec CIR (W/W-SiC:H)	0,70	0,32	0,42

1.2. Épaisseur adéquate de la couche réfléchissante infrarouge

La couche réfléchissante infrarouge de tungstène a donc 3 rôles distincts : 1) elle sert de réflecteur IR en permettant aux rayons solaires qui ont pu lui être transmis d'être renvoyés en partie vers la couche principale; 2) par un effet de serre, elle permet de limiter les pertes thermiques du tube récepteur sur lequel l'architecture du revêtement est déposée, et donc du fluide caloporteur chauffé dans le tube (augmentant ainsi la puissance utile au système) ; 3) elle permet aussi, du fait de son rôle de réflecteur, de s'affranchir de la nature du matériau substrat sous-jacent, et d'avoir un choix varié de supports au dépôt.

Nous avons dans ce qui suit étudié l'influence de l'épaisseur de la sous-couche métallique en deçà de laquelle le substrat garde une influence sur les caractéristiques thermo-optiques. Les cas des deux types de substrats, Silicium et Acier ont donc été comparés.

1.2.1. Visualisation de l'influence de l'épaisseur de la couche réfléchissante infrarouge sur substrats Silicium et Acier par voie de simulation

Les simulations optiques par le logiciel COPS ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche réfléchissante infrarouge pour laquelle les propriétés optiques des couches (nano)composites convergent pour deux types de substrats : Si et acier inoxydable T91. Pour les simulations COPS, l'acier est assimilé au Fer pur, son constituant majoritaire, car les indices optiques des aciers ne sont pas disponibles dans la littérature. Les épaisseurs investiguées pour la sous-couche W ont été variées entre 10 nm et 150 nm, par pas de 10 nm. L'épaisseur de la couche mince W-SiC:H est quant à elle fixée de telle sorte que l'épaisseur totale ne dépasse pas 200 nm. Par exemple, lorsque la couche de W est fixée à 50 nm, celle de W-SiC:H est fixée à 150 nm. Certaines de ces simulations sont présentées sur la Figure 44.

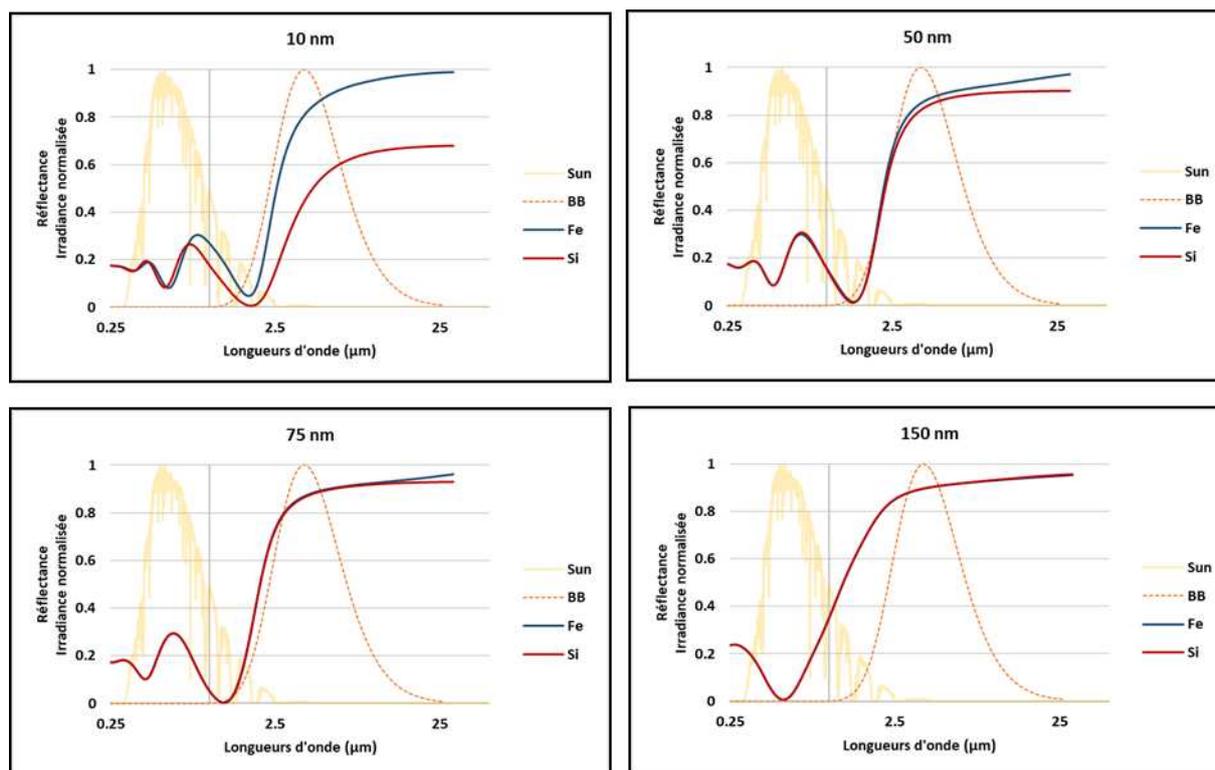


Figure 44 : Simulation des spectres de réflectance pour différentes épaisseurs de la couche W réfléchissante infrarouge sur silicium et sur fer

On observe que les courbes de réflectance obtenues pour les substrats Silicium et Fer divergent dans le domaine spectral infrarouge pour les plus faibles valeurs d'épaisseur de la sous-couche réfléchissante IR. À partir de 50 nm, les deux courbes commencent à converger et se décalent vers les faibles longueurs d'onde. Au-delà de 75 nm, les deux courbes de réflectance sont confondues, la réflectance élevée dans le domaine IR correspond à un comportement métallique classique. On confirme encore ici l'importance de la sous-couche réfléchissante pour limiter l'émission thermique. Au-delà de 75 à 100 nm d'épaisseur de sous-couche réfléchissante de W, on inhibe l'influence du substrat sous-jacent sur les caractéristiques optiques. Ceci sera utile pour le choix de l'épaisseur de la couche supérieure W-SiC:H pour les autres moyens de caractérisation car pour l'étude expérimentale de ces bicouches déposées sur silicium, l'épaisseur ne doit pas excéder une certaine valeur (200-300nm). Ainsi, nous avons choisi d'élaborer les échantillons absorbeurs incluant une sous-couche réfléchissante infrarouge d'épaisseur supérieure à 75 nm.

1.2.2. Élaboration et caractérisation des échantillons simulés

Nous avons donc élaboré deux échantillons sur substrats en silicium (notés E_1 et E_2) et deux sur acier T91 (notés E_3 et E_4), tous constitués d'une même couche W-SiC:H, déposée sur une sous-couche W d'épaisseur variable. La température des substrats a été fixée à 350 °C. La sous-couche de W a été élaborée par PVD RF magnétron de puissance réelle fournie égale à 140 W avec 25 sccm d'Ar sous environ 4.10^{-3} mbar pendant deux durées différentes (3 min 51 s et 5 min 8 s) pour obtenir théoriquement des épaisseurs proches de 75 nm et 100 nm. La monocouche W-SiC:H a quant à elle été élaborée par PVD réactive avec assistance de sources microondes ECR avec des débits injectés respectifs de 5 sccm de TMS et de 20 sccm d'argon (soit 20% de TMS dans le mélange Ar/TMS) et une puissance microondes totale de 850 W répartie sur les 4 sources pendant 10 min. La pression au sein du réacteur était de 9.10^{-3} mbar. Le générateur RF délivrait une puissance de 100 W pour une tension d'autopolarisation fixée à -300 V. Nous avons ensuite observé ces films au MEB (Figure 45), puis déterminé leurs compositions chimiques ainsi que leurs caractéristiques thermo-optiques. L'observation au MEB en tranche (Figure 45) des échantillons a permis d'identifier les épaisseurs (Tableau 10) des couches déposées sur silicium.

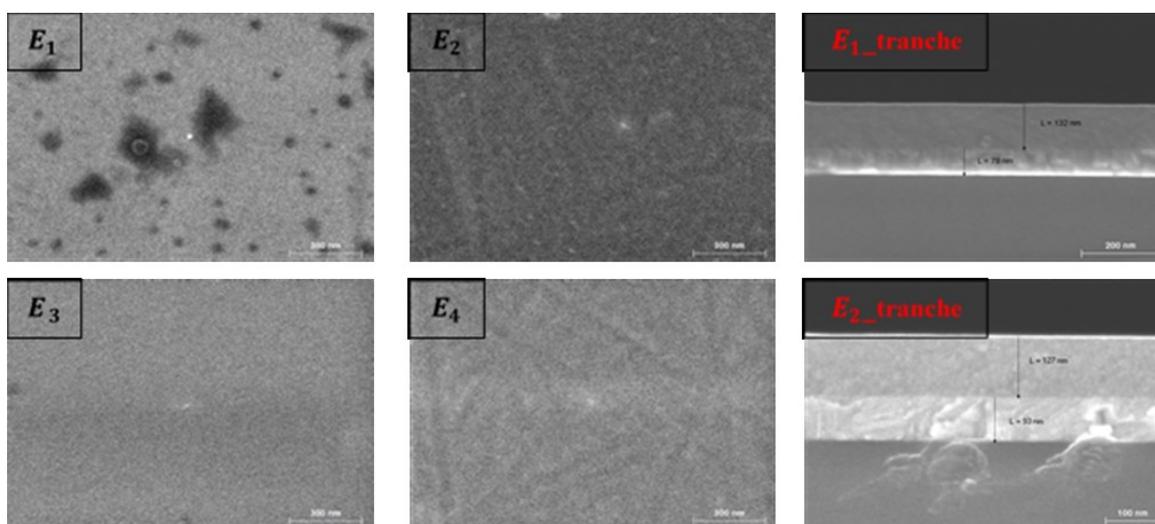


Figure 45 : Images MEB en surface des échantillons déposés sur silicium (E_1 et E_2) et sur acier (E_3 et E_4) puis en tranche ($E_{1_tranche}$ et $E_{2_tranche}$) correspondant à la découpe de ceux déposés sur silicium

Tableau 10 : Valeurs des épaisseurs expérimentales des couches de W et W-SiC:H estimées à partir des images MEB de leurs tranches (uniquement sur substrat en silicium)

Nomenclature	Substrat	Couche W	W-SiC:H
E_1	Si	79 nm	132 nm
E_2	Si	93 nm	127 nm

Les images des surfaces de ces échantillons, présentées sur la Figure 45, indiquent que leur surface est homogène et qu'ils semblent tous identiques. Nous avons donc effectué une étude de leur composition chimique par EDS (Figure 46). Le pourcentage de carbone dans nos échantillons est quasiment constant quelle que soit l'épaisseur et la nature du substrat (silicium ou acier). Le pourcentage de W augmente naturellement avec l'épaisseur de la sous-couche pour chacun des substrats. Il est supérieur pour les dépôts sur acier. Le pourcentage de Si est logiquement plus élevé lorsque les substrats sont en silicium, car ce dernier est également détecté dans la poire d'interaction lors de l'analyse EDS sous MEB.

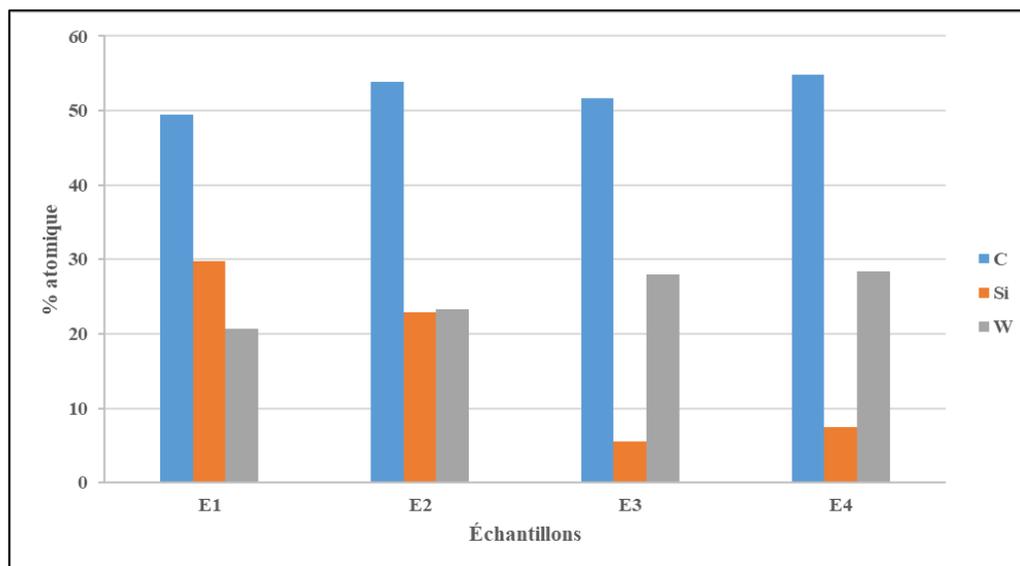


Figure 46 : Composition chimique (EDS) des échantillons W/W-SiC:H déposés sur silicium (E_1 et E_2) et acier (E_3 et E_4) pour différentes épaisseurs de W

Nous avons ensuite réalisé des mesures de réflectance par spectrophotométrie sur les quatre échantillons, ce qui a permis de déterminer également les propriétés optiques de ces matériaux. Les courbes obtenues (Figure 47) sont quasiment identiques. Elles indiquent que les

revêtements obtenus présentent pour l'exemple choisi une évolution spectrale caractéristique de matériaux métalliques avec des valeurs élevées de la réflectance sur toute la gamme spectrale et en particulier dans l'infrarouge [118]. Le Tableau 11 rassemble les valeurs d'absorptances solaires et d'émittances thermiques calculées. Elles sont identiques quels que soient les échantillons.

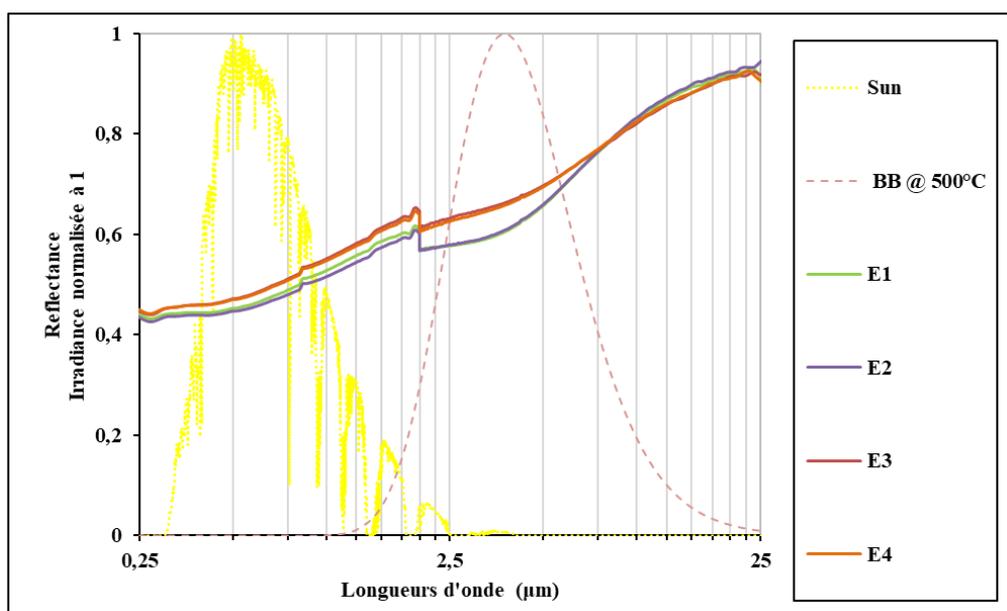


Figure 47 : Spectres de réflectance des échantillons W/W-SiC:H élaborés sur silicium (E₁ et E₂) et sur acier (E₃ et E₄)

Tableau 11 : Propriétés optiques des échantillons W/W-SiC:H élaborés sur silicium (E₁ et E₂) et sur acier (E₃ et E₄)

Échantillons	Absorptance solaire $\alpha(T)$	Émittance thermique $\varepsilon(T)$	Rendement héliothermique $\eta(T)$
E1	0,50	0,30	0,23
E2	0,51	0,30	0,24
E3	0,48	0,28	0,24
E4	0,48	0,28	0,24

Finalement, les résultats obtenus dans cette étude mettent en évidence l'intérêt de la sous-couche réflectrice infrarouge de tungstène avant dépôt de la couche W-SiC:H. Elle permet

clairement de s'affranchir de l'effet du substrat sur les propriétés fonctionnelles de nos matériaux. En plus de cet effet, elle contribue à améliorer les propriétés thermo-optiques en réduisant l'émittance thermique, ce qui est recherché pour l'application solaire pour limiter les pertes radiatives. Ainsi, pour le reste des travaux, nous travaillerons sur substrat en silicium uniquement (pour simplifier les caractérisations et préparations de surface), avec une épaisseur de sous-couche de W de 75-80 nm, suffisante pour éliminer l'effet du substrat sur les propriétés optiques, dans les systèmes bicouches W/W-SiC:H.

1.3. Influence du débit de TMS utilisé pour la couche W-SiC:H

L'étude de l'influence de la sous-couche réflectrice infrarouge W a permis de déterminer les épaisseurs adéquates de cette dernière pour les travaux à réaliser sur les bicouches W/W-SiC:H. À présent, nous allons étudier l'influence du débit de TMS injecté dans le réacteur pour l'élaboration de la couche supérieure W-SiC:H, par le couplage du diagnostic de la phase gazeuse lors de la pulvérisation réactive magnétron assistée par microondes, avec des caractérisations physico-chimiques et optiques des matériaux élaborés dans cette phase gazeuse. Les conditions expérimentales sont discutées dans la sous-section suivante.

1.3.1. Conditions expérimentales

Les bicouches W/W-SiC:H ont été déposées sur substrat en silicium dont la température est portée à 350 °C sans polarisation. Ces échantillons sont composés chacun d'une sous-couche réflectrice infrarouge de W d'environ 80 nm, élaborée par PVD RF (puissance réelle fournie 140 W) pendant 4 min 30 s sous $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, puis d'une couche de W-SiC:H déposée par PVD réactive dans un plasma Argon + TMS. Le débit de TMS a été varié de 0,25 sccm à 5 sccm, pour un débit total de gaz injecté dans le réacteur fixé à 25 sccm, soit de 1% à 20% de TMS dans le mélange Ar + TMS. Le choix de cet intervalle de débit repose sur de précédentes études qui nous ont permis de voir qu'au-delà d'un certain pourcentage de TMS dans le mélange gazeux, le pourcentage de silicium incorporé dans les matériaux est très important et que la cible de tungstène est vite polluée, réduisant ainsi le taux de pulvérisation et l'incorporation de particules de W dans la matrice SiC. Ainsi, cette première étude a été réalisée dans le but

d'obtenir les conditions expérimentales adéquates pour obtenir des matériaux respectant la morphologie souhaitée tout en ayant des performances solaires adaptées à l'application visée. Nous avons présenté dans le Tableau 12 les paramètres de dépôt pour la couche W-SiC:H. Le plasma est généré par deux générateurs : 1) un générateur RF contrôlé en tension fixée à -300 V, fournissant une puissance variable en fonction du débit de TMS ; et 2) un générateur microondes délivrant 850 W de puissance totale répartie entre quatre crayons ECR. Notons de plus que le procédé travaille à pression variable en fonction du pourcentage de TMS. La durée de dépôt a été adaptée pour que les épaisseurs des couches soient de l'ordre de 180 nm.

Tableau 12 : Paramètres d'élaboration des couches W-SiC:H déposées par pulvérisation réactive magnétron assistée par sources microondes ECR sur substrat silicium (Température substrat : 350 °C, polarisation substrat : 0 V)

% de TMS	Débit Ar (sccm)	Débit TMS (sccm)	Pression (10^{-3} mbar)	Puissance RF (W)	Durée de dépôt
1 %	24,75	0,25	4,2	115	12 min
2 %	24,5	0,5	4,5	116	
3 %	24,25	0,75	4,7	117	
4 %	24	1	4,8	121	
5 %	23,75	1,25	5,2	119	
6 %	23,5	1,5	5,5	120	
8 %	23	2	6,1	123	10 min
10 %	22,5	2,5	7	130	
12 %	22	3	7,5	125	
14 %	21,5	3,5	7,8	127	
16 %	21	4	8,4	126	
18 %	20,5	4,5	8,9	126	
20 %	20	5	9,3	132	

Afin d'élaborer ces dépôts tout en respectant les contraintes liées aux dimensions pour les caractérisations chez les différents partenaires du projet, nous avons opté pour un porte-substrat

(Figure 48(a)) accueillant neuf échantillons carrés de 10 mm par 10 mm. Cela nous permet également de réaliser nos dépôts de manière simultanée et l'emplacement central des substrats permet de s'assurer de la reproductibilité pour les différentes phases de recuit post-dépôts. Après élaboration, certains échantillons obtenus sont délamérés soit en sortie du réacteur, soit après, comme observé sur la Figure 48(b). Cette délamination peut provenir d'une épaisseur trop grande de la couche déposée. En effet, des contraintes élevées semblent apparaître soit durant le dépôt, soit à la sortie des échantillons lors de la remise à l'air.

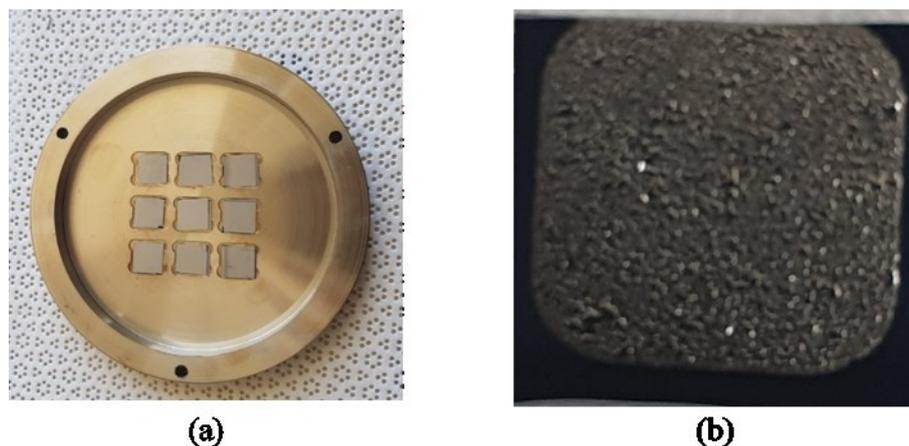


Figure 48 : (a) Photo du porte-substrat utilisé pour l'élaboration des bicouches W/W-SiC:H et (b) aspect visuel des échantillons déposés

1.3.2. Diagnostic par spectroscopie d'émission optique du procédé d'élaboration

L'objectif de cette étude est d'identifier et de suivre les espèces présentes dans la phase gazeuse plasma durant la croissance de la couche W-SiC:H par la technique SEO, décrite à la section 4 du chapitre II. Ces espèces sont à considérer comme les porteurs d'atomes et de liaisons chimiques du plasma vers la couche en croissance sur le substrat immergé dans les décharges couplées radiofréquence et microondes.

La configuration des conditions d'acquisition (visée de la fibre optique) est présentée sur la Figure 49. Les spectres ont été acquis pendant le dépôt de la couche, à différents moments après stabilisation du plasma (0 min étant la première acquisition, puis 5 min et 10 min après la première acquisition). Les intensités d'émission de chaque espèce suivie ont été normalisées

selon le principe proche de l'actinométrie [104], comme indicateur de leur concentration relative dans la phase plasma.

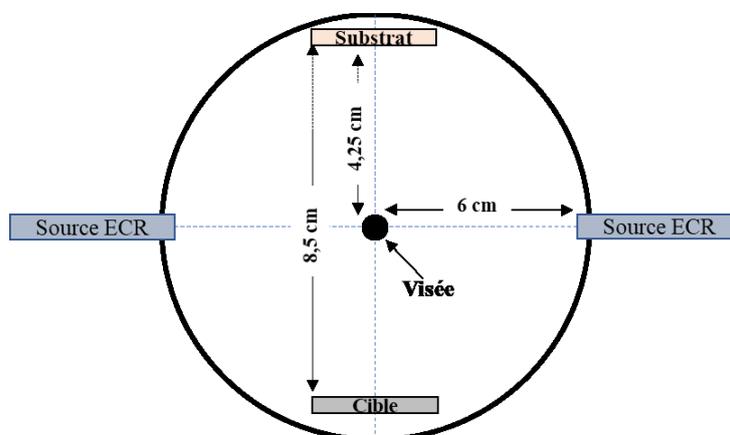


Figure 49 : Conditions d'acquisition des spectres par SEO pour le diagnostic de la phase plasma

1.3.2.1. Spectres d'émission

La Figure 50 représente une superposition des spectres d'émission optique mesurés dans : 1) un plasma micro-ondes (MW) argon/TMS en mode de dépôt PECVD SiC:H, sans aucune source de W (mode PECVD) ; 2) un plasma RF argon pendant la pulvérisation de la cible de tungstène (mode PVD RF pur) ; 3) un plasma réactif argon/TMS, pendant la pulvérisation de la cible de tungstène, avec assistance microondes pour le dépôt de la couche W-SiC:H (mode PVD MW réactif).

Les courbes obtenues pour les différents pourcentages de TMS présentent les mêmes pics aux mêmes longueurs d'onde. Pour alléger la représentation, nous montrons donc sur la Figure 50 uniquement les résultats pour 5 sccm (20%) de TMS. Cette comparaison nous a permis d'identifier les principales espèces en jeu durant la phase d'élaboration (Tableau 13). Concernant la phase SiC:H, certaines de ces espèces résultent de la dissociation directe du précurseur TMS $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, comme CH (431 nm) et H_α (656 nm) respectivement représentatifs des CH_x et de l'hydrogène atomique produits depuis le précurseur. D'autres résultent de la recombinaison de ces espèces, comme C_2 (516 nm), H_2 (601 nm) et SiH (415 nm). La ligne d'émission à 404 nm est attribuée au W atomique, car il est présent à la fois en mode PVD pur (pulvérisation de W sans présence de TMS) et en mode PVD MW réactif (pulvérisation de W

en présence de TMS), mais pas en mode de dépôt SiC:H PECVD sans pulvérisation de W (Figure 50). Le W atomique détecté en mode PVD MW réactif est donc la source de l'incorporation du W dans la matrice SiC:H en croissance.

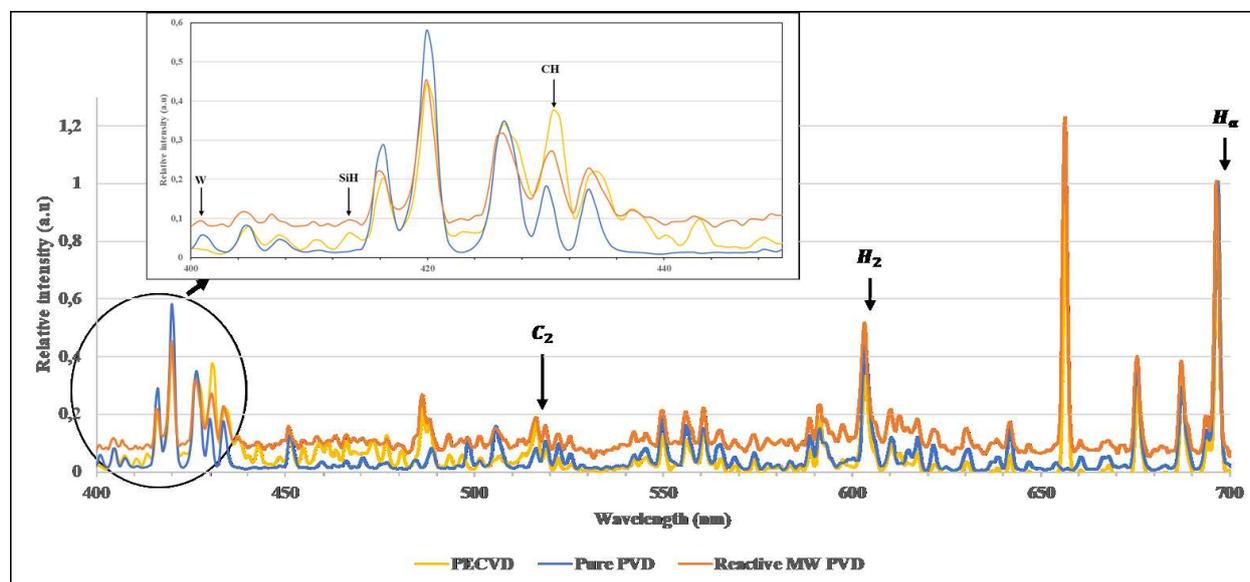


Figure 50 : Comparaison des spectres d'émission optique des plasmas Ar + W (mode PVD pur), Ar + TMS (5 sccm, 850 W) (mode PECVD) et Ar + W + TMS (5 sccm, 850 W) (mode PVD réactif MW)

Tableau 13 : Identification des espèces émises détectées par spectroscopie d'émission optique (SEO)

Espèces	W	SiH	CH	C_2	H_2	H_α
Longueurs d'onde (nm)	404	415	431	516	601	656

1.3.2.2. Température électronique

À partir des données spectrales, nous avons déterminé dans un premier temps la température électronique (T_e) lors de la pulvérisation de la cible de W dans le plasma Ar + TMS assisté par 850 W de puissance microondes. Les résultats obtenus en fonction du pourcentage de TMS injecté dans le réacteur sont présentés sur la Figure 51. Les valeurs de T_e sont comprises entre 0,9 eV et 1,6 eV, ce qui est cohérent avec les valeurs données dans la littérature pour les plasmas microondes [119]. Pour ce type de plasma à ultra-haute fréquence (2.45 GHz), les densités

d'électrons peuvent être élevées (jusqu'à quelques 10^{12} électrons/cm³). Cela est dû au fait que, grâce à leur faible masse, les électrons peuvent osciller à haute fréquence afin d'acquérir facilement l'énergie suffisante pour créer des cascades d'ionisation qui entretiennent la décharge par collisions. En subissant ces collisions, ils perdent très rapidement leur énergie, ce qui correspond à une température moyenne des électrons de l'ordre de celles trouvées sur la Figure 51.

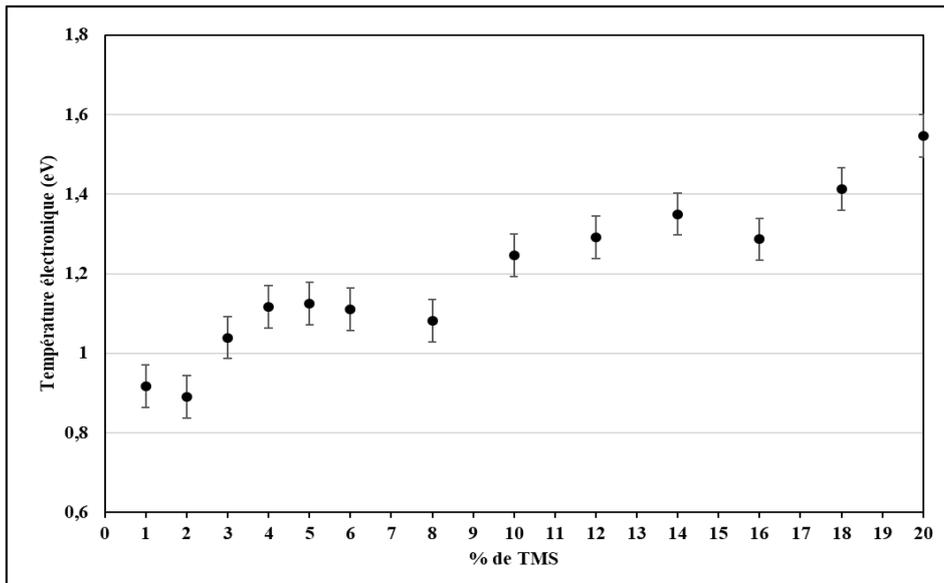


Figure 51 : Température électronique en fonction du pourcentage de TMS dans un milieu de pulvérisation réactive Ar + W + TMS avec assistance des sources microondes

T_e est considérée comme un indicateur de la dissociation du TMS, puisque celle-ci est assurée par les collisions des électrons énergétiques présents dans la phase plasma à basse pression. Il est donc attendu que T_e diminue lors de l'injection d'une plus grande quantité de précurseur à dissocier via des collisions avec les électrons énergétiques, consommant ainsi l'énergie de ces derniers. Or dans notre cas, T_e augmente avec l'augmentation du débit de TMS. Cela signifie donc qu'ici la dissociation du TMS consommerait principalement les électrons de faible et moyenne énergie de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE), laissant ainsi principalement les électrons de très haute énergie [120] et faisant augmenter la température moyenne des électrons. Ainsi, plus on injecte de TMS, plus il y a de dissociation et plus T_e augmente. Néanmoins, nous notons qu'il existe un phénomène encore inexpliqué et reproductible à certains pourcentages de TMS (2%, 8% et 16%), impliquant une non-linéarité de la courbe T_e .

1.3.2.3. Concentration d'espèces chimiques

Nous avons également étudié la chimie du plasma microondes Ar + W + TMS en fonction du pourcentage de TMS injecté dans le réacteur. Pour les espèces résultant directement de la dissociation du TMS ($Si(CH_3)_4$), comme l'hydrogène atomique, suivi par la raie H_α dont l'intensité est normalisée par celle d'une raie d'argon (Figure 52), on observe une augmentation de leur concentration concomitante à celle du taux de TMS dans la décharge. Ceci est attendu dans la mesure où plus il y a de TMS injecté dans le réacteur, plus ce dernier se dissocie et produit de fortes quantités de H par rupture des liaisons C-H (TMS contient 12 H pour 4 C et 1 Si dans la molécule). Ces résultats indiquent que les électrons de la décharge sont capables de dissocier efficacement les molécules de TMS quel que soit le pourcentage injecté dans le réacteur, dans la gamme étudiée [1%-20%]. De plus, nous observons que globalement, à un pourcentage fixe de TMS, quelle que soit la durée du dépôt (3 temps mesurés), la chimie du plasma reste inchangée en ce qui concerne la dissociation du précurseur de TMS. Cette stabilité dans le temps est utile, puisqu'elle nous permet d'avoir une marge d'erreur sur la durée du dépôt et d'adapter les épaisseurs de couches déposées en fonction de l'application visée.

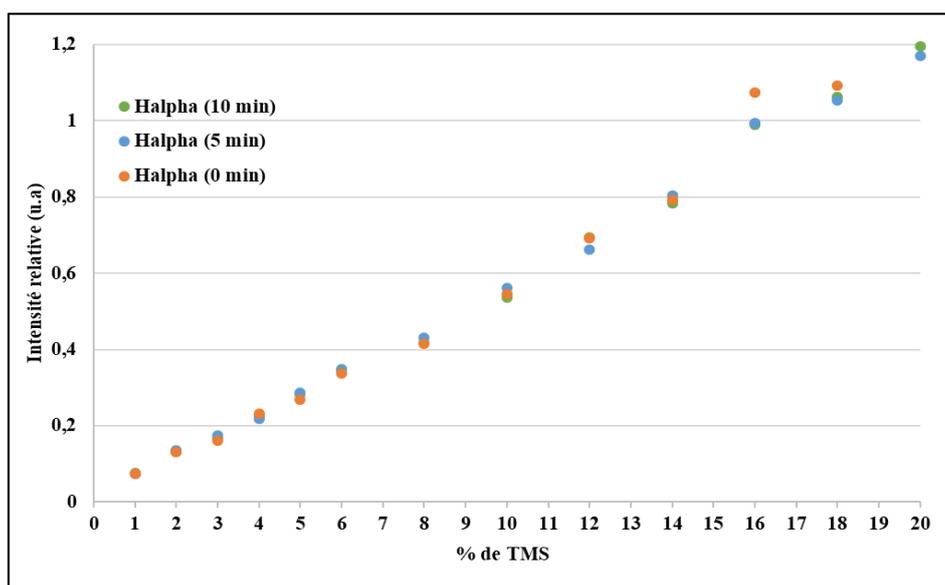


Figure 52 : Évolution de la concentration des espèces H_α représentatives de la dissociation du TMS dans un plasma Ar+W+TMS assisté par sources microondes, en fonction du pourcentage de TMS à différents temps durant le dépôt.

La Figure 53 présente l'évolution des concentrations relatives des espèces émissives CH et SiH en fonction du pourcentage de TMS injecté dans la phase gazeuse. La contribution CH peut

être considérée comme une image de la rupture des liaisons Si-C présentes dans le TMS pour produire des espèces de type CH_x dont elle est le traceur. La contribution SiH est issue des recombinaisons dans la phase plasma, car la liaison Si-H est absente du TMS de départ. Les évolutions de leurs concentrations sont similaires à celle de T_e : croissance rapide aux faibles pourcentages de TMS, plateau aux pourcentages intermédiaires, puis croissance plus lente. Ces évolutions sont par contre différentes de celle de la quantité d'hydrogène atomique produit en grande quantité, qui elle suit linéairement l'ajout de TMS dans la décharge.

Le plateau observé sur la Figure 53 à partir des taux de TMS intermédiaires ($> 5\%$) laisse supposer que lorsque les porteurs CH et SiH atteignent des concentrations suffisamment élevées, ils sont à leur tour consommés par recombinaisons. Les radicaux de type CH_x conduiraient à des espèces en C_xH_y , et les porteurs de liaisons Si-H conduiraient à des espèces complexes non identifiables par SEO. Il y a donc compétition entre l'augmentation de leur concentration avec l'ajout de TMS et leur consommation par recombinaisons, expliquant les différences de pente observées entre faibles taux et forts taux de TMS. Néanmoins, il semble qu'il y ait encore une fois un domaine singulier aux taux intermédiaires de TMS, comme observé dans le cas de T_e .

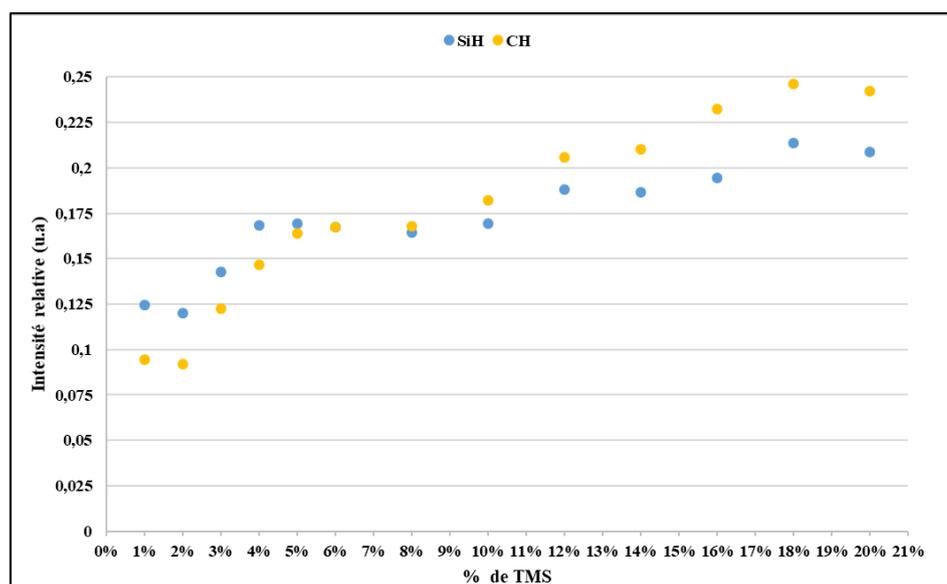


Figure 53 : Évolution de la concentration des espèces CH et SiH représentatives de la dissociation/recombinaison du TMS dans un plasma Ar+W+TMS assisté par sources microondes, en fonction du pourcentage de TMS à différents temps durant le dépôt.

En outre, la PVD réactive est très contraignante en raison de la pollution possible de la cible pure de W par le gaz réactif pendant le dépôt. Cette pollution conduit à une modification de la surface de la cible car elle est soumise à deux phénomènes : d'une part, la réaction du gaz décomposé avec la surface, conduisant à la formation d'un composé contenant le métal, et d'autre part, la pulvérisation de ce composé. Ce changement de l'état de surface de la cible, induit par la présence de gaz réactif, entraîne une modification des propriétés physiques de la cible telles que la vitesse de pulvérisation ou l'émission électronique secondaire. Ce phénomène d'empoisonnement de la cible a été observé dans plusieurs études [121–124]. Berg et al. [125] ont pu l'identifier par modélisation et ont montré que l'empoisonnement dépend en partie de la nature des gaz réactifs et de la cible utilisée.

Pour étudier ce phénomène dans notre cas, nous avons suivi l'évolution de l'émission atomique de W, c'est-à-dire l'espèce issue de la pulvérisation de la cible de W, avec le pourcentage de précurseur TMS injecté en phase gazeuse. La Figure 54 montre l'évolution de l'intensité relative du W atomique en fonction du temps et du % de TMS dans le mélange de décharge. L'émission de W tend globalement à augmenter avec l'augmentation du pourcentage de TMS.

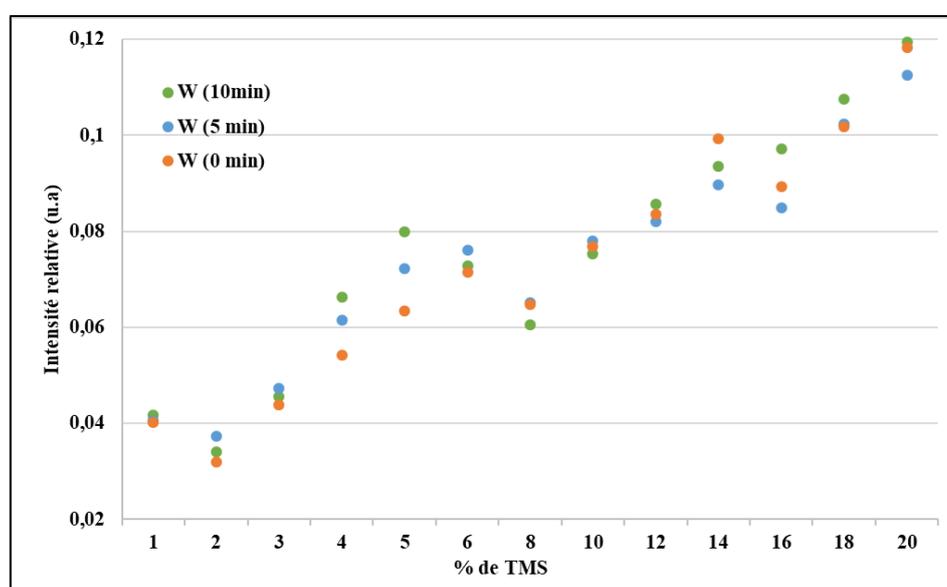


Figure 54 : Intensité relative du W représentative de la pulvérisation de la cible dans un plasma Ar+W+TMS assisté par sources microondes en fonction du pourcentage de TMS à différents temps durant le dépôt.

Trois interprétations peuvent être faites ici. Premièrement, cela signifie que le pourcentage de TMS est suffisamment faible pour que le procédé reste dans un régime de pulvérisation de cible pure quel que soit le débit de TMS, et non dans un régime de pulvérisation de composé (en

d'autres termes, la cible n'est pas empoisonnée par le dépôt d'un composé métal/céramique issu de la phase plasma). Deuxièmement, l'augmentation de l'intensité relative d'émission du W (concentration relative d'atomes W présents dans le volume de la décharge) pourrait être liée à l'augmentation de la température moyenne des électrons produits par la décharge microondes avec l'augmentation du débit de TMS (Figure 51). Pour rappel, l'augmentation de T_e serait liée à la consommation des électrons de plus basse énergie. Ainsi, les électrons de haute énergie, qui possèdent une plus grande efficacité d'ionisation, en particulier de l'argon de dilution ($\%Ar > 80\%$ dans le mélange Ar/TMS), permettent un bombardement plus efficace de la cible de W polarisée négativement. Troisièmement, cette augmentation de W atomique peut être liée à une augmentation des ions générés par le générateur RF. Cette hypothèse est probable. En effet, en suivant l'évolution de la puissance RF nette (P_{RF}) mesurée sur le générateur alimentant la cathode, présentée sur la Figure 55, on peut voir que P_{RF} augmente (à tension de polarisation de cathode fixée) avec les faibles pourcentages de TMS, présente une singularité, puis sature au-delà de 12% de TMS avant d'augmenter à nouveau. Le générateur RF fournit donc plus d'intensité (et donc de puissance) pour maintenir la surface « pure », ce qui conduirait à plus d'ions attirés vers la cible, entraînant une augmentation du taux de pulvérisation et donc du flux de W détectable en SEO.

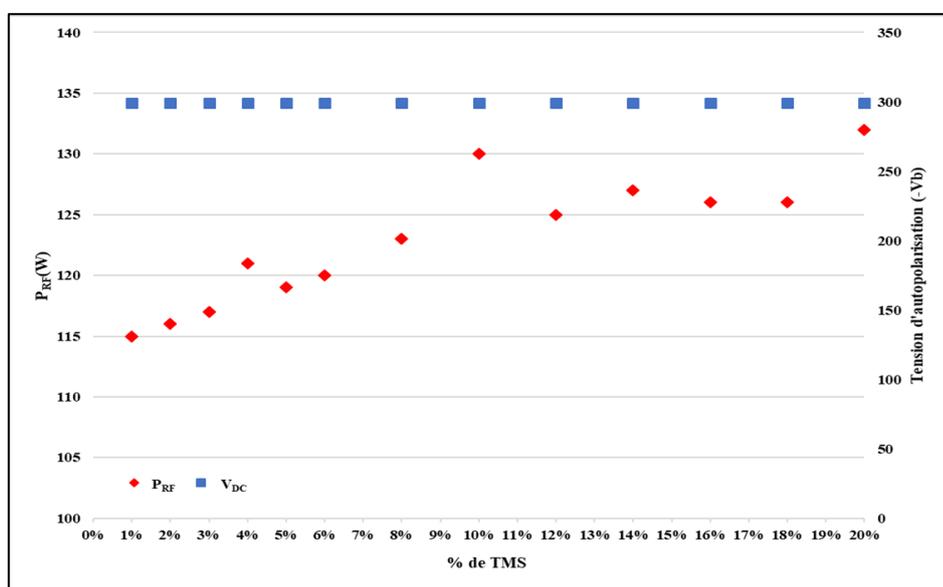


Figure 55 : Évolution de la puissance RF nette mesurée (P_{RF}) sur le générateur alimentant la cathode à tension d'autopolarisation constante en fonction du pourcentage de TMS

À ce stade, l'étude par spectroscopie d'émission optique de la phase gazeuse obtenue par pulvérisation réactive de la cible de W dans un plasma Ar + TMS avec assistance de sources

microondes ne nous permet pas de statuer réellement sur la pollution de la cible de tungstène, dans la mesure où les deux dernières hypothèses émises sont possibles dans le cas d'un couplage RF/microondes. Néanmoins le domaine des pourcentages intermédiaires de TMS dans le mélange gazeux est singulier. Il semble qu'il y ait une diminution de la concentration de tungstène atomique (Figure 54). Cette diminution est aussi dépendante du temps. Ces zones de rupture (2%, 8% et 16%), corrélées avec celles observées sur les mesures sur T_e moyen peuvent être expliquées de deux manières : 1) soit elles sont indicatrices de formation d'espèces non observables en SEO : concernant W, il pourrait s'agir de la formation d'agrégats ou de particules isolées en direction de la couche en croissance, métalliques pures ou contenant W (composé contenant W, ou particule de type cœur métallique/coquille céramique) insérées dans une matrice ; 2) soit elles indiquent que les espèces émises en provenance de la cible sont sensibles aux variations de la température électronique.

Pour synthétiser, l'intensité relative du W et T_e ne varient pas linéairement avec le %TMS (Figure 51 et Figure 54) : 1) l'intensité relative du W diminue de manière inattendue pour des valeurs intermédiaires de %TMS ; 2) contrairement à ce qui a été observé concernant les autres espèces émissives du plasma dont H, l'intensité relative du W dépend aussi du temps. Des poudres ont été collectées régulièrement dans le réacteur après chaque série de mesure (Figure 56). Les analyses SEM/EDS concluent que ces poudres sont constituées d'agrégats de nanoparticules avec 42%at. de W, 56%at. de C, 1%at. de O et 1%at. de Si (non significatifs). Cette formation de particules contenant du W dans la décharge est cohérente avec les mesures SEO. En effet, la diminution observée de l'émission du W atomique dans le temps à des %TMS intermédiaires (2%, 8% et 16%) (Figure 54) pourrait être attribuée à sa consommation pour la formation de poudres de W, non détectables par SEO, dans la phase plasma au cours du dépôt. Ces poudres s'agrègent et sont ensuite recueillies.

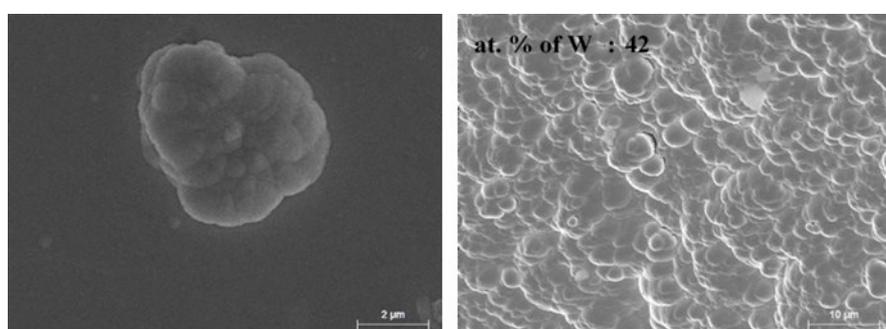


Figure 56 : Images MEB de poudres collectées dans le réacteur après dépôt par PVD réactive (5 sccm de TMS dans le mélange plasma, puissance microonde de 850 W)

Dans l'ensemble, il semble que pour ce procédé de dépôt de PVD réactive, il existe un domaine de débit de précurseur (%TMS) où les particules contenant du W peuvent être favorisées dans la phase gazeuse, afin de promouvoir l'élaboration de revêtements composites à matrice SiC:H contenant des particules ou des agrégats de W métallique. De telles informations sont utiles pour déterminer le potentiel du procédé pour déposer un composé WSiC:H dans un domaine expérimental spécifique. Grâce aux observations précédentes, nous pouvons déduire que dans la gamme moyenne de %TMS (de 6% à 18% de précurseur TMS dans le mélange gazeux injecté avec un débit total de 25 sccm) il est possible avec ce procédé d'obtenir des particules de W en phase gazeuse, la surface de la cible n'étant pas complètement empoisonnée afin de maintenir un mode de pulvérisation pur. Un tel procédé pourrait alors être utilisé pour obtenir des matériaux de type cermet, en incorporant ces particules de W dans la matrice SiC:H.

Ce qui suit est dédié aux propriétés physico-chimiques des films obtenus, afin de tenter d'établir une corrélation entre les phénomènes observés dans la phase gazeuse et la nature des couches élaborées. Viennent ensuite leurs caractérisations optiques.

1.3.3. Étude des caractéristiques physico-chimiques des bicouches W/W-SiC:H

Cette partie présente les différentes élaborations et caractérisations des bicouches déposées sur substrat en silicium dont les conditions d'élaboration sont présentées à la section 1.3.1.

La Figure 57 présente des exemples d'images MEB de tranches d'échantillons élaborés avec 1%, 8% et 20% de TMS dans la décharge, ce qui correspond respectivement à des débits de 0,25 sccm, 2 sccm et 5 sccm. À faible pourcentages de TMS, allant de 1% à 4% représentés par l'image (a) de la Figure 57, l'interface entre les deux couches n'est pas nette et l'empilement semble homogène. Pour 8%, l'interface est prononcée ; la couche W-SiC:H présente un aspect granuleux alors que la couche de W présente une structure colonnaire classique des dépôts métalliques par PVD (image (b) de la Figure 57). Pour les forts pourcentages de TMS injecté (image (c) de la Figure 57 : 20 % de TMS), la limite entre les deux couches est à nouveau moins nette.

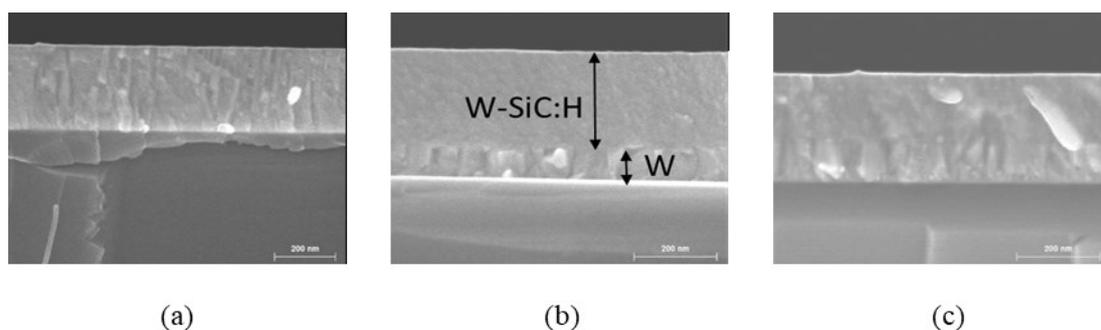


Figure 57 : Images MEB des échantillons W/W-SiC:H déposés avec (a) 1%, (b) 8% et (c) 20 % de TMS dans un plasma Ar/TMS pour la couche supérieure W-SiC:H

La composition chimique globale de ces échantillons a été étudiée par analyse EDS (Figure 58). Ils sont majoritairement composés de carbone, élément très présent dans le TMS, dont le pourcentage atomique varie dans la couche entre 50% et 60%. Le pourcentage de silicium dans la couche ne peut pas être réellement évalué du fait de la nature du substrat silicium sous-jacent utilisé. Cependant, sur la Figure 58 ce pourcentage est inférieur à 10% jusqu'à 8% de TMS et à partir de 10% de TMS, il augmente progressivement jusqu'à 20% de TMS. Nous pouvons dès lors considérer que le silicium s'incorpore de façon plus importante dans les couches au-delà de 10% de TMS injecté dans le réacteur. Cette hypothèse peut être soutenue par les observations faites en SEO où l'augmentation drastique de T_e au-delà de 10% de TMS dans le mélange plasma renvoie à une dissociation plus importante du TMS (*cf.* section 1.3.2.2 page 97).

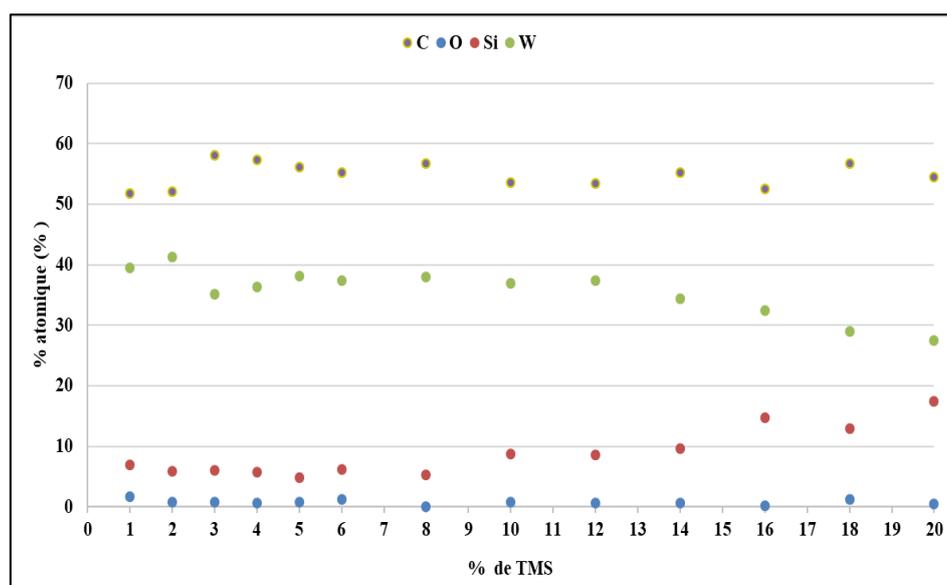


Figure 58 : Composition chimique des échantillons en fonction du pourcentage de TMS injecté dans le réacteur

Comme évoqué plus haut, au cours d'un procédé de dépôt par PVD réactive, la dissociation du précurseur gazeux (ici TMS) peut engendrer un dépôt sur la cible à pulvériser (ici W), lorsque la vitesse de pulvérisation de cette dernière est inférieure au taux de dissociation du précurseur, ce qui se traduit par la pulvérisation d'un composé (ici de type WSiC:H) et non de la cible pure. Ainsi, cela signifierait dans notre cas que 10% de TMS est le pourcentage de précurseur pour lequel la cible de W est « empoisonnée » par le Si et ce, jusqu'à 20% de TMS, limite de nos investigations. La cible n'est cependant pas empoisonnée totalement car le pourcentage atomique de W dans la couche, bien que diminuant au fur et à mesure de l'augmentation du débit de TMS, reste quasiment constant autour de 30%. De l'oxygène est aussi détecté dans ces échantillons ; sa faible quantité (moins de 2%) pourrait indiquer qu'il provient de la couche d'oxyde natif présent sur le substrat en silicium avant dépôt.

Pour plus de précision sur la composition chimique, des analyses NRA, ERDA et RBS ont été effectuées au laboratoire CEMHTI sur l'ensemble des échantillons. Pour ce faire, chaque échantillon a été considéré comme un empilement de différentes couches allant de la couche d'oxyde natif (L1) à la couche supérieure oxydée (L4) après l'étape d'élaboration, comme l'illustre la Figure 59. Même si le substrat a été nettoyé par plasma d'argon avant le dépôt, nous observons comme attendu une sous-couche SiO₂ (L1) qui correspond à l'oxydation naturelle de la surface du substrat Si avant le dépôt de la couche W. Elle est systématiquement présente sur tous les échantillons avec un nombre d'atomes par unité de surface proche de $20 \cdot 10^{15}$ at/cm². Les profils de composition des deux couches minces empilées (prétendument W et W-SiC:H) sont représentés par trois couches (L2 à L4). L2 est la première couche déposée sur le substrat (supposé W), la couche L3 est le matériau principal SiCW et L4 la couche que l'on suppose être une partie superficielle issue de la couche L3 oxydée par exposition à l'air.



Figure 59 : Illustration du modèle d'empilement utilisé pour les simulations IBA des échantillons W/W-SiC:H

Composition de la couche L2 « W:C »

On trouve pour cette couche un nombre moyen d'atomes par unité de surface de $593 \pm 13 \cdot 10^{15}$ at/cm² avec $95,8 \pm 1,5$ at.% de W. Cette sous-couche est attendue comme étant composée de 100% de W car elle correspond au mode PVD pur (pulvérisation de la cible W dans le plasma Ar). Cependant, nous avons détecté une faible quantité de carbone (moins de 10 at.%) dans cette couche pour tous les échantillons, comme observé sur la Figure 60. Ce carbone peut provenir soit de résidus de surface présents dans le réacteur avant dépôt (même s'il est nettoyé avant chaque élaboration), soit de la couche SiCW supérieure, suite à une interdiffusion atomique lors de la synthèse durant laquelle l'échantillon est porté à 350 °C. Une étude de la composition chimique de la couche W en tant que couche séparée serait nécessaire afin d'obtenir plus d'informations sur le carbone présent dans cette couche.

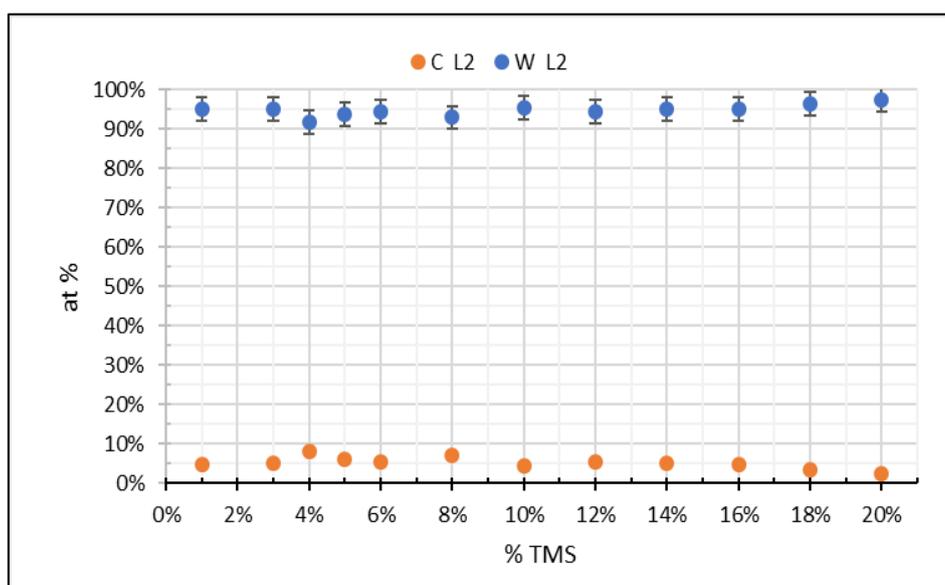


Figure 60 : Composition chimique de la couche L2 déterminée par techniques IBA

Composition de la couche superficielle L4 « SiCWOH »

D'après les résultats présentés sur la Figure 61, de l'hydrogène et de l'oxygène ont été détectés à la surface de chaque échantillon avec des épaisseurs allant de 230 à $290 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻². Cette épaisseur estimée, qui correspond à celle de la couche que nous avons nommée L4, est de l'ordre de grandeur de la résolution en profondeur des techniques NRA et ERDA. La concentration d'hydrogène varie entre 6 et 8 at.% et celle d'oxygène entre 3 et 7 at.%. Il est probable que cette

couche d'hydroxyde soit plus mince avec des concentrations en O et H plus élevées. Sa formation pourrait être attribuée à une légère adsorption d'eau et/ou d'hydroxyle après le dépôt. La présence du silicium dans cette couche L4 est observée à partir de 8% de TMS puis augmente comme attendu (Figure 46) avec l'augmentation du pourcentage de TMS injecté dans le réacteur. Les pourcentages de carbone et de tungstène présentent un plateau entre 3% et 14% de TMS, avec des valeurs moyennes respectives de $51,9 \pm 2,2$ at.% pour le W et de $33,9 \pm 2,9$ at.% pour le carbone. Au-delà de 14% de TMS injecté dans le mélange plasma, on constate une augmentation du taux de carbone due à l'augmentation du TMS injecté dans le réacteur, ainsi qu'une diminution de W. Les concentrations de ces deux éléments convergent pour 20% de TMS.

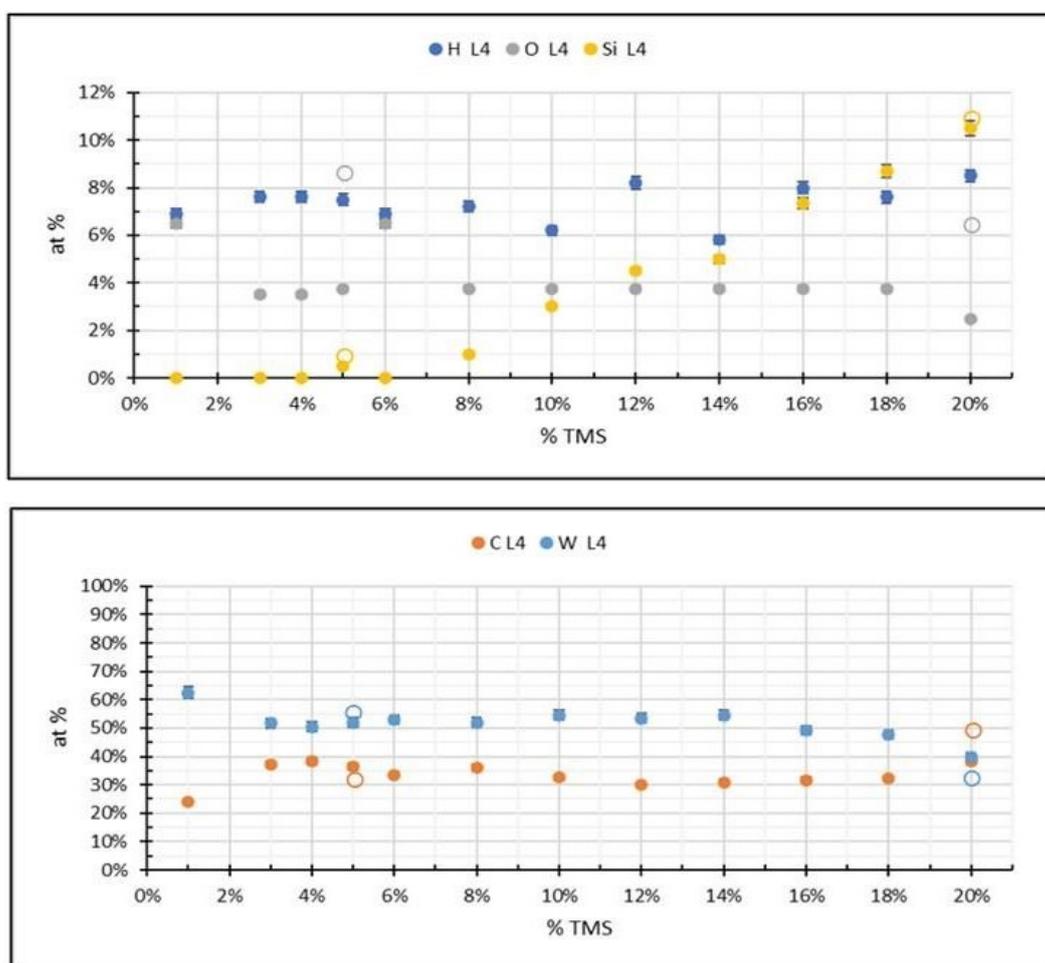


Figure 61 : Composition chimique de la couche L4 déterminée par techniques IBA (cercles pleins) et par XPS (cercles vides)

Pour confirmer la quantité d'oxygène dans la couche L4 détectée par RBS, des analyses XPS ont été effectuées à l'Institut des Matériaux de Nantes, afin d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques présentes dans deux revêtements élaborés avec respectivement 5% et 20% de TMS dans le mélange gazeux Ar/TMS, pour visualiser l'effet du pourcentage de TMS dans le plasma. Les mesures ont été effectuées pour obtenir des informations sur la couche L4 (telle que définie à la Figure 59), tout d'abord sur échantillon tel que déposé (surface avec pollutions), puis après gravure pendant 30 secondes (« bulk » du matériau). Les résultats présentés à la Figure 62 montrent les spectres obtenus pour les niveaux O1s, C1s, Si2p et W4f des spectres dont la décomposition donne les quantités des différents environnements atomiques contenus dans les matériaux.

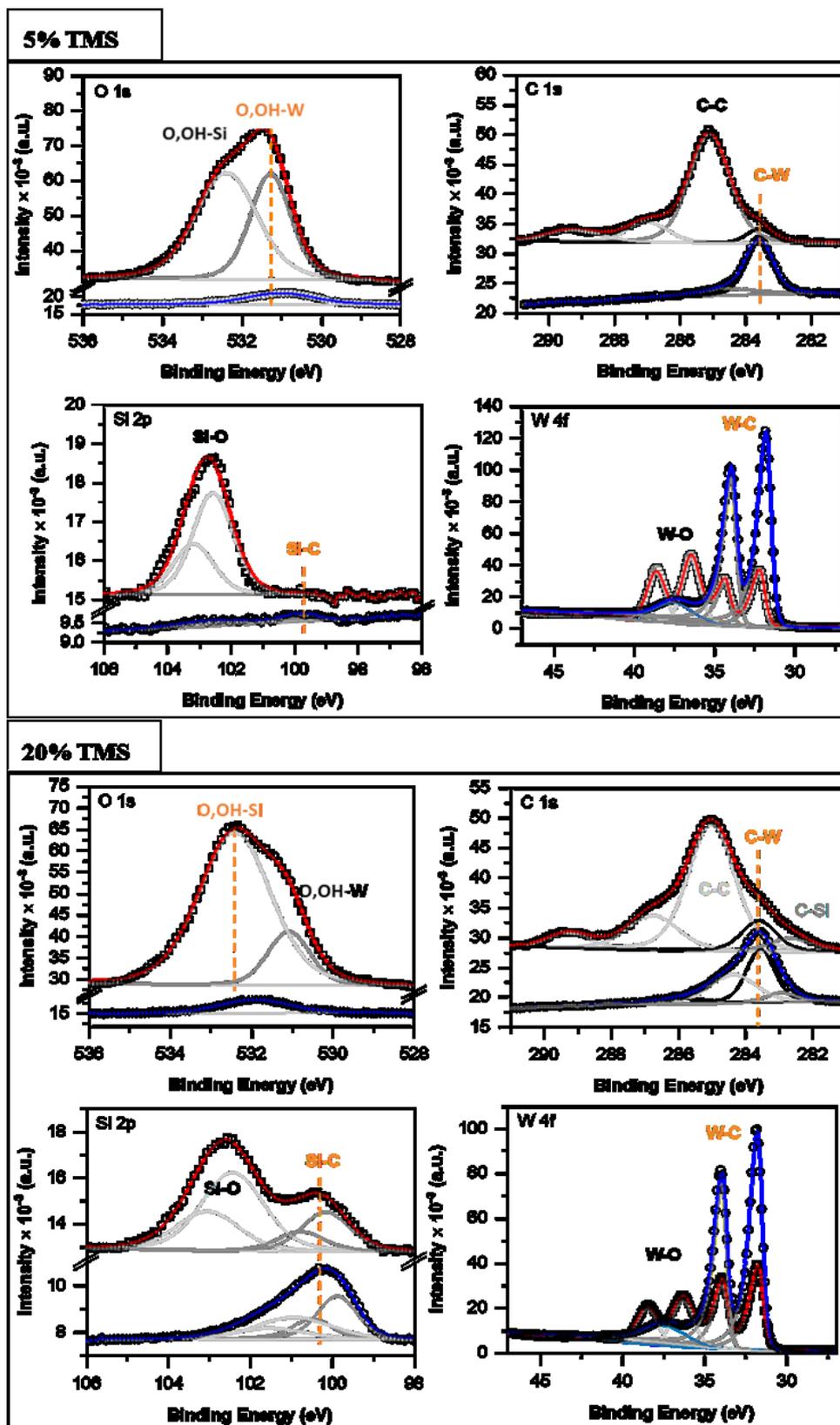


Figure 62 : Spectres XPS à la surface et dans le volume (après 30 secondes d'érosion) des échantillons W/W-SiC:H élaborés avec 5 % et 20 % de TMS

Pour l'échantillon élaboré avec 5 % de TMS, les niveaux O1 peuvent être décomposés en O,OH-Si (de SiO_x) à 532,4 eV et O,OH-W (des espèces WO_x) à 531,3 eV. Les énergies de liaison de 285,1 eV et 283,6 eV peuvent être attribuées respectivement aux liaisons C-C/C-H et C-W [126]. L'environnement typique de C-O et C=O est également identifié à 287,0 eV et le pic à 289,6 eV peut provenir de la formation de complexe carbonaté due à l'interaction avec le CO_2 atmosphérique. La liaison Si-O est caractérisée par ses pics 2p_{1/2} et 2p_{3/2} situés respectivement à 103,2 eV et 102,6 eV, à la surface de cet échantillon. La décomposition du pic W 4f_{7/2} montre des liaisons W-O à 36,5 eV et W-C à 32,2 eV (W 4f_{5/2} à 38,6 et 34,3 eV, respectivement). Après gravure, en accord avec [126] et [127], on trouve surtout des liaisons W-C à 31,8 et 34,0 eV (pour W 4f_{7/2} et 4f_{5/2} respectivement) après élimination de la contamination de surface et une très faible quantité de Si par rapport à l'analyse précédente. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus dans RBS pour cette catégorie de dépôt, avec une teneur élevée en W (Figure 61). Pour l'échantillon élaboré avec 20% de TMS, on trouve à la surface les mêmes éléments que pour le film élaboré à 5% de TMS, avec en plus Si lié à C à 101,1 eV après la décomposition du signal Si 2p. L'attribution du composant C 1s détecté à 284,4 eV après gravure nécessite une étude complémentaire. Cependant, du fait que le précurseur de départ TMS contient 4 groupes méthyle par atome de Si, nous ne pouvons pas exclure le dépôt de zones riches en carbone dont la nature doit être clarifiée. Après élimination de la contamination de surface, nous avons à nouveau un environnement W-C, accompagné de Si lié à C et O.

L'analyse des principaux composants présents dans les deux échantillons avant et après gravure permet de donner les stœchiométries (formules chimiques) rassemblées dans le Tableau 14. Les pics W 4f attribués aux liaisons carbure (à 31,8 et 34,0 eV) ont pour cela été utilisés comme référence pour la contribution W-C, du fait de sa présence dans tous les spectres. Les nombres avant parenthèses sont des rapports molaires, obtenus en divisant chaque pourcentage atomique par la somme des deux pourcentages atomiques de W et C dans les liaisons W-C dans le pic W 4f.

Tableau 14 : Composition des échantillons élaborés avec 5% et 20% de TMS selon la caractérisation XPS, le pic de tungstène 4f associé à l'environnement W-C a été utilisé comme référence afin de comparer les différentes conditions. Les coefficients stœchiométriques ont été obtenus en divisant les pourcentages atomiques par le pourcentage atomique des contributions W-C du pic W 4f.

Échantillons	Surface	Volume (après 30 sec d'érosion)
5 %	1.34[WO _x][WC _{0.5}] 0.9[SiO _x]	[WC _{0.5}]
20 %	0.74[WO _x][WC _{0.9}] 0.5[SiC _{1.6}] 1.34[SiO _x]	[WC _x]0.19[SiC _{0.5}] 0.19[SiO _y]

Pour la couche superficielle L4, le Tableau 14 confirme une insertion du Si dans les films lors des élaborations à forts taux de TMS dans la décharge, avec vraisemblablement des zones où il est encore lié au carbone, comme dans la molécule de précurseur. Le carbone est néanmoins majoritairement lié au tungstène dans des zones de type WC_x. L'incorporation de silicium est donc visualisée dans ce revêtement élaboré avec 20% de TMS, ce qui est cohérent avec les résultats IBA (Figure 61).

Composition de la couche L3 « SiCW »

La couche principale qui contient uniquement les éléments Si, C et W (couche L3) présente une épaisseur estimée entre $1120 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² et $1890 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻². Tout comme pour la couche L4, le silicium est incorporé au-delà de 8% de TMS dans le mélange gazeux. Il augmente progressivement pour atteindre un maximum de 10% pour 20% de TMS dans la décharge (Figure 63). Le pourcentage de carbone stagne autour de $40 \pm 2.3\%$ pour tous les échantillons. Pour W, un plateau est observé entre 3 et 14% de TMS avec une concentration moyenne de $58,3 \pm 0.7$ at.%. La valeur de la concentration en carbone reste relativement constante à $40,0 \pm 2,3$ at.% pour toute la série. On observe qu'au-delà de 14% de TMS dans la décharge, la teneur en W diminue ensuite alors que celle du silicium tend à augmenter. Ceci est cohérent avec les analyses EDS (Figure 46) indiquant qu'à partir d'un certain pourcentage de TMS (8-10%), la cible de W est partiellement empoisonnée du fait de la dissociation du TMS par le plasma, qu'un composé s'y forme et est pulvérisé. Un changement de régime de fonctionnement du

procédé de PVD réactive, dans la zone intermédiaire entre faibles et forts taux de TMS injectés dans la décharge, intervient vraisemblablement.

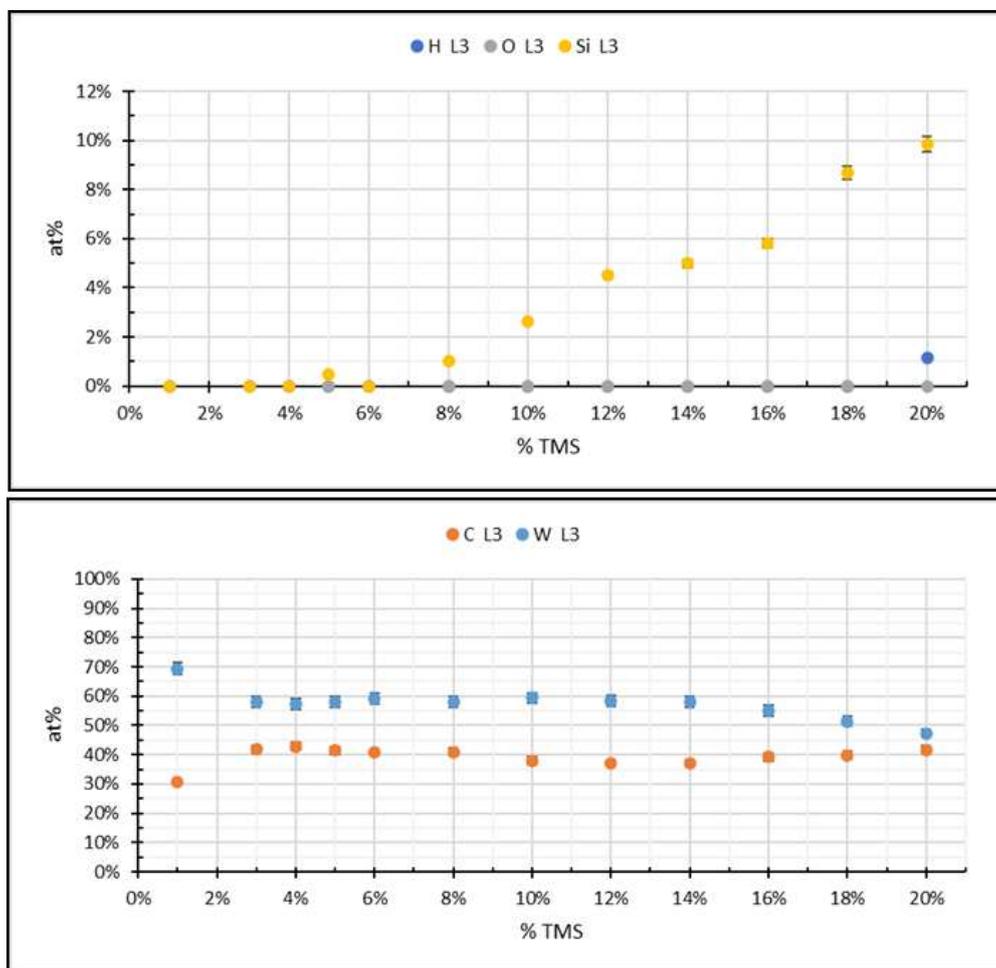


Figure 63 : Composition chimique de la couche L3 déterminée par techniques IBA

Pour aller plus loin dans ces analyses, nous avons déterminé les flux atomiques respectifs de W (noté ϕ_W) et de Si (noté ϕ_{Si}) (Figure 64). Ces grandeurs correspondent au nombre d'atomes de chaque espèce incorporés dans les matériaux par unité de surface et de temps. Nous les avons déterminées pour les couches L3 et L4 (L3+L4) en considérant un temps de dépôt de 10 minutes.

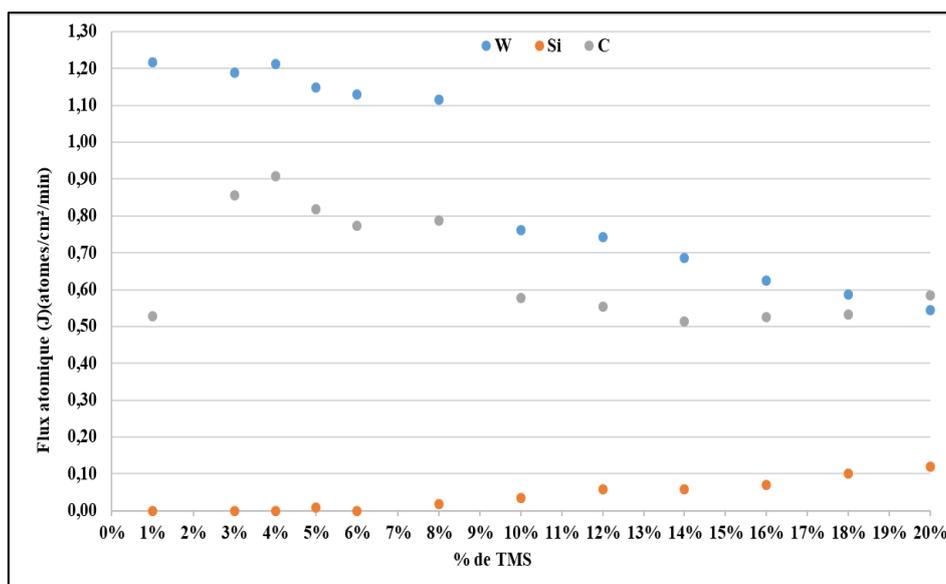


Figure 64 : Flux atomiques de W et Si en fonction du pourcentage de TMS pendant la phase de dépôt

Sur la Figure 64, nous pouvons voir que le flux de W est relativement constant aux très faibles débits de gaz précurseur pour les pourcentages de TMS injectés compris entre 1% et 8% de TMS. Le flux de C suit globalement la même tendance que celui de W, ce qui veut dire que le carbone présent dans les couches provient de la pulvérisation de la cible, car dans le cas contraire (si le carbone présent dans les matériaux provenait de la dissociation directe du TMS), son flux augmenterait comme celui de Si lorsque le pourcentage de TMS augmente. À partir de là, nous pouvons affirmer qu'aux faibles pourcentages de TMS, la cible de tungstène est recouverte d'un composé de type WC pulvérisé en direction de la couche en croissance. Cela est cohérent avec les résultats XPS présentés plus haut. Une rupture est observée pour les pourcentages intermédiaires de TMS. Au-dessus de 8% de TMS, les flux de W et C déposés diminuent brutalement puis régulièrement alors que celui du silicium augmente. Cette diminution de l'incorporation du tungstène, accompagnée de l'augmentation de la puissance de pulvérisation (Figure 55), pourrait indiquer un empoisonnement progressif de la cible vers les fortes valeurs de %TMS.

En considérant la teneur en W, C et Si dans les couches supérieures des revêtements, nous pouvons identifier trois groupes de pourcentages de TMS : le premier groupe correspondant aux faibles pourcentages de TMS injecté dans la décharge pour lequel du W est majoritairement incorporé dans le film, le groupe correspondant aux pourcentages élevés pour lequel le silicium est également incorporé dans le dépôt, un groupe correspondant aux valeurs intermédiaires de %TMS où le plasma semble présenter des caractéristiques spécifiques. Il peut être attribué à un

changement brutal du couplage entre plasma microondes et source radiofréquence (cathode) et à la présence de poudres dans le milieu dans le domaine 8-10% TMS, comme discuté dans la section 1.3.2 de ce chapitre.

1.3.4. Analyse MET d'un échantillon W-SiC:H élaboré à 8% de TMS dans la décharge

Dans le but de déterminer plus précisément la microstructure de la couche absorbeur W-SiC:H, des analyses MET ont été effectuées en complément à l'Institut des Matériaux de Nantes. Pour cela, un échantillon a été élaboré à 8 % de TMS (soit 2 sccm), % de TMS propice à l'obtention de poudres selon les observations du diagnostic par SEO (cf. section 1.3.2 page 95) par PVD réactive avec assistance de 850 W de puissance microondes. L'idée ici étant d'observer des nanoparticules métalliques, la couche a été déposée sur acier, dans les mêmes conditions de dépôt que l'échantillon à 8% déposé sur silicium, car dans la section 1 nous avons montré que ce type de substrat (acier) permettait d'observer des grains en surface de l'échantillon. Dans un premier temps, une observation au MEB (Figure 65 (a)) montre un échantillon hétérogène présentant des grains répartis sur toute la surface de l'échantillon. Comme attendu et en accord avec les mesures IBA présentées dans la sous-section précédente (cf. section 1.3.3 page 104), les mesures EDS (Figure 65 (b)) ont montré une absence totale de silicium dans cet échantillon. Il est donc composé de Carbone à 53,4%, de Tungstène à 46,5 % et d'Oxygène résiduel à 0,1%.

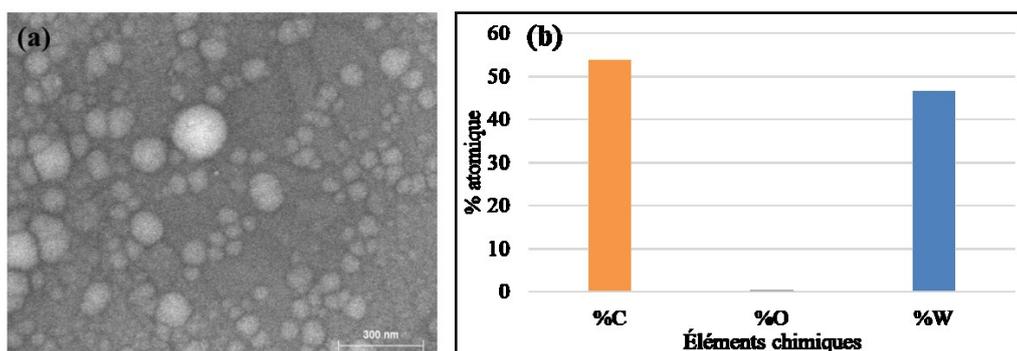


Figure 65 : Image MEB (a) et composition chimique EDS (b) d'un échantillon élaboré à 8% de TMS (2 sccm) sur substrat acier dont la température a été portée à 350 °C sans polarisation.

L'échantillon a été ensuite préparé pour une observation au MET. La couche a été prélevée par de la colle puis enrobée dans de la résine pour finalement être découpée à l'ultramicrotome doté d'une lame en diamant. Cette couche sans substrat présentée sur la Figure 66(a) a une épaisseur d'environ 190 nm.

La Figure 66(b) montre que le film présente plusieurs zones cristallisées, témoignant de sa polycristallinité répartie en zones brillantes qui symbolisent la présence d'éléments lourds et en zones sombres correspondant à des éléments légers.

Dans les zones brillantes : les plans (001) et (011) et les distances interplanaires associées sont attribuées à la phase W cubique centré [128]. Il s'agit des distances à 2,74 Å et 2,24 Å attribuées au W métallique comme le montrent la cartographie de l'élément W obtenue par EDX (Figure 66(c)).

Dans les zones sombres : il y a des éléments légers. Il peut s'agir de zones riches en Carbone ou en Silicium. Si l'on se base sur les mesures EDS uniquement, il est probable qu'il s'agisse majoritairement de Carbone. Des analyses XPS seraient indispensables pour déterminer la composition de ces zones, entre carbone et silicium.

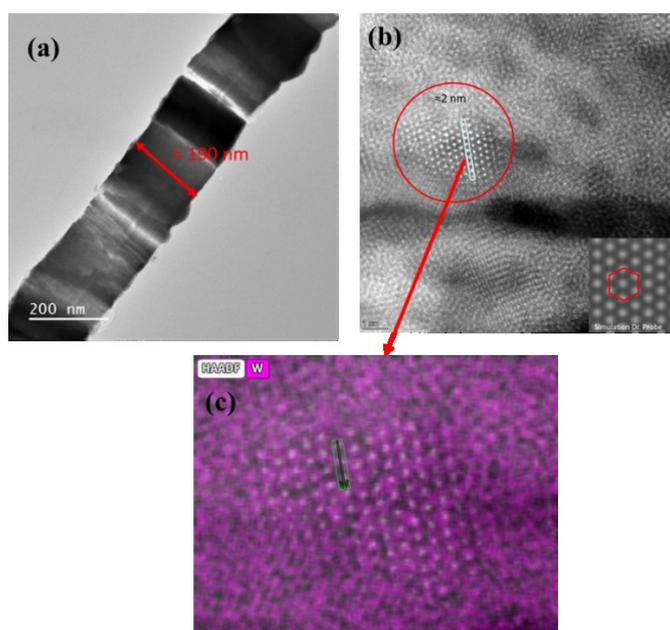


Figure 66 : Image de la couche W-SiC:H élaborée avec 8 % de TMS sur acier décollée de son substrat (a), image MET de la même couche mettant en évidence des nanocristallites de 2 nm (b), et sa cartographie EDX mettant en évidence le W (c).

Ainsi, cette couche « W-SiC:H » déposée avec 8% de TMS sur acier, serait constituée de nanocristallites de W d'environ 2 nm de structure cubique centrée liés à du C majoritairement.

Pour ce pourcentage de TMS intermédiaire, le procédé de dépôt permet donc d'élaborer des nanocomposites. Néanmoins, comme semblent le montrer à ce stade les précédentes caractérisations, il s'agirait de W métallique dans une matrice majoritairement constituée de C, et sans doute pas de W métallique inséré dans une matrice contenant des parts importantes à la fois de Si et de C.

En perspective, il serait indispensable d'observer des couches élaborées à des % de TMS plus élevés, dans la gamme [10%-20%] représentant les échantillons composés de Si, C et W.

1.3.5. Bilan partiel sur le procédé d'élaboration des couches W-SiC:H

Le procédé de dépôt utilisé, du point de vue du plasma créé, consiste en un couplage entre une activation par sources microondes ECR (2.45 GHz) pour satisfaire à la dissociation du précurseur TMS, et une source radiofréquence (13.56 MHz) connectée capacitivement (boîte d'accord automatique) à la cathode pour la pulvérisation du tungstène. Les sources ponctuelles ECR permettent classiquement d'obtenir des concentrations élevées d'électrons n_e allant jusqu'à 10^{12-13} e-/cm³ à leur proximité. En effet, les sources ECR couplent le champ électrique fort à un champ magnétique (aimant). Les électrons du plasma s'enroulent autour de ces lignes de champs et sont accélérés (ECR). Ces électrons énergétiques diffusent dans le volume du plasma et perdent une partie de leur énergie du fait des collisions dans le milieu gazeux et voient leur concentration s'abaisser de l'ordre de 10 fois dans le plasma de diffusion entre les sources (10^{11} e-/cm³). La source RF quant à elle, dans le principe, va délivrer en standard des concentrations 10 à 100 fois moindres (10^9-10^{10} e-/cm³) [39]. En retour, les valeurs classiques de températures électroniques moyennes T_e que l'on trouve dans la littérature seront respectivement de l'ordre de 1 eV pour les plasmas microondes et de quelques eV pour les décharges RF. Les potentiels plasma (V_p) classiques en plasma microondes sont de quelques dizaines de Volts. La composante continue négative de la tension RF appliquée à la cathode (V_b ou V_{DC} : $V_{cathode} = V_b + V_{RF} \cos(\omega t + \Phi)$) permet de communiquer une énergie aux ions du plasma proches de la surface de la cible. Ceci permet, du fait de la différence de potentiel entre celui du volume plasma et celui de la surface de la cathode, la pulvérisation d'atomes de la cible ($(E_{ions}(eV) \# V_p - V_b$ à basse pression pour les hautes fréquences F de générateur [$F > 100$ MHz], ce qui est notre cas). De plus, au niveau du flux des ions impactant la cible, si on considère que la source volumique d'électrons, donc d'ions, est la décharge microonde ($n_e \# n_{ions\ microonde} >$

$n_e/n_{ions\ RF}$), le générateur RF connecté à la cathode magnétron sera à considérer comme une source mineure de plasma. Ainsi, la puissance affichée par le générateur RF sera plutôt liée au courant, donc aux flux d'ions impactant la cible. Au final, flux et énergie des ions impactant la cible sont quasiment découplés dans ce procédé.

L'étude du procédé et des dépôts résultants a été focalisée sur l'effet du pourcentage de TMS injecté dans le mélange gazeux. Les mesures ont toutes été effectuées à une puissance microonde totale de 850 W (répartie uniformément sur les 4 sources) et la tension V_b appliquée à la cathode a été fixée constante à -300 V (générateur RF contrôlé en V_b). Notons de plus que le procédé travaille à quelques 10^{-2} Torr, les recombinaisons en phase homogène sont donc assez limitées (libre parcours moyen \approx qq mm).

Si on reprend toutes les données obtenues concernant le procédé hybride utilisé, on a :

- Les mesures de spectroscopie d'émission optique effectuées sur les espèces émissives, traceurs de la dissociation du précurseur TMS, indiquent que l'augmentation du pourcentage de TMS conduit naturellement à une croissance de leur concentration. C'est le cas par exemple de l'intensité normalisée $I_{H\alpha}/I_{Ar}$, représentative de la concentration relative d'hydrogène atomique issu de la rupture par collisions électroniques des liaisons C-H présentes dans le précurseur initial (Figure 52).
- La fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) est modifiée avec l'augmentation du pourcentage de TMS injecté dans la décharge. L'accroissement observé, avec %TMS, de la température électronique moyenne déterminée par SEO traduit la consommation des électrons de basse et moyenne énergie de la FDEE pour la dissociation par collisions électroniques (directes et multiples) du précurseur TMS (Figure 51).
- L'augmentation du pourcentage de TMS dans la décharge est concomitante à l'augmentation du taux de silicium inséré dans le matériau déposé. Les mesures globales d'EDS et celles obtenues pour la couche principale L3 par technique IBA mènent à des résultats similaires : l'augmentation du rapport atomique Si/C avec %TMS. Avec ces deux techniques, on constate qu'on tend vers un rapport Si/C mémoire de celui de la molécule TMS de départ (1 atome de Silicium pour 4 atomes de Carbone) pour les forts pourcentages de précurseur injecté dans la décharge (Figure 58 et Figure 63).

- Le couplage entre excitation microondes et radiofréquence est complexe. En effet on observe, pour T_e (Figure 51), pour la concentration relative d'atomes de W produits dans la décharge (Figure 54), ainsi que pour le flux de tungstène déposé déterminé par technique IBA (Figure 64), un domaine reproductible où une rupture des évolutions de chacun de ces paramètres opère aux pourcentages intermédiaires de TMS ($6 < \%TMS < 12$).

Ainsi, le flux de W déposé est quasiment constant pour les faibles pourcentages de TMS, chute ensuite brutalement dans ce domaine intermédiaire, puis décroît logiquement et continument avec l'augmentation de %TMS. La concentration relative de W dans la décharge quant à elle suit la même évolution globale que T_e , ce qui indique vraisemblablement que la consommation d'électrons de faible et moyenne énergies est concomitante à l'augmentation de la population d'électrons énergétiques plus aptes à favoriser l'ionisation du milieu. Le flux des ions bombardant la cathode augmentant, la cathode peut émettre plus d'atomes de tungstène. Néanmoins, on observe aux pourcentages intermédiaires de TMS injectés dans le plasma, que la concentration de W atomique présente un minimum avant d'augmenter à nouveau. Il semble qu'il y ait dans ce domaine expérimental une consommation des atomes de tungstène dont la détection par SEO diminue. De plus, la concentration relative de W y diminue avec le temps (Figure 54). C'est dans ce domaine que sont recueillis des agglomérats de poudres nanométriques à base de tungstène. Il est donc probable qu'on y favorise la production de particules métalliques (Figure 56).

- Les analyses XPS et MET des dépôts montrent : i) que pour les faibles taux de TMS les films sont essentiellement constitués de W et de carbone liés, sans présence de tungstène métallique ; ii) que pour les forts pourcentages de précurseur injecté ils sont constitués de zones WC_x avec insertion de silicium lié au carbone, sans tungstène métallique non plus. Dans les deux cas, la cible peut donc être empoisonnée (par un composé C-W à faible %TMS, par un composé Si-W-C à fort %TMS) et le tungstène émis sous forme atomique observé par SEO ne se retrouve pas sous forme métallique dans les dépôts (pas de liaisons W-W). Il réagit vraisemblablement fortement en volume avec les espèces issues de la dissociation du précurseur. En revanche, c'est uniquement pour les pourcentages intermédiaires de TMS injecté qu'on retrouve le tungstène sous forme de

grains nanométriques métalliques insérés dans des zones à éléments légers (Si, C)(Figure 66).

- La pollution de la surface de la cible durant le procédé de dépôt a été en partie étudiée. En effet, après chaque dépôt sorti du réacteur, un substrat de silicium vierge a été disposé sur le porte-échantillon. La cible a ensuite été repulvérisée (décapage) en plasma d'argon pur en configuration microondes + RF afin de déposer sur le substrat un film image de l'état de surface de la cible après chaque dépôt réalisé pour chaque pourcentage de TMS. Chacun de ces dépôts secondaires a été analysé par EDS (Figure 67).

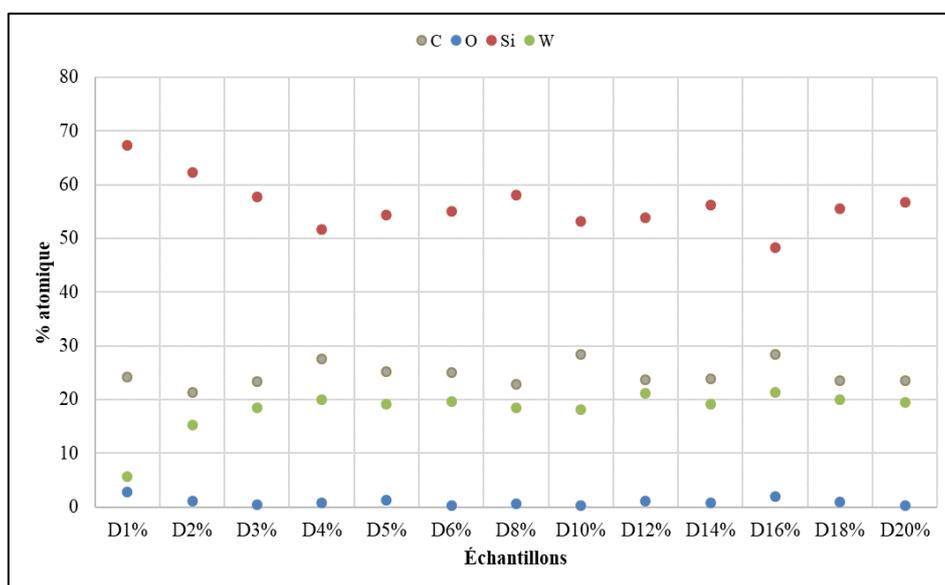


Figure 67 : Composition chimique des dépôts issus des décapages de la cible. D1% correspond au décapage de la cible après le dépôt fait à 1% de TMS et D20% celui après le dépôt à 20% de TMS

On ne peut évidemment pas conclure sur le silicium car il est essentiellement dû au substrat sous-jacent (profondeur de caractérisation EDS # 1µm, épaisseur de film # 100 nm pour 5 min de dépôt). Mais globalement tungstène et carbone, issus d'une cathode empoisonnée durant le procédé des dépôts réels, sont observés, et ce quelles que soient les conditions utilisées durant le procédé avant décapage de la cible. On en conclut que quelles que soient les conditions expérimentales, les dépôts absorbants W-SiC:H sont réalisés dans des régimes où la surface de la cathode est majoritairement empoisonnée par la phase plasma Ar/TMS, même si des flux d'atomes de tungstène y sont émis.

1.3.6. Étude des caractéristiques optiques des bicouches W/W-SiC:H

Les analyses de la composition chimique montrent que la couche principale W-SiC:H (L3 pour les analyses IBA) est sous-jacente à une couche très superficielle oxydée due à l'exposition à l'air de nos échantillons. Des quantités importantes de tungstène sont observées quel que soit le taux de TMS injecté dans le procédé (Tableau 14) ce qui traduit un caractère très métallique des matériaux. Ce caractère est également confirmé par les caractéristiques optiques issues des mesures d'ellipsométrie et spectrophotométrie.

La Figure 68 indique les valeurs d'indices de réfraction n et celles des coefficients d'extinction k mesurés par ellipsométrie à une énergie de photons de 1,99 eV. Les échantillons analysés ont un comportement typiquement métallique, de par les indices de réfraction n élevés se situant entre 3,15 et 3,5. Le modèle qu'il a été nécessaire d'utiliser pour les modélisations des spectres expérimentaux est d'ailleurs celui de Brendel-Bormann, qui permet de modéliser le comportement optique des métaux [129] ; nous avons représenté sur la Figure 68 les valeurs de n et k de ce modèle (n_{bb} et k_{bb}). Concernant le coefficient d'extinction, à une énergie de 1,99 eV, il diminue au fur et à mesure que le pourcentage de TMS augmente, passant de 3,4 à 2,6 ce qui est cohérent avec la diminution du taux de W observé dans les films. En effet, la diminution des propriétés optiques peut être reliée à l'augmentation du pourcentage de TMS. Nous avons représenté sur la même figure (Figure 68) les propriétés optiques (n et k) d'un échantillon W-SiC:H élaboré avec 28% de TMS, qui a fait l'objet d'études dans une précédente thèse [39] au sein du laboratoire PROMES pour appuyer cette remarque. À 1,99 eV, l'indice de réfraction de cet échantillon est de 2,88, moins élevé que ceux élaborés à 1%-20% de TMS, de même que son coefficient d'extinction qui est de l'ordre de 0,26. Ainsi, l'augmentation progressive du pourcentage de TMS conduit au passage de matériaux métalliques absorbants vers des matériaux semi-conducteurs semitransparents.

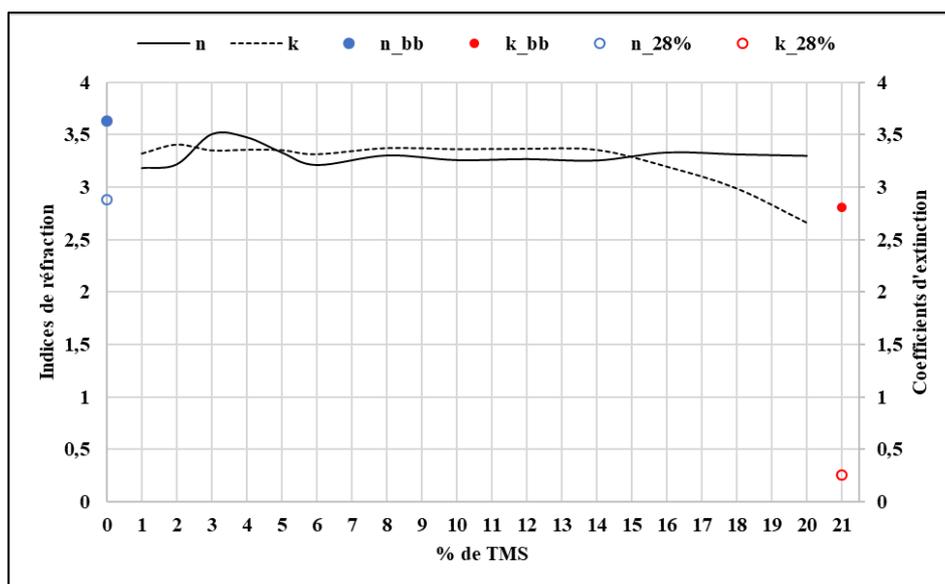


Figure 68 : Indices de réfraction et coefficients d'extinction à 1,99 eV mesurés par ellipsométrie sur les bicouches W/W-SiC:H en fonction du pourcentage de TMS injecté dans la décharge (1 à 20%) comparés aux valeurs de ceux du modèle Brendel-Bormann (cercles pleins) et à l'échantillon 28% (cercles ouverts)

Les spectres de réflectance obtenus par spectrophotométrie révèlent quant à eux des valeurs de réflectance comprises entre 0,45 et 0,8 dans le domaine du visible et du proche infrarouge, et allant jusqu'à 0,9 dans le domaine de l'infrarouge (Figure 69). Ces valeurs se rapprochent de celles des matériaux métalliques tels que le W, ce dernier étant naturellement légèrement spectralement sélectif [38]. La nature de ces échantillons conduit à une absorptance solaire faible et une émittance thermique élevée. Leur rendement héliothermique, de l'ordre de 0,2 est donc faible (Figure 70) ce qui les rend seuls peu intéressants pour l'application solaire. En revanche il semble que le rendement héliothermique présente un maximum pour certaines valeurs intermédiaires de pourcentages de TMS injecté dans le procédé, en accord avec l'étude du procédé (*cf.* section 1.3.2 page 95). En comparaison, l'échantillon élaboré avec 28% de TMS (valeurs en cercles ouverts sur la Figure 70) montre une absorptance solaire de 0,65 et une émittance thermique de 0,42, montrant que le pourcentage de TMS injecté dans le procédé joue un rôle important dans la nature optique de ces matériaux, en accord avec les mesures ellipsométriques.

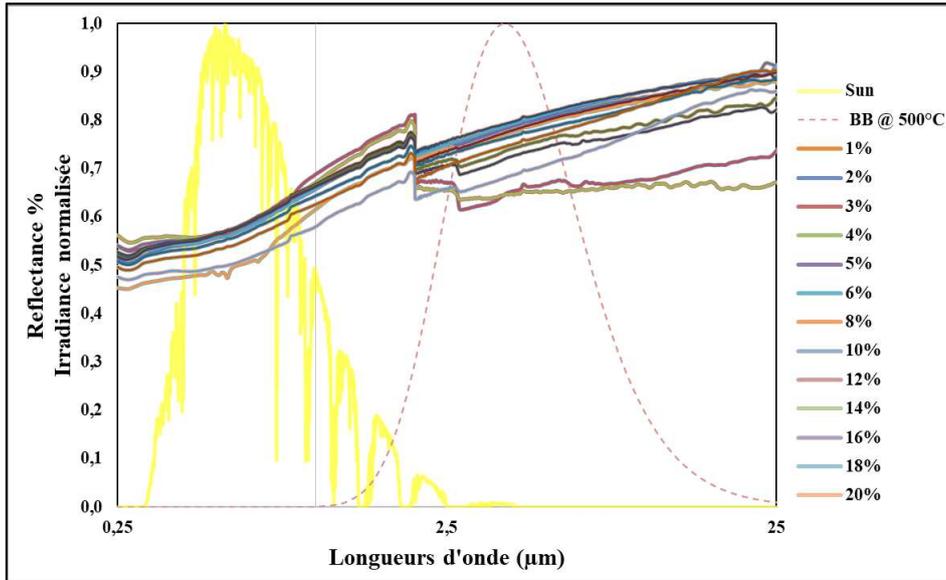


Figure 69 : Spectres de réflectance des bicouches W/W-SiC:H

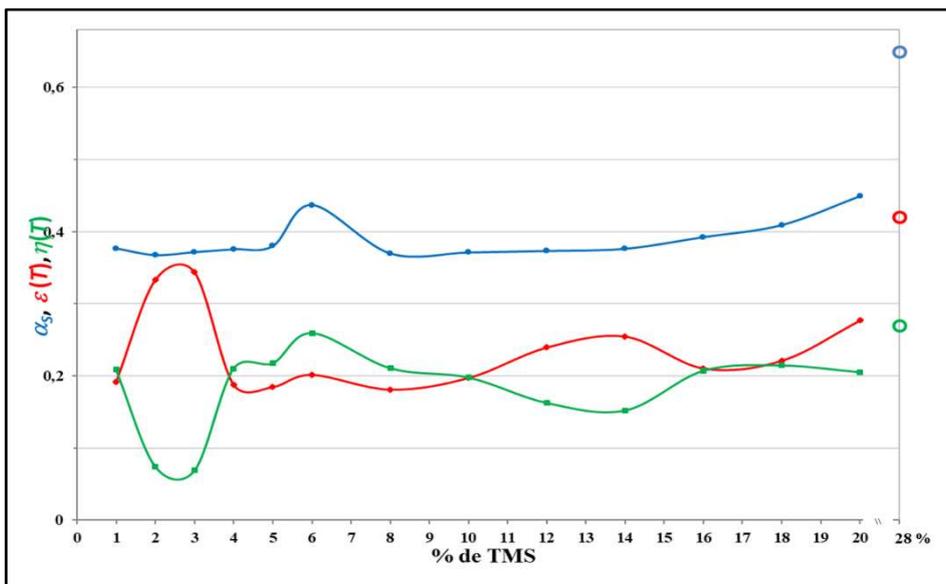


Figure 70: Propriétés optiques des bicouches W/W-SiC:H comparées à celles de la bicouche élaborée avec 28 % de TMS (cercles ouverts)

Ces matériaux sont destinés aux récepteurs des centrales solaires à concentration, leurs propriétés optiques doivent donc être favorables à ces applications (forte absorption solaire, faible émittance thermique, fort rendement héliothermique). Deux solutions sont explorables pour arriver à satisfaire les besoins de notre étude : 1) optimiser plus finement le débit de TMS dans ou au-delà de la gamme déjà explorée, pour maîtriser la quantité de tungstène incorporé dans nos films (forme liée ou métallique du tungstène) ; 2) réaliser un traitement thermique

post-dépôt des échantillons afin d'incorporer de l'oxygène de manière contrôlée. En effet, des études antérieures menées sur des multicouches W/SiC:H ont montré qu'un recuit sous air permet, grâce à leur oxydation partielle, d'améliorer les performances optiques des matériaux destinés aux récepteurs solaires. Dans ce cas, on parle d'une étape de *curing*. D. Ngoue [39] a montré dans le cadre de sa thèse que l'oxydation par recuit sous air à 500°C durant 96h d'une multicouche W/SiC:H permettait de changer drastiquement le rapport absorptance/émittance, qui passait de $\alpha_s/\varepsilon = 0,89/0,42$ avant recuit à $\alpha_s/\varepsilon = 0,92/0,29$ après recuit.

La suite de ces travaux concerne donc les effets du recuit sur des échantillons réalisés à différents pourcentages de TMS : 1%, 6 %, 18% et 28%. Ces échantillons ont été choisis pour les raisons suivantes : 1) 1%, 6% et 18% de TMS représentent les zones à potentiel de production de poudres contenant du W à incorporer que nous avons étudiées et présentant les rendements héliothermiques les plus élevés ; 2) 28% de TMS correspond à l'échantillon qui a déjà fait l'objet d'études dans la thèse de Danielle Ngoue [39] dont les propriétés optiques se sont montrées favorables pour l'application solaire et que nous avons reproduit pour les besoins de cette étude. Cet échantillon permet en outre d'explorer un pourcentage de TMS plus élevé.

2. Effet du recuit sur les propriétés des bicouches W/W-SiC:H

Cette partie aborde l'effet d'un recuit (*curing*) sous air d'échantillons bicouches (W/W-SiC:H) élaborés en deux étapes, par pulvérisation réactive RF d'une cible de W sans TMS puis avec assistance par plasma microonde d'un mélange Ar/TMS. Après élaboration, ces échantillons ont été recuits dans un four à moufle à 500 °C sous air naturel pendant différentes durées allant de 1h à 48h. Pour certains échantillons le traitement thermique a conduit, sous l'effet des contraintes thermiques, à des ruptures et délaminations des structures. Il s'agit des échantillons élaborés avec 1% et 6% de TMS ; ceux-ci sont non exploitables pour la suite de ces travaux. Sur la Figure 71, nous avons représenté l'aspect visuel de ces échantillons après 1h de recuit.

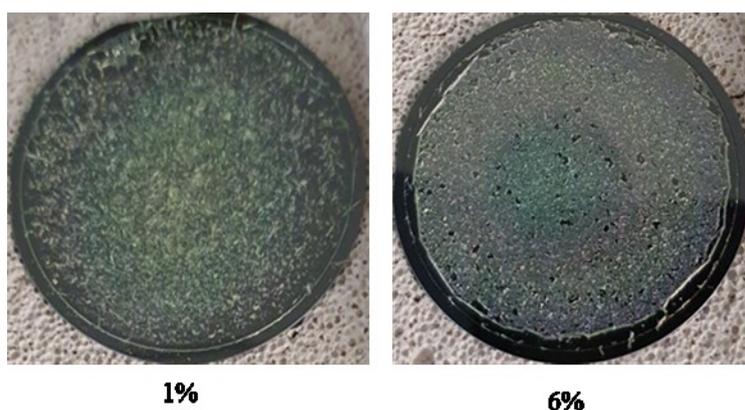


Figure 71 : Aspects visuels des échantillons élaborés avec 1% et 6% de TMS après un recuit à 500 °C sous air naturel pendant 1h.

Nous avons donc retenu ici uniquement les échantillons qui ont résisté au traitement à chaud pour la suite des caractérisations, dans le but de présenter quelques éléments de réponse pour appréhender les modifications physico-chimiques et de propriétés des architectures développées dans ces travaux. Il s'agit des échantillons élaborés à 18%TMS qui a tenu pendant 1h de recuit et 28%TMS qui a tenu pendant 3h de recuit. Cette étape de recuit n'est pas destinée à évaluer la durabilité des matériaux lors de l'application solaire mais est plutôt destinée à être envisagée comme une étape supplémentaire du processus d'élaboration avant application.

2.1. Modifications physico-chimiques et structurales des bicouches W/W-SiC:H

Les informations expérimentales sont renseignées dans le Tableau 15. Elles concernent deux dépôts uniquement : l'un réalisé avec 18% de TMS dans le milieu plasma réactif, l'autre élaboré avec 28% de TMS dans le mélange Ar/TMS. Les deux sous-couches de tungstène sont identiques. Ces dépôts ont été réalisés sur substrat en silicium. Le premier a été recuit 1h à 500 °C sous air, le second durant 3h dans les mêmes conditions opératoires. Ces films sont notés respectivement S1 et S2 avant recuit, S1-r et S2-r après recuit.

Tableau 15: Conditions expérimentales des bicouches pour l'étude de l'effet du recuit sous air

Échantillons	Débit de TMS	Durée de recuit	Échantillons
S1	4,5 sccm (18%)	1h	S1-r
S2	7 sccm (28%)	3h	S2-r

Avant recuit, les images MEB en tranche (Figure 72) révèlent deux couches distinctes qui correspondent à celles que nous avons déposées : la couche de W visuellement colonnaire, puis celle de W-SiC:H plus dense pour les échantillons S1 et S2. Après recuit (S1-r et S2-r), l'aspect initial est sensiblement modifié. On constate pour les deux cas que la couche superficielle est plutôt granulaire et surtout, que les empilements comportent trois couches distinctes au lieu de deux initialement.

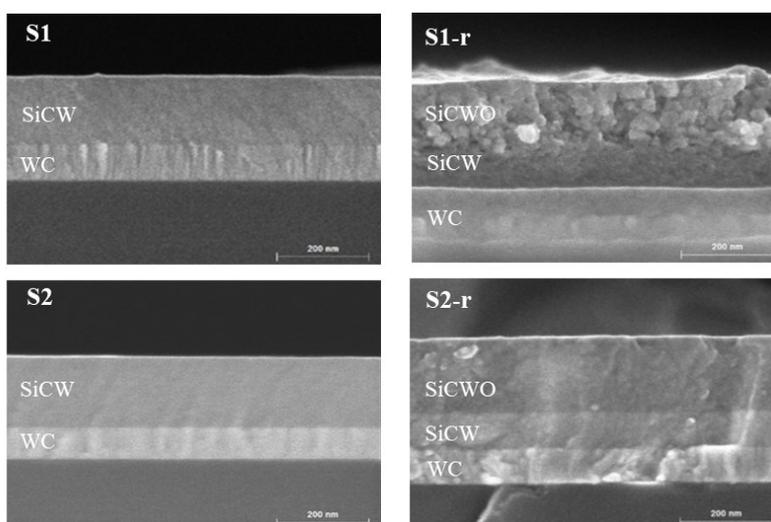


Figure 72 : Images MEB et annotation des différentes couches des échantillons avant (S1, S2) et après (S1-r, S2-r) recuit à 500 °C sous air.

L'imagerie électronique permet de représenter ces échantillons en strates pour l'analyse de composition par RBS rapide. La Figure 73 décrit leur représentation pour la simulation par le logiciel SIMNRA utilisé pour l'obtention des compositions à partir des spectres RBS : sous-couche réfléchissante 1 (WC) à base de tungstène (qui contient en fait du carbone), couche principale 2 (WSiC), couche superficielle 3 pour le cas après recuit (SiCWO).

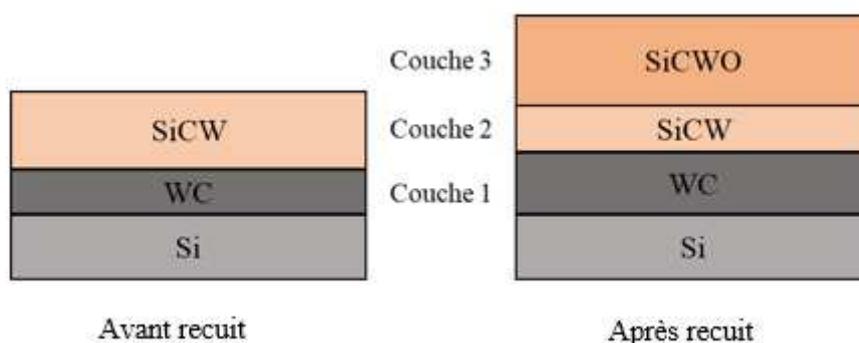


Figure 73 : Schématisation des échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r) pour la simulation RBS

Avant recuit, pour les deux échantillon S1 et S2 la sous-couche réfléchissante infrarouge 1 (notée WC) contient comme attendu majoritairement du W avec néanmoins du carbone à faible taux (90% de W pour moins de 10% de C : Figure 74). Ce carbone est probablement issu de sa diffusion dans la sous-couche lors de l'élaboration de la couche absorbante SiCW à 350 °C. Il pourrait aussi résulter de l'interaction entre le plasma de dépôt de tungstène et les parois du réacteur susceptibles d'être empoisonnées par les dépôts antérieurs du réacteur. Néanmoins, on n'observe pas de silicium dans la sous-couche, le carbone observé vient donc probablement de la couche supérieure et non de la re-pulvérisation des dépôts sur les parois. Après recuit, on observe un doublement de la concentration de carbone dans cette sous-couche pour les deux dépôts, aux dépends du tungstène (5% pour S1 à 10% pour S1-r, 6% pour S2 à 11% pour S2-r). Ici, sous l'effet de la température de recuit (500 °C), qui est supérieure à celle du substrat lors de l'élaboration de la bicouche (350 °C), le carbone incorporé pendant le dépôt SiCW a diffusé en direction de la couche sous-jacente.

La couche principale (couche 2 notée SiCW, Figure 75) contient les éléments Si, C et W comme attendu avant recuit. Son épaisseur initiale est de l'ordre de 180 nm quel que soit le débit de TMS. Après recuit, les pourcentages atomiques de Si et W diminuent et C augmente pour l'échantillon S1 alors que pour l'échantillon S2, c'est l'inverse (augmentation de Si et W au détriment du carbone). Ces variations sont attribuées à une diminution de l'épaisseur. L'épaisseur de cette couche principale a en effet fortement diminué par rapport aux cas avant recuit (Figure 72).

Une couche fortement oxydée (SiCWO couche 3, Figure 76) apparaît après recuits en surface des deux échantillons. Le taux d'oxygène y est très élevé et atteint 50% et 60% respectivement

pour les échantillons S1 et S2. L'oxygène est donc fortement majoritaire dans cette couche de surface.

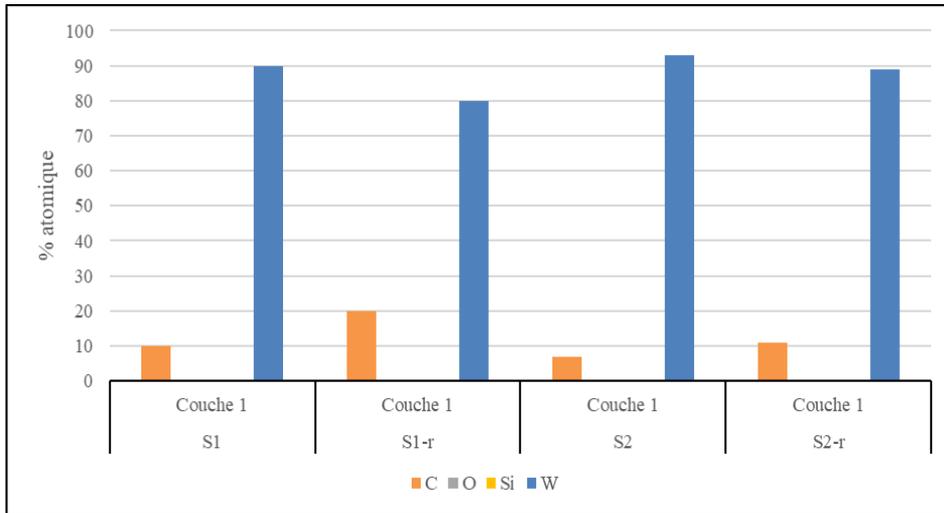


Figure 74 : Composition chimique de la sous-couche réflectrice infrarouge avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r)

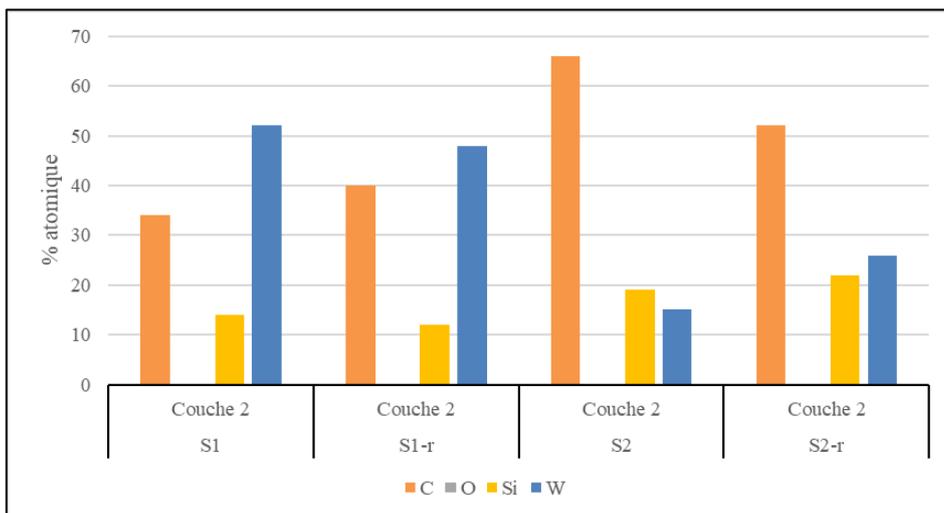


Figure 75 : Composition de la couche principale SiC avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r)

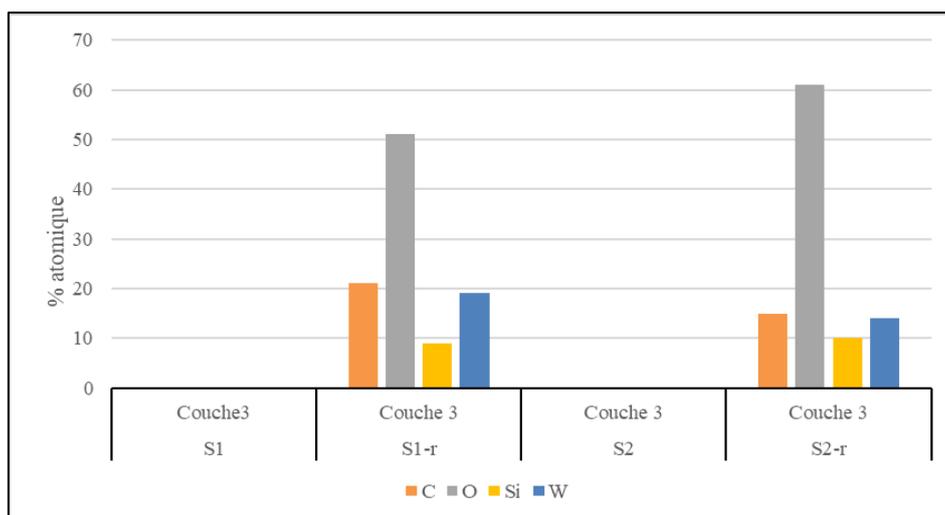


Figure 76 : Composition chimique de la couche supérieure SiCWO avant (S1 et S2, couche absente) et après recuit (S1-r et S2-r)

Le Tableau 16 récapitule les épaisseurs obtenues par RBS. L'épaisseur totale pour les deux échantillons augmente avec le recuit. Cela s'explique par l'incorporation de l'oxygène observée dans la composition chimique. En effet, les données indiquent que 55% de la couche principale SiCW a été oxydée par le recuit d'une heure de l'échantillon S1 et 52% par le recuit de l'échantillon S2 (épaisseur divisée par deux). L'épaisseur de la sous-couche n'est pas modifiée. En revanche le recuit à 500 °C sous air réorganise la microstructure et la composition superficielle de nos couches. L'épaisseur de la couche superficielle SiCOW représente respectivement 50 et 60% de l'épaisseur après recuit des dépôts S1-r et S2-r.

Tableau 16 : Épaisseurs modélisées par RBS de chacune des couches de nos échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r)

Échantillons	Épaisseurs (10^{15} atomes/cm ²)			
	WC	SiCW	SiCWO	Épaisseur totale
S1	530.19	1351.73		1881,92
S1-r	550.07	609.52	1850.95	3010,54
S2	562.73	1238.50		1801,23
S2-r	532.58	654.36	1306.86	2493.8

Pour compléter ces résultats et mettre en lumière les modifications structurales dues au recuit, les échantillons S2 et S2-r ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) dont les spectres sont présentés sur la Figure 77.

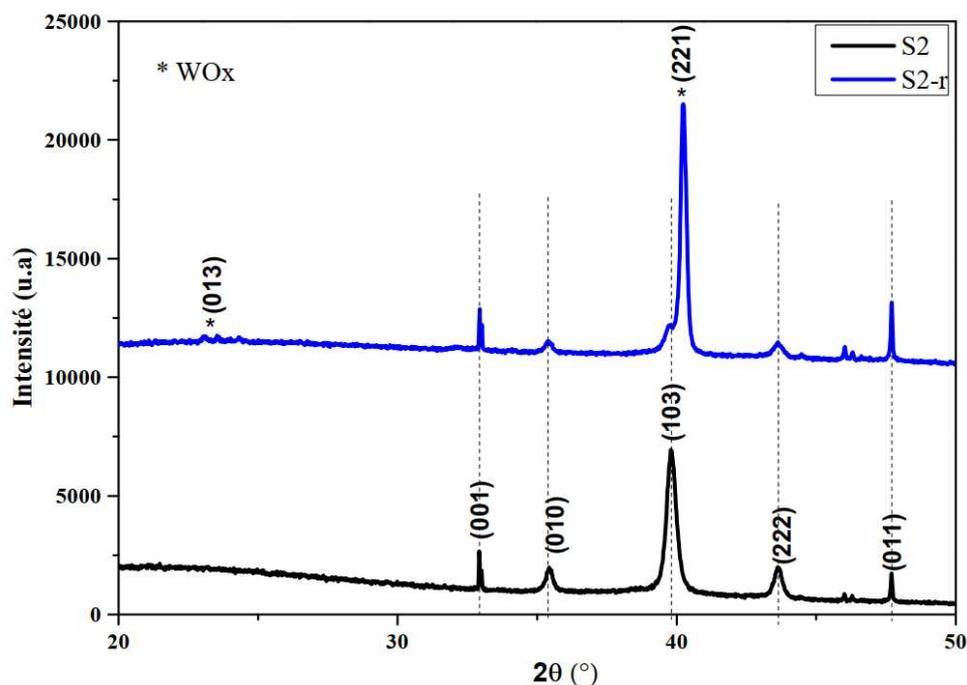


Figure 77 : Mise en évidence de l'oxydation par DRX de l'échantillon S2-r (recuit de S2 à 500 °C sous air)

On observe, pour l'échantillon S2 (avant recuit), un pic large centré sur 39° attribuable au plan (103) de la phase SiO₂, de même que le pic à 44° (222) comme l'a observé Barth [130]. Dans notre cas, il pourrait s'agir de l'oxyde natif du substrat silicium sur lequel les couches ont été déposées. Les pics à 32°, 35° et 47° sont attribués respectivement aux plans (001), (010) et (011) de la phase WC [131]. Après recuit (échantillon S2-r), on retrouve les pics de la phase WC aux mêmes positions ainsi que ceux du SiO₂ pour lequel l'intensité du pic à 39° a considérablement diminué. En plus, on observe un pic de faible intensité à 24°. Des études de Wilhelmi et al. [132] ont montré qu'il correspondait au plan (013) de la phase WO₄. Ils ont également montré que le pic à 40° correspond au plan (221) de la même phase. La présence de ces phases cristallines est en accord avec les analyses RBS.

L'incorporation d'oxygène suite au recuit à 500 °C sous air, et les modifications physico-chimiques et structurales qui en découlent, doivent inévitablement avoir un impact sur les propriétés optiques des matériaux. Pour montrer cela, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie ellipsométrique et de spectrophotométrie.

2.2. Modifications résultantes des caractéristiques optiques des couches W/W-SiC:H

La Figure 78 représente les indices de réfraction et les coefficients d'extinction obtenus par ellipsométrie pour les quatre échantillons (S1, S1-r, S2 et S2-r).

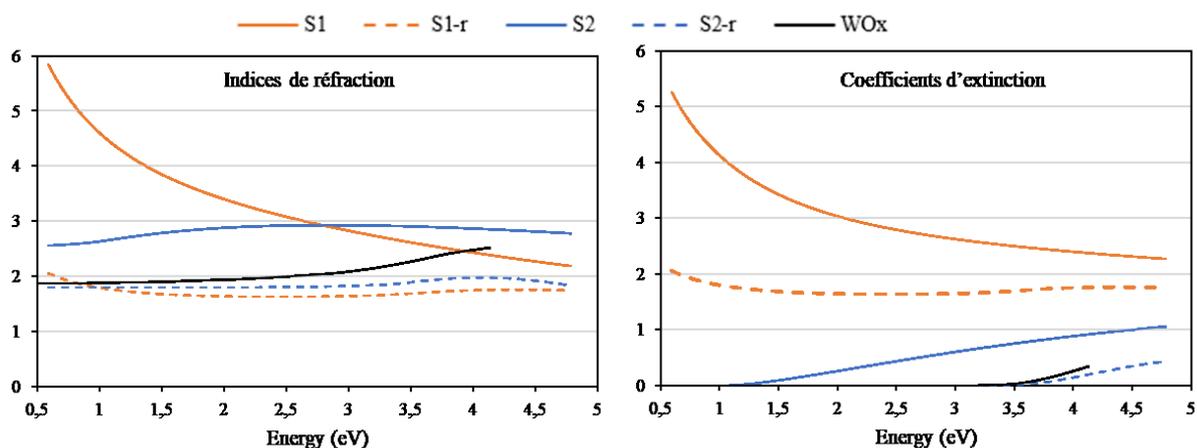


Figure 78 : Indices optiques des échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r) déterminés par spectroscopie ellipsométrique et comparaison avec ceux de l'oxyde de tungstène (WO_x)

Avant le recuit, les courbes d'indices de S1 et S2 ont des allures différentes. À 1,99 eV, l'indice de réfraction de S2 est de 2,88, moins élevé que celui de S1 qui a un comportement métallique. L'explication se trouve dans la composition chimique de ces deux échantillons. Sur la Figure 79, nous présentons les résultats EDS sur S1 et S2. La proportion de (Si+C) par rapport à W est plus importante pour S2 ((Si+C)/W = 4,59) que pour S1 ((Si+C)/W=2,70, ce qui fait donc que S2 tend optiquement vers les matériaux proches du SiC [55,133]. Il en va de même pour les coefficients d'extinction. S1 est absorbant avec des valeurs de k très élevées alors que l'incorporation plus importante du silicium dans S2 conduit à un matériau semitransparent ($k = 0,26$) avec un gap optique de 1,5 eV, à l'instar des couches minces de SiC [134].

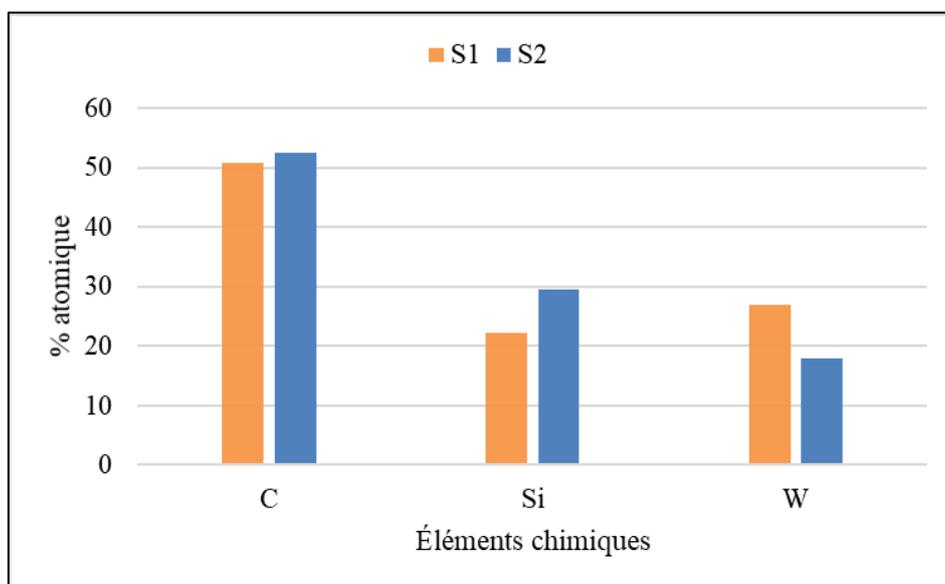


Figure 79 : Composition chimique globale des échantillons S1 et S2 obtenue par EDS

Le recuit des échantillons entraîne pour les deux dépôts une diminution des indices de réfraction n . S1 passe de 3,15 avant recuit à 1,85 après recuit (S1-r) pour une énergie de photons de 1,99 eV. Pour l'échantillon S2, n passe de 2,88 avant recuit à 1,88 après recuit à 1,99 eV (S2-r). De la même manière, k diminue rendant S1-r moins absorbant. Quant à S2-r, son gap optique est de 3,5 eV, faisant de lui un matériau transparent. L'incorporation d'oxygène, notamment l'apparition de la phase WO_x après recuit serait à l'origine de ce phénomène, hypothèse appuyée par la similitude des courbes d'indices de réfraction et de coefficients d'extinction de S2-r et WO_x sur la Figure 78, en cohérence également avec les résultats obtenus en DRX.

Cela est très intéressant pour l'objectif final de ces travaux car le recuit permet d'élargir la gamme d'indices de ces matériaux qui joueront le rôle d'absorbeur dans un empilement multicouche complet dont la couche supérieure antireflet visée est de type oxynitride de tantale. En effet, pour ses travaux de recherche, Fadi Zoubian [135] a montré que les matériaux TaO_xN_y élaborés par pulvérisation réactive ont des indices de réfraction compris entre 2,1 et 3,8. Il y aura donc a priori, grâce à cette couche finale, un effet antireflet des oxynitrides de tantale sur nos couches absorbantes.

Ce que nous retenons ici est que la présence de phases oxydées dans nos matériaux change clairement leur nature optique. Les couches devenues semitransparentes provoquent l'apparition de minima et maxima de réflectance dans le domaine de l'UV-Vis-NIR qui sont dus aux réflexions multiples aux interfaces entre les différentes couches et aux interférences

optiques que ces réflexions multiples génèrent dans la même gamme spectrale. Les bicouches deviennent alors des « empilement-interférence » (interference stacks). Par effet d'interférence, la réflectance est ainsi optimisée [84–86]. À cela, s'ajoute la diminution de n favorisant un ajustement optique entre la couche inférieure de W et la couche d'air supérieure. En conséquence, la réflexion totale diminue et l'absorptance solaire augmente. C'est ce que nous pouvons voir sur la Figure 80 qui représente les courbes de réflectance des échantillons.

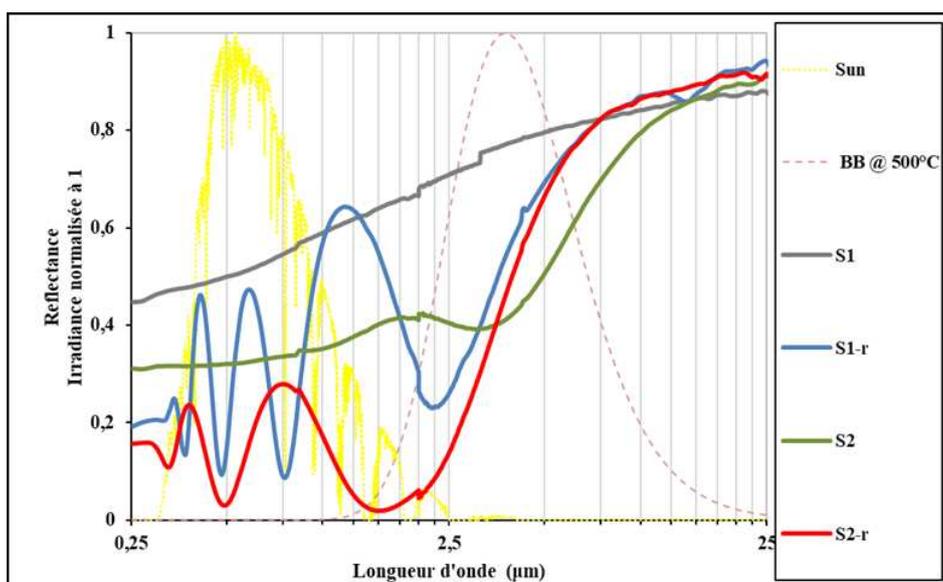


Figure 80 : Courbes de réflectance des échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r) déterminés par spectrophotométrie UV-Vis-NIR-IR

La réduction de la réflectance, couplée au décalage de la courbe vers la gauche après recuit, dû à l'augmentation d'épaisseur de l'empilement avec l'incorporation d'oxygène, induit une augmentation de l'absorptance solaire et une diminution de l'émittance thermique rendant ainsi le rendement héliothermique plus favorable, comme le montre le Tableau 17.

Notons que les valeurs obtenues ont été calculées avec les conditions opératoires réelles des centrales linéaires Fresnel (chapitres précédents), prenant en compte les pertes optiques des miroirs concentrateurs que nous avons portées à 50%. De ce fait, un rendement héliothermique de 51% est tout à fait acceptable et ne peut être comparé aux valeurs proposées par la littérature car elles ne considèrent jamais les conditions réelles d'utilisation des récepteurs de ces centrales et en particulier les pertes optiques suscitées. Ce résultat est le produit d'une oxydation par

recuit sous air à 500 °C de nos matériaux et d'une quantité de W ni trop importante ni trop faible issue de la pulvérisation de la cible empoisonnée.

Tableau 17 : Propriétés optiques des échantillons avant (S1 et S2) et après recuit (S1-r et S2-r)

Échantillons	S1	S1-r	S2	S2-r
α_s (%)	44,3	63,6	65,4	84,4
ε (500 °C) (%)	20,6	33,4	42,6	37,9
η (%)	26,2	34,1	27,8	51,0

3. Conclusions

Le chapitre III présente les travaux sur l'élaboration d'une bicouche composée d'une sous-couche métallique de tungstène déposée par PVD RF magnétron, sur laquelle une couche absorbante de type W-SiC:H a été déposée par pulvérisation réactive assistée par plasma microondes (850 W répartis sur 4 sources ponctuelles ECR) d'une cible de tungstène dans un plasma d'argon et de TétraMéthylSilane (TMS) dont le pourcentage varie de 1% à 20%, soit 0,25 sccm à 5 sccm.

L'intérêt de la couche métallique de tungstène déposée sur les substrats avant l'élaboration de la couche absorbante a été démontré par simulation optique et mesures de réflectance. Cette sous-couche sert bien de réflecteur infrarouge qui renvoie les rayons solaires vers la couche supérieure et permet de limiter les pertes thermiques côté substrat. De plus, lorsque son épaisseur est judicieusement choisie, cette couche métallique permet de s'affranchir de la nature du substrat, permettant un large choix de supports à la couche absorbante.

La spectroscopie d'émission optique a permis d'identifier certaines espèces présentes dans la phase plasma en superposant des spectres d'émission optique de trois phases gazeuses : 1) une phase Ar+W (PVD RF pur), une phase Ar+TMS (PECVD) et une phase Ar+TMS+W (PVD réactive assistée par microondes). Le suivi de ces espèces a abouti dans un premier temps à la détermination de la température électronique (T_e), dont le suivi en fonction du pourcentage de TMS a permis de conclure que : 1) les valeurs de T_e obtenues sont typiques des plasmas microondes et 2) les électrons de basse et moyenne énergie de la fonction de distribution en énergie des électrons sont utilisés pour dissocier le TMS et à l'inverse, les électrons énergétiques seraient utilisés pour amplifier la pulvérisation de la cible de tungstène. Le suivi des espèces issues de la décomposition du TMS (H_α par exemple) et de la pulvérisation de la cible (W) indique trois zones de fonctionnement du procédé. L'observation au MET a permis d'identifier la production de poudres utilisables pour la réalisation de couches composites W-Si_xC_y:H.

La caractérisation physico-chimique (techniques IBA, XPS) des matériaux issus de la phase gazeuse a montré des matériaux essentiellement composés de WC entre 1% et 8% de TMS alors qu'à partir de 10% de TMS, le Si s'incorpore jusqu'à atteindre sa valeur maximale pour 20% de TMS injecté dans le plasma, tout en restant en faible quantité par rapport au W et au C. La corrélation SEO/matériaux via la puissance réelle du générateur RF utilisé pour la pulvérisation

de la cible, la température des électrons induits par le générateur microondes et les flux de matières incorporées dans les couches a permis une meilleure compréhension du processus de dépôt. À faible pourcentage de TMS [considéré entre 1% et 8%], la cible pulvérisée semble empoisonnée par du carbone, alors qu'à fort pourcentage, elle est empoisonnée par du carbone et du silicium. Les espèces présentes dans les matériaux sont donc celles issues de la pulvérisation de la cible empoisonnée dès 1% de TMS mais W reste à fort taux dans les matériaux.

Ces matériaux sont très métalliques du point de vue structural. Cela a été confirmé par les mesures optiques par ellipsométrie qui indiquent que les indices de réfraction spectraux obtenus ont des allures typiques des matériaux métalliques tels que le W seul. Cet état métallique est à l'origine des performances solaires déterminées par spectrophotométrie. En effet, l'abondance de W conduit à une réflectance très élevée dans le domaine du visible et du proche infrarouge, rendant l'absorptance solaire faible.

Le recuit sous air permet comme espéré, du fait de résultats antérieurs menés sur d'autres architectures à base de W et SiC:H, l'amélioration des performances solaires. Il est à considérer comme la dernière étape de la synthèse des bicouches W/W-SiC:H. Cet effet positif du recuit a été montré sur deux échantillons après 1h à 3h de recuit sous air à 500 °C (température de l'ordre de celle visée pour l'application solaire).

En l'état, les performances solaires des bicouches développées dans ce chapitre sont insuffisantes pour qu'elles soient directement utilisées comme absorbeurs pour les récepteurs des centrales solaires à concentration. Rappelons cependant qu'elles correspondent à la première étape de l'architecture finale visée dans ces travaux (W/W-SiC:H/TaO_xN_y). L'étape suivante est le dépôt, sur la bicouche absorbante, d'une couche antireflet qui permettra d'augmenter le taux de transmission des rayons solaires vers cette dernière, et donc ses performances solaires.

Ainsi, dans le chapitre suivant, nous étudierons les caractéristiques d'un dépôt antireflet de type oxynitride de tantale, élaboré par pulvérisation réactive magnétron d'une cible de tantale dans un plasma d'argon, de dioxygène et de diazote. Ce type de matériaux est en effet susceptible d'être un bon candidat pour assurer la fonction thermo-optique que nous recherchons.

4. Points-clés du chapitre III

Diagnostic du plasma

Il semble que le procédé utilisé présente 3 domaines de fonctionnement :

- Un domaine correspondant aux faibles pourcentages de TMS injectés ($\%TMS \leq 6-7\%$) où les films obtenus sont plutôt de type WC_x . Le silicium est à l'état de trace.
- Un domaine correspondant aux forts pourcentages de TMS injectés ($\%TMS \geq 12\%$) où les films obtenus sont constitués de zones WC_x avec insertion de silicium lié au carbone.
- Seul un domaine étroit, compris entre environ 6 et 12% de TMS injecté, permet, aux conditions expérimentales retenues (pression/débits [temps de séjour], puissance micro-ondes, autopolarisation et température du substrat) d'obtenir des couches composites comprenant des grains nanométriques de W métallique, incluses dans des zones contenant les éléments légers C et Si.

Propriétés des matériaux

- Le comportement métallique des bicouches est corroboré par leurs indices de réfraction et performances solaires, qui rappellent ceux de matériaux métalliques tels que le tungstène dont la réflectance spectrale est très élevée.
- Le recuit sous air naturel à 500 °C, considéré comme dernière étape du processus d'élaboration, permet d'obtenir la sélectivité spectrale recherchée et d'améliorer les propriétés optiques de ces bicouches.

Perspectives pour l'amélioration des performances solaires

- Tester des recuits à température moins élevée dans la mesure où il s'agit uniquement d'une étape du procédé et non d'un test de vieillissement.
- Déposer sur les bicouches un antireflet permettant de maximiser la transmission des rayons solaires vers la couche absorbeur tout en ayant un effet barrière face à l'exposition à l'air.

Chapitre IV : Élaboration des couches minces TaO_xN_y

Rappelons que l'objectif global de cette thèse est l'élaboration d'un empilement multicouches composé d'une couche réflectrice de W, d'une couche absorbante de W-SiC:H et d'une couche superficielle de TaO_xN_y jouant le rôle de couche antireflet.

Dans le chapitre précédent (chapitre III), nous avons étudié les différents résultats obtenus sur les bicouches W/W-SiC:H (sous-couche métallique réflectrice Infra-Rouge / Composite absorbeur sélectif) constituant l'absorbeur sélectif de l'empilement définitif. Ce chapitre IV est consacré à la couche superficielle de TaO_xN_y élaborée par pulvérisation d'une cible de tantale dans un plasma Ar/O₂/N₂ à débit total de gaz réactifs fixe.

La première partie concerne l'étude de l'influence du débit total de gaz réactifs injectés dans le réacteur sur les caractéristiques de la phase gazeuse et sur les propriétés optiques (indices de réfraction et coefficients d'extinction) des matériaux.

Les deuxième et troisième parties de ce chapitre traitent respectivement de l'influence de la température du substrat d'une part et du rapport de flux entre O₂ et N₂ d'autre part sur les propriétés physico-chimiques et optiques des couches minces déposées.

Enfin, dans la quatrième partie, l'effet d'un recuit sous air sur les propriétés des matériaux sera étudié afin de tester la stabilité de la couche protectrice des empilements W/W-SiC:H/ TaO_xN_y.

1. Influence du débit total de gaz réactif

1.1. Contexte de l'étude

La particularité du procédé de dépôt utilisé pour l'élaboration des oxynitrides de tantale réside en l'injection de deux gaz réactifs dans le réacteur. Il est donc évident que la maîtrise des phénomènes dans la phase gazeuse est plus complexe dans la mesure où les deux gaz interagissent entre eux d'une part [136] et avec la surface de la cible d'autre part. Ce dernier phénomène étant bien connu sous le terme d'empoisonnement de cible. Pour ses travaux de thèse, F. Zoubian a montré que la composition des films déposés sous flux d'argon et d'azote d'une part puis sous flux d'argon et de dioxygène d'autre part, est fortement dépendante du mélange gazeux injecté dans le réacteur [63]. Il a pu montrer une cartographie associée à un diagramme ternaire (Figure 81) permettant de visualiser la nature de la cible et des matériaux en fonction des débits de gaz injectés dans le réacteur.

Sur cette cartographie, nous pouvons voir les régions des différents régimes de pulvérisation de la cible. Pour les faibles débits ($\phi_{O_2} \leq 0,75$ sccm et $\phi_{N_2} \leq 0,75$ sccm), le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) est privilégié conduisant à des films riches en tantale, c'est-à-dire que la cible reste pure dans cette zone. Pour les forts débits, c'est le régime de pulvérisation du composé (RPC) qui est prépondérant. En fonction du débit de gaz plus élevé (O_2 ou N_2), les films issus de cette phase gazeuse sont des oxydes (pour $\phi_{O_2} \geq 1$ sccm) ou des nitrures ($\phi_{N_2} \geq 2$ sccm). Pour des débits intermédiaires, Zoubian met en évidence le régime transitoire qui permet d'obtenir des oxynitrides de tantale.

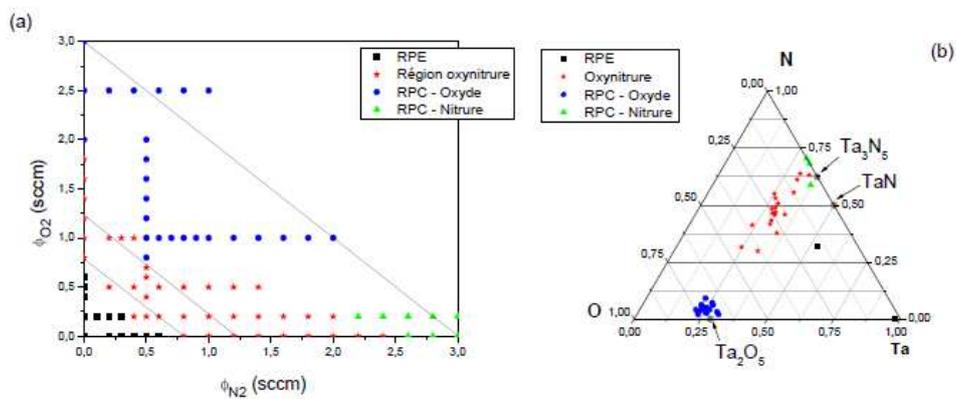


Figure 81 : Cartographie du procédé, nature de la cible en fonction des débits de gaz (a) et diagramme ternaire (b) des films issus de la phase gazeuse [63].

1.2. Choix du débit total de gaz réactif obtenu par SEO

Dans ces travaux de thèse, le choix du débit total de gaz injecté dans le réacteur est indispensable pour être dans le régime de pulvérisation adéquat permettant d'obtenir des oxynitrides de tantale. Le plasma est généré par un générateur radiofréquence avec une puissance réelle de 42 W.cm⁻² et une tension d'autopolarisation variable sous argon. Le débit de ce dernier est fixé à 15 sccm, tandis que ceux des gaz réactifs varient simultanément de telle sorte à avoir un débit total de gaz constant équivalent. Nous avons noté $\Phi(O_2 + N_2)$ la somme des débits de O₂ et N₂ et RF le rapport de flux entre le flux de O₂ et $\Phi(O_2 + N_2)$ ($RF = \frac{\Phi_{O_2}}{\Phi(O_2+N_2)}$). La pression au sein du réacteur est d'environ 1 Pa.

Au vu des résultats présentés précédemment, nous avons choisi de travailler avec trois valeurs de $\Phi(O_2 + N_2)$: 2 sccm, 2,4 sccm et 3 sccm. Ces valeurs permettent également d'étudier un maximum d'échantillons pour des RF différents (allant de 0 à 1) permettant d'obtenir des épaisseurs comprises entre 140 nm et 520 nm.

Dans le but de trouver les conditions expérimentales idéales pour obtenir des oxynitrides de tantale, nous avons suivi l'intensité de certaines espèces émises dans la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique. Elles sont issues de la pulvérisation de la cible (Ta) et de la décomposition des précurseurs gazeux (O₂ et N₂). Nous avons également suivi l'argon, espèce majoritaire dans le plasma dont l'intensité est l'élément clé de l'actinométrie. Le Tableau 18 présente les différentes espèces suivies et leurs longueurs d'onde d'émission associées.

Tableau 18 : Identification des espèces émises détectées par spectroscopie d'émission optique (SEO) dans un plasma Ar/O₂/N₂

Espèces	Ta	O	N ₂	Ar
Longueurs d'onde (nm)	690	844	337	703

L'acquisition des spectres s'est faite en partant des faibles débits aux forts débits (mode croissant) et en faisant l'inverse (mode décroissant). Les intensités obtenues ont été normalisées

par celle de la raie d'argon à 703 nm. Nous avons également suivi les variations de la tension d'autopolarisation de la cible. La Figure 82 représente les évolutions des intensités relatives et de la tension d'autopolarisation en fonction des débits totaux de gaz réactifs. Il est à noter ici que les symboles pleins représentent les flux croissants (mode aller) alors que les symboles vides représentent les flux décroissants (mode retour).

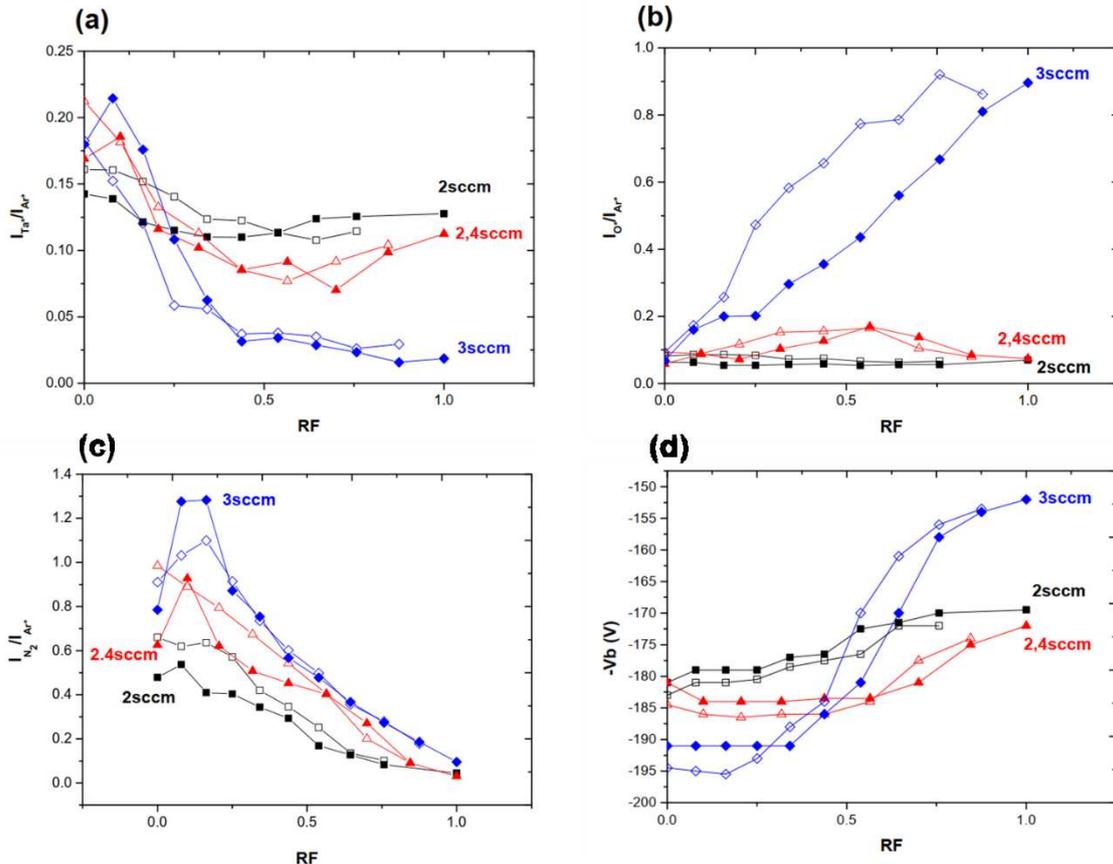


Figure 82 : Comparaison entre les intensités normalisées de Ta (a), de O (b), de N₂ (c) et de la tension d'autopolarisation (d) en fonction du rapport de flux pour les différents débits totaux étudiés en mode croissant (marques pleines) et en mode décroissant (marques vides).

D'après ces résultats, dans les trois cas de débits considérés (2 sccm, 2,4 sccm et 3 sccm), l'intensité relative de N₂ diminue avec l'augmentation de RF, indiquant une substitution de l'azote par l'oxygène. Pour 2 sccm, les intensités relatives de Ta et de O sont relativement stables quel que soit $\Phi(O_2 + N_2)$. Cela traduit une pulvérisation uniforme et une cible dans le régime de transition car rappelons-le, en RPE l'intensité de la raie d'émission du tantale augmente, de même que celle représentative de l'oxygène en RPC. Pour 2,4 sccm, plus RF augmente plus la cible est légèrement empoisonnée comme l'indique la décroissance de l'intensité du tantale. En revanche, pour 3 sccm, lorsque RF augmente, et par correspondance

le débit de dioxygène (augmentation de l'intensité de la raie d'oxygène), l'intensité relative de Ta diminue considérablement. Cela traduit une cible fortement empoisonnée et donc nous nous retrouvons dans le régime de pulvérisation du composé où la nature du matériau déposé tend vers l'oxyde. Cela est confirmé par la courbe de la tension d'autopolarisation qui augmente considérablement lorsque RF augmente pour un débit total de 3 sccm.

L'objectif de cette étude étant de trouver les conditions expérimentales idéales pour obtenir des oxynitrides de tantale, notre première sélection se basant sur l'étude de la phase gazeuse nous indique que les débits les plus appropriés sont 2 sccm et 2,4 sccm. Afin de trancher entre ces deux valeurs, nous allons étudier les propriétés optiques des matériaux déposés par ces plasmas Ar/O₂/N₂. En effet, les TaO_xN_y sont destinés à être déposés sur les couches W/W-SiC:H pour obtenir un effet antireflet. C'est pourquoi, nous avons déterminé les indices de réfraction (n) et coefficients d'extinction (k) par ellipsométrie puis les capacités de transmission par spectroscopie UV-Visible. Sur la Figure 83, n et k sont représentés en fonction de l'énergie des photons pour chaque rapport de flux pour 2 sccm et 2,4 sccm de débit total.

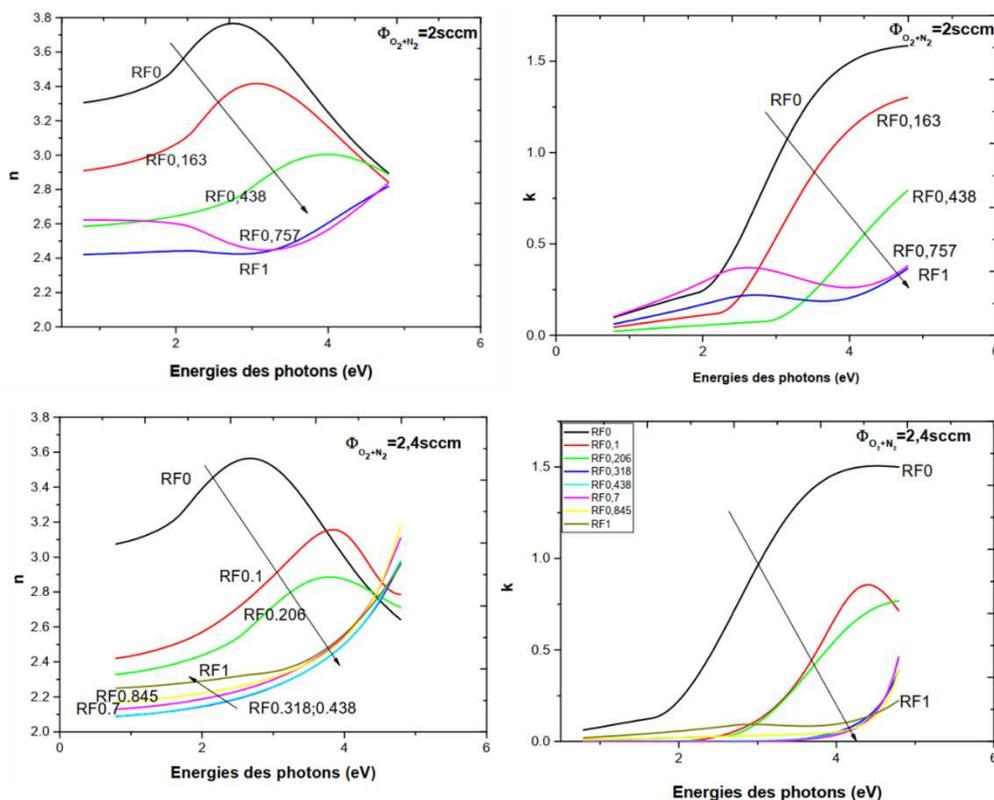


Figure 83 : Indices de réfraction (n) et coefficients d'extinction (k) en fonction de l'énergie des photons pour un débit total de 2 sccm et 2,4 sccm

L'indice de réfraction diminue lorsque RF augmente, c'est-à-dire lorsque l'on substitue l'azote par l'oxygène quel que soit le débit total utilisé (2 sccm et 2,4 sccm). Nous pouvons néanmoins faire un certain nombre de constatations en fonction des débits. Pour plus de facilité d'analyse, nous avons fixé notre discours sur les résultats obtenus à une énergie de 1,99 eV, soit une longueur d'onde de 632,8 nm.

Pour 2 sccm : à RF = 0, l'indice de réfraction est de 3,4. Cette valeur est proche de l'indice obtenu pour des nitrures par Rugge et al.[137] qui ont étudié le Ta₃N₅ déposé par CVD et par Banakh et al. [138] qui ont étudié le TaN déposé par pulvérisation réactive magnétron. Lorsque RF est supérieur à 0 et inférieur à 0,438, n est compris entre 2,6 et 3, ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues par F. Zoubian [63]. Pour les débits plus élevés, les indices de réfraction sont plus faibles et se rapprochent des indices des matériaux de type oxydes. Les coefficients d'extinction sont inférieurs à 0,4 pour des énergies inférieures ou égales à 1,99 eV, ce qui traduit des matériaux transparents.

Pour 2,4 sccm : à RF = 0, l'indice de réfraction est du même ordre que pour 2 sccm indiquant qu'il s'agit d'un matériau appartenant à la famille des nitrures. Cependant, la gamme des oxynitrure est atteinte lorsque RF est compris entre 0,1 et 0,206. Cet intervalle est relativement petit par rapport à la gamme de débits pour 2 sccm. Les matériaux de type oxydes sont représentés à partir de RF = 0,318 avec des indices variant de 2,1 à 2,25. Les valeurs des coefficients d'extinction sont inférieures à 0,2 pour des énergies inférieures ou égales à 1,99 eV, indiquant des matériaux transparents. Néanmoins, en comparant avec les courbes obtenues pour 2 sccm, on remarque qu'à 1,99 eV, k devient rapidement nul lorsque $RF \geq 0,1$.

En conclusion : pour 2 sccm, nous réussissons à obtenir une large gamme de débits pour laquelle nous pouvons élaborer des matériaux de la famille des oxynitrures de tantale, alors qu'avec 2,4 sccm, le passage des nitrures vers les oxydes se fait très rapidement, laissant moins de possibilité à un compromis. Par conséquent, tous les résultats présentés dans ce mémoire le seront pour des couches minces déposées à un débit total de gaz réactif de 2 sccm.

2. Influence du rapport de flux RF

La précédente étude nous a permis de définir les conditions de dépôt, notamment en termes de débits de gaz réactifs permettant d'obtenir des oxy-nitrides de tantale. Nous allons maintenant élaborer et caractériser des échantillons en fonction de quatre rapports de flux distincts pour un débit total de gaz de 2 sccm. Cela nous permettra d'identifier les régimes de pulvérisation de la cible. Les différentes conditions de dépôt sont renseignées dans le Tableau 19. Nous avons choisi des épaisseurs comprises entre 110 et 194 nm permettant d'être dans une gamme d'épaisseur adéquate pour les caractérisations qui en découleront. Les films ont été déposés à température ambiante sans polarisation.

Tableau 19 : Conditions de dépôt des échantillons de type TaO_xN_y

Échantillons	ϕN_2	ϕO_2	Épaisseurs	Substrats
RF0	2 sccm	0 sccm	184 nm	Scotch Quartz Silicium
RF0,4	1,2 sccm	0,8 sccm	194 nm	
RF0,7	0,5 sccm	1,5 sccm	194 nm	
RF1	0 sccm	2 sccm	110 nm	

2.1. Caractérisation chimique

2.1.1. Analyse par faisceaux d'ions

La Figure 84(a) présente les pourcentages atomiques des échantillons déterminés par couplage des résultats obtenus par RBS, NRA et ERDA. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire CEMHTI. On y note que le % de tantale reste relativement stable (autour de 30%at.) en fonction du rapport de flux alors que le % d'oxygène varie de 20% à 70%at. et l'azote entre 1% et 45%at. lorsque RF passe de 0 à 1. Le pourcentage d'oxygène observé pour l'échantillon RF0 (20%at. de cet élément alors que nous n'utilisons pas d'oxygène) peut s'expliquer par une forte

oxydation due à l'adsorption de vapeur d'eau après dépôt. En effet, son taux d'hydrogène (Figure 84(b)) est plus élevé que pour les autres échantillons. Cela signifierait que cet échantillon est très « instable » dès sa sortie de réacteur. Pour RF1, échantillon élaboré avec 0 sccm de N₂, la présence d'azote à 1 % peut s'expliquer par l'incertitude liée à la technique de caractérisation. Néanmoins, lorsque RF augmente, il y a substitution de l'azote par l'oxygène, ce qui est logique dans la mesure où augmenter RF revient à augmenter le débit de O₂.

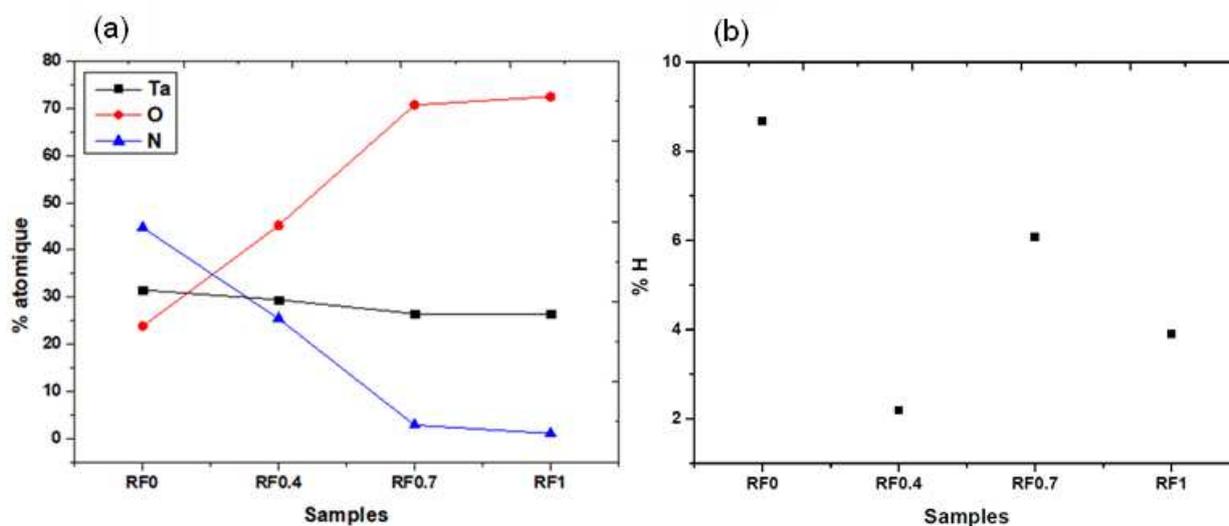


Figure 84 : Pourcentages atomiques de Ta, O et N déterminés par RBS et NRA (a) et pourcentages atomiques de H déterminés par ERDA (b) en fonction du rapport de flux

Avec les pourcentages atomiques, nous avons déterminé les stœchiométries des échantillons, permettant de faire une première estimation du « type » de matériaux déposés. Les échantillons RF0, RF0,4 et RF0,7 (élaborés à RF = 0, 0,4 et 0,7) appartiendraient à la famille des oxynitrides de formules chimiques respectives TaO_{0.76}N_{1.42}, TaO_{1.54}N_{0.86} et TaO_{2.67}N_{0.11}. Pour l'échantillon déposé à RF = 1 un oxyde de formule TaO_{2.73}N_{0.04} est obtenu. Pour une approche plus précise en termes de nature de liaisons, les échantillons ont été analysés par XPS. Les résultats obtenus sont présentés dans la sous-partie qui suit.

2.1.2. *Analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X*

Les mesures XPS ont été effectuées à l'Institut des Matériaux de Nantes dans un premier temps sans préparation de surface puis après érosion sous flux d'argon pendant 30 secondes correspondant à quelques nm pour s'affranchir de la contamination de surface et sonder plus en profondeur le volume des matériaux.

Pour les oxynitrides de tantale élaborés dans ce travail, une mesure locale haute résolution faite pour les pics Ta 4f, Ta 4p, Ta 5p, O 1s, O 2s, N 1s et C 1s a permis d'identifier les différentes composantes de chacun des pics.

2.1.2.1. **Étude de l'environnement chimique avant érosion**

a. **Déconvolution des pics C 1s et O 1s**

La Figure 85 représente les spectres XPS déconvolués des lignes spectrales 1s des éléments C et O et le Tableau 20 indique les différentes énergies de liaisons pour chacune de leurs composantes. Les pics O1s peuvent être décomposés en 2 deux composantes O-Ta à $530,5 \pm 0,2$ eV et O-C/O-H à $531,6 \pm 0,8$ eV pour tous les échantillons. Les énergies de liaison issues de la déconvolution du pic C 1s à 285 eV, $286,4 \pm 0,3$ eV, $287,8 \pm 0,5$ eV et $289,1 \pm 0,2$ eV peuvent être attribuées respectivement aux liaisons C-C/C-H, C-O, C=N et O-C=O. Ces liaisons présentes à la surface de tous les échantillons peuvent provenir de la contamination de l'échantillon suite à l'interaction avec l'air (contamination au CO₂ et/ou adsorption du H₂O observée en IBA). En effet, le pic C 1s donne des informations sur les espèces issues de la contamination de surface pouvant provenir à la suite de l'exposition à l'air après dépôt ou suite à une migration après le bombardement permettant de nettoyer la surface de l'échantillon avant analyse dans la mesure où ces échantillons sont en principe constitués uniquement de tantale, d'oxygène et d'azote. Cette contamination à l'air est plus importante pour les échantillons élaborés à faible pourcentage de dioxygène (RF0 et RF0,4).

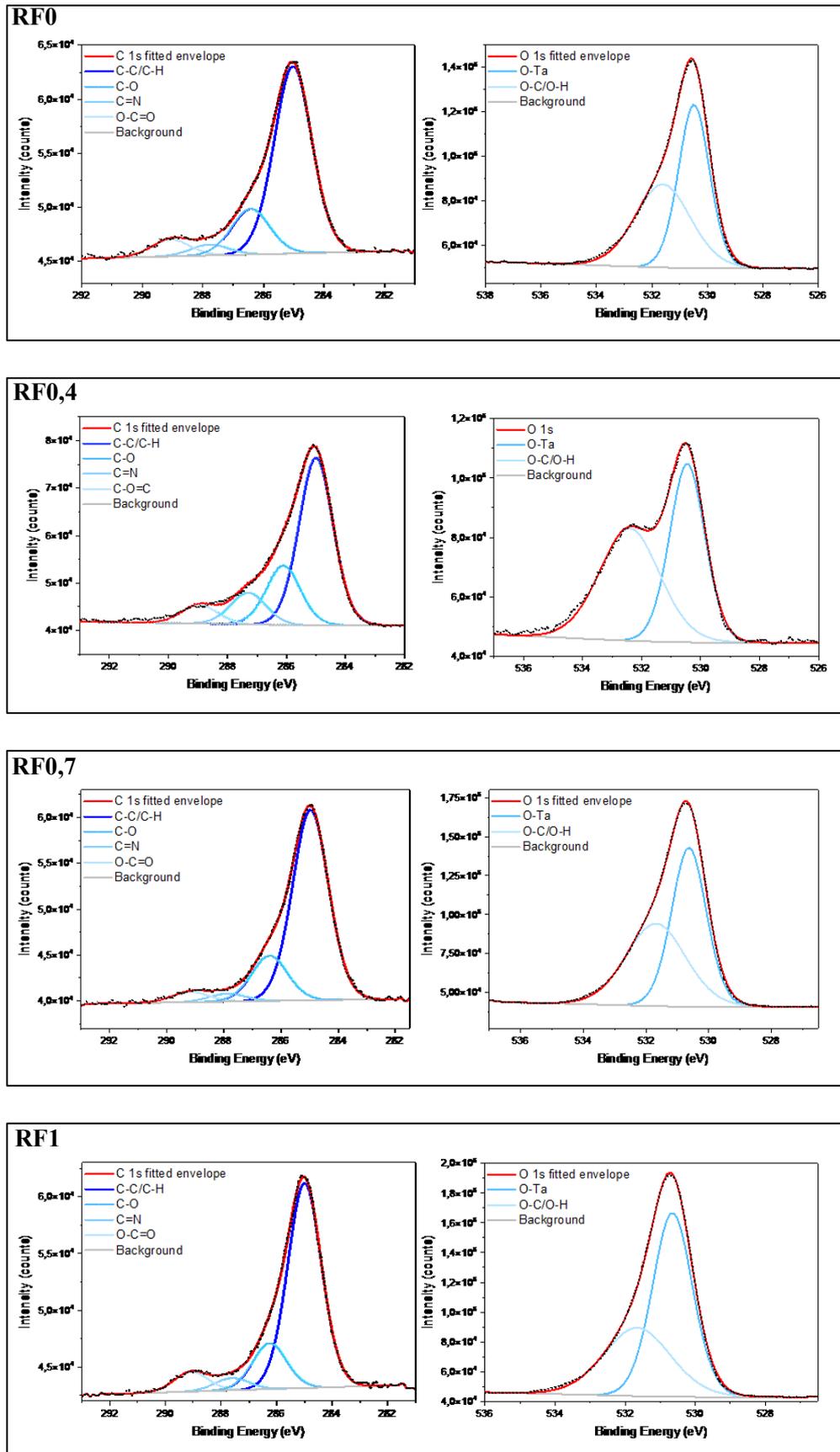


Figure 85 : Spectres XPS déconvolués des pics C 1s et O 1s après analyse en surface des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O₂/N₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm

Tableau 20 : Récapitulatif des énergies de liaisons (en eV) des différentes composantes des niveaux de cœur C 1s et O 1s obtenues par analyse XPS

Niveaux de cœur	Composantes	RF0	RF0,4	RF0,7	RF1
C 1s	C-C/C-H	285	285,0	285	285
	C-O	286,4	286,1	286,4	286,2
	C=N	287,8	287,3	287,9	287,6
	O-C=O	289,1	288,9	289,2	289,1
O 1s	O-Ta	530,5	530,6	530,6	530,7
	O-C/O-H	531,6	532,4	531,7	531,7

b. Déconvolution des pics Ta 4p et N 1s

La Figure 86 présente les déconvolutions des pics Ta 4p et N1s. La composante Ta 4p apparaît, elle, à 404,0 eV, 404,1 eV, 404,8 eV et 404,7 eV pour respectivement RF0, RF0,4, RF0,7 et RF1 comme indiqué dans le Tableau 21 pouvant être attribuée soit au Ta de la phase TaO_xN_y soit dans la phase Ta₃N₅ pour RF0. Elle est accompagnée de la contribution du plasmon Ta 4p. Le pic N 1s se décompose en liaisons N- TaO_x et N-Ta pour RF0 et RF0,4. Sa composante N=C se manifeste uniquement pour les échantillons RF0,4, RF0,7 et RF1. Les valeurs des énergies de liaisons sont regroupées dans le Tableau 21.

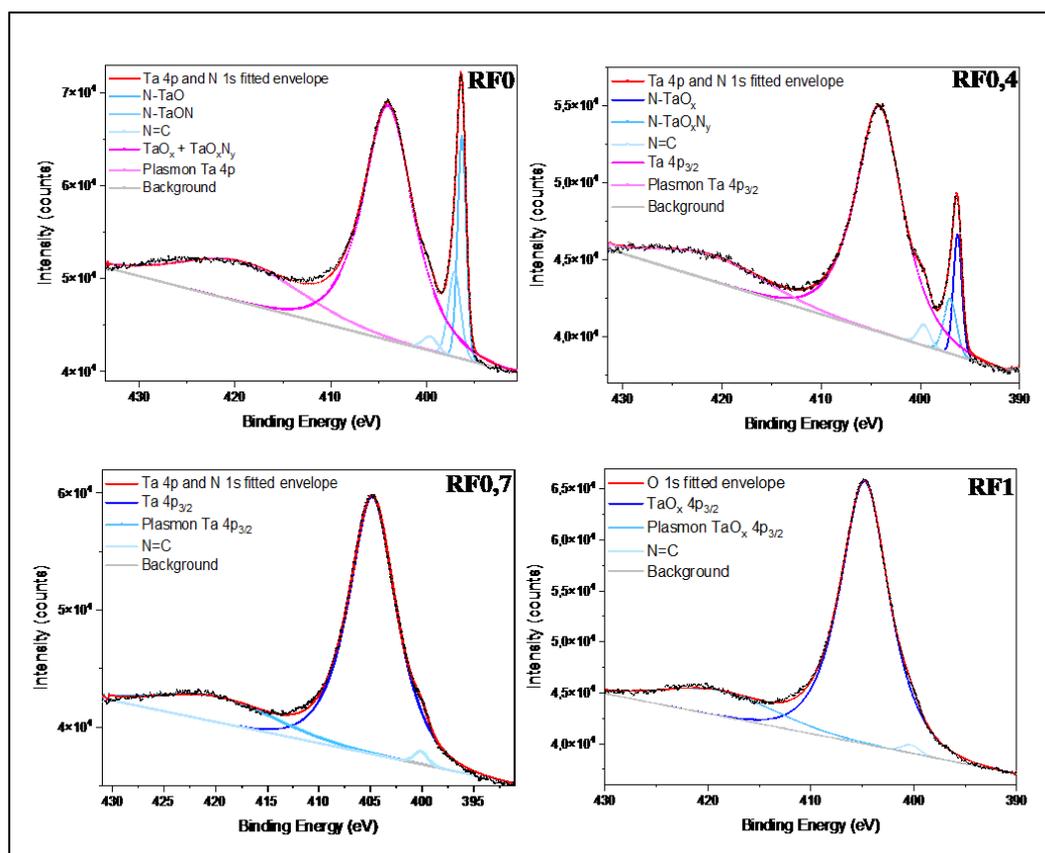


Figure 86 : Spectres XPS déconvolués des pics Ta 4p et N 1s après analyse en surface des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O₂/N₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm

Tableau 21 : Récapitulatif des énergies de liaisons (en eV) des différentes composantes des niveaux de cœur N 1s et Ta 4p obtenues par analyse XPS

Niveaux de cœur	Composantes	RF0	RF0,4	RF0,7	RF1
N 1s	N=C	-	399,6	400,1	399,9
	N-TaO _x	397,1	397,0	-	-
	N-Ta	396,3	396,2	-	-
Ta 4p	Ta 4p _{3/2}	404,0	404,1	404,8	404,7
Plasmon Ta 4p	TaO _x	419,9	421,0	419,8	420,3

c. Déconvolution des pics Ta 4f, Ta 5p et O 2s

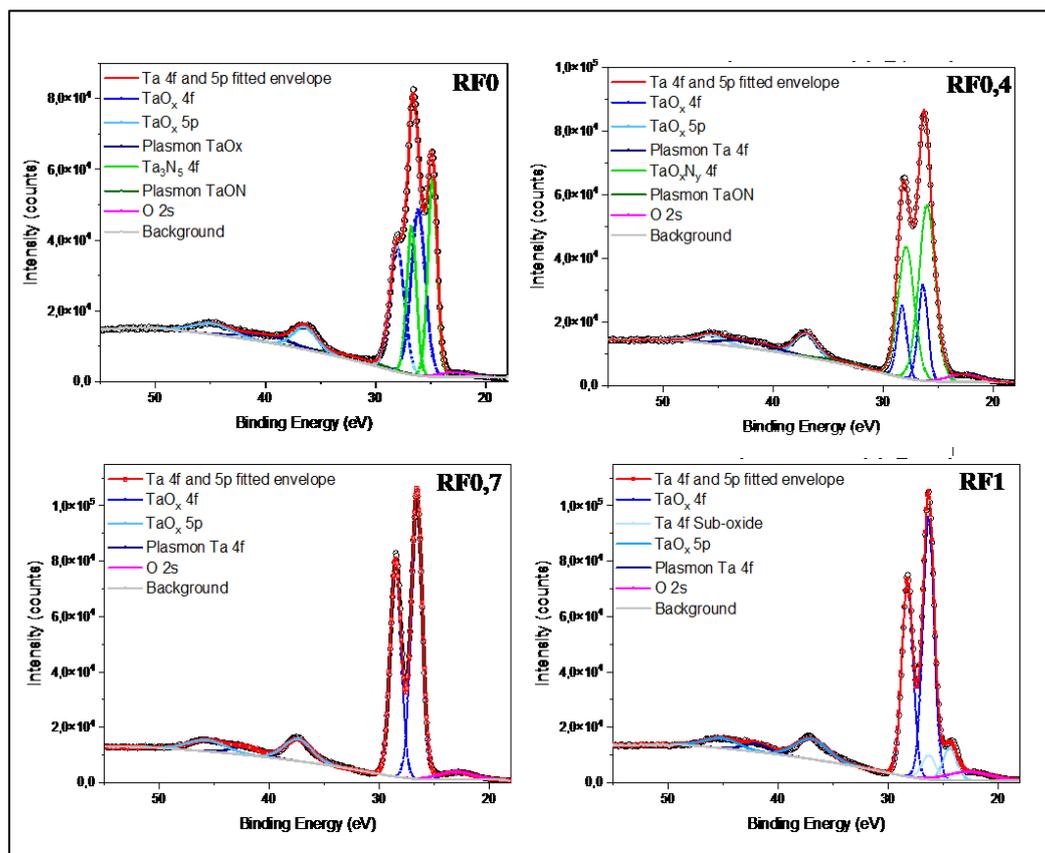


Figure 87 : Spectres XPS déconvolués des pics Ta 4f et Ta 5p et O 2s après analyse en surface des oxy-nitrures de tantale élaborés dans un plasma $Ar/O_2/N_2$ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm

Les déconvolutions des pics Ta 4f et Ta 5p sont présentées sur la Figure 87. Pour l'échantillon RF0, les phases $TaO_xN_{y7/2}$, $TaO_xN_{y5/2}$, $TaO_{x7/2}$ et $TaO_{x5/2}$ à respectivement 26,7 eV, 24,8 eV, 28,1 eV et 26,2 eV (Tableau 22) ont été trouvées pour le pic Ta 4f en plus de la contribution du plasmon Ta 4f ($TaO_xN_y + TaO_x$) qui apparaît à 31,0 eV et à 39,9 eV. De la même manière, les énergies de liaisons à 36,4 eV et 44,9 eV sont celles des phases $TaO_xN_{y1/2}$, $TaO_xN_{y3/2}$, de la bande Ta 5p. On remarquera une contribution du pic O 2s à 22,9 eV. Ces informations permettent de dire que l'échantillon RF0 contient un mélange de phases de nitrure (Ta_3N_5) ou d'oxy-nitride de tantale (TaO_xN_y) (en accord avec la section b. page 147) et d'oxyde de tantale (TaO_x). RF0,4 contient les mêmes liaisons exceptées celles des phases $TaO_xN_{y1/2}$, $TaO_xN_{y3/2}$, du Ta 4f. Pour les échantillons RF0,7 et RF1, les composantes $TaO_{x7/2}$, $TaO_{x5/2}$, $TaO_{x1/2}$ et $TaO_{x3/2}$ sont celles qui apparaissent aux énergies de liaisons renseignées dans le Tableau 22. La présence des pics O 2s est synonyme de liaisons O-C/O-H et O-Ta et dont les énergies de liaisons sont aussi renseignées dans le Tableau 22. Ces liaisons indiquent une pollution de

surface. Ces deux échantillons (RF0,7 et RF1) sont considérés à ce stade comme étant deux oxydes de tantale.

Tableau 22 : Récapitulatif des énergies de liaisons (en eV) des différentes composantes des niveaux de cœur Ta 4f, Ta 5p et O 2s obtenues par analyse XPS

Niveaux de cœur	Composantes	RF0	RF0,4	RF0,7	RF1
Ta 4f	TaO _x N _y ^{5/2}	24,8	26,0	-	-
	TaO _x N _y ^{7/2}	26,7	27,9	-	-
	TaO _x ^{5/2}	26,2	26,4	26,6	26,3
	TaO _x ^{7/2}	28,1	28,3	28,5	28,2
Plasmon Ta 4f	TaO _x N _y	31,0	33,6	-	-
	TaO _x	39,9	42,1	42,1	42,0
Ta 5p	TaO _x N _y ^{1/2}	36,4	-	-	-
	TaO _x N _y ^{3/2}	44,9	-	-	-
	TaO _x ^{3/2}	-	45,7	45,7	45,1
	TaO _x ^{1/2}	-	37,4	37,0	36,9
O 2s		22,9	22,7	23,0	22,6

En somme, les analyses XPS sans préparation préalable ont montré que la contamination de surface due à l'interaction avec l'air est très importante, notamment pour RF0,4 où la concentration de carbone est de 44%. Les concentrations atomiques ont été reportées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Composition chimique obtenue par analyse XPS en surface des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O₂/N₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm

Échantillons	%C	%Ta	%O	%N
RF0	21,6	19,3	44,7	14,4
RF0,4	44,0	9,7	41,0	4,3
RF0,7	25,7	13,9	59,8	0,6
RF1	21,9	18,5	61,6	0,6

Dans ce qui suit, nous allons déterminer l'environnement chimique de chaque échantillon après élimination de la pollution de surface en effectuant une érosion de 30 s sous flux d'argon dans le volume des couches minces (quelques nm de profondeur).

2.1.2.2. Étude de l'environnement chimique après érosion

Les spectres larges des acquisitions XPS après érosion sont présentés sur la Figure 88. Après érosion, on note la disparition du pic C1s dans le volume quel que soit le rapport de flux. Cela confirme donc que sa présence avant érosion est principalement due à la contamination à l'air. Les contributions des pics N1s, Ta4f, Ta4p et Ta5p sont les mêmes que pour les analyses avant érosion. En fonction de l'échantillon étudié, pour chaque niveau de cœur, on a des composantes liées à la nature du matériau. Par exemple, RF0 est composé des phases TaO_xN_y (et/ou Ta₃N₅) et TaO_x alors que RF0,7 est composé uniquement de TaO_x.

Ainsi, la composition chimique des oxynitrides de tantale renseignée dans le Tableau 24 indique que RF0 et RF0,4 sont des oxynitrides de tantale formés d'un mélange de phase et RF0,7 et RF1 sont des oxydes proches du Ta₂O₅. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par analyse par faisceaux d'ions (IBA) dans la mesure où la teneur en oxygène augmente au détriment de celle d'azote lorsque le rapport de flux RF augmente. De plus, lors de l'analyse XPS après érosion, il a été observé que :

- RF1 se dégrade sous le faisceau de rayons X, cet échantillon a été qualifié de « fragile »,
- RF0,7 n'a pas subi de modification, c'est un échantillon stable sous faisceau X,
- RF0,4 semble également stable mais non homogène,
- RF0 n'est pas homogène, la composition dépend de la visée de la mesure.

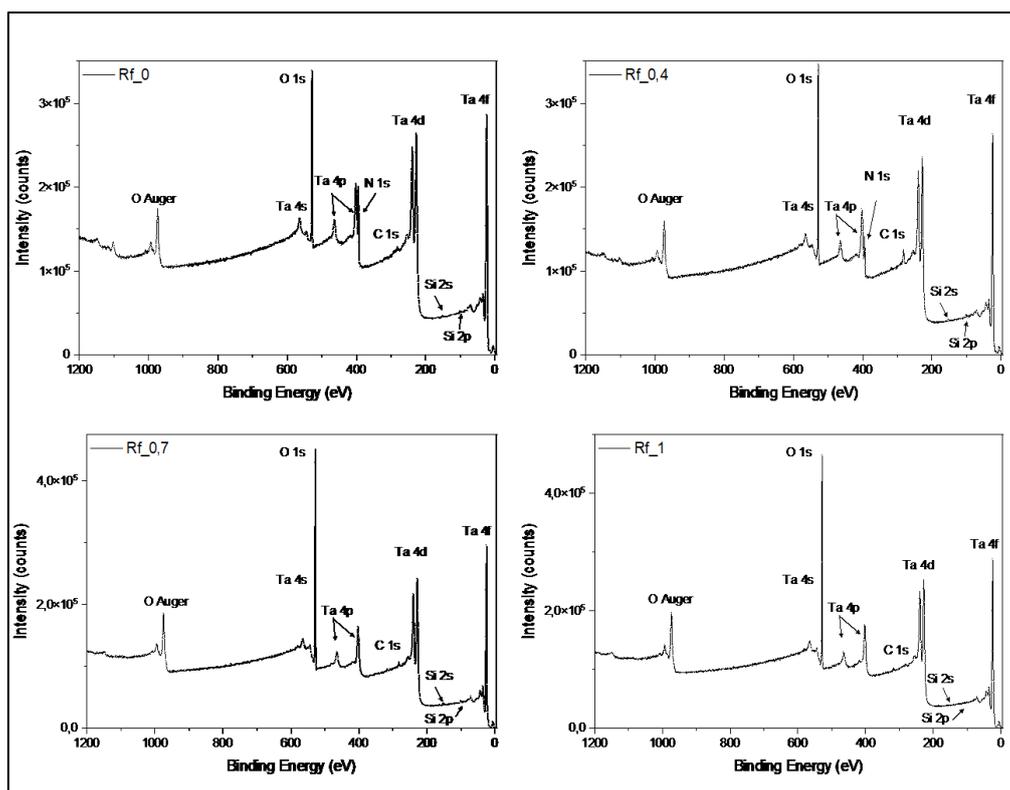


Figure 88 : Spectres larges XPS après érosion des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O₂/N₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm

Tableau 24 : Composition chimique obtenue par analyse XPS après érosion des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O₂/N₂ à débit de gaz réactifs total de 2 sccm comparée à la composition chimique obtenue par analyse IBA

Échantillons	Pourcentage atomique			Stœchiométrie	
	%Ta	%O	%N	XPS	IBA
RF0	28,5	47,7	23,8	TaO _{1,2} N	TaO _{0.76} N _{1.42}
RF0,4	32,6	47,5	19,9	TaO _{1.5} N _{0.6}	TaO _{1.54} N _{0.86}
RF0,7	29,8	70,2	0	Ta ₂ O _{4.8}	TaO _{2.67} N _{0.11}
RF1	29,8	70,2	0	Ta ₂ O _{4.8}	TaO _{2.73} N _{0.04}

Afin d'obtenir des informations plus précises sur la structure cristallographique des échantillons nous avons utilisé la Diffraction des Rayons X en exploitant plus précisément les fonctions de distribution des paires que nous présentons dans la sous-section qui suit.

2.2. Caractérisation structurale par la fonction de distribution des paires

Dans la section 3.1.6 page 66 du chapitre II, nous avons expliqué la technique de préparation des échantillons pour les analyses. Les poudres recueillies qui sont issues des dépôts de RF0, RF0,4, RF0,7 et RF0,7 ont été placées dans un capillaire en verre d'un diamètre de 0,7 mm. Étant donné la faible quantité de poudre introduite dans le capillaire, la soustraction de la contribution due au capillaire n'a pas pu être réalisée. Les données expérimentales sont donc comparées au signal du capillaire vide (silice, noté *empty* sur la Figure 89), afin d'identifier la contribution provenant du capillaire dans chaque échantillon. Ainsi, le pic observé à 1.6 Å ainsi que celui observé à 2,55 Å pour l'échantillon RF0,7 correspondent respectivement à des distances Si-O et O-O au sein de la silice.

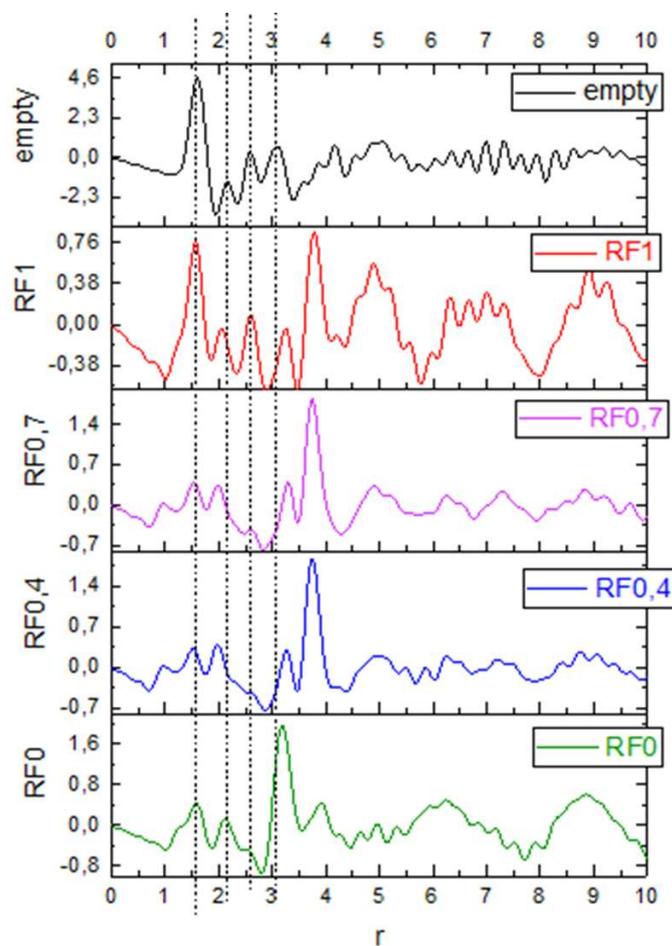


Figure 89 : PDF expérimentales des échantillons élaborés en fonction du rapport de flux et pour le capillaire vide (*empty*).

Les PDF ont été acquis jusqu'à une distance de 10 Å mais nous pouvons voir qu'à partir de 5 Å, les pics ne sont pas très bien résolus. Cela veut dire que les domaines de cohérence dans ces

matériaux sont très petits (limités à 5 Å) et se résument aux premiers voire aux deuxièmes voisins tout au plus. Lorsque RF augmente, la taille des domaines diminue. Cela est en accord avec la littérature. En effet, au fur et à mesure que l'on substitue l'azote par l'oxygène, on tend vers un composé amorphe dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance [139]. À l'aide des simulations (*cf.* Chapitre II section 3.1.6 page 66), il a été possible d'identifier la majorité des pics observés sur les PDF expérimentales (Figure 90) et donc d'en déduire les différentes phases présentes dans les échantillons étudiés. Il s'agit des phases SiO_2 , Ta_3N_5 , $TaON$, Ta_2O_5 et Ta_3O_8 .

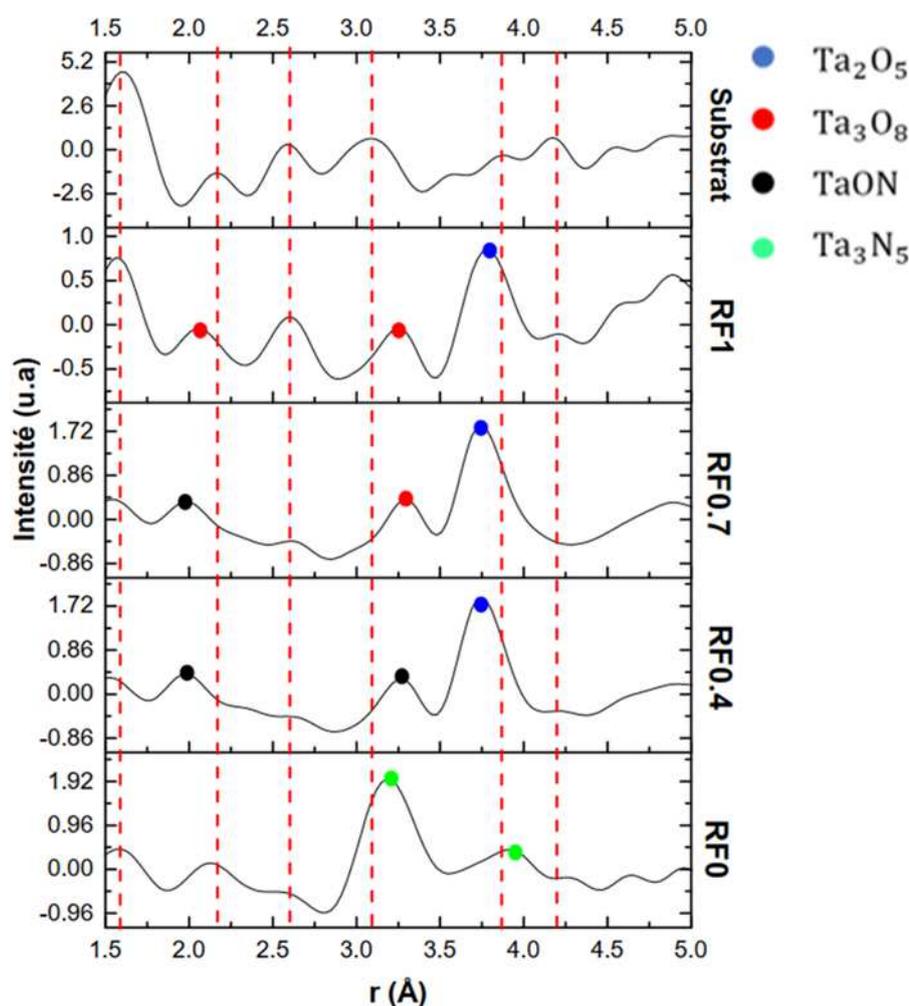


Figure 90 : Identification des liaisons présentes dans les échantillons et leur distance associée selon les PDF expérimentales

Cette indexation a été faite sur la base d'une comparaison que nous présentons sur la Figure 91 entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés de la base de données Crystallography Open Database (OCD) [96] (Figure 32) sur une plage de distance allant de 1,5 Å à 5 Å. Il s'agit des phases SiO_2 , Ta_3N_5 , $TaON$, Ta_2O_5 et Ta_3O_8 .

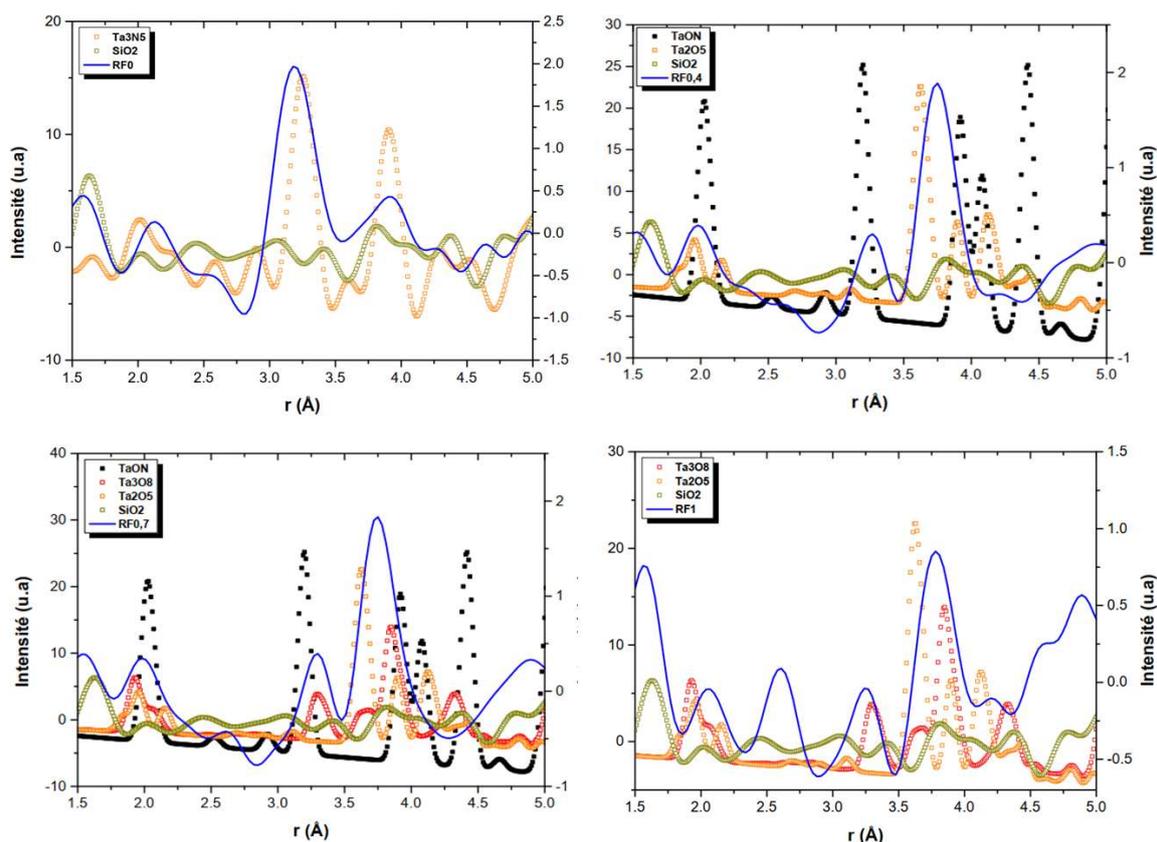


Figure 91 : Comparaison entre les PDF expérimentales et les PDF théoriques basées sur les structures SiO_2 , Ta_3N_5 , $TaON$, Ta_2O_5 et Ta_3O_8

Échantillon RF0 : le pic intense centré à 3.21 Å peut être attribué aux distances Ta-Ta de la phase Ta_3N_5 et le second pic à 3.93 Å correspondrait à une distance Ta-N de la même phase selon E. Brese et O’Keeffe [140]. Cependant, dans notre cas l’intensité à 3.93 Å est trop faible et pourrait correspondre à la présence de phase $TaON$, en accord avec les analyses XPS. Les analyses de la composition chimique avaient montré un taux assez élevé d’oxygène dans cet échantillon. L’hypothèse selon laquelle cet oxygène proviendrait d’une contamination à l’air après le dépôt s’avère donc très probable. En effet, dans le cas d’une adsorption/incorporation, le pic d’oxygène est faible et se trouve sous celui de la première distance Ta-Ta. Il n’y a pour l’instant aucune méthode fiable de déconvolution des pics pour l’observation d’une probable distance avec O.

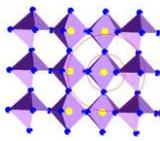
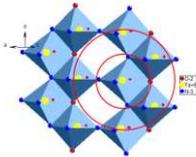
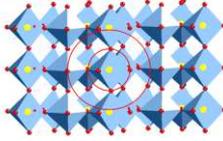
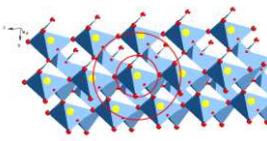
Échantillon RF0.4 : les comparaisons montrent la présence des phases $TaON$ et Ta_2O_5 , en accord avec les analyses de la composition chimique. Les distances Ta-O à 1.98 Å et Ta-Ta à 3.27 Å correspondent à la phase $TaON$ observée par Lüdtkke et al. [141]. La distance à 3.75 Å correspond à la liaison Ta-O présente dans la phase Ta_2O_5 [142].

Échantillon RF0.7 : Cet échantillon serait un mélange de trois phases comme nous pouvons le voir sur la Figure 91. En effet, la distance Ta-O de la phase TaON [141] citée précédemment est observée à 1,98 Å. La liaison Ta-Ta à 3,3 Å est attribuée à la phase Ta₃O₈ [143]. Enfin, la comparaison confirme que le pic à 3,78 Å correspond à la phase Ta₂O₅ également observée par Stephenson et al. [142].

Échantillon RF1 : Pour cet échantillon, nous avons observé un mélange de deux phases. Les pics à 2,07 Å et 3,27 Å sont ceux de la phase Ta₃O₈ qui ont déjà été observés. Ces distances correspondent respectivement aux liaisons Ta-N et Ta-Ta. La contribution de la phase Ta₂O₅ se manifeste par la présence de la liaison Ta-O à 3,78 Å.

Les analyses structurales par la fonction de distribution des paires sont résumées dans le Tableau 25, ainsi que leurs paramètres. Une visualisation des distances observées sur les PDF au sein des structures des différents composés est également proposée.

Tableau 25 : Récapitulatif des phases et des paramètres de chacune des phases des échantillons étudiés par PDF

Échantillons	Phases			
RF0	Ta_3N_5			
RF0.4	$TaON + Ta_2O_5$			
RF0.7	$TaON + Ta_3O_8 + Ta_2O_5$			
RF1	$Ta_3O_8 + Ta_2O_5$			
	Ta_3N_5	TaON	Ta_3O_8	Ta_2O_5
Groupe d'espace	Cmcm (63)	C1/2m1(12)	Pmma	Pccm(49)
Système	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Paramètres de maille (Å)	a = 3.8862	a = 12.9862	a = 16.702	a = 6.2170
	b = 10.2118	b = 3.8909	b = 3.84	b = 3.6770
	c = 10.2624	c = 6.7254	c = 8.929	c = 7.7940
Schéma				

Finalement, d'après les résultats de caractérisation ci-dessus, nous avons estimé la nature des échantillons. D'un côté, RF0 a une part très importante de nitrure dans sa structure et d'un autre côté, RF0,4, RF0,7 et RF1 sont des oxynitrides de tantale. À présent, nous allons déterminer leurs propriétés optiques par ellipsométrie spectroscopique et par spectroscopie UV-Visible.

2.3. Caractérisation optique

2.3.1. Analyse par ellipsométrie spectroscopique

Après avoir étudié les propriétés structurales des films, nous nous intéressons maintenant à décrire les évolutions des propriétés optiques en fonction des conditions d'élaboration. La Figure 92 présente les indices de réfraction n et les coefficients d'extinction k en fonction de RF à une énergie de 1,99 eV (632,8 nm).

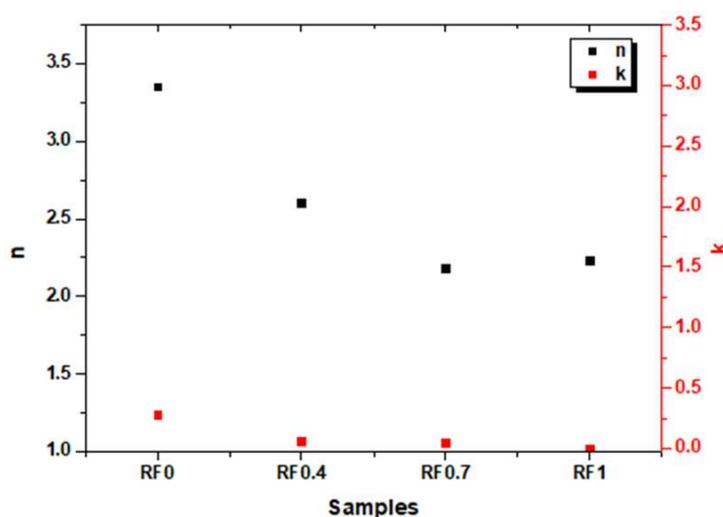


Figure 92 : Indices de réfraction n et coefficients d'extinction k pris à 1,99 eV en fonction du rapport de flux RF

L'indice de réfraction de l'échantillon obtenu pour RF0 est de 3,45, valeur plus élevée, mais cohérente avec la présence de Ta_3N_5 étudié par Fix et al. [144] ou encore de TaN par Banakh et al. [138] qui sont respectivement de 3,1 et 2,9 à 1,99 eV. Cet échantillon reste quand même dans la gamme des matériaux métalliques dont les indices de réfraction sont du même ordre.

Lorsque l'azote est substitué progressivement par l'oxygène, n diminue, comme indiqué pour des films d'oxynitrides amorphes [145] et se situe dans une gamme [2,6 – 2,2] à 1,99 eV lorsque RF passe de 0,4 à 0,7. Ici encore, les valeurs obtenues sont un peu plus élevées que celles obtenues pour les oxynitrides de tantale par Venkataraj et al. [146] ([2,19 – 2,3] à 1,99 eV) et un peu plus faibles que ceux étudiés par Bousquet et al. [147] ([2,7 – 3,1] à 1,99 eV). Ces valeurs

pourraient être liées à la présence de la phase cristalline TaON observée dans les matériaux d'après les données PDF.

Pour RF1, $n = 2,25$; cette valeur est du même ordre que les oxydes étudiés dans la littérature. Pour le Ta₂O₅, Bousquet et al. [147] ont trouvé un indice de réfraction de 2,27 à 1,99 eV et Jong et Chin [148] ont trouvé $n = 2,3$ à 1,99 eV pour le même oxyde.

Les coefficients d'extinction montrent que quel que soit le rapport de flux entre O₂ et N₂, les coefficients d'extinction sont proches de 0, ce qui veut dire que ces matériaux sont transparents. Cette information nous oriente vers la nature des matériaux que nous avons élaborés qui est fortement influencé par la proportion d'oxyde de tantale présente dans leur structure, en accord avec les analyses PDF. Dans la littérature, pour $k = 0$, le matériau est de type pentoxyde de tantale, et pour $0 < k \leq 1$, les matériaux sont de type oxynitrides de tantale [76,138,147,149]. Cela est cohérent avec la première approximation faite à la suite des analyses IBA.

Ce qu'il faut retenir de ces résultats c'est qu'en augmentant RF, il y a substitution de l'azote par l'oxygène d'où le passage vers des matériaux de plus en plus transparents. Cette nature transparente des oxynitrides de tantale a été vérifiée par spectroscopie UV-Visible, qui nous a permis d'obtenir les coefficients de transmission, et par conséquent les coefficients d'absorption, ainsi que les gaps optiques.

2.3.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Nous avons représenté sur la Figure 93(a) la transmission en fonction des longueurs d'onde dans la gamme 200 nm – 800 nm. Les multiples oscillations observées sont dues aux phénomènes d'interférence optiques à l'interface film-substrat et dépendantes de l'épaisseur des couches minces [150]. La transmission est très faible (moins de 0,1) jusqu'à une certaine longueur d'onde puis augmente drastiquement. On parle de longueur d'onde de coupure, c'est-à-dire la longueur d'onde en dessous de laquelle les matériaux sont très absorbants.

Pour l'échantillon RF0, la longueur d'onde de coupure se situe vers 450 nm. Cet échantillon transmet uniquement dans le visible. La valeur maximale de la transmission à 633 nm est de 60%. Cette valeur indique que RF0 a une phase d'oxyde qui joue sur les propriétés optiques car les matériaux riches en azote ont une transmittance autour de 45% à 633 nm [151]. Cela reste faible pour l'application solaire visée. Pour les échantillons RF0,4, RF0,7 et RF1, la longueur

d'onde de coupure se situe vers 250 nm. Au-delà, la transmittance passe de 4% à 80% - 90% puis se stabilise. Ces matériaux sont donc très transparents à 633 nm. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec les études menées par Dréo et al. [152] qui présentent des transmittances jusqu'à 84% lorsque la teneur en oxygène maximale est à 66% pour des échantillons d'épaisseurs allant de 380 nm à 570 nm.

Sur la Figure 93(b), nous avons représenté le gap optique en fonction de RF. Les valeurs ont été obtenues selon l'équation (21) de la section 3.2.2 du chapitre II. Nous pouvons constater une augmentation du gap optique au fur et à mesure que l'azote se substitue par l'oxygène. Ce gap a été discuté en comparaison avec celui du TaN, du TaON et du Ta₂O₅ pour situer la nature des échantillons élaborés dans ce travail. Pour RF0, l'énergie de gap est de 1,8 eV, ce qui reste élevé pour du TaN mais cohérent avec du Ta₃N₅ comme nous avons pu le voir en PDF. Lorsque l'on substitue l'azote par l'oxygène (de RF0,4 à RF1), le gap optique se situe entre 3,8 eV et 4,2 eV. Plus précisément, la valeur du gap pour RF0,4 est assez proche de celle du TaON élaboré par pulvérisation réactive magnétron par Hirpara et al. [69] mais reste tout de même élevée par rapport à celle des oxynitrides seuls [147] tout comme celle de RF0,7 qui est à 4 eV. Ces valeurs peuvent être attribuées à la présence de la phase Ta₂O₅ dans ces deux échantillons, comme l'ont montré les indexations des pics en PDF. En effet, dans le cas d'un oxyde cristallisé, le gap se trouve vers 3,6-4,2 eV [153].

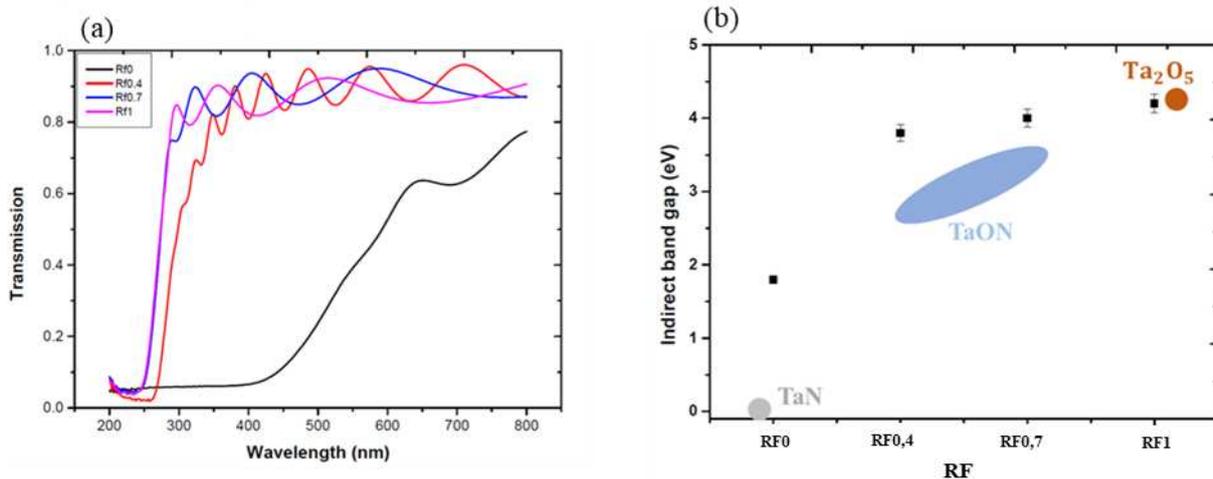


Figure 93 : Transmission (a) et énergie de gap (b) déterminées par spectroscopie UV-Visible des oxynitrides de tantale élaborés dans un plasma Ar/O₂/N₂ à débit de gaz réactifs total de 2 scem

En résumé, l'ensemble des caractérisations physico-chimiques et optiques a permis de montrer que :

- l'augmentation progressive du rapport de flux RF entraîne une substitution de l'azote par l'oxygène,
- l'échantillon RF0 évolue dans le temps, lors de son exposition à l'air. Il passe d'un nitrure de type Ta₃N₅ après élaboration à un oxynitrure composé d'un mélange de phases Ta₃N₅ et TaON,
- l'ensemble des quatre échantillons que nous avons élaborés appartient à la famille des oxynitrures de tantale. Ils possèdent les propriétés requises pour un antireflet à savoir une large gamme de variation d'indice de réfraction, entre 2,2 et 3,45 à 1,99 eV mais aussi une grande transparence dans le visible pour ceux dont la teneur en oxygène est plus importante (RF0,4 ; RF0,7 et RF1).

À présent, et toujours dans l'optique de sonder les propriétés de ces oxynitrures de tantale, nous allons étudier l'influence de la température du substrat sur les propriétés chimiques et optiques des matériaux.

3. Influence de la température du substrat sur les propriétés des films

TaO_xN_y

Dans la continuité de l'étude des propriétés des matériaux de type antireflet, nous avons étudié l'influence de la température du substrat sur lequel sont déposées les couches minces TaO_xN_y. Pour ce faire, ces couches ont été élaborées sur silicium (pour les mesures ellipsométriques), sur carbone vitreux (pour les analyses IBA réalisées au CEMHTI) et sur quartz (pour les mesures de transmittance). En plus des échantillons déposés à température ambiante, deux autres séries ont été étudiées à savoir 200 et 350 °C. Le choix de ces températures s'appuie sur trois observations pour l'objectif de cette thèse (élaboration des multicouches W/W-SiC:H/TaO_xN_y) : 1) pour étudier les éventuelles modifications des propriétés des couches sur substrat à température ambiante et à température élevée ; 2) les couches absorbantes W/W-SiC:H sont élaborées à une température de 350 °C, il est donc intéressant de tester cette température pour envisager un processus de dépôt unique des multicouches et 3) pour être en accord avec les conditions utilisées par notre partenaire industriel (200 °C). Les épaisseurs théoriques des échantillons ont été limitées à 100 nm.

3.1. Influence de la température du substrat sur la vitesse et les propriétés des films TaO_xN_y

3.1.1. Étude de la vitesse de dépôt des couches TaO_xN_y en fonction des températures de dépôt

Les vitesses de dépôt de chaque échantillon ont été déterminées par le rapport des épaisseurs obtenues par les analyses IBA et de la durée de dépôt de chaque échantillon. Elles sont présentées sur la Figure 94.

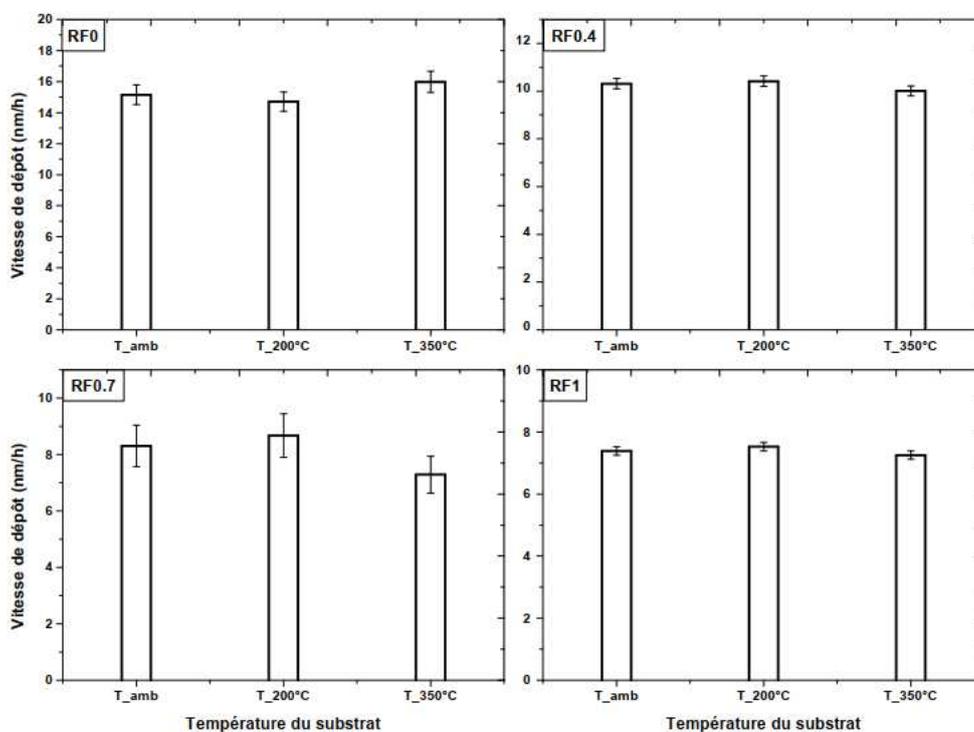


Figure 94 : Influence de la température du substrat sur les vitesses de dépôt des couches TaON déposées sur substrat carbone vitreux

La vitesse de dépôt est un indicateur du nombre d'atomes adsorbés sur la surface du substrat appelés adatoms par unité de temps. Il est donc attendu que cette vitesse augmente lorsque la température du substrat augmente. En effet, l'augmentation de la température du substrat entraîne une augmentation de l'énergie d'activation des adatoms déposés, rendant leur mobilité plus importante et favorisant la nucléation et la formation d'îlots. À une température

seuil trop élevée, on assiste plutôt à une désorption des atomes qui arrivent sur le substrat [154–156]. Ici, pour des températures de substrats inférieures ou égales à 350 °C et en prenant en compte les erreurs de calcul, il n’y a pas de changement significatif quant au nombre d’adatoms déposés. Cela signifie qu’à ces températures, la croissance des couches TaON est indépendante de la température du substrat.

3.1.2. *Étude de la composition chimique atomique des films TaO_xN_y en fonction de la température*

Les analyses IBA ont permis d’étudier la composition chimique, présentée sur la Figure 95.

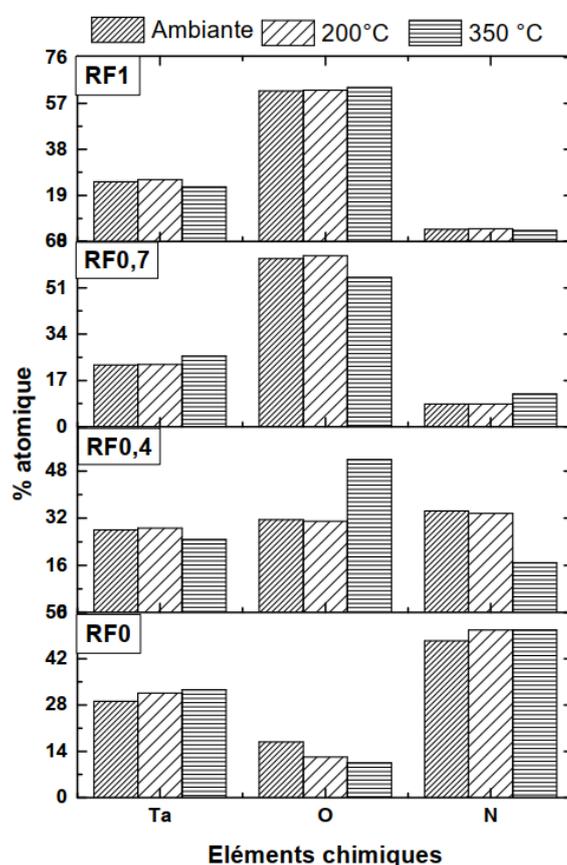


Figure 95 : Influence de la température du substrat sur la composition chimique des couches TaON déposées sur substrat carbone vitreux

D’après ces résultats, entre les différentes températures, aucun changement remarquable n’est à noter en ce qui concerne le pourcentage de tantale dans les échantillons qui se situe entre 25% et 30% en fonction du rapport de flux. Pour les échantillons RF0 et RF0,7, lorsque la

température du substrat augmente, le pourcentage d'oxygène diminue de 5% au profit de l'azote. Cela peut être attribué aux incertitudes expérimentales (*cf.* Chapitre II section 3.1.4.1 page 60) ; alors que pour RF0,4, le pourcentage d'oxygène passe de 30% à 50% et s'accompagne d'une diminution de l'azote qui passe de 35 % à 15%. Il nous est difficile d'expliquer le comportement de la composition chimique dans la mesure où les vitesses de dépôts sont constantes. Pour RF1, aucune modification n'a été observée quel que soit l'élément chimique. Nous avons par la suite étudié les propriétés optiques des échantillons dans la section suivante.

3.2. Influence de la température du substrat sur les propriétés optiques

3.2.1. Détermination des indices de réfraction et coefficients d'extinction par ellipsométrie spectroscopique

Les indices de réfraction n et les coefficients d'extinction k déterminés à 1,99 eV sont indiqués pour chaque échantillon en fonction de la température du substrat sur la Figure 96.

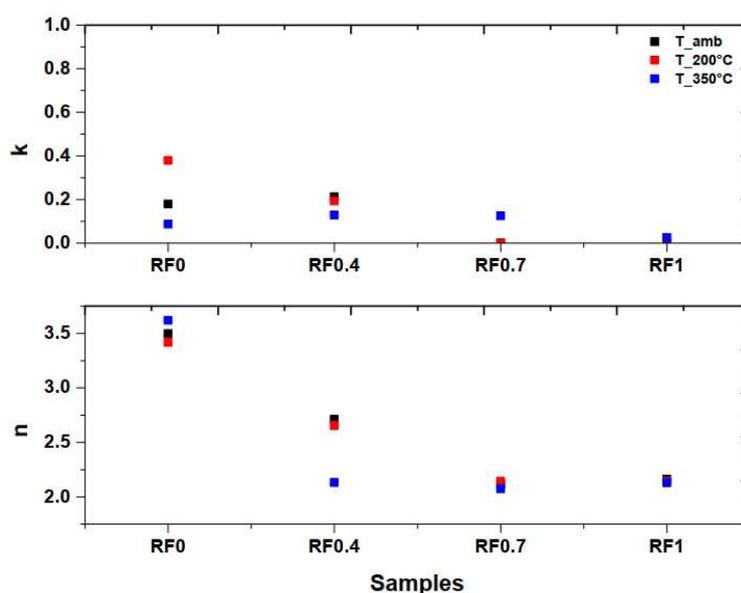


Figure 96 : Influence de la température du substrat sur les indices de réfraction n et les coefficients d'extinction k des couches TaO_xN_y déposées sur substrat carbone vitreux

Pour les indices de réfraction : entre la température ambiante et la température de dépôt de 200 °C, il n'y a pas de changement significatif. Cela rejoint les analyses concernant la composition chimique : la croissance des couches est similaire que l'on soit à l'ambiante ou à 200 °C. Par contre, à 350 °C, n est constant pour tous les échantillons sauf pour RF0,4 où on note une diminution importante ; n varie de 2,6 à 2,1. Cette diminution pourrait être liée à l'importante augmentation du pourcentage d'oxygène relevée dans l'étude de la composition chimique pour cet échantillon. Toutefois, cela n'affecte pas la nature de cet échantillon qui reste un oxynitride de tantale [146,147].

Pour les coefficients d'extinction : cette fois-ci, c'est avec RF0 que l'on remarque un écart significatif entre les trois températures de substrat alors que pour les autres échantillons, les valeurs sont assez proches. La diminution de la valeur de k à 350 °C pourrait être liée à une réduction de la rugosité de la surface et par conséquent la réduction des pertes par diffusion rendant ainsi RF0 plus transparent à 350 °C [157,158]. Il serait donc intéressant d'effectuer des analyses morphologiques par exemple par AFM (microscopie à force atomique) pour confirmer cette hypothèse. À l'inverse, k passe de 0,2 à température ambiante à 0,4 à 200 °C ; cela indique qu'à cette température, RF0 présente une rugosité plus importante. Néanmoins, les valeurs de k obtenues permettent de dire que quelle que soit la température du substrat lors du dépôt, les matériaux restent transparents.

3.2.2. Évolution de la transmittance obtenue par spectroscopie UV-Visible en fonction de la température

La transmittance spectrale en fonction de la température du substrat sur lequel les échantillons ont été élaborés est présenté sur Figure 97.

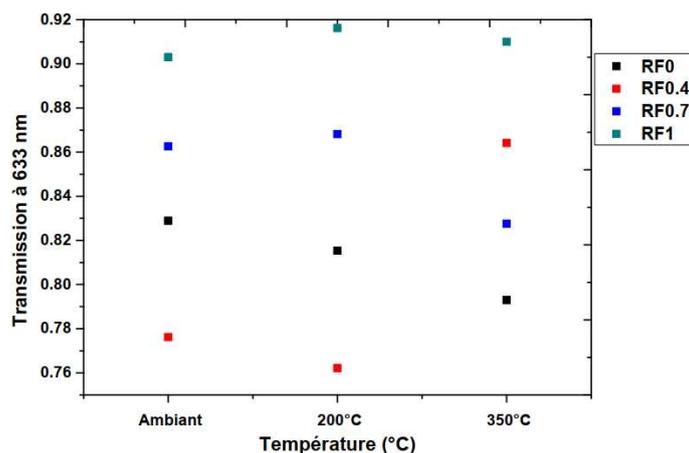


Figure 97 : Transmittance spectrale des oxy-nitrides de tantale déposés sur substrat à différentes températures (ambiante, 200°C et 350 °C)

On peut remarquer qu'à 633 nm, pour un rapport de flux constant la différence entre les transmittances n'excède pas les 5% quel que soit l'échantillon étudié. Par exemple, pour l'échantillon RF0 en passant d'une température ambiante à une température de substrat de 200 °C, le coefficient de transmission passe de 0,83 à 0,81, soit une différence de 2% et lorsque la température passe à 350 °C, il est de 0.79. Cela est cohérent avec les analyses chimiques effectuées plus haut. En effet, dans la mesure où la température du substrat n'a pas d'incidence sur les vitesses de dépôt, et par conséquent les épaisseurs des couches, les spectres de transmission doivent être les mêmes. Iqbal et al. [159] ont montré que les variations de l'absorbance (et donc de la transmission, cf. Chapitre II section 3.2.2 équation (22) page 70) de films minces sont dues aux variations des épaisseurs de ces couches induites par l'augmentation de la température du substrat pouvant impacter sur la concentration des porteurs responsables de l'absorption.

En résumé, dans ce travail, une température de dépôt des films à 200 °C a très peu d'influence sur la composition chimique et les propriétés optiques de ceux-ci. Pour une température plus élevée (350 °C), la composition chimique varie, notamment le taux d'oxygène présent dans les films mais les propriétés optiques changent uniquement pour les rapports de flux intermédiaires (RF0,4 et RF0,7). Nous choisissons de travailler uniquement avec la température ambiante pour étudier dans ce qui suit l'effet d'un recuit à haute température sur les films TaO_xN_y .

4. Influence du recuit sur les propriétés des films TaO_xN_y

Les échantillons de type TaO_xN_y étudiés dans ce chapitre doivent jouer deux rôles : 1) assurer une bonne transmission des rayons solaires vers les couches absorbantes et 2) servir de barrière de diffusion et protéger le matériau dans son intégralité. Dans le but de prédire leur comportement, nous avons effectué un recuit de ces échantillons sous air à 500 °C pendant une heure, vingt-quatre heures et soixante-douze heures. La composition chimique a été étudiée au laboratoire CEMHTI grâce aux techniques IBA afin de voir l'évolution des concentrations atomiques dans les matériaux en fonction du recuit puis les propriétés optiques ont été étudiées par ellipsométrie spectroscopique.

4.1. Influence du recuit sur la morphologie et la composition chimique atomique des films TaO_xN_y

4.1.1. Étude de la morphologie

Les échantillons avant et après recuit ont été observés au microscope électronique à balayage. Sur la Figure 98, nous pouvons voir que : pour les échantillons RF0 et RF0,4, à partir de 1h de recuit, il y a apparition de grains de très petites tailles à la surface. Au fur et à mesure que le temps de recuit augmente, la taille des grains devient de plus en plus grande. Cette modification de la morphologie peut s'expliquer par une oxydation accrue suite au recuit sous air qui forment des agglomérats oxydés. Cela a été observé par Grosser et al. [160] qui ont étudié l'effet de la température sur des matériaux riches en azote. Pour l'échantillon RF0,7, le recuit pendant 1h n'a apporté aucun changement à sa morphologie, la surface demeure lisse, alors qu'à partir de 24h de recuit et ce jusqu'à 72h de recuit, nous observons une surface hétérogène. Pour l'échantillon RF1, aucun changement n'a été observé, et ce quelle que soit la durée du recuit à 500 °C. Cela veut dire que les matériaux riches en oxygène ont tendance à résister à l'oxydation du point de vue morphologique.

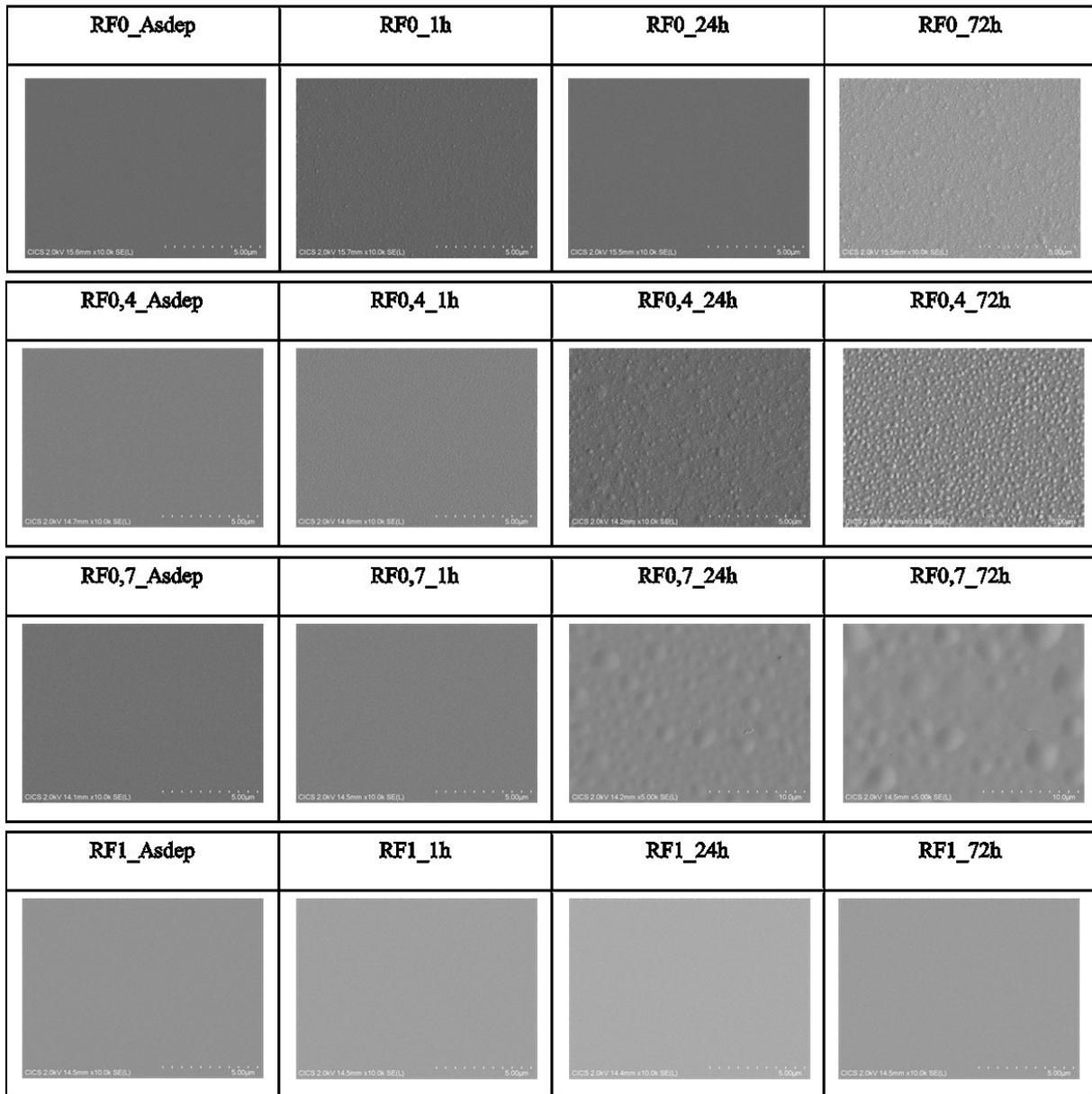


Figure 98 : Images MEB en surface des TaO_xN_y avant et après recuit à 500 °C pendant 1h, 24h et 72h sous air

4.1.2. Étude de la composition chimique atomique en fonction de la durée du recuit

La Figure 99 présente les pourcentages atomiques du tantale, de l'oxygène et de l'azote en fonction du temps de recuit pour chacun des échantillons.

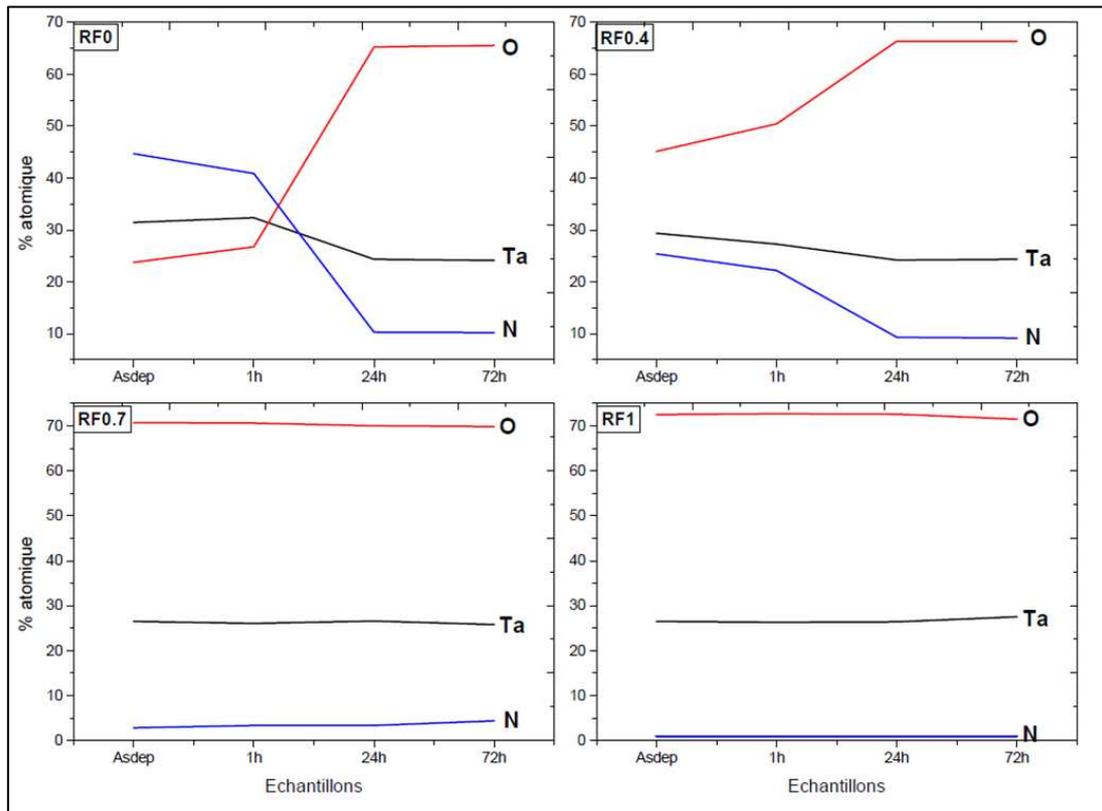


Figure 99 : Pourcentages atomiques des échantillons avant et après différents temps de recuit à 500 °C sous air

Pour les échantillons RF0 et RF0.4 : le pourcentage de tantale varie très peu (entre 25% et 30%at.) en fonction du temps de recuit. Après 1h de recuit, le pourcentage d'oxygène augmente légèrement (de 5 %). L'analyse en profondeur de la composition chimique (Figure 100) a pu montrer qu'après 1h de recuit, il y a une oxydation de surface, avec l'apparition d'un front d'oxydation à une faible épaisseur comme nous pouvons voir sur la Figure 100 avec l'exemple de RF0. Après 24h de recuit, on note une substitution plus importante de l'azote par l'oxygène, témoignant de l'oxydation de ces échantillons avec une très forte augmentation du pourcentage d'oxygène (de 25 % à 65% at.). À partir de 24h de recuit, il n'y a aucune modification des pourcentages atomiques, traduisant une saturation et donc une stabilité des matériaux. Ces

observations viennent appuyer l'hypothèse de l'adsorption d'eau faite dans la section 2.1.1 de ce chapitre. En effet, nous avons observé un taux d'oxygène anormalement élevé pour les faibles RF, surtout pour RF0 alors que l'étude de la structure réalisée sur des poudres montrait qu'il n'y avait pas de liaison oxygénée. Cet échantillon est donc instable.

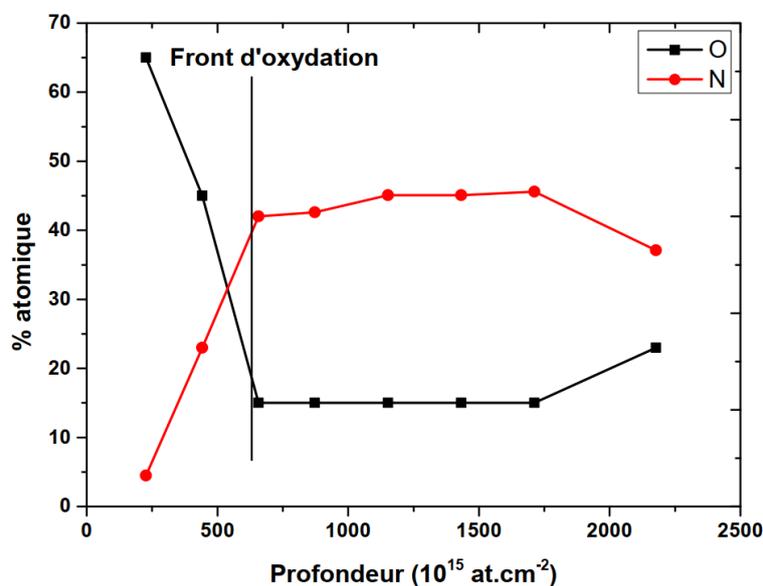


Figure 100 : Analyse chimique en profondeur de l'échantillon RF0 montrant le front d'oxydation à faible épaisseur (nombre d'atomes par cm^2)

Pour les échantillons RF0,7 et RF1 : Le recuit n'a induit aucune modification au niveau de la composition chimique en fonction du temps. Les échantillons sont saturés en oxygène à 70%at. Cela voudrait dire que ces échantillons sont stables dès leur élaboration.

Pour mettre en évidence la stabilité chimique de ces échantillons, nous avons représenté sur la Figure 101 le rapport de la teneur en oxygène qui correspond au rapport du pourcentage d'oxygène et de la somme des pourcentages d'oxygène et d'azote. La teneur en oxygène augmente progressivement pour les échantillons RF0 et RF0,4 et se stabilise au bout de 24h de recuit pour atteindre sa valeur maximale (85%). En revanche, pour RF0,7 et RF1, la teneur en oxygène est à son maximal (95%) avant le recuit, et ne change pas au fur et à mesure que le temps de recuit augmente. On note néanmoins que malgré la saturation en oxygène, la teneur en oxygène reste différente en fonction du rapport de flux (qu'on soit à RF0,7 ou à RF1). Cette capacité de saturation est très favorable pour l'application visée. Les matériaux à base de nitrure de tantale et d'oxyde de tantale sont connus dans la littérature pour cet effet barrière [160–165],

résistant à l'oxydation d'où leur utilisation comme couche protectrice pour certaines applications à l'air.

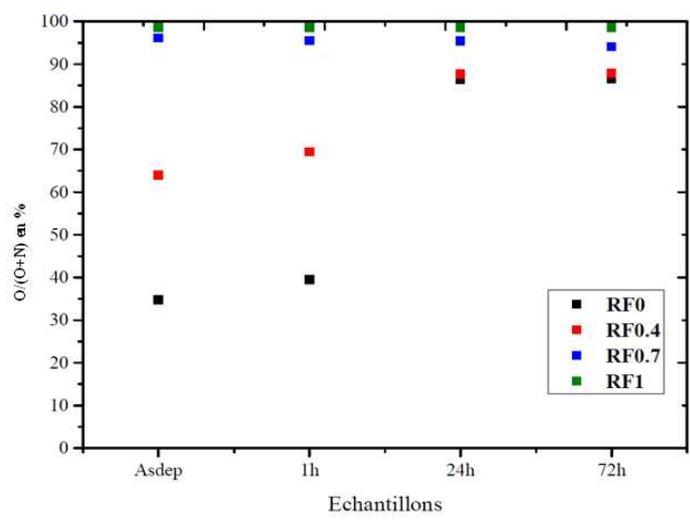


Figure 101 : Teneur en oxygène des échantillons avant et après différents temps de recuit à 500 °C sous air

4.2. Influence du recuit sur les propriétés optiques

Les échantillons qui ont subi un recuit sous air à 500 °C ont été caractérisés par ellipsométrie dans le but de mettre en évidence les modifications propriétés optiques. En fonction des échantillons et de la durée du recuit, les modèles utilisés sont composés d'un ou de deux matériaux, comme illustré sur la Figure 102. Pour les échantillons RF0 et RF0,4, après un recuit d'une heure, la modélisation prend en compte la couche initiale qui n'a pas subi de recuit (Asdep) et une couche superficielle oxydée de type Tauc-Lorentz. À partir de 24h de recuit, la modélisation se fait en utilisant une couche oxyde dont l'épaisseur varie et une couche fine considérée comme de la rugosité de surface de l'ordre de 5 nm (50% de couche oxydée et 50% de vide) (Figure 102). Nous en avons fait de même pour RF0,7 et RF1 dès le recuit d'1h.

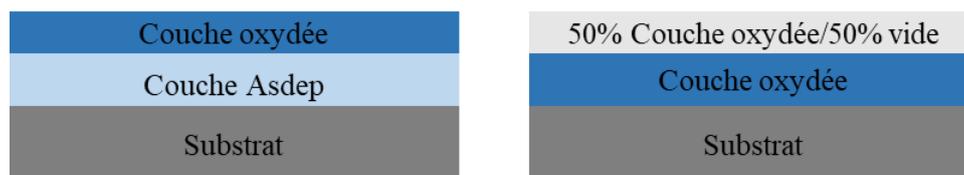


Figure 102 : Modèles utilisés pour l'ajustement des données ellipsométriques expérimentales des couches minces TaO_xN_y

De ces ajustements, nous avons approximé les épaisseurs de chaque échantillon en fonction de la durée de recuit (Figure 103) et pouvons en déduire que :

Pour RF0 et RF0,4 : après 1h de recuit, il y a incorporation partielle de l'oxygène due au recuit, mise en évidence par la couche supérieure d'oxyde alors qu'après 24h de recuit, il y a oxydation totale, conduisant à l'obtention de couches poreuses et à une augmentation drastique de leurs épaisseurs respectives. Après 72h de recuit, on remarque une diminution des épaisseurs pouvant s'expliquer par une cristallisation après recuit. Il serait dès lors intéressant de caractériser ces matériaux par la diffraction des rayons X. En effet, dans sa thèse, F. Zoubian [63] a pu montrer que le recuit à haute température a conduit à des phases cristallisées dans les couches minces d'oxynitrides de tantale.

Pour RF0,7 : L'épaisseur de la couche devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la durée du recuit augmente. Les analyses IBA ayant montré que cet échantillon est saturé en oxygène dès la couche initiale, cette observation peut s'expliquer par le fait que la couche devient poreuse.

Pour RF1 : L'épaisseur de cette couche est considérée comme stable et égale à 110 nm +/- 5 nm avant et après recuit. Le recuit sous air à 500 °C n'a pas eu d'influence sur la morphologie de cet échantillon. Cette observation est en accord avec les compositions chimiques déterminées par les analyses IBA.

Ces modifications structurales observées après recuit ont une influence sur les indices optiques (n et k) des matériaux.

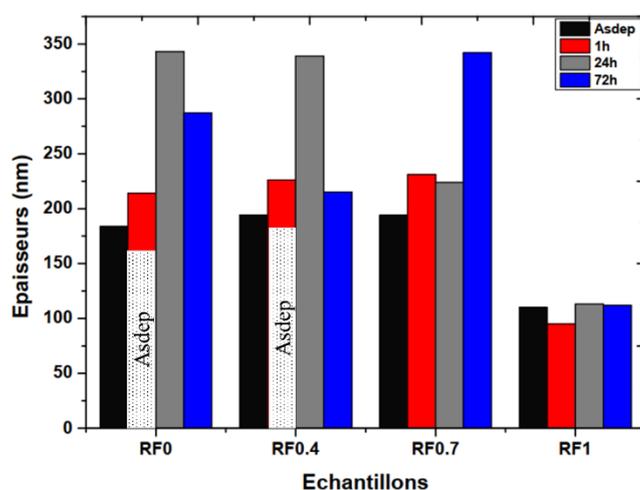


Figure 103 : Épaisseurs des couches minces TaO_xN_y avant et après recuit approximées par ellipsométrie

Sur la Figure 104 représentant les indices optiques (n et k) obtenus après l'ajustement ellipsométrique, nous pouvons constater d'une part que, de manière globale, les indices optiques diminuent dès la première heure de recuit, par rapport aux échantillons Asdep et que d'autre part, le comportement au recuit dépend de la durée de celui-ci :

- Après 1h de recuit : il y a diminution des indices de réfraction passant de la gamme [3,45 – 2,2] à la gamme [2,6 – 2,1]. Cela peut s'expliquer par l'incorporation partielle de l'oxygène dans les échantillons mise en évidence par les analyses IBA, les rendant semi-conducteurs. Ces échantillons tendent alors vers des oxydes avec des coefficients d'extinction plus bas ([0,07 – 0]) représentatifs des matériaux transparents.
- Après 24h et 72h de recuit : les analyses IBA ont montré qu'après ces durées de recuit, les échantillons sont saturés en oxygène à hauteur de 70% environ. Cela entraîne ainsi une diminution des n dont les valeurs sont comprises entre 1,9 et 2,1. Tous les échantillons sont donc des oxydes qui sont totalement transparents avec k nul.

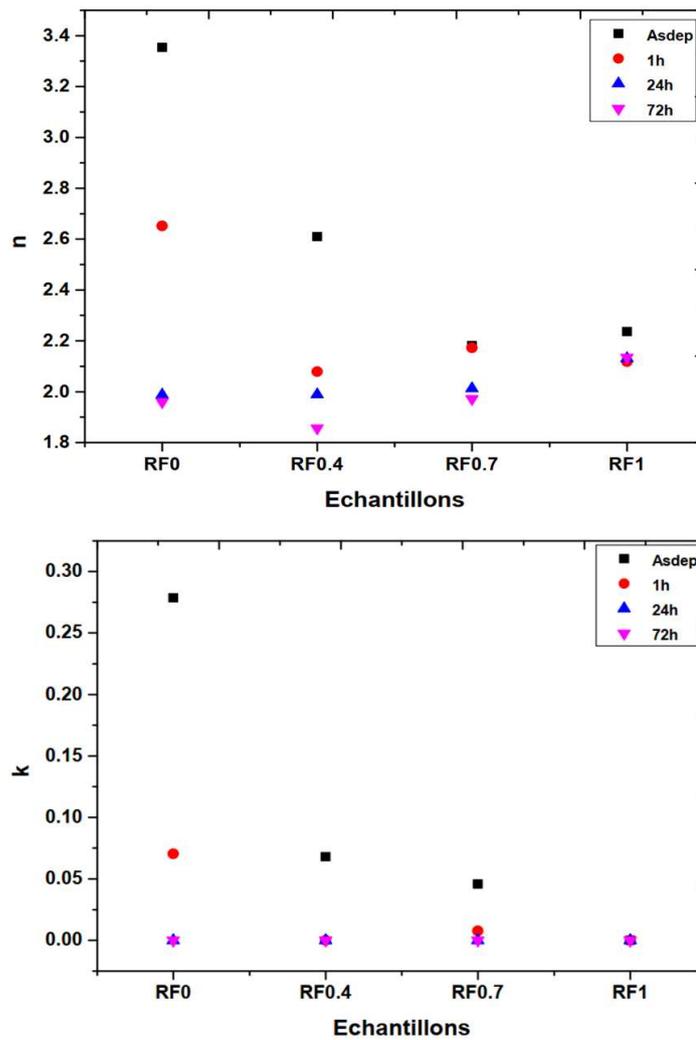


Figure 104 : Indices de réfraction et coefficients d'extinction des couches minces TaO_xN_y avant recuit (Asdep) et après recuit sous air à 500 °C pendant 1h, 24h et 72h

En somme, le recuit sous air à 500 °C a permis de modifier les propriétés physico-chimiques et optiques des oxynitrides de tantale élaborés dans ce travail. Plus le temps de recuit augmente, plus on tend vers des oxydes transparents saturés en oxygène. Cela est très intéressant pour cette étude dans la mesure où ces couches seront déposées comme revêtement terminal optique et protecteur sur des absorbeurs sélectifs.

5. Conclusions

Ce chapitre IV présente les travaux sur la couche superficielle de TaO_xN_y. Ce matériau est élaboré par pulvérisation d'une cible de tantale dans un plasma Ar/O₂/N₂ à débit total de gaz réactifs fixe. Le rapport de flux entre le flux de dioxygène injecté dans le réacteur et la somme des flux de dioxygène et de diazote est noté RF ($RF = \phi_{O_2} / (\phi_{O_2} + \phi_{N_2})$).

Le diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission optique a montré que le choix du débit de gaz total injecté dans le réacteur est primordial pour l'élaboration des oxynitrides. En effet, pour un débit de gaz $(\phi_{O_2} + \phi_{N_2}) = 3$ sccm, la teneur en oxygène est très élevée, favorisant l'élaboration d'oxydes de tantale. Pour $(\phi_{O_2} + \phi_{N_2}) = 2,4$ sccm, le passage des nitrides vers les oxydes se fait très rapidement, laissant moins de possibilité à un compromis alors que lorsque $(\phi_{O_2} + \phi_{N_2}) = 2$ sccm, il est possible d'obtenir une large gamme de débits pour laquelle nous pouvons élaborer des matériaux de la famille des oxynitrides de tantale.

Une étude sur l'influence du rapport de flux de gaz a été réalisée en prenant comme débit de gaz total 2 sccm puis en faisant varier RF de 0 à 2. Il en ressort que lorsque RF augmente, les matériaux deviennent moins riches en azote au profit de l'oxygène. De plus, les caractérisations chimiques (RBS, XPS) ont montré que les échantillons élaborés avec un rapport de flux faible ($0 \leq RF \leq 0,4$) contiennent une quantité assez importante d'oxygène en surface provenant de la contamination au CO₂ suite à l'exposition à l'air après élaboration. La fonction de distribution des paires a montré que l'échantillon RF0 contient une phase dominante Ta₃N₅ et RF0,4 est constitué d'un mélange TaON et Ta₂O₅. Toujours à faible rapport de flux, les propriétés optiques montrent des indices de réfraction élevés par rapport à ceux des couches absorbantes sélectives présentées dans le chapitre III et leurs transmittances sont faibles pour l'application visée. Dans le cas des matériaux élaborés à fort rapport de flux ($0,7 \leq RF \leq 1$), l'ensemble des caractérisations physico-chimiques et optiques ont montré des matériaux assez résistants à la contamination à l'air, composés essentiellement de phases oxynitride (TaON) et oxyde (Ta₃O₈ – Ta₂O₅). Leurs indices de réfraction (autour de 2,2) ainsi que leurs transmittances (~90%) font de ces oxynitrides de tantale des matériaux adéquats pour une application antireflet sur couche absorbante sélective.

Nous avons pu montrer dans ces travaux que la température du substrat sur lequel les matériaux sont élaborés n'a pas une influence significative. En effet, dans notre cas, les températures prises à l'ambient, à 200 °C et à 350 °C semblent avoir le même effet sur la croissance des matériaux avec tout de même une modification de surface (rugosité) pouvant justifier certaines modifications des propriétés optiques.

L'étude de l'influence d'un recuit sous air à 500 °C pendant 1h, 24h et 72h a permis d'observer une modification de la surface des matériaux (apparition de grains) au MEB et a confirmé l'instabilité des matériaux élaborés à faible RF ($0 \leq RF \leq 0,4$) de par l'augmentation de la quantité d'oxygène incorporé dans les couches après recuit alors que pour les matériaux élaborés à fort RF ($0,7 \leq RF \leq 1$), le taux d'oxygène est resté constant. Le recuit a permis, quel que soit le rapport de flux, d'élargir la gamme d'indices de réfraction des oxynitrides de tantale et d'obtenir, après une longue durée (72h), des matériaux transparents, indispensables pour atteindre l'objectif de ces travaux.

Dans le processus d'élaboration de la multicouche W/W-SiC:H/TaO_xN_y, nous avons étudié séparément d'une part la bicouche composée d'une couche réfléchissante de W et d'une couche absorbante de W-SiC:H et d'autre part la couche superficielle de TaO_xN_y. Dans le dernier chapitre (chapitre V), nous procéderons à l'étude complète des caractéristiques de cette multicouche en prenant le soin d'expliquer le choix des matériaux sélectionnés parmi ceux étudiés.

6. Points clés du chapitre IV

Diagnostic du plasma par SEO

- L'élaboration par pulvérisation réactive des oxynitrides de tantale dans un plasma Ar/O₂/N₂ relève du débit total de gaz réactif introduit dans le réacteur ($\phi_{O_2} + \phi_{N_2}$) et du rapport flux RF = $\phi_{O_2}/(\phi_{O_2} + \phi_{N_2})$.
- Dans ce travail, nous avons conclu que :
 - Pour $(\phi_{O_2} + \phi_{N_2}) < 2$ sccm le procédé est en mode RPE alors pour $(\phi_{O_2} + \phi_{N_2}) > 2,4$ sccm, on opère en mode RPC
 - L'intervalle $2 \text{ sccm} < (\phi_{O_2} + \phi_{N_2}) < 2,4 \text{ sccm}$ est propice à l'obtention d'une large gamme de débits pour l'élaboration des couches minces de stœchiométrie TaO_xN_y.

Propriétés des matériaux

L'étude des propriétés des couches TaO_xN_y par diverses techniques de caractérisations physico-chimiques et optiques a montré que :

- L'augmentation progressive du rapport de flux RF entraîne une substitution de l'azote par l'oxygène.
- Lorsque $0 \leq RF \leq 0,4$: le taux de contamination à l'air est très élevé pour ces matériaux qui sont structurés par des phases nitrurées (Ta₃N₅, pour RF0) et un mélange de phases oxyde et oxynitride (Ta₂O₅ et TaON pour RF0,4). Leurs indices de réfraction sont élevés et leurs capacités de transmission restent faibles pour l'application solaire visée. Leurs propriétés sont modifiées significativement par un recuit sous air naturel à 500 °C.
- Lorsque $0,7 \leq RF \leq 1$: les échantillons subissent une contamination à l'air de manière très modérée, mais leurs propriétés ne sont pas modifiées sous influence d'un recuit sous air à 500°C. Leur stabilité peut s'expliquer par le mélange de phase oxyde et oxynitride contenu dans leur structure (TaON-Ta₂O₅-Ta₃O₈ pour RF0,7 et TaON-Ta₂O₅ pour RF1). Ces matériaux présentent une gamme d'indice de réfraction et une capacité de transmission (~90%) favorable à l'application AR sur couche absorbante sélective.
- Un recuit sous air permet de modifier la nature optique des couches minces TaO_xN_y de par une modification chimique (oxydation) et structurale (cristallisation).

Chapitre V : Élaboration des multicouches W/W-SiC:H/TaO_xN_y

Dans les précédents chapitres, nous avons étudié de manière détaillée deux types de matériaux : 1) une bicouche composée d'une couche métallique réfléchissante infrarouge (W) élaborée par PVD RF magnétron dans un plasma d'argon pur, et d'une couche absorbante de type W-SiC:H déposée sur la couche de W par PVD réactive assistée par sources microondes d'une cible de tungstène dans un plasma Ar/TMS ; et 2) une couche antireflet de type TaO_xN_y élaborée par pulvérisation réactive impliquant une cible de tantale dans un plasma Ar/O₂/N₂.

Le couplage de plusieurs méthodes de caractérisation des matériaux ainsi que la caractérisation des plasmas a permis d'une part d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes de croissance des couches déposées et d'autre part, d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. L'étude des propriétés optiques effectuée a fourni des informations déterminantes pour vérifier les potentialités de la multicouche W/W-SiC:H/TaO_xN_y à l'aide des simulations optiques avec le logiciel COPS, qui constituent la majeure partie de ce dernier chapitre.

Dans la section 1, nous allons montrer par simulation l'effet de l'addition de la couche antireflet sur la bicouche absorbante sur les propriétés physico-chimiques et optiques de l'empilement complet W/W-SiC:H/TaO_xN_y. Nous justifierons ainsi le choix des matériaux retenus pour l'élaboration des empilements.

Dans la section 2, à partir des résultats des simulations optiques, un exemple de multicouche performante déposée expérimentalement sera étudiée par différentes techniques de caractérisation, dans l'optique de déterminer ses performances pour l'application souhaitée.

Enfin dans la section 3, nous allons nous intéresser aux perspectives d'amélioration des performances solaires de l'empilement W/W-SiC:H/TaO_xN_y, motivées par une méthode d'optimisation des couches minces intégrée au logiciel COPS.

1. Effet de la couche antireflet sur la couche absorbante

1.1. Choix des matériaux

Dans le chapitre III de ces travaux, nous avons étudié les bicouches W/W-SiC:H déposées par pulvérisation d'une cible de tungstène dans un plasma Ar/TMS, pour un taux de précurseur gazeux allant de 1% de TMS à 28% de TMS, assistée de sources microondes. Le couplage de plusieurs techniques de caractérisation et l'application d'une étape de recuit a permis d'observer que les échantillons à 18% de TMS et 28% de TMS sont des candidats potentiels comme absorbeur de la multicouche (Figure 105).

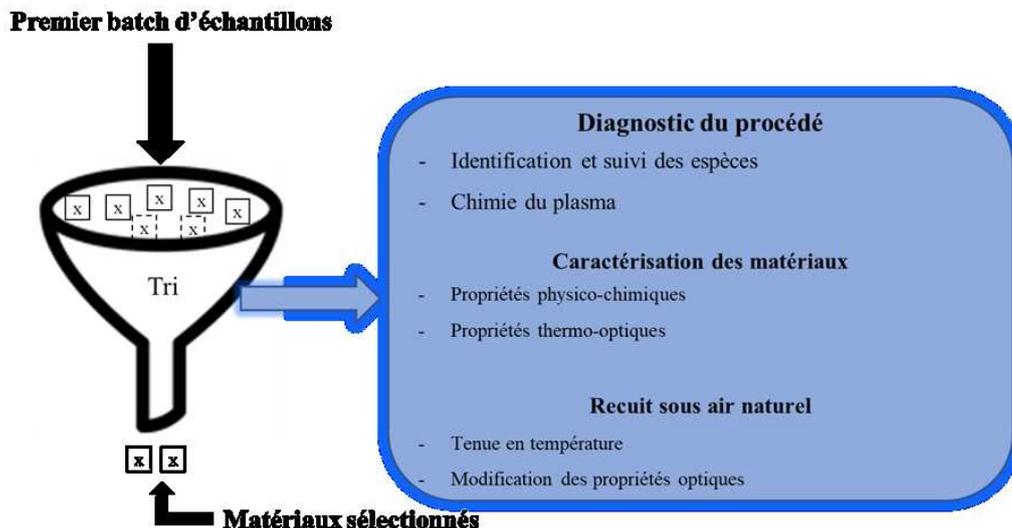


Figure 105 : Illustration du circuit de caractérisation des échantillons W/W-SiC:H et sélection des matériaux considérés comme bons candidats pour l'élaboration des multicouches W/W-SiC:H/TaO_xN_y

Dans le chapitre IV, nous avons étudié les monocouches TaO_xN_y déposées par pulvérisation d'une cible de tantale dans un plasma Ar/O₂/N₂ en fonction du rapport de flux (RF) entre le flux de O₂ et le flux total de gaz réactifs (O₂ + N₂) dans le réacteur (pour un débit total fixé à 2 scm). De cette étude, il en ressort que lorsque RF tend vers 1, les matériaux tendent vers les oxydes. Les analyses XPS dans le volume des matériaux ont montré une influence du faisceau de rayons X sur la stabilité des échantillons et d'après ces résultats, l'échantillon RF0,7 semble satisfaire les conditions définies pour être déposé sur la bicouche absorbante. Cependant, dans cette partie nous allons effectuer les simulations optiques avec les quatre types de matériaux TaO_xN_y

étudiés, dans le but de mettre en évidence l'effet de la couche l'antireflet sur les couches absorbantes.

1.2. Simulation optique

Pour étudier l'effet de l'ajout de la couche antireflet sur les couches W/W-SiC:H, nous avons choisi de manière arbitraire d'utiliser la couche W-SiC:H élaborée avec 18% de TMS (4,5 sccm) avant recuit (18% Asdep) étudié dans le chapitre III et l'ensemble des oxynitrures étudiés dans le chapitre IV. Les indices de réfraction spectraux dont nous rappelons la valeur à 1,99 eV dans le Tableau 26 ont été pris comme données d'entrée dans le logiciel COPS. Les épaisseurs des couches utilisées sont celles mesurées expérimentalement par MEB. À titre d'illustration, un empilement simulé est représenté sur la Figure 106 avec S0 le nom de la tricouche correspondant à l'empilement W/[W-SiC:H(18% Asdep)]/RF0. Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Figure 107.

Tableau 26 : Indices de réfraction et épaisseurs de la couche absorbante élaborée avec 18 % de TMS avant recuit (18% Asdep) et des oxynitrures de tantale utilisés comme données d'entrée pour les simulations optiques

Échantillons	Indices de réfraction n	
	à 1,99 eV	
		Épaisseurs (nm)
18% Asdep	3,15	86/165
RF0	3,49	184
RF0,4	2,71	194
RF0,7	2,11	194
RF1	2,16	110

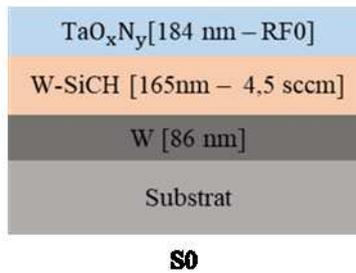


Figure 106 : Illustrations des empilements simulés avec le logiciel COPS. Les épaisseurs sont celles déterminées expérimentalement par MEB.

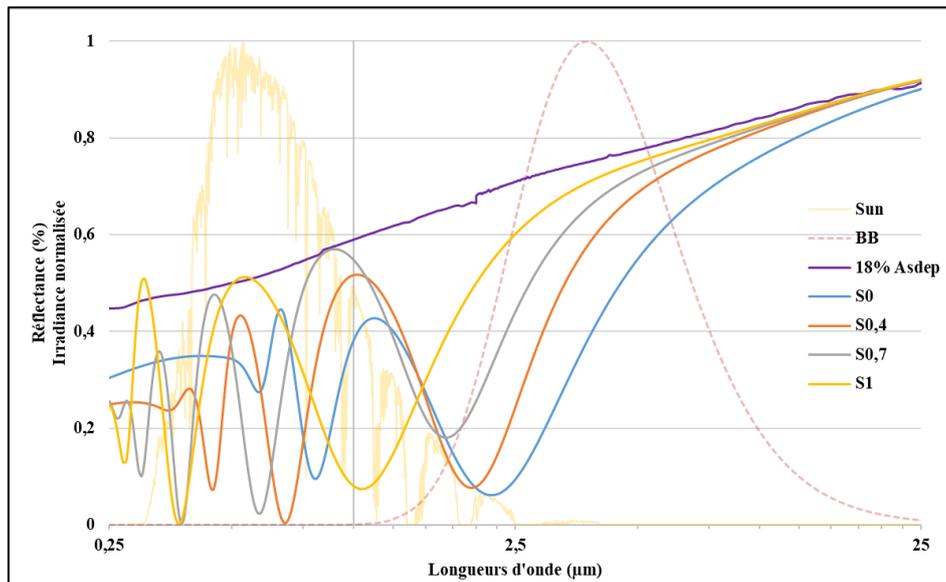


Figure 107 : Courbes de réflectance simulées des tricouches W/W-SiC:H/TaON comparées à celle de la bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 18 % de TMS (4,5sccm)

La première remarque concerne l'allure des courbes. Nous pouvons observer la sélectivité spectrale pour les tricouches, contrairement à la bicouche Asdep. Ensuite, dans la gamme du visible et du proche infrarouge (Vis-NIR), la courbe de réflectance des bicouches montre une quasi-linéarité avec des valeurs allant jusqu'à 60% pour la bicouche 18% Asdep, due à sa nature métallique. En déposant un antireflet par-dessus, nous observons des minima et des maxima de réflectance, qui sont plus ou moins intenses selon le rapport de flux des oxynitrides de tantale. L'échantillon S0 a la même allure que 18% Asdep vers les longueurs d'onde plus petites ([0,25 µm - 0,45 µm], avec une réduction de la réflectance, mais présente moins d'oscillations que les autres empilements. En effet, plus le rapport de flux des gaz réactifs utilisés pour le dépôt des

oxynitrides de tantale élaborés sur la couche absorbante est élevé (c'est-à-dire en passant de S0,4 à S1), plus le minimum de réflexion atteint est bas. Ceci est dû à la nature chimique des matériaux TaO_xN_y, qui se rapprochent des oxydes à mesure que RF augmente. Ces matériaux plus oxydés sont plus transparents dans le visible (*cf.* Chapitre IV section 2.3.2 page 161) et ont des indices de réfraction plus bas (Tableau 26), bien mieux adaptés à l'effet antireflet recherché. Ces modifications ont naturellement une influence sur les performances solaires, présentées dans le Tableau 27. En effet, dans cette gamme du visible et du proche infrarouge, nous assistons à une augmentation de l'absorptance solaire par rapport au 18% Asdep, ce qui est très encourageant pour l'application visée.

Dans le domaine de l'infrarouge (IR), toutes les courbes des tricouches ont la même allure et les réflectances sont inférieures à celle de la bicouche 18% Asdep, avec cependant un décalage vers le visible dans le sens de croissance du rapport de flux RF (passage de RF0 à RF1). Il est à noter que les épaisseurs des couches TaO_xN_y sont différentes, facteur qui peut aussi créer un décalage en longueur d'onde dans les spectres de réflectance. Cependant les couches RF0,4 et RF0,7 ont la même épaisseur, donc cet effet de décalage serait plutôt dû à un changement d'indice de réfraction, lié à la différence de nature chimique du matériau. La tricouche S0 a la réflectance la plus basse, cela étant dû à l'indice de réfraction de la couche RF0 qui est plus élevé que celui de la couche absorbante, entraînant un phénomène inverse de l'antireflet. L'absorptance solaire n'en est pourtant pas détériorée (Tableau 27), sans doute car la nature Ta₃N₅ de la couche supérieure en fait un absorbeur partiel. C'est aussi en partie pourquoi son émittance est la plus élevée, bien que la réponse optique de cet empilement pourrait peut-être se trouver améliorée à une épaisseur plus élevée de la couche supérieure (provoquant un décalage du spectre de réflectance vers les faibles longueurs d'onde). De la même manière que précédemment, plus le rapport de flux augmente, plus la réflectance augmente et se confond avec celle de la bicouche aux grandes longueurs d'onde (vers 17 μm). On peut lier le rapport de flux de gaz utilisé pour élaborer les oxynitrides de tantale, et donc la nature chimique et optique (indices de réfraction et d'absorption) de ces derniers, avec la réflectance spectrale des empilements et les performances solaires résultantes. En effet, la diminution de la réflectance a entraîné une augmentation de l'émittance thermique, et plus on tend vers RF = 1, plus l'écart entre l'émittance de la couche absorbante seule et la multicouche se réduit.

La modification de l'absorptance solaire et de l'émittance thermique a aussi naturellement une influence sur le rendement héliothermique (Tableau 27), qui augmente de près de 20% lorsqu'une couche de TaON à RF1 (très oxydée) est déposée sur la bicouche 18% Asdep. Ainsi,

nous pouvons dire que l'ajout de la couche antireflet sur la couche absorbante permet d'améliorer les performances solaires, surtout par l'augmentation de l'absorptance solaire dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ces observations ont été faites dans plusieurs travaux de recherche, comme ce fut le cas pour ceux de Rubio [76]. Il a travaillé sur une couche antireflet Ta₂O₅ déposée sur une cellule solaire silicium. Les caractérisations optiques dans la gamme de longueurs d'onde allant de 0,25 μm à 2,5 μm ont montré une augmentation du rendement de la cellule solaire passant de 9,5% à 12,9%. Dans la même optique, Rebouta et al. [62] ont élaboré une bicouche de type W/Al₂O₃:W sur laquelle ils ont déposé une couche antireflet SiO₂. Les mesures de réflectance ont permis de montrer une absorptance solaire qui atteint 95,5% et une émittance thermique de 12%.

Tableau 27 : Performances solaires simulées des tricouches W/W-SiC:H/TaON comparées à celle des bicouches W/W-SiC:H élaborées avec 18 % de TMS (4,5 sccm) avant recuit

Échantillons	18 % Asdep	S0	S0,4	S0,7	S1
α_s (%)	44,3	70,0	71,0	64,5	67,9
ε (T) (%)	20,6	49,5	37,2	31,1	26,4
η (T) (%)	26,2	29,8	40,9	39,3	46,5

Afin d'étudier expérimentalement l'effet de la couche antireflet sur la couche absorbante, nous allons, dans ce qui suit, déterminer les propriétés physico-chimiques et optiques d'une tricouche parmi celles qui ont été simulées. À titre d'exemple, nous avons choisi d'expérimenter la tricouche S0,7 dans cette première étude, de par sa nature oxydée favorable aux performances solaires.

1.3. Résultats expérimentaux sur l'effet de l'ajout de la couche antireflet sur la couche absorbante

Parmi les échantillons qui ont été simulés, nous avons choisi de déposer expérimentalement la tricouche S0,7 sur substrat Si, dans le but de comparer les résultats expérimentaux et les

résultats issus de la simulation des performances solaires. Les conditions d'élaboration de ces couches sont mentionnées dans le chapitre III pour la bicouche (cf. section 1.3.1 page 93) et dans le chapitre IV pour la couche supérieure (cf. section 2 page 145). Nous avons caractérisé la morphologie par MEB, obtenu la composition chimique par EDS pour terminer par l'analyse des propriétés optiques par spectrophotométrie.

1.3.1. Analyse morphologique et de composition de la couche S0,7

Sur la Figure 108, l'image MEB en tranche montre la présence de trois couches distinctes pour la tricouche (à droite), contre deux pour la bicouche (à gauche). L'interface entre la couche W-SiC:H et celle de W est très peu visible, comme ce qui avait déjà été remarqué dans le chapitre III dans les deux cas étudiés ; alors que pour la tricouche, l'interface entre l'oxynitride et la couche absorbante est très nette.

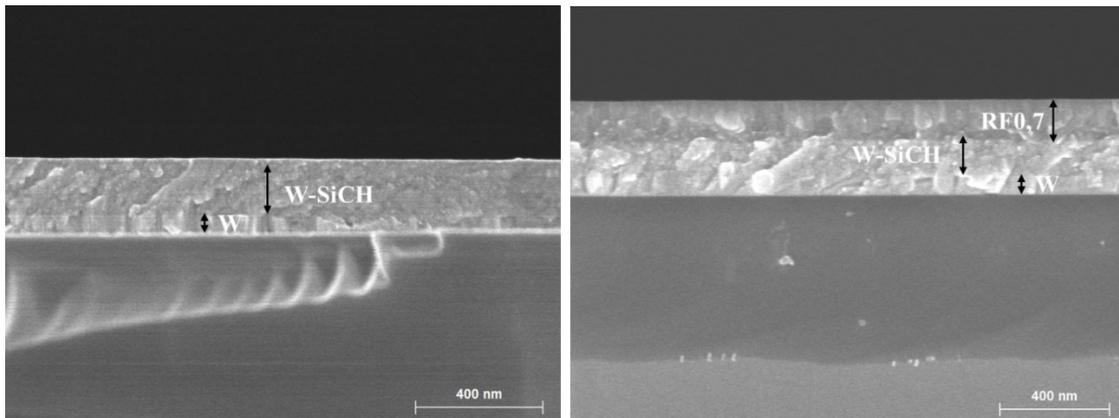


Figure 108 : Images MEB en tranche de la bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 18% de TMS (à gauche) et de la tricouche S0,7 constituée de la même bicouche sur laquelle une couche TaO_xN_y élaborée avec un rapport de flux RF = 0,7 a été déposée (à droite)

Les compositions atomiques des échantillons sont présentées dans le Tableau 28. La tricouche est composée de carbone à 32%, contre 57 % pour la bicouche seule. Logiquement, en moyenne la concentration des espèces Si et W est également plus élevée dans le cas de la bicouche W/W-SiC:H. Dans le chapitre 4, les concentrations atomiques des espèces Ta, O et N de la couche RF0,7, reportées dans le Tableau 28, sont respectivement de 26,5 %, 70,7 % et 2,8 %, traduisant une diminution logique de Ta et O mais une augmentation inattendue de N. D'une part, la

diminution du pourcentage atomique des éléments chimiques peut s'expliquer par la différence entre l'épaisseur de l'empilement complet (qui est plus importante) et celle de la bicouche seule ; et d'autre part, l'augmentation du pourcentage de N dans la multicouche pourrait traduire une modification de la nature de la couche antireflet lorsqu'elle est déposée sur la bicouche absorbante. Néanmoins, rappelons que cette répartition de la concentration atomique a été déterminée par l'EDS, il s'agit donc d'une large approximation faite sur l'épaisseur globale de l'échantillon et d'une partie du substrat, et non dans chaque couche. Des analyses par technique IBA seraient donc nécessaires afin d'avoir la composition atomique précise.

Tableau 28 : Composition atomique de la tricouche S0,7 comparée à celles de la bicouche absorbante 18% Asdep et de la couche antireflet RF0,7

Échantillons	Si	C	W	Ta	O	N
18% Asdep	12,9	56,7	28,9	-	1,28	-
RF0,7	-	-	-	26,5	70,7	2,8
S0,7	6,7	31,7	14,5	15,3	23,9	7,9

1.3.2. *Analyse des propriétés thermo-optiques de la multicouche S0,7*

Sur la Figure 109, nous avons représenté les courbes de réflectance simulée et expérimentale de la tricouche S0,7 et dans le Tableau 29, indiqué les valeurs des performances solaires dans chacun des cas. De manière générale, on observe un décalage de la courbe expérimentale vers de plus basses longueurs d'onde par rapport à la courbe simulée, induisant une diminution de l'émittance thermique par rapport aux valeurs obtenues pour la simulation. La réflectance dans le domaine du Vis-NIR est légèrement plus élevée dans le cas de la simulation, mais les modifications induites sur l'absorptance solaire sont moins significatives. Ainsi, il y a une amélioration du rendement héliothermique. Cette différence entre simulation et expérimentation peut provenir en partie des interfaces réelles entre les différentes couches d'une part et avec le substrat d'autre part, qui sont moins nettes que celles considérées par la simulation. Le décalage en longueurs d'onde provient probablement aussi et surtout d'une légère variation

des épaisseurs des couches entre l'empilement simulé et celui élaboré, peut-être dû à une modification de la bicouche initial lors du dépôt de la couche de surface. Par rapport à la bicouche, la tricouche a permis d'augmenter considérablement l'absorptance solaire, tout en augmentant légèrement l'émittance thermique. Cela conduit à une augmentation notable du rendement héliothermique passant de 21,5% pour la bicouche à 41,0 % pour la tricouche.

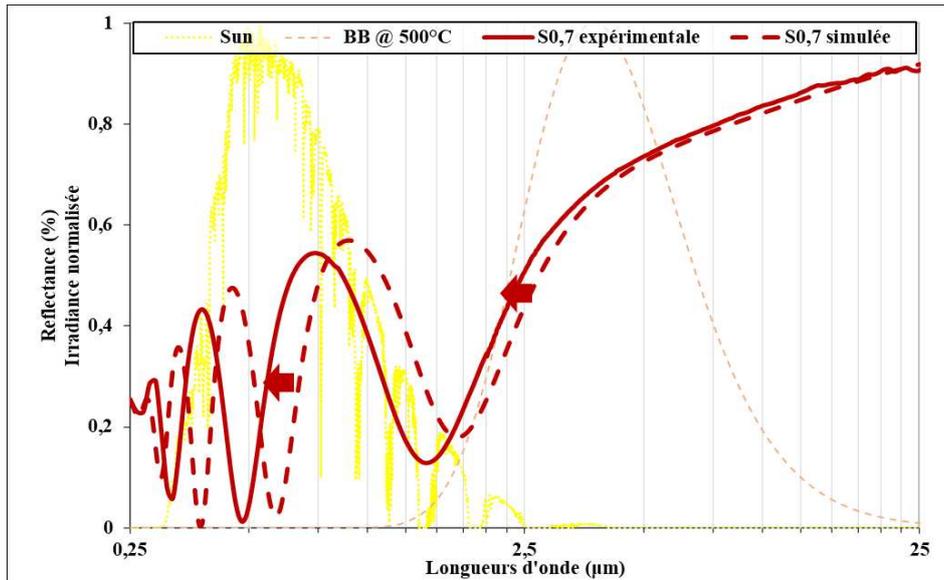


Figure 109 : Courbes de réflectance expérimentale et simulée de la tricouche S0,7

Tableau 29 : Propriétés optiques expérimentales de la tricouche S0,7 comparées aux valeurs obtenues par simulation optique et à celles de la bicouche absorbante 18% Asdep

Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)
18 % Asdep	40,9	22,1	21,5
S0,7 simulée	64,5	31,1	39,3
S0.7 expérimentale	65,4	27,8	41,0

En somme, l'ajout de la couche antireflet TaO_xN_y permet d'améliorer les performances solaires des couches absorbantes W/W-SiC:H. Les valeurs obtenues dans cette première étude restent faibles pour l'application visée, cependant ni la nature des matériaux ni les épaisseurs des couches, qui influent fortement sur ces performances, n'ont encore été optimisées. Sur la base

de ces premières conclusions, nous allons maintenant proposer une multicouche plus performante, motivée par un choix judicieux et adéquat des couches minces qui la composent.

2. Proposition d'une multicouche performante W/W-SiC:H/TaO_xN_y

2.1. Simulations optiques

Afin de proposer une multicouche adéquate, nous avons effectué des simulations en prenant les échantillons 18% et 28% Asdep et recuits, sur lesquels nous avons ajouté les différents oxynitrures de tantale (de RF0 à RF1). Dans le Tableau 30, nous rappelons les valeurs à 1,99 eV des indices de réfraction spectraux de chaque couche que nous avons renseignés comme données d'entrée dans le logiciel COPS, en plus des épaisseurs qui ont été mesurées expérimentalement dans les chapitres précédents. Les résultats de ces simulations sont présentés dans le Tableau 31.

Tableau 30 : Indices de réfraction et épaisseurs des couches de la bicouche W/W-SiC:H (28% Asdep, 28% recuit, 18% Asdep, 18% recuit) et des couches antireflets (RF0, RF0,4, RF0,7 et RF1) utilisés comme données d'entrée pour les simulations optiques

Échantillons	Indices de réfraction n	Épaisseurs (nm)	
	à 1,99 eV	W/W-SiC:H	TaO _x N _y
28% Asdep	2,88	78/177	-
28% recuit	1,88	78/236	-
18% Asdep	3,15	86/165	-
18% recuit	1,85	50/202	-
RF0	3,49	-	184
RF0,4	2,71	-	194
RF0,7	2,11	-	194
RF1	2,16	-	110

Tableau 31 : Résultats des simulations optiques pour différents designs de tricouches à partir des bicouches 28% Asdep (simulation 1a), 28% recuit (simulation 1b), 18% Asdep (simulation 1c) et 18% recuit (simulation 1d)

28% Asdep		Simulation 1a				
Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)	Épaisseurs des couches (nm)		
				W	W-SiC:H	TaO _x N _y
28 % Asdep	65,4	42,6	27,8	78	177	0
T0	71,8	62,4	21,2	78	177	184
T0.4	80,1	61,4	30,3	78	177	194
T0.7	81,2	55,6	36,1	78	177	194
T1	83,5	49,8	43,1	78	177	110
28% recuit		Simulation 1b				
Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)	Épaisseurs des couches (nm)		
				W	W-SiC:H	TaO _x N _y
28 % recuit	84,4	37,9	51,0	78	236	0
T0	68,0	68,3	12,6	78	236	184
T0.4	68,9	16,9	55,1	78	236	194
T0.7	68,6	11,2	59,5	78	236	194
T1	66,7	13,1	56,0	78	236	110
18% Asdep		Simulation 1c				
Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)	Épaisseurs des couches (nm)		
				W	W-SiC:H	TaO _x N _y
18 % Asdep	40,9	22,1	21,5	86	165	0
S0	70,0	49,5	29,8	86	165	184
S0.4	71,0	37,2	40,9	86	165	194
S0.7	64,5	31,1	39,3	86	165	194
S1	67,9	26,4	46,5	86	165	110
18% recuit		Simulation 1d				
Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)	Épaisseurs des couches (nm)		
				W	W-SiC:H	TaO _x N _y
18 % recuit	63,6	33,4	34,1	50	202	0
S0	71,1	21,6	17,9	50	202	184
S0.4	79,9	57,5	33,2	50	202	194
S0.7	84,3	51,6	42,5	50	202	194
S1	84,4	47,4	45,9	50	202	110

De toutes ces simulations, il ressort que lorsque l'indice de réfraction de l'antireflet est inférieur à celui de la couche sélective absorbante, il y a une augmentation significative de l'absorptance solaire dans le domaine du visible et du proche infrarouge, qui correspond à une réduction de la réflectance dans cette gamme de longueur d'onde. Cela est en accord avec le principe d'un film antireflet, dont l'indice de réfraction doit être inférieur à l'indice de la couche sous-jacente. De plus, les absorptances solaires les plus élevées sont obtenues lorsque, parmi les oscillations multiples observées sur les courbes de réflectance, le minimum de réflectance le plus proche de zéro coïncide avec la gamme d'émission maximale du spectre solaire, autour de 610 nm [166] (Annexes).

La simulation 1b a montré que le meilleur rendement héliothermique est obtenu lorsque la couche antireflet RF0,7 est déposée sur la bicouche W/W-SiC:H recuite, avec $\alpha_5 = 68,6\%$ et $\varepsilon(500^\circ\text{C}) = 11,2\%$ conduisant à un rendement héliothermique de 59,5%. Cela est cohérent avec les études réalisées sur les deux matériaux de manière séparée. En effet, le 28% recuit pendant 3h sous air à 500 °C présente les meilleures performances solaires parmi les couches absorbantes étudiées, et une tenue en température à plus longue durée ; RF0,7 quant à lui, a montré une transmittance de 90% à 633 nm, une stabilité sous rayons X (cf. sections 2.1.2.2 page 153 et 2.3.2 page 161) et une bonne stabilité thermique à 500 °C sous air jusqu'à 72h.

Ainsi, nous proposons de nous intéresser à l'empilement composé d'une bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 28% de TMS recuit pendant 3h à 500 °C sous air, et d'une couche antireflet TaO_xN_y élaborée avec un rapport de flux RF0,7 pour la suite de notre étude. La Figure 110 présente l'empilement, nommé *T0,71b*, étudié avec les épaisseurs des monocouches mesurées expérimentalement, dont nous allons caractériser les propriétés physico-chimiques et optiques.

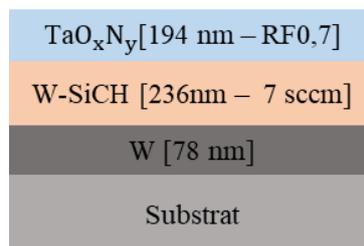


Figure 110 : Empilement performant proposé composé de la bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 28% de TMS recuit pendant 3h à 500°C sous air naturel et de la couche antireflet TaO_xN_y élaborée avec un rapport de flux RF0,7

2.2. **Élaboration et caractérisation de la solution multicouche proposée**

Pour étudier la multicouche *T0,71b* proposée, nous avons d'une part élaboré la bicouche W/W-SiC:H par PVD réactive assistée dans les conditions décrites dans le chapitre III (*cf.* section 1.3.1 page 93) avec 28% de TMS (soit 7 sccm) dans le réacteur IDEFIX. Cet échantillon a ensuite été recuit pendant 3h à 500 °C sous air dans un four à moufle puis transféré dans le réacteur PLASSYS pour le dépôt de la couche supérieure de type TaO_xN_y élaborée avec un rapport de flux RF = 0,7. Les propriétés physico-chimiques et optiques de cet empilement sont présentées ci-dessous.

2.2.1. *Analyse de la morphologie et de la composition atomique de la solution multicouche proposée*

Une image MEB en tranche de la multicouche *T0,71b* est présentée sur la Figure 111. On peut y voir la superposition de quatre couches distinctes, contre trois attendues. Cela est dû à l'apparition de la couche oxydée après recuit de la bicouche 28%, en accord avec l'oxydation partielle des couches W/W-SiC:H sous l'effet d'un recuit sous air. Selon les mesures d'épaisseurs obtenues au MEB, les couches [W], [WSiC + WSiCO] et RF0,7 sont respectivement de 67 nm, 246 nm et 160 nm. Ces épaisseurs sont différentes des épaisseurs théoriques que nous nous sommes fixées. Cette différence peut provenir de l'imprécision de mesure d'épaisseur au MEB, mais aussi très probablement des imprécisions liées à l'expérimentation lors du dépôt et du recuit (arrêt manuel du dépôt par exemple). De manière globale, cet échantillon est composé de tous les éléments de chacune des couches, avec en majorité du C et du O ; le pourcentage de Si à 13,9% est à considérer en prenant en compte le substrat en silicium sur lequel sont déposées les couches. Les valeurs des pourcentages atomiques sont annexées à l'image MEB sur la Figure 111.

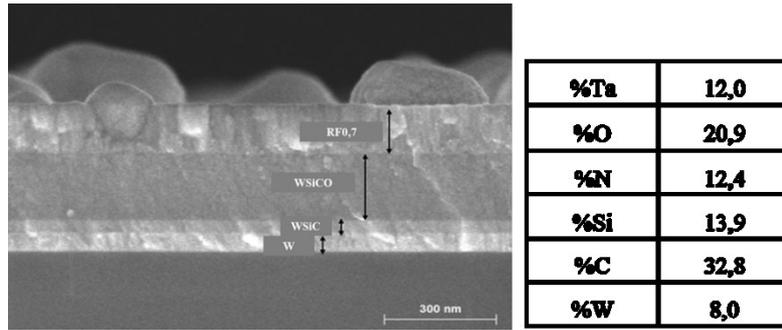


Figure 111 : Image MEB en tranche de la solution multicouche *T0,71b*

2.2.2. Analyse des propriétés optiques de la solution multicouche

Le spectre de réflectance de l'échantillon *T0,71b* a été obtenu par spectrophotométrie. Il est présenté sur la Figure 112, comparé au résultat de la simulation optique. Les courbes expérimentales et simulées montrent un comportement spectralement sélectif de par la faible réflectance dans le domaine du visible et du proche infrarouge et de la réflectance élevée dans le domaine de l'infrarouge.

Par rapport à la courbe simulée, la réflectance est moins élevée sur toute la gamme spectrale pour la courbe expérimentale, entraînant une différence entre les performances solaires théoriques et expérimentales. En effet, le Tableau 32 montre que l'empilement expérimental a une absorptance solaire de près de 84%, contre 68% pour l'empilement simulé. Plus précisément, dans la gamme du Vis-NIR, les courbes sont caractérisées par des oscillations multiples localisées dans un domaine de longueurs d'onde couvert par le spectre solaire ([0,25 μm – 2 μm]). Cela veut dire que dans cette zone, il y aura une possibilité d'absorption élevée du flux solaire.

La valeur de l'émittance thermique atteint 37 % dans le cas de l'empilement expérimental (Tableau 32), ce qui pour les récepteurs de centrales solaires reste très élevé, alors qu'en simulation elle est de l'ordre de 11%. Cela s'explique par le fait que dans le domaine de l'infrarouge, bien qu'atteignant une valeur maximale de 90%, la réflectance est faible dans la gamme d'émission du corps noir, contrairement à la simulation.

Ces différences observées ont une influence sur le rendement héliothermique. En effet, la valeur expérimentale obtenue est de 51% contre 59 % pour la valeur simulée (Tableau 32). Cette différence entre la simulation et l'expérience provenant de la chute de la réflectivité peut s'expliquer par une modification de la composition chimique atomique, observée dans la

section 1.3.1 de ce chapitre dans la mesure où les écarts d'épaisseurs entre simulation et expérimentation n'impactent pas significativement les propriétés optiques comme nous l'avons montré sur la Figure 112 en représentant le spectre de réflectivité simulé prenant en compte les valeurs expérimentales des épaisseurs de chacune des couches mesurées au MEB (T071b simulée*).

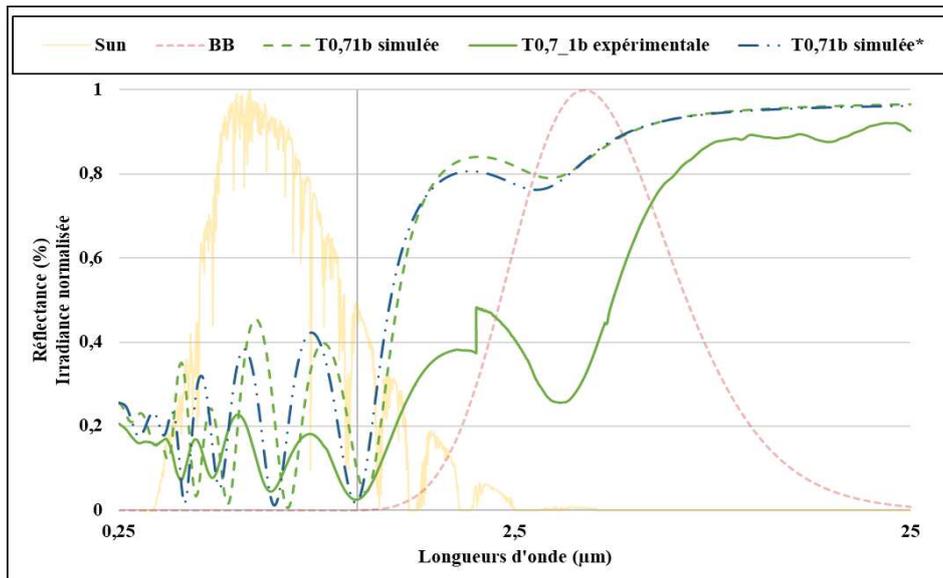


Figure 112 : Spectres de réflectance expérimentale et simulées de l'empilement *T0,71b*. La courbe *T0,71b* simulée* correspond à celui des épaisseurs expérimentales de la tricouche mesurées au MEB

Tableau 32 : Performances solaires de la multicouche *T0,71b* expérimentée, comparée aux valeurs issues de la simulation optique

Échantillons	α_s (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)
<i>T0,71b</i> simulée	68,6	11,2	59,5
<i>T0,71b</i> simulée*	67,9	11,6	58,5
<i>T0,71b</i> expérimentale	84,2	37,3	51,3

Dans les études précédentes, nous avons mis en lumière l'intérêt d'un recuit comme étape du processus d'élaboration permettant d'améliorer et de stabiliser les performances solaires des

couches minces. Pour cette raison, la multicouche T0,71b complète proposée a également subi un recuit sous air à 500 °C. Les résultats sont présentés ci-après.

2.3. Recuit de courte durée sous air de la solution multicouche W/W-SiC:H/TaO_xN_y

La tricouche T0,71b a subi un recuit sous air dans un four à moufle classique à une température de 500 °C pendant 1h. Dans les sous-sections qui suivent, nous avons étudié les éventuelles modifications des propriétés physico-chimiques et optiques après le recuit.

2.3.1. Analyse de la morphologie et de la composition atomique

La Figure 113 présente les découpes des échantillons T0,71b avant et après recuit observées par MEB. Aucune dégradation physique n'est à noter (fissures, cloques...). La sous-couche réfléchissante infrarouge [W:C] a la même épaisseur avant et après recuit, elle est de 67 nm ; de même que la couche [WSiC] dont l'épaisseur est de 37 nm. L'épaisseur de la couche [WSiCO], apparue après le recuit de la bicouche W/W-SiC:H (cf. Chapitre III section 2.1 page 125), a légèrement évolué, passant de 209 nm à 218 nm. La couche [RF0,7] quant à elle s'est élargie de 5 nm. L'observation en surface de l'échantillon recuit montre une hétérogénéité en surface, indiquant une augmentation de la rugosité après recuit.

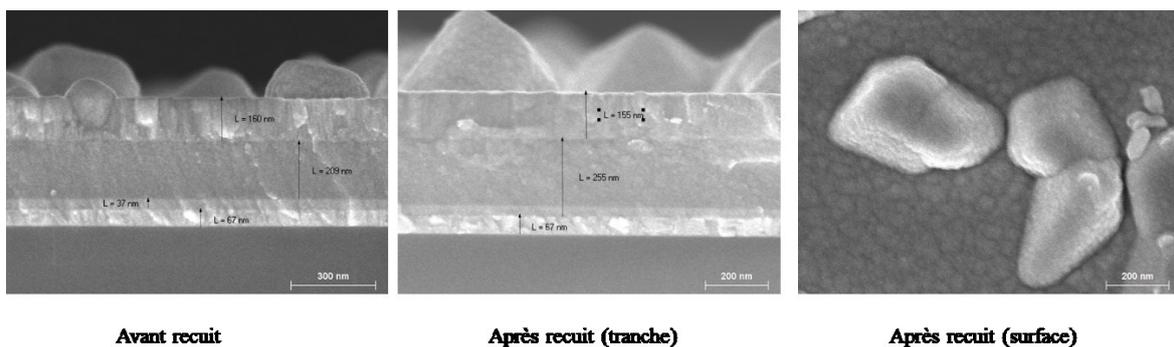


Figure 113 : Images MEB de l'empilement T0,71b tel que déposé (avant recuit) et après recuit (surface et tranche) sous air naturel à 500 °C pendant 1h

La faible augmentation des épaisseurs des couches [WSiCO] et [RF0,7] peut provenir d'une incorporation d'oxygène due au recuit sous air. En effet, dans le Tableau 33 dans lequel les

pourcentages atomiques des éléments chimiques sont indiqués, nous pouvons voir que les modifications observées proviennent en partie de la couche antireflet, dont le pourcentage d'oxygène passe de 20,9% à 29%at. au détriment de l'azote qui passe de 12,4 % avant recuit à 5,4 % après recuit. Ce phénomène a été observé pour le recuit des oxynitrures de tantale (*cf.* Chapitre IV section 4.1.2 page 171). On note également que le C est constant, et une diminution de Si. Cette diminution du silicium peut s'expliquer par le fait que la poire d'interaction du MEB ne détecte plus le substrat de la même manière, en raison de l'épaississement des couches (*cf.* Chapitre II section 3.1.1 page 56).

Tableau 33 : Pourcentages atomiques des éléments chimiques de l'empilement *T0,71b* tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500 °C pendant 1h

Échantillons	Si	C	W	Ta	O	N
<i>T0,71b</i> avant recuit	14,0	32,8	8,0	12,0	20,9	12,4
<i>T0,71b</i> après recuit	5,0	32,9	10,7	17,0	29,0	5,4

Ainsi, nous pouvons dire que le recuit de 1h conduit à une légère oxydation des deux dernières couches de l'empilement. Le dépôt de la couche antireflet sur la bicouche absorbante semble permettre de ralentir le processus d'oxydation, satisfaisant en partie les conditions que nous nous sommes fixées. Nous allons maintenant étudier les propriétés optiques avant et après recuit.

2.3.2. Analyse des propriétés optiques

Le spectre de réflectance de l'empilement *T0,71b* recuit sous air à 500 °C est présenté sur la Figure 114. Il a été comparé à celui de l'empilement sans recuit. Nous pouvons constater que les deux courbes présentent une allure similaire, avec cependant une augmentation de la réflectance dans le domaine du visible et du proche infrarouge et une partie de l'infrarouge (jusqu'à 10,5 μm) et un décalage de la courbe vers les longueurs d'onde plus petites pour l'empilement recuit. Cela a pour conséquence de diminuer l'absorptance solaire qui passe de 84,2 % avant recuit à 80,9 % après recuit (Tableau 34) mais de réduire également l'émittance

thermique de près de 10 points. Le rendement héliothermique qui en découle, calculé à partir des conditions opératoires des réflecteurs linéaires Fresnel, est de l'ordre de 57%. L'oxydation partielle de l'empilement *T0,71b*, qui s'accompagne d'une évolution apparente de la rugosité de surface et des épaisseurs de couches, a pu jouer un rôle important dans l'amélioration du rendement héliothermique, de par la réduction de l'émissivité thermique. Dans le chapitre IV (section 4.1.1 page 169), nous avons vu que le recuit des oxynitrides de tantale conduit à une rugosité de surface de quelques nm, observée également sur la Figure 113. Cette dernière couche étant au contact avec l'air, la rugosité favorise une augmentation de la réflectance spectrale de l'ordre de 4 à 5% induite par un changement d'indice de réfraction entre les deux interfaces (air/couche) [110] et par conséquent une diminution des valeurs de l'absorptance solaire et de l'émissivité thermique pour un recuit à haute température sous air [167].

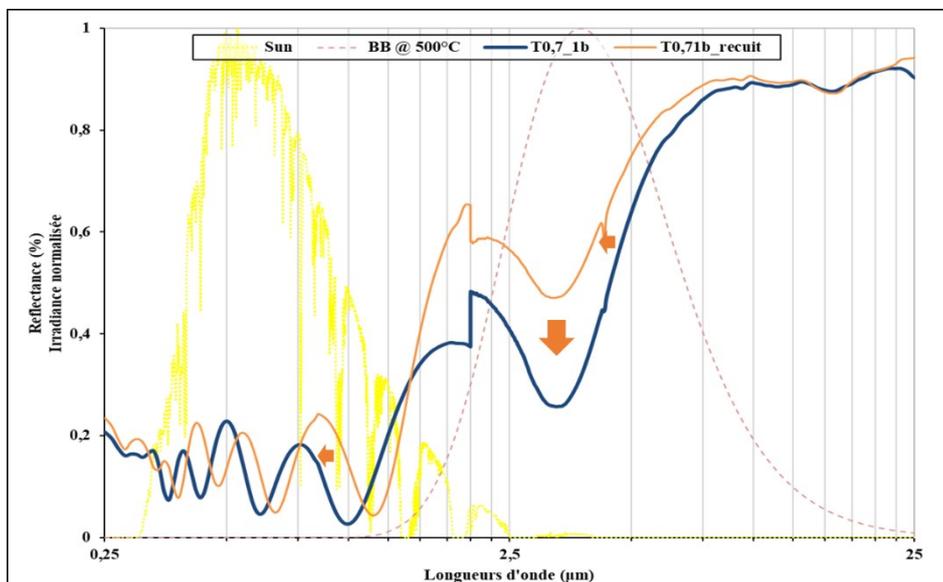


Figure 114 : Spectres de réflectance de l'empilement *T0,71b* tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500 °C pendant 1h

Tableau 34 : Performances solaires de l'empilement *T0,71b* tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500 °C pendant 1h

Échantillons	α_s (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)
<i>T0,71b</i>	84,2	37,3	51,3
<i>T0,71b</i> recuit	80,9	27,1	57,0

La multicouche proposée dans ce paragraphe, composée d'une bicouche W/W-SiC:H qui a subi un recuit de 3h sous air naturel et d'une couche antireflet TaO_xN_y, présente des performances optiques assez limitées pour l'application solaire visée. Néanmoins, le recuit de courte durée de l'empilement a ouvert des perspectives d'amélioration du rendement héliothermique. Aussi, pour aller plus loin, dans ce qui suit, nous allons explorer d'autres voies d'amélioration possibles de la solution multicouche, par l'optimisation des épaisseurs de chacune des couches qui la composent.

3. Perspectives d'amélioration : Optimisation de la solution multicouche

Le programme COPS offre la possibilité d'optimiser le design qui a été renseigné dans le code. Cette optimisation est possible sur la fraction volumique de métal dans une matrice lorsqu'il s'agit d'une couche composite, et/ou sur les épaisseurs des couches qui composent le design. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des épaisseurs des différentes couches de l'empilement W/W-SiC:H/TaO_xN_y.

3.1. Optimisation des épaisseurs des couches minces

L'une des fonctionnalités du logiciel COPS consiste à optimiser les épaisseurs de chacune des couches de la structure que l'on y construit. Le programme prend en entrée, outre les paramètres liés aux matériaux, à savoir leurs indices de réfraction, une plage d'épaisseurs indiquée par l'utilisateur dans laquelle le programme recherche les valeurs optimales qui mènent aux meilleures performances solaires. Il fournit ainsi en sortie les performances solaires maximisées et les épaisseurs associées au design optimisé. L'optimisation peut concerner une seule couche (W, W-SiC:H ou TaO_xN_y), deux couches ou toutes les couches de manière simultanée. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi d'optimiser dans un premier temps uniquement les épaisseurs des couches W-SiC:H et TaO_xN_y, car l'étude sur l'influence de la couche réflectrice infrarouge (*cf.* Chapitre III section 1.2 page 88) a permis de fixer l'épaisseur de la couche de W à 80 nm ; puis dans un deuxième temps d'élaborer et de caractériser la multicouche dans le but d'en étudier les différentes propriétés.

3.1.1. Simulations optiques

Le Tableau 35 présente une partie des possibilités explorées de design des empilements, basées sur :

- les épaisseurs « expérimentales » fixes de l'une et/ou l'autre des monocouches SiC:H (Asdep, recuit) et TaO_xN_y (RF0 à RF1), c'est-à-dire les épaisseurs mesurées expérimentalement pour chacune de ces monocouches, déterminées au MEB (Tableau 30 page 191) ;
- les épaisseurs « simulées » de l'une et/ou l'autre de ces mêmes monocouches, qui peuvent varier dans la gamme 50 – 300 nm pour trouver leur valeur optimale.

Ainsi par exemple, la simulation de type « a » travaille à épaisseurs fixes (comme précédemment) ; la simulation de type « b » utilise une épaisseur fixe de W-SiC:H et cherche un optimum pour l'épaisseur de TaO_xN_y ; la simulation de type « c » fixe l'épaisseur de TaO_xN_y et optimise l'épaisseur de W-SiC:H ; et la simulation de type « d » optimise les épaisseurs des deux couches. Ceci est réalisé pour les 4 types de couche W-SiC:H étudiés, 18%TMS et 28%TMS Asdep et recuites, donnant 4 lots de simulations (n°2 à 5). Les simulations « c » et « d » concernent uniquement les couches Asdep car nous ne pouvons pas maîtriser les épaisseurs après recuit.

Tableau 35 : Liste des simulations associées aux épaisseurs renseignées en entrée dans le programme COPS

Simulations	Épaisseurs W-SiC:H		Épaisseurs TaO _x N _y	
	Expérimentales	Simulées	Expérimentales	Simulées
Simulation a	◆		◆	
Simulation b	◆			◆
Simulation c		◆	◆	
Simulation d		◆		◆

Pour chacun de ces cas, nous avons présenté dans le Tableau 36 les performances solaires obtenues et les épaisseurs associées (fixes ou optimisées selon les cas). Les courbes de réflectance correspondantes sont présentées en Annexes.

Tableau 36 : Résultats de simulations optiques pour l'obtention d'empilements performants

Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)	Épaisseurs des couches (nm)		
				W	W-SiC:H	TaO _x N _y
				28% Asdep		
Simulation 2a (= simulation 1a du Tableau 31 page 192)						
28 % Asdep	65,4	42,6	27,8	78	177	0
T0	71,8	62,4	21,2	78	177	184
T0.4	80,1	61,4	30,3	78	177	194
T0.7	81,2	55,6	36,1	78	177	194
T1	83,5	49,8	43,1	78	177	110
Simulation 2b						
T0	72,0	53,7	28,5	78	177	96
T0.4	80,2	56,4	34,5	78	177	148
T0.7	88,5	45,1	51,9	78	177	59
T1	88,4	45,4	51,6	78	177	56
Simulation 2c						
T0	71,7	58,7	24,0	78	106	184
T0.4	79,9	44,5	43,8	78	105	194
T0.7	81,4	37,4	51,1	78	102	194
T1	83,0	16,0	70,0	78	51	110
Simulation 2d						
T0	71,1	42,5	36,6	80	51	146
T0.4	84,1	37,8	53,5	80	127	68
T0.7	85,7	28,1	63,0	80	94	97
T1	84,9	29,7	60,8	80	95	102
28% recuit						
Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)	Épaisseurs des couches (nm)		
				W	W-SiC:H	TaO _x N _y
Simulation 3a (= simulation 1b du Tableau 31 page 192)						
28 % recuit	84,4	37,9	51,0	78	236	0
T0	68,0	68,3	12,6	78	236	184
T0.4	68,9	16,9	55,1	78	236	194
T0.7	68,6	11,2	59,5	78	236	194
T1	66,7	13,1	56,0	78	236	110
Simulation 3b						
T0	62,8	57,5	16,2	78	236	88
T0.4	70,1	17,6	55,8	78	236	286
T0.7	68,7	11,2	59,6	78	236	210
T1	69,4	15,1	57,2	78	236	189

18% Asdep						
Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)	Épaisseurs des couches (nm)		
				W	W-SiC:H	TaO _x N _y
Simulation 4a (= simulation 1c du Tableau 31 page 192)						
18 % Asdep	40,9	22,1	21,5	86	165	0
S0	70,0	49,5	29,8	86	165	184
S0.4	71,0	37,2	40,9	86	165	194
S0.7	64,5	31,1	39,3	86	165	194
S1	67,9	26,4	46,5	86	165	110
Simulation 4b						
S0	72,4	21,6	52,0	86	165	46
S0.4	76,3	24,4	56,5	86	165	60
S0.7	74,2	23,8	55,0	86	165	62
S1	74,6	23,7	55,4	86	165	54
Simulation 4c						
S0	70,0	21,6	30,1	86	258	184
S0.4	71,1	36,7	41,3	86	287	194
S0.7	64,8	29,2	41,1	86	71	194
S1	68,0	25,5	47,4	86	83	110
Simulation 4d						
S0	72,4	21,6	52,5	86	286	44
S0.4	76,6	24,0	57,1	86	105	54
S0.7	73,0	23,3	54,1	86	178	50
S1	73,3	24,2	53,7	86	285	76

18% recuit						
Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)	Épaisseurs des couches (nm)		
				W	W-SiC:H	TaO _x N _y
Simulation 5a (= simulation 1d du Tableau 31 page 192)						
18 % recuit	63,6	33,4	34,1	50	202	0
S0	71,1	21,6	17,9	50	202	184
S0.4	79,9	57,5	33,2	50	202	194
S0.7	84,3	51,6	42,5	50	202	194
S1	84,4	47,4	45,9	50	202	110
Simulation 5b						
S0	70,2	21,6	32,5	50	202	37
S0.4	79,9	44,2	44,0	50	202	60
S0.7	88,6	41,3	55,1	50	202	54
S1	91,1	40,3	58,4	50	202	35

De toutes ces simulations, nous retenons que les épaisseurs des couches minces ont a priori une influence sur les émittances thermiques des empilements. En effet, pour une même épaisseur de la couche absorbante non recuite, la diminution de l'épaisseur de couche antireflet induit une diminution non négligeable de l'émittance dans le domaine de l'infrarouge. Les simulations 2a et 2b des couches élaborées à 28% Asdep en sont un exemple. Aussi, lorsque les épaisseurs des deux couches sont réduites, les performances solaires sont améliorées.

Le meilleur résultat obtenu ici est celui de l'empilement *T1* de la simulation 2c ($\alpha_S/\varepsilon(500^\circ\text{C}) = 83/16$) dont les épaisseurs sont de [78/51] nm pour la bicouche W/W-SiC:H et de 110 nm pour l'antireflet RF1 avec un rendement héliothermique de 70%. S'en suit la simulation 2d qui montre que *T0.7* a de bons résultats lorsque la couche antireflet RF0.7 d'épaisseur 97 nm est déposée sur la couche W-SiC:H d'épaisseur 94 nm, avec $\alpha_S = 85,7\%$ et $\varepsilon(500^\circ\text{C}) = 28,1\%$ conduisant à un rendement héliothermique de 63%. Rappelons que les analyses XPS dans le volume des matériaux ont montré une influence du faisceau de rayons X sur la stabilité des échantillons, et d'après ces résultats, RF1 n'est pas stable. Il serait donc plus judicieux d'expérimenter une multicouche avec la couche antireflet RF0,7.

Ainsi, en perspective d'amélioration de la multicouche, nous allons nous focaliser sur l'empilement composé d'une bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 28% de TMS non recuit et d'une couche antireflet TaON élaborée avec un rapport de flux RF0,7. La Figure 115 présente l'empilement, nommé *T0,72d* étudié avec les épaisseurs choisies issues de la simulation 2d. Lors de l'élaboration des matériaux, il peut y avoir une différence entre les épaisseurs théoriques et les épaisseurs expérimentales, due en majeure partie aux erreurs humaines lors du processus d'élaboration (arrêt manuel du dépôt). Nous avons donc dans un premier temps étudié par simulation l'effet d'une variation des épaisseurs autour de leur valeur optimale sur les performances de l'empilement, afin de déterminer la tolérance expérimentale sur ces épaisseurs, puis dans un second temps, élaboré l'empilement *T0,72d* dans les conditions d'élaboration décrites dans le chapitre III pour la bicouche (*cf.* section 1.3.1 page 93) et dans le chapitre IV pour la couche supérieure (*cf.* section 2 page 145) et dans un troisième temps, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques et optiques de l'empilement.

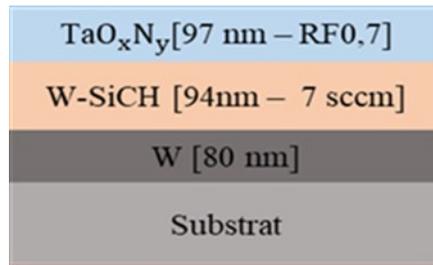


Figure 115 : Empilement optimisé par simulation optique $T0,72d$ composée d'une bicouche W/W-SiC:H élaborée avec 28% de TMS (7sccm) et d'une couche antireflet élaborée avec un rapport de flux RF = 0,7.

3.1.2. Influence de l'incertitude sur l'épaisseur des couches de la multicouche optimisée

Dans le but de déterminer l'influence d'une variation des épaisseurs des couches sur les performances de l'empilement, nous avons renseigné dans COPS comme données d'entrée pour chacune des couches les épaisseurs optimales théoriques (Figure 115). Grâce à sa fonction « Incertitude » intégrée, le programme fait varier ces épaisseurs de manière simultanée dans une plage de +/- 10 nm avec un pas de 2 nm, comme indiqué dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Épaisseurs explorées par le programme COPS pour déterminer les performances solaires par la fonction « Incertitude » autour de la valeur optimale initiale (en bleu)

Épaisseurs (nm)		
TaON	W-SiC:H	W
87	84	70
89	86	72
91	88	74
93	90	76
95	92	78
97	94	80
99	96	82
101	98	84
103	100	86
105	102	88
107	104	90

Nous avons obtenu en sortie les performances solaires de ces divers empilements, présentées sur la Figure 116. Les valeurs de l'absorptance solaire, de l'émittance thermique et du rendement héliothermique sont respectivement 85,85%, 27,80% et 63,27 % pour l'empilement optimal (échantillon T0,72d, Figure 115). En modifiant les épaisseurs de chaque couche par pas de 2 nm jusqu'à +/- 10 nm, on retrouve des écarts sur les performances solaires de l'ordre du dixième de % (Tableau 38). Ainsi, pour la suite des travaux, les erreurs expérimentales sur les épaisseurs ne devraient pas avoir d'influence notable sur les performances solaires des empilements, tant que les épaisseurs ne sont pas modifiées de +/- 10 nm par rapport aux épaisseurs optimales issues des simulations optiques, sachant qu'il est a priori possible de contrôler expérimentalement un tel écart d'épaisseur.

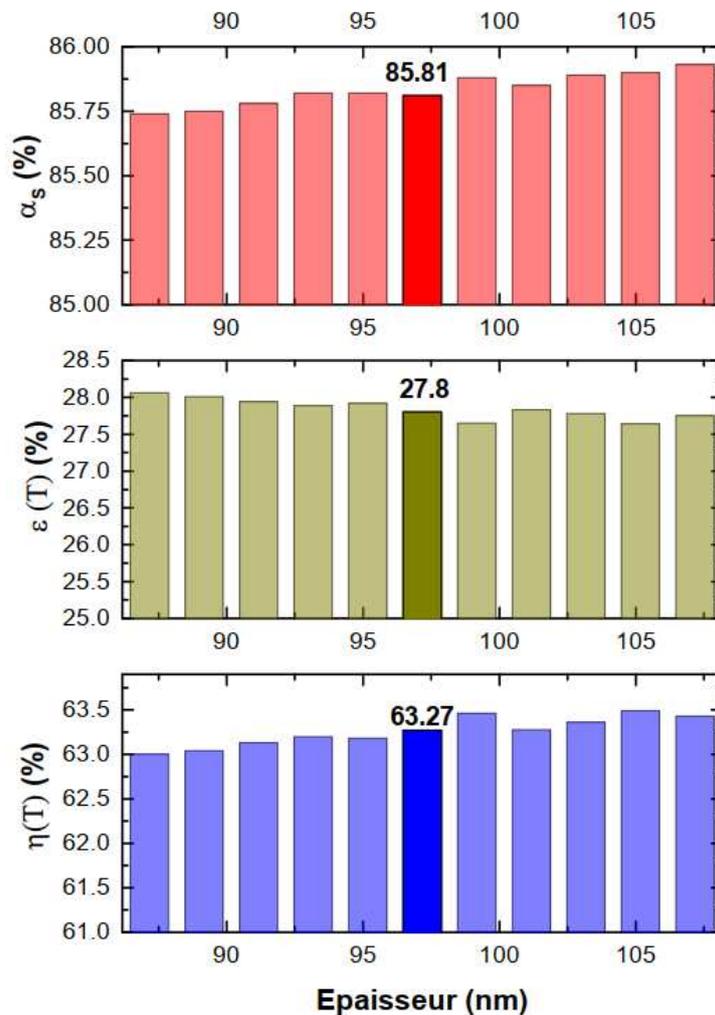


Figure 116 : Performances solaires des empilements optimisés associés aux épaisseurs explorées par la fonction « Incertitude »

Tableau 38 : Intervalles d'épaisseurs simulés par la fonction « Incertitude » pour chacune des couches de l'empilement optimisé et propriétés optiques associées

Épaisseurs (nm)	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)
TaO _x N _y : [87-107]			
W-SiC:H : [84 – 104]	[85,74 – 85,93]	[27,64 – 28,06]	[63,00 – 63,48]
W : [70-90]			

3.2. Élaboration et caractérisation de la multicouche optimisée

Pour rappel, la tricouche nommée *T0,72d* est composée de la sous-couche réflectrice infrarouge W d'épaisseur théorique 80 nm, de la couche absorbante W-SiC:H d'épaisseur théorique 94 nm et de l'antireflet RF0,7 d'épaisseur théorique 97 nm (Figure 115). Après avoir élaboré cet empilement, nous avons observé au MEB la morphologie puis effectué une mesure EDS pour déterminer sa composition chimique et utilisé une analyse par spectrophotométrie afin de déterminer ses performances solaires.

3.2.1. Analyse de la morphologie et de la composition chimique de la multicouche optimisée

La Figure 117 présente une découpe de l'échantillon observé au MEB annexée de la composition chimique donnée par l'EDS. L'image montre les trois couches déposées avec des interfaces bien nettes ; la bicouche W/W-SiC:H a un aspect homogène alors que la couche TaO_xN_y est hétérogène. Cette tricouche est composée en majorité de silicium et de carbone à respectivement 28,8% et 25,9%. Les épaisseurs expérimentales sont de 75 nm pour la couche de W (vs. 80 nm attendus), 69 nm la couche W-SiC:H (vs. 94 nm attendus) et 99 nm pour la couche RF0,7 (vs. 97 nm attendus). L'écart entre les épaisseurs théoriques et expérimentales est acceptable pour la sous-couche et la couche supérieure car il reste dans l'intervalle +/- 10 nm. Par contre pour la couche W-SiC:H, l'écart est de 25 nm. Cette différence aura un impact sur les propriétés optiques étudiées dans la sous-section suivante.

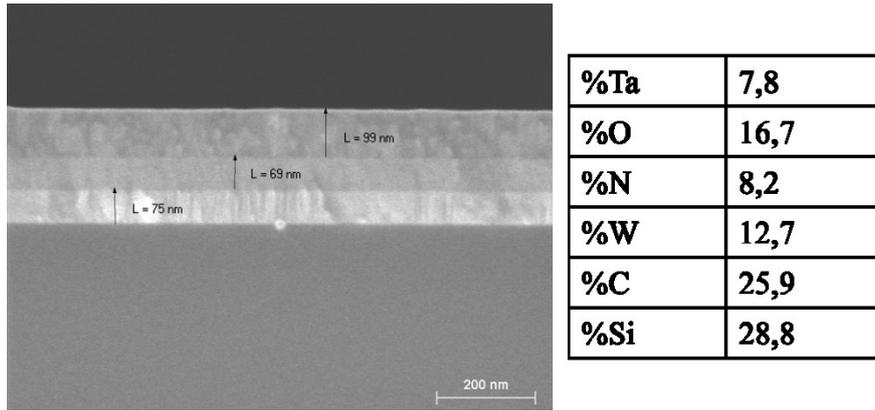


Figure 117 : Image MEB en tranche de la multicouche $T0,72d$ et sa composition chimique

3.2.2. Analyse des propriétés optiques

La Figure 118 présente le spectre de réflectance de l'échantillon $T0,72d$, comparé à celui de la simulation et à celui de l'échantillon $T0,71b$ précédemment étudié (Tableau 31 page 192). Les spectres mesuré et simulé du $T0,72d$ ont la même allure mais présentent quelques différences détaillées ci-dessous.

Dans le domaine du visible et du proche infrarouge, la valeur de la réflectance pour l'échantillon $T0,72d$ élaboré est supérieure à celles de la simulation ou encore de l'échantillon $T0,71b$, mais reste inférieure à 40% et présente des minima allant jusqu'à 0% dans la gamme du spectre solaire, en accord avec la simulation. Cela a pour résultat une absorptance solaire de près de 83,5 % (Tableau 39), légèrement inférieure aux valeurs obtenues pour $T0,71b$ et la simulation.

Dans le domaine de l'infrarouge, la réflectance atteint 90%, maximum qui est décalé par rapport au spectre d'émission du corps noir à 500 °C et inférieur à la valeur obtenue par simulation mais supérieure à celle de l'échantillon $T0,71b$. Cela permet d'avoir une émittance thermique de l'ordre de 23,5%, moins élevée que dans le cas de l'échantillon $T0,71b$ et de la simulation. Cette amélioration de l'émittance pourrait être attribuée au *blue-shift* observé dans la zone du spectre d'émission du corps noir.

Ainsi, pour cet empilement $T0,72d$, dans les conditions opératoires prises pour réaliser ces travaux de thèse, le rendement héliothermique est de 62,8%. Les valeurs de ε et η sont légèrement différentes de celles obtenues avec les simulations. Cela peut provenir de la différence entre les épaisseurs théorique (94 nm) et expérimentale (69 nm) de la couche absorbante W-SiC:H, qui sort de l'intervalle de tolérance établi précédemment. Néanmoins, la

conclusion ici est qu'en optimisant l'épaisseur de chacune des couches qui composent l'empilement, nous parvenons à améliorer les performances solaires et augmenter le rendement héliothermique de plus de 10 points, en passant de la tricouche *T0,71b* à la tricouche *T0,72d*. De plus, avec cette nouvelle tricouche, il n'est plus nécessaire d'inclure une étape de recuit intermédiaire de la couche absorbante avant le dépôt de la couche antireflet finale, ce qui peut simplifier le procédé d'élaboration.

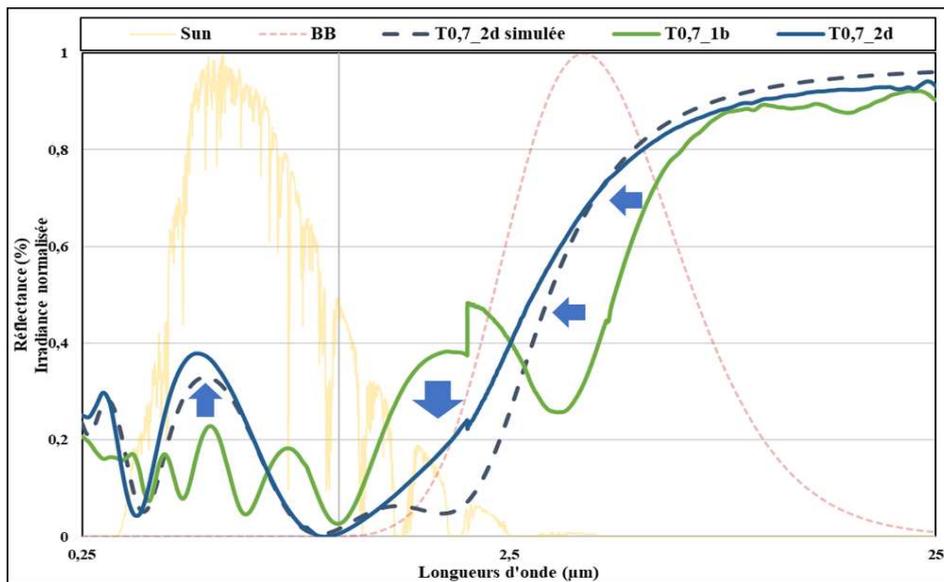


Figure 118 : Spectres de réflectance des empilements *T0,72d* expérimentale et simulée et *T0,71b* expérimentale

Tableau 39 : Performances solaires de la multicouche *T0,72d* expérimentale, comparée aux valeurs issues de la simulation optique et à celles de la multicouche *T0,71b*

Échantillons	α_S (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)
<i>T0,71b</i> expérimentale	84,2	37,3	51,3
<i>T0,72d</i> simulée	85,7	28,1	63,0
<i>T0,72d</i> expérimentale	83,5	23,5	62,8

Pour aller plus loin, nous allons procéder à un recuit de cet échantillon afin d'étudier la morphologie, la composition chimique atomique ainsi que les propriétés optiques de la multicouche optimisée après recuit.

3.3. Recuit sous air de la multicouche W/W-SiC:H/TaO_xN_y optimisée

L'échantillon *T0,72d* a été découpé en quatre petits échantillons dont trois ont subi un recuit sous air à 500 °C pendant différentes durées (1h, 3h et 24h) dans le but d'étudier les modifications physico-chimiques et optiques susceptibles de survenir. Les résultats sont présentés dans les sous-sections qui suivent.

3.3.1. Étude de la morphologie et de la composition chimique atomique

Les découpes des trois échantillons après recuit ont été observés au MEB et présentées sur la Figure 117.

Dans un premier temps, après 1h de recuit, les épaisseurs des trois couches évoluent peu ; la différence d'épaisseur entre « avant recuit » et « après 1h de recuit » est de l'ordre de 5 à 9 nm et peut être considérée comme une imprécision de la mesure des épaisseurs au MEB. Cela semble logique d'autant plus que la composition atomique indique des variations de seulement de 1 à 2% des éléments chimiques, dont les pourcentages atomiques mesurés par EDS sont regroupés dans le Tableau 40. Il en va de même après 3h de recuit. Les épaisseurs demeurent constantes, indiquant qu'aucune modification physique n'intervient entre 1h et 3h. Dans un deuxième temps, après une durée de recuit plus longue (24h), l'épaisseur de la sous-couche réfléchissante est constante alors que celle de la couche antireflet augmente de 6 nm. La modification majeure concerne la couche absorbante W-SiC:H qui passe d'environ 75 nm à 126 nm. L'augmentation de l'épaisseur de cette dernière, qui n'est pas proportionnelle à celle de la couche supérieure, associée à la légère augmentation du contenu en oxygène au détriment de l'azote (Tableau 40), mène à deux hypothèses : (1) la saturation en oxygène de RF0,7 observée pendant l'étude de cette dernière (*cf.* Chapitre IV section 2.1.1 page 145 favorise une diffusion de l'oxygène (incorporé par recuit) vers la couche inférieure ; (2) l'échantillon initial ayant été découpé, l'oxygène a pu s'infiltrer par les bords et non par le haut de l'empilement, s'attaquant ainsi directement à la couche W-SiC:H. Des études précédentes sur des empilements

multicouches W/SiC:H/W/SiC:H ont mené à des constats similaires, où le W était oxydé uniquement si l'échantillon était découpé, ce qui exposait les couches internes à une oxydation directe alors qu'autrement elles étaient encapsulées par la couche supérieure [38,39]. À ce stade, il n'est pas possible de connaître l'origine exacte de ce phénomène d'oxydation de la couche interne W-SiC:H. De nouveaux essais sur des échantillons non découpés pourraient orienter l'interprétation de ce phénomène. Des analyses plus poussées telles que l'XPS par exemple pourraient aussi nous aider à visualiser une éventuelle diffusion aux interfaces couche-couche.

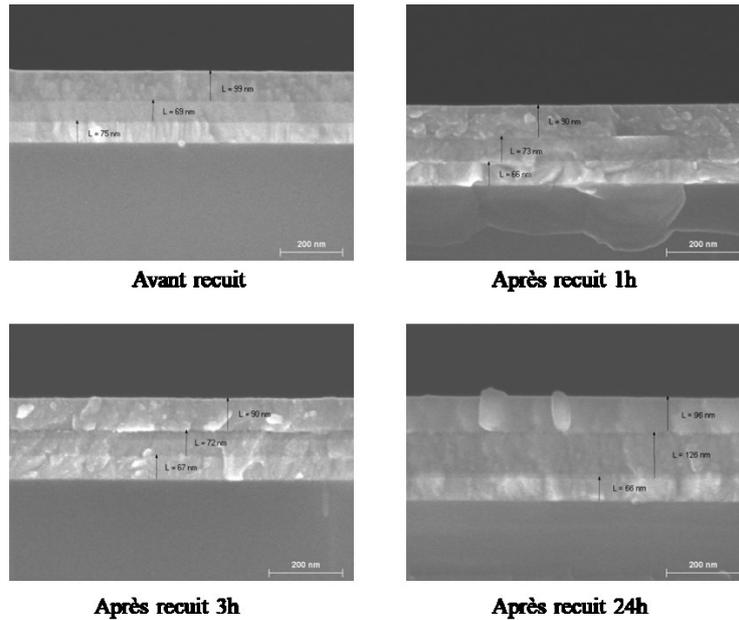


Figure 119 : Images MEB de l'empilement *T0,72d* tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500 °C pendant 1h, 3h et 24h

Tableau 40 : Composition atomique de l'empilement *T0,72d* tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500 °C pendant 1h, 3h et 24h

Échantillons	Si	C	W	Ta	O	N
Avant recuit	28,8	25,9	12,7	7,8	16,7	8,2
Après recuit 1h	26,6	27,4	14,6	8,7	17,7	5,0
Après recuit 3h	28,9	30,1	12,5	7,2	16,6	4,6
Après recuit 24h	30,1	24,3	12,9	7,4	19,5	5,8

La surface des échantillons recuits (Figure 120) indique que plus la durée de recuit augmente, plus la surface devient rugueuse. Ces modifications de la morphologie et de la composition chimique atomique peuvent influencer sur les propriétés optiques.

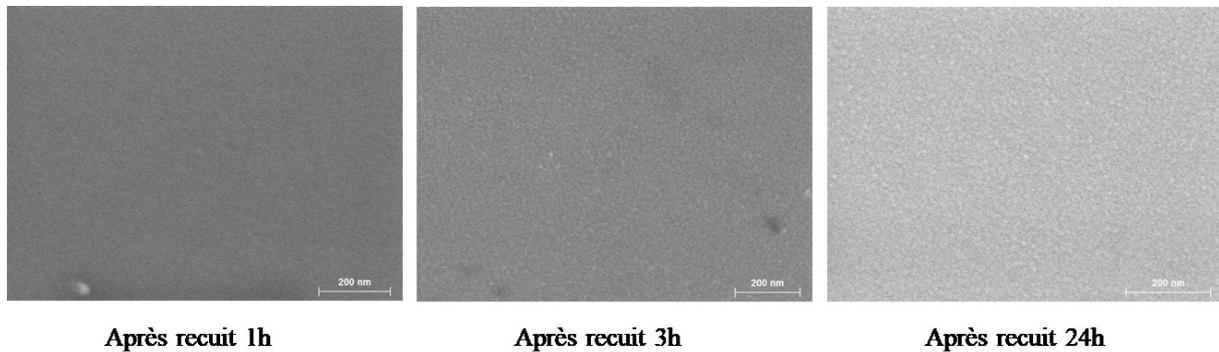


Figure 120 : Observation au MEB de la surface des échantillons après 1h, 3h et 24h de recuit sous air, montrant l'augmentation de la rugosité de surface.

3.3.2. *Étude des propriétés optiques*

Les spectres de réflectance des échantillons *T0,72d* recuit 1h, 3h et 24h sont présentés sur la Figure 121 et comparés à la réflectance de l'échantillon *T0,72d* tel que déposé.

Après 1h et 3h de recuit, sur les intervalles de longueurs d'onde $[0,25 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}]$ et $[2 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}]$, on assiste à une augmentation de la réflectance et par conséquent une réduction de l'absorptance solaire et de l'émittance thermique, comme nous pouvons le constater dans le Tableau 41 récapitulant les propriétés optiques des échantillons avant et après recuit. Dans l'intervalle $[1 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}]$, à la croisée du spectre solaire et du spectre d'émission du corps noir, il y a diminution de la réflectance au fil du temps de recuit, principalement due au décalage des courbes vers les longueurs d'onde plus grandes (*red shift*), lié aux légères modifications d'épaisseur, de composition et de rugosité des couches. Après 24h de recuit, l'échantillon présente une réflectance élevée dans l'intervalle $[1 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}]$, due à l'oxydation et l'augmentation d'épaisseur de la couche absorbante, rendant ainsi ses propriétés optiques moins intéressantes que pour les recuits à courte durée. Ainsi, le recuit de 24h a entraîné une diminution des rendements héliothermiques de près de 4 points.

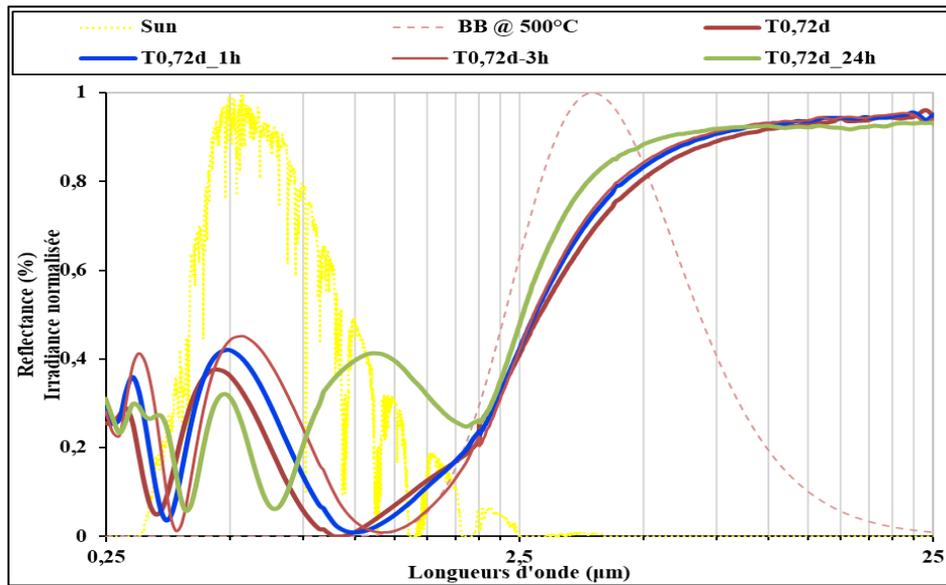


Figure 121 : Spectres de réflectance de l'empilement T0,72d tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500 °C pendant 1h, 3h et 24h

Tableau 41 : Performances solaires de l'empilement T0,72d tel que déposé (avant recuit) et après recuit sous air naturel à 500 °C pendant 1h, 3h et 24h

Échantillons	α_s (%)	ε (500°C) (%)	η (T) (%)
T0,72d	83,5	23,5	62,8
T0,72d_1h	79,9	21,5	61,0
T0,72d_3h	76,5	20,9	58,1
T0,72d_24h	73,8	17,4	58,5

La dégradation des propriétés optiques peut s'expliquer par une oxydation de la couche absorbante par les bords de l'échantillon observée dans l'analyse des propriétés physico-chimiques conduisant à l'apparition de nouvelles phases d'indices de réfraction modifiés rendant l'empilement inadéquat.

Afin de statuer sur les phénomènes qui interviennent après le recuit, il serait intéressant de réaliser des caractérisations plus précises : des mesures ellipsométriques en température (sur une platine chauffante) pour suivre l'évolution des indices optiques en temps réel, de la DRX pour étudier les changements de phases induits par les éventuelles réactions entre les différentes

couches et de l’XPS pour étudier les interfaces entre les couches et visualiser la diffusion de l’oxygène. Il serait également judicieux de poursuivre les essais de recuit sur des échantillons non découpés afin que la couche interne ne soit plus directement exposée à l’air.

Pour finir, dans ce qui suit, nous allons discuter des performances solaires obtenues dans ce travail et les situer par rapport aux matériaux que l’on trouve dans la littérature.

4. Discussions

Dans ce chapitre, nous avons étudié des empilements constitués par une sous-couche réfléchissante infrarouge W élaborée par pulvérisation d’une cible de tungstène dans un plasma d’argon pur, d’une couche absorbante W-SiC:H déposée par pulvérisation de la cible de tungstène dans un plasma d’argon et de TétraMéthylsilane, puis d’une couche supérieure antireflet élaborée par pulvérisation d’une cible de tantale dans un plasma d’argon, de dioxygène et de diazote. Les empilements W/W-SiC:H/TaO_xN_y ont été étudiés *as deposited* puis soumis à un processus de recuit sous air à 500 °C comme dernière étape du processus d’élaboration. Sur la Figure 122, nous rappelons le design des empilements retenus, et dans le Tableau 42 nous avons fait un récapitulatif des performances solaires de ces matériaux déterminées dans les conditions opératoires des réflecteurs Fresnel envisagés pour les systèmes de génération directe de vapeur à hautes températures ($C = 50$, $T = 500$ °C, $\eta_{opt} = 0,5$).

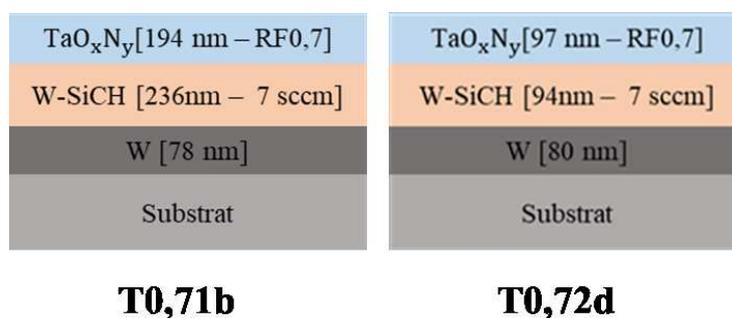


Figure 122 : Design des multicouches W/W-SiC:H/TaO_xN_y étudiées dans le cadre de ce travail

Tableau 42 : Récapitulatif des performances solaires des multicouches W/W-SiC:H/TaO_xN_y étudiées dans le cadre de ce travail

Empilements	α_S (%)	ε (%)	Conditions
<i>T0,71b</i>	84,2	37,3	-
<i>T0,71b</i> recuit	80,9	27,1	1h 500°C sous air
<i>T0,72d</i>	83,5	25,0	-
	79,9	21,5	1h 500°C sous air
<i>T0,72d</i> recuit	76,5	20,9	3h 500°C sous air
	73,8	17,4	24h 500°C sous air

Dans la même gamme d'absorbeurs sélectifs, plusieurs études ont été menées pour une application solaire. De manière générale, dans le Tableau 43, nous avons listé de manière non exhaustive (cf. chapitre I) les études menées sur les absorbeurs sélectifs, en multicouches ou non, afin de situer nos empilements W/W-SiC:H/TaO_xN_y dans la littérature.

De manière plus précise, Zhang et al. [168] ont développé une multicouche Cu/[Mo-Al₂O₃]/[Mo-Al₂O₃]/Al₂O₃ par co-évaporation dont l'absorptance solaire est de l'ordre de 95,5% et l'émittance thermique calculée à 350 °C est de 8% ; les performances solaires de la multicouche Pt/Pt-Al₂O₃/SiO₂ élaborée par Craighead et al. [51] par co-évaporation sont α_S/ε (200 °C) = 98% / [21-36] %. Aussi, Berghaus et al. [169] ont optimisé un empilement W/WO_x/Al₂O₃ dont l'absorptance solaire est de 85% et l'émittance thermique de 4% lorsque ce matériau est soumis à un recuit de 500 °C sous H₂.

Tableau 43 : Performances solaires de quelques absorbeurs sélectifs étudiés dans la littérature

Matériaux	Substrat	Technique de dépôt	α_S	ε	Recuit		
					Sous vide	Sous air	Durée (h)
Al ₂ O ₃ /Mo/ Al ₂ O ₃ [170]	Mo	Évaporation	0,85	0,11 (500°C)	900°C	-	500
HfO _x /Mo/HfO ₂ [45]	Acier	Pulvérisation	0,92	0,09 (100 °C)	800°C	500°C	2
Al ₂ O ₃ /Pt/ Al ₂ O ₃ [171]	Verre	Pulvérisation RF	0,93	0,11 (100°C)	-	700°C	300
Al ₂ O ₃ /Al/ Al ₂ O ₃ [172]	Cu-Mo	Pulvérisation réactive	0,97	-	800°C	-	2
W/[SiC/W] _{x4} [39]	Si	PVD/PECVD	0,92	0,29 (500°)	-	500°C	96
W-Al ₂ O ₃ [169]	Cu	CVD	0,85	0,04 (100 °C)	500°C	-	1

Cependant, les émittances thermiques observées dans la littérature prennent en compte des conditions opératoires à la limite des conditions réelles de fonctionnement des centrales solaires à concentration, alors que pour ces travaux de thèse, nous avons effectué les calculs avec des conditions plus exigeantes. En effet, là où certains considèrent une température à 100 °C ou 350 °C, nous travaillons à 500 °C, en prenant un rendement optique des concentrateurs de l'ordre de 0,5 au lieu de 1. À titre d'exemple, Barshilia et al. [167] ont développé une multicouche Cr_xO_y/Cr/Cr₂O₃ déposée sur du Cu, présentant des performances solaires élevées à 300 °C ($\alpha_S/\varepsilon = 0.89/0.06$) ; mais, lorsque la multicouche a été envisagée pour une utilisation sous air à 350 °C, les performances solaires se sont notablement dégradées ($\alpha_S/\varepsilon = 0.85/ 0.24$).

Dans le cas de cette étude, nous avons également calculé les performances solaires de l'échantillon T0,72d non recuit à différentes conditions opératoires, afin de mettre en évidence l'influence de ces dernières sur lesdites performances. Les résultats sont présentés dans le Tableau 44. Nous pouvons remarquer qu'en réduisant la température et en augmentant l'irradiance solaire et le rendement optique des miroirs, le rendement héliothermique augmente de près de 20 points.

Tableau 44 : Performances solaires de la multicouche optimisée T0,72d en fonction des conditions opératoires considérées pour leur calcul

Conditions opératoires	α_s (%)	ε (500 °C) (%)	η (T) (%)
T =500°C, I=900 W/m ² , $\eta_{opt}=0,5$	83,5	23,5 @ 500 °C	62,8
T =350°C, I=1000 W/m ² , $\eta_{opt}=1$	83,5	15,6 @ 350 °C	80,9

Ainsi, les performances solaires des absorbeurs sélectifs dépendent de plusieurs paramètres : la nature du substrat utilisé, la technique de dépôt, les conditions opératoires choisies pour les estimer (température de fonctionnement, rendement optique des concentrateurs, facteur de concentration, etc.). Pour les besoins de cette thèse en matière de caractérisation, les échantillons ont été élaborés sur substrats en silicium et les épaisseurs ont été adaptées à l'étude, mais pour la future application solaire, ces matériaux seront déposés sur des substrats en acier inoxydable, cela pourra permettre d'accroître leurs performances solaires dans la mesure où plus le substrat est réflecteur, plus la performance solaire est élevée [110], ce qui est d'autant plus valable lorsque les épaisseurs des couches sont faibles (de l'ordre de 100 nm). Cela suggérerait d'optimiser toutes les couches de l'empilement, y compris la sous-couche réflectrice infrarouge qui sera assistée dans son rôle par le substrat métallique.

5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié des empilements de type métal/absorbeur/antireflet. Pour la bicouche métal/absorbeur, nous nous sommes intéressés d'une part au tungstène (pour la sous-couche métallique) qui est un matériau réfractaire et réflecteur déposé par pulvérisation RF, et d'autre part au composite à base de carbure de silicium avec des inclusions de tungstène (pour la couche absorbante) élaboré par pulvérisation réactive assistée de sources microondes. La couche antireflet est constituée par un oxynitride de tantale élaboré par pulvérisation réactive à deux gaz réactifs. Le choix des conditions expérimentales a été en majeure partie guidé par des simulations optiques réalisées grâce au logiciel COPS développé sous Scilab.

L'étude de l'influence de la couche antireflet sur la couche absorbante a permis de montrer une amélioration des performances solaires, notamment de l'absorptance solaire. Il en ressort alors que ce film terminal optique conduit à l'augmentation de la transmission des rayons solaires vers les couches sous-jacentes, comme souhaité.

Nous avons alors proposé une solution multicouche W/W-SiC:H/TaO_xN_y tirée des simulations optiques, dont les épaisseurs correspondent à celles étudiées dans les précédents chapitres. Cette multicouche non optimisée présente une absorptance solaire de 84%, une émittance thermique de l'ordre de 37%, correspondant à un rendement héliothermique de 51%. L'empilement a ensuite été recuit à 500 °C sous air pendant 1h, entraînant une diminution de la réflectance spectrale provoquée par la rugosité de surface de l'antireflet après recuit. Cela induit une légère diminution de l'absorptance solaire ($\alpha_S = 81\%$), une forte baisse de l'émittance thermique ($\varepsilon = 27\%$), et ainsi une augmentation du rendement héliothermique qui atteint 57%.

Dans l'optique d'améliorer les performances solaires de la solution proposée, nous avons ensuite optimisé les épaisseurs de chacune de couches qui composent l'empilement. En réduisant les épaisseurs, les performances solaires ont été favorablement modifiées ($\alpha_S/\varepsilon = 83\%/23\%$). Cette amélioration a permis d'augmenter le rendement héliothermique de plus de 10 points (~63%) par rapport à la solution précédemment proposée. Cet empilement optimisé a été recuit sous air à 500 °C pendant différentes durées (1h, 3h et 24h). Malgré des propriétés physico-chimiques globalement inchangées après les trois premières heures de recuit, par rapport à avant le recuit, les réflectances ont augmenté entraînant la réduction de l'absorptance solaire et de l'émittance thermique. Cela a pour conséquence une dégradation du rendement héliothermique au fil du temps de recuit. Cependant, il est possible que ce résultat soit dû au

fait que les échantillons ont été découpés avant recuit, donnant un accès latéral aux sous-couches sensibles à l'oxydation et inhibant ainsi la fonction de protection de la couche supérieure. Des essais complémentaires seraient nécessaires.

Finalement, nous avons situé les empilements élaborés dans ce travail par rapport à d'autres travaux tirés de la littérature. Les conditions opératoires utilisées pour le calcul des performances solaires sont très critiques par rapport aux valeurs de la littérature (plus haute température, sous air et non sous vide, rendement optique de 0,5...). Bien que les performances solaires des empilements étudiés ne soient pas encore optimales, plusieurs perspectives s'ouvrent à cette étude pour les améliorer, notamment par des simulations optiques complémentaires et exploratoires basées sur tout le catalogue d'indices de réfraction des couches absorbantes et antireflet obtenues dans cette thèse, ainsi que le dépôt de la multicouche sur substrat final acier.

6. Points clés du chapitre V

Rôle de la couche antireflet

- Le rôle principal de la couche antireflet est d'augmenter la transmission du rayonnement solaire vers la couche absorbante.
- La comparaison entre la bicouche absorbante seule W/W-SiC:H et l'empilement bicouche/antireflet W/W-SiC:H/TaO_xN_y a montré que le dépôt du film mince antireflet a permis d'augmenter l'absorption solaire de la bicouche sous-jacente.

Multicouche W/W-SiC:H/TaO_xN_y

- Les analyses physico-chimiques ont montré la présence des trois couches déposées avec une interface nette.
- La mesure des propriétés optiques de la multicouche W/W-SiC:H/TaO_xN_y non optimisée a révélé des performances solaires limitées pour l'application visée.
- L'optimisation des épaisseurs de chaque couche a permis d'améliorer considérablement les performances solaires, conduisant à un rendement héliothermique de près de 63%.

Recuit sous air

- Le recuit sous air ne modifie pas de manière considérable les propriétés physico-chimiques des empilements étudiés dans ce travail.
- Pour une courte durée de recuit (1h) les performances solaires de l'empilement non optimisé sont améliorées.
- Dans le cas de l'empilement optimisé (réduction des épaisseurs), les performances solaires se détériorent lentement, à partir d'1h et ce jusqu'à 24h de recuit. Cela peut cependant être dû à la méthode de recuit et non à un manque de stabilité de l'empilement. Des essais complémentaires sur l'effet du recuit sont donc à prévoir.

Conclusion générale

Les technologies CSP peuvent devenir une des solutions majeures face au besoin de satisfaire la consommation énergétique mondiale qui ne fait qu'accroître. Elles permettent la production d'énergie thermique à grande échelle reconvertie en énergie électrique, grâce à la ressource solaire. Pour améliorer les performances des centrales solaires à concentration, il est nécessaire de revêtir leurs récepteurs par des matériaux ultra absorbants et peu émetteurs qui résistent aux hautes températures et au cyclage thermique.

Dans ce contexte, cette thèse a eu pour objectif d'étudier des matériaux en couches minces destinés aux récepteurs des centrales solaires à concentration opérant sous air (et non sous vide) à haute température ($500\text{ °C} < T < 700\text{ °C}$). Pour ce faire, ces travaux se sont tournés vers un empilement composé de trois couches distinctes ayant des rôles différents :

- Une sous-couche réfléchissante infrarouge déposée sur le substrat. Elle a été élaborée par pulvérisation RF magnétron d'une cible de tungstène dans un plasma d'argon. Le W a été choisi pour jouer le rôle de réflecteur infrarouge grâce à ses propriétés intéressantes pour l'application solaire visée. En effet, c'est un métal de transition réfractaire qui résiste à la corrosion et à haute température de par la formation d'une couche d'oxyde lorsqu'il est exposé à l'air.
- Une couche absorbeur sélectif à matrice céramique avec des inclusions métalliques élaborée par pulvérisation réactive magnétron d'une cible de tungstène dans un plasma Ar/TMS assisté de sources microondes pour former un film mince W-SiC:H. En plus des propriétés du W énumérées ci-haut, le carbure de silicium est une céramique ultraréfractaire en raison de sa stabilité thermique qui peut aller au-delà de 2000 °C et présente une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion après la formation d'une couche de passivation en silice (SiO_x) à sa surface.
- Une couche terminale antireflet élaborée par pulvérisation d'une cible de tantale dans un plasma Ar/O₂/N₂ pour former un composé TaO_xN_y. Les oxynitrides de tantale possèdent les propriétés à mi-chemin des nitrides de tantale, qui sont utilisés comme revêtement protecteur durable, et des oxydes de tantale dont les propriétés optiques en font des amplificateurs de transmission solaire.

Procédant par étapes successives d'élaboration de l'empilement W/W-SiC:H/TaO_xN_y, nous avons regroupé dans le chapitre III l'étude portant sur la bicouche formée par la sous-couche réfléchissante infrarouge et la couche absorbeur sélectif élaborée dans le réacteur IDEFIX du laboratoire PROMES, dans le chapitre IV l'étude de la couche antireflet déposée dans le

réacteur PLASSYS de l'ICCF, et enfin dans le chapitre V l'empilement des couches aidée en grande partie par des simulations optiques permettant de prédire les performances solaires des empilements mais aussi de les optimiser de telle sorte à avoir les propriétés optiques adéquates pour l'application solaire visée.

Le diagnostic des phases gazeuses a été réalisée par spectroscopie d'émission optique permettant un suivi des espèces présentes dans les plasmas et la compréhension des phénomènes en jeu dans le processus de croissance des couches minces. Les matériaux élaborés ont été sondés de par leur morphologie, leur structure, leur microstructure, leur composition chimique atomique et leur nature optique, déterminées par diverses techniques de caractérisation.

L'intérêt de la sous-couche réflectrice infrarouge de tungstène avant dépôt de la couche W-SiC:H a été mis en évidence. Elle permet, pour une épaisseur donnée, de s'affranchir de l'effet du substrat sur les propriétés fonctionnelles des matériaux et contribue à améliorer les propriétés thermo-optiques en réduisant l'émittance thermique, en adéquation avec l'objectif de cette thèse. Cette étude nous a amené à fixer l'épaisseur de cette couche à environ 80 nm, suffisante pour s'affranchir de la nature optique du substrat.

Le diagnostic du plasma de dépôt des couches minces W-SiC:H, réalisée sur une gamme de pourcentage de précurseur TMS allant de 1% à 20% soit 0,25 sccm à 5 sccm, a démontré toute la complexité du procédé de dépôt pour l'obtention de matériaux de type cermet qui réside dans le couplage de deux excitations fréquentielles (radiofréquence et microondes). Il en ressort que pour des pourcentages de TMS considérés comme faibles (%TMS < 6-7%), les films obtenus sont de type WC_x sans silicium et pour %TMS > 12%, ces films sont de type WC_x contenant du Si lié au C. Ensuite, pour les pourcentages de TMS intermédiaires (%TMS compris entre 6% et 12%), les couches sont composées de particules contenant du W insérées dans une matrice de Si lié au C.

Ces observations ont été corrélées par les propriétés physico-chimiques et optiques des bicouches W/W-SiC:H qui montrent que ce sont des matériaux majoritairement métalliques, de par la concentration atomique de W très élevée. Cela implique des indices de réfraction qui tendent vers ceux des matériaux métalliques ([3,15 – 3,5] à 1,99 eV) et une réflectance très élevée proche du W pur, limitant ainsi les performances solaires. Ces matériaux élaborés à % de TMS compris entre 1% et 20% ont été comparés à un échantillon élaboré à un pourcentage

de TMS plus élevé (28% de TMS, soit 7 sccm) qui avait auparavant fait l'objet d'une étude au sein du laboratoire PROMES. Cette dernière avait montré qu'il est possible d'optimiser le pourcentage de précurseur TMS dans le procédé pour maîtriser le taux de W dans les matériaux, ouvrant ainsi une voie d'amélioration des propriétés optiques pour satisfaire le rôle d'absorbeur.

Une deuxième voie d'amélioration des propriétés des bicouches W/W-SiC:H a été le recuit sous air naturel dans un four classique à 500 °C pendant quelques heures. Cela a permis d'augmenter considérablement leurs propriétés grâce à une oxydation partielle de la couche W-SiC:H qui la rendait semi-transparente. À titre d'exemple, après 1h de recuit, l'absorptance solaire de la bicouche élaborée avec 18% (4,5 sccm) de TMS a augmenté de près de 10 points, entraînant également une augmentation de l'émittance thermique mais au final, son rendement héliothermique est passé de 21% à 34%.

Dans le chapitre IV, les couches minces d'oxynitrides de tantale ont été étudiées. Ici aussi, le diagnostic de la phase gazeuse a permis de montrer que la nature des TaO_xN_y est fortement dépendante du débit de gaz réactif total (O_2+N_2) injecté dans le réacteur d'une part et d'autre part, du rapport de flux entre O_2 et (O_2+N_2). À l'issue de cette étude, il a été montré que pour un débit de gaz total (O_2+N_2) = 2 sccm, le procédé est apte à explorer la famille des nitrures et des oxydes en passant par celle des oxynitrides pour des rapports de flux de gaz réactifs compris entre 0 et 1. Nous avons ainsi choisi d'explorer quatre d'entre eux : RF0, RF0,4, RF0,7 et RF1.

Les analyses de la composition chimique et de la structure des matériaux ont montré que les échantillons sont formés de différentes phases suivant le rapport de flux (Ta_3N_5 , TaON, Ta_3O_8 et Ta_2O_5). Les échantillons élaborés à faible teneur d'oxygène (RF0 et RF0,4) sont sensibles au CO_2 de l'air alors que ceux élaborés à forte teneur d'oxygène (RF0,7 et RF1) sont stables. Leurs indices de réfraction se situent entre 2,2 et 3,45 à 1,99 eV pour des gaps optiques dans la gamme [1,8 – 4,2] et des transmissions allant jusqu'à 90% à 633 nm.

Le recuit sous air de ces échantillons à 500 °C a permis de mettre en évidence une rugosité de surface qui s'accroît avec la durée de recuit et a confirmé l'instabilité des matériaux élaborés à faible teneur d'oxygène de par l'augmentation du pourcentage de ce dernier dans les films. Nous avons pu montrer également que pour un recuit de longue durée (72h), les échantillons tendent vers des matériaux transparents ($k=0$) à large gamme d'indices de réfraction (n compris entre 1,9 et 2,1).

À l'issue de l'étude séparée des matériaux qui composent la multicouche, nous avons pu montrer par simulations optiques et par expérimentation que l'ajout d'une couche antireflet sur une couche absorbante sélective permet d'améliorer les performances solaires de cette dernière, de par l'augmentation du flux solaire transmis à la couche absorbante, conduisant à une augmentation de l'absorptance solaire. Ainsi, d'une part le couplage des techniques de caractérisation plasma/matériaux sur les bicouches absorbantes et les films antireflet et d'autre part les simulations optiques ont permis de proposer une première multicouche W/W-SiC:H/TaO_xN_y dont l'absorptance solaire est de 84%, l'émittance thermique de l'ordre de 37% correspondant à un rendement héliothermique de 51%. Les performances solaires de cette multicouche ont été améliorées par un recuit sous air de courte durée (1h à 500°C) ($\alpha_S/\varepsilon(500^\circ\text{C}) = 81/27$), ce qui a permis d'accroître le rendement héliothermique (57%).

Cette multicouche a été ensuite optimisée, par la réduction des épaisseurs des couches minces. Les performances solaires ont été favorablement modifiées ($\alpha_S/\varepsilon=83\%/23\%$) et le rendement héliothermique qui en découle est de l'ordre de 63%. Cependant, le recuit sous air à 500 °C à partir d'1h a eu pour conséquence une détérioration des propriétés optiques, et ce jusqu'à 24h de recuit. Des analyses complémentaires sur des échantillons non découpés sont cependant nécessaires pour valider ce constat, car le découpage pourrait avoir ouvert une voie à l'oxydation latérale des sous-couches de l'empilement.

La situation bibliographique des multicouches élaborées dans ce travail a montré que les conditions opératoires utilisées pour le calcul des performances solaires sont critiques par rapport aux valeurs de la littérature. Ces multicouches W/W-SiC:H/ TaO_xN_y ne sont pas encore optimales du point de vue de leurs performances solaires. Il serait dès lors intéressant, notamment dans le cadre du projet ANR NANOPLAST, d'explorer plusieurs voies d'amélioration de ces performances, parmi lesquelles :

- Continuer d'investiguer les caractéristiques et possibilités du procédé d'élaboration multi-fréquences des couches absorbantes W-SiC:H, notamment afin de maîtriser plus finement la teneur en W des couches pour les rendre moins réfléchissantes et plus absorbantes dans la gamme solaire, en explorant par exemple des débits de TMS intermédiaires à l'intérieur (1-20%TMS) et au-delà de la gamme de débits explorée (%TMS > 28%) ;
- Améliorer le procédé d'élaboration des couches antireflet avec l'appui d'une source fréquentielle microondes additionnelle pour homogénéiser la pulvérisation de la cible

de tantale et contrôler le débit de gaz réactifs O_2 et N_2 pour favoriser le dépôt de films transparents tout en suivant les évolutions d'indices optiques in-situ par ellipsométrie spectroscopique ;

- Poursuivre et élargir les simulations et optimisations optiques des empilements sur la base des indices optiques collectés dans cette thèse, grâce à une version plus récente du logiciel COPS sur Python dotée d'un nouvel algorithme d'optimisation, afin de déterminer si un meilleur optimum existe en termes de nature et d'épaisseurs de couches parmi les matériaux élaborés dans cette thèse ;
- Élaborer les multicouches sur substrats en acier plus proches de l'application visée, afin de bénéficier également de l'effet réflecteur de ces derniers.

En complément, il sera nécessaire, pour s'assurer de la compatibilité de nos solutions avec les applications solaires visées, d'étudier plus en avant la stabilité thermique et la durabilité de ces empilements à diverses températures sous air, sur de plus longues durées, et sous flux solaire simulé (simulateur solaire) ou réel (four solaire).

Au-delà des performances solaires des empilements étudiés dans ce travail, il serait intéressant d'explorer en profondeur la voie d'élaboration des nanocomposites, qui constitue une étude à part entière. L'amélioration du procédé de dépôt peut passer par le contrôle des paramètres de dépôts (débits de gaz, puissance du générateur...) et l'utilisation de sources d'excitation pour générer le plasma, autres que celles utilisées dans le cadre de cette thèse (générateur DC pulsé par exemple) permettant ainsi de contrôler la taille et la forme des inclusions métalliques dans la matrice céramique. Ces revêtements nanocomposites, par effets plasmoniques pourront amplifier l'absorptance solaire des surfaces sur lesquelles ils sont déposés et pourront ainsi être développés pour les applications solaires visées.

Références bibliographiques

- [1] Pison G, Dauphin S. Enjeux et perspectives démographiques en France 2020-2050 - Un état de connaissances. Paris: Ined; 2020. Report No.: 259. .
- [2] Enerdata. Bilan énergétique mondial, édition 2022 [Internet]. 2022 [cited 2023 Apr 19]. Available from: <https://www.enerdata.fr/publications/analyses-energetiques/bilan-mondial-energie.html>.
- [3] IPCC. Impacts, adaptation and vulnerability - Summary for Policymakers. Intergovernmental panel on climate change; 2022. p. 24. Report No.: Sixth Assessment Report. .
- [4] Dupont-Besnard M. Le Costa Rica a atteint presque 100 % d'énergie renouvelable pour sa production électrique [Internet]. Numerama. 2019 [cited 2023 Apr 19]. Available from: <https://www.numerama.com/sciences/538439-le-costa-rica-a-atteint-presque-100-denergie-renouvelable-pour-sa-production-electrique.html>.
- [5] CSP Projects Around the World [Internet]. SolarPACES. [cited 2023 Apr 19]. Available from: <https://www.solarpaces.org/csp-technologies/csp-projects-around-the-world/>.
- [6] Rapport sur le marché de l'énergie solaire concentrée (CSP) | 2022-27 [Internet]. [cited 2023 Apr 19]. Available from: <https://www.mordorintelligence.com/fr/industry-reports/concentrated-solar-power-csp-market-market>.
- [7] CSP Today Global Tracker [Internet]. Solar Thermal | Reuters Events | Renewables. [cited 2023 Apr 19]. Available from: <https://www.reutersevents.com/renewables/csp-today>.
- [8] International Energy Agency. Technology Roadmap: Concentrating Solar Power [Internet]. OECD Publishing; 2010 [cited 2021 Nov 22]. p. 52. Available from: https://www.oecd-ilibrary.org/energy/technology-roadmap-concentrating-solar-power_9789264088139-en.
- [9] Thomas FASQUELLE. Modélisation et caractérisation expérimentale d'une boucle solaire cylindro-parabolique intégrant un stockage de type thermocline. [Perpignan]: Université de Perpignan Via Domitia; 2017.
- [10] Zhang HL, Baeyens J, Degève J, et al. Concentrated solar power plants: Review and design methodology. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013;22:466–481.
- [11] Panneaux solaires thermiques énergie solaire Gemasolar [Internet]. [cited 2022 Jul 12]. Available from: <https://www.picbleu.fr/page/centrale-solaire-thermoelectrique-sanlucar-andalousie-espagne>.
- [12] Lascar O. EN IMAGES. La plus grande centrale solaire d'Asie [Internet]. Sciences et Avenir. 2019 [cited 2022 Oct 20]. Available from: https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/developpement-durable/en-images-la-plus-grande-centrale-solaire-d-asie_130557.

- [13] The Maricopa Solar Plant Project, USA [Internet]. Power Technology. [cited 2022 Jul 12]. Available from: <https://www.power-technology.com/projects/maricopasolarplantar/>.
- [14] Fichier:Dish-stirling-at-odeillo.jpg — Wikipédia [Internet]. [cited 2022 Oct 20]. Available from: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dish-stirling-at-odeillo.jpg>.
- [15] Commission CE. Genesis Solar Energy Project [Internet]. California Energy Commission. current-date [cited 2022 Mar 15]. Available from: <https://www.energy.ca.gov/powerplant/solar-thermal/genesis-solar-energy-project>.
- [16] capteur à concentration cylindro-parabolique [Internet]. [cited 2022 Oct 20]. Available from: <http://www.cipcsp.com/tutorial/centrales-solaires-csp.html>.
- [17] Barlev D, Vidu R, Stroeve P. Innovation in concentrated solar power. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011;95:2703–2725.
- [18] HELIOSCSP. Areva Solar [Internet]. Solar Thermal Energy News. [cited 2022 Oct 20]. Available from: <https://helioscsp.com/tag/areva-solar/>.
- [19] Kraemer S. Publications and Reports [Internet]. SolarPACES. [cited 2022 Jul 12]. Available from: <https://www.solarpaces.org/publications-and-reports/>.
- [20] Sargent & Lundy LLC Consulting Group NG. Assessment of Parabolic Trough and Power Tower Solar Technology Cost and Performance Forecasts [Internet]. 2003 [cited 2021 Nov 22]. p. NREL/SR-550-34440, 15005520. Report No.: NREL/SR-550-34440, 15005520. Available from: <http://www.osti.gov/servlets/purl/15005520/>.
- [21] Pelay U, Luo L, Fan Y, et al. Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;79:82–100.
- [22] Barrera-Calva E. Coatings of Fe₃O₄ Nanoparticles as Selective Solar Absorber. *TOSURSJ*. 2011;3:131–135.
- [23] Fan JCC, Hill C. Cermet film selective black absorber [Internet]. 1982. p. 11. Available from: <https://patents.justia.com/patent/4312915>.
- [24] Garg HP, Shukla AR, Agnihotri RC, et al. Suitable selective absorbers for all-glass, evacuated, tubular, solar-energy collectors. *Applied Energy*. 1983;13:295–315.
- [25] H. Trease C, Hadavinia H, E. Barrington P. Solar Selective Coatings: Industrial State-of-the-Art. *MATS*. 2012;6:1–19.
- [26] Mills DR, Point D. Solar selective surface coating [Internet]. 1986. p. 6. Available from: <https://patents.justia.com/patent/4628905>.
- [27] Yuste FV, García CA, Esteban RA, et al. Selective solar absorbing coating and manufacturing method [Internet]. 201AD. p. 9. Available from: <https://patents.google.com/patent/US20150267303A1>.

- [28] Graf W, Kuckelkorn T. Radiation-selective absorber coating with an adherent oxide layer and method of making same [Internet]. 2005. p. 5. Available from: <https://patents.google.com/patent/US7793653B2>.
- [29] De Maio D, D'Alessandro C, Caldarelli A, et al. A Selective Solar Absorber for Unconcentrated Solar Thermal Panels. *Energies*. 2021;14:900.
- [30] Bermel P, Lee J, Joannopoulos JD, et al. SELECTIVE SOLAR ABSORBERS. *Annual Rev Heat Transfer*. 2012;15:231–254.
- [31] Randich E, Allred DD. Chemically vapor-deposited ZrB₂ as a selective solar absorber. *Thin Solid Films*. 1981;83:393–398.
- [32] Sani E, Mercatelli L, Francini F, et al. Ultra-refractory ceramics for high-temperature solar absorbers. *Scripta Materialia*. 2011;65:775–778.
- [33] Sani E, Mercatelli L, Sansoni P, et al. Spectrally selective ultra-high temperature ceramic absorbers for high-temperature solar plants. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2012;4:033104.
- [34] G. Rajesh, K. Sebasthi Rani. A Study on Solar Thermophotovoltaic System. 2018;8.
- [35] Chen L-Y, editor. *Optical Properties of Solar Absorber Materials and Structures* [Internet]. Singapore: Springer Singapore; 2021 [cited 2021 Nov 16]. Available from: <https://link.springer.com/10.1007/978-981-16-3492-5>.
- [36] Cunha NF, AL-Rjoub A, Rebouta L, et al. Multilayer passive radiative selective cooling coating based on Al/SiO₂/SiN_x/SiO₂/TiO₂/SiO₂ prepared by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2020;694:137736.
- [37] Ferhati H, Djeflal F, Martin N. Highly improved responsivity of self-powered UV–Visible photodetector based on TiO₂/Ag/TiO₂ multilayer deposited by GLAD technique: Effects of oriented columns and nano-sculptured surface. *Applied Surface Science*. 2020;529:147069.
- [38] Di Giacomo L. PACVD/PVD de multicouches sélectives pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire [Internet] [thesis]. Perpignan; 2017 [cited 2020 Jan 28]. Available from: <http://www.theses.fr/2017PERP0042>.
- [39] Ngoue D. (Nano)composites en revêtement déposés par technologie plasma pour la conversion de l'énergie solaire. [Perpignan]: Université de Perpignan Via Domitia; 2021.
- [40] Sergeant NP, Pincon O, Agrawal M, et al. Design of wide-angle solar-selective absorbers using aperiodic metal-dielectric stacks. *Opt Express*. 2009;17:22800.
- [41] Niklasson GA, Granqvist CG. Selectively solar absorbing surface coatings : optical properties and degradation. In: GRANQVIST CG, editor. *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems* [Internet]. Oxford: Pergamon; 1991. p. 70–105. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080409375500085>.

- [42] Schüler A, Roecker C, Boudaden J, et al. Potential of quarterwave interference stacks for colored thermal solar collectors. *Solar Energy*. 2005;79:122–130.
- [43] Tibaijuka JJ, Nyarige JS, Diale M, et al. Structural and optical properties of DC sputtered Al_xO_y/Cr/Al_xO_y multilayer selective absorber coatings. *Physica B: Condensed Matter*. 2023;414783.
- [44] Nuru ZY, Arendse CJ, Muller TFG, et al. Structural and optical properties of Al_xO_y/Pt/Al_xO_y multilayer absorber. *Materials Science and Engineering: B*. 2012;177:1194–1199.
- [45] Selvakumar N, Barshilia HC, Rajam KS, et al. Structure, optical properties and thermal stability of pulsed sputter deposited high temperature HfO_x/Mo/HfO₂ solar selective absorbers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010;94:1412–1420.
- [46] Thornton JA, Penfold AS, Lamb JL. Sputter-deposited Al₂O₃/Mo/Al₂O₃ selective absorber coatings. *Thin Solid Films*. 1980;72:101–109.
- [47] Nuru ZY, Msimanga M, Muller TFG, et al. Microstructural, optical properties and thermal stability of MgO/Zr/MgO multilayered selective solar absorber coatings. *Solar Energy*. 2015;111:357–363.
- [48] Antonaia A, Castaldo A, Addonizio ML, et al. Stability of W-Al₂O₃ cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010;94:1604–1611.
- [49] Sathiaraj TS, Thangaraj R, Sharbaty HA, et al. Ni-Al₂O₃ Selective cermet coatings for photothermal conversion up to 500 °C. *Thin Solid Films*. 1990;190:241–254.
- [50] Price H, Lu'pfert E, Kearney D, et al. Advances in Parabolic Trough Solar Power Technology. *Journal of Solar Energy Engineering*. 2002;124:109–125.
- [51] Craighead HG, Howard RE, Sweeney JE, et al. Graded-index Pt-Al₂O₃ composite solar absorbers. *Appl Phys Lett*. 1981;39:29–31.
- [52] Fan JCC, Spura SA. Selective black absorbers using rf-sputtered Cr₂O₃/Cr cermet films. *Appl Phys Lett*. 1977;30:511–513.
- [53] Kumar SN, Malhotra LK, Chopra KL. Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers. *Solar Energy Materials*. 1983;7:439–452.
- [54] Zhang Q. Stainless-steel–AlN cermet selective surfaces deposited by direct current magnetron sputtering technology. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998;52:95–106.
- [55] Ngoue D, Grosjean A, Di Giacomo L, et al. Ceramics for concentrated solar power (CSP): From thermophysical properties to solar absorbers. *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage* [Internet]. Elsevier; 2020 [cited 2022 Mar 15]. p. 89–127. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978008102726400003X>.

- [56] Rephaeli E, Fan S. Tungsten black absorber for solar light with wide angular operation range. *Appl Phys Lett*. 2008;92:211107.
- [57] Sai H, Yugami H, Akiyama Y, et al. Spectral control of thermal emission by periodic microstructured surfaces in the near-infrared region. *J Opt Soc Am A*. 2001;18:1471.
- [58] Sai H, Kanamori Y. Spectrally selective thermal radiators and absorbers with periodic microstructured surface for high-temperature applications. *Microscale Thermophysical Engineering*. 2003;7:101–115.
- [59] Sai H, Yugami H, Kanamori Y, et al. Solar selective absorbers based on two-dimensional W surface gratings with submicron periods for high-temperature photothermal conversion. *Solar Energy Materials*. 2003;15.
- [60] Krauss TF, Rue RMDL, Brand S. Two-dimensional photonic-bandgap structures operating at near-infrared wavelengths. *Nature*. 1996;383:699–702.
- [61] Kennedy CE. Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials [Internet]. 2002 [cited 2022 Dec 8]. p. NREL/TP-520-31267, 15000706. Report No.: NREL/TP-520-31267, 15000706. Available from: <http://www.osti.gov/servlets/purl/15000706-1i6DGF/native/>.
- [62] Rebouta L, Sousa A, Capela P, et al. Solar selective absorbers based on Al₂O₃:W cermet and AlSiN/AlSiON layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015;137:93–100.
- [63] Zoubian F. Couches minces d'oxynitride de tantale déposées par pulvérisation réactive. Étude du système Ta-Ar-O₂-N₂ et caractérisation des films. [Aubière]: Université Clermont Auvergne; 2013.
- [64] Li J, Lu Y, Lan P, et al. Design, preparation, and durability of TiO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ double-layer antireflective coatings in crystalline silicon solar modules. *Solar Energy*. 2013;89:134–142.
- [65] Nostell P, Roos A, Karlsson B. Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications. *Thin Solid Films*. 1999;6.
- [66] Uekubo M, Oku T, Nii K, et al. W_Nx diffusion barriers between Si and Cu. *Thin Solid Films*. 1996;286:170–175.
- [67] Rebib F. Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive. [Clermont-Ferrand]: Université Blaise Pascal;
- [68] Shostachenko SA, Zakharchenko RV, Ryzhuk RV, et al. Thermal stability of tantalum nitride based thin film resistors. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 2019;498:012014.
- [69] Hirpara J, Malik G, Chandra R. Optical properties investigation of reactively sputtered tantalum oxynitride films. *Materials Today: Proceedings*. 2022;57:202–210.

- [70] Noč L, Jerman I. Review of the spectrally selective (CSP) absorber coatings, suitable for use in SHIP. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2022;238:111625.
- [71] Wuchina E, Opila E, Opeka M, et al. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. *Electrochem Soc Interface*. 2007;16:30–36.
- [72] Bouix J, Berthet MP, Bosselet F, et al. Interface Tailoring in Carbon Fibres Reinforced Metal Matrix Composites. *J Phys IV France*. 1997;07:C6-191-C6-205.
- [73] Lely JA. Sublimation process for manufacturing silicon carbide crystals [Internet]. 1955. p. 229–236. Available from: <https://patents.google.com/patent/US2854364A>.
- [74] Pastor H. Propriétés du tungstène et de ses alliages [Internet]. 1985 [cited 2021 Dec 9]. Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/m570>.
- [75] Wu Z, Liu Y, Wei D, et al. Enhanced spectral selectivity through the quasi-optical microcavity based on W-SiO₂ cermet. *Materials Today Physics*. 2019;9:100089.
- [76] Rubio F, Denis J, Albella JM, et al. Reactive sputtered Ta₂O₅ antireflection coatings. *Solar cells*. 1983;8:263–268.
- [77] Wang MT, Lin YC, Chen MC. Barrier Properties of Very Thin Ta and TaN Layers Against Copper Diffusion. *J Electrochem Soc*. 1998;145:2538–2545.
- [78] Plujat B. Etude des interactions plasma/surface pour la compréhension de la croissance de couches minces SiCN: H et leur interface film/substrat: répercussions sur leurs propriétés. [Perpignan]: Université de Perpignan Via Domitia; 2017.
- [79] Berg S, Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*. 2005;476:215–230.
- [80] Bachar A. Apport de l'excitation microonde ECR à la pulvérisation réactive pour le dépôt de couches minces SiC_xNy·H, étude des propriétés optiques et électriques. [Aubière]: Université Clermont Auvergne; 2020.
- [81] Thornton JA. High Rate Thick Film Growth. *Annu Rev Mater Sci*. 1977;7:239–260.
- [82] Barna PB, Adamik M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*. 1998;317:27–33.
- [83] Ngoue D. (Nano)composites en revêtement déposés par technologie plasma pour la conversion de l'énergie solaire. [Perpignan]: Université de Perpignan Via Domitia; 2021.
- [84] Farooq M, Hutchins MG. A novel design in composites of various materials for solar selective coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2002;71:523–535.
- [85] Yin Y, Collins RE. Optimization and analysis of solar selective surfaces with continuous and multilayer profiles. *Journal of Applied Physics*. 1995;77:6485–6491.

- [86] Zhang Q, Mills DR. Very low-emittance solar selective surfaces using new film structures. *Journal of Applied Physics*. 1992;72:3013–3021.
- [87] Lam S-M, Sin J-C, Abdullah AZ, et al. ZnO nanorods surface-decorated by WO₃ nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine disruptors under a compact fluorescent lamp. *Ceramics International*. 2013;39:2343–2352.
- [88] Fairley N, Fernandez V, Richard-Plouet M, et al. Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science Advances*. 2021;5:100112.
- [89] Arronax Nantes. Analyses par faisceaux d'ions et contrôles non-destructifs [Internet]. Arronax Nantes. [cited 2023 Mar 10]. Available from: <https://www.arronax-nantes.fr/experimentation-sous-faisceau/thematique/analyses-par-faisceaux-dions-et-contrôles-non-destructifs-2/>.
- [90] Fernandez B. De l'atome au noyau : une approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire. Ellipses. De l'atome au noyau : une approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire. Paris: Ellipses; 2006.
- [91] Williams JS, Bird JR. Concepts and Principles of Ion Beam Analysis. *Ion Beams for Materials Analysis* [Internet]. Elsevier; 1989 [cited 2023 Mar 23]. p. 3–46. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080916897500069>.
- [92] ICDD Database Search – ICDD [Internet]. [cited 2023 Mar 13]. Available from: <https://www.icdd.com/pdfsearch/>.
- [93] Le Bail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr*. 2005;20:316–326.
- [94] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr*. 1969;2:65–71.
- [95] Farrow CL, Juhas P, Liu JW, et al. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *J Phys: Condens Matter*. 2007;19:335219.
- [96] Crystallography Open Database [Internet]. [cited 2022 Nov 24]. Available from: <http://www.crystallography.net/cod/>.
- [97] Gaillet M. Tauc-Lorentz Dispersion Formula [Internet]. Horiba Jobin Yvon; 2006 [cited 2022 Jul 12]. Available from: https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Tauc-Lorentz_Dispersion_Formula.pdf.
- [98] Gaillet M. Lorentz Dispersion Model [Internet]. 2006 [cited 2022 Jul 12]. Available from: https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Lorentz_Dispersion_Model.pdf.
- [99] Gaillet M. Drude Dispersion Model [Internet]. 2006 [cited 2022 Jul 12]. Available from:

- https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Drude_Dispersion_Model.pdf.
- [100] ISO/TC Committee. ISO 9050:2003. Glass in building — Determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance, ultraviolet transmittance and related glazing factors. 2003. p. 27.
- [101] ISO/TC Committee. 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. 2022. p. 11.
- [102] Dustin A. Principe de fonctionnement du solaire thermodynamique. Syndicat des énergies renouvelables; 2012.
- [103] Meyen S, Montecchi M, Kennedy C, et al. Parameters and method to evaluate the solar reflectance properties of reflector materials for concentrating solar power technology. SolarPaces; 2013.
- [104] Coburn JW, Chen M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. *Journal of Applied Physics*. 1980;51:3134–3136.
- [105] 3.1.2: Maxwell-Boltzmann Distributions [Internet]. Chemistry LibreTexts. 2013 [cited 2022 Mar 28]. Available from: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/03%3A_Rate_Laws/3.01%3A_Gas_Phase_Kinetics/3.1.02%3A_Maxwell-Boltzmann_Distributions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/03%3A_Rate_Laws/3.01%3A_Gas_Phase_Kinetics/3.1.02%3A_Maxwell-Boltzmann_Distributions).
- [106] Podgorni IM. *Lektsi po diagnostiki plazmi*. 1968;42.
- [107] Zambrano G, Riascos H, Prieto P, et al. Optical emission spectroscopy study of r.f. magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2003;172:144–149.
- [108] Kramida A, Ralchenko Y. NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78 [Internet]. National Institute of Standards and Technology; 1999 [cited 2023 Mar 13]. Available from: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
- [109] Algos development | ESI Group [Internet]. [cited 2022 Jul 11]. Available from: <https://www.scilab.org/software/scilab/algos-development>.
- [110] Antoine Grosjean. *Etude, modélisation et optimisation de surfaces fonctionnelles pour les collecteurs solaires thermique à concentration*. [Perpignan]: Université de Perpignan Via Domitia; 2018.
- [111] Sengupta EM, Habte A, Gueymard C, et al. *Best Practices Handbook for the Collection and Use of Solar Resource Data for Solar Energy Applications: Second Edition*. Renewable Energy. 2017;238.

- [112] Johnson PB, Christy RW. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys Rev B*. 1972;6:4370–4379.
- [113] Kharkhan D. *Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes*. Université de Lorraine; 2019.
- [114] Julien MARTEGOUTTE. *Corrélation entre les procédés de fabrication, les propriétés microstructurales et les propriétés mécaniques de couches minces métalliques pour applications microsystèmes*. [Lyon]: INSA de Lyon; 2012.
- [115] Benkahoul M, Chaker M, Margot J, et al. Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011;95:3504–3508.
- [116] Grosjean A, Soum-Glaude A, Thomas L. Replacing silver by aluminum in solar mirrors by improving solar reflectance with dielectric top layers. *Sustainable Materials and Technologies*. 2021;29:e00307.
- [117] McPeak KM, Jayanti SV, Kress SJP, et al. Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes. *ACS Photonics*. 2015;2:326–333.
- [118] Rakić AD, Djurišić AB, Elazar JM, et al. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl Opt*. 1998;37:5271.
- [119] Latrassé L. *Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle*. [Grenoble]: Université Joseph Fourier; 2006.
- [120] Chen Z, Donnelly VM, Economou DJ, et al. Measurement of electron temperatures and electron energy distribution functions in dual frequency capacitively coupled CF₄/O₂ plasmas using trace rare gases optical emission spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2009;27:1159–1165.
- [121] Carter D, Walde H, McDonough G, et al. Parameter Optimization in Pulsed DC Reactive Sputter Deposition of Aluminum Oxide. :9.
- [122] Kadlec S, Musil J, Vyskocil H. Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability. *J Phys D: Appl Phys*. 1986;19:L187–L190.
- [123] Kakati H, Borah SM. Study of hysteresis behavior in reactive sputtering of cylindrical magnetron plasma. *Chinese Phys B*. 2015;24:125201.
- [124] Rousselot C, Martin N. Influence of two reactive gases on the instabilities of the reactive sputtering process. *Surface and Coatings Technology*. 2001;142–144:206–210.
- [125] Berg S, Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*. 2005;476:215–230.
- [126] Greczynski G, Primetzhofer D, Hultman L. Reference binding energies of transition metal carbides by core-level x-ray photoelectron spectroscopy free from Ar⁺ etching artefacts. *Applied Surface Science*. 2018;436:102–110.

- [127] Katrib A, Hemming F, Wehrer P, et al. LERCSI, URA 1498 CNRS-EHICS-ULP,.
- [128] Li X, Gloter A, Zobelli A, et al. Direct evidence of tungsten clustering in W_{0.02}V_{0.98}O₂ thin films and its effect on the metal-to-insulator transition. *Acta Materialia*. 2014;80:16–24.
- [129] Weaver JH, Olson CG, Lynch DW. Optical properties of crystalline tungsten. *Phys Rev B*. 1975;12:1293–1297.
- [130] Barth TFW. The Cristobalite Structures. I. High-Cristobalite. *American Journal of Science*. 1932;23:350–356.
- [131] Litasov KD, Shatskiy A, Fei Y, et al. Pressure-volume-temperature equation of state of tungsten carbide to 32 GPa and 1673 K. *Journal of Applied Physics*. 2010;108:053513.
- [132] Wilhelmi KA, Waltersson K, Lofgren P. ON THE STRUCTURE OF A HIGH PRESSURE POLYMORPH OF LITHIUM WOLFRAMATE (VI), Li₂WO₄(III). *Crystal Structure Communication*. 1977;6:219–223.
- [133] Refractive Index of SiC, Silicon Carbide for Thin Film Thickness Measurement [Internet]. [cited 2023 Mar 2]. Available from: <https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/SiC/Silicon-Carbide>.
- [134] Danielle Ngoue, Antoine Grosjean, Laurie Di Giacomo, et al. Ceramics for concentrated solar power (CSP): From thermophysical properties to solar absorbers. *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage*. Elsevier; 2020. p. 89–127.
- [135] Zoubian F, Tomasella E, Bousquet A, et al. Potential of TaOxNy thin films deposited by reactive sputtering as antireflective coatings: composition and optical properties. *Advanced Materials Research*. 2011;324:73–76.
- [136] Baránková H, Berg S, Carlsson P, et al. Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases. *Thin Solid Films*. 1995;260:181–186.
- [137] Rugge A, Park J-S, Gordon RG, et al. Tantalum(V) Nitride Inverse Opals as Photonic Structures for Visible Wavelengths. *J Phys Chem B*. 2005;109:3764–3771.
- [138] Banakh O, Steinmann P-A, Dumitrescu-Buforn L. Optical and mechanical properties of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2006;513:136–141.
- [139] Université de Genève. *Structure des cristaux et interaction matière-rayonnement*. 2019.
- [140] Brese NE, O’Keeffe M, Rauch P, et al. Structure of Ta₃N₅ at 16 K by time-of-flight neutron diffraction. *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*. 1991;47:2291–2294.
- [141] Lüdtke T, Schmidt A, Göbel C, et al. Synthesis and Crystal Structure of δ -TaON, a Metastable Polymorph of Tantalum Oxide Nitride. *Inorg Chem*. 2014;53:11691–11698.

- [142] Stephenson NC, Roth RS. Structural systematics in the binary system Ta₂O₅–WO₃. V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅. *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem*. 1971;27:1037–1044.
- [143] Fallon GD, Gatehouse BM, Roth RS, et al. Crystal structures of some niobium and tantalum oxides, part VI. The structure of H-Li Ta₃ O₈. *Journal of Solid State Chemistry*. 1979;27:255–259.
- [144] Fix R, Gordon RG, Hoffman DM. Chemical vapor deposition of vanadium, niobium, and tantalum nitride thin films. *Chem Mater*. 1993;5:614–619.
- [145] Tomasella E, Spinelle L, Bousquet A, et al. Structural and Optical Investigations of Silicon Carbon Nitride Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering: Structural and Optical Investigations of Silicon Carbon Nitride *Plasma Processes Polym*. 2009;6:S11–S16.
- [146] Venkataraj S, Kittur H, Drese R, et al. Multi-technique characterization of tantalum oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2006;514:1–9.
- [147] Bousquet A, Zoubian F, Cellier J, et al. Structural and ellipsometric study on tailored optical properties of tantalum oxynitride films deposited by reactive sputtering. *J Phys D: Appl Phys*. 2014;47:475201.
- [148] Jong C-A, Chin TS. Optical characteristics of sputtered tantalum oxynitride Ta(N,O) films. *Materials Chemistry and Physics*. 2002;74:201–209.
- [149] Khawaja EE, Tomlin SG. The optical properties of thin films of tantalum pentoxide and zirconium dioxide. *Thin Solid Films*. 1975;30:361–369.
- [150] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J Phys E: Sci Instrum*. 1983;16:1214–1222.
- [151] Khemasiri N, Jessadaluk S, Chananonawathorn C, et al. Optical band engineering of metal-oxynitride based on tantalum oxide thin film fabricated via reactive gas-timing RF magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2016;306:346–350.
- [152] Le Dréo H, Banakh O, Keppner H, et al. Optical, electrical and mechanical properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering. *Thin Solid Films*. 2006;515:952–956.
- [153] Langereis E, Heil SBS, Knoops HCM, et al. *In situ* spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition. *J Phys D: Appl Phys*. 2009;42:073001.
- [154] Jenis Samuel J, Krishna Kumar P, Dinesh Kumar D, et al. Effect of substrate temperature and preferred orientation on the tribological properties of Tantalum nitride coatings. *Materials Today: Proceedings*. 2021;44:4404–4408.

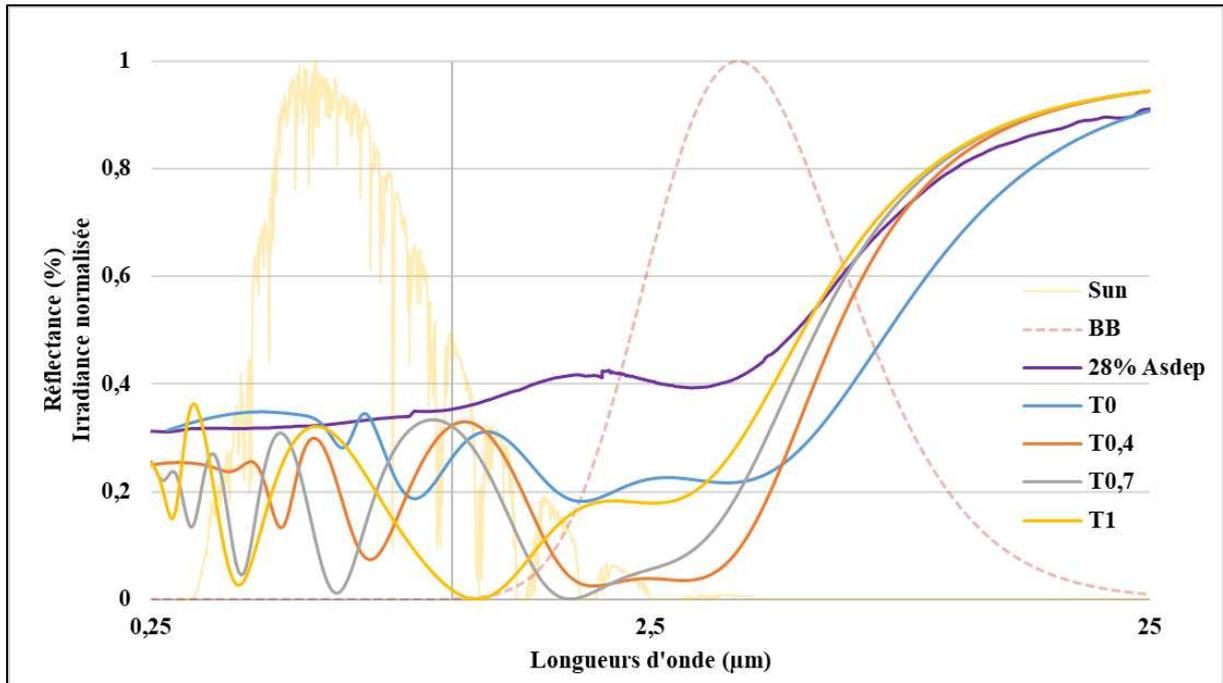
- [155] Cheviot M, Gouné M, Poulon-Quintin A. Monitoring tantalum nitride thin film structure by reactive RF magnetron sputtering: Influence of processing parameters. *Surface and Coatings Technology*. 2015;284:192–197.
- [156] Garnier J. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD infrarouge pour applications photovoltaïques*. [Paris]: École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers; 2009.
- [157] Anwar M, Hogarth CA. Structural investigations and colour centres in MoO₃ films deposited by vacuum evaporation. *International Journal of Electronics*. 1989;67:567–576.
- [158] Usha KS, Sivakumar R, Sanjeeviraja C, et al. Effect of substrate temperatures on structural, optical and dispersion energy parameters of RF sputtered nickel oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2023;294:127007.
- [159] Iqbal J, Jilani A, Ziaul Hassan PM, et al. ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap. *Journal of King Saud University - Science*. 2016;28:347–354.
- [160] Grosser M, Münch M, Seidel H, et al. The impact of substrate properties and thermal annealing on tantalum nitride thin films. *Applied Surface Science*. 2012;258:2894–2900.
- [161] Javed A, Durrani HG, Zhu C. The effect of vacuum annealing on the microstructure, mechanical and electrical properties of tantalum films. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;54:154–158.
- [162] Grosser M, Seidel H, Schmid U. Microstructure and mechanical properties of sputter deposited tantalum nitride thin films after high temperature loading. *Thin Solid Films*. 2017;629:69–78.
- [163] Chung G-S. Characteristics of tantalum nitride thin film strain gauges for harsh environments. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2007;135:355–359.
- [164] Peikert M, Wieser E, Reuter H, et al. Enhanced thermal stability of TA-based thin diffusion barriers by ion implantation. *Vacuum*. 2002;69:91–95.
- [165] Kim SK, Cha BC. Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2005;475:202–207.
- [166] Grosjean A, Soum-Glaude A, Neveu P, et al. Comprehensive simulation and optimization of porous SiO₂ antireflective coating to improve glass solar transmittance for solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018;182:166–177.
- [167] Barshilia HC, Selvakumar N, Rajam KS, et al. Structure and optical properties of pulsed sputter deposited Cr_xO_y/Cr/Cr₂O₃ solar selective coatings. *Journal of Applied Physics*. 2008;103:023507.

- [168] Zhang Q-C, Yin Y, Mills DR. High efficiency Mo-Al₂O₃ cermet selective surfaces for high-temperature application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996;
- [169] Berghaus A, Djahanbakhsh A, Thomas LK. Characterisation of CVD-tungsten–alumina cermets for high-temperature selective absorbers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998;54:19–26.
- [170] Peterson RE, Ramsey JW. Thin film coatings in solar–thermal power systems. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1975;12:174–181.
- [171] Schön JH, Binder G, Bucher E. Performance and stability of some new high-temperature selective absorber systems based on metal/dielectric multilayers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1994;33:403–416.
- [172] Barshilia HC, Selvakumar N, Vignesh G, et al. Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited Al_xO_y/Al/Al_xO_y multilayer absorber coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009;93:315–323.

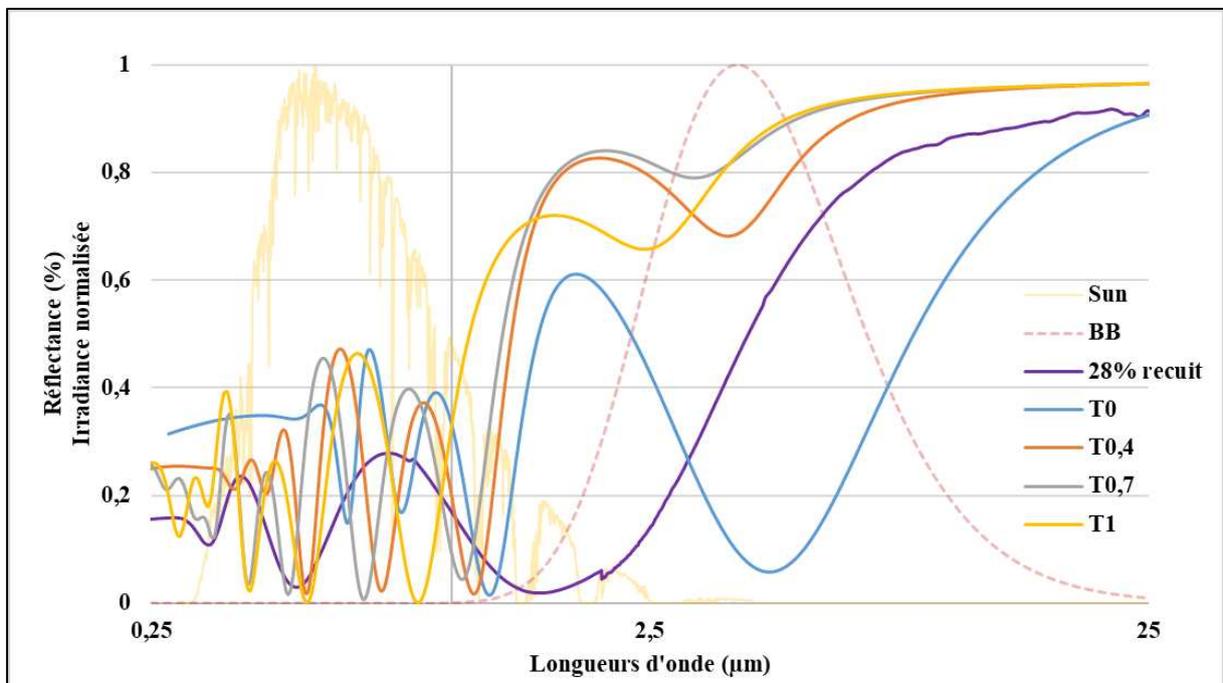
Annexes

Annexe : Courbes de réflectivité issues des simulations

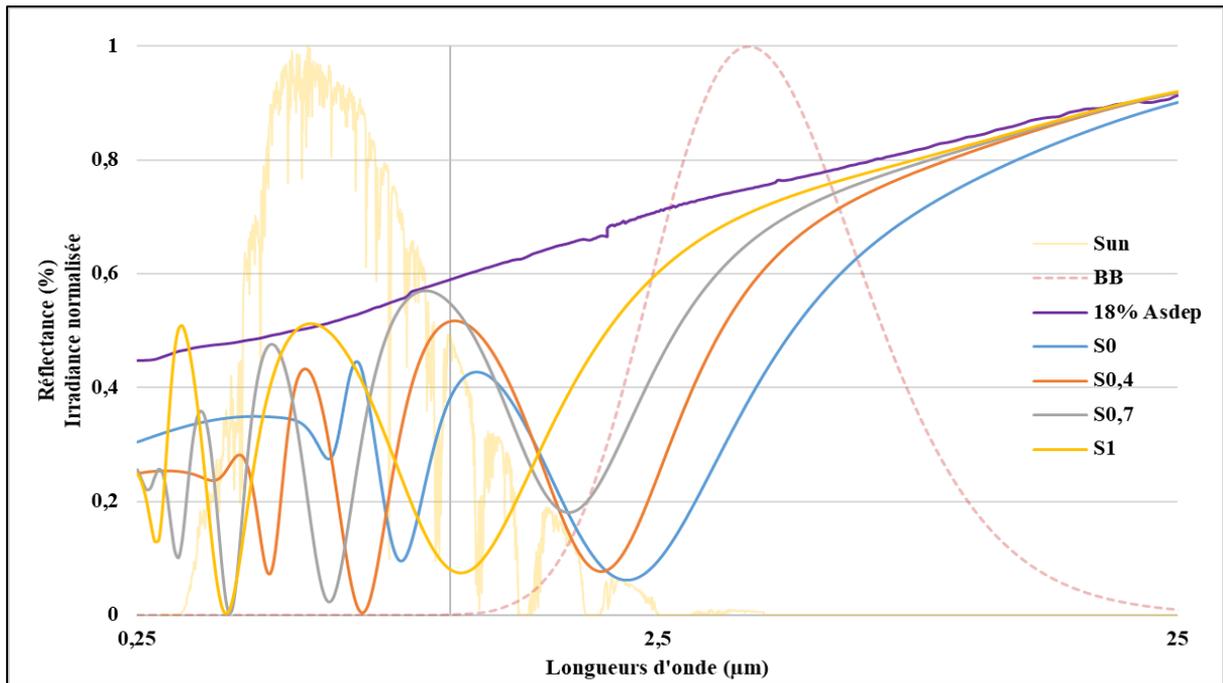
Simulation 1a



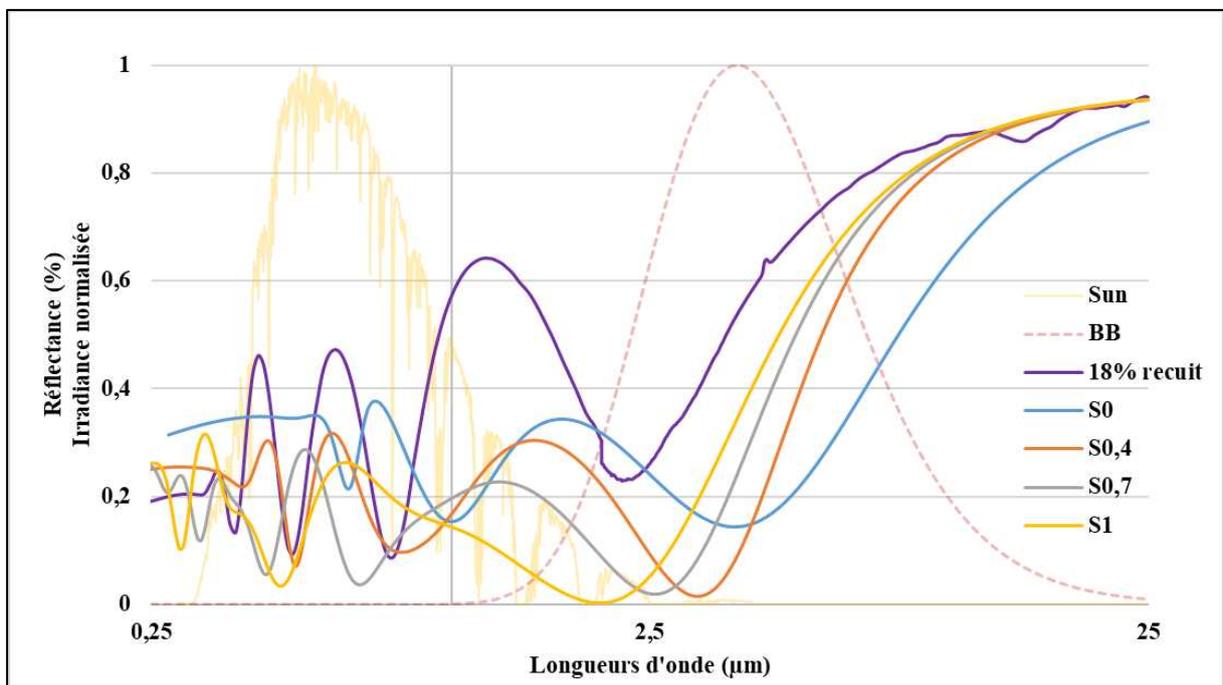
Simulation 1b



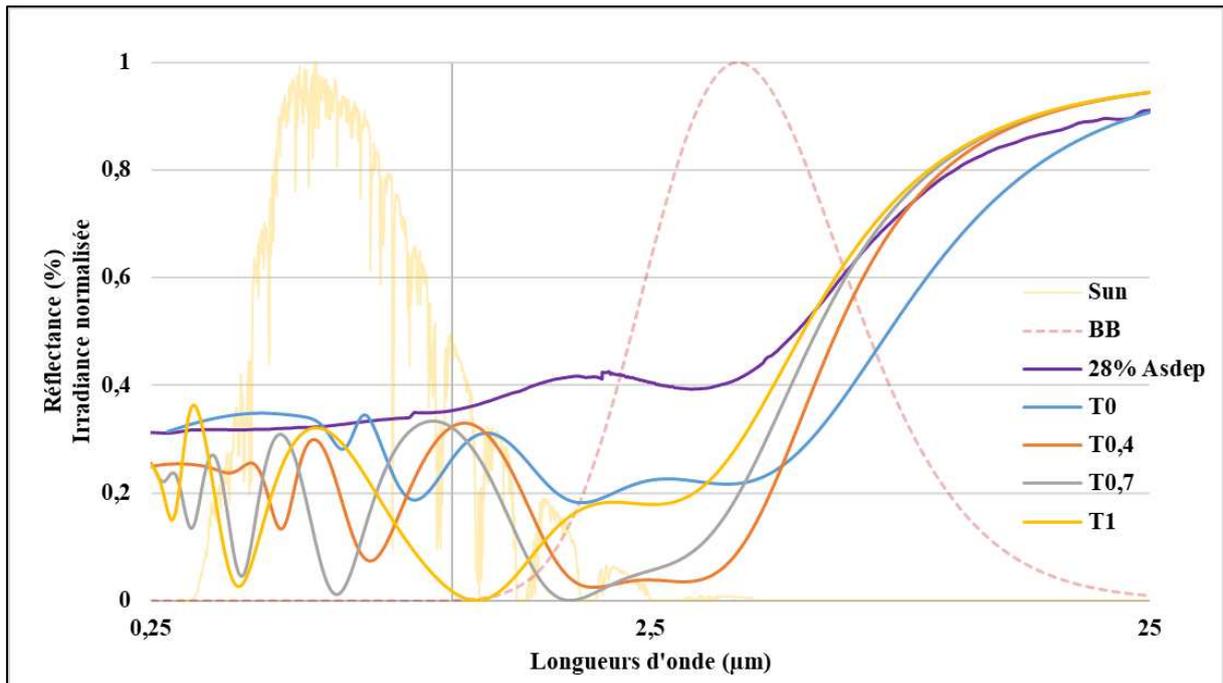
Simulation 1c



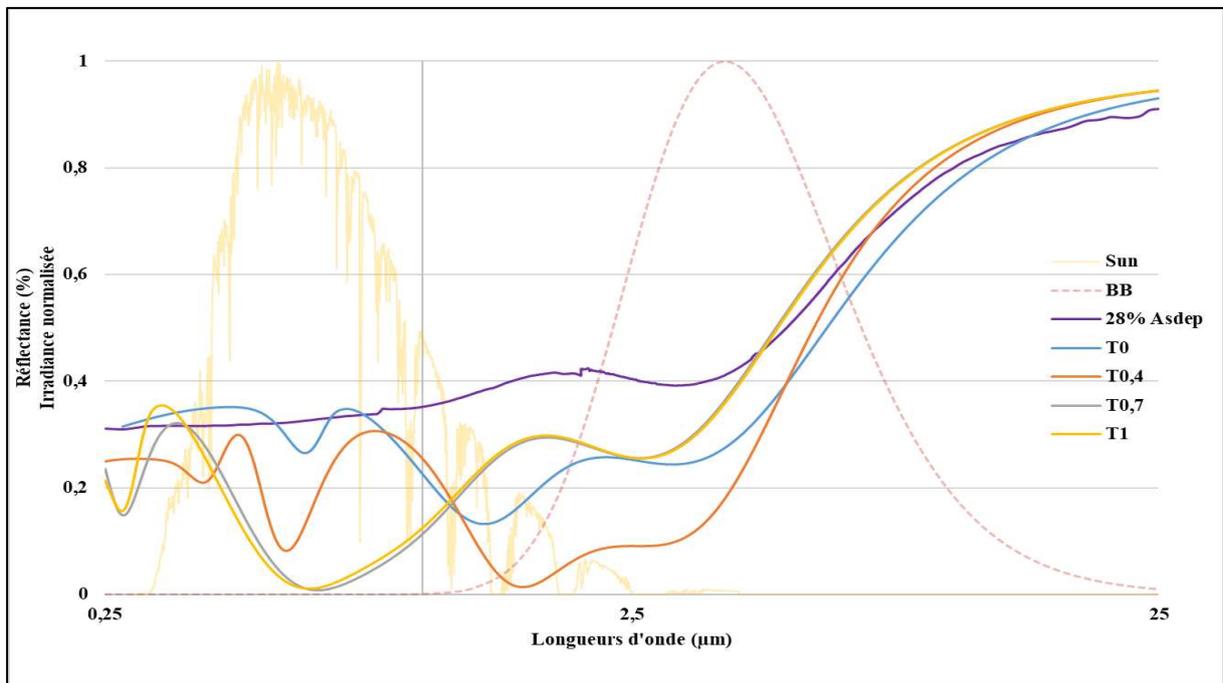
Simulation 1d



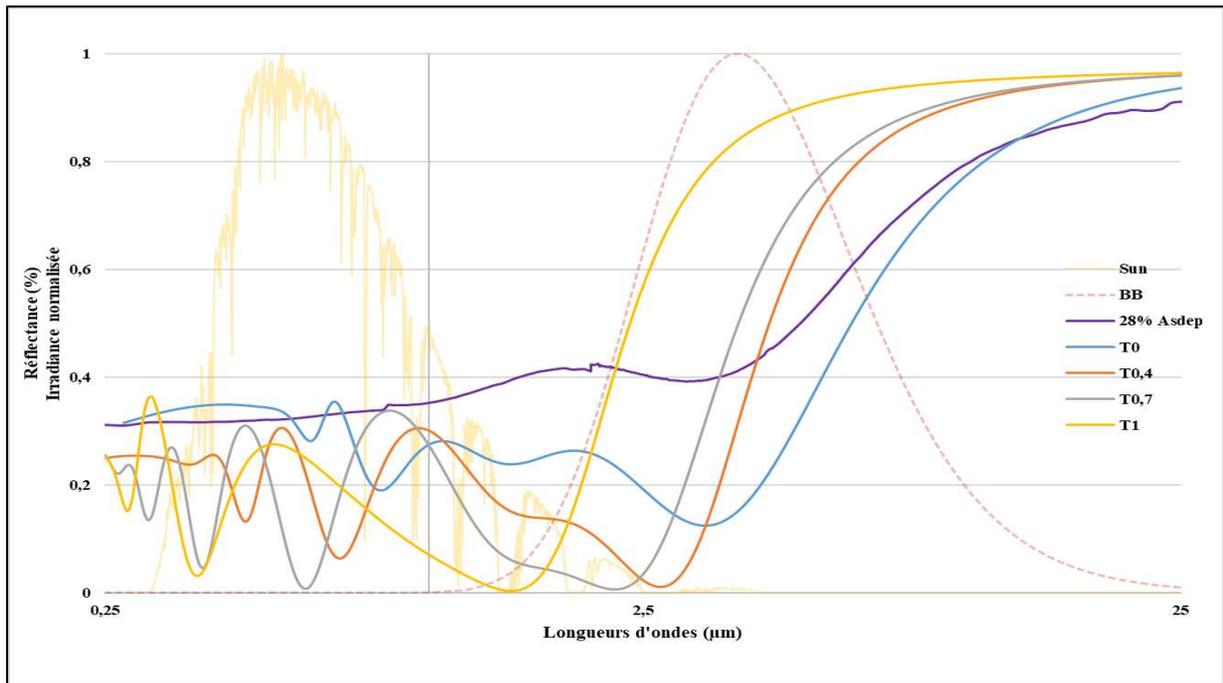
Simulation 2a



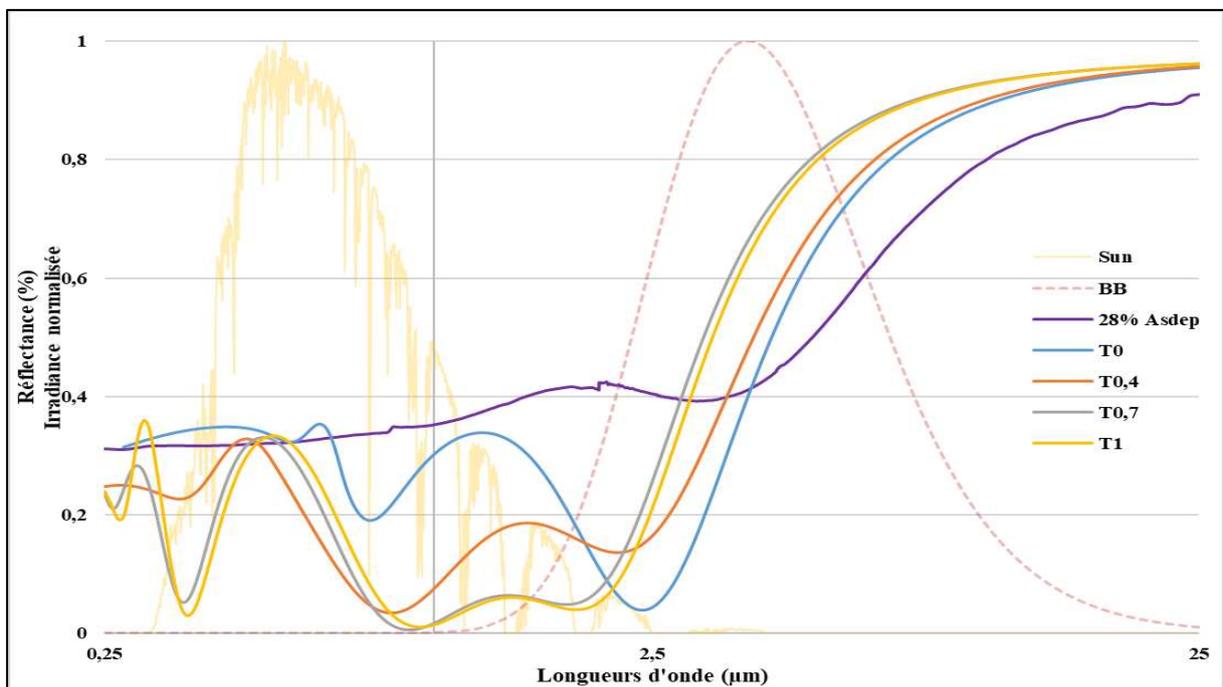
Simulation 2b



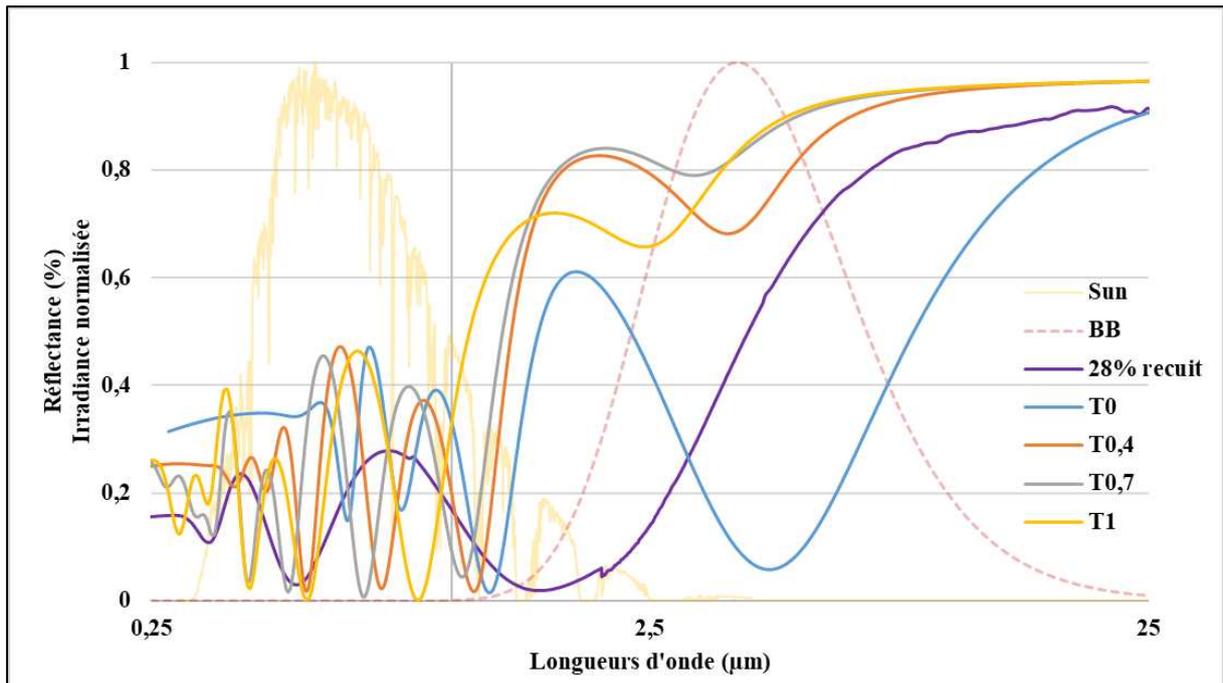
Simulation 2c



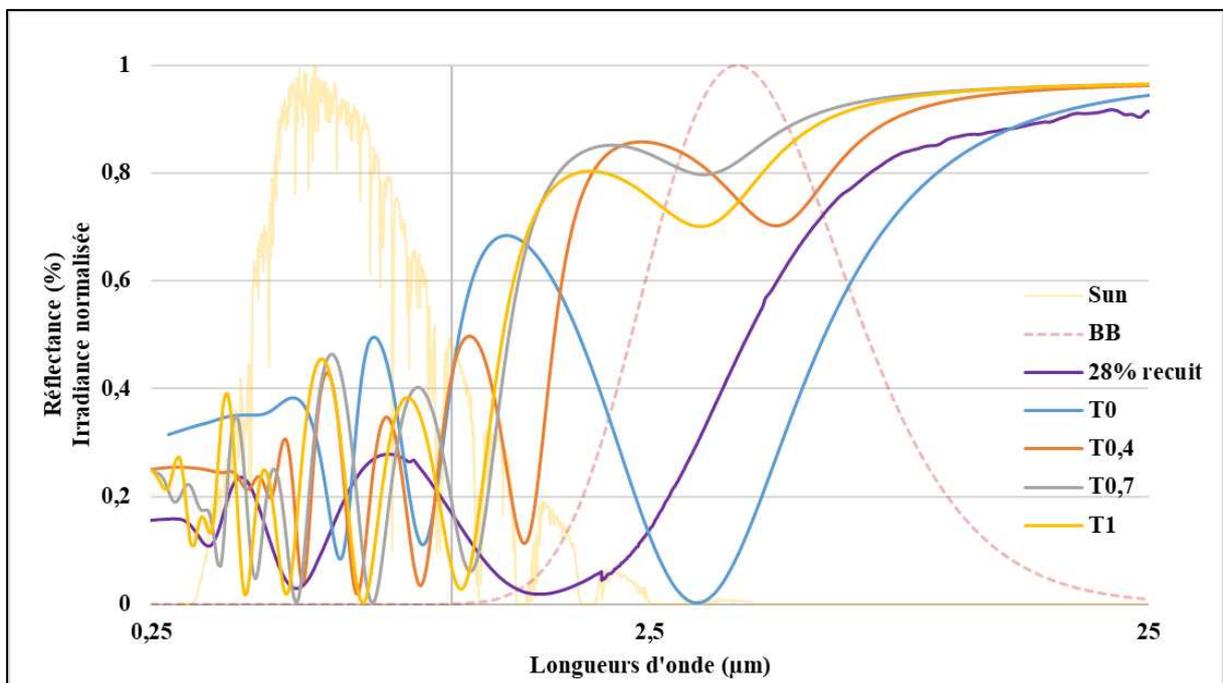
Simulation 2d



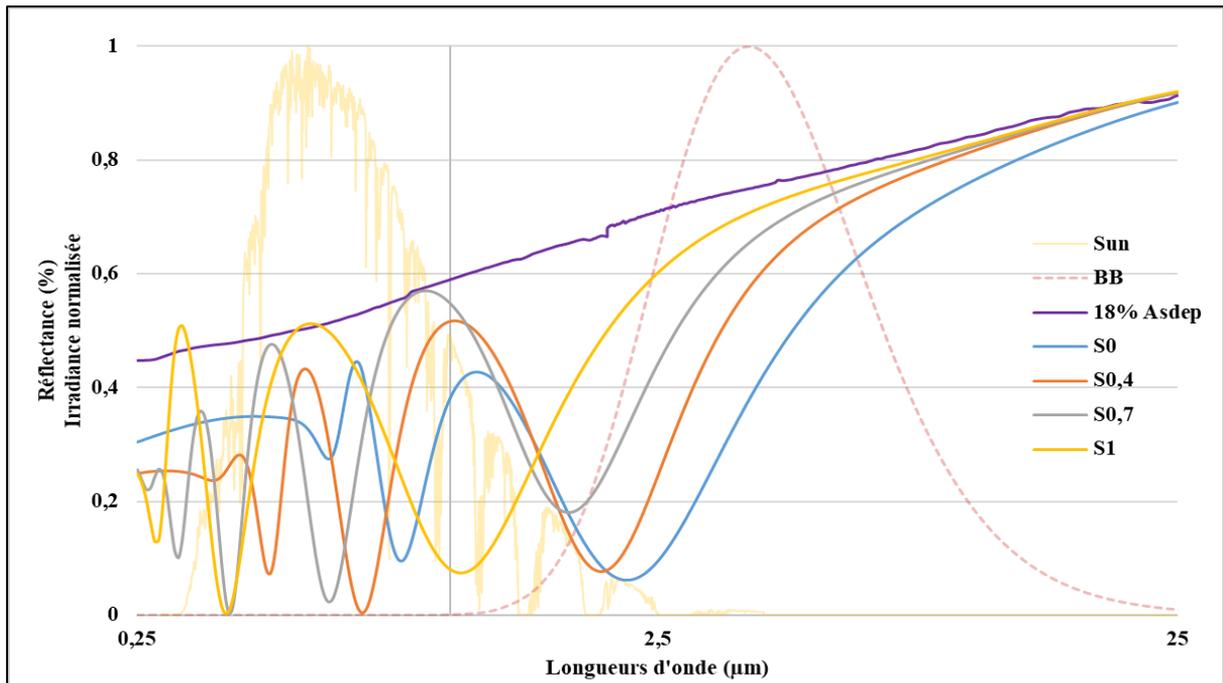
Simulation 3a



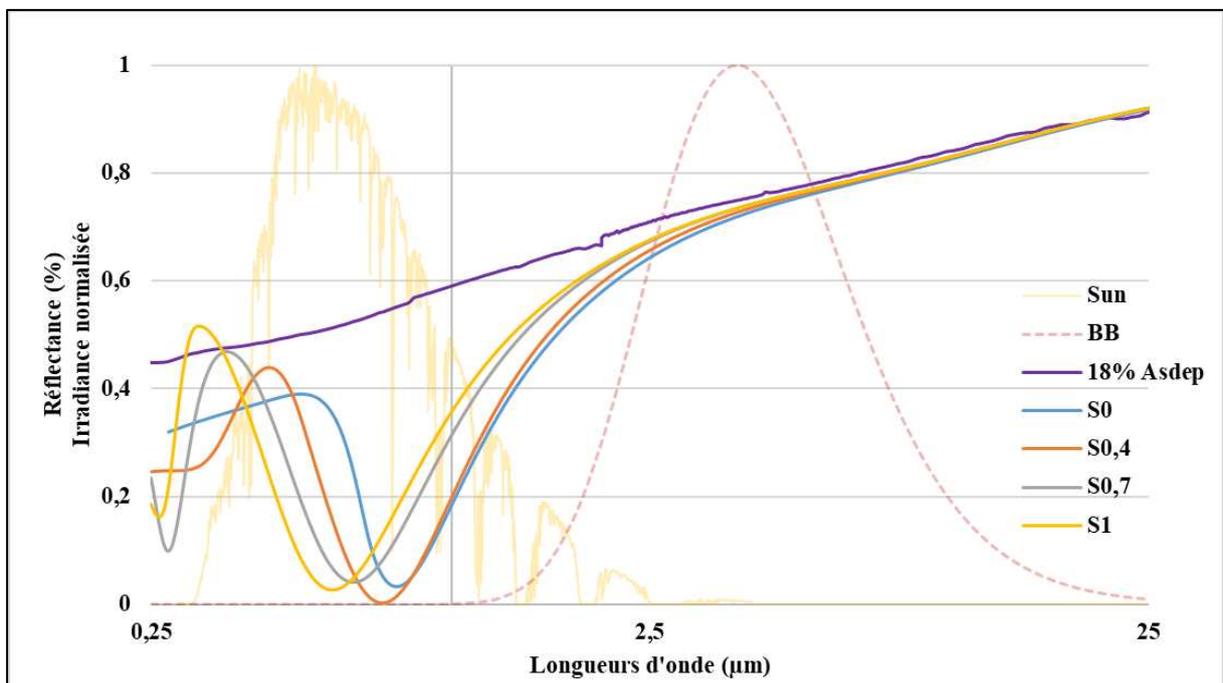
Simulation 3b



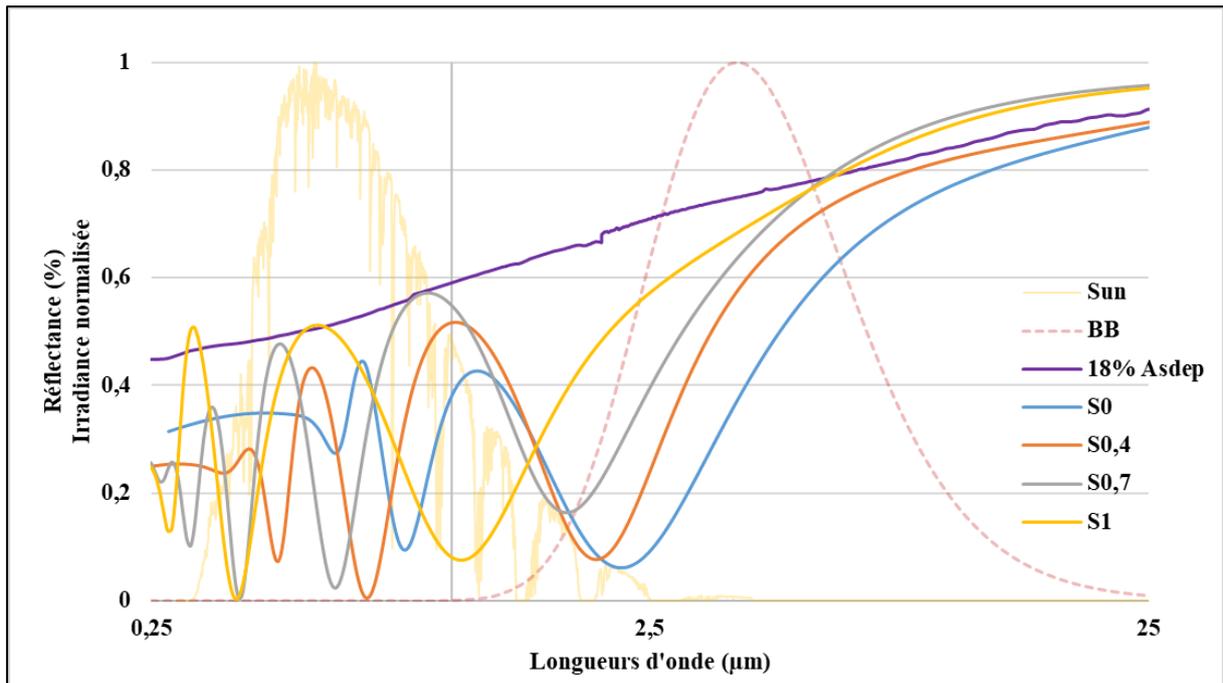
Simulation 4a



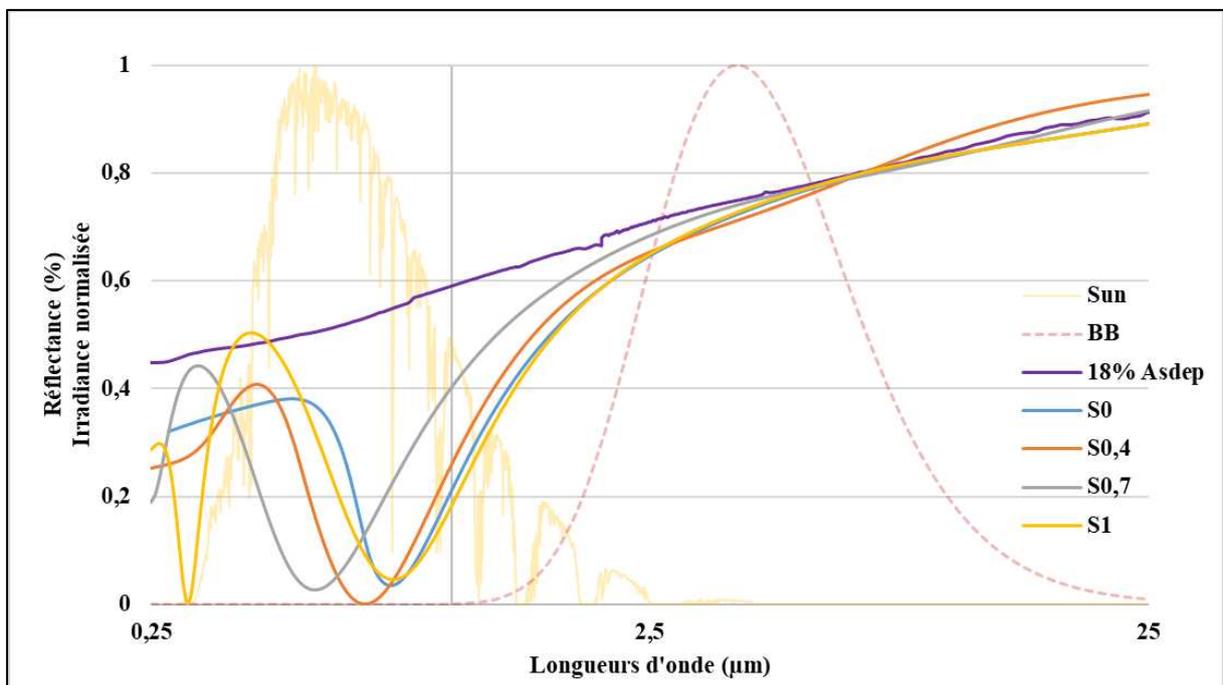
Simulation 4b



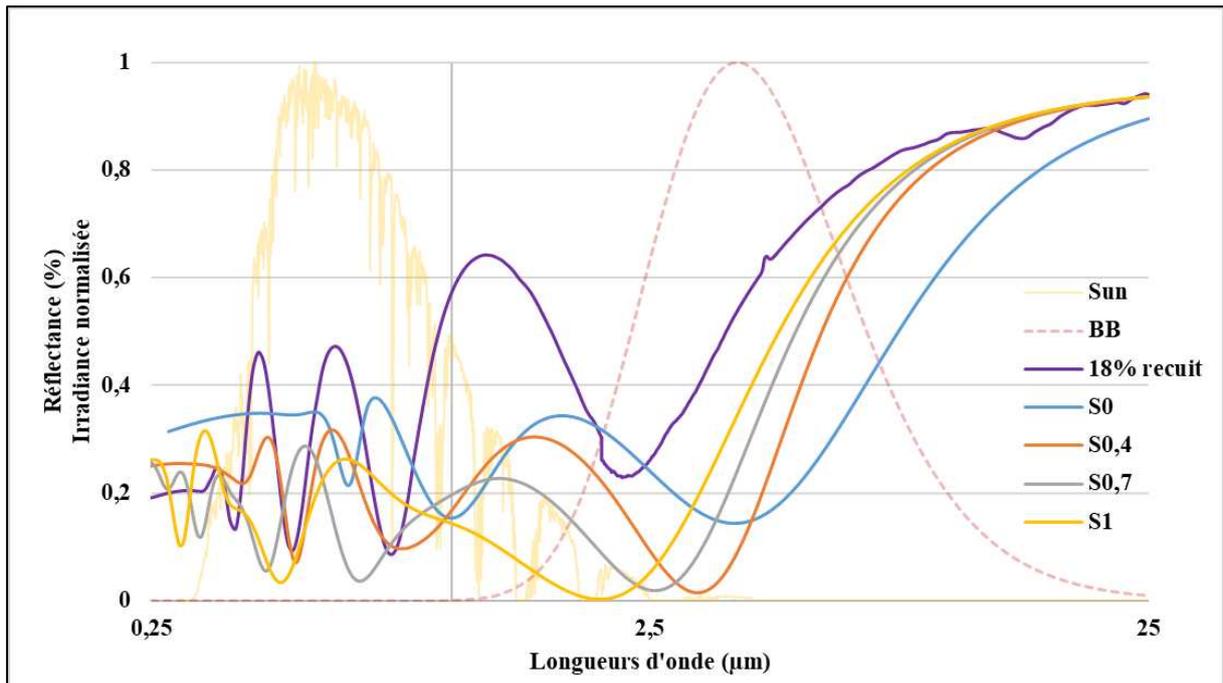
Simulation 4c



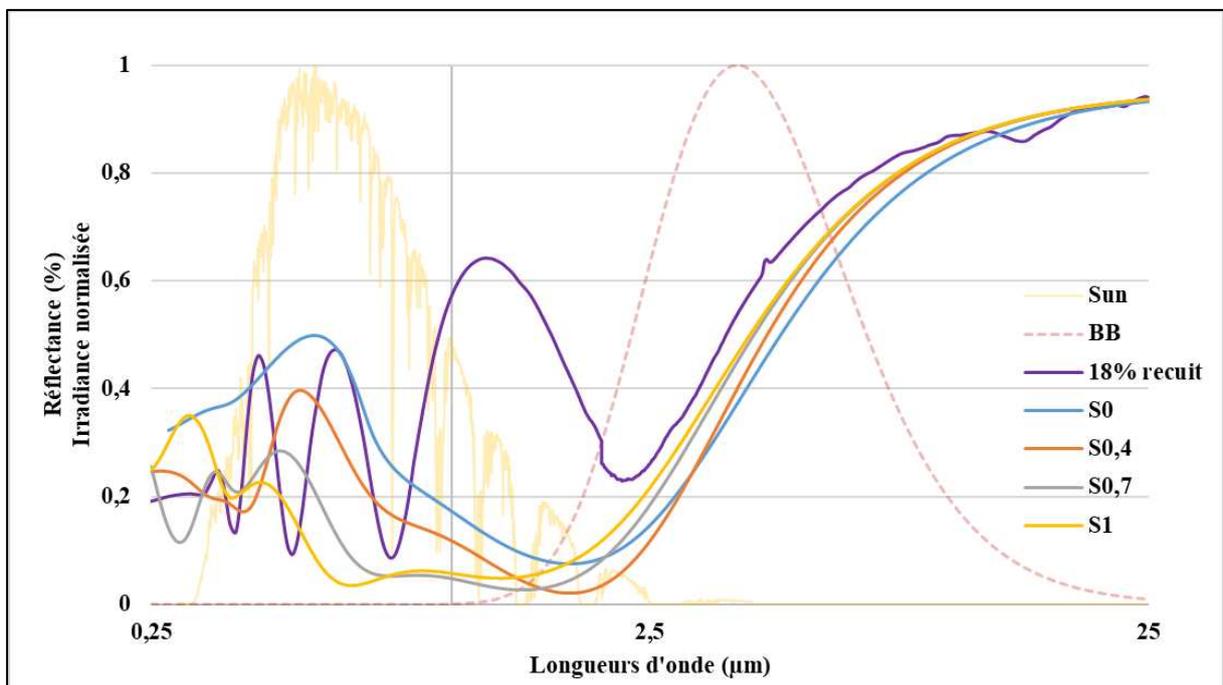
Simulation 4d



Simulation 5a



Simulation 5b



Résumé :

Le principe de fonctionnement d'une centrale thermodynamique consiste à utiliser un ensemble de miroirs pour concentrer une bonne partie du rayonnement solaire vers un récepteur qui transmettra la chaleur reçue à un fluide afin de produire de la vapeur. Cette vapeur va à son tour permettre de produire de l'électricité. Certains récepteurs sont recouverts de revêtements dits spectralement sélectifs c'est-à-dire qui permettent de maximiser le rayonnement absorbé en minimisant la réflectivité dans le domaine du visible et de limiter les pertes thermiques en maximisant cette réflectivité dans l'IR. Les travaux de cette thèse visent à élaborer des matériaux sélectifs qui correspondent à des empilements de couches minces composés d'une part de l'association d'un métal (W) sous forme de nanoparticules et d'une céramique (SiC:H) et d'autre part d'un oxynitride de tantale (TaO_xN_y) déposés sur substrat métallique par PVD réactive assistée ou non par excitation microonde. L'étude et le développement du procédé de dépôt, l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites constituent les étapes clés de cette thèse.

Mots clés : Plasma, Couches minces, Nanocomposites, CSP

Abstract:

The principle of operation of a thermodynamic plant consists in using a set of mirrors to concentrate a good part of the solar radiation towards a receiver which will transmit the heat received to a fluid in order to produce vapor. This steam will in turn be used to generate electricity. Some receivers are covered with so-called spectrally selective coatings, that is to say, which maximize the radiation absorbed by minimizing reflectivity in the visible range and limit heat loss by maximizing this reflectivity in the IR. The work of this thesis aims to develop selective materials which correspond to stacks of thin layers composed on the one hand of the association of a metal (W) in the form of nanoparticles and a ceramic (SiC:H) and on the other hand a tantalum oxynitride (TaO_xN_y) deposited on a metal substrate by reactive PVD assisted or not by microwave excitation. The study and the development of the deposition process, the elaboration and the characterization of nanocomposites constitute the key stages of this thesis.

Key words: Plasma, Thin films, Nanocomposites, CSP