



**HAL**  
open science

# SÉLECTIVITÉ SPECTRALE PAR EFFET DE STRUCTURE DES COUCHES MINCES DÉPOSÉES DE NICKEL ET DE CHROME

Anne Schneiders, P. Beucherie

► **To cite this version:**

Anne Schneiders, P. Beucherie. SÉLECTIVITÉ SPECTRALE PAR EFFET DE STRUCTURE DES COUCHES MINCES DÉPOSÉES DE NICKEL ET DE CHROME. *Journal de Physique Colloques*, 1981, 42 (C1), pp.C1-123-C1-132. <10.1051/jphyscol:1981108>. <jpa-00220658>

**HAL Id: jpa-00220658**

**<https://hal.science/jpa-00220658v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

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.



HAL Authorization

## SÉLECTIVITÉ SPECTRALE PAR EFFET DE STRUCTURE DES COUCHES MINCES DÉPOSÉES DE NICKEL ET DE CHROME

A.M. Schneiders et P. Beucherie

CEE Joint Research Centre, Ispra Establishment, Italy

**Résumé.** - L'efficacité de nombreux absorbeurs solaires demeure liée à la réalisation de surfaces sélectives stables à des températures de plus en plus élevées ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ).

De telles surfaces spectralement sélectives ont été développées par un revêtement d'un film mince de métaux tels que Ni et Cr créant ainsi une topologie de structure satisfaisante à de bonnes conditions de sélectivité ( $\alpha = 0,9$   $\epsilon = 0,2$ ). Ces surfaces sont obtenues par condensation sous vide de vapeurs métalliques à plus ou moins grande concentration pour lesquelles la taille et la forme des cristallites sont influencées par la vitesse et la température de déposition.

Les propriétés thermo-optiques des films ont été mesurées après traitement à  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  et leur stabilité a été vérifiée après 1200 à 1800 heures d'application.

Ces surfaces n'impliquent pas de procédés de fabrication complexes. Elles présentent une bonne tenue mécanique, une forte résistance à l'auto-diffusion, une bonne stabilité à la corrosion, de ce fait elles semblent devoir apporter une solution satisfaisante au problème des surfaces absorbantes sélectives employées à des températures élevées.

**Abstract.** - The efficiency of numerous solar absorbers is still closely linked to the manufacture of selective surfaces which remain stable at high temperatures ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ). Such spectral selective surfaces have been developed by covering plates with thin layers of metal, such as Ni and Cr leading to good selectivity ( $\alpha = 0.9$  and  $\epsilon = 0.2$ ) by the microstructure of the surfaces. These layers are obtained by vacuum deposition of metal vapour at different concentrations. The dimensions and the shape of the crystallites formed are determined by the deposition rate and the substrate temperature.

The thermo-optical properties of the layers are measured after treatments at  $300^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$  and their stability is checked after 1200 hrs to 1800 hrs.

Those surfaces do not require complex production procedures. The surfaces show good mechanical properties, a low coefficient for self-diffusion and good corrosion resistance. They, therefore, apparently provide a satisfactory solution to the problem of spectral selective surfaces for high temperature use.

1. **Introduction.** - Les surfaces sélectives pour installation solaire travaillant avec concentration du rayonnement, se trouvent portées à des températures élevées, ce qui implique pour leur fabrication non seulement un matériau aux propriétés optiques convenables présentant un bon rendement de conversion, mais aussi un matériau aux propriétés mécani-

ques suffisantes ne présentant qu'une faible dégradation thermique dans le temps, assurant ainsi à la surface une durée de vie satisfaisante. Pour ces surfaces, les pertes radiatives auront une importance plus ou moins grande, suivant le rapport température d'utilisation-concentration.

En effet dans un système pour lequel nous ne faisons intervenir que les pertes radiatives négligeant volontairement les pertes par convection et conduction, une partie de l'énergie irradiante (I) est réfléchie (R). De la partie absorbée (A), une partie est réémise par la surface sous forme de radiation infrarouge, laissant une énergie utile (U)

$$I = R + A$$

avec  $A = E + U$

- énergie irradiante égale à la constante solaire (S) multipliée par le facteur de concentration (C)

$$I = C \times S$$

- énergie absorbée A représente l'énergie irradiante moins l'énergie perdue par réflexion, soit l'énergie irradiante I multipliée par le coefficient d'absorption  $\alpha$  de la surface

$$A = I - R = \alpha I$$

- énergie thermique réémise E sous forme de radiation infrarouge est fonction du pouvoir émissif ( $\epsilon$ ) de la surface à la température T conformément à la loi de Stephan Boltzmann

$$E = \epsilon \sigma T^4$$

de sorte que le rendement photothermique ( $\eta$ ) de la surface devient

$$\eta = \frac{U}{I} = \alpha - \frac{\epsilon \sigma}{S} \frac{T^4}{C}$$

En conséquence nous voyons à travers deux exemples d'utilisation avec une émissivité  $\epsilon = 1$

- l'un à environ 300° C pour une concentration C de 15 à 20 que pour une énergie irradiante de 12 à 16 kW m<sup>-2</sup> les pertes radiatives s'élèvent à 6 kW m<sup>-2</sup>.

- l'autre à environ 550° C pour une concentration de 300 nous avons pour 240 kW m<sup>-2</sup> d'énergie reçue des pertes radiatives de 26 kW m<sup>-2</sup>.

Dans le 1er cas les pertes radiatives sont environ 40% de l'énergie

irradiante alors qu'elles ne représentent plus que 10% dans le 2ème cas. Aux basses températures une forte sélectivité est nécessaire ( $\alpha$  élevée  $\sim 0,9 - \epsilon_{\text{bas}} < 0,2$ ). L'importance du choix du matériau jouera plus par les bonnes propriétés thermo-optiques de sa structure que par sa résistance à la corrosion, corrosion qui à 300° C reste faible.

Aux températures élevées, la sélectivité, bien que toujours souhaitable n'est pas aussi nécessaire et dans certains cas l'on peut accepter une sélectivité moindre. Le choix du matériau en est, de ce fait, facilité, par contre en raison de la température il devra être mieux résistant à l'oxydation.

Ainsi l'utilité d'une surface sélective n'est pas seulement d'augmenter l'efficacité mais aussi de pouvoir obtenir la même efficacité par un choix, soit par des paramètres thermo-optiques différents, soit des paramètres température-concentration différents.

2. Relation propriétés optiques rendement de la surface. - L'efficience d'une installation solaire en fonction des coefficients d'absorption et d'émissivité est encore mal définie.

Un receveur va se situer du point de vue de ses propriétés thermo-optiques entre celles du "Trou noir" pour lequel  $\alpha = \epsilon = 1$  et celles du matériau ( $\alpha_m$  et  $\epsilon_m < 1$ ) qui constitue sa paroi.

Si nous admettons que le rayonnement reçu qui vient frapper le receveur se réfléchit  $n$  fois dans ce dernier avant de s'échapper, observation également mais approximativement valable pour le rayonnement infrarouge réémis, il nous sera possible de déterminer dans ce cas idéal les valeurs de l'absorption globale apparente  $\alpha_R$  et de l'émissivité globale apparente  $\epsilon_R$  du receveur.

On obtient la relation entre les caractéristiques thermo-optiques du matériau et celles du receveur par les relations

$$\alpha_R = 1 - (1 - \alpha_m)^n$$

$$\epsilon_R = 1 - (1 - \epsilon_m)^n$$

Toujours ne considérant que les pertes radiatives (supposant la convection et la conduction négligeable) nous avons effectué ce calcul pour  $n = 3$  réflexions dans le cas de l'exemple précédent N° 2 température 550°C, facteur de concentration 300. Le diagramme de la figure 1 représente l'efficacité du receveur en relation avec  $\alpha_m$  et  $\epsilon_m$  du matériau. Sur ce diagramme on voit par exemple que l'on obtiendra du point de vue uniquement radiatif la même efficacité pour le receveur en utilisant un matériau  $\alpha_m = 0,73$   $\epsilon_m = 0,4$  qu'avec le matériau  $\alpha_m = 0,95$   $\epsilon_m = 0,8$ . Bien que ce calcul apparaisse très approximatif et peu rigoureux, qu'il

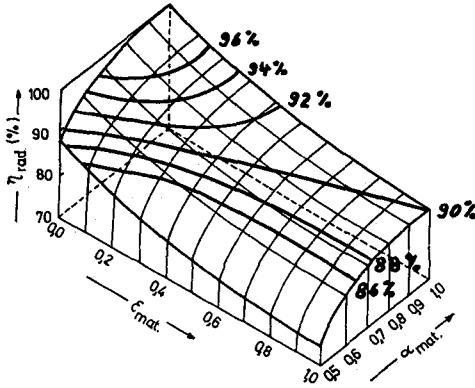


Fig.1.- Rendement d'un receveur en fonction des propriétés optiques du matériau absorbant (calcul simplifié pour 3 réflexions).

puisse varier en le soumettant à d'autres hypothèses (variation du nombre de réflexions, autre température, autre concentration ...) il souligne néanmoins l'importance de la sélectivité qui permet tout en conservant le même rendement, une plus grande souplesse dans le choix du matériau. On pourra, par exemple, avec la même efficacité opter pour un matériau aux propriétés thermo-optiques moins parfaites mais pouvant présenter par contre une meilleure résistance à la dégradation dans le temps.

### 3. Couches minces de nickel et de chrome à grande vitesse de dépôt.

Dans les surfaces sélectives agissant par effet de structure on exploite l'influence de la morphologie de la surface sur les propriétés optiques par la multiréflexion et l'absorption du rayonnement solaire sur des irrégularités et des cavités de géométrie et de dimensions convenables, réalisant ainsi une véritable discrimination entre les différentes longueurs d'onde.

Différentes approches du problème ont été tentées ; la plus simple étant la création de défauts de superficie par action mécanique /1/ ou bien celles proposées par C.M. Horwitz /2/ par Van Wakeren /3/ s'appuyant sur les théories optiques des réseaux et des guides d'onde. En développant la croissance cristalline régulière de dendrites d'un matériau peu émissif dans l'infrarouge, Cuomo /4/ a réalisé une microstructure de géométrie analogue à celle d'une chambre anechoïde.

Les nombreux travaux sur les mécanismes de germination et croissance dans l'élaboration des couches minces suggèrent la possibilité de préparer des dépôts ayant des propriétés optiques satisfaisant la sélectivité et pouvant présenter par ailleurs une bonne stabilité structurale aux températures élevées d'utilisation.

De nombreuses méthodes de préparation de ces couches peuvent être mises en oeuvre comme celles allant des moyens traditionnels de l'évaporation sous vide /5-6/ à des techniques plus évoluées et plus récentes comme

les dépôts ioniques et l'évaporation réactive /7/.

Sans rechercher une certaine perfection de l'arrangement cristallin nous avons obtenu une topologie déjà satisfaisante en faisant croître, par évaporation sous vide, des couches minces constituées d'un grand nombre de cristallites. Cette génération anarchique, désordonnée de nombreux micromonocristaux, reste cependant parfaitement contrôlable et reproductible.

Les conditions opératoires en particulier la vitesse de déposition ainsi que la température du substrat influencent la taille et la forme des cristallites. La structure dépend pour une part importante du degré de saturation de la phase vapeur déterminé par une forte vitesse d'évaporation liée à une température élevée du creuset.

Ni et Cr sont évaporés sous vide ( $10^{-3}$  Pa) vers  $2000^{\circ}$  C en creuset d'oxyde par chauffage inductif radiofréquence. Les vapeurs métalliques sont condensées sur des substrats d'acier inoxydable 18/8 (AISI 304). Le substrat acquiert une température d'équilibre d'environ  $550^{\circ}$  C sous l'influence du bombardement des particules condensées et du rayonnement calorifique du bain fondu.

Vers  $2000^{\circ}$  C Ni présente une tension de vapeur de 400 Pa ( $\sim 3$  torr) soit une vitesse d'évaporation de  $0,028 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . A cette même température Cr a une pression de vapeur de  $2 \times 10^3$  Pa ( $\sim 15$  torr) correspondant à une vitesse d'évaporation de  $0,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les vitesses de condensation mesurées sur le substrat sont en moyenne d'environ  $0,7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  soit  $0,8 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$  pour Ni,  $4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  soit  $5 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$  pour Cr.

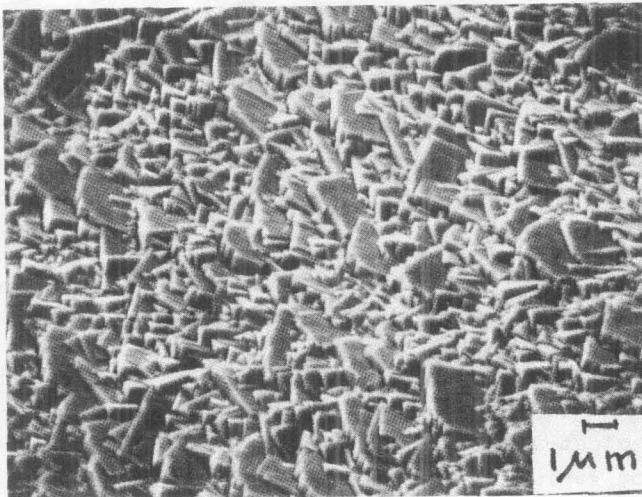


Fig.2.- Superficie d'une couche de nickel

L'aspect des dépôts obtenus observé au microscope électronique à balayage à des grossissements d'environ  $\times 5000$  est représenté sur la figure 2 pour Ni, figure 3 pour Cr.

Le dépôt de Ni se présente sous forme de colonnes prismatiques plus ou moins coalescentes libérant des cavités plus ou moins profondes donnant à la surface l'aspect d'une éponge.

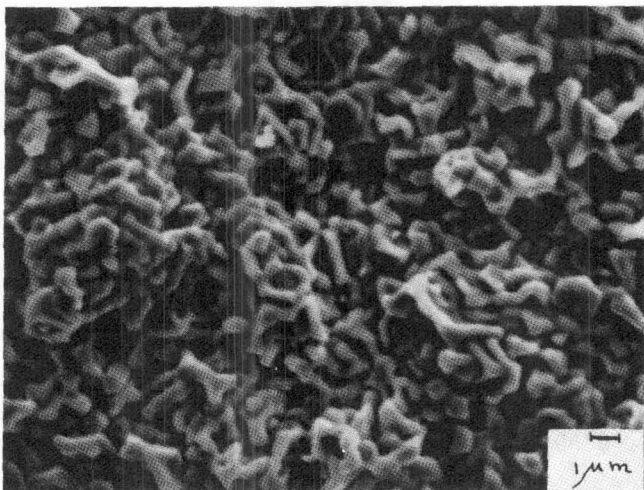


Fig.3.- Surface d'une couche de chrome

Le dépôt de Cr apparaît sous forme de plaquettes rectangulaires plus ou moins inclinées et maclées (butterfly twin) s'enchevêtrant les unes dans les autres créant ainsi des cavités désorientées jouant un effet de piège même sous forte incidence du rayonnement.

4. Mesures des propriétés optiques.- Les propriétés radiatives des surfaces sont déterminées calorimétriquement. L'échantillon est chauffé par une lampe à Xénon de 1.000 W dont la répartition spectrale est approximativement celle du soleil et dont l'intensité d'irradiation est environ de 3 fois l'intensité solaire. Les propriétés optiques sont calculées de la courbe d'échauffement et de refroidissement en fonction du temps /8/.

L'absorbance spectrale est mesurée à la température ambiante par un spectrophotomètre type PMQ3 ZEISS pour des longueurs d'onde de 400 à 2.500 nm.

5. Résultats.- Les valeurs des propriétés thermo-optiques des couches de Ni et Cr reportées dans les tableaux I et II sont celles mesurées à l'état original c'est-à-dire immédiatement après dépôt, puis après une phase d'oxydation rapide à 500° C et un temps de traitement dans l'air ou dans le vide, à 300° et 500° C pendant 1.200 à 1.800 heures simulant une période d'utilisation.

ECHANTILLON	ORIGINAL		OXYDATION ½h-500°C			TEMPS DE TRAITEMENTS									
						100h			500h			1300h			
	$\alpha_\lambda$	$\alpha_T$	$\epsilon$	$\alpha_\lambda$	$\alpha_T$	$\epsilon$	$\alpha_\lambda$	$\alpha_T$	$\epsilon$	$\alpha_\lambda$	$\alpha_T$	$\epsilon$			
	Traitement à 300°C dans le vide														
1	.61	.50	.07	.85	.77	.11	.84	.78	.10	.84	.78	.09	.85	.85	.11
2	.67	.53	.15	.89	.78	.21	.88	.77	.21	.88	.77	.23	.88	.83	.26
3	.62	.50	.11	.87	.78	.14	.86	.76	.12	.86	.75	.17	.85	.81	.16
	Traitement à 300°C dans l'air														
4	.58	.41	.10	.90	.77	.12	.91	.77	.11	.91	.77	.11	.90	.79	.11
5	.64	.46	.11	.89	.73	.12	.89	.76	.14	.88	.74	.14	.89	.80	.15
6	.63	.50	.10	.85	.77	.10	.85	.80	.11	.85	.76	.11	.84	.81	.12

$\alpha_T$  =  $\alpha$  thermique à environ 200°C

$\alpha_\lambda$  =  $\alpha$  mesuré à  $\lambda \approx 500$  nm

$\epsilon$  =  $\epsilon$  hémisphérique total à 200°C environ

Tableau I.- Propriétés thermo-optiques en fonction du temps d'oxydation dans l'air et dans le vide à 300° C des surfaces dépôts de nickel.

ECHANTILLON	ORIGINAL		OXYDATION 10h-500°C			TEMPS DE TRAITEMENTS									
						100h			600h			1800h			
	$\alpha_\lambda$	$\alpha_T$	$\epsilon$	$\alpha_\lambda$	$\alpha_T$	$\epsilon$	$\alpha_\lambda$	$\alpha_T$	$\epsilon$	$\alpha_\lambda$	$\alpha_T$	$\epsilon$			
	Traitement à 300°C dans le vide														
1	.68	.59	.13	.94	.79	.15	.94	.80	.19	.94	.81	.17	.94	.85	.17
2	.44	.45	.15	.93	.70	.18	.93	.72	.19	.93	.79	.17	.93	.77	.18
3	.42	.43	.12	.90	.68	.16	.89	.80	.19	.92	.78	.15	.92	.78	.15
	Traitement à 300°C dans l'air														
4	.40	.45	.18	.90	.58	.18	.90	.56	.20	.90	.76	.17	.91	.78	.18
5	.59	.54	.14	.94	.75	.15	.94	.75	.14	.93	.82	.16	.94	.82	.11
5	.45	.48	.11	.94	.71	.14	.94	.58	.15	.94	.79	.17	.94	.78	.15
	OXYDATION ½h-500°C														
	Traitement à 500°C dans le vide														
7	.65	.65	.09	.84	.74	.07	.81	.78	.14	.80	.78	.13	.86	.78	.32
8	.63	.52	.10	.82	.73	.09	.80	.81	.15	.87	.78	.16	.85	.78	.31
9	.69	.72	.10	.85	.77	.11	.82	.84	.16	.88	.82	.18	.86	.80	.30
	Traitement à 500°C dans l'air														
10	.31	.59	.11	.82	.72	.11	.84	.78	.22	.87	.83	.31	.88	.83	.47
11	.62	.62	.10	.84	.76	.09	.84	.79	.19	.85	.81	.22	.86	.82	.30
12	.64	.66	.09	.87	.81	.10	.83	.80	.22	.83	.85	.30	.88	.85	.42

$\alpha_T$  =  $\alpha$  thermique à environ 200°C

$\alpha_\lambda$  =  $\alpha$  mesuré à 500 nm

$\epsilon$  =  $\epsilon$  hémisphérique total à environ 200°C

Tableau II.- Propriétés thermo-optiques en fonction du temps d'oxydation dans l'air et dans le vide à 300° C et 500° C des surfaces des dépôts de chrome.

Les courbes des figures 4 et 5 reproduisent à titre d'exemple la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, d'une surface de Ni et d'une surface de Cr.

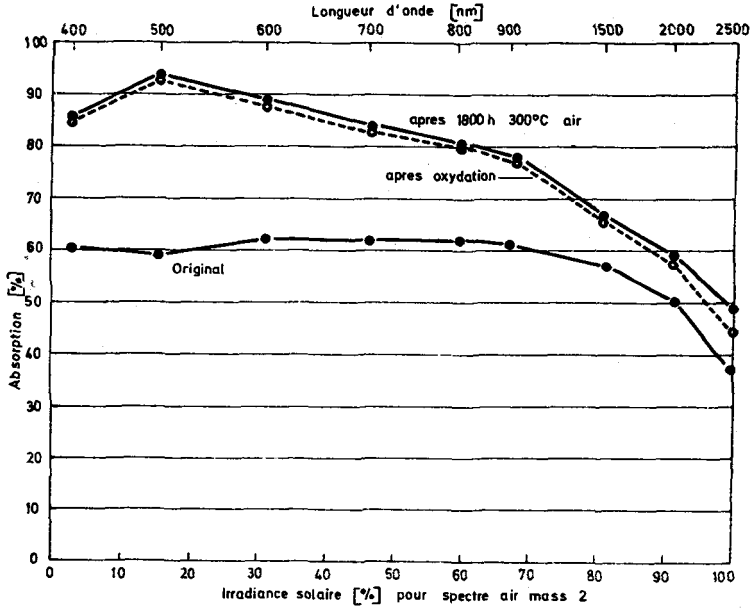


Fig.4.- Stabilité à 300° C dans l'air d'un échantillon de Cr oxydé à 500° C.

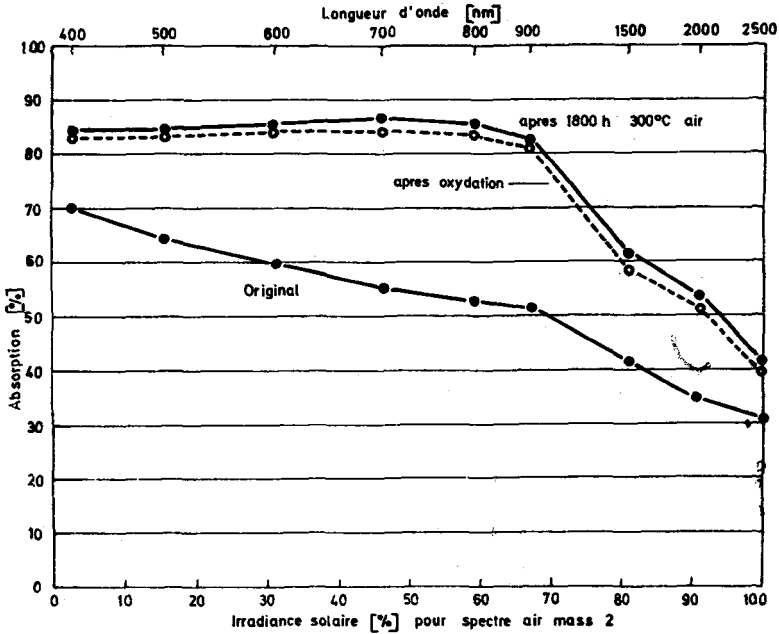


Fig.5.- Stabilité à 300° C dans l'air d'un échantillon de Ni oxydé à 500° C.

Chauffées à l'air à 500° C ces surfaces subissent une oxydation se traduisant dans l'immédiat par une amélioration des propriétés spectrales, le film d'oxyde formé agissant soit comme couche antiréfléchissante, soit par effet d'interférence, soit comme couche semiconductrice, soit comme une association de tous ces phénomènes.

Le nickel jusqu'à 300° C présente une bonne stabilité et conserve ses propriétés thermo-optiques. Par contre à 500° C, après quelques centaines d'heures il se dégrade, on constate une forte augmentation de l'émissivité.

Le chrome utilisé à 300° C est parfaitement stable. A 500° C il conserve encore de bonnes propriétés bien que l'on note déjà une légère augmentation de l'émissivité. A 700° C des mesures complémentaires nous ont montré une détérioration rapide des propriétés optiques.

Qu'elles soient utilisées dans l'air ou dans le vide et bien que n'ayant pas la même morphologie les couches minces de Ni et de Cr présentent des propriétés optiques assez proches et bonnes comparativement à des surfaces obtenues à partir de surfaces laminées ou sablées.

On pense pouvoir rattacher la dégradation des propriétés optiques à des phénomènes d'érosion des surfaces, phénomènes d'autant plus marqués que ces surfaces présentent une structure fortement tourmentée, fragile aux pointes et aux arêtes donc facilement destructible.

La différence des volumes spécifiques de l'oxyde et du métal ainsi que les inégalités possibles des coefficients de dilatation facilitent cette corrosion.

6. Conclusion.- Les surfaces sélectives réalisées en couches minces par dépôt unique sur un substrat de même nature ou de nature différente d'un matériau tel qu'un métal pur, un alliage, un pseudo alliage, un composé intermétallique apportent une solution intéressante à la conversion photothermique de l'énergie solaire.

Bien qu'elles ne soient pas l'absorbant sélectif parfait proche de l'idéal, elles n'en présentent pas moins aux températures élevées de bonnes propriétés thermo-optiques associées à une durée de vie satisfaisante. Comparées au système multicouches rapidement détérioré par des phénomènes de diffusion, elles sont d'une réalisation simple et d'une élaboration facile à partir de procédés technologiquement bien connus, elles sont donc meilleur marché à produire.

L'effort dans la recherche de la surface sélective la plus convenable aux températures élevées est beaucoup plus lié à trouver un matériau peu corrodable capable de conserver ses propriétés thermo-optiques dans le temps plutôt que de perfectionner la structure pour atteindre des propriétés optiques optimales.

L'on connaît aujourd'hui l'influence des éléments d'addition dans de

nombreux alliages leur conférant une meilleure résistance à l'oxydation aux températures élevées. Ces alliages composés binaires ou ternaires réalisables aussi en couches minces devraient apporter un allongement de la durée de vie des surfaces agissant par effet de structure de leur superficie.

#### Bibliographie

- /1/ Hollands, K.G.T., "Directional selectivity, emittance, and absorptance properties of Vee corrugated specular surfaces". Sol. Energy, 7, 3 (1963) 108
- /2/ Horwitz, C.M., "Metal mesh solar selectivity". Symposium on the physics of solar energy utilisation. University of New South Wales Kensington (1974)
- /3/ Van Wakeren, J.H.A., Verhoeven, S., "Proposal for a highpass filter by means of wave guide for direct conversion of solar energy into heat". Proceedings of the International Conference on Heliotechniques and Development, 1 (1975) 188
- /4/ Cuomo, J.J., Ziegler, J.F., and Woodall, J.M., "A new concept for solar energy thermal conversion". Appl. Phys. Lett., 26 (1975) 557
- /5/ Movchan, B.A. and Demchishin, A.V., "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide". Fiz. Met. Metalloved. 28 (1969) 653-660
- /6/ Agarwal, N., Kane, N. and Bunshah, R.F., "structure and property relationships of Ni-20 Cr produced by highrate physical vapor deposition". J. Vac. Sci. Technol., 12 (1975)
- /7/ Granier, J., Besson, J., "Elaboration de revêtements de nitrures de titane par évaporation réactive activée". N° Spécial Revue Le Vide, les couches minces SURVIMET 78, Strasbourg (1978)
- /8/ ASTM Standard E 434-71. "Standard method of test for calorimetric determining of hemispherical emittance and ratio of solar absorptance to hemispherical emittance using solar simulation".