PROPRIETES OPTIQUES DES NITRURES ET CARBONITRURES DE TITANE - SELECTIVITE SPECTRALE

M. Sigrist, G. Chassaing, J. François, P. Gravier, L. Armand, R. Pierrisnard, L. Roux, D. Pailharey, P. Kayoun, Jacques Chevallier

▶ **To cite this version:**

M. Sigrist, G. Chassaing, J. François, P. Gravier, L. Armand, et al.. PROPRIETES OPTIQUES DES NITRURES ET CARBONITRURES DE TITANE - SELECTIVITE SPECTRALE. Journal de Physique Colloques, 1981, 42 (C1), pp.C1-453-C1-463. 10.1051/jphyscol:1981135 . jpa-00220685

HAL Id: jpa-00220685
https://hal.science/jpa-00220685

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.

JOURNAL DE PHYSIQUE
Colloque C1, supplément au n°1, Tome 42, janvier 1981

PROPRIETES OPTIQUES DES NITRURES ET CARBONITRURES DE TITANE - SELECTIVITE SPECTRALE (+)

M. Sigrist, G. Chassaing, J.C. François, P. Gravier, L. Armand, R. Pierrisnard, L. Roux (*), D. Pailharey (*), P. Kayoun (*), et J. Chevallier (**)

Département de Physique du Solide, Université de Provence, Centre d'Etude des Couches Minces (°), *Marseille, France*
(*) *Groupe de Physique des Etats Condensés* (°°), *Luminy, Marseille, France*
(**) *Département de Métallurgie C.E.A.-C.E.N.G., 85 X, 38041 Grenoble, France*

Résumé.- On présente des résultats préliminaires sur l'évolution des propriétés optiques des nitrures et des carbonitrures de titane avec leur composition. On montre que les résultats obtenus sont conformes à un modèle de leur structure électronique qui permet d'orienter les recherches vers la synthèse de matériaux plus sélectifs.

Abstract.- We present preliminary results on the optical properties of nitrides and carbonitrides of various compositions. The data is analysed in terms of a model of their electronic structure, which permits the definition of more selective materials.

1. Introduction.- Pour obtenir la conversion photothermique de l'énergie solaire avec un rendement acceptable aux températures moyennes jusque vers 600°C, il a été maintes fois montré qu'il fallait utiliser une surface sélective /1/. Parmi les diverses solutions possibles, celle de l'utilisation d'un matériau unique intrinsèquement sélectif, stable thermiquement et chimiquement, présente de nombreux avantages, notamment de facilité de fabrication et de fiabilité. Les possibilités offertes par les nitrures et les carbures des métaux de transition et en particulier le carbure d'hafnium ont déjà été évoqués /2-3/.

Dans le modèle de la structure électronique de ces composés proposé par Ern et Switendick /4/, les atomes du non métal, du fait de leur électronégativité, acceptent dans leurs orbitales liantes 2p une partie de la charge électronique d du métal. Dans le cadre d'un modèle de bandes rigides, il est possible d'admettre, en première approximation, que des composés de ce type ayant mêmes composants mais en proportions différentes auront une structure de bandes analogue, mais avec une position différente du niveau de Fermi occasionnant un déplacement de la longueur d'onde de coupure du matériau.

(+) Partiellement supporté par le PIRDES
(°) Laboratoire associé au C.N.R.S. (LA 15)
(°°) Equipe associée au C.N.R.S. (ERA 070.373)

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1981135

Nous présentons ici des résultats préliminaires sur les propriétés optiques des nitrures et des carbonitrures de titane qui nous permettent de justifier qualitativement le modèle de leur structure électronique. Nous montrons comment et dans quelles limites, des changements de nature et de proportions des constituants, sans doute accompagnés de modifications de structure, de texture..., peuvent modifier leur profil spectral pour approcher celui d'un absorbeur idéal.

2. Selectivité spectrale d'un matériau intrinsèque.- Le spectre optique d'un matériau cristallin s'explique, dans le cadre d'un modèle de structure de bandes, en envisageant principalement deux types de contributions /5/.

- la contribution intrabande (ou de Drude) qui fait intervenir des transitions d'électrons situés au voisinage du niveau de Fermi qui peuvent être accélérés par le champ électrique excitateur tout en restant dans la même bande. Ces électrons se comportent comme des porteurs quasi-libres ayant une certaine masse optique m_0 et les transitions ne possèdent aucun seuil d'énergie.

Dans le modèle classique de Drude, ceci conduit à des corps très réfléchissants dans l'infrarouge et transparents dans l'ultraviolet pour les longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de plasma λ_p

$$\lambda_p = (\pi c^2 m_0 / ne^2)^{1/2}$$

où n est le nombre d'électrons de conduction par unité de volume, c la vitesse de la lumière et e la charge de l'électron. λ_p diminue lorsque n augmente et se situe dans l'ultraviolet pour les métaux.

- la contribution interbande (ou de Lorentz) qui fait intervenir des électrons situés dans la bande de valence qui, sous l'effet du champ électrique excitateur, peuvent effectuer des transitions dans la bande de conduction en absorbant de l'énergie. Elles sont caractérisées par un seuil λ_i et, dans le domaine où elles apparaissent, elles provoquent une absorption et, par suite, une chute de la réflectivité. Elles induisent un déplacement apparent de la longueur d'onde de plasma λ_p qui fait que la réflectivité reste élevée au delà de la longueur d'onde de coupure $\lambda_c > \lambda_p$ /6/.

Un matériau absorbeur solaire sélectif idéal doit présenter une importante absorption dans le visible et le proche infrarouge donc posséder dans ce domaine de fortes transitions interbandes. Il doit, de plus, avoir une bonne réflectivité dans l'infrarouge, au delà d'une longueur d'onde de coupure située vers 2 microns, où les transitions interbandes devraient être absentes. Cette longueur d'onde de coupure est ainsi liée à la fois au nombre n d'électrons libres et aux transi-

tions interbandes.

Des matériaux répondant aux critères précédents peuvent être obtenus en combinant des éléments électronégatifs tels que O, N, C, ou B à des métaux de transition. Il existe ainsi toute une gamme de céramiques dont on peut ajuster la longueur d'onde de coupure en jouant sur la nature et les proportions des composants. C'est ce que nous avons fait en testant un modèle de la structure électronique sur les nitrures TiN_x et les carbonitrures TiN_xC_y de titane.

3.Les nitrures de titane.- La structure électronique du nitrure de titane TiN_x, x = N/Ti = 1, calculée récemment par la méthode A.P.W. par Neckel et col. /7/ (Fig. 1a) montre que les orbitales 2p de l'azote sont faiblement hybridées avec les orbitales 3d du titane.

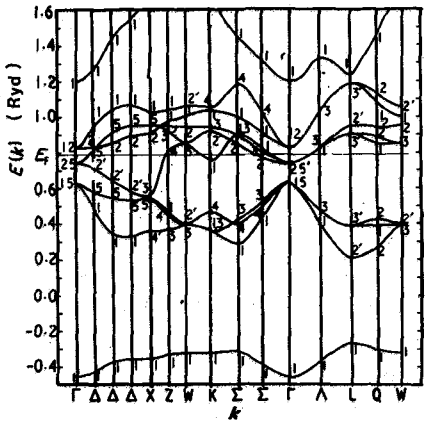

Fig. 1a.- Structure de bandes du TiN d'après /7/

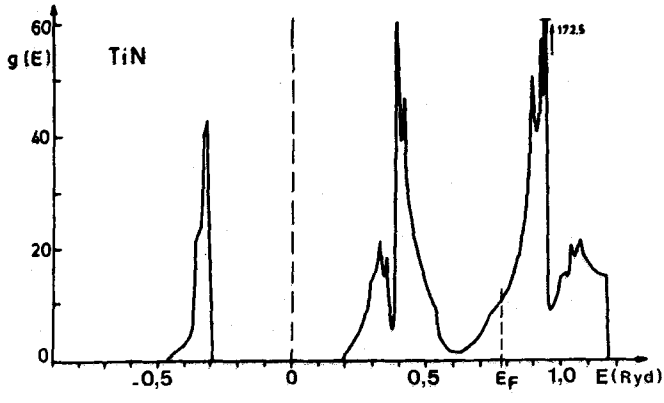

Fig. 1b.- Densité LCAO du TiN d'après /8/

La densité d'états /8/ (Fig. 1b) présente un minimum à faible densité d'états qui sépare les bandes liantes à dominante 2p des bandes antiliantes à dominante 3d au dessus duquel se trouve le niveau de Fermi. Alors que dans le titane pur, qui possède 4 électrons délocalisés, le niveau de Fermi est situé presqu' au centre de la bande 3d avec un grand nombre d'états, dans le nitrure de titane, il y a transfert de charge du titane vers l'azote et il y a moins d'électrons au niveau de Fermi. Les orbitales 2p pouvant contenir jusqu' à 6 électrons alors que l'azote n'en possède que 3, les atomes d'azote ont tendance à "faire descendre" des électrons 3d dans leur bandes 2p. L'azote apparaît alors comme un "accepteur d'électrons" pour le titane. Ainsi, en modifiant la richesse en azote du nitrure de titane, il est possible d'agir sur la position du niveau de Fermi. La structure électronique montre qu'à partir du composé stoechiométrique TiN_x, x = 1, on peut baisser le niveau de Fermi donc diminuer le nombre d'électrons libres et l'énergie des transitions interbandes ce qui doit déplacer la longueur d'onde de coupure vers l'infrarouge en faisant $x > 1$ ou produire l'effet inverse en faisant $x < 1$. Il ne semble cependant pas possible d'aller au delà de x = 1,16 /9/ ce qui limite l'amplitude de l'effet.

4. Les carbures et les carbonitrures de titane.- Pour diminuer encore plus le nombre d'électrons libres au niveau de Fermi et augmenter ainsi la longueur d'onde de coupure, il est possible de bloquer un plus grand nombre d'électrons dans la bande liante, avec du carbone par exemple qui par rapport à l'azote peut "pomper" au titane 4 électrons au lieu de 3. C'est ce qui se passe dans les carbures de titane TiC_y, y = C/Ti, y ne pouvant pas dépasser 0,97 /9/. Le diagramme de bandes A.P.W /7/ (Fig. 2a) et la courbe de densité d'états /8/ (Fig. 2b) du carbure de titane stoechiométrique calculés par Neckel et col. montrent que le niveau de Fermi se trouve au minimum de densité d'états entre les bandes à dominante 2p et 3d. Comme de plus les bandes sont plus resserrées pour TiC que pour TiN, la longueur d'onde de coupure des composés TiC_y doit être plus grande que celle des composés TiN_x et ce d'autant plus que y se rapproche de l'unité.

Les schémas de bandes laissent également prévoir des transitions interbandes dans l'infrarouge lointain qui vont diminuer la réflectivité dans ce domaine.

Spitz et col. /10/ ont montré expérimentalement que ce sont les échantillons les plus riches en carbone qui ont la longueur d'onde de coupure le plus loin dans l'infrarouge ; cependant, ces composés ne présentent pas une bonne sélectivité spectrale car le front visible - infrarouge est peu marqué et la réflectivité dans l'infrarouge lointain, affectée par les transitions interbandes, trop faible.

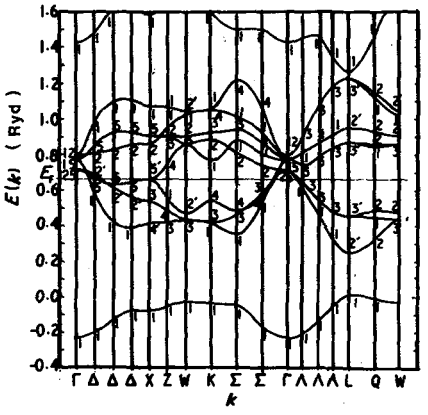

Fig. 2a.- Structure de bandes du TiC d'après /7/

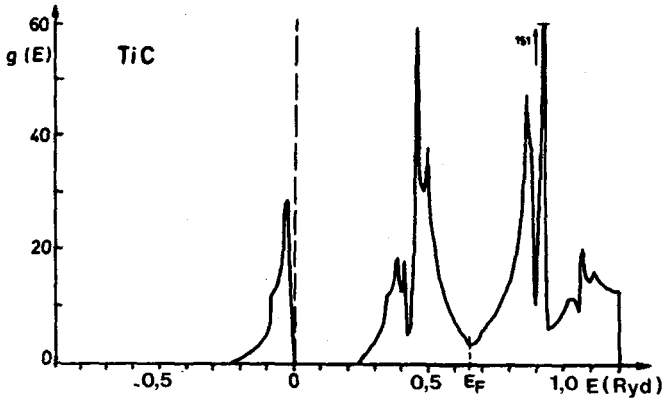

Fig. 2b.- Densité d'états LCAO du TiN d'après /8/

Dans ce modèle de bandes rigides, le comportement des carbonitrures de titane TiN_xC_y peut être déduit de celui des composés TiN_x, l'adjonction de carbone devant favoriser un déplacement de la longueur d'onde de coupure vers l'infrarouge, par abaissement du niveau de Fermi.

5. Procédés expérimentaux.- Les échantillons de TiN_x ou de TiN_xC_y ont été élaborés sous forme de couches minces. Celles-ci ont été préparées par pulvérisation cathodique réactive sur des substrats à 300°C à partir d'une cible en titane dans un mélange argon-azote dans lequel de l'acétylène a été ajouté pour l'obtention des carbonitrures. Les pressions partielles des gaz sont mesurées et maintenues constantes pendant l'élaboration. Les vitesses de dépôt sont de l'ordre de 30 Å/s.

Les couches destinées à l'étude de la réflectivité ont une épais-

seur d'environ 0,5 µm et sont opaques. Elles sont déposées sur des substrats en verre au poli optique. Pour faciliter l'adhérence des couches les substrats ont été préalablement recouverts, sous ultra-vide, d'une mince couche de chrome d'environ 5 nm d'épaisseur.

Les mesures de réflectivité spéculaire $R_N(\lambda)$ en incidence quasi-normale ont été effectuées, à la température ambiante, dans la gamme spectrale 0,22 - 5,5 µm. L'appareillage utilisé /11/ permet de mesurer, en même temps, la réflectivité de cinq échantillons. La méthode consiste à comparer les flux réfléchis par ces derniers à celui réfléchi par un miroir d'or dont la réflectivité a été mesurée de façon absolue au moyen d'un appareillage annexe ([1]).

Ces mesures ont été complétées par une étude de la réflectivité thermomodulée qui permet d'obtenir des informations relatives à la structure électronique des matériaux par dérivation des constantes diélectriques par rapport à la température. Dans le cas des céramiques qui nous préoccupent ici, il serait intéressant de situer les premières transitions interbandes et de voir comment elles évoluent d'un matériau à l'autre.

Les couches destinées à cette étude ont été déposées en même temps que les précédentes sur des substrats très minces en molybène. Dans le dispositif expérimental utilisé /12/, la modulation thermique des échantillons a été réalisée par bombardement électronique de leur face arrière. La modulation de réflectivité produite est mesurée par un appareillage qui permet d'obtenir directement $\Delta R_N(\lambda)/R_N(\lambda)$ avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-4}.

Des échantillons de composition identique aux précédents, mais d'environ 15 µm d'épaisseur, ont été également élaborés dans les mêmes conditions sur des substrats en aluminium en vue de caractérisations cristallographique et chimique. Après traitement chimique (élimination du substrat par l'acide chlorhydrique et dissolution du dépôt par l'acide borique), le titane de certains dépôts de TiN_x a été dosé spectrophotométriquement après coloration, l'azote étant obtenu par différence.

6. Résultats.- Dans le tableau I sont rassemblées les caractéristiques de quatre couches de nitrure de titane représentatives de nos résultats. Toutes les couches n'ont pas été complètement caractérisées à ce jour.

Sur la figure 3, nous avons tracé les courbes de réflectivité $R_N(\lambda)$ en incidence quasi-normale de ces quatre échantillons de TiN_x notés (1), (2), (3) et (4). Leur rapport molaire x = N/Ti respectif augmente de l'échantillon (1) à l'échantillon (4) ; (3) a la composition stoechiométrique. Ces courbes montrent que le déplacement de la longueur d'onde de coupure s'effectue dans le sens prévu par le modèle

([1]) Non publié

précedemment décrit. Lorsque x croît, le front des courbes se déplace vers l'infrarouge (la couleur de l'échantillon passant du gris métallique (1), au jaune clair (2), puis au jaune doré (3) et enfin au brun (4)). Cependant, même pour la couche (4), la longueur d'onde de coupure est inférieure au micron. Il ne semble guère possible d'aller plus loin dans cette voie car les couches déposées sous une pression d'azote double de celle utilisée pour la (4) n'ont pas amélioré les résultats ce qui semblerait indiquer que ces échantillons sont saturés en azote.

Echantillon TiN_x $x = N/Ti$	p {Ar} en torr	p $\{N_2\}$ en torr	Couleur	Structure TiN (δ)	α	ε(700K)
(1)	$3x10^{-3}$	$3,8x10^{-4}$	Gris	-texture [111] prononcée	0,47	0,19
(2) x = 0,76	"	$5,0x10^{-4}$	Jaune clair	-sans texture raies élargies	0,47	0,20
(3) x = 1	"	$5,8x10^{-4}$	Jaune doré	-sans texture raies fines aux petits angles raies élargies aux grands angles	0,45	0,10
(4)	"	$10x10^{-4}$	Brun jaune		0,56	0,18

Tableau I

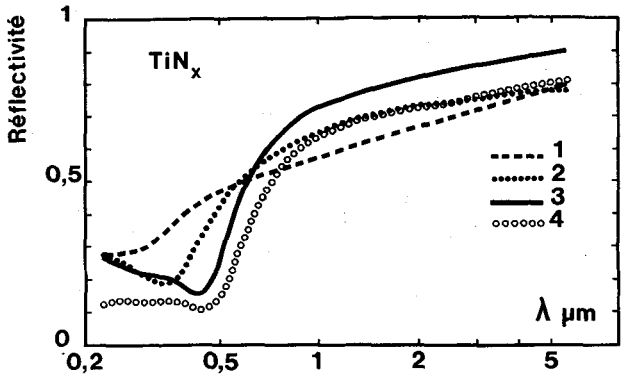

Fig. 3.- Réflectivité spéculaire en incidence quasi normale d'échantillons de TiN_x, x = N/Ti préparés à p {Ar} = $3x10^{-3}$ torr et à p $\{N_2\}$x 10^4 torr = 3,8, (1); 5,0, (2), (x_2 = 0,76); 5,8, (3), (x_3 = 1,0); 10, (4).

Les valeurs de l'absorptivité α et de l'émissivité $\varepsilon(T)$ à la température T = 700 K ont été reportées dans le tableau I. Elles ont été respectivement calculées par les formules

$$\alpha = \frac{\int_{0,32}^{2,10} \left[1 - R_N(\lambda)\right] M(\lambda)\, d\lambda}{\int_{0,32}^{2,10} M(\lambda)\, d\lambda}$$

où $M(\lambda)$ est l'émittance monochromatique solaire pour une masse d'air égale à 2 /13/, et

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{0,32}^{30} \left[1 - R_N(\lambda)\right] M(\lambda,T)\, d\lambda}{\int_{0,32}^{30} M(\lambda,T)\, d\lambda}$$

où $M(\lambda,T)$ est l'émittance monochromatique du corps noir à la température T. Pour ce calcul, les courbes $R_N(\lambda)$ ont été extrapolées jusqu'à 30 µm au moyen d'une loi de Drude.

Pour la couche (4), la plus favorable au point de vue de l'absorption solaire, α n'atteint que la valeur 0,56. Les fortes valeurs de l'émissivité proviennent des transitions interbandes dans l'infrarouge qui contribuent à diminuer la réflectivité dans ce domaine.

Les principaux résultats concernant les carbonitrures de titane TiN_xC_y sont rassemblés dans le tableau II.

Echantillon TiN_xC_y	p {Ar} en torr	p {N_2} en torr	p {C_2H_2}	α	ε (700K)
(5)	$4,8\times10^{-3}$	$0,7\times10^{-3}$	0	0,42	0,19
(6)	"	"	1×10^{-4}	0,40	0,15
(7)	"	"	3×10^{-4}	0,53	0,16
(8)	"	"	5×10^{-4}	0,60	0,22
(9)	2×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-4}	0,61	0,25

Tableau II

Les courbes (5), (6), (7) et (8) de la figure 4 sont relatives à des échantillons de TiN_xC_y obtenus à pression partielle d'azote constante et à pression d'acétylène augmentant de la couche (5) à la couche (8). Ces courbes montrent que le front se déplace vers l'infrarouge tout en restant assez marqué. La couleur des échantillons passe du gris métallique pour (5) et (6) au rose pour le (7), puis au rose sombre pour le

(8). Pour ce dernier, la longueur d'onde de coupure est voisine du micron et α = 0,60. Toutefois, il ne nous a pas été possible d'élaborer des couches avec même pression partielle d'azote et à pression partielle d'acétylène supérieure à $5x10^{-4}$ torr, ces dernières n'adhèrant plus bien au support. Il n'est cependant pas impossible d'améliorer ces résultats en augmentant la pression partielle d'azote, comme le montre la courbe de l'échantillon (9) obtenu avec p $\{N_2\}$ = $2x10^{-3}$ torr et p $\{C_2H_2\}$ = $3x10^{-4}$ torr, il semble cependant que cela se fasse en partie au détriment de la réflectivité infrarouge.

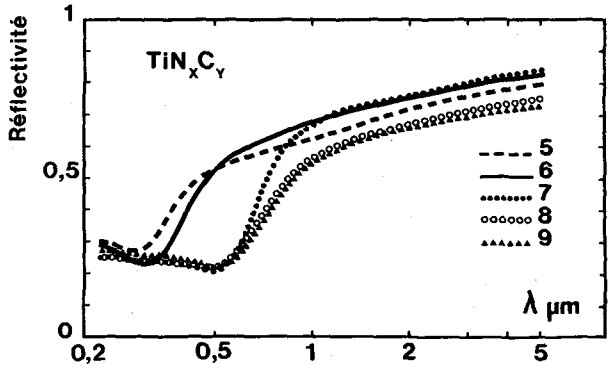

Fig. 4.- Réflectivité spéculaire en incidence quasi normale d'échantillons de Ti N_xC_y, x = N/Ti, y = C/Ti, préparés à p $\{Ar + N_2\}$ = $5,5x10^{-3}$ torr (à 12,9% mol N_2)et à p $\{C_2H_2\}$ x 10^4 torr = 0,(5) ; 1, (6) ; 3,(7) ; 5, (8). Pour l'échantillon (9) : p{Ar} = p $\{N_2\}$ = $2x10^{-3}$ torr et p $\{C_2H_2\}$ = $3x10^{-4}$ torr.

En ce qui concerne aussi bien les nitrures que les carbonitrures de titane, les courbes de thermoréflectivité modulée figure 5 montrent une structure unique très large, associée au point X, qui évolue avec la composition dans le même sens que la longueur d'onde de coupure.

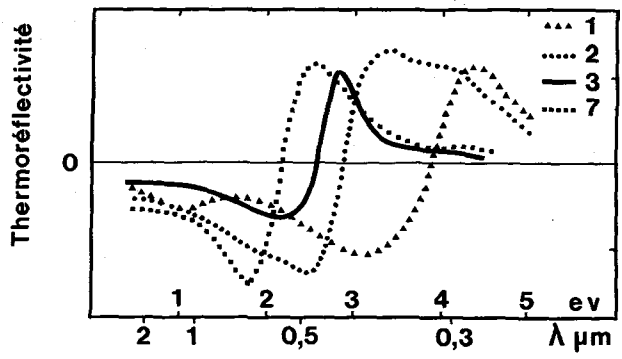

Fig. 5.- Thermoréflectivité $\frac{\Delta R_N}{R_N}$ des échantillons (1), (2), (3) et (7). Les pics de thermoréflectivité sont de l'ordre de 10^{-3} pour une modulation thermique de quelques degrés.

Il semble que la structure observée soit due principalement à deux composantes :

- les transitions de la bande p vers le niveau de Fermi qui comme on l'a montré sont responsables de la chute de la réflectivité au dessous de λ_c
- la modulation de l'amortissement des électrons libres. En effet, lorsque la température augmente, l'amortissement augmente et la réflectivité infrarouge diminue.

Cette deuxième composante est prépondérante dans l'infrarouge et induit une contribution monotone relativement intense qui peut masquer d'éventuelles structures infrarouges produites par des interbandes de faible énergie.

Le passage à zéro de la courbe de thermoréflectivité situe le point X /2/ à la longueur d'onde λ_x. Pour $\lambda > \lambda_x$ la réflectivité diminue quand la température augmente, le phénomène s'inversant quand $\lambda < \lambda_x$.

7. Conclusion.- Au cours de cette étude, nous avons montré qualitativement, à l'aide d'un modèle simple rendant compte de la structure électronique de certains matériaux céramiques, comment il est possible d'agir sur la nature et les proportions de leurs constituants afin d'infléchir leurs propriétés optiques. C'est ce que nous avons réalisé avec les nitrures et les carbonitrures de titane pour tenter d'améliorer leur sélectivité spectrale. Les résultats obtenus à ce jour ne sont pas encore très satisfaisants du point de vue sélectivité spectrale. Ils sont cependant encourageants et de la compréhension des résultats obtenus nous pensons orienter nos recherches vers d'autres matériaux et ainsi obtenir des absorbeurs plus sélectifs.

Par ailleurs, ces matériaux ne sont pas très bien connus et l'étude de leurs propriétés optiques et de leur structure électronique présente un intérêt fondamental certain.

Bibliographie

/1/ Spitz,J., Thin Solid Films 45 (1977) 31

/2/ Seraphin , B.O. et Meinel,A.B.,in optical properties of solids. New-Developments B.O. Seraphin Ed. (North Holland Publishing Co. Amsterdam) (1976) 927

/3/ Fluck,F.W., "Optische Untersuchungen an Hafnium Carbonitriden HfC_xN_{1-x}", thèse, Université de Karlsruhe (1978)

/4/ Ern,V. et Switendick,A.C., Phys.Rev.137A (1965) 1927

/5/ Pines,D., In elementary Excitations in Solids (W.A. Benjamin, Inc., New-York) (1964) 203

/6/ Ehrenreich,H. et Philipp,H.R., Phys.Rev.128 (1962) 1622

/7/ Neckel,A., Rastl,P., Eibler,R. Weinberger,P. et Schwarz,K., J.Phys.C 9 (1976) 579

/8/ Neckel,A. Rastl,P., Eibler,R., Weinberger,P. et Schwarz,K., report n° 14, Institut für Technische Elektrochemie, Technische Hochschule, Vienna (1974)

/9/ Toth, L.E., in Transition Metal Carbides and Nitrides (Academic Press New-York and London) (1971)

/10/ Spitz,J.,Aubert,A., Behaghel,J.M., Berthier,S., Lafay,J. et Rivory,J. Revue Phys.Appl. 14 (1979) 67

/11/ Chassaing,G.J. Gravier,P.E., Sigrist,M.L. et Pierrisnard,R.J., Le Vide 161, (1972) 279

/12/ Dallaporta,H. Thèse, Marseille (1977)

/13/ Moon,P., Journal of Franklin Institute, 230 (1940) 583