

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par **Jessica MOLLICONE**

Le **30 novembre 2015**

Fonctionnalisation de supports de SiC par imprégnation de sols et/ou de suspensions en vue d'améliorer les rendements de conversion d'échangeurs solaires

Ecole doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux

Unité de recherche :

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

Directeurs de thèse :

Florence ANSART	Professeur – CIRIMAT, Toulouse
Pascal LENORMAND	Maître de Conférences – CIRIMAT, Toulouse

Jury :

Gilles FLAMANT	Directeur de Recherche – PROMES, Font-Romeu Odeillo	Rapporteur
Jean-Marc BASSAT	Directeur de Recherche – ICMCB, Pessac	Rapporteur
Cyril CALIOT	Chargé de Recherche – PROMES, Font-Romeu Odeillo	Examineur
Christel CAUSSERAND	Professeur – LGC, Toulouse	Examineur
Benoît ROUSSEAU	Chargé de recherche – LTN, Nantes	Invité
Jérôme VICENTE	Maître de Conférences – IUSTI, Marseille	Invité

*« [...] vivre c'était affronter des problèmes, résoudre des dilemmes ;
vivre était une forme de combat. »*

*Maxime Chattam,
Autre monde*

Remerciements

Ces travaux de thèse, financés par l'Agence Nationale de la Recherche, ont été effectués au sein de l'équipe Revêtements et Traitements de Surface du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de l'Université de Toulouse.

Je tiens avant tout à remercier Philippe Tailhades pour m'avoir accueillie au sein du CIRIMAT.

J'adresse mes profonds remerciements à mes encadrants de thèse, Florence Ansart, Professeur de l'Université de Toulouse, et Pascal Lenormand, Maître de Conférences de l'Université de Toulouse également. Ces trois années de thèse ont été source d'enrichissement à leur côté, aussi bien sur le plan scientifique qu'humain. La confiance qu'ils m'ont accordée m'a permis d'évoluer en découvrant le métier de chercheur et de mener à bien cette thèse dans des conditions idéales.

Je remercie maintenant Christel Causserand, Professeur de l'Université de Toulouse, pour avoir accepté la présidence du jury de cette thèse, ainsi que Gilles Flamant, Directeur de Recherche au laboratoire PROMES et Jean-Marc Bassat, Directeur de Recherche à l'ICMCB, pour avoir accepté de juger ces travaux en la qualité de rapporteurs. Je tiens aussi à remercier les personnes ayant participé au projet OPTISOL, et dans un premier temps Cyril Caliot, Chargé de Recherche au laboratoire PROMES, pour avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examinateur. Je remercie vivement Benoît Rousseau, Chargé de Recherche au LTN qui m'a, de nombreuses fois, accueillie au sein du laboratoire pour travailler sur les propriétés optiques et m'a transmis, avec patience, les connaissances nécessaires à la compréhension de notions complexes. De la même manière, je remercie Jérôme Vicente, Maître de Conférence à l'IUSTI, avec qui j'ai découvert le traitement d'images issues d'analyses tomographiques et la puissance de son logiciel iMorph.

Je souhaite maintenant remercier Benjamin Duployer et Christophe Tenailleau avec qui j'ai eu plaisir à travailler sur l'appareil de microtomographie X, et à aller présenter mes résultats à Bordeaux ou à Gand, voyages qui resteront pleins de souvenirs plus ou moins racontables.

Je remercie Marie-Claire, Vincent et Abdé pour leur gentillesse, leur aide et leur bonne humeur mises à disposition de tous au laboratoire.

Il est temps maintenant de remercier tous ceux sans qui la thèse n'aurait pas eu la même saveur... une grande pensée pour Alexis et nos chifoumis infernaux, Zouzou, Lélé, Fafa, Romain à qui j'ai mis quelques fouettés et qui m'a rendu quelques crochets, Flo, Guaiçuaï avec qui j'ai longuement discuté séries, Candida grâce à qui j'ai pu découvrir une spécialité portugaise : les velhoses, Laura nouvellement arrivée au bureau 129 et qui va assurer la relève, Bobby mon copain de bureau, beaucoup de souvenirs, de spions, de partages en tout genre, impossible d'oublier... Le meilleur pour la fin, Imane je n'oublierai jamais nos fous rires et je te remercie de m'avoir fait découvrir Marrakech, Dada, nous nous suivons depuis un moment maintenant, tu es mon rayon de soleil et je ne peux imaginer le bureau 129 sans toi, et Clairett', ces quatre années furent magiques, tu as été là dans de nombreux moments, de nombreux voyages (Hambourg et surtout USA), on a même appris à faire du ski ensemble ! De trop bons souvenirs à vos côtés...

Un grand merci à mes copines de l'IUT Cécile et Sabine, qui m'ont fait le plaisir d'assister à ma soutenance, et avec qui je fais régulièrement les 400 coups. Merci également à Audrey et Vaness pour leur présence à la soutenance et pour tous nos moments partagés depuis des années maintenant.

Un merci tout particulier aux « Clugras », ma petite famille à Toulouse, en espérant partager encore de nombreux repas, jeux en tout genre, DALS, Disney etc.

Une grande pensée pour mes parents et mon frère, qui m'ont fait l'immense honneur de venir assister à ma soutenance, c'était pour moi une grande fierté de leur montrer mon monde scientifique, et ce fut un moment chargé en émotion que ni eux ni moi n'oublierons.

Enfin Xavier, ces derniers mots s'adressent à toi, merci de faire partie de ma vie et d'avoir fait de moi quelqu'un de meilleur.

Sommaire

<u>Introduction générale</u>	<u>1</u>
<u>Chapitre I. Bibliographie.....</u>	<u>7</u>
I.1. Les centrales solaires à concentration	9
I.1.1. Contexte énergétique	9
I.1.2. Technologies.....	10
I.2. L'absorbeur volumique	13
I.2.1. Présentation	13
I.2.2. Interaction rayonnement-matière	16
I.2.3. Absorbeur volumique idéal	19
I.2.4. Présentation du projet OPTISOL	22
I.3. Vers l'élaboration d'un absorbeur volumique	24
I.3.1. Etude des mousses de SiC	24
I.3.1.1. Généralités, mise en forme et nomenclature	24
I.3.1.2. Comportement en température du SiC	26
I.3.1.3. Propriétés optiques dans le domaine du rayonnement solaire et infrarouge	29
I.3.2. Matériaux sélectifs dans le domaine du rayonnement solaire et infrarouge	29
I.3.2.1. Choix du matériau sélectif.....	29
I.3.2.2. Présentation de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	30
I.3.3. Synthèse et mise en forme de matériaux par voie liquide	33
I.3.3.1. Les voies liquides.....	33
I.3.3.2. Techniques de dépôt.....	36
I.4. Vers les travaux de thèse	39

Chapitre II. Techniques expérimentales.....	41
II.1. Caractérisations des sols et des suspensions	43
II.1.1. Analyses rhéologiques.....	43
II.1.2. Angle de contact.....	43
II.2. Caractérisations des mousses de SiC	44
II.2.1. Analyses chimiques par ICP	44
II.2.1. Mesure de la surface spécifique	44
II.2.1. Microtomographie X	45
II.2.2. Dilatométrie	46
II.3. Caractérisations usuelles	47
II.3.1. Microscopie électronique à balayage	47
II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	49
II.3.3. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie	50
II.3.4. Spectroscopie de réflexion infrarouge et visible	51
II.3.5. Caractérisation par profilométrie	53
II.4. Techniques de dépôt.....	53
II.4.1. Trempage-retrait.....	53
II.4.2. Imprégnation.....	54

Chapitre III. Caractérisation des mousses de Carbure de Silicium57

III.1. Etude des mousses brutes.....	59
III.1.1. Structure et microstructure	59
III.1.1.1. Identification de la phase cristalline	59
III.1.1.2. Taille des grains, porosité et surface spécifique	60
III.1.1.3. Support poreux : un réseau de cellules.....	61
III.1.2. Caractérisation de la morphologie par microtomographie X	64
III.1.2.1. Acquisition et traitement des données brutes	64
III.1.2.2. Données statistiques des paramètres morphologiques	69
III.1.3. Propriétés radiatives des mousses de SiC	73
III.2. Comportement des mousses au cours d'un cycle thermique	77
III.2.1. Stabilité structurale	77
III.2.2. Propriétés thermomécaniques	80
III.2.3. Evolution des propriétés radiatives	82
III.3. Conclusions.....	83

Chapitre IV. Synthèse d'un oxyde mixte à propriétés optiques sélectives :

<u>YBa₂Cu₃O_{7-δ}</u>	85
IV.1. Synthèse par voie liquide dérivée du procédé Pechini	87
IV.1.1. Protocole d'élaboration	87
IV.1.2. Influence du traitement thermique sur la microstructure	92
IV.1.3. Détermination de la stœchiométrie en oxygène	94
IV.2. Mesure de la sélectivité spectrale d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} sous forme de pastille à température ambiante	99
IV.2.1. Mise en forme de pastilles d'YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} à différentes microstructures et stœchiométries en oxygène	99
IV.2.2. Influence de la microstructure et de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés optiques	105
IV.3. Conclusions	111

Chapitre V. Mise en forme de revêtements d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} sur SiC.....	113
V.1. Faisabilité du procédé de fonctionnalisation des mousses de SiC : cas simple d'un oxyde modèle	115
V.1.1. Synthèse de l'oxyde Cr ₂ O ₃ par voie liquide.....	115
V.1.2. Mise en place du protocole de fonctionnalisation	117
V.1.3. Ajout d'un plastifiant	119
V.2. Fonctionnalisation de pastilles de SiC par YBa₂Cu₃O_{7-δ}	122
V.2.1. Détermination de l'épaisseur minimale nécessaire par modélisation	122
V.2.2. Réalisation de sols précurseurs en vue de mettre en forme un revêtement d'YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	123
V.2.3. Mise en suspension de poudres et dépôt par trempage-retrait	125
V.2.4. Caractérisations structurales et microstructurales des pastilles de SiC revêtues	128
V.2.5. Sélectivité spectrale des pastilles de SiC revêtues	130
V.3. Fonctionnalisation des mousses de SiC par YBa₂Cu₃O_{7-δ}	138
V.3.1. Protocole et caractérisation.....	138
V.3.2. Mesure de la sélectivité spectrale	141
V.4. Vers une utilisation à haute température	144
V.5. Conclusions	145
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	<u>147</u>
<u>Références</u>	<u>153</u>

Introduction générale

Face à la nécessité de trouver de nouvelles sources d'énergie pour répondre aux problématiques climatiques et énergétiques, on assiste au développement des technologies basées sur la filière solaire thermodynamique, qui apparaît comme une alternative adaptée à la production d'électricité. Plusieurs plateformes expérimentales ont vu le jour suite au choc pétrolier apparu dans les années 70. On peut ainsi citer SOLAR ONE en Californie, CESA 1 en Espagne ou en encore THEMIS en France.

Après un ralentissement de la recherche dans ce domaine, dû notamment au développement du nucléaire, on assiste à nouveau au développement de la filière solaire et, plus particulièrement, au développement des centrales solaires thermodynamiques à concentration telles que les centrales solaires à tour. Dans ce dispositif, le rayonnement solaire est concentré, via un champ d'héliostats (ou miroirs), vers un récepteur placé dans une tour, à la focale des optiques de concentration. Par ce dispositif, un fluide caloporteur est chauffé par échange convectif avec le récepteur, ce qui permet, après un cycle thermodynamique, de produire de l'électricité.

Parmi les éléments constituant le récepteur solaire, l'absorbeur apparaît comme l'élément clé qui doit être optimisé pour obtenir de bons rendements de conversion de l'énergie solaire en électricité, puisque c'est à travers ce dispositif que se font les échanges thermiques avec le fluide caloporteur. Lorsque le rayonnement solaire incident irradie l'absorbeur, l'énergie réellement utilisée est diminuée par diverses pertes (optiques, convectives et radiatives). Une des problématiques visant à obtenir des rendements optimaux est de diminuer la température de la face avant irradiée (au niveau de l'entrée de l'air) tout en conservant une température de la face arrière élevée et ce, dans le but de diminuer les pertes par émissions thermiques.

Parmi les absorbeurs utilisés (absorbeurs métalliques tubulaires, absorbeurs compacts, absorbeurs céramiques de type plaque, etc.), les absorbeurs céramiques poreux sont prometteurs pour une utilisation à haute température puisque le fluide caloporteur peut aisément circuler, facilitant les échanges thermiques avec l'absorbeur.

Le projet OPTISOL, dans lequel s'inscrivent les travaux de cette thèse, a pour principale problématique l'optimisation d'un absorbeur volumique. La démarche scientifique se base ainsi sur deux aspects que sont la modélisation et l'expérimentation. Dans un premier temps, il faut identifier le matériau idéal capable de répondre à la problématique, cela est possible par la modélisation qui permet de « fabriquer » numériquement un absorbeur présentant les

caractéristiques morphologiques idéales permettant d'obtenir de bons échanges thermodynamiques avec le fluide caloporteur. Dans un second temps, il faut mettre en œuvre un absorbeur respectant les contraintes imposées par la modélisation permettant ainsi de tendre vers l'absorbeur « idéal ».

Le support mécanique de l'absorbeur doit répondre à divers critères tels que la stabilité chimique et physique en température ou encore une bonne sélectivité spectrale, c'est-à-dire une absorbance élevée du rayonnement solaire associée à une faible émittance des rayons infrarouges, responsables des pertes par émissions thermiques. Pour répondre à cette problématique, la nature chimique du support est importante, ainsi des mousses de carbure de silicium ont été choisies puisque ce matériau est relativement stable en température et est un bon absorbant du rayonnement solaire. Cependant, des pertes par émissions thermiques sont tout de même observées puisque le carbure de silicium émet fortement les rayonnements infrarouges.

Ces travaux de thèse se concentrent sur l'aspect « matériaux » du projet OPTISOL et plus particulièrement sur l'étude des supports mécaniques de l'absorbeur, soit les mousses de carbure de silicium. Le premier objectif est donc de caractériser les mousses à différentes échelles : structure, microstructure et surtout morphologie seront des informations importantes et nécessaires à la compréhension des phénomènes thermodynamiques mis en jeu lors des échanges ayant lieu entre l'absorbeur et le fluide caloporteur. Le second objectif est, compte tenu de l'application à haute température, d'étudier le comportement des mousses de carbure de silicium lors d'un cycle thermique afin de déterminer les limites d'utilisation de ce matériau. Enfin, le dernier objectif est d'étudier et d'optimiser la sélectivité spectrale de la mousse de carbure de silicium puisque cela constitue le point clé de ces travaux. La fonctionnalisation des mousses par un revêtement s'avère nécessaire pour en optimiser les propriétés optiques. Le revêtement doit permettre la diminution de l'émissivité thermique de l'absorbeur tout en conservant la bonne absorbance du rayonnement solaire du carbure de silicium. Les matériaux de type oxyde peuvent présenter une certaine sélectivité spectrale qui est fonction de leur nature chimique, c'est donc cette famille de matériaux qui sera étudiée pour fonctionnaliser les mousses de carbure de silicium.

Compte tenu de la complexité des mousses utilisées en tant que support mécanique des absorbeurs, la voie liquide a été choisie pour fonctionnaliser ces substrats. Cette technique présente plusieurs avantages : elle permet de revêtir des pièces de formes complexes, mais

aussi d'obtenir des matériaux de grande pureté, tout en contrôlant la nature cristallographique et la stœchiométrie des phases synthétisées.

Ce manuscrit est articulé autour de cinq parties. Dans la première partie est présenté le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux, avec une description, tout d'abord, de la technologie utilisée dans les centrales solaires, puis, plus particulièrement, de l'absorbeur et des problématiques associées. Le projet OPTISOL et les enjeux impliqués sont ainsi présentés. La deuxième partie est une description des techniques expérimentales utilisées dans ces travaux. La troisième partie fait état des caractérisations menées sur les mousses de carbure de silicium et ce, à plusieurs échelles (structure, microstructure et morphologie) avec notamment une étude par microtomographie X permettant une analyse approfondie de la morphologie des mousses. La tenue au cours d'un cycle thermique est aussi mise en avant et ce, par diverses techniques d'analyse. Dans la quatrième partie est présenté le protocole de synthèse d'un oxyde mixte sélectif, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, par voie liquide. Dans cette partie, l'influence des paramètres tels que la stœchiométrie en oxygène ou la microstructure de l'oxyde sur la sélectivité spectrale est étudiée. Enfin la cinquième et dernière partie de ce manuscrit présente le protocole mis en place pour fonctionnaliser le carbure de silicium, sous forme de pastille dans un premier temps, puis sous forme de mousses, par l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, et ce, dans le but d'optimiser la sélectivité spectrale du carbure de silicium

Chapitre I. Bibliographie

I.1. Les centrales solaires à concentration

I.1.1. Contexte énergétique

En 2012, la consommation finale d'énergie dans le monde s'élevait à 8979 Mtep (tep pour tonne d'équivalent pétrole). Pour permettre la consommation finale de ces 9 milliards de tep, il a fallu « produire » près de 13,4 milliards de tep d'énergie primaire, comprenant notamment l'énergie utilisée pour transformer les ressources initiales [1]. Comment subvenir à cette demande énergétique sans cesse grandissante ? Le pétrole reste la source d'énergie la plus utilisée mais elle n'est pas inépuisable et il faut trouver des solutions pour la remplacer. D'autres ressources naturelles existent et sont déjà exploitées telles que l'énergie éolienne, les courants océaniques, l'exploitation de la biomasse ou encore de la géothermie ; mais la source d'énergie qui reste inégalable en termes de production énergétique est l'énergie solaire qui produit en 1h plus d'énergie que la consommation mondiale annuelle. Cette ressource est inépuisable et reste la plus pérenne à ce jour.

Suite aux chocs pétroliers apparus dans les années 70, on assiste durant cette période au développement de la filière solaire thermodynamique qui pourrait produire de l'électricité à partir du rayonnement solaire [2]. Des plateformes expérimentales voient alors le jour telles que SOLAR ONE en Californie, CESA 1 en Espagne ou encore THEMIS en France, au total 9 plateformes sont finalement déployées à la fin des années 80. Cependant la chute du prix du pétrole ainsi que le développement de l'énergie nucléaire diminue l'engouement pour cette technologie et il faut attendre les années 2000 pour observer un nouveau regain d'intérêt pour les centrales solaires à concentration. Face à la nécessité de trouver de nouvelles sources d'énergie, on assiste alors, à nouveau, au développement des centrales solaires à concentration. Par exemple, la plateforme Thémis est en réhabilitation depuis 2004 promettant un renouveau dans le développement de l'énergie solaire en France. La production d'électricité issue de la conversion thermodynamique de l'énergie solaire apparaît aujourd'hui comme une alternative réaliste dans les zones à fort ensoleillement. Quelques chiffres permettent de situer les enjeux du solaire à concentration : à l'horizon 2050, le scénario Blue Map de l'Agence Internationale de l'Energie [3] prévoit que les centrales solaires

thermiques pourraient produire plus de 11% de l'électricité mondiale (4350 TWh), permettant une réduction d'émission de CO₂ de 6 Gt.

I.1.2. Technologies

Le principe général des centrales solaires à concentration est le suivant [4] : le rayonnement solaire est réfléchi sur des miroirs, concentré et collecté afin de chauffer un fluide caloporteur qui, par des cycles thermodynamiques, transmettra sa chaleur dans le but de produire de l'électricité. Suivant ce principe, les principaux éléments constituant les centrales sont (Figure 1) :

- Le module collecteur/concentrateur, permettant de capter le rayonnement solaire direct et de le concentrer. Le niveau de concentration peut varier, on définit donc le facteur de concentration comme le rapport de la surface collectrice des miroirs sur la surface absorbante, exprimé en soleils.
- Le module récepteur qui reçoit le flux radiatif solaire concentré et transmet l'énergie captée à un fluide caloporteur sous forme de chaleur. Le fluide caloporteur (huiles, sels fondus, air etc.) doit être chimiquement neutre vis-à-vis du récepteur et présenter un bon coefficient d'échange thermique.
- Le module bloc électrique qui regroupe le cycle thermodynamique et la génératrice électrique. L'énergie thermique du fluide caloporteur est transformée en énergie mécanique puis en électricité.

L'un des points forts de la technologie solaire thermodynamique est la possibilité de stocker l'énergie thermique, dans des fluides ou des matériaux, sans changement d'état, pour palier l'intermittence de la ressource solaire en restituant la chaleur stockée pour produire de l'électricité quel que soit le moment de la journée ou quelles que soient les conditions météorologiques.

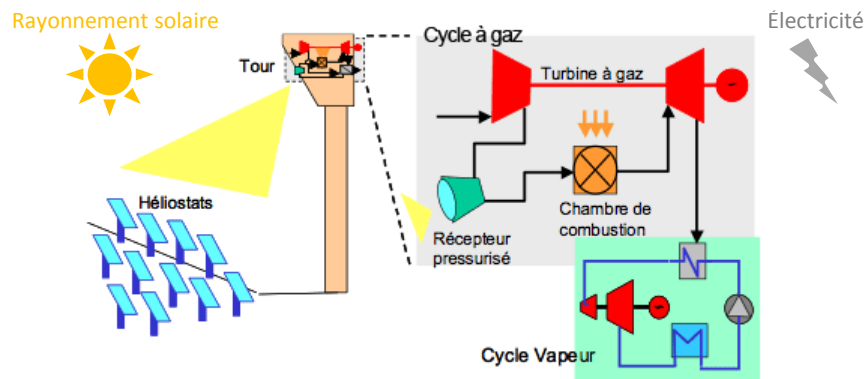


Figure 1 : principe de fonctionnement d'une centrale solaire thermodynamique (cas particulier d'une centrale à concentrateur à tour) [5]

Considérant ce schéma de fonctionnement, différentes technologies de centrales solaires existent (Figure 2), que l'on peut classer selon leur type de système optique de concentration (linéaire ou ponctuel) :

- les centrales à concentrateurs cylindro-paraboliques (Figure 2-a) : le système concentrateur est un cylindre de section parabolique contenant un récepteur tubulaire dans lequel circule le fluide de transfert. Le cylindre est dirigé selon l'axe Nord-Sud et se déplace d'Est en Ouest au cours de la journée selon l'axe optique de la parabole.
- les centrales à miroirs de Fresnel (Figure 2-b) : plusieurs miroirs d'axes parallèles sont disposés proche du sol pour réfléchir les rayons du soleil en direction d'un tube linéaire disposé au-dessus. Un concentrateur secondaire situé au-dessus du tube absorbeur permet de récupérer les rayons qui n'impacteraient pas directement le tube. L'avantage de cette technologie est qu'elle est la moins coûteuse puisqu'elle ne requiert que des miroirs plans.
- les centrales à concentrateurs paraboliques (Figure 2-c) : des miroirs paraboliques sont utilisés permettant de concentrer de manière efficace le rayonnement solaire vers la zone de concentration maximale appelée foyer. Les miroirs suivent le déplacement du soleil au cours de la journée permettant d'optimiser la récupération du rayonnement solaire.
- les centrales à tour à récepteur central (Figure 2-d) : dans ce système un champ de miroirs appelés héliostats concentre les rayons solaires vers le récepteur situé au sommet d'une tour. Dans ce cas également, les miroirs suivent le déplacement du soleil. La multiplication des miroirs permet d'augmenter le flux incident, en revanche les forts gradients de température sur la face avant du récepteur engendrent la création de points chauds favorisant les pertes thermiques.

Ces technologies présentent des facteurs de concentration différents. Ainsi la concentration linéaire (concentrateur cylindro-parabolique et à miroirs de Fresnel) permet d'atteindre des facteurs de concentration ne dépassant pas les 100 soleils et par conséquent des températures allant au maximum jusqu'à 500°C. En revanche les capteurs ponctuels (concentrateurs à tour et paraboliques) ont un facteur de concentration bien plus élevés (plusieurs milliers de soleils) et permettent de chauffer jusqu'à 1000°C.

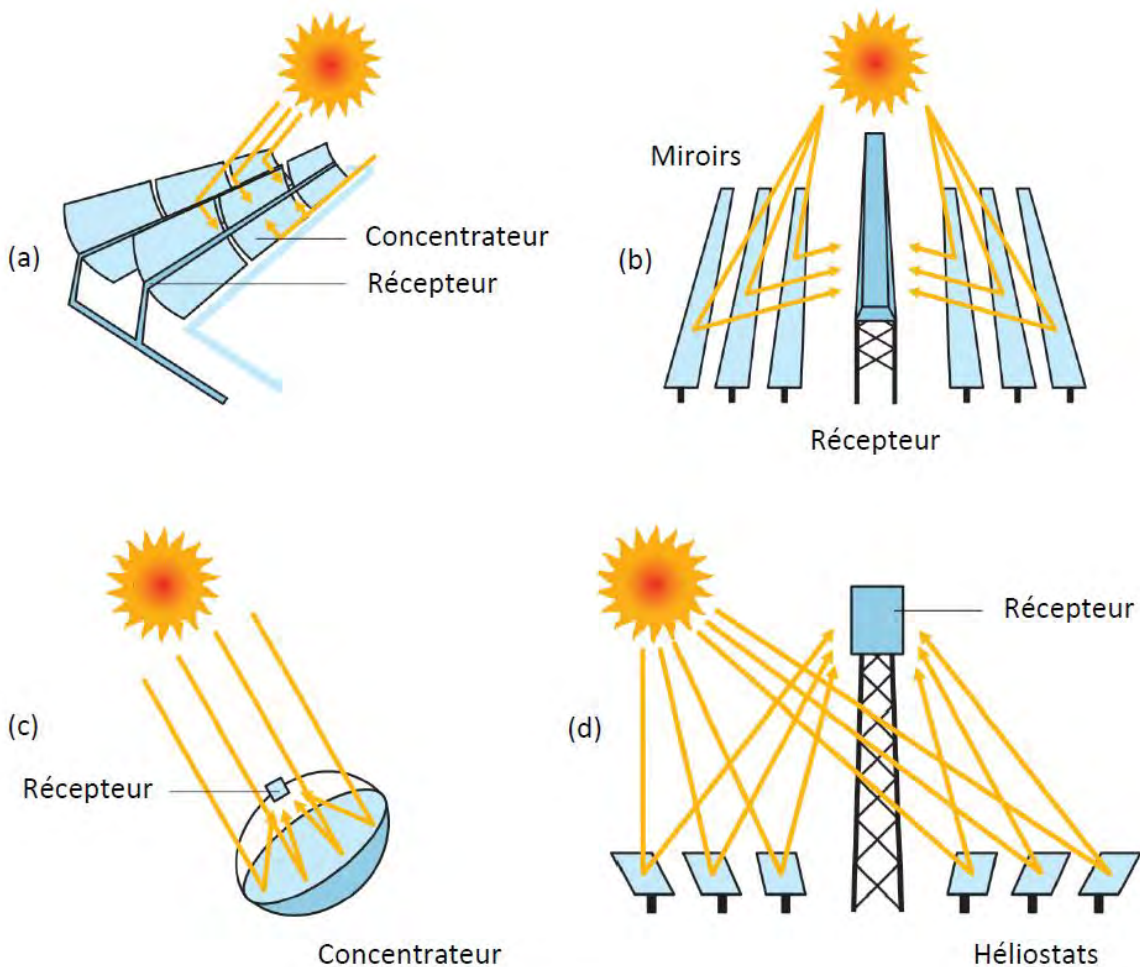


Figure 2 : Centrales solaires thermodynamiques. (a) Centrale à collecteurs cylindro-paraboliques, (b) centrale à miroirs de Fresnel, (c) centrale à réflecteurs paraboliques et (d) centrale à tour.

Parmi les différents types de centrales solaires thermodynamiques, les centrales solaires à tour présentent une technologie très prometteuse et efficace pour la production d'électricité, puisque la capacité de concentration thermique de cette technologie, sur une surface d'absorption beaucoup plus petite que celle des systèmes cylindro-paraboliques et à miroir de Fresnel, permet d'atteindre des températures beaucoup plus élevées. Il devient donc possible d'utiliser des cycles thermodynamiques à rendement supérieur pour la production d'électricité dans les centrales solaires du futur.

I.2. L'absorbeur volumique

I.2.1. Présentation

Un des éléments principaux des centrales solaires à tour est le récepteur solaire, situé à la focale des optiques de concentration, qui permet de chauffer de l'air à haute température. Différentes familles de récepteurs existent et sont classées selon différentes catégories, en fonction de leur principe de fonctionnement (fluide caloporteur utilisé, conformation du récepteur : plan ou avec cavité, conformation de l'absorbeur : surfacique ou volumétrique etc.) [6].

Parmi les différents éléments constituant le récepteur, l'absorbeur est l'élément clé puisque les échanges thermiques se feront entre le fluide caloporteur et l'absorbeur.

Cependant, l'énergie incidente n'est pas totalement transmise au fluide caloporteur puisque des pertes apparaissent lors de l'irradiation [7]. Globalement, comme cela est présenté sur l'absorbeur surfacique schématisé sur la Figure 3, des pertes optiques sont observées dès lors qu'un phénomène de réflexion apparaît en surface de l'absorbeur.

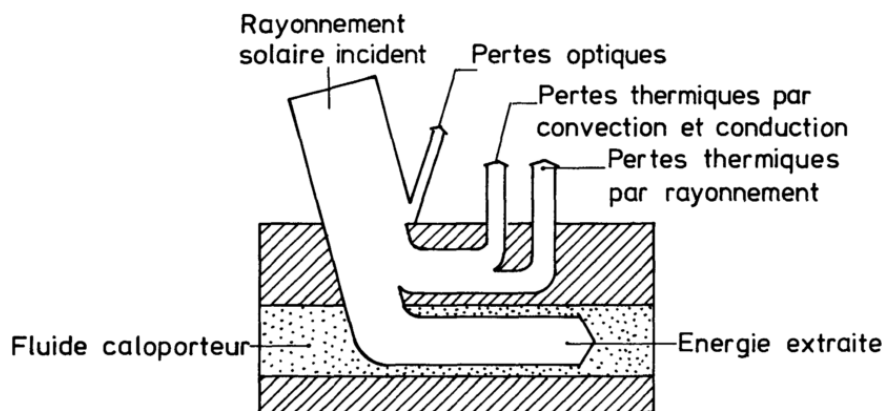


Figure 3 : bilan énergétique d'un absorbeur tubulaire surfacique [7]

Ensuite, des pertes thermiques par convection, conduction et rayonnement ont lieu avec l'environnement. Ces pertes sont dépendantes de la température et sont même proportionnelles à un facteur T^4 pour les pertes par rayonnement thermique (Figure 4).

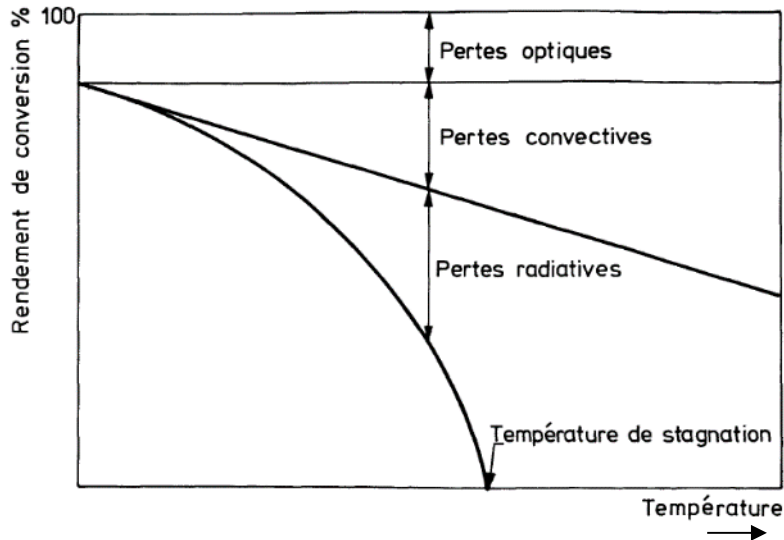


Figure 4 : évaluation des pertes d'un récepteur en fonction de la température [7]

En limitant les pertes par conduction et convection, le rendement de conversion du capteur peut être défini par la relation suivante :

$$\eta_c = \alpha - \frac{\varepsilon}{X E^s} \times \sigma (T_a^4 - T_0^4)$$

Avec α l'absorptivité du capteur (compte tenu des diverses pertes par réflexion et transmission avant l'absorbeur), ε l'émissivité de la totalité du capteur, X le facteur de concentration du flux solaire, E^s l'éclairement solaire au sol (W.m^{-2}), σ la constante de Stefan-Boltzmann ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$), T_a la température de l'absorbeur (K) et T_0 la température équivalente de l'environnement (K) [7]. L'accroissement du rendement de conversion à une température donnée peut être obtenu par action sur la conception du récepteur en augmentant le facteur de concentration (X) ou alors par action sur les propriétés optiques des matériaux composant la surface de l'absorbeur, de façon à conserver ou augmenter l'absorption de l'énergie solaire incidente, tout en diminuant les pertes radiatives (ε) à la température de fonctionnement.

Parmi les différentes familles d'absorbeur pour chauffer l'air à haute température (absorbeurs métalliques tubulaires, absorbeurs compacts, absorbeurs céramiques de type plaque, etc.) seuls les absorbeurs céramiques volumiques permettent aujourd'hui d'atteindre des températures de gaz de l'ordre de 1000°C [8,9]. Ces absorbeurs présentent de meilleures performances que les absorbeurs surfaciques [10,11]. Leurs principes de fonctionnement sont représentés sur la Figure 5. En effet, de l'air froid est utilisé dans le cas de l'absorbeur volumique, envoyé au niveau de la face irradiée, permettant de garder idéalement une température faible en face avant de l'absorbeur et diminuant ainsi les pertes par émission

thermique. Dans le cas de l'absorbeur surfacique, la température de la surface du tube extérieur est significativement élevée entraînant de plus grandes pertes radiatives.

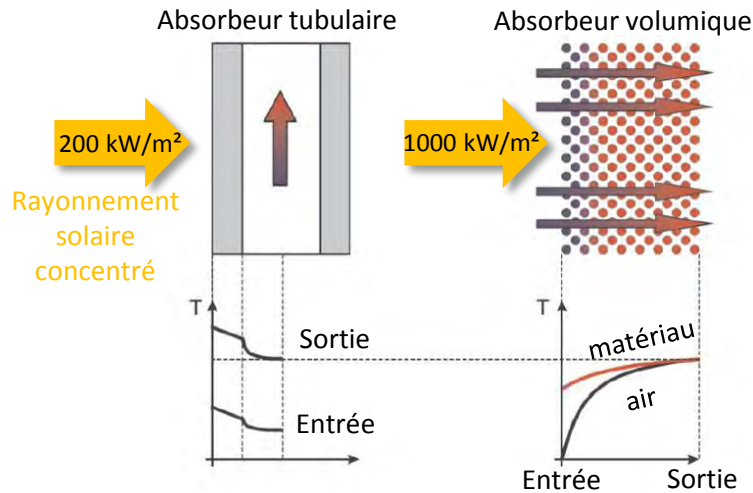


Figure 5 : principe d'un absorbeur volumique comparé à un absorbeur surfacique [11]

L'absorbeur volumique, poreux, peut présenter une structure en nid d'abeille, mousses ou en maillage de fils. Les structures poreuses avec porosité ouverte présenteraient un meilleur rendement de conversion que d'autres structures poreuses telles que les lits de billes [12], ceci étant dû à la phase solide hautement connectée de la mousse qui entraîne un ratio surface sur volume plus élevé comparé à la structure du type lit de billes.

Les absorbeurs volumiques doivent avoir une porosité adaptée pour permettre au rayonnement solaire concentré de bien pénétrer dans la structure. Des études ont été menées, par modélisation, afin de déterminer quelle morphologie est la mieux adaptée pour optimiser l'efficacité des absorbeurs. Wu *et al.* [13] ont montré que plus la porosité, ainsi que la taille des cellules, augmente, moins la température de la face avant de l'absorbeur sera élevée. Ainsi lorsque la porosité des mousses augmente de 70% à 90% la température en face avant est diminuée de 150°C, de la même manière lorsque la taille des cellules augmente de 1,0 mm à 3,0 mm, la température en face avant est diminuée de 50°C. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une porosité de 90% et un diamètre de cellule de 3,0 mm. Au contraire, Kribus *et al.* [14] ont montré que l'efficacité de l'absorbeur augmente lorsque la taille des pores diminue. Ces différences reposent sur les modèles utilisés pour simuler les phénomènes mis en jeu lors de l'irradiation de l'absorbeur. La morphologie est donc un paramètre important qui a une grande influence sur l'efficacité de l'absorbeur et dont il faut tenir compte lors de son élaboration.

Pour conclure, la Figure 6 représente un exemple de récepteur (prototype installé et étudié dans la centrale solaire CESA 1 en Espagne) utilisant l'air comme fluide caloporteur ainsi qu'une mousse de carbure de silicium recouverte d'un revêtement en silice (qui permet d'atteindre une absorption du rayonnement solaire de 96%), et fonctionnant jusqu'à 1000°C. Lors de l'étude de Heller *et al.* [9], ce dispositif a atteint une température d'air en sortie du récepteur de 960°C avec un rendement de conversion de l'énergie solaire en chaleur transmise au fluide de 70%.

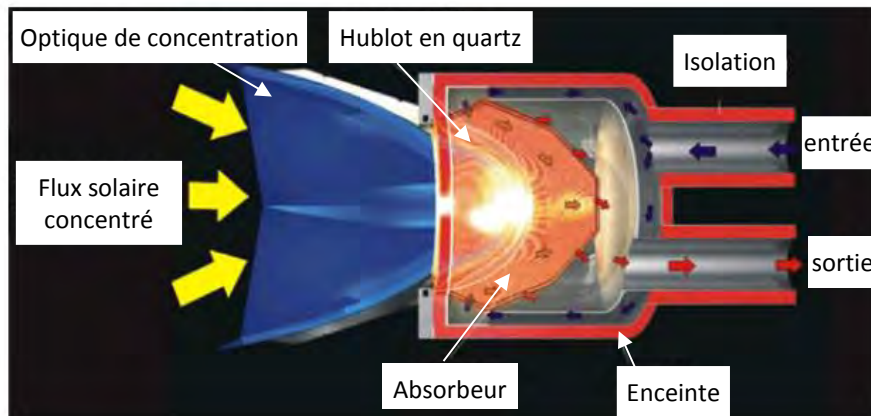


Figure 6 : schéma d'un exemple de récepteur, récepteur pressurisé du projet Solgate [9]

Avant de discuter de l'absorbeur volumique idéal, la partie qui suit présente l'aspect physique de l'interaction du rayonnement avec la matière, de manière à comprendre les problématiques posées par l'utilisation du rayonnement solaire concentré sur un matériau.

1.2.2. Interaction rayonnement-matière

Dans cette partie, nous allons définir certaines notions propres au domaine des propriétés thermoradiatives [15]. Comme évoqué précédemment, la connaissance de ces propriétés est indispensable pour quantifier le rendement de conversion d'un récepteur solaire porté à une température de travail élevée ($T=1000^{\circ}\text{C}$ au minimum). Le domaine spectral du rayonnement thermique en fonction du nombre d'onde σ (en cm^{-1}) est représenté sur la Figure 7. Le nombre d'onde est défini comme l'inverse de la longueur d'onde λ et est lié à l'énergie E par la relation $\sigma = E / (hc_0)$, avec h constante de Planck et c_0 célérité de la lumière dans le vide.

Le rayonnement thermique couvre les domaines spectraux du rayonnement visible (entre 12500 et 25000 cm^{-1}) et du rayonnement infrarouge IR (entre 12500 et 10 cm^{-1}). Le rayonnement IR est divisé en trois sous-domaines spectraux :

- L'infrarouge lointain (IRL) entre 10 et 2500 cm^{-1}

- L'infrarouge moyen (IRM) entre 2500 et 5000 cm^{-1}
- L'infrarouge court (IRC) entre 5000 et 12500 cm^{-1}

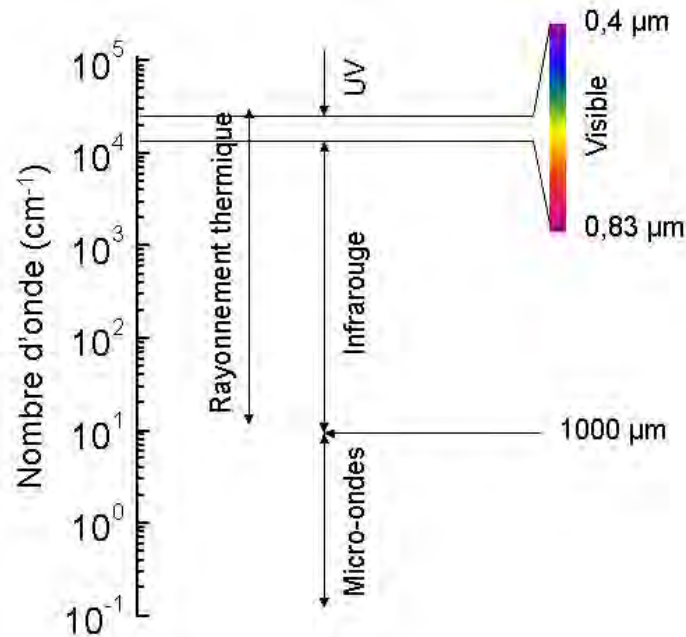


Figure 7 : rayonnement thermique dans le spectre électromagnétique [15]

Les matériaux ont plus ou moins la capacité à rayonner l'énergie absorbée. Dans le cas idéal où un matériau absorbe l'énergie incidente puis la réémet totalement, pour une même température et quel que soit le nombre d'onde, on parle d'un corps noir. Les matériaux ont rarement le comportement idéal d'un corps noir, et la grandeur permettant d'estimer leur capacité à rayonner l'énergie est l'**émissivité spectrale directionnelle** $\epsilon(\sigma, T, \theta)$, qui est fonction du nombre d'onde (et donc de l'énergie du rayonnement), de la température et de l'angle θ entre les faisceaux réémis et la normale au plan du matériau (Figure 8). Un corps très émissif dans une gamme spectrale donnée présentera un $\epsilon(\sigma, T, \theta)$ très élevé (proche de 1). Moins le corps est émissif, plus la valeur de $\epsilon(\sigma, T, \theta)$ tendra vers 0.

D'autres grandeurs optiques interviennent dans l'interaction rayonnement-matière. La Figure 8 représente de façon simplifiée les effets optiques observés [15]. Ainsi le rayonnement incident peut être réfléchi à la surface, de façon spéculaire (dans une seule direction, indice « s » sur la Figure 8) ou diffuse (dans toutes les directions, indice « d » sur la Figure 8) ; on parle de **réflectivité spectrale directionnelle** $\rho(\sigma, T, \theta)$. Une partie du faisceau incident peut être absorbé dans le matériau, on définit alors l'**absorptivité spectrale directionnelle** $\alpha(\sigma, T, \theta)$, c'est seulement cette partie qui pourra être transformée en énergie calorifique. D'autres phénomènes peuvent être observés tels que la réfraction ou encore la diffusion dans le cas où

le matériau présente des hétérogénéités dans sa structure électronique. Enfin, en sortie du matériau, la partie restante du faisceau est transmise, on parle alors de **transmissivité spectrale directionnelle $\tau(\sigma, T, \theta)$** .

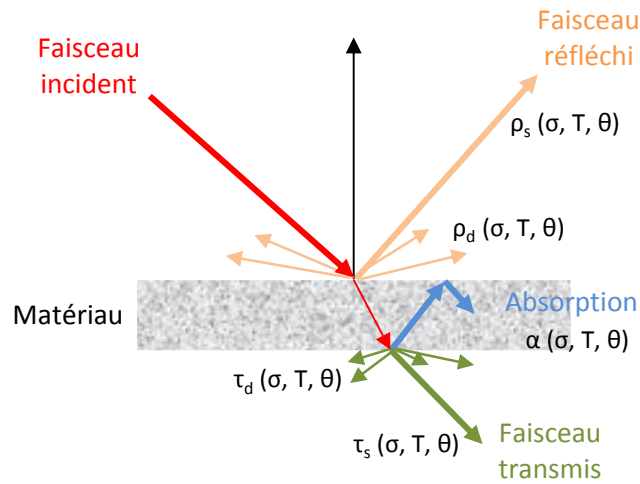


Figure 8 : représentation schématique des principales interactions rayonnement-matière [15] l'indice « s » correspond aux contributions spéculaires et l'indice « d » aux contributions diffuses

Toutes ces grandeurs optiques sont liées entre elles par deux lois, les lois de Kirchhoff.

La première loi de Kirchhoff exprime l'égalité entre l'absorptivité et l'émissivité, dans le cas de l'équilibre thermodynamique :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) = \varepsilon(\sigma, T, \theta)$$

Cette loi montre que les mécanismes à l'origine de l'absorption du rayonnement électromagnétique sont les mêmes que ceux à l'origine du rayonnement thermique.

La seconde loi de Kirchhoff permet de lier l'absorptivité, la réflectivité et la transmissivité d'un matériau, selon le concept de conservation de l'énergie.

Ainsi pour un matériau idéal homogène et non diffusant, pour une température donnée, et en se plaçant dans le cas de phénomènes spéculaires, on observe la relation suivante :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) + \rho_s(\sigma, T, \theta) + \tau_s(\sigma, T, \theta) = 1$$

Si le matériau est hétérogène et diffusant, pour une température donnée, la relation est dite étendue et devient :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) + \hat{\rho}(\sigma, T, \theta) + \hat{\tau}(\sigma, T, \theta) = 1$$

Où $\hat{\rho}(\sigma, T, \theta)$ et $\hat{\tau}(\sigma, T, \theta)$ sont respectivement la réflectivité et la transmissivité spectrale directionnelle hémisphérique. Il faut, dans ce cas, mesurer ces valeurs dans toutes les directions afin de réaliser un bilan radiatif qui tiendra compte alors à la fois des contributions spéculaires et diffuses.

D'autres grandeurs optiques directement liées à l'organisation de la matière à l'échelle atomique permettent de décrire les paramètres précédemment présentés. Le suivi, respectant l'approximation de l'optique géométrique, du bilan énergétique d'un rayon de lumière au sein d'une lame mince, homogène, à faces parallèles et optiquement polies, permet de déterminer l'émissivité spectrale directionnelle à partir de **l'indice de réfraction complexe n_{σ}^*** qui dépend de **l'indice de réfraction n_{σ}** et de **l'indice d'extinction k_{σ}** (caractéristique de l'absorption de l'onde dans le matériau). Ces deux grandeurs optiques sont des propriétés intrinsèques du matériau et donc de la cristallographie. Elles vont évoluer en fonction du nombre d'onde et de la température. La relation est la suivante :

$$n_{\sigma}^* = n_{\sigma} - i k_{\sigma}$$

Dans le cas simple d'un matériau idéal (lame mince à faces parallèles optiquement polies), homogène et pour une température donnée, les relations liant absorptivité, réflectivité, épaisseur d et indice de réfraction complexe n_{σ}^* sont [15] :

$$\alpha_{\sigma} = \frac{(1 - \rho_{\sigma})(1 - e^{-K_{\sigma}d})}{1 - \rho_{\sigma}e^{-K_{\sigma}d}}$$

Avec

$$\rho_{\sigma} = \left| \frac{(n_{\sigma} - i k_{\sigma} - 1)}{(n_{\sigma} - i k_{\sigma} + 1)} \right|^2$$

Et

$$K_{\sigma} = 4\pi k_{\sigma} \sigma$$

Ce dernier terme est le coefficient d'absorption spectral et est relié au facteur de perte d'énergie défini par la loi de Beer-Lambert :

$$T_{\sigma} = e^{-K_{\sigma}d}$$

Cette partie présente donc tous les paramètres impliqués dans l'interaction du rayonnement incident sur un matériau, ainsi que les grandeurs impliquées dans les phénomènes optiques et thermoradiatifs engendrés par l'irradiation d'un matériau.

La partie suivante traite des propriétés optiques idéales d'un absorbeur volumique ainsi que l'état de l'art des travaux réalisés dans le domaine.

1.2.3. Absorbeur volumique idéal

Comme expliqué précédemment, les pertes dues au rayonnement thermique observées au niveau des récepteurs sont à l'origine d'une baisse de leurs rendements. Ceci dit, il convient,

en parallèle, de maximiser l'absorption du rayonnement fourni par le soleil. Un absorbeur doit donc à la fois bien absorber le rayonnement solaire et être un mauvais émetteur dans le domaine du rayonnement infrarouge. Pour clarifier ce principe il faut s'intéresser aux distributions spectrales d'émission du rayonnement solaire et du rayonnement thermique émis par l'absorbeur. Sur la Figure 9 sont représentés, de manière normalisée, le spectre d'émission du rayonnement solaire (corps noir à 5900 K) ainsi que le spectre d'émission d'un corps noir à 900 K. Les deux spectres étant distincts, il est ainsi possible d'estimer un nombre d'onde de coupure (σ_c) séparant les deux domaines spectraux. Le paramètre de coupure va dépendre de la température de fonctionnement ainsi que du facteur de concentration du rayonnement. Sur le plan spectral, il va être nécessaire d'étudier à la fois le comportement sélectif d'un matériau donné vis-à-vis du rayonnement solaire incident, mais aussi son comportement émissif dans le domaine spectral du rayonnement thermique.

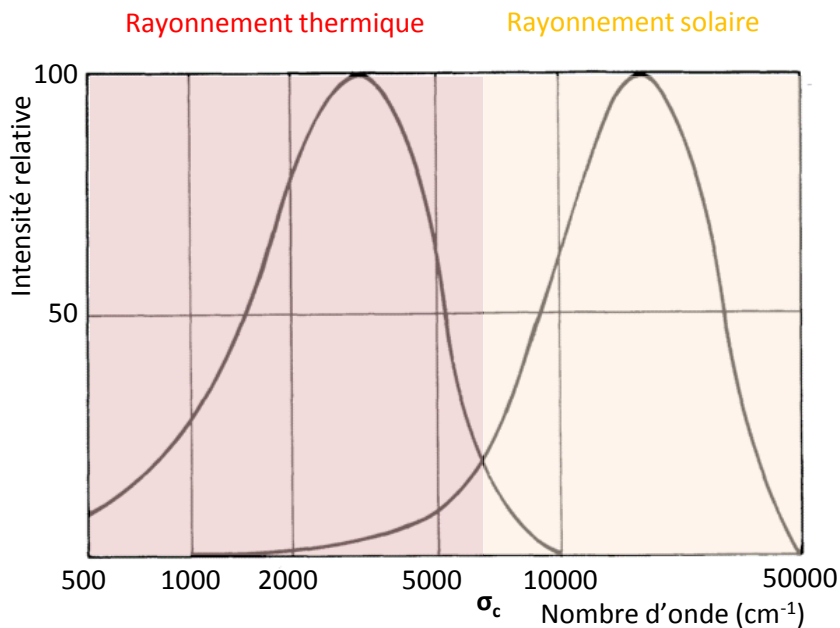


Figure 9 : intensités relatives du rayonnement solaire et du rayonnement thermique émis par un corps noir à 900 K [7]

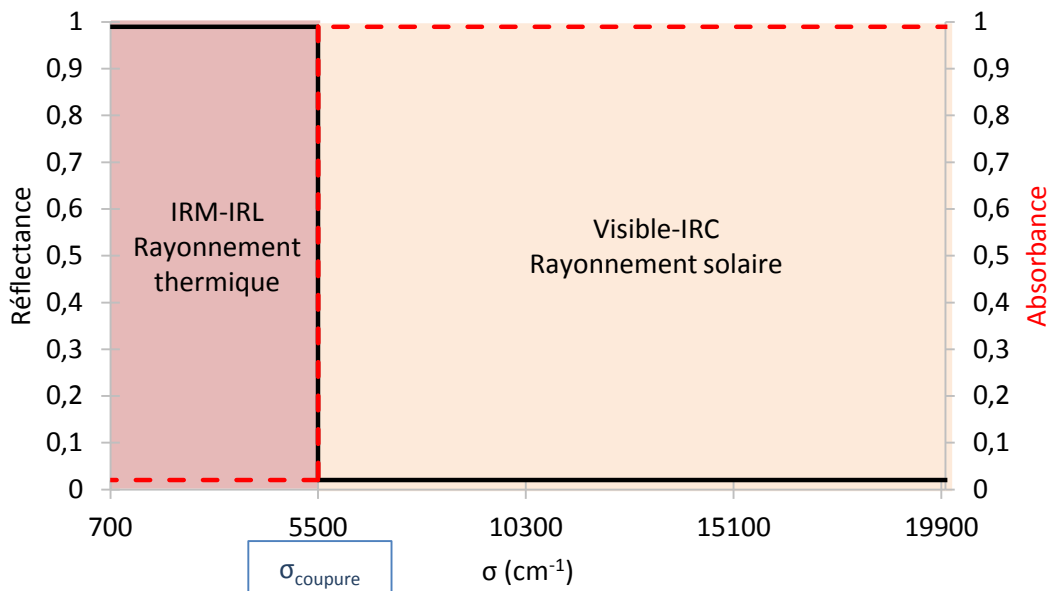
Les propriétés optiques optimales vont être déterminées par l'absorptivité $\alpha(\sigma, T, \theta)$ et l'émissivité $\varepsilon(\sigma, T, \theta)$ décrites précédemment. Ces grandeurs, intégrées dans tout le demi-espace situé au-dessus de l'absorbeur afin de détecter tous les rayonnements (cas où les matériaux utilisés sont hétérogènes), doivent suivre les tendances suivantes pour parler d'absorbeur volumique idéal :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) = 1 \text{ pour } \sigma_c < \sigma < 25000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon(\sigma, T, \theta) = 0 \text{ pour } \sigma < \sigma_c$$

En d'autres termes l'absorbeur devra absorber le rayonnement solaire mais ne pas émettre de rayonnement IR causant les pertes thermiques. Pour atteindre ces paramètres idéaux, il faut agir sur la sélectivité spectrale de l'absorbeur et plus particulièrement sur la réflectance et l'absorbance¹.

Le spectre idéal que devra présenter l'absorbeur volumique est indiqué sur la Figure 10 [7,16]. Il devra ainsi absorber le rayonnement solaire (visible et court infrarouge) et réfléchir le rayonnement infrarouge (moyen et lointain) dans le but de diminuer l'émittance¹ (voir lois de Kirchhoff). Le nombre d'onde de coupure σ_c est égal à 5500 cm^{-1} en considérant une température de fonctionnement de 1000°C et un facteur de concentration du rayonnement de 100 soleils [7].



En considérant ces données, et dans l'objectif d'atteindre l'absorbeur volumique idéal, des travaux ont été réalisés afin de développer le concept d'absorption volumique sélective. Le but est de réduire la température de la face soumise au rayonnement solaire concentré de plusieurs centaines de degrés, et donc les pertes par rayonnement en face avant de l'absorbeur. Par exemple, des récepteurs solaires qui utilisaient des absorbeurs bicouches à propriétés optiques différentes ont déjà été réalisés. Une structure bicouche constituée d'une

¹ Le suffixe -ance est utilisé lorsque la grandeur étudiée (réflectance, transmittance, absorbance, émittance) est caractérisée par des phénomènes optiques en volume ; le suffixe -ivité est utilisé lorsque les phénomènes apparaissent en surface (réflectivité, transmissivité, absorptivité, émissivité).

couche sélective en face avant, composée soit de sphères en verre soit d'un nid d'abeille en quartz, et d'une couche arrière composée de particules de carbure de silicium (SiC) a été proposée [10]. La couche sélective en face avant permet au rayonnement solaire de pénétrer dans l'absorbeur tandis qu'elle absorbe le rayonnement infrarouge émis par la seconde couche. Cette configuration a démontré que l'efficacité du récepteur pouvait atteindre 89% avec une température de sortie d'air de 700°C sous un flux incident de 600 kW/m² environ. Un autre exemple d'absorbeur bicouche est la combinaison de deux mousses céramiques à porosités différentes [17]. Une efficacité de 95% a été observée pour une sortie d'air de 670°C. Enfin, une autre approche est de revêtir un matériau utilisé en tant qu'absorbeur dans le but d'ajuster la sélectivité spectrale afin d'approcher les performances visées schématisées par la Figure 10. Les revêtements utilisés peuvent être de différentes natures, ainsi Soum-Glaude *et al.* [18] étudient un système basé sur l'alternance de couches minces (entre 9 et 160 nm) d'un matériau réfléchissant (un métal) et d'un matériau absorbant (SiCH ou SiCNH), déposés sur acier. Ce type d'absorbeur permet d'atteindre des valeurs d'absorbance solaire élevées (0,92) et des valeurs d'émittance thermique faibles (0,08), pour une application à 500°C. Des revêtements sélectifs de type oxyde ont aussi été élaborés, Paquez *et al.* [19] fonctionnalisent un substrat en acier avec un revêtement de RuO₂/SiO₂ permettant d'atteindre des valeurs d'absorbance solaire élevées (0,94) et des valeurs d'émittance thermique faibles (0,28) pour une application à 600°C. Des oxydes mixtes à base de cobalt et appartenant à la famille des spinelles, étudiés par Hall *et al.* [20], ont également montré des propriétés sélectives intéressantes avec une absorbance solaire élevée et une émittance thermique faible. Ces travaux montrent le potentiel de l'approche bicouche associée à l'utilisation de supports poreux en tant qu'absorbeur volumique. L'utilisation d'un revêtement sélectif peut aussi être intéressant afin d'adapter la sélectivité spectrale de l'absorbeur en fonctionnalisant sa surface.

La prochaine partie présente le projet dans lequel s'inscrit ce travail.

I.2.4. Présentation du projet OPTISOL

Un absorbeur volumique doit permettre de produire, en sortie, de l'air à haute température (1000°C). Les performances maximales seront atteintes si les transferts radiatifs dans l'absorbeur sont maîtrisés. Il faut permettre une meilleure transmission du rayonnement

solaire à travers la face avant et une forte absorption à l'intérieur du volume mais une faible émission infrarouge vers la face avant. Cette maîtrise sera atteinte grâce au contrôle des propriétés optiques sélectives du matériau de l'absorbeur (sélectivité relative au spectre solaire et au spectre infrarouge).

Ainsi l'optimisation des absorbeurs volumiques fournira un élément clé nécessaire à produire une rupture technologique dans les systèmes de conversion d'énergie solaire.

Le projet **OPTISOL** vise à accroître la compétitivité des centrales solaires thermiques à concentration par l'augmentation du rendement de conversion à haute température. Ce projet a pour but la mise en œuvre de structures poreuses à propriétés optiques contrôlées qui présentent un comportement sélectif par rapport au rayonnement solaire et permettent ainsi de limiter les pertes radiatives de surface et d'accroître les transferts convectifs. Ce projet intègre tous les aspects du problème depuis l'élaboration des matériaux jusqu'aux essais de récepteurs solaires à une échelle de 5 kW en passant par la modélisation des propriétés radiatives volumiques et des transferts entre absorbeur et fluide caloporteur.

Ainsi, le laboratoire **PROMES** (PROcédés, Matériaux et Energie Solaire, Font Romeu Odeillo), riche de son expertise et de la présence proche de la centrale solaire de Thémis ainsi que de systèmes de concentration de l'énergie solaire au sein même du site (four solaire d'Odeillo), est le coordinateur du projet. Son rôle consiste à développer les outils numériques de simulation des absorbeurs volumiques pour un fonctionnement optimal dans des conditions de fonctionnement prédéfinies d'une centrale solaire. Ces travaux sont réalisés en collaboration avec le **LTN** (Laboratoire de Thermocinétique de Nantes) qui a comme tâche complémentaire la conception, par simulation, de matériaux poreux à propriétés optiques contrôlées. Ces travaux numériques sont appuyés par des résultats expérimentaux qui font l'objet des travaux de cette thèse. Les mousses céramiques, en carbure de silicium SiC, supports mécaniques des récepteurs volumiques, sont fabriquées et fournies par l'entreprise **SICAT** (Strasbourg) selon les critères imposés par la modélisation numérique. Le rôle du **CIRIMAT** est dirigé vers l'aspect « matériaux » du projet, vers la caractérisation des supports mécaniques poreux en SiC et l'optimisation de la sélectivité spectrale de ce matériau, notamment par la mise en forme de revêtements sélectifs.

I.3. Vers l'élaboration d'un absorbeur volumique

I.3.1. Etude des mousses de SiC

I.3.1.1. Généralités, mise en forme et nomenclature

Le carbure de silicium (SiC) est un composé rare à l'état naturel, qui a été découvert accidentellement par Jöns Jacob Berzelius en 1824 lors d'une tentative de synthèse de diamants. Cette forme synthétique s'appelle le Carborundum. Le composé, sous sa forme naturelle, fut cependant observé sur des météorites par Henri Moissan en 1905, donnant ainsi le nom de Moissanite à cette forme du SiC. Le SiC existe majoritairement sous deux structures cristallographiques, le α -SiC, de structure hexagonale compacte, et le β -SiC, de structure cubique à face centrée (Figure 11). Le SiC est un matériau chimiquement inerte et thermiquement stable à très haute température, ce qui en fait un matériau totalement adapté à des applications à hautes températures. L'utilisation de ce matériau sous forme de mousse est intéressante car il est possible de coupler la bonne tenue en température du SiC et la possibilité de laisser circuler un flux gazeux dans la structure poreuse, à savoir l'air dans le cas des absorbeurs volumiques ici étudiés.

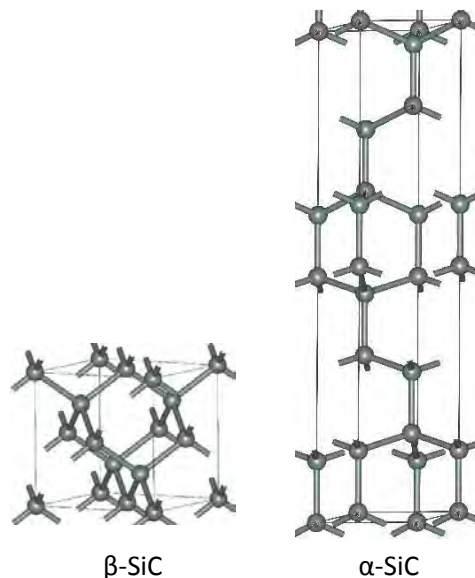


Figure 11 : structures cristallographiques du α -SiC et du β -SiC

Les mousses de SiC sont des matériaux poreux et de faible masse volumique (environ 10% de la densité théorique). Il existe de nombreuses méthodes pour les mettre en œuvre.

Une première méthode consiste à produire un composite de C/SiO₂ par traitement thermique d'un sol de tetraethoxysilane (Si(OC₂H₅)₄). La mousse de SiC est obtenue par réduction carbothermique du C/SiO₂. La porosité est d'environ 40%, le diamètre des cellules varie entre 2 et 40 nm [21,22].

Une deuxième méthode consiste à synthétiser la mousse directement à partir de poudre de SiC et de SiO₂ via une recristallisation à haute température jusqu'à fusion du SiO₂ qui assure le rôle de liant des particules de SiC durant le frittage. Le dégagement gazeux de SiO₂ va permettre la formation de la mousse. Après recristallisation du SiC, une mousse de forte porosité est obtenue (entre 60 et 80%), les diamètres des cellules varient entre 30 et 70 nm (selon le pourcentage massique en SiO₂ initial) [23].

Enfin, la méthode la plus commune, et celle utilisée par la société SICAT dans ce projet, consiste à imprégner une mousse de polyuréthane (PU) par une barbotine de polysilane. Cette matrice polymère ainsi imprégnée est écrasée entre deux rouleaux afin d'éliminer l'excédent de barbotine. Durant le frittage, la mousse polymère est détruite et un squelette de SiC est obtenu. La porosité observée dépend de la porosité initiale de la mousse de PU, les diamètres de cellules peuvent varier de 0,2 mm à 4 mm, le taux de porosité peut atteindre plus de 90% [24].

Les mousses de SiC ainsi formées ont une morphologie complexe, caractéristique du procédé de fabrication décrit précédemment [25–27]. Ces mousses se présentent sous la forme de cellules interconnectées, disposées aléatoirement dans la structure (Figure 12-a et d). Chaque cellule est elle-même constituée de cols et séparée par des ponts ou brins (Figure 12-b et c). Lors de l'élaboration, l'élimination de la matrice en PU par traitement thermique entraîne la formation d'une porosité fermée à l'intérieur du SiC visible dans les brins (Figure 12-e). Une quantité de matière excessive peut être observée entre les brins, notamment lors d'imprégnations importantes ou successives. Enfin, l'étape de laminage permettant l'élimination de l'excès de barbotine entraîne la formation de cellules ovales dont la direction dans la mousse est caractérisée par deux angles, l'azimut et l'élévation [28].

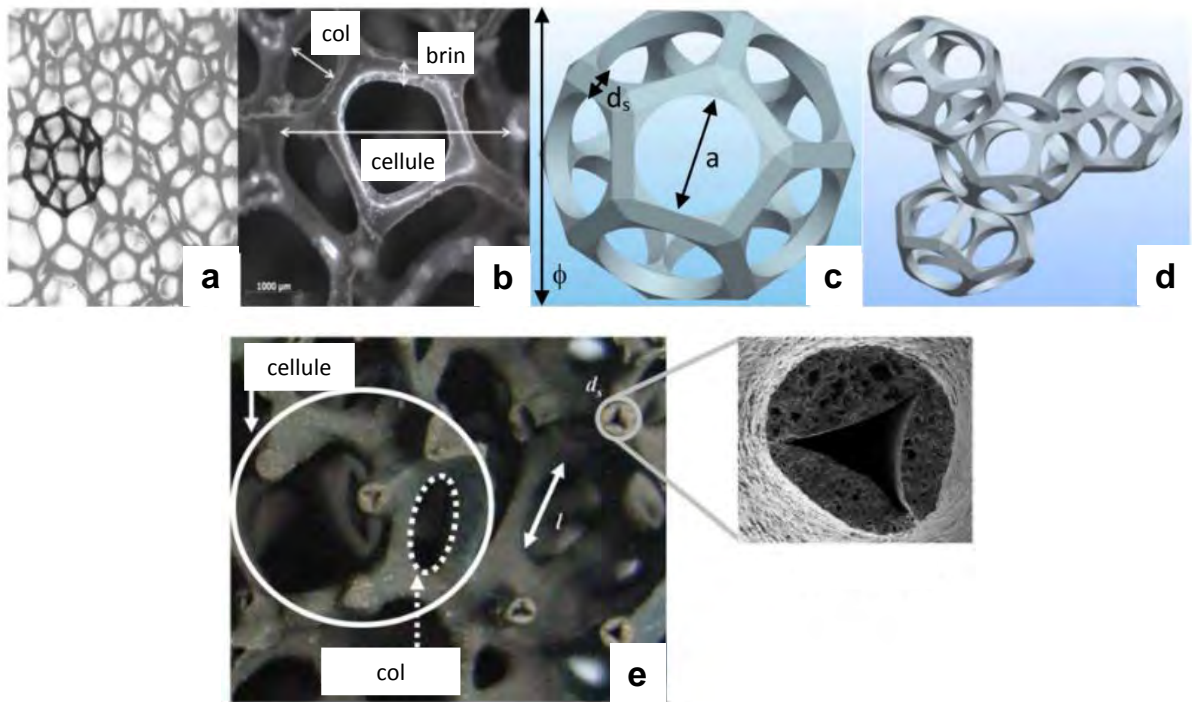


Figure 12 : morphologie et nomenclature de mousses mises en forme par imprégnation de matrices en PU, laminage et calcination de la matrice polymère [26,27]

I.3.1.2. Comportement en température du SiC

Le SiC possède, en surface, une couche d'oxycarbure de silicium (SiO_xC_y) de faible épaisseur (moins de 2 nm) qui se forme au contact de l'air (Figure 13). Cette couche peut modifier l'hydrophilie/hydrophobicité de surface et donc l'affinité d'un matériau à se déposer sur le substrat en SiC [29].

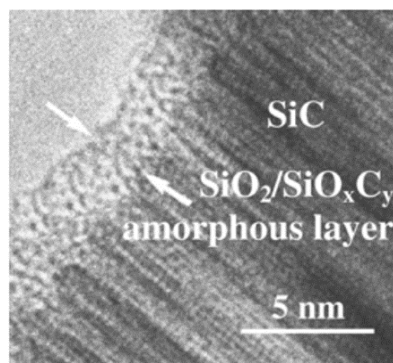
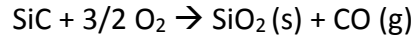


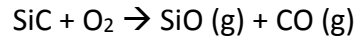
Figure 13 : micrographie de SiC par MET et mise en évidence de la présence de SiO_xC_y en surface [29]

Le comportement en température du SiC a été largement étudié [30–33] mettant en évidence deux types d'oxydation, dépendant de paramètres tels que la température, la pression partielle en dioxygène ou encore le taux d'humidité :

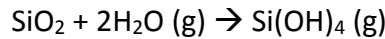
○ L'**oxydation passive** correspond à la formation de silice en surface du SiC associée à un dégagement de monoxyde de carbone suivant la réaction suivante :



○ L'**oxydation active** correspond à la formation d'espèces gazeuses de silicium et de carbone dégagées lors du traitement thermique suivant la réaction suivante :



En présence de vapeur d'eau la silice formée en surface peut réagir et former des espèces telles que $\text{Si}(\text{OH})_4$ selon la réaction suivante :



Le graphe présenté sur la Figure 14 reprend ainsi les travaux de Balat *et al.* [31] qui ont estimé la limite entre oxydation active et passive.

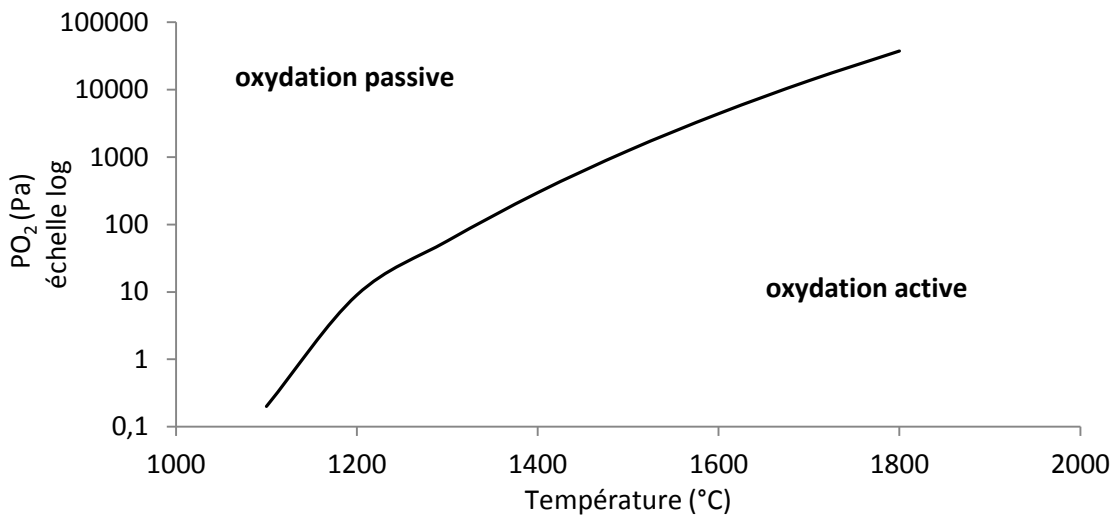


Figure 14 : transition entre l'oxydation active et l'oxydation passive du SiC en fonction de la pression partielle en oxygène et de la température [31]

L'oxydation active est associée à une perte de masse correspondant à l'évaporation des espèces gazeuses, ce type d'oxydation est observé à des températures élevées et des pressions partielles en dioxygène faibles.

L'oxydation passive est associée à un gain de masse correspondant à la formation de la silice et est observée à des températures plus faibles et une pression partielle en dioxygène plus élevée. La silice formée est d'abord amorphe aux températures d'oxydation les plus faibles et aux temps d'oxydation les plus courts puis va peu à peu cristalliser lorsque ces paramètres augmentent.

La cinétique de formation de la silice en surface, lors de l'oxydation passive, suit un modèle de type Deal-Grove [33] qui décrit la croissance d'une couche d'oxyde en surface d'un

matériau en considérant que la réaction d'oxydation se produit à l'interface substrat/oxyde.

Ainsi trois phénomènes sont observés :

- La diffusion du gaz ambiant vers la surface
- La diffusion à travers la couche d'oxyde déjà existante
- La réaction avec le substrat à l'interface substrat/oxyde

Dans ce modèle cinétique, le régime d'oxydation est linéaire aux temps courts puis, aux temps longs, le régime d'oxydation devient parabolique en rapport avec la formation de la couche de silice qui limite la diffusion de l'oxydant et ralentit ainsi le processus d'oxydation.

Comme l'indiquent Hou *et al.* [30] dans leurs travaux, ce modèle utilisé pour décrire l'oxydation passive du SiC est simplifié et est en réalité plus complexe à décrire théoriquement.

Comme présenté précédemment, le SiC existe sous deux formes allotropiques, le α -SiC et le β -SiC, qui montrent non seulement des structures différentes, mais aussi des comportements aux hautes températures variables. Ainsi le β -SiC ne s'oxyde pas avant 800°C sous air [34] mais l'oxydation passive commence au-delà avec l'observation d'une augmentation de la masse due à la formation du SiO₂. A 1000°C sous air, jusqu'à 70% de conversion du SiC en SiO₂ a été observé après 10h à cette température, avec apparition d'un phénomène de frittage [35]. Lorsque le β -SiC est sous forme de mousse, l'oxydation passive permet d'améliorer la tenue mécanique des brins de la mousse puisque la formation de SiO₂ en surface des brins augmente leur épaisseur favorisant leur renforcement. Au-delà de 1200°C, le phénomène d'oxydation massive du SiC fragilise la structure entraînant une perte de la tenue mécanique. Ainsi il a été mesuré la ténacité de mousses de β -SiC à différentes températures [36], pour une mousse présentant une porosité de 75%, la ténacité initiale (0,6 MPa.m^{1/2}) à température ambiante augmente jusqu'à 0,8 MPa.m^{1/2} à 1200°C pour diminuer jusqu'à moins de 0,6 MPa.m^{1/2} à 1400°C. Concernant le α -SiC, cette phase ne s'oxyde pas avant 1100°C sous air et le gain de masse dû à l'oxydation passive n'excède pas 0,10% après 10h à cette température [37]. Le α -SiC semble donc plus adapté à une utilisation à très haute température en tant qu'absorbant volumique, cependant le β -SiC, qui s'oxyde donc à plus basse température (800°C), présente tout de même une bonne tenue mécanique jusqu'à 1200°C.

I.3.1.3. Propriétés optiques dans le domaine du rayonnement solaire et infrarouge

Le carbure de silicium est un matériau avec un comportement proche de celui du corps noir : il absorbe le rayonnement solaire (visible et IRC) mais est aussi très émissif dans le domaine spectral des rayonnements infrarouge (IRM et IRL) [38]. Comme expliqué précédemment, l'absorbeur volumique devra certes absorber le rayonnement solaire, mais il devra réfléchir les rayonnements infrarouges afin de limiter les pertes par rayonnement thermique (voir Figure 10). C'est donc ici qu'apparaît la limite d'utilisation du SiC. Ce matériau est adapté pour des applications en tant qu'absorbeur pour sa bonne tenue aux hautes températures, sa bonne conductivité thermique, la possibilité de mettre en forme facilement des mousses hautement poreuses et enfin sa capacité à absorber le rayonnement solaire. En revanche il faut palier aux problèmes de pertes par rayonnement thermique en utilisant par exemple une surface sélective aux propriétés optiques adaptées [7,10]. En se basant sur cette idée, une autre alternative est de modifier les propriétés optiques de l'absorbeur, en fonctionnalisant la surface de façon à conserver ou augmenter l'absorption du rayonnement solaire mais aussi de façon à diminuer les pertes radiatives.

I.3.2. Matériaux sélectifs dans le domaine du rayonnement solaire et infrarouge

I.3.2.1. Choix du matériau sélectif

Les matériaux à étudier devront présenter un comportement optique spectralement sélectif. Cette sélectivité sera liée au comportement intrinsèque du matériau et notamment à sa structure électronique. Comme indiqué précédemment, les matériaux devront absorber le rayonnement solaire et réfléchir les rayonnements IR responsables des pertes par rayonnement thermique.

Parmi les matériaux spectralement sélectifs ; l'oxyde mixte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ présente une bonne sélectivité dans le domaine spectral étudié puisqu'il absorbe le rayonnement solaire et réfléchit les rayonnements infrarouge. En effet, dans leurs travaux, Lobo *et al.* [39] étudient cet oxyde sous forme de film texturé (325 nm d'épaisseur et orientation selon le plan ab) dans le cas idéal où la stœchiométrie en oxygène est égale à 7. Nous pouvons observer sur la Figure 15 une comparaison des réflectivités calculée et mesurée pour l'oxyde idéal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Il en

ressort, dans les deux cas, une réflectivité élevée pour $\sigma < 5500 \text{ cm}^{-1}$ qui diminue jusqu'à une réflectivité proche de zéro pour $\sigma > 5500 \text{ cm}^{-1}$ (notons que si la réflectivité est proche de zéro, l'absorptivité est proche de 1 en considérant la transmissivité nulle, d'après la seconde loi de Kirchhoff).

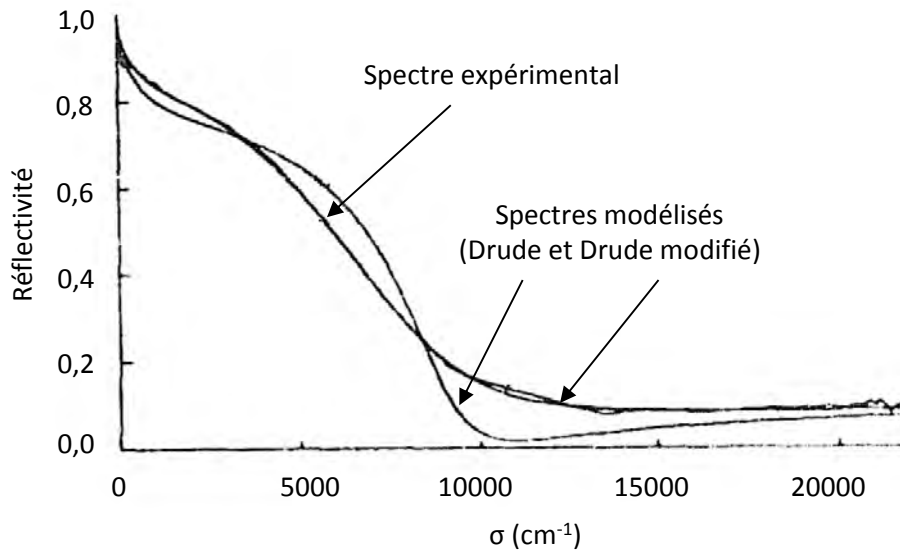


Figure 15 : réflectivité mesurée à température ambiante, confrontation entre expérience et modélisation, d'après les travaux de Lobo et al. [40]

D'après ces travaux, cet oxyde présente une bonne sélectivité spectrale à température ambiante, dans les deux domaines considérés (rayonnement solaire et rayonnement thermique) et peut être associé au SiC ce qui permettrait la conception d'un absorbeur volumique aux propriétés optiques optimisées.

1.3.2.2. Présentation de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est un oxyde mixte très connu dans le domaine de la supraconductivité puisque cet oxyde fut le 1^{er} à présenter une température critique supérieure à celle de l'azote liquide (77K). Les auteurs Wu *et al.* [41] furent les premiers à étudier ce matériau, ses caractéristiques supraconductrices et cristallographiques. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est un composé dont la stœchiométrie en oxygène varie entre $7-\delta=6$ et $7-\delta=7$ ce qui lui confère des propriétés physico-chimiques et cristallographiques variables.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est la forme la plus oxygénée, sa structure cristalline est orthorhombique de groupe d'espace Pmmm. Les paramètres de mailles sont $a=3,82 \text{ \AA}$; $b=3,88 \text{ \AA}$; $c= 11,68 \text{ \AA}$.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ est la forme la plus pauvre en oxygène, sa structure cristalline est quadratique de groupe d'espace P4/mmm. Les paramètres de mailles sont $a=b=3,86 \text{ \AA}$; $c=11,84 \text{ \AA}$. Les deux

structures cristallines sont représentées sur la Figure 16. Ces deux composés ont des structures proches, la différence provient essentiellement de la présence de chaînes CuO dans la structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, absentes dans la structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Le passage de la structure quadratique à la structure orthorhombique est induit par l'apparition des chaînes CuO qui provoquent le maillage de la structure. De plus, la présence de ces chaînes entraîne une distorsion des pyramides centrées autour de Cu, favorisant les transferts de charges électroniques entre les chaînes CuO et les plans CuO_2 ; c'est pourquoi le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est supraconducteur contrairement au composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

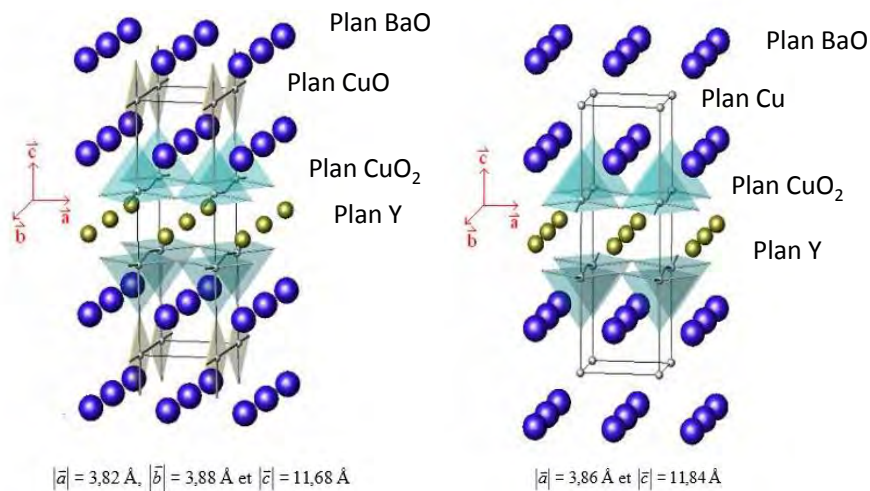


Figure 16 : structures cristallines des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (gauche) et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (droite) [42]

Les propriétés optiques sélectives sont aussi impactées par la stœchiométrie en oxygène. En effet, il apparait que la sélectivité dans le domaine spectral IR-visible est fonction de la stœchiométrie en oxygène [43] : la sélectivité est meilleure lorsque la stœchiométrie en oxygène augmente. Le nombre de porteurs de charge augmente dans la structure améliorant ainsi les propriétés optiques.

Les composés présentés précédemment sont les cas idéaux, cependant il est difficile d'obtenir ces stœchiométries notamment pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Sachant que la stœchiométrie influence les propriétés physico-chimiques du matériau, il est intéressant d'estimer la stœchiométrie en oxygène limite qui permet la transition de la structure quadratique à la structure orthorhombique et inversement. Dans la littérature, cette limite est d'environ $7-\delta=6,3$ [44,45]. D'autre part, l'oxygénation de la structure dépend des conditions de traitement thermique et de pression en oxygène, la structure de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ va changer jusqu'à passer d'une phase à l'autre [46–49] : lorsque la température augmente et/ou la pression partielle en dioxygène diminue, l'oxygène présent dans la structure est éliminé entraînant la transition de la phase

orthorhombique à la phase quadratique (Figure 17). Ce phénomène est réversible lorsque la température est diminuée et la pression partielle en dioxygène augmentée. Il faudra donc prendre en compte ce processus d' « oxygénation » de la structure et optimiser les conditions de traitement thermique afin d'obtenir la plus haute stœchiométrie en oxygène.

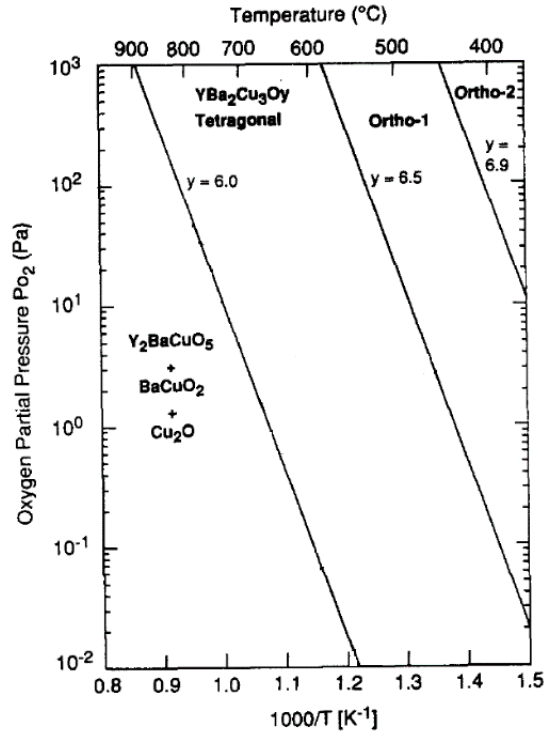


Figure 17 : domaine de stabilité des phases orthorhombique et quadratique en fonction des conditions de température et de pression en oxygène [49]

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est un matériau qui a souvent été synthétisé et/ou déposé sous forme de film, et ce par diverses méthodes. Concernant les voies de synthèses, on peut citer la synthèse par voie solide-solide dans laquelle les précurseurs Y_2O_3 , BaCO_3 et CuO sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'oxyde recherché, broyés, puis traités thermiquement sous oxygène afin d'obtenir le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [50]. Il est aussi possible de synthétiser $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par voie sol-gel en utilisant des précurseurs nitrates, des agents chélatants et des agents polymérisants, obtenant ainsi dans un premier temps un gel puis une poudre cristallisée après un traitement thermique adapté [51–53]. Ce traitement thermique est l'étape clé permettant d'obtenir l'oxyde à la stœchiométrie en oxygène la plus élevée. Ainsi Beltran-Porter *et al.* [51] précisent que la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ devient prépondérante à partir de 850°C mais la phase pure est obtenue après un traitement sous oxygène à 950°C suivi d'un recuit à 400°C. Motta *et al.* [52] obtiennent l'oxyde pur à partir de 900°C sous un flux d'air

avec une stœchiométrie en oxygène proche de 6,9. Khokh *et al.* [53], quant à eux, obtiennent l'oxyde après un traitement thermique de 850°C suivi d'un recuit à 500°C sous air.

Si on s'intéresse maintenant aux techniques de dépôt, on peut, dans un premier temps, citer les techniques par voie physique comme le dépôt par ablation laser [39] qui permet d'obtenir des revêtements orientés. Lobo *et al.* [39,40] ont montré que l'orientation d'un revêtement dans le plan ab permet d'obtenir une meilleure sélectivité comparée à une orientation selon l'axe c. Cette caractéristique s'explique par le confinement des porteurs de charges dans le plan ab plutôt que selon l'axe c.

Une autre voie de dépôt possible est le dépôt par voie liquide avec synthèse d'un sol précurseur puis dépôt sur substrat par trempage retrait (dip-coating) [54], par centrifugation (spin-coating) [55], ou encore par pulvérisation (spray-coating) [56]. La voie liquide est une technique permettant de réaliser des dépôts sur tout type de substrat, c'est cette technique qui est maintenant décrite dans la partie suivante.

I.3.3. Synthèse et mise en forme de matériaux par voie liquide

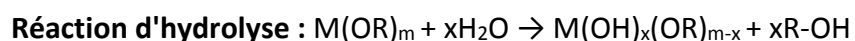
I.3.3.1. Les voies liquides

Les synthèses par voies liquide/sol-gel permettent l'obtention d'oxydes à basse température et l'excellente homogénéité des précurseurs métalliques en solution rend possible l'élaboration d'oxydes de formulations complexes. Des monolithes, des poudres, des films minces, des nanocomposites et des nanoparticules de taille et de structure contrôlées peuvent être élaborés par un tel procédé. La granulométrie des poudres synthétisées est généralement nanométrique, ce qui leur confère une bonne réactivité.

Un sol est défini comme une suspension de nature colloïdale ou polymère dans un solvant tandis qu'un gel est défini comme un réseau solide emprisonnant le solvant. Au niveau du sol, les éléments métalliques participent à la constitution du réseau colloïdal ou polymère, ainsi leur répartition homogène dans le milieu est assurée lors de la transition sol-gel. Deux voies de la synthèse sol-gel vont être maintenant décrites, selon le précurseur moléculaire utilisé : dans la première voie, des alcoxydes métalliques sont utilisés pour fournir les cations métalliques, nous appellerons cette voie : la voie « alcoxyde » ; dans la deuxième voie présentée, des nitrates cationiques sont utilisés ainsi que des agents polymérisants, nous appellerons cette voie : la voie « polymère ».

○ La voie « alcoxyde »

Les précurseurs alcoxydes sont des précurseurs inorganiques de formule $M(OR)_n$, où M désigne un métal, OR un groupement alcoxy avec R une chaîne alkyle. L'objectif de la méthode est de former soit un polymère inorganique, soit des colloïdes de tailles variables, par hydro-condensation des précurseurs alcoxydes. Le processus d'hydro-condensation peut se décomposer en plusieurs étapes. La réaction d'hydrolyse, tout d'abord, est initiée par ajout d'eau à la solution d'alcoxydes. Cette réaction entraîne la création d'un groupement hydroxyle sur le monomère et l'élimination d'alcool (désalcoolation) :



Ensuite, les réactions de condensation, rendues possibles par l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique, conduisent à la formation des liaisons M-O-M qui, après décomposition par un cycle thermique approprié, conduiront à l'obtention de l'oxyde. Il existe 3 catégories de réactions généralement utilisées pour décrire la condensation :



Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont simultanées et/ou compétitives ; elles mettent en jeu des mécanismes d'addition et de substitution nucléophile impliquant des étapes réactionnelles intermédiaires. Le pH de la solution d'hydrolyse joue un rôle important sur la cinétique de ces deux types de réaction et cette dépendance a une grande influence sur la structure du gel à la fin du processus. Lorsque les réactions de condensation sont prépondérantes, on observe la formation de gels polymériques. En revanche, si les réactions de condensation sont lentes devant l'hydrolyse, on obtient généralement des oxydes hydratés colloïdaux. Ces particules sont réparties aléatoirement dans la solution et présentent un mouvement Brownien, deux particules vont entrer en contact et se coller pour former une plus grosse particule et ainsi de suite jusqu'à former de gros agrégats de géométrie fractale. Le processus de gélification peut aussi se produire par l'intermédiaire de ces mécanismes d'agrégation [57,58].

Ce gel ainsi formé est constitué d'un réseau M-O-M emprisonnant le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau.

Dans ces synthèses, les réactifs utilisés sont : un alcoxyde permettant de fournir les espèces cationiques (M^{n+}), un solvant tel que le n-propanol et l'eau. Il conviendra néanmoins de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation afin d'éviter l'obtention d'un précipité, c'est le rôle de l'acétylacétone (acac). Les paramètres de synthèse à contrôler sont donc :

- la concentration : $C = [M^{n+}]$,
- le taux d'hydrolyse : $W = [H_2O] / ([M^{n+}])$,
- le taux de complexation : $R = [acac] / ([M^{n+}])$.

A partir du sol, des films peuvent directement être mis en forme par trempage-retrait d'un substrat dans le sol. Après traitement thermique, un revêtement de nature oxyde est obtenu. Pour la synthèse de poudre, après gélification, le gel peut être séché de deux façons : à l'étuve ou dans des conditions supercritiques du milieu solvaté.

Dans des conditions de séchage conventionnel (conditions atmosphériques), on observe un retrait important du matériau qui entraîne un effondrement complet de la structure du gel avec une densification importante. Un xérogel est alors obtenu.

Un séchage supercritique des gels consiste à porter le gel à une pression supérieure à la pression critique du solvant, puis à augmenter la température au-delà de sa température critique. La pression est ensuite abaissée jusqu'à l'évaporation du solvant, et le solide est ainsi récupéré. Un aérogel est alors obtenu.

Les xérogels et aérogels sont des précurseurs d'oxyde, un traitement thermique permet ensuite d'obtenir la phase oxyde sous forme cristallisée.

- La voie « polymère »

Cette voie repose sur le brevet déposé par Pechini en 1967 [59]. Le principe du procédé consiste, au niveau d'une solution de précurseurs, à incorporer des métaux le long de chaînes polymères organiques. Dans le brevet initial, les chaînes polymères sont obtenues par une réaction d'estérification, entre des acides polycarboxyliques et des polyalcools (éthylène glycol), provoquée par chauffage de la solution vers 80°C. L'obtention d'un polymère "chélatant", qui complexe aléatoirement les cations métalliques le long des chaînes, assure leur distribution homogène à l'échelle moléculaire ce qui favorise, au cours du traitement thermique, l'apparition de la phase oxyde attendue. Ici, c'est l'acide polyfonctionnel qui joue le double rôle d'agent polymérisant (il forme le corps de la chaîne avec le polyalcool) et d'agent chélatant. Dans le brevet de 1967, l'acide polyfonctionnel utilisé est l'acide citrique. Dans la

littérature, d'autres agents chélatants que l'acide citrique tels que l'acide acétique ou polyacrylique sont rencontrés [60]. Certains auteurs utilisent aussi des substituants à l'éthylèneglycol tels que l'acétylacétone [61]. Valente [62] utilise comme agents polymérisants de l'acétylacétone et de l'hexaméthylènetétramine, le solvant n'étant alors plus uniquement aqueux mais composé d'un mélange d'eau et d'acide acétique. Dans ce dernier protocole, la polymérisation n'est plus une réaction d'estérification proprement dite, mais une réaction d'hydrolyse entre les deux agents polymérisants ; les métaux sont complexés le long des chaînes par l'acétylacétone.

Dans les travaux de Valente [62], les agents polymérisants sont donc l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'acétylacétone (acac) utilisés en proportion équimolaire. Les sels métalliques, principalement des nitrates, sont dissous dans une quantité minimale d'eau, le solvant étant principalement l'acide acétique. Les paramètres importants de cette synthèse sont donc la concentration en agents organiques (HMTA et acac) d'une part et la concentration en sels métalliques d'autre part. En effet le ratio R est défini comme le rapport entre la concentration en composés organiques sur la concentration en sels métalliques. C'est ce paramètre qui gouverne à la fois la phase cristalline obtenue et la microstructure du matériau. La quantité de composés organiques doit être suffisante pour assurer une dispersion homogène des cations métalliques dans la matrice polymère, ainsi le ratio R optimal est de 3,1 au minimum [63].

Le sol ainsi constitué est ensuite chauffé afin d'obtenir un sol « polymère » dont la viscosité est contrôlée par le temps et la température de chauffage. Pour obtenir des oxydes sous forme de poudre, le sol polymère est chauffé jusqu'à son autocombustion afin de former un résidu pulvérulent amorphe, précurseur de l'oxyde, plus ou moins poreux et volumineux. Ce résidu est ensuite calciné afin d'obtenir l'oxyde cristallisé.

1.3.3.2. Techniques de dépôt

- Le trempage retrait

Le procédé de trempage-retrait consiste à déposer un film sur un support à partir d'un sol ou d'une suspension. Les étapes élémentaires sont : l'immersion du substrat dans le milieu ; le retrait du substrat à une vitesse contrôlée et l'évaporation-séchage du revêtement (Figure 18).

Les principaux paramètres à contrôler lors de ce procédé de trempage-retrait sont ceux liés au substrat (rugosité, porosité, énergie de surface) et ceux liés au milieu d'immersion (viscosité, concentration, tension de surface). Afin d'obtenir des dépôts d'épaisseur et de porosité contrôlée, la vitesse de retrait, la mouillabilité du milieu d'immersion sur le substrat (dépendante de la tension de surface du milieu, de l'énergie de surface et de la rugosité du substrat) ainsi que la température de traitement thermique doivent également être prises en compte. Ainsi, il sera possible de réaliser des revêtements minces ou épais.

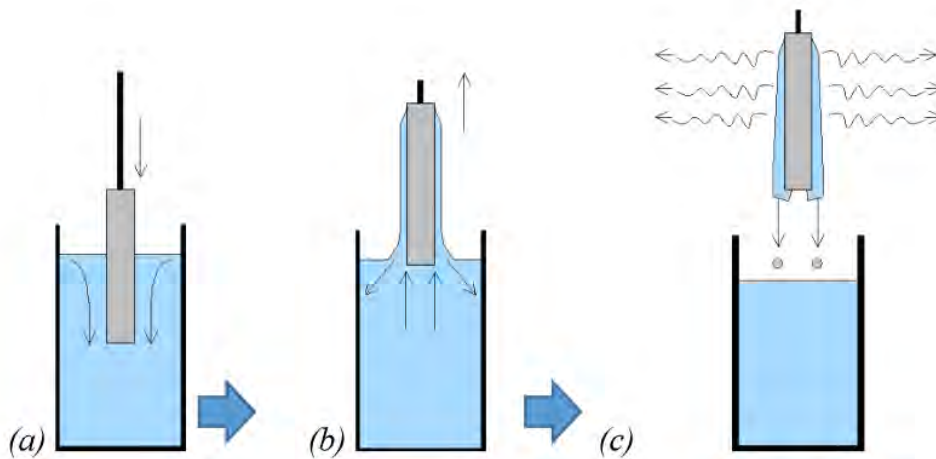


Figure 18: schéma de principe du dépôt de couches minces par trempage-retrait (dip-coating). Le substrat est immergé dans la solution (a), retiré à vitesse constante (b) afin de permettre l'évaporation des solvants contenus dans le sol (c).

- *Mise en forme de revêtements minces*

A partir d'un sol (de types « alcoxyde » ou « polymère » décrits précédemment), des revêtements minces sont obtenus. Il est possible, d'après la loi de Landau et Levich, de prévoir l'épaisseur des dépôts de sol (e), notamment en fonction de la viscosité du sol (η) et de la vitesse de retrait du substrat (U) :

$$e = C \cdot (\eta \cdot U)^{2/3} \cdot \gamma_{LV}^{-1/6} \cdot \rho \cdot g^{-1/2}$$

Avec C constante, γ_{LV} tension de surface liquide-vapeur, ρ masse volumique et g gravité.

Après traitement thermique, des revêtements d'oxyde d'épaisseur allant de 10 à 200 nm peuvent être obtenus en un seul dépôt [63–66].

- *Mise en forme de revêtements épais*

Pour obtenir des revêtements épais, le milieu d'immersion du substrat doit être une suspension de poudre. La poudre est ainsi dispersée dans le solvant sous forme de particules individuelles ou d'agglomérats. Afin d'obtenir des dépôts homogènes, la suspension doit être stable, la poudre ne doit pas sédimenter. Généralement, des dispersants sont nécessaires afin

d'augmenter la stabilité de la poudre dans le milieu [67,68]. Par ailleurs, l'utilisation de liant et de plastifiant peut être envisagée afin d'obtenir une flexibilité adéquate du revêtement lors de la mise en forme [69], on parle alors de barbotine. Si, après traitement thermique d'élimination des composés organiques et de cristallisation, le revêtement obtenu n'est pas assez adhérent (température de frittage trop faible), on peut ajuster la formulation avec du sol, précurseur d'oxyde, qui peut participer à la composition de la barbotine et aider à une croissance "in situ" d'oxyde lors du traitement thermique, afin de densifier ou de consolider des revêtements [57,70].

La mise en forme des revêtements par trempage-retrait est bien adaptée au cas de substrats à surface plane. Dans le cas des mousses, il faut envisager une autre technique afin de revêtir la totalité de la surface et de l'intérieur de la mousse, sans obstruer les pores.

○ L'imprégnation

La méthode générale d'imprégnation consiste à immerger la mousse céramique dans un sol, une suspension ou une barbotine, puis à enlever le surplus soit par écoulement, centrifugation soit en soufflant de l'air comprimé à travers la mousse et enfin à sécher et calciner la mousse afin d'éliminer solvants et additifs et permettre la cristallisation de l'oxyde en surface [71–73]. Une autre méthode consiste à réaliser l'imprégnation sous vide en laissant s'écouler un sol ou une barbotine sur la mousse placée dans une enceinte sous vide (Figure 19). Le retour à pression atmosphérique de l'enceinte permet de plaquer le sol ou la barbotine sur les parois de la mousse [74].

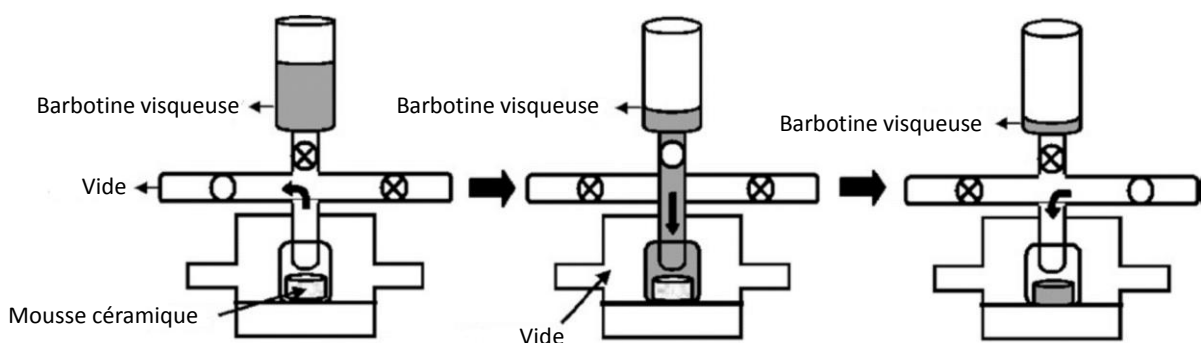


Figure 19 : schéma d'un montage d'imprégnation sous vide d'une barbotine sur mousse [74]

Avila *et al.* [75] ont travaillé sur les différents paramètres influençant l'obtention de dépôts homogènes et couvrants. Il en ressort que le choix du support (matériau, porosité, tailles de pores et des parois, porosité des parois, organisation de la porosité), les propriétés

intrinsèques du sol ou de la barbotine (viscosité) et les étapes de séchage et calcination sont des paramètres majeurs.

Ainsi l'adhésion du dépôt dépend de la taille des particules solides [76], en effet l'adhésion du dépôt sur le support se fait pour partie par un mécanisme d'ancrage mécanique [77]. Les petites particules peuvent alors remplir n'importe quelle irrégularité du support et ainsi assurer un plus grand nombre de points d'ancrage.

Les propriétés du revêtement sont régies par la viscosité du sol ou de la barbotine et par le nombre d'imprégnations nécessaires pour parvenir aux caractéristiques attendues du dépôt, sans que l'obstruction des pores ait lieu. Il faut ajuster cette viscosité pour déposer la quantité de matière suffisante et obtenir un dépôt homogène en tenant compte toutefois qu'une viscosité trop élevée peut entraîner la fragilisation du dépôt avec création de fissures [78].

Enfin, les étapes de séchage et de calcination doivent être conduites à des vitesses très lentes afin de limiter les gradients thermiques et les contraintes thermo-mécaniques au sein de toute la mousse. Cela permet d'éviter ainsi les craquelures dues au retrait engendré par le départ du solvant ainsi qu'aux différences de dilatation thermique des matériaux.

- Frittage des dépôts

Le frittage peut être défini comme l'étape de développement de ponts entre les grains d'un milieu pulvérulent ou aggloméré, par la diffusion d'atomes ou de molécules sous l'action de contraintes superficielles et de la température. Le frittage effectue une redistribution de la matière afin de minimiser l'énergie de surface en excès que contient le milieu divisé par rapport, par exemple, à un monocristal parfait de même masse. La diminution de cette énergie peut se faire par un mécanisme de densification ou de croissance granulaire. Ce sont les évolutions morphologiques possibles pour réduire la surface d'un milieu granulaire. Les grains peuvent donc se souder conduisant à la densification ou bien croître en diminuant leur nombre. Lors du traitement thermique d'un matériau, il y aura compétition constante entre ces deux évolutions.

I.4. Vers les travaux de thèse

Pour conclure ce chapitre, en tenant compte de toutes les informations présentées précédemment, voici un résumé du rôle du CIRIMAT dans le projet OPTISOL.

Dans un premier temps il faudra, dans ces travaux, étudier et caractériser des mousses céramiques en carbure de silicium (SiC) sélectionnées en tant que support mécanique d'un absorbeur volumique. Ceci implique de caractériser précisément ces matériaux et notamment leur morphologie complexe. La microtomographie X est une méthode tout à fait adaptée pour ce travail et permettra d'obtenir des informations statistiques sur les paramètres morphologiques décrits précédemment. La caractérisation des propriétés optiques du SiC permettra de confirmer le caractère absorbant du SiC dans le domaine du spectre solaire et le caractère émissif dans le domaine du rayonnement infrarouge. Enfin la tenue en température sera étudiée afin de savoir dans quelles conditions limites les mousses de SiC pourront être utilisées.

Dans un second temps, dans le but d'optimiser les propriétés optiques du SiC, un dépôt de type oxyde et à microstructure contrôlée sera réalisé sur ce substrat. Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a été choisi pour son caractère sélectif dans le domaine étudié, en effet, il présente une certaine réflectivité dans le domaine infrarouge, tout en restant absorbant du rayonnement solaire, ce qui est recherché dans ce projet. Pour synthétiser cet oxyde, la voie liquide a été retenue, elle sera aussi utilisée pour déposer le revêtement sur substrat complexe à savoir les mousses de SiC.

Ainsi, la synergie entre les laboratoires partenaires du projet devrait permettre de répondre à la problématique de l'ANR OPTISOL qui est, pour rappel, de développer des absorbeurs volumiques sous forme de matériaux poreux à propriétés optiques contrôlées afin d'optimiser l'absorption du rayonnement solaire concentré tout en limitant les pertes radiatives dans le domaine infrarouge.

Chapitre II. Techniques expérimentales

II.1. Caractérisations des sols et des suspensions

II.1.1. Analyses rhéologiques

La viscosité des différents sols synthétisés a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre LAMY RM 100. Le sol est placé entre deux cylindres coaxiaux. Le cisaillement a lieu entre une surface fixe (paroi extérieure) et une autre en rotation : le rotor (paroi intérieure du système). Un moteur entraîne le rotor, la vitesse de cisaillement imposée par l'appareil, comprise entre 193 s^{-1} et 1289 s^{-1} , permet de déterminer la viscosité du sol en mPa.s.

II.1.2. Angle de contact

Cette technique permet d'observer l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface en fonction de sa mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle α (angle de contact) entre la tangente d'une goutte déposée sur un substrat et la surface de ce substrat (Figure 20).

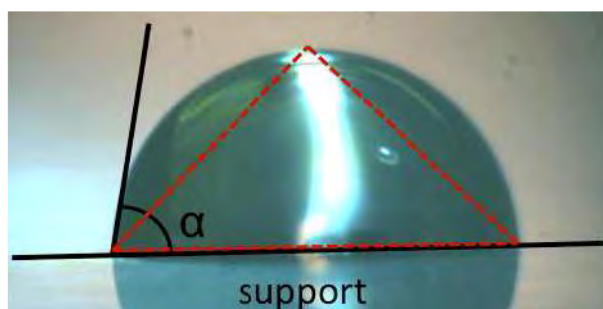


Figure 20 : angle de contact α d'une goutte d'eau photographiée sur un support

Le dispositif expérimental utilisé est un « Digidrop Contact Angle Meter » de GBX Scientific Instruments. Cet appareil est muni d'une source de lumière blanche et d'une caméra CCD numérique. Les mesures sont faites à température et humidité ambiantes. Une micro-seringue permet de déposer de manière reproductible une goutte de liquide de volume calibré ($4 \mu\text{L}$). Le profil de chaque goutte est photographié puis l'image obtenue est traitée à l'aide du logiciel Windrop. La mesure de l'angle α est effectuée manuellement par l'expérimentateur qui définit les 3 sommets d'un triangle inscrit dans la goutte comme représenté sur la Figure 20. Ensuite, la valeur de l'angle α est déduite géométriquement par le logiciel à partir de ce triangle. Dans ces travaux, les sols précurseurs des oxydes synthétisés seront déposés sur des pastilles de $\beta\text{-SiC}$, cette technique permet d'évaluer la mouillabilité du sol sur la surface de la

pastille ; elle sera dite mouillante si l'angle de contact α est inférieur à 90° et non mouillante s'il est supérieur à 90° .

II.2. Caractérisations des mousses de SiC

II.2.1. Analyses chimiques par ICP

Les analyses élémentaires du carbure de silicium SiC ont été réalisées par le Service Central d'Analyse de Vernaison dans le but de mettre en évidence la présence d'impuretés dans le SiC constituant les mousses fournies par l'entreprise SICAT, partenaire du projet OPTISOL dans lequel s'inscrit ce travail.

Les teneurs atomiques en éléments ont été déterminées par spectroscopie d'émission plasma (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy ; ICP-AES). Les poudres sont dissoutes dans une solution acide qui est ensuite injectée dans une torche à plasma. Les atomes ionisés des échantillons analysés se désexcitent en émettant des photons qui correspondent à des transitions énergétiques caractéristiques des éléments. La lumière émise est détectée, analysée et comparée à un échantillon dont la concentration en éléments est connue. Cette technique permet de mesurer les teneurs pondérales de plusieurs éléments simultanément. L'erreur relative expérimentale sur la mesure des éléments majeurs ($>1\%$) est de $\pm 2\%$ alors que les éléments mineurs ou sous forme de traces ($>0,1\%$) sont détectés avec des précisions moindres de $\pm 10\%$ à 20% .

II.2.1. Mesure de la surface spécifique

La détermination des surfaces spécifiques s'appuie sur la mesure du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz physisorbé à la surface de l'échantillon. Les calculs de surface, d'après les modèles théoriques de Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont été effectués à l'aide d'un appareil Micromeritics DeSorb 2300A. La méthode utilisée est dite «méthode un point», elle est basée sur la détermination d'un volume gazeux désorbé par détection catharométrique (variation de conductivité thermique du mélange gazeux qui entoure le capteur). Connaissant l'aire occupée par une molécule d'adsorbat (azote dans notre cas), l'aire de l'échantillon est calculée à partir du nombre de molécules adsorbées, lui-même déterminé à partir du volume de gaz désorbé. Cette méthode nécessite un étalonnage de l'appareillage

avant l'utilisation. Le dégazage préalable des échantillons a été effectué sous balayage d'azote à une température de 250°C. Cette technique a été utilisée essentiellement pour déterminer la surface spécifique des mousses de β -SiC.

II.2.1. Microtomographie X

La microtomographie X est une technique non destructive d'absorption des rayons X qui permet de reconstruire en trois dimensions l'objet analysé, en rotation sur 360°, à partir d'images acquises en deux dimensions [79]. L'appareil utilisé est un microtomographe PHOENIX Nanotom s (voir Figure 21).



Figure 21 : microtomographe PHOENIX Nanotom s

Une cathode en tungstène produit des électrons qui sont accélérés et envoyés sur une cible métallique générant ainsi un faisceau polychromatique de rayons X. La tension (entre 10 et 180 kV) et l'intensité du courant (entre 5 et 880 μ A) circulant dans la cathode peuvent être réglés afin d'affiner le faisceau de rayons X produit pour s'adapter à l'échantillon analysé et ainsi optimiser l'acquisition. L'échantillon est irradié (Figure 22) : les rayons X seront plus ou moins absorbés, selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Avec I l'intensité transmise, I_0 l'intensité incidente, μ le coefficient d'absorption du matériau analysé (cm^{-1}), et x l'épaisseur (cm).

Les rayons transmis après interaction avec le matériau sont enregistrés par un détecteur placés après l'échantillon.

Après traitement de ces rayons collectés, une image en niveau de gris est obtenue. On peut alors accéder aux différences de compositions, ainsi qu'à la présence d'hétérogénéités (pores, inclusions) au sein de l'échantillon.

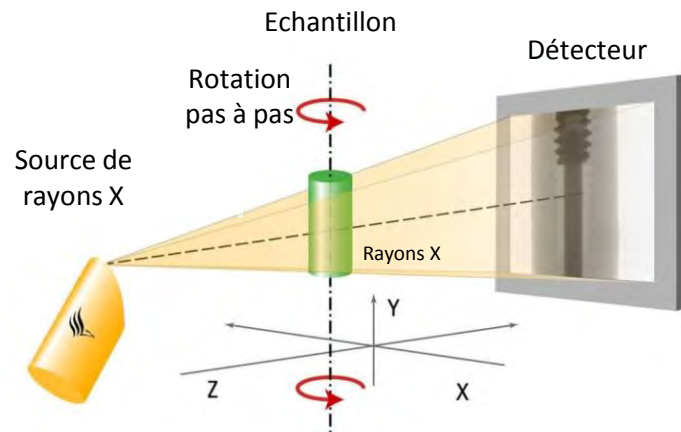


Figure 22 : schéma de fonctionnement du microtomographe à rayons X

Le microtomographe utilisé peut détecter des détails de l'ordre du micromètre. Les échantillons de mousses de β -SiC fournis par l'entreprise SICAT et analysés par microtomographie ont pour dimensions 2 cm x 2 cm x 1 cm.

Le logiciel Datosx est utilisé pour l'acquisition et la reconstruction d'images provenant de l'analyse tomographique ; le programme iMorph, créé par Jérôme Vicente, du laboratoire de l'Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels (IUSTI, UMR CNRS 7343 à Marseille) est utilisé pour le traitement informatique des images permettant la récupération des informations microstructurales des échantillons analysés.

Les analyses sont réalisées avec les paramètres d'acquisition suivants :

- Nombre d'images : 2400
- Période de prise d'images : 1000 ms
- Tension délivrée : 90 kV
- Intensité délivrée : 100 μ A

II.2.2. Dilatométrie

La dilatation thermique d'un matériau solide correspond à une transformation dimensionnelle réversible qui résulte du mouvement d'atomes ou de groupes d'atomes. L'appareil utilisé est un analyseur thermomécanique modulaire SETSYS Evolution TMA de SETARAM. Le dispositif vertical comprend :

- un capteur de déplacement avec une résolution nanométrique,
- une sonde TMA (palpeur) tenue en suspension par un champ électromagnétique, ce qui permet de ne pas appliquer de force sur l'échantillon,
- des systèmes de traitement du signal et des données (logiciel Calisto),
- un four réglé, programmé et muni d'un thermocouple placé près de l'échantillon.

Cette technique de caractérisation permet d'estimer les coefficients de dilatation des mousses de β -SiC, utilisées dans ces travaux et fournies par l'entreprise SICAT, et qui seront, à terme, utilisées à haute température en tant qu'absorbeur solaire. En effet, lorsqu'un matériau isotrope est soumis à une variation de température ΔT , il s'allonge de :

$$\Delta L = \alpha \cdot \Delta T$$

Soit L_0 la longueur initiale, l'élongation unitaire a donc pour expression :

$$\Delta L/L_0 = \alpha \cdot \Delta T$$

Le coefficient de dilatation thermique α représente la pente de la courbe $\Delta L/L_0 = f(T)$. Il est exprimé en K^{-1} .

Dans le cadre de cette étude, les échantillons de mousses de β -SiC analysés ont été découpés dans des mousses de 2 cm x 2 cm x 1 cm à la scie automatique afin d'obtenir des échantillons d'environ 1 cm³.

Durant ces opérations, les mousses étaient positionnées entre deux plaques d'alumine afin d'éviter de polluer les éléments constituant l'appareil. Les mesures de CTE ont été effectuées sous air entre la température ambiante et 1200°C. La rampe de montée en température utilisée lors des analyses est de 5°C/min. Une charge de 5 grammes a été appliquée afin d'éviter que les mousses ne se déplacent sous le palpeur lors de l'acquisition.

II.3. Caractérisations usuelles

II.3.1. Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage JSM6510LV a été utilisé pour les observations microstructurales des matériaux massifs (pastilles de SiC, d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; mousses de SiC) et pulvérulents (poudres de SiC, d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, de Cr_2O_3). Dans cet appareil, un filament de tungstène chauffé à haute température est la source électronique. Les électrons passent au travers d'une colonne, placée sous vide secondaire pour conserver leur vitesse, et sont focalisés par une série de lentilles électromagnétiques. Ces électrons primaires impactent les

échantillons introduits dans une chambre objet. Les interactions élastiques et inélastiques de cette source d'électrons avec les atomes en surface des échantillons (représentées par la poire d'interaction sur la Figure 23) produisent de nouvelles émissions électromagnétiques, d'électrons ou de rayons X. Ces émissions sont récupérées par des détecteurs spécifiques et analysées par un logiciel de traitement d'images.

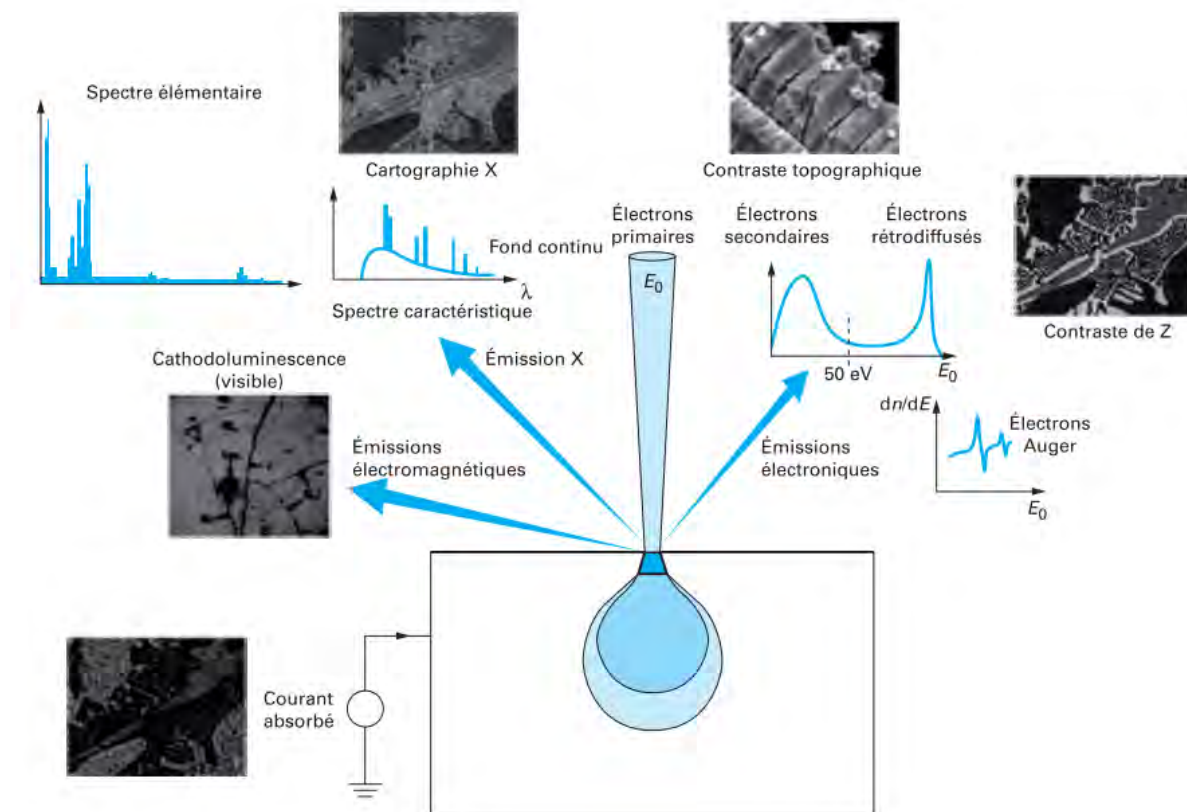


Figure 23 : poire d'interaction des électrons émis par un échantillon impacté par une source primaire d'électrons [80]

Dans le cadre de ces travaux, deux différents types d'émissions ont servi pour l'analyse des composés massifs et des poudres. Une grande partie des images obtenues résultent du traitement des électrons secondaires qui permettent d'analyser la topographie de la surface des échantillons. Lorsque l'échantillon est isolant, l'évacuation des charges superficielles est assurée par le dépôt préalable d'un film conducteur d'argent ou de platine (dépôt de métallisation). De plus, le microscope est équipé d'un détecteur de rayons X, ce qui a permis d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives par EDX.

Un microscope électronique à balayage muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG) JEOL 6700F a été utilisé en complément lorsque la résolution du MEB JE6510LV était

insuffisante, notamment pour l'observation des poudres d'oxydes de dimension nanométrique.

II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode qui sert à identifier la nature chimique et la structure cristallographique des produits cristallisés. Dans un composé cristallin, les atomes sont arrangés de façon périodique et ordonnée dans l'espace permettant de définir des plans réticulaires. Un phénomène de diffraction par les plans réticulaires peut être obtenu en utilisant une lumière avec une faible longueur d'onde λ (sous forme de rayons X). En faisant varier l'angle d'incidence θ des rayons X par un déplacement de l'échantillon en géométrie Bragg-Brentano (configuration θ - 2θ), il est possible d'obtenir une signature de l'arrangement atomique d'un cristal par la relation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

où n correspond à l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire (entre 2 plans) et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X émis [81]. Au cours de ces travaux, deux diffractomètres opérant en mode Bragg-Brentano ont été utilisés. Le premier est un diffractomètre automatique BRUCKER AXS D4 Endeavor, fonctionnant en configuration (θ - 2θ) avec un balayage pas-à-pas. Il est constitué d'une source de rayons X classique à tube scellé (40 kV – 40 mA), d'un passeur automatique d'échantillons et d'un détecteur linéaire à gaz dont la fenêtre de discrimination en énergie permet de sélectionner la radiation K_{α} du cuivre (0,15418 nm). Cet appareil a été dédié à l'analyse des poudres de SiC et d' $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ utilisées dans ces travaux. L'ensemble des diffractogrammes a été enregistré sur un domaine angulaire en 2θ allant de 10° à 100° avec un pas de mesure angulaire de $0,12^{\circ}$. Le deuxième appareil est un diffractomètre automatisé BRUCKER AXS D8 Advance opérant en configuration (θ - 2θ), avec un balayage pas-à-pas, et qui permet de réaliser des mesures de diffraction en température *in situ*. Cet appareil a été utilisé afin de déterminer les températures optimales d'élaboration de l'oxyde $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ et d'observer l'apparition et la disparition de phases cristallines durant la synthèse de l'oxyde au cours de différents traitements thermiques. L'enregistrement des diffractogrammes a été réalisé sur un domaine angulaire en 2θ de 20° à 100° avec un pas de $0,01^{\circ}$. Le temps d'acquisition par points est de 55,5 secondes par le détecteur LynxEye afin d'avoir une résolution suffisante des pics. Une chambre haute températures Anton-Paar HTK

1200N est installée autour de l'échantillon sur cet équipement. Elle permet l'acquisition de diffractogrammes sur une gamme de températures pouvant aller jusqu'à 1200°C. La faible inertie du four permet un contrôle précis de la température et plusieurs diffractogrammes ont été enregistrés entre la température ambiante et 950°C.

II.3.3. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie

L'analyse thermique différentielle ATD est une technique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre un échantillon et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques (transformations allotropiques, températures de fusion, de décomposition...), dans le domaine de température étudié. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée (exothermique) ou absorbée par la matière (endothermique) au cours des transformations physico-chimiques qui se produisent lors des montées ou descentes en température. Les réactions de cristallisation se traduisent par un pic exothermique, conséquence du nouvel arrangement atomique formé qui produit de la chaleur. Les réactions de fusion se traduisent, quant à elles, par un pic endothermique, conséquence dans ce cas de l'énergie absorbée pour rompre les liaisons de l'espèce analysée.

L'analyse thermogravimétrique ATG est une technique dans laquelle la variation de masse d'un échantillon est enregistrée, en fonction du temps ou de la température, alors que le profil thermique est lui-même programmé. Les pertes ou gains de masse peuvent ensuite être reliés à des phénomènes physico-chimiques. Par exemple une perte de masse peut être associée à un phénomène de désorption, d'évaporation, de sublimation ou de décomposition. A l'inverse, il y aura un gain de masse lors de l'oxydation d'un composé par exemple. Les analyses thermogravimétriques menées dans le cadre de ces travaux ont porté, dans un premier temps, sur les mousses de β -SiC, afin d'évaluer leur tenue en température et les éventuelles transformations ayant lieu. La température maximale atteinte est de 1400°C à 5°C/min sous air. Ensuite ces analyses ont été réalisées sur des sols précurseurs de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ afin d'évaluer les transformations ayant lieu au cours de la synthèse de l'oxyde. Dans ce cas, la température maximale atteinte est de 1100°C à 10°C/min sous air.

Les creusets « Echantillon » et « Référence » sont suspendus dans ce modèle et la poussée d'Archimède est compensée [82]. Le couplage de cet équipement avec l'ATD permet de fournir des informations complémentaires qui sont utiles pour attribuer les différents

phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors des variations de masse des échantillons.

La thermobalance SETARAM 92B a été utilisée pour réaliser ces analyses, cet appareil permettant de coupler l'ATD et l'ATG.

II.3.4. Spectroscopie de réflexion infrarouge et visible

Les propriétés optiques des différents substrats en SiC (pastilles et mousses), des pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et des substrats de SiC revêtus d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été caractérisées à l'aide d'un spectromètre Brucker VERTEX 80v (Figure 24) dans la gamme spectrale $500\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux rayonnements infrarouge lointain (IRL), moyen (IRM) et court (IRC) ainsi qu'au rayonnement visible.



Figure 24 : spectromètre Brucker VERTEX 80v – LTN Nantes (UMR CNRS 6607)

Les mesures de transmittance et de réflectance diffuses ont été réalisées à l'aide de deux sphères intégrantes dont le schéma de principe est représenté sur la Figure 25. Une sphère dorée ($\varnothing = 75\text{ mm}$) associée à un détecteur en HgCdTe, refroidi à l'azote liquide, permet de couvrir le domaine spectral situé entre 500 cm^{-1} et 8500 cm^{-1} . Une sphère en Téflon PTFE ($\varnothing = 75\text{ mm}$) associée à un détecteur à diode en silicium permet de couvrir le domaine spectral compris entre 8500 cm^{-1} et 25000 cm^{-1} .

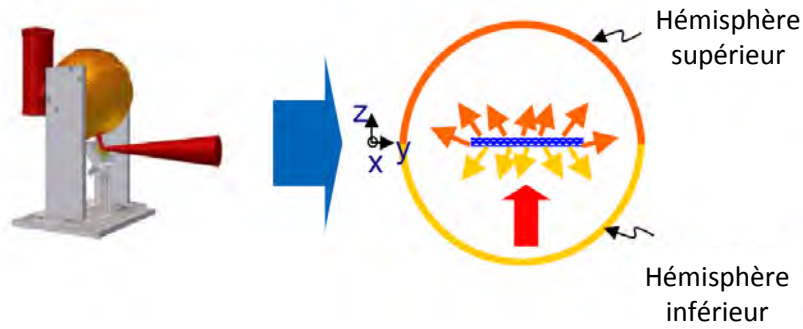


Figure 25 : schéma de principe de la sphère intégrante

Les références sont réalisées sur des bouchons dorés ou en Téflon selon la sphère intégrante utilisée.

La Figure 26 représente schématiquement le trajet du faisceau issu de la source laser, réfléchi par de multiples miroirs, puis séparé par des séparatrices dépendant du rayonnement utilisé (séparatrice en KBr pour utiliser des rayonnements compris entre 500 cm^{-1} et 8500 cm^{-1} et en CaF_2 pour utiliser des rayonnements compris entre 8500 cm^{-1} et 25000 cm^{-1} ; sur le schéma les séparatrices sont indiquées « BMS » pour beamsplitter). Le rayonnement issu des séparatrices est amené vers la sphère intégrante décrite plus haut afin d'irradier l'échantillon. Le rayonnement transmis ou réfléchi est ainsi détecté puis analysé. Toutes les acquisitions sont faites à température ambiante.

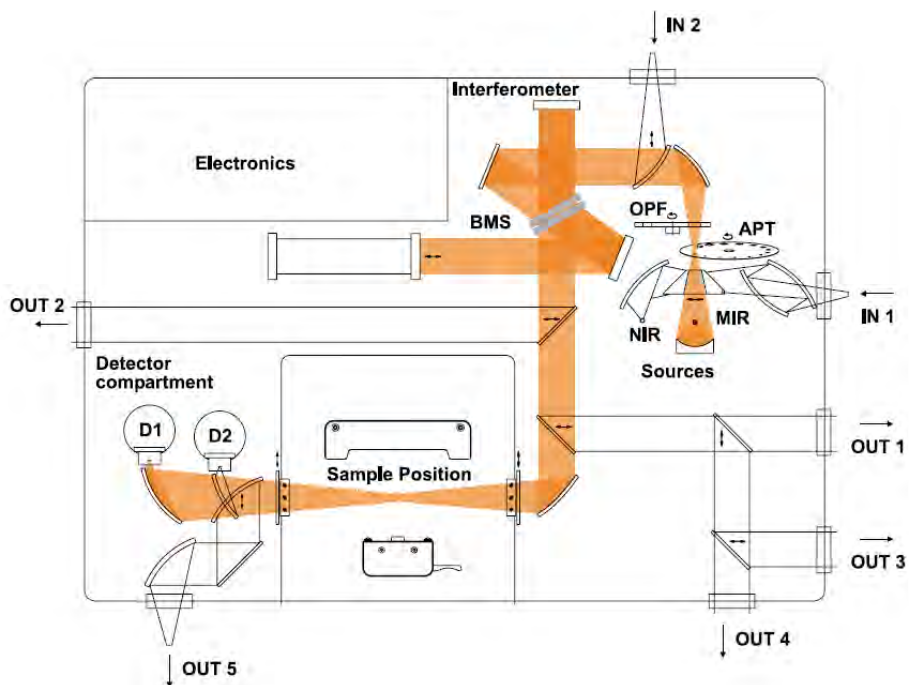


Figure 26 : schéma de fonctionnement du spectromètre Bruker VERTEX 80v

II.3.5. Caractérisation par profilométrie

L'analyse de l'état de surface des pastilles et des revêtements d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est faite par microtopographie de surface sans contact, sur une zone de 5 mm x 5 mm. Le principe de fonctionnement de l'appareil (Altisurf 520) est le suivant : un faisceau lumineux issu d'une lampe halogène (lumière blanche, polychromatique) passe par une fibre optique jusqu'à une sonde passive. Cette sonde passive possède une lentille à forte aberration chromatique. Le rôle de cette lentille est de décomposer le faisceau lumineux en ondes monochromatiques sur une certaine distance que l'on appelle gamme de mesures, ici 350 microns. En fonction du relief de la surface analysée, certaines longueurs d'ondes vont être réfléchies et ces dernières vont être interprétées en termes d'altitude. Le logiciel Altimap est utilisé pour le traitement des données, comme la visualisation de la surface en 3D, ou encore l'extraction de profil de surface.

II.4. Techniques de dépôt

II.4.1. Trempage-retrait

La technique de trempage-retrait ou « *dip-coating* », est un des procédés de dépôt utilisés fréquemment au laboratoire pour la mise en forme de revêtements issus du procédé sol-gel (Figure 27).

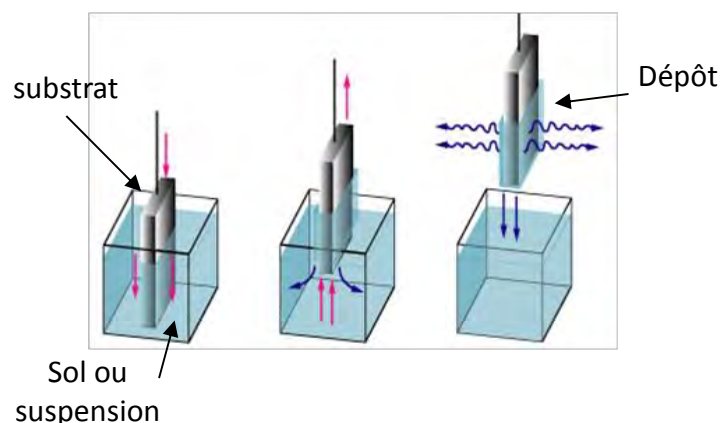


Figure 27 : schéma de principe du procédé de trempage-retrait

L'appareil utilisé est de la marque NIMA et se compose d'un bras en translation verticale dont la vitesse est programmable. Ce dispositif permet de travailler à des vitesses d'immersion et de retrait contrôlées comprises entre 10 et 530 mm/min. Il est également possible d'imposer

un temps d'immersion stationnaire prolongé, afin par exemple de favoriser les réactions chimiques entre l'échantillon immergé et la solution. Le système permet également d'effectuer plusieurs dépôts successifs, si nécessaire. Afin de limiter l'évaporation incontrôlée des solvants, ou bien d'éviter toute pollution de la solution, les dépôts sont réalisés dans une enceinte close, et les échantillons y sont maintenus pendant un minimum de 30 s après retrait, avant d'être placés dans une étuve pour les étapes de séchage et/ou de traitement thermique à plus haute température. La vitesse de retrait utilisée dans ces travaux est de 200 mm/min.

II.4.2. Imprégnation

La technique de l'imprégnation permet de déposer des sols précurseurs d'oxyde ou des suspensions sur des substrats poreux. Un dispositif a été mis en place au laboratoire pour réaliser ces imprégnations (voir photographie représentée sur la Figure 28).

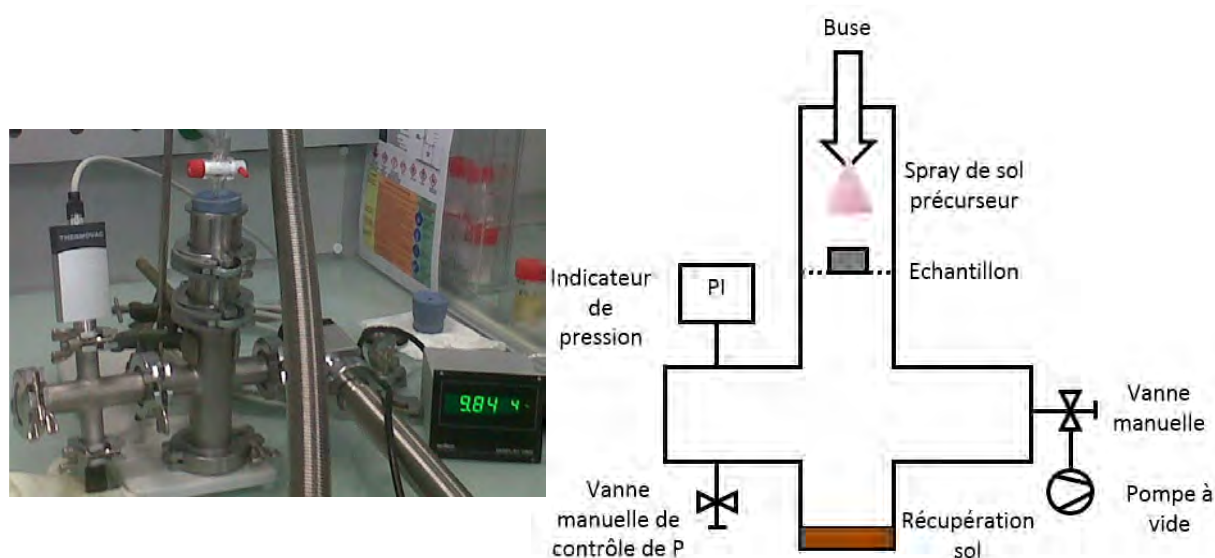


Figure 28 : photographie et schéma du montage d'imprégnation mis en place au laboratoire

La problématique, pour développer ce dispositif, était de revêtir n'importe quel type de substrat poreux, en permettant au sol ou à la suspension utilisée d'imprégner uniformément le substrat, tout en conservant sa porosité. Une buse située au sommet du dispositif est mise sous pression (1,5 bar) pour créer un spray de sol/suspension homogène, pulvérisé ainsi sur le substrat. Une fois le sol déposé, l'enceinte contenant l'échantillon est placée sous vide (environ 2×10^3 Pa), afin de « plaquer » le sol sur la surface du substrat. Enfin le sol non déposé est évacué en appliquant un flux d'air traversant l'échantillon. Ces trois étapes sont réalisées sur les deux faces principales du substrat poreux. Dans le cadre de ces travaux, les mousses

de β -SiC présentant des pores macroscopiques, l'utilisation de la buse s'est avérée inadaptée pour recouvrir uniformément le substrat (remarque : ce dispositif ainsi mis en place a cependant permis de revêtir des plaques métalliques de porosité micronique dans le cadre d'un autre projet). Les mousses ont donc été imprégnées en les immergeant dans le sol puis, afin de plaquer le sol sur les parois de la mousse, l'échantillon a été placé sous vide dans le dispositif décrit précédemment et dans lequel la buse a été enlevée (voir schéma représenté sur la Figure 28). Enfin, afin d'éliminer le volume de sol ou de suspension excédentaire, un flux d'air est utilisé, appliqué sur chacune des faces et passant dans tout le volume de la mousse.

Chapitre III. Caractérisation des mousses de Carbure de Silicium

III.1. Etude des mousses brutes

III.1.1. Structure et microstructure

III.1.1.1. Identification de la phase cristalline

Le carbure de silicium (SiC) cristallise sous plusieurs formes allotropiques mais ce matériau est surtout connu pour ses phases α (structure hexagonale) et β (structure cubique à face centrée).

Au démarrage du projet, la société SICAT nous a fourni du SiC, brut de fabrication, directement sous forme de mousses. Pour identifier la phase cristallographique, les mousses fournies ont été broyées puis analysées, sous forme de poudre, par diffraction des rayons X. Sur le diffractogramme reporté sur la Figure 29, les pics correspondant aux raies de diffraction du β -SiC ont pu être indexés dans le système cubique à face centrée, dans le groupe d'espace F-43m, avec pour paramètre de maille $a=4,359 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS n°00-029-1129).

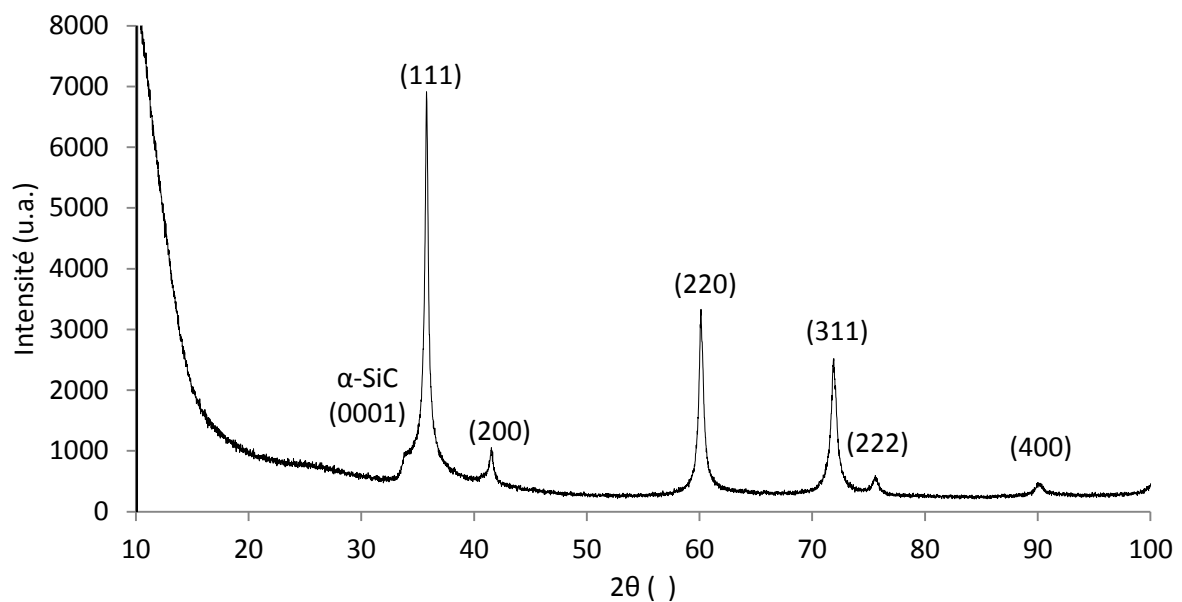


Figure 29 : diffractogramme issu de l'analyse par diffraction des rayons X des mousses de SiC broyées

Deux pics ne correspondant toutefois pas à la phase β -SiC peuvent être observés [83] : un premier pic situé à $2\theta=34^\circ$ forme un épaulement avec le pic indexé (111), il correspond à une faute d'empilement dans la structure entraînant la formation de la phase α . De plus, un large pic peu intense est observé à environ $2\theta=25^\circ$, correspondant à une phase amorphe présente dans la structure, qui peut être assimilée au composé SiO_xC_y formé en surface du SiC, comme

présenté dans le chapitre bibliographique. Ce sont donc des mousses de β -SiC que nous étudierons durant cette partie des travaux.

L'analyse élémentaire des mousses de SiC a été effectuée par ICP (Inductive Coupled Plasma), les éléments dosés étant le silicium et le carbone. Les résultats obtenus mettent en évidence la présence d'excès de carbone dans la structure. De plus, des impuretés ont été identifiées telles que du fer, de l'aluminium ou encore du calcium. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1.

Élément dosé	Si	C	impuretés
Pourcentage atomique (%)	47,2	52,7	0,1

Tableau 1 : dosage par ICP des éléments présents dans les mousses de SiC

L'excès de carbone s'explique par l'ajout d'une proportion plus importante de ce composé lors de la préparation de la barbotine contenant les précurseurs du SiC, ceci permettant à tout le silicium, présent dans la barbotine, de réagir. Les impuretés sont, quant à elles, dues aux additifs (liants, plastifiants etc.) utilisés pour préparer la barbotine. La nature des précurseurs, ainsi que des additifs, est confidentielle pour la société SICAT et ne nous a pas été fournie. Connaissant la structure des mousses de SiC, nous nous intéressons maintenant à la microstructure de ces échantillons.

III.1.1.2. Taille des grains, porosité et surface spécifique

Pour étudier la microstructure des mousses de SiC, des analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées à divers grossissements et les micrographies obtenues sont représentées sur la Figure 30. Les mousses sont constituées de grains sphériques de SiC ayant une taille comprise entre 50 et 100 nm. Sur ces micrographies il est possible d'observer la présence de pores de taille variable présents en surface mais aussi dans la structure de la mousse (voir micrographie Figure 30). Cette porosité est due au procédé de fabrication lui-même et apparaît lorsque les éléments carbonés de la matrice en polyuréthane se décomposent, lors de la calcination.

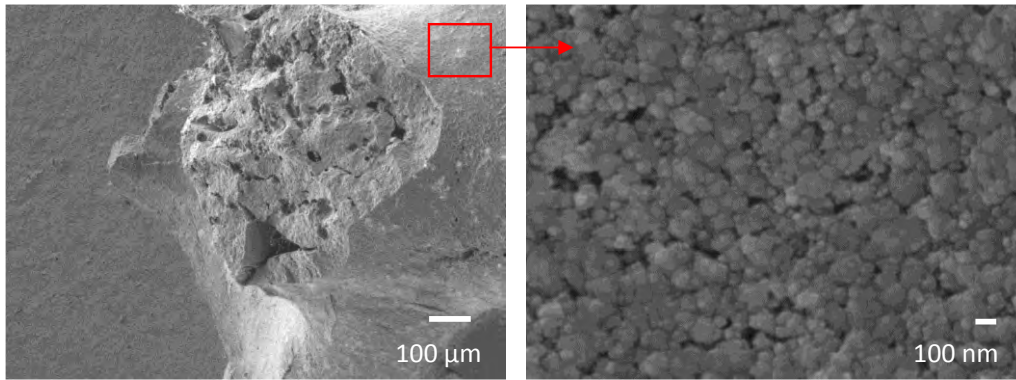


Figure 30 : micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage des mousses de SiC

La surface spécifique de ces échantillons a été estimée par des mesures d'adsorption d'azote sur la surface de l'échantillon (méthode BET). Les mousses de β -SiC fournies par SICAT ont ainsi une surface spécifique d'environ $28 \text{ m}^2/\text{g}$ ce qui est en accord avec les données du fournisseur.

Enfin, la porosité macroscopique des échantillons a été mesurée en faisant le rapport de la densité des mousses (0,36) sur celle du SiC dense (3,21). La porosité moyenne mesurée est donc de 89% pour ces échantillons.

Les mousses de SiC sont des matériaux hautement poreux, ce qui en fait des matériaux de choix pour une application solaire concentré, mais qui présentent une porosité et une morphologie complexes. La partie suivante met en évidence ces particularités.

III.1.1.3. Support poreux : un réseau de cellules

Pour rappel, la Figure 31 définit chaque élément caractéristique : les mousses sont ainsi constituées d'un réseau de cellules, chaque cellule présente des cols reliés entre eux par des brins.

Dans le but de comprendre les interactions qui peuvent se produire entre un fluide et une mousse, des modèles géométriques ont été utilisés pour décrire ces matériaux poreux. Deux modèles peuvent être cités [25–27,84] : un modèle basé sur un dodécaèdre pentagonal à 12 cols comme représenté sur la Figure 31-a, et un modèle basé sur un tétrakaïdécaèdre à 14 cols (6 cols de forme carrée et 8 cols de forme pentagonale) représenté sur la Figure 31-b.

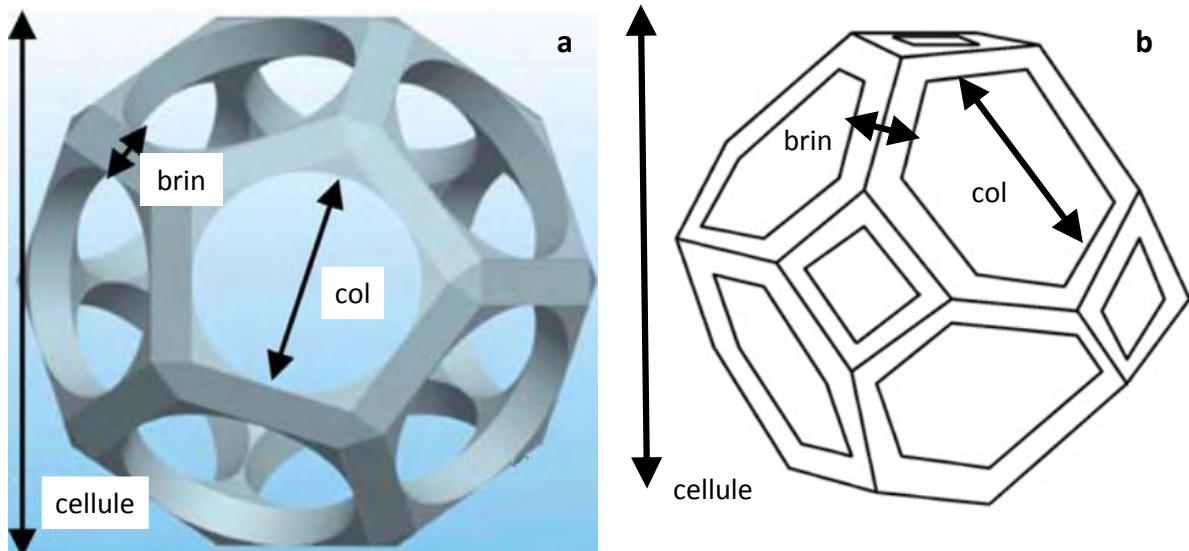


Figure 31 : définition des éléments constituant un matériau à porosité ouverte sur a) un dodécaèdre pentagonal et b) un tétrakaïdécaèdre [27]

Afin d'identifier le modèle géométrique se rapprochant le plus des mousses de β -SiC, mais aussi les éléments caractéristiques « macroscopiques » constituant ces matériaux poreux, une première observation par microscopie optique a été réalisée. Les éléments présentés sur la Figure 31 sont identifiables sur les micrographies obtenues par microscopie optique (Figure 32), le réseau de cellules est représenté sur la Figure 32-a, les cols reliés entre eux par des brins apparaissent sur l'agrandissement de la Figure 32-a. Le modèle géométrique s'approchant le plus des mousses de β -SiC utilisées ici est le dodécaèdre pentagonal. En effet, chaque cellule présente 12 cols de forme circulaire, contrairement au tétrakaïdécaèdre qui présente des cols de forme carrée notamment, et qui ne sont pas retrouvés ici. En revanche des cols bouchés sont présents dans la structure, ils apparaissent lors de la fabrication, lorsque la barbotine est utilisée en excès et est mal répartie. Sur cette même figure on peut noter la forme ellipsoïdale de certaines cellules. Cette forme est induite par l'étape consistant à écraser entre deux rouleaux la mousse en polyuréthane, imprégnée de barbotine précurseur de SiC, dans le but d'éliminer l'excédent de barbotine déposée sur la matrice (cette étape est appelée laminage en référence au procédé utilisé en métallurgie pour amincir des plaques métalliques).

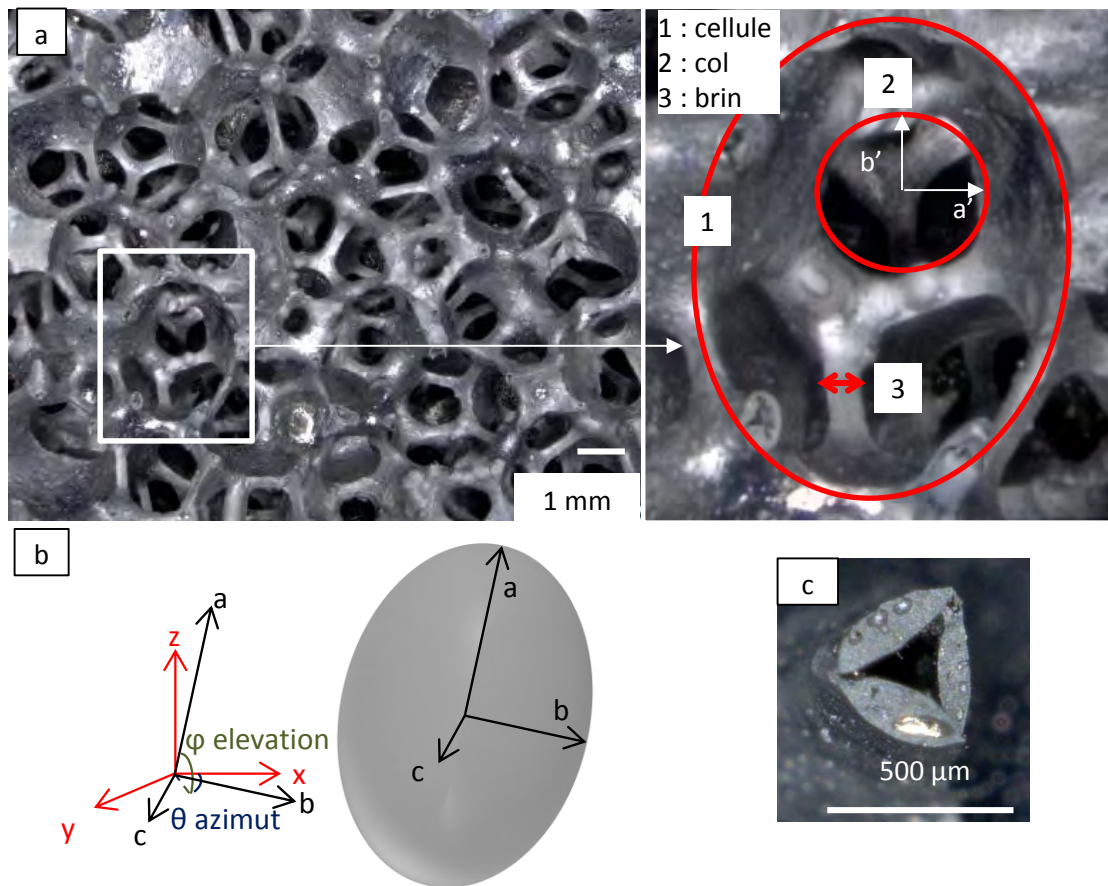


Figure 32 : micrographies issues de l'analyse par microscopie optique d'une mousse de SiC et identification des éléments constitutifs caractéristiques

Les cellules sont donc assimilées à des ellipsoïdes et caractérisées par 3 paramètres **a**, **b** et **c** correspondant aux longueurs des demi-axes de l'ellipsoïde équivalent ($a > b > c$), dont les vecteurs associés sont orthogonaux entre eux. L'orientation des cellules est définie par deux angles : l'**élévation** ϕ et l'**azimut** θ (schématisés sur la Figure 32-b) représentés dans un référentiel orthonormé fixe (x,y,z). Cette orientation est donnée par l'axe a. Ainsi, l'élévation est l'angle formé par le plan (x,y) et cet axe et l'azimut est l'angle formé par l'axe x et la projection de l'axe a sur le plan (x,y).

Les cols sont assimilés à des ovales, caractérisés par deux paramètres **a'** et **b'** perpendiculaires entre eux, et décrivant le grand et le petit diamètre de l'ovale.

Enfin la porosité fermée, laissée par la matrice en polyuréthane, est observable sur une vue en coupe d'un brin de la mousse (Figure 32-c). Les brins ont une forme triangulaire et sont ainsi décrits par les diamètres d'un cercle inscrit et d'un cercle circonscrit.

La nécessité d'utiliser autant de paramètres pour décrire les mousses met en évidence la complexité de ces substrats : des cellules ellipsoïdales, des parois formées issues de cols

bouchés ou encore de la porosité interne laissée par la matrice lors de la fabrication. Ces paramètres ont cependant un rôle important puisque certaines propriétés physiques des mousses, telles que la conductivité thermique [85], seront impactées par les valeurs de ces paramètres (taille de cellules, de brins, etc.). Il est donc important d'accéder à des informations statistiques des paramètres de cette mousse, notamment pour que les laboratoires partenaires du projet OPTISOL puissent modéliser à la fois les mousses de SiC et leurs propriétés radiatives.

III.1.2. Caractérisation de la morphologie par microtomographie X

Deux étapes générales sont nécessaires pour obtenir des informations statistiques des paramètres géométriques caractérisant les mousses. Dans un premier temps, après l'acquisition des projections tomographiques, le logiciel Datasx [86] permet de reconstruire en 3D l'objet analysé, une représentation numérique de la mousse est alors obtenue. Ensuite, une étape de traitement d'image est essentielle pour, dans un premier temps, identifier les voxels² des différentes phases du milieu (solide/vide), puis extraire, à partir de ces voxels, les paramètres statistiques des mousses analysées. Pour cela un programme nommé iMorph [87] a été développé par Jérôme Vicente, du laboratoire de l'Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels (IUSTI, UMR CNRS 7343 à Marseille), dans le but de caractériser précisément tous les paramètres décrits précédemment, à partir de l'image tridimensionnelle de la mousse. Ces différentes étapes vont être décrites pas à pas dans les parties suivantes.

III.1.2.1. Acquisition et traitement des données brutes

L'acquisition a été réalisée sur une mousse de β -SiC de dimension de 2 cm x 2 cm x 1 cm. Le volume tridimensionnel reconstruit est disponible sous la forme d'images en deux dimensions (coupes) superposées. Le volume total reconstruit est représenté sur la Figure 33.

La mousse de SiC, qui est un milieu poreux, est composée de deux phases, l'une fluide, l'autre solide, ayant chacune un coefficient d'absorption du rayonnement X incident différent. Le résultat se traduit sur l'image par un niveau de gris propre : la phase solide, qui est le matériau en lui-même, aura un niveau de gris plus clair que la phase gazeuse (l'air) que nous appellerons « l'espace poral ».

² Un voxel est, en 3D, l'équivalent d'un pixel en 2D

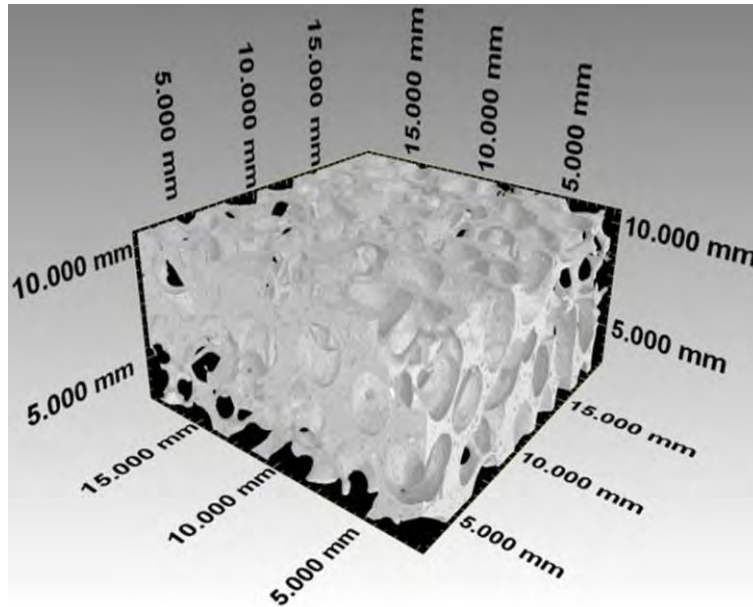


Figure 33 : reconstruction après acquisition par microtomographie X d'une mousse de β -SiC

La Figure 34 représente l'histogramme des niveaux de gris obtenu après acquisition et met en évidence les nombres de voxels en % correspondant à un certain niveau de gris.

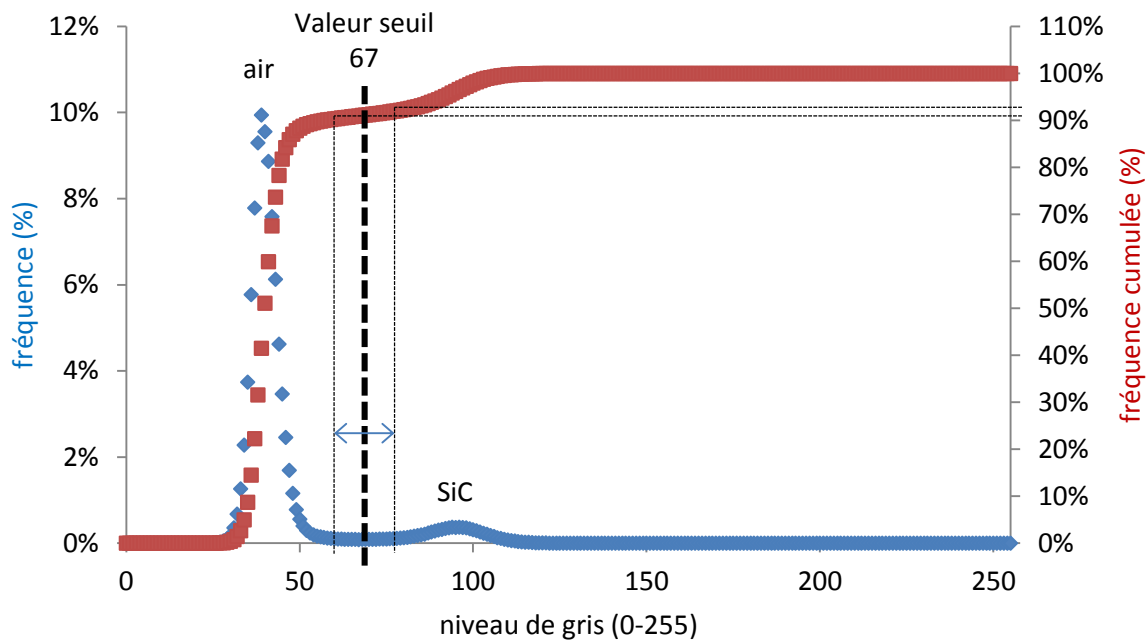


Figure 34 : histogramme des niveaux de gris issu de l'analyse tomographique de mousses de β -SiC

Deux pics se distinguent, un premier pic centré sur la valeur 39, qui correspond au niveau de gris pouvant être attribué à l'espace poral, un second pic centré sur 94 qui correspond au niveau de gris attribué au SiC. La différence d'intensité de ces deux pics provient principalement de la forte porosité de l'échantillon (89%), la phase porale étant, en volume/nombre de voxels, plus importante que la phase solide.

Il est important de connaître l'histogramme des niveaux de gris afin d'estimer la valeur seuil séparant la phase porale de la phase solide, c'est-à-dire évaluer quels seront les voxels appartenant à une phase ou à l'autre. Dans ce cas, les pics étant bien distincts, la valeur seuil a été placée entre les deux pics au niveau de gris 67 (Figure 34). La plage d'incertitude sur le choix du seuil est la zone plateau située entre les deux pics. Ainsi, sur le graphe cumulé apparaît l'impact direct sur l'estimation de la porosité dont l'erreur sera de plus ou moins 2%. Cette valeur de seuil ainsi estimée permettra de binariser l'image, c'est-à-dire de séparer en deux classes chaque voxel en lui attribuant la couleur noire ou la couleur blanche. Cette binarisation est essentielle à l'analyse morphologique des mousses.

Les volumes générés par l'analyse tomographique haute résolution peuvent être très lourds en mémoire (plusieurs gigaoctets), ce qui peut ralentir significativement les analyses morphologiques. Pour remédier à cela, si la résolution initiale est suffisante pour différencier les éléments constituant les mousses (cellules, brins, parois etc.), il est possible de réduire les images d'un certain facteur et ce dans toutes les directions de l'espace. Ainsi chaque voxel est moyenné, avec son voisinage, à la résolution inférieure. Dans notre cas, la taille initiale du voxel³ est de 14,17 μm . Cette taille est suffisante pour capturer numériquement les différents éléments constituant les mousses. La résolution a donc été réduite d'un facteur 2 dans chaque direction dans le but d'obtenir un nouveau voxel de taille 28,34 μm .

Enfin, toujours dans le but de diminuer le volume de stockage des images issues de l'acquisition et d'accélérer les calculs réalisés pour la construction numérique, une région d'intérêt est sélectionnée (appelée ROI pour Region Of Interest). Cette ROI est choisie de façon à être représentative de l'échantillon à l'échelle macroscopique. Pour cela, la ROI doit contenir un certain nombre de cellules complètes, et totalement incluses, dans le but d'obtenir une description statistique la plus juste possible. Le Tableau 2 reprend ces différentes dimensions. Il est à noter que l'augmentation de la taille des voxels a été réalisée lors de la reconstruction initiale de l'image 3D à l'aide du logiciel Datasx [86], tandis que le choix de la ROI ainsi que tous les traitements d'images suivants sont réalisés à partir du logiciel iMorph.

³ Le voxel est un cube dont la dimension est, ici, simplement décrite par la taille de son arête

	Dimensions de l'échantillon (voxels)	Nombre d'images	Taille des voxels	Nombre de cellules complètes	Filtre
Mousse de SiC après reconstruction (logiciel Datasx)	1976 x 1944	876	14 μm	-	-
Mousse de SiC après reconstruction (programme iMorph)	988 x 972	438	28 μm	147	-
ROI choisie dans les images reconstruites	438 x 378	225	28 μm	26	dilatation-érosion, conservation de la plus grande phase porale

Tableau 2 : données issues de la reconstruction des mousses de β -SiC

Après acquisition, récupération des données et choix d'une ROI représentative de l'échantillon (Figure 35-a), un traitement de l'image est nécessaire afin de segmenter les cellules, c'est-à-dire les isoler les unes des autres dans la représentation 3D de la mousse.

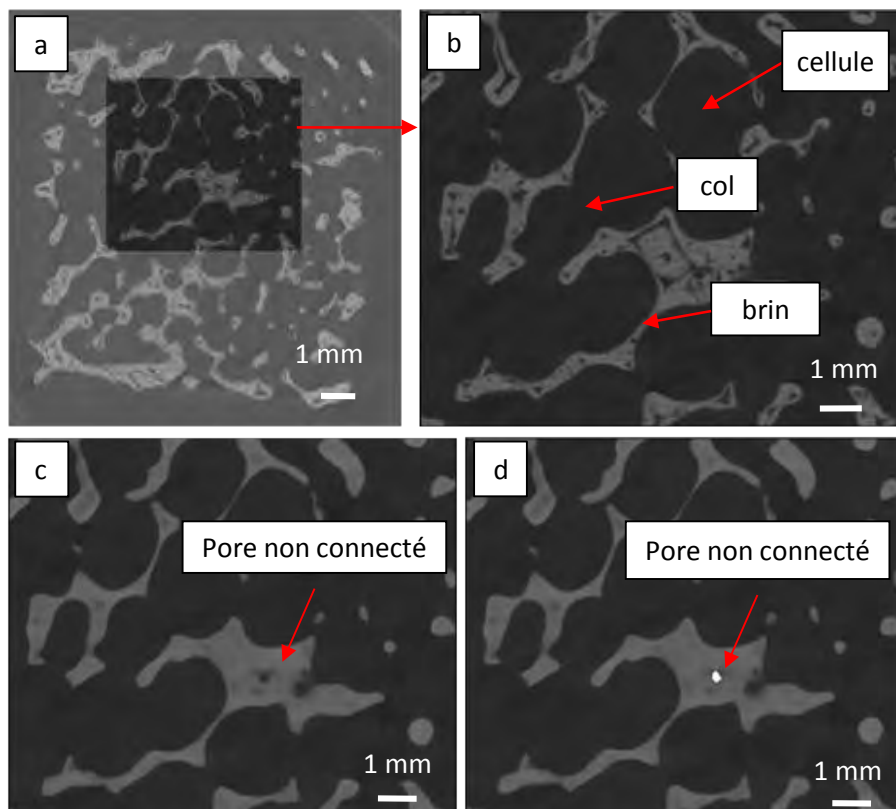


Figure 35 : description des étapes de traitement des images issues des acquisitions tomographiques à l'aide du programme iMorph a) choix de la région d'intérêt (ROI) b) image brute et identification des éléments constituant une mousse c) application du filtre dilatation-érosion d) application du filtre de conservation de la plus grande phase porale

Pour cela, la porosité interne présente dans les brins solides de la mousse doit être numériquement éliminée ainsi que la porosité intrastructurale laissée par la matrice en polyuréthane lors de fabrication des mousses. En effet, cette porosité peut être connectée à l'espace poral, ce qui fausserait l'interprétation des calculs ainsi que les données statistiques des éléments constituant la mousse. Pour cela, un certain nombre de filtres morphologiques doit être utilisé tout en prenant soin de conserver la structure initiale de la mousse.

Dans un premier temps, un opérateur de dilatation morphologique est appliqué aux voxels de la phase solide. Cette opération permet de souder les formes proches en éliminant ainsi une grande partie de la porosité intragranulaire et intrastructurale (Figure 35-b à Figure 35-c). Un opérateur d'érosion est ensuite appliqué de manière à récupérer la forme initiale du solide. Après ce premier traitement d'image, des pores fermés non connectés à la phase porale sont encore observables (Figure 35-c). Un filtre morphologique permet de ne conserver que le plus gros objet fluide entièrement connecté et d'éliminer ainsi les objets isolés tels que les pores non connectés (cavités emprisonnées dans les parois de solide) (Figure 35-d).

Remarque : la Figure 35 représente les différentes étapes de traitement d'images réalisées sur une coupe en 2D mais toutes les modifications morphologiques sont effectuées sur le volume 3D.

Après « nettoyage » de l'image initiale, la dernière étape de traitement consiste à effectuer la segmentation des cellules. La segmentation est basée sur un algorithme de ligne de partage des eaux dont le principe est le suivant [28,88] : on immerge progressivement un relief par montée des eaux, l'inondation se fait à partir de « sources d'eaux », aussi appelées marqueurs (Figure 36-a). A chaque fois que la hauteur de l'eau atteint l'altitude d'un minimum régional, un nouveau bassin versant est créé. A chaque fois que deux bassins se rencontrent, on empêche leur fusion en construisant une « digue » (Figure 36-b). L'ensemble de ces digues forme la ligne de partage des eaux. Une fois tout l'espace poral « inondé » et les « digues » formées, les cellules vont être numériquement segmentées (Figure 36-c).

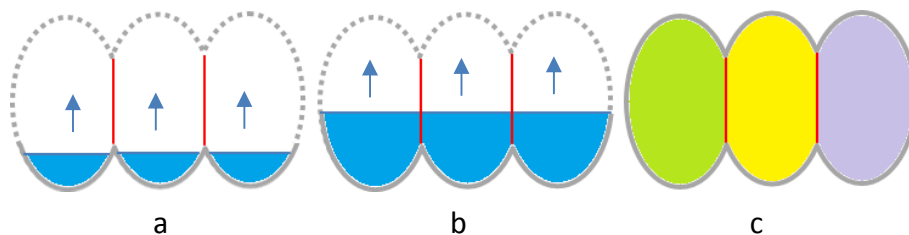


Figure 36 : schéma de principe de la segmentation des cellules par l'algorithme de ligne de partage des eaux a) montée des eaux b) formation des "digue" c) segmentation des cellules

L'algorithme de ligne de partage des eaux est ainsi appliqué, les cellules sont isolées numériquement les unes des autres et sont représentées par des couleurs sur la Figure 37-b. De la même manière, les cols sont aussi segmentés et individualisés.

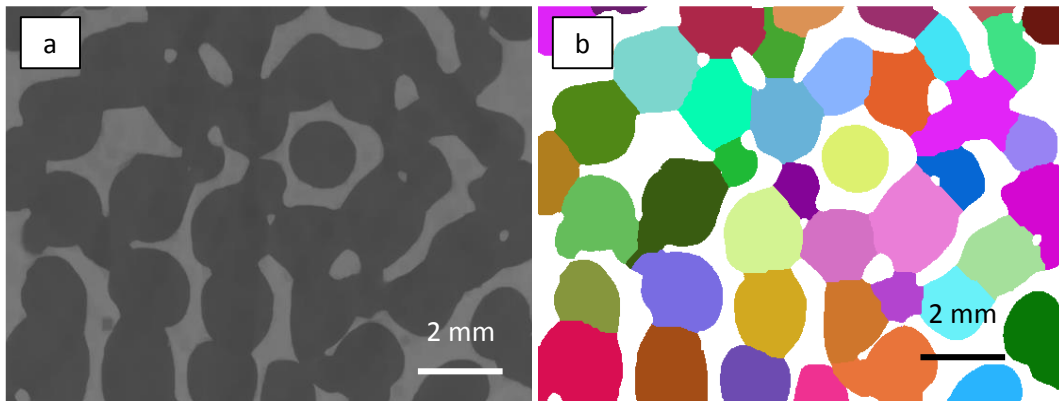


Figure 37 : segmentation des cellules a) image après application des filtres dilatation-érosion puis conservation de la plus grande phase porale b) segmentation des cellules par l'algorithme de ligne de partage des eaux

Après ces multiples traitements d'image, les mousses sont numériquement nettoyées, binarisées et segmentées. Ainsi chaque élément peut être caractérisé : la forme et l'orientation des cellules peuvent être déterminées ainsi que leur connectivité (nombre de plus proches voisins d'une cellule). Les cols et les brins peuvent aussi être caractérisés. Les résultats obtenus sont ainsi décrits dans la partie suivante.

III.1.2.2. Données statistiques des paramètres morphologiques

Une première étude de l'influence des filtres utilisés précédemment sur la construction numérique des mousses a été effectuée. Les cellules ont une forme ellipsoïdale et sont caractérisées par trois paramètres a , b et c qui correspondent aux longueurs des demi-axes de l'ellipsoïde équivalent ($a > b > c$). Les dimensions de ces trois paramètres ont été estimées en effectuant les calculs numériques sur les images brutes (Figure 35-b), sur les images après dilatation-érosion des voxels (Figure 35-c) puis enfin sur les images « propres » après application du dernier filtre qui consiste à ne garder que la plus grande phase porale et à éliminer les pores non connectés (Figure 35-c).

Les distributions des tailles de cellules (paramètres a , b et c) sont reportées sur la Figure 38. Les valeurs des paramètres des cellules issues des images brutes sont bien trop étendues car elles caractérisent à la fois les cellules mais aussi la porosité intergranulaire présente dans la structure (Figure 38-A). Après que les premiers filtres morphologiques de dilatation-érosion aient été appliqués, la majorité de la porosité intergranulaire et intrastructurale a été

éliminée. Ceci est visible sur la distribution en taille des paramètres a, b et c (Figure 38-B) qui est moins étendue comparée aux valeurs précédentes. Après application du troisième filtre et élimination des pores non connectés résiduels, les valeurs moyennes des trois paramètres a, b et c peuvent ainsi être déterminées (Figure 38-C). Les valeurs inférieures à 500 μm ne sont pas prises en compte et proviennent de pores non connectés résiduels. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 3.

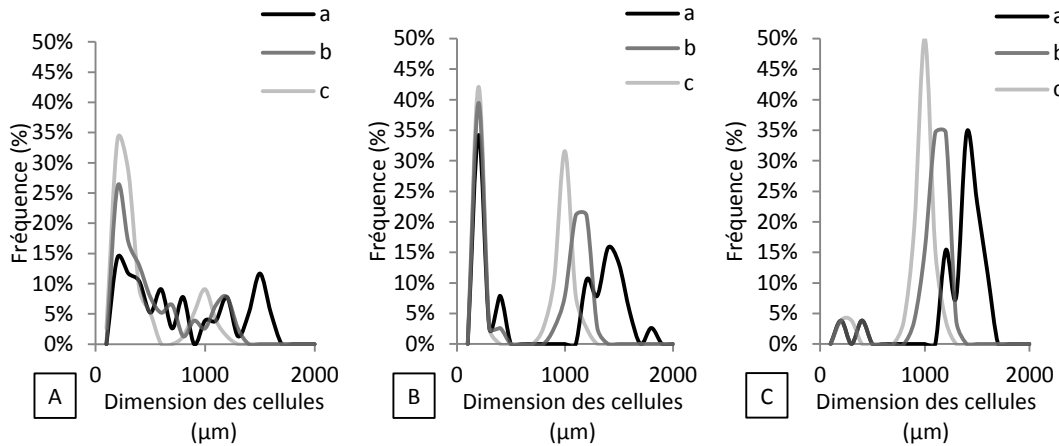


Figure 38 : distributions des tailles de cellules A) d'après les images brutes B) après application des filtres dilatation-érosion C) après application des filtres dilatation-érosion et élimination des pores non connectés (image « nettoyée »)

Les vecteurs respectivement associés aux axes des ellipsoïdes équivalents correspondant à a, b et c ont une orientation particulière dans la mousse et sont ainsi caractérisés par deux angles, l'azimut et l'élévation dont la distribution des valeurs est représentée sur des diagrammes en coordonnées polaires (Figure 39).

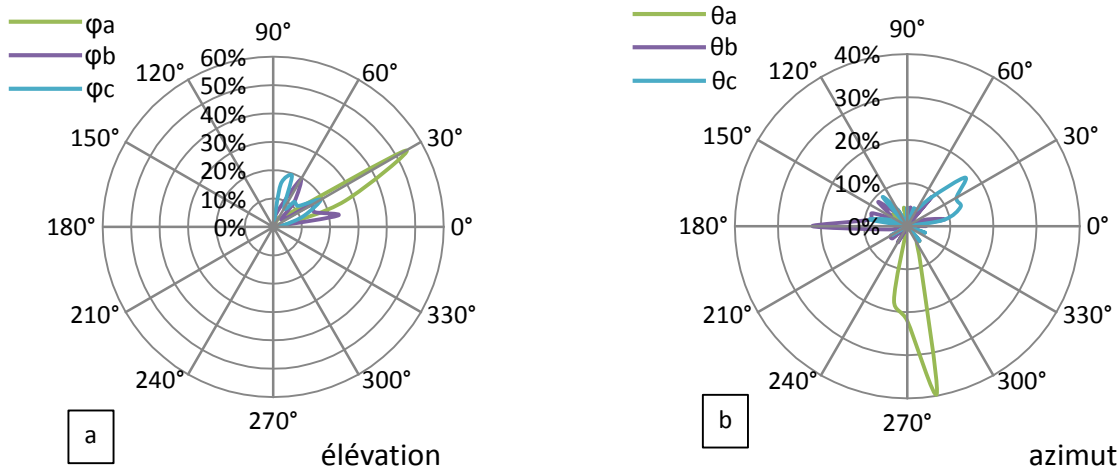


Figure 39 : a) valeurs de l'élévation φ des vecteurs a, b et c ; b) valeurs de l'azimut ϑ des vecteurs a, b et c

La valeur de l'angle d'élévation du vecteur a est constante (environ 30°, Figure 39-a) tandis que la valeur de l'angle d'élévation du vecteur b présente une distribution bimodale à savoir une orientation presque horizontale dans le plan (O, x, y) (13°) et proche de 60°. La valeur de l'angle d'élévation du vecteur c suit la même tendance avec une distribution bimodale [28]. Le caractère bimodal des distributions des valeurs d'angle d'élévation est lié aux valeurs proches des paramètres b et c (respectivement 1,10 et 1,00 mm) qui peuvent être confondus lors des calculs par le programme iMorph.

Si on s'intéresse maintenant à l'azimut des vecteurs a, b et c, il ressort que les trois vecteurs sont orientés dans une direction propre (270°, 180° et 45° respectivement).

Ces résultats indiquent que les cellules sont orientées (toujours selon l'axe a par construction) dans la mousse. Cette orientation provient de la matrice en polyuréthane utilisée lors de la mise en forme des mousses de SiC. En effet, lorsque les mousses en polyuréthane sont fabriquées, les cellules qui se forment vont s'allonger à cause de la gravité et du sens de coulée de la matière polymère. La mousse de SiC issue de la réplique de la matrice en polyuréthane aura donc des cellules de forme ovale et orientée. Cette orientation des cellules dans la mousse crée une anisotropie au sein du matériau ce qui a un effet sur la conductivité thermique [89], c'est donc un paramètre important à considérer.

Ces orientations dans les mousses donnent une indication de l'ordre présent dans la structure, mais les valeurs relatives obtenues dépendent de la position de l'échantillon dans le tomographe ainsi que de la façon dont a été préparé l'échantillon (sens de découpe par exemple).

Comme expliqué précédemment, les cols sont caractérisés par deux paramètres a' et b' qui correspondent aux rayons de l'ovale inscrit dans le col. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 3.

Les brins ont une forme triangulaire (Figure 40-a) et peuvent ainsi être décrits par un cercle intérieur (inscrit) et un cercle extérieur (circonscrit) dont les diamètres sont reportés également dans le Tableau 3.

Les connectivités de chaque cellule sont en moyenne égales à 10 dans la mousse de β -SiC (Figure 40-b), ce qui signifie que chaque cellule possède en moyenne 10 cellules voisines directes, séparées entre elles par les cols (Tableau 3). Dans cette structure, la connectivité est de 12 (chaque cellule aura 12 cellules voisines directes) puisque le modèle géométrique décrivant les mousses de β -SiC est le dodécaèdre pentagonal, comme expliqué

précédemment. Cependant, comme observé sur la Figure 32-a, plusieurs cols sont fermés formant une membrane de SiC et isolant la cellule de sa cellule voisine, entraînant une diminution de la connectivité, c'est pourquoi la connectivité mesurée est inférieure à la connectivité attendue. Enfin, la distance moyenne observée entre deux centres de cellules est de 2,20 mm.

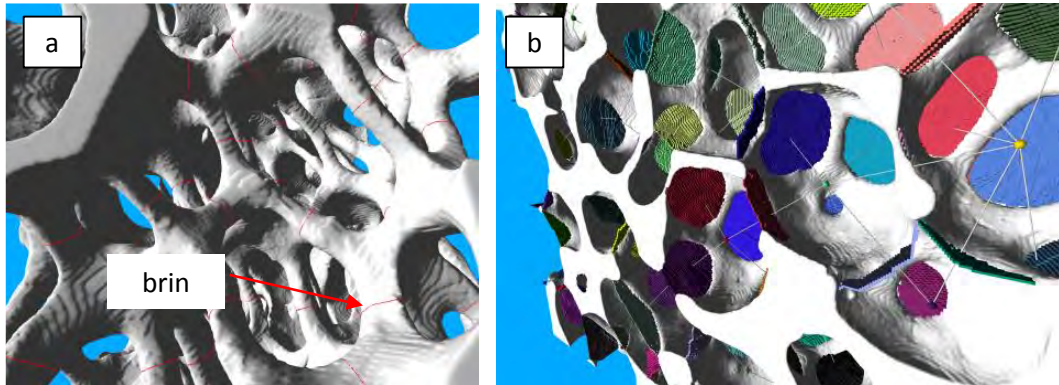


Figure 40 : représentation 3D des mousses de β -SiC a) calcul des tailles de brins b) segmentation des cols et calcul de la connectivité

Les erreurs commises sur la détermination des valeurs de chaque paramètre vont dépendre de la qualité des images ainsi que de la valeur seuil déterminée à partir de l'histogramme des niveaux de gris. En considérant que la résolution est suffisante dans notre cas (la taille du voxel est petite devant la taille des éléments analysés), et que la valeur seuil séparant les voxels représentant la phase solide des voxels représentant la phase porale est correcte (bonne séparation des pics de niveaux de gris) alors on peut estimer que l'erreur commise sur chaque valeur est de 1 voxel soit environ 0,03 mm (en effet la plage d'incertitude du seuil séparant les deux phases concerne les voxels situés uniquement à l'interface solide/fluide [88]).

Enfin la dernière caractérisation des mousses de SiC par le programme iMorph concerne la porosité. La valeur seuil séparant les voxels de l'air des voxels du solide est déterminante pour accéder à la valeur de la porosité, sachant que dans le cas des mousses de β -SiC, le contraste entre les deux phases est suffisamment prononcé pour estimer facilement une valeur seuil. Pour déterminer la porosité totale de la mousse, les calculs sont effectués sur les images brutes, avant application des filtres morphologiques (Figure 35-b). La porosité totale, déterminée par les calculs dans le programme iMorph, est de 81% or la porosité mesurée macroscopiquement est de 89%. La différence de valeur provient de la limite de détection du tomographe ; en effet la porosité de taille inférieure à la taille du voxel (28 μ m) ne peut être mesurée.

Echantillon	Dimension moyenne des cellules a, b, c en mm (ellipsoïde équivalent)	Dimensions des cols a', b' en mm	Diamètres des brins en mm	Distance entre 2 cellules en mm	Connectivité	Porosité [%]
Mousse de β -SiC	1,40 1,10 1,00	0,75 0,50	Int. : 0,33 Ext. : 0,28	2,20	10	81

Tableau 3 : résultats de l'analyse statistique des mousses de β -SiC par iMorph (valeurs moyennes)

Pour conclure cette partie, la caractérisation de la morphologie des mousses par microtomographie X est très bien adaptée pour accéder à des informations statistiques des dimensions des paramètres des échantillons (tailles de cellules, cols, brins, connectivité etc.) (Tableau 3) [90]. Il est évident que ces mousses ont une morphologie très complexe avec des cellules orientées ; dont près de 96% d'entre elles ont, au moins, un col obstrué ; avec présence de porosité intergranulaire etc.

Cette morphologie complexe aura un impact à deux niveaux. Le premier sera l'influence des tailles de chaque élément constituant les mousses sur les rendements de conversion des échangeurs [13,85]. En effet, comme expliqué dans le chapitre bibliographique, Wu *et al.* [13] et Kribus *et al.* [14] ont montré que la porosité ainsi que la taille des cellules ont un rôle important sur les échanges thermodynamiques observés dans les milieux poreux. Ces données statistiques fourniront une information importante aux laboratoires partenaires du projet pour confronter les travaux de numérisation avec l'expérimentation.

Le deuxième point concerne la mise en forme d'un revêtement sélectif sur la surface des mousses. Considérant la complexité de ces mousses à revêtir, il faudra prendre en compte cette morphologie particulière présentant notamment de la tortuosité, des cols obstrués qui peuvent retenir de la matière, en vue de réaliser un revêtement couvrant et homogène.

Maintenant que la morphologie est totalement caractérisée, l'étape suivante est de connaître précisément le comportement sélectif des mousses de β -SiC dans le domaine spectral du rayonnement solaire et du rayonnement thermique.

III.1.3. Propriétés radiatives des mousses de SiC

Les propriétés optiques des mousses de β -SiC, de dimensions 2 cm x 2 cm x 1 cm, sont analysées à température ambiante, par spectrométrie, dans les domaines spectraux du

rayonnement solaire (visible et court IR) et du rayonnement thermique (IR moyen et lointain) et intégrées dans tout le demi-espace afin de prendre en compte les contributions diffuses.

Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, il faut réaliser un bilan radiatif des propriétés optiques des mousses de β -SiC afin d'évaluer leur caractère absorbant du rayonnement solaire et leur caractère émissif dans l'infrarouge.

Si l'on reprend les lois de Kirchhoff (voir chapitre bibliographique), on sait qu'à l'équilibre thermodynamique l'absorbance $\alpha(\sigma, T, \theta)$ est égale à l'émittance $\epsilon(\sigma, T, \theta)$, avec σ nombre d'onde en cm^{-1} ; T la température et θ l'angle directionnel. De plus, pour un matériau hétérogène et diffusant, la relation suivante est observée :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) + \hat{\rho}(\sigma, T, \theta) + \hat{\tau}(\sigma, T, \theta) = 1$$

Où $\hat{\rho}(\sigma, T, \theta)$ et $\hat{\tau}(\sigma, T, \theta)$ sont respectivement la réflectance et la transmittance spectrale directionnelle hémisphérique.

Ainsi, dans un premier temps, les valeurs de la transmittance spectrale normale hémisphérique (TNH) $\hat{\tau}(\sigma, T, \theta)$ et réflectance spectrale normale hémisphérique RNH $\hat{\rho}(\sigma, T, \theta)$ sont mesurées. Dans un second temps, les valeurs des absorbance $\alpha(\sigma, T, \theta)$ et émittance $\epsilon(\sigma, T, \theta)$ seront déterminées en suivant les 1^{ère} et 2^{ème} lois de Kirchhoff.

La première étape a ainsi consisté à mesurer si le rayonnement incident pouvait être transmis en sortie de la mousse. Pour cela, la transmittance TNH a été déterminée à température ambiante et le spectre obtenu est reporté sur la Figure 41.

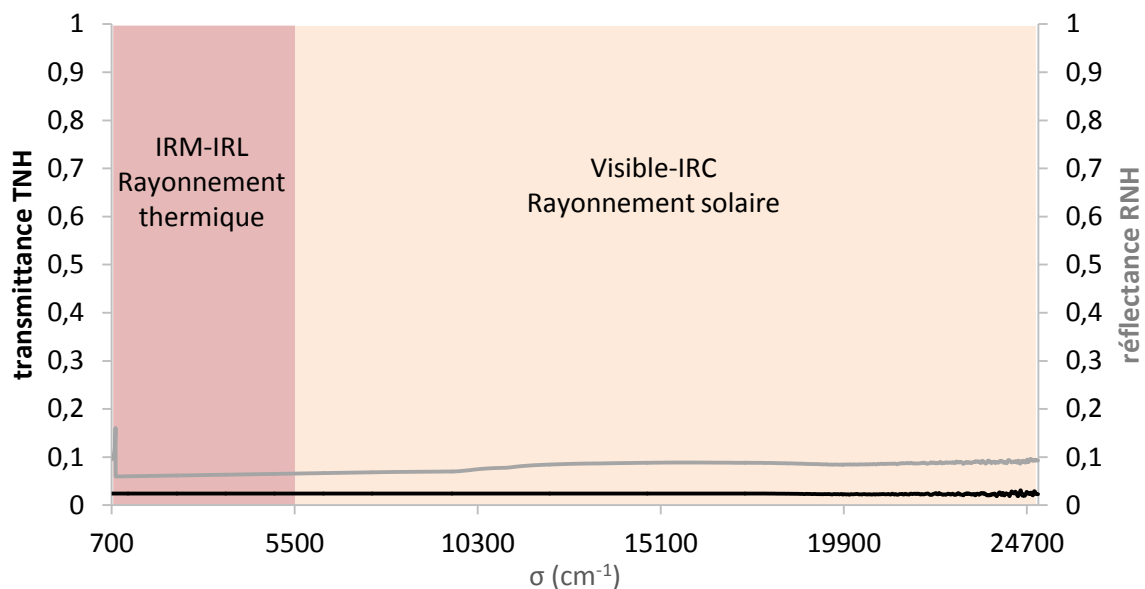


Figure 41 : spectre de transmittance (TNH) et de réflectance spectrales normales hémisphériques (RNH) en fonction du nombre d'onde mesuré sur des mousses de β -SiC dans le domaine du rayonnement thermique et du rayonnement solaire

On peut constater que la TNH est quasiment nulle dans tout le domaine spectral étudié. Les phénomènes optiques sont donc basés uniquement sur l'absorbance et la réflectance du matériau.

Puisque la transmittance $\hat{\tau}(\sigma, T, \theta)$ est nulle dans tout le domaine spectral étudié, la réflectance est mesurée puis l'absorbance est déduite de la formule ci-dessus simplifiée du terme correspondant à la transmittance :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) = 1 - \hat{\rho}(\sigma, T, \theta)$$

Pour déduire les valeurs d'absorbance des mousses de β -SiC dans le domaine spectral étudié, la RNH a été mesurée et le spectre obtenu est reporté sur la Figure 41.

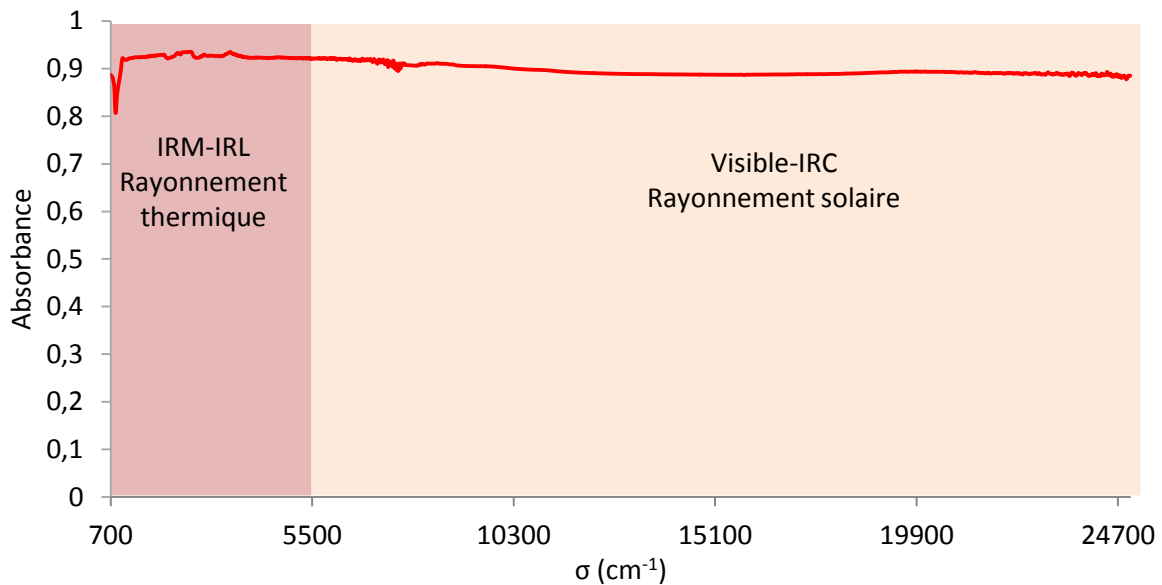


Figure 42 : spectre d'absorbance en fonction du nombre d'onde mesuré sur des mousses de β -SiC dans le domaine du rayonnement thermique et du rayonnement solaire

La réflectance mesurée est inférieure à 0,1 dans tout le domaine spectral étudié, par déduction la valeur de l'absorbance est proche de 0,9 (Figure 42). Ces résultats confirment deux points : premièrement le β -SiC présente un caractère hautement absorbant du rayonnement solaire (entre 5000 et 22000 cm^{-1}). Ensuite, en considérant la 1^{ère} loi de Kirchhoff qui exprime l'égalité entre l'absorbance et l'émissivité dans le cas de l'équilibre thermodynamique (tout ce qui est absorbé est réémis par le matériau), ces résultats montrent le caractère hautement émissif des mousses dans le domaine du rayonnement thermique (entre 700 et 5000 cm^{-1}).

Dans le but de se rapprocher de l'absorbeur volumique « idéal » décrit dans la partie bibliographie, il est donc nécessaire de diminuer l'émissivité dans le domaine des IR moyens et lointains.

Si maintenant on observe plus en détail le spectre de réflectance RNH du SiC (Figure 41 et Figure 43-b), un pic est présent dans la zone située entre 700 et 1000 cm^{-1} , il correspond à un pic de vibration du réseau, caractéristique du SiC [91]. Dans le cas des mousses de β -SiC, la forme et l'intensité du pic observé sont différentes de celui du pic de SiC monocristallin (Figure 43-a), en effet dans notre cas le pic est affiné, moins intense, et présente un épaulement aux plus grands nombres d'ondes (Figure 43-b), contrairement au pic du SiC monocristallin, intense et de forme « carrée ». Ce pic (forme, intensité) dépend notamment de la rugosité de surface du matériau analysé, de la concentration électronique en porteurs de charge, de la forme et de la taille des grains, de la porosité résiduelle présente dans la structure et de l'aspect hautement poreux du matériau [92–98]. Ainsi, l'association de tous ces paramètres est la cause du changement de forme de ce pic, en comparaison de la réponse optique d'un monocristal.

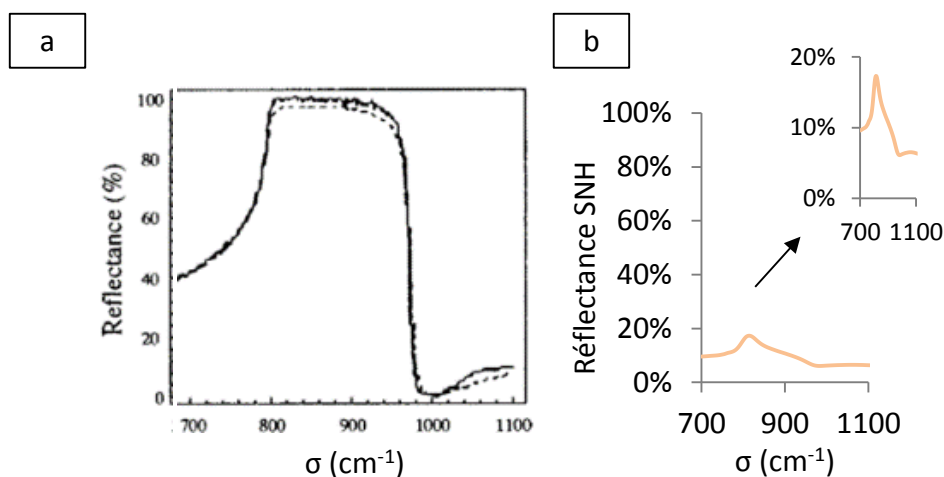


Figure 43 : pic de vibration du réseau caractéristique du SiC a) cas d'un monocristal [96] b) cas des mousses de β -SiC

Les résultats ainsi obtenus sont en accord avec les caractérisations réalisées précédemment (présence de porosité intergranulaire, morphologie des mousses) et mettent en évidence encore une fois la complexité des substrats étudiés.

D'autre part, ce pic étant sensible aux propriétés intrinsèques du matériau, il peut donc être un marqueur intéressant permettant d'évaluer des changements structuraux et microstructuraux apparaissant lors de traitements thermiques par exemple.

Les mousses de β -SiC ont été caractérisées structuralement, microstructuralement et morphologiquement. Considérant l'utilisation finale de ces mousses en tant qu'absorbant

volumique, l'étape suivante consiste maintenant à évaluer la tenue de ces échantillons aux hautes températures.

III.2. Comportement des mousses au cours d'un cycle thermique

Les mousses de SiC seront, à terme, utilisées en tant que support mécanique des absorbeurs volumiques et devront donc résister aux hautes températures induites par le rayonnement solaire concentré. Pour cela, à l'échelle du laboratoire, différentes analyses en température ou après traitement thermique ont été réalisées sous air afin d'estimer la tenue des mousses soumises à diverses conditions, d'évaluer leur stabilité structurale, microstructurale mais aussi morphologique, et afin d'appréhender les changements apparaissant au cours de ces cycles thermiques.

III.2.1. Stabilité structurale

Dans un premier temps, les mousses de SiC ont été traitées thermiquement sous air et à pression atmosphérique jusqu'à 1400°C afin d'observer les changements structuraux possibles. Des premières observations avant/après traitement thermique ont été réalisées par microscopie optique (Figure 44). Les mousses brutes (Figure 44-a) présentent une couleur noire avec un éclat métallique ; la surface des brins est lisse et homogène ; les mousses ont une bonne tenue mécanique. Après traitement thermique (Figure 44-b) les mousses présentent une couleur grise sans éclat métallique ; la surface des brins est irrégulière et déformée ; la manipulation des échantillons devient difficile, les brins se cassent car ils n'ont plus de tenue mécanique. Ces changements morphologiques proviennent de l'oxydation du SiC. D'après ces résultats, 1400°C est la température limite d'utilisation de la mousse de β -SiC puisque, suite à ce traitement, les brins sont fragilisés et la mousse perd alors toute tenue mécanique.

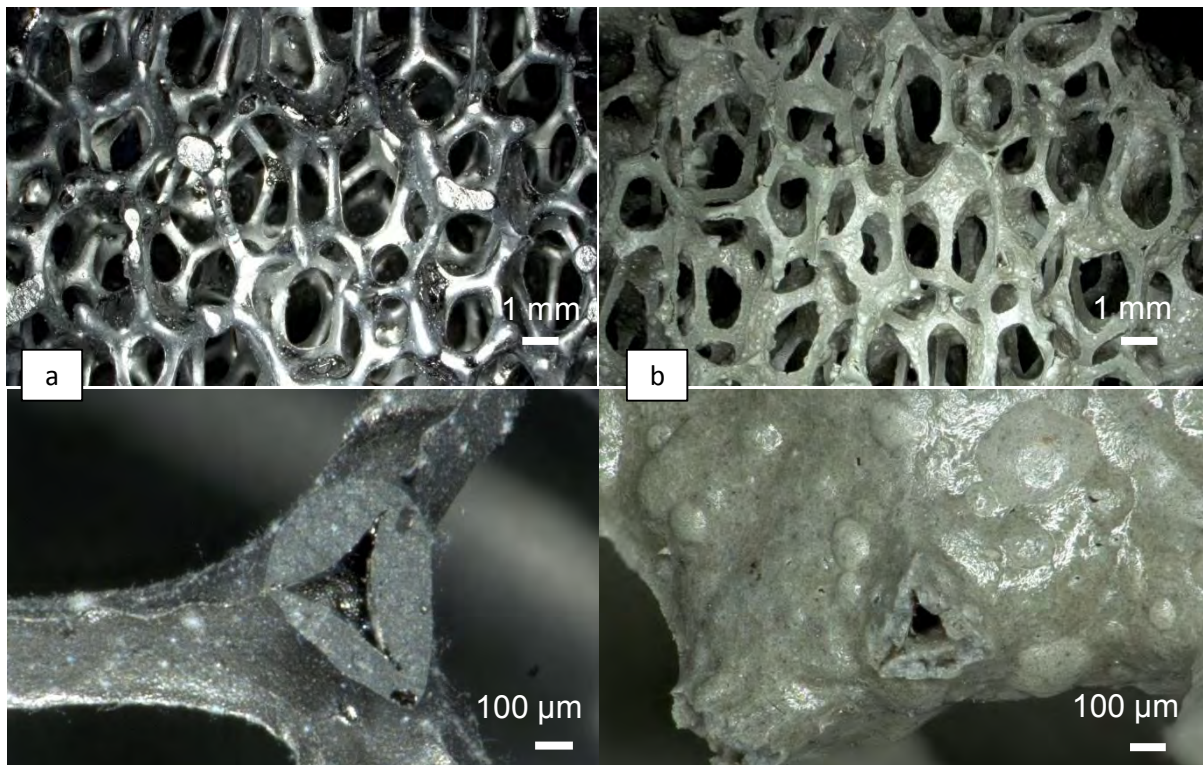


Figure 44 : images issues de l'analyse par microscopie optique des mousses de β -SiC a) brutes b) après un traitement thermique à 1400°C

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, le SiC s'oxyde en température selon deux types d'oxydation : active ou passive, qui dépendent des conditions de température, de pression et d'atmosphère. Pour déterminer à quel cas nous sommes confrontés, une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) a été réalisée (Figure 45). Deux phénomènes sont observés : une perte de masse associée à un pic exothermique apparaît entre 500°C et 700°C suivie d'un gain de masse associé à un pic exothermique entre 700°C et 1400°C.

La perte de masse correspond au départ d'un élément présent dans le SiC. Pour déterminer sa nature, une analyse par spectrométrie de masse a été réalisée. Les espèces détectées sont du CO et du CO₂ ce qui signifie que la perte de masse observée est due à l'élimination du carbone excédentaire présent dans la structure, qui réagit avec l'oxygène de l'air, et qui avait été mis en évidence lors de l'analyse élémentaire par ICP. Suite à ce résultat, toutes les mousses de β -SiC ont été traitées thermiquement à 700°C pendant 1h afin d'éliminer la majorité de ce carbone excédentaire, susceptible de perturber l'adhérence des revêtements qui seront réalisés à plus haute température sur les substrats poreux.

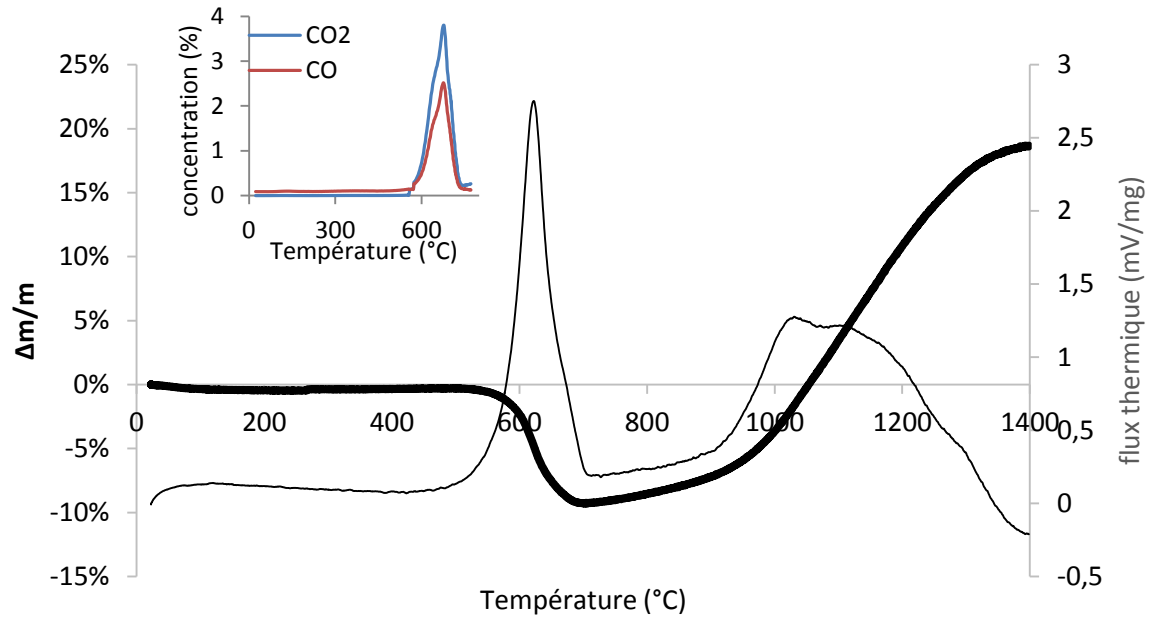


Figure 45 : analyses thermogravimétrique et thermique différentielle des mousses de β -SiC (1400°C, 300°C/h) et analyse par spectrométrie de masse

Concernant le gain de masse observé, ce résultat nous indique que, dans le cas des traitements thermiques utilisés, l'oxydation du SiC est passive. Pour rappel, si une perte de masse est observée, le SiC s'oxyde sous forme de SiO gazeux ; si un gain de masse est observé, alors le SiC s'oxyde sous forme de SiO₂ solide [30]. D'autre part, deux régimes d'oxydation peuvent être observés : un premier entre 700°C et 900°C durant lequel la cinétique d'oxydation est lente, ce qui correspond à la formation d'oxycarbures de silicium (SiO_xC_y), puis un second au-delà de 900°C, où la cinétique d'oxydation s'accélère, en relation avec la formation de SiO₂. Pour confirmer ces résultats, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées, sur des poudres de β -SiC (mousses broyées) traitées thermiquement à différentes températures (Figure 46). On peut observer entre 800°C et 1200°C l'apparition d'un pic à $2\theta=22^\circ$ correspondant à la croissance d'une couche d'oxycarbure de silicium SiO_xC_y et de SiO₂ amorphe. Cette couche cristallise entre 1200°C et 1400°C en une phase dont tous les pics ont été indexés dans la structure quadratique et le groupe d'espace P4₁2₁2 (a = b = 4,97 Å et c = 6,93 Å) qui correspond à la phase cristobalite du SiO₂ (fiche JCPDS n°01-071-6240). D'après ces résultats, l'oxydation du SiC est bien passive avec formation d'un oxycarbure de silicium dans un premier temps, puis formation de SiO₂ amorphe (accompagné d'un dégagement de CO) qui cristallise sous forme de cristobalite aux plus hautes températures.

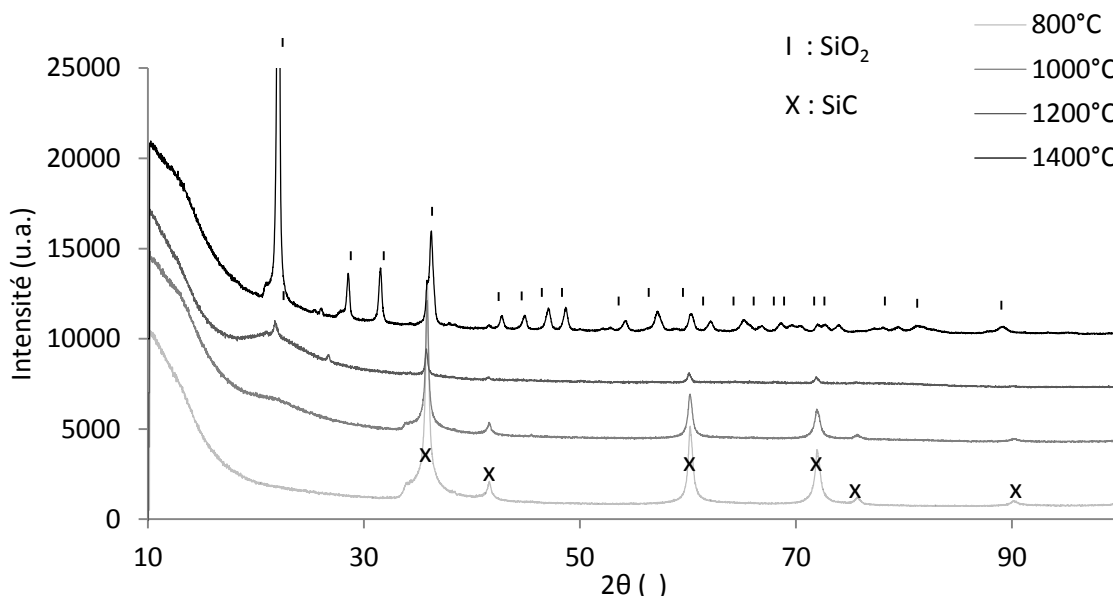


Figure 46 : diffractogrammes issus de l'analyse par diffraction des rayons X à température ambiante de poudres de β -SiC traitées à différentes températures

Dans leurs travaux, Presas *et al.*[36] observent les mêmes phénomènes d'oxydation sur des mousses de β -SiC à porosité équivalente mais à taille de cellule plus petite. L'étude des propriétés mécaniques après oxydation des mousses jusqu'à 1200°C pendant 100h révèle un renforcement de la structure grâce à la formation de SiO₂ vitreux en surface. Au-delà de 1200°C, et plus particulièrement à 1400°C, l'oxydation massive des brins de la mousse de SiC avec cristallisation du SiO₂ en cristobalite fragilise l'ensemble entraînant la perte de tenue mécanique. Nos résultats sont en accord avec ces travaux et montrent que la mousse de β -SiC ne pourra être utilisée en tant qu'absorbeur volumique qu'à des températures n'excédant pas 1200°C.

Connaissant le type d'oxydation subi par la mousse à haute température, l'étape suivante est d'identifier le comportement thermomécanique des mousses.

III.2.2. Propriétés thermomécaniques

Pour identifier le comportement thermomécanique des mousses, une analyse par dilatométrie a été effectuée jusqu'à 1200°C à 300°C/h (1200°C et non pas 1400°C comme précédemment car au-delà de 1200°C la mousse perd sa tenue mécanique).

La courbe dilatométrique obtenue est représentée sur la Figure 47. Différentes zones sont indiquées représentant des comportements de la mousse au cours du traitement thermique :

- Jusqu'à 700°C, la courbe de dilatation est relativement linéaire en fonction du temps et de la température. Le coefficient de dilatation est estimé à $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ce qui correspond au coefficient de dilatation théorique du SiC : jusqu'à 700°C les mousses sous forme de SiC se dilatent.
- A 700°C on peut observer une rupture de pente prononcée qui correspond au départ du carbone excédentaire, identifié précédemment, présent dans la structure.
- Entre 700°C et 1170°C le coefficient de dilatation devient variable car le SiC s'oxyde et il se forme, en surface, du SiO₂ amorphe dont l'épaisseur augmente (pour rappel la cinétique d'oxydation passive du SiC est d'abord linéaire puis parabolique car ralentie par la formation de la couche passivante [33]). Dans cet intervalle de température, la composition de la mousse va donc changer graduellement avec la montée en température, expliquant la variation continue du coefficient de dilatation.
- A 1170°C une rupture de pente abrupte est observée et à partir de cette température on observe un retrait traduisant l'apparition d'un phénomène de frittage au sein des brins de la mousse. A la fin du traitement, la mousse finale sera composée de SiC avec en surface du SiO₂ amorphe.

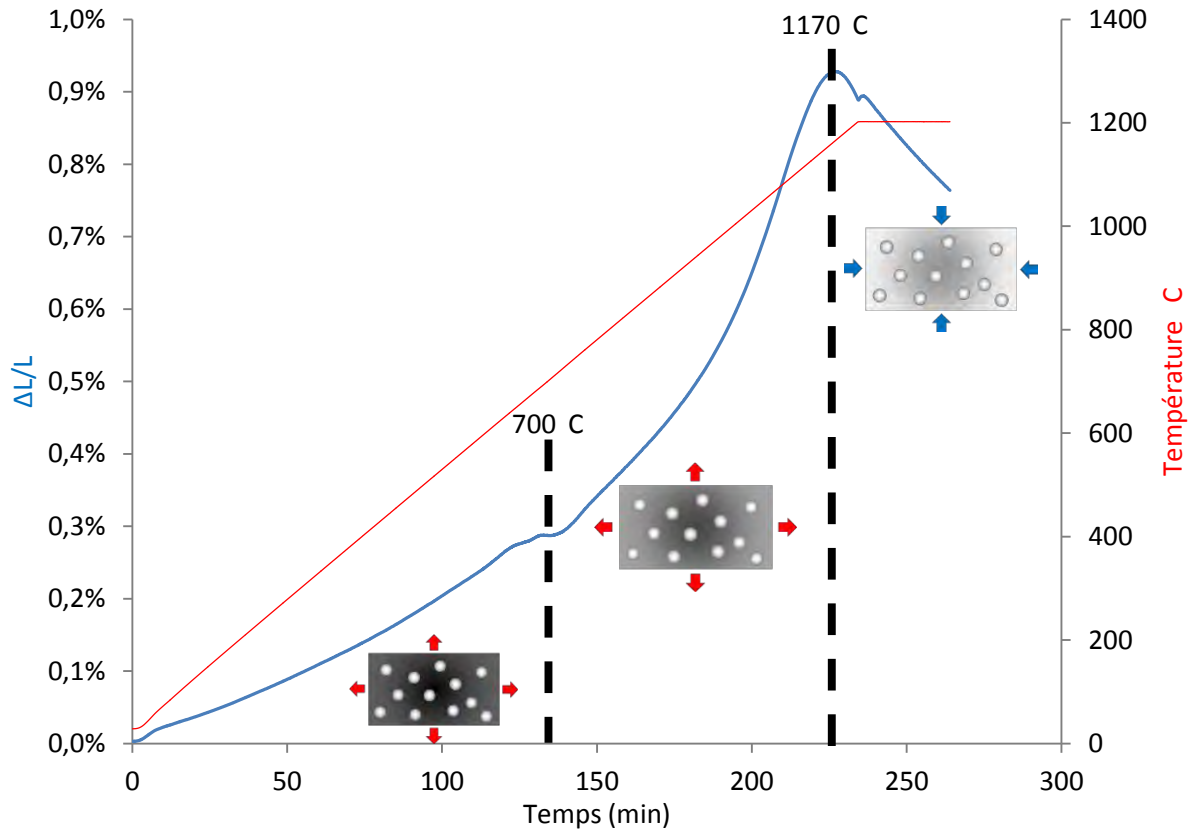


Figure 47 : courbe de dilatation obtenue par analyse d'une mousse de β -SiC en fonction du temps et de la rampe de montée en température correspondante

Les changements structuraux des mousses de β -SiC mis en évidence précédemment vont avoir une influence sur les propriétés optiques de ces matériaux, notamment en liaison avec la formation du SiO_2 en surface. La partie suivante est donc l'étude des nouvelles propriétés optiques engendrées par l'oxydation.

III.2.3. Evolution des propriétés radiatives

Pour conclure sur la caractérisation du comportement des mousses au cours d'un cycle thermique, la sélectivité spectrale des mousses après différents traitements en température a été mesurée. Pour cela, deux traitements à 1000°C et 1200°C pendant 2h sous air, avec une rampe de montée de 100°C par heure, ont été réalisés, dans un four à moufle, sur les mousses de β -SiC de dimensions 2 cm x 2 cm x 1 cm. Les réflectances RNH ont été mesurées par spectrométrie, sur les échantillons après traitement thermique, à température ambiante. Les spectres obtenus sont reportés sur la Figure 48.

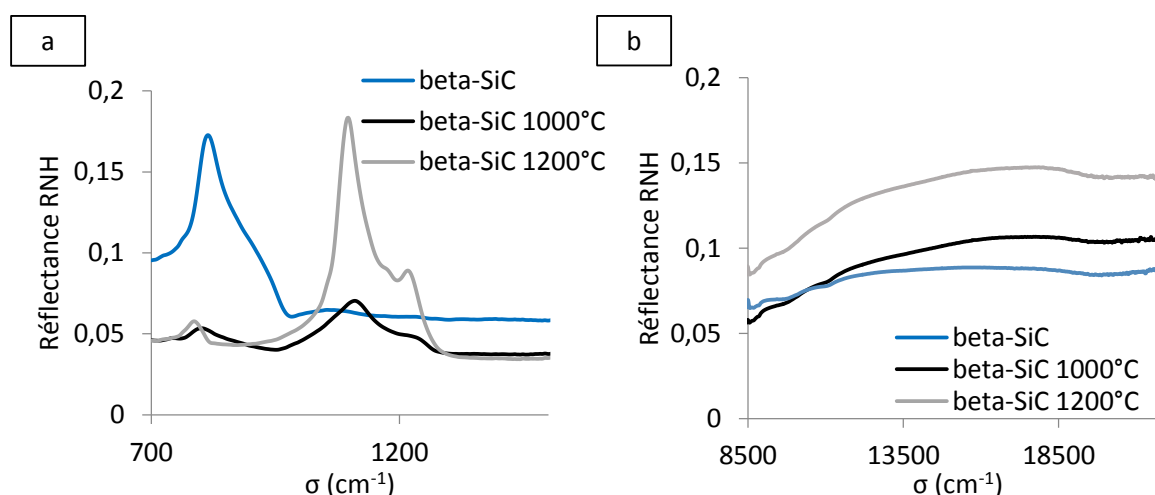


Figure 48 : influence d'un traitement thermique sur la sélectivité spectrale des mousses de β -SiC a) sur le pic de vibration du réseau caractéristique du SiC b) sur la réflectance dans le domaine spectral du rayonnement solaire

Après oxydation du SiC à 1000°C , le pic caractéristique de la vibration du réseau observé à 825 cm^{-1} disparaît tandis qu'un second pic apparaît à 1089 cm^{-1} . Ce pic, et l'épaule observé après 1200 cm^{-1} , indiquent la formation du SiO_2 en surface du SiC puisqu'ils correspondent aux modes de vibration d'élongation (transversal et longitudinal) de la liaison Si-O [93,94]. Ce résultat met en évidence le fort taux d'oxydation des mousses de SiC à 1200°C , en effet l'épaisseur de la couche de SiO_2 en surface est suffisamment élevée pour que les propriétés optiques de la silice deviennent prédominantes et masquent la contribution

optique du SiC. Hayton *et al.* [94] ont étudié l'influence de l'épaisseur de la silice formée en surface du SiC : à leur épaisseur maximale (22 nm), la contribution optique du SiC est toujours largement prédominante. Moene *et al.* [35] ont eux aussi étudié l'oxydation de SiC à grande surface spécifique (31 m²/g) et la contribution optique du SiC observée par la mesure de la réflectance est toujours présente même après une conversion du SiC en SiO₂ de 55%. Ces résultats laissent penser que, dans notre cas, les brins de SiC sont fortement oxydés après un traitement thermique à 1200 °C. Ces résultats sont en adéquation avec l'analyse par DRX réalisée sur poudre traitée à 1200°C (Figure 46) : les pics indexés traduisent la présence de la phase SiO₂ amorphe qui commence à cristalliser tandis que le SiC est plus faiblement détecté. Concernant maintenant les propriétés optiques dans le domaine spectral du rayonnement solaire, et plus particulièrement entre 8500 et 22000 cm⁻¹, les réflectances des 3 échantillons ont été mesurées et sont reportées sur la Figure 48-b. On observe une augmentation de la réflectance RNH suite au traitement thermique subi par la mousse, ce qui signifie une diminution de l'absorbance dans tout le domaine. Ce phénomène n'est pas bénéfique puisque l'absorbant volumique idéal doit présenter une absorbance la plus élevée dans le domaine spectral du rayonnement solaire. Cependant, l'absorbance maximale observée reste supérieure à 0,85 (soit une diminution de 8%) ce qui reste une valeur acceptable pour l'application souhaitée.

III.3. Conclusions

Les mousses de β-SiC fournies par la société SICAT présentent des caractéristiques singulières dues au procédé de fabrication qui vont avoir une influence sur les propriétés de ce type de substrats. Ainsi la porosité, à la fois microscopique et macroscopique, aura un rôle important dans l'efficacité de conversion du rayonnement solaire en chaleur dans l'absorbant volumique. Par ailleurs, lorsque ces mousses sont soumises à de hautes températures, un phénomène d'oxydation apparaît, modifiant à la fois leur structure et leur microstructure. Cela impacte d'une part la tenue mécanique du matériau qui sera améliorée dans un premier temps grâce à la formation de SiO₂ amorphe en surface, mais diminuée par la suite si l'oxydation est trop avancée ; d'autre part les propriétés optiques seront modifiées puisque l'absorbance dans le domaine spectral du rayonnement solaire sera légèrement diminuée. En maîtrisant les conditions d'utilisation à haute température, les mousses de β-SiC sont donc

adaptées à une utilisation en tant que support mécanique des absorbeurs solaires ; en revanche, il est nécessaire de fonctionnaliser ces matériaux afin d'optimiser une propriété essentielle : l'émissivité dans le domaine du rayonnement infrarouge. Cette nouvelle fonctionnalité sera apportée par un revêtement sélectif dans ce domaine.

Chapitre IV. Synthèse d'un oxyde mixte à
propriétés optiques sélectives :
YBa₂Cu₃O_{7-δ}

IV.1. Synthèse par voie liquide dérivée du procédé Pechini

IV.1.1. Protocole d'élaboration

Pour synthétiser l'oxyde mixte $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, la voie liquide dérivée du procédé Pechini [59] a été choisie puisqu'elle permet d'obtenir, après un traitement thermique adapté, des oxydes (simples ou mixtes) à stœchiométrie contrôlée. Pour cela, des nitrates métalliques sont utilisés, comme précurseurs cationiques, ainsi que des composés organiques. Ces derniers vont former des chaînes polymériques permettant aux cations de se complexer régulièrement le long de ces composés organiques dans le but, après un traitement thermique adapté, de synthétiser l'oxyde dans les bonnes proportions stœchiométriques.

Le protocole de synthèse utilisé est le suivant : dans un premier temps, les nitrates métalliques (voir Tableau 4) sont dissous dans l'eau en prenant en compte les produits de solubilité de chaque nitrate. La solubilité du nitrate de baryum dans l'eau étant faible, un grand volume d'eau sera nécessaire à sa dissolution. Dans un second temps, la solution de précurseurs organiques est préparée en dissolvant l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'acétylacétone (acac) dans l'acide acétique et dans des proportions équimolaires. La chaîne polymère se forme par hydrolyse entre l'HMTA et l'acac. Comme expliqué dans le chapitre bibliographique et en se basant sur des travaux antérieurs [63], le ratio concentration en composés organiques sur concentration en nitrates est choisi égal à 3,5 dans le but d'ajouter suffisamment d'espèces organiques pour complexer les cations de façon optimale. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution colorée orangée, ce qui est un témoin de l'avancement de la réaction de polymérisation. Lorsque les nitrates sont complètement dissous, les deux solutions de précurseurs sont mélangées, et le milieu réactionnel est placé à 100°C sous agitation. A cette étape, le milieu réactionnel est trop dilué car un grand volume d'eau a été nécessaire pour dissoudre les nitrates de baryum. En conséquence, l'eau excédentaire est éliminée par chauffage jusqu'au volume permettant d'obtenir les concentrations cationiques adéquates (Tableau 4).

réactif	$Y(NO_3)_3, 6 H_2O$	$Ba(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2, 3 H_2O$
Cation	Y^{3+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}
Solubilité dans l'eau à 22°C (g/100 mL)	134,7	8,7	137,8
Masse molaire (g/mol)	383,01	261,34	241,60
Concentration (mol/L)	0,2	0,4	0,6

Tableau 4 : tableau de données expérimentales d'utilisation des nitrates métalliques

Le sol précurseur ainsi synthétisé est, dans un premier temps, séché à 90°C et analysé par analyses thermique différentielle et thermogravimétrie, afin de déterminer à quelle température sont éliminés les composés organiques ainsi que le solvant, et pour identifier les phénomènes thermiques associés aux processus de formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 49.

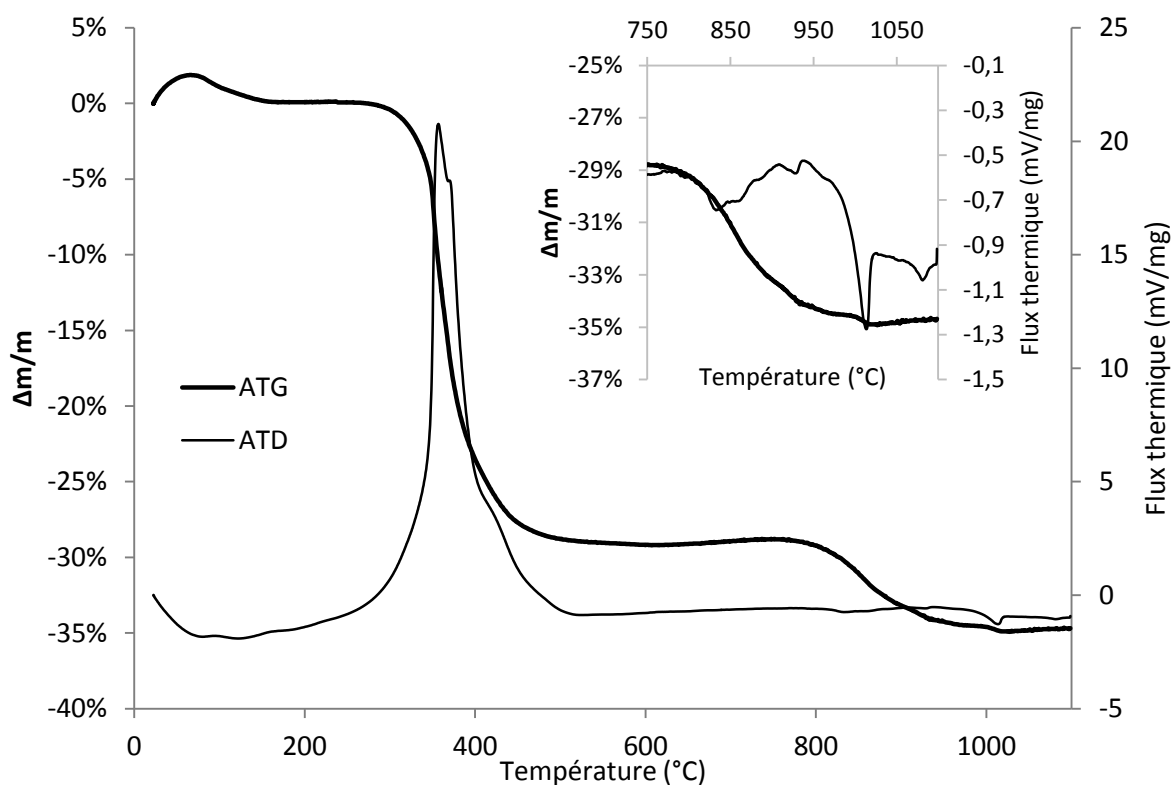


Figure 49 : analyses thermogravimétrique et thermique différentielle du sol précurseur de l'oxyde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Une perte en masse d'environ 30% est observée jusqu'à 500°C, associée à un pic exothermique, ce qui correspond au départ des solvants (eau, acide acétique) mais aussi des composés organiques (HMTA et acac). Si on observe les phénomènes entre 750°C et 1100°C (voir l'agrandissement sur la Figure 49), une seconde perte de masse d'environ 6% est

observée à partir de 750°C, il n'est pas possible par cette technique d'en déterminer la nature mais dans la littérature [51], cette perte de masse correspondrait au départ des carbonates et/ou oxycarbonates formés durant la synthèse. Enfin, un pic endothermique est observé à 1010°C, il correspond à la fusion de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Pour compléter ces résultats, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées. Une partie du sol précurseur synthétisé précédemment est, dans un premier temps, calciné à 450°C pendant 2h afin d'éliminer les composés organiques et solvants. Ensuite, des traitements thermiques, avec une rampe de montée en température de 100°C/h suivi d'un palier de 2 heures à 500°C, 800°C et 950°C sont réalisés et les poudres cristallisées obtenues sont analysées à température ambiante par diffraction des rayons X (Figure 50).

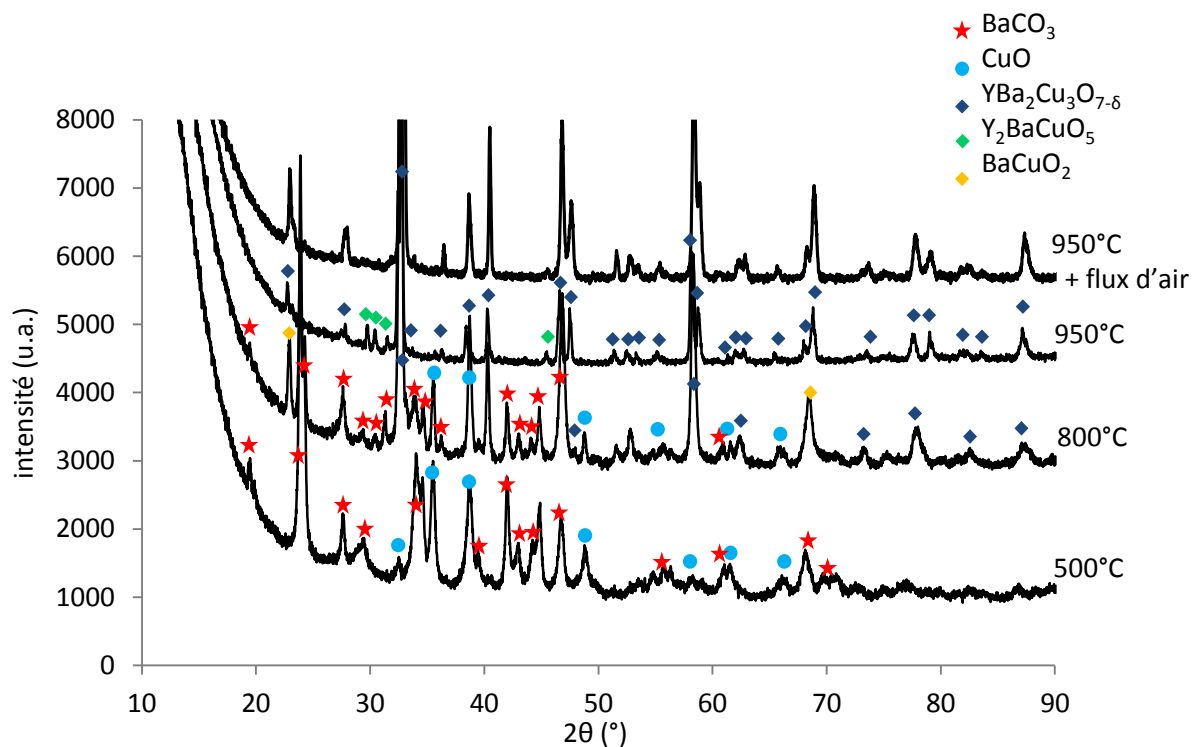


Figure 50 : diffractogrammes issus de l'analyse par diffraction des rayons X à température ambiante de poudres issues de la calcination du sol précurseur d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Après un traitement thermique à 500°C, l'indexation des pics du diffractogramme correspondant met en évidence la présence de deux phases cristallisées prédominantes : des carbonates de baryum et un oxyde de cuivre. D'après Beltran-Porter *et al.* [51], une phase amorphe de carbonates d'yttrium est également présente mais non détectée par DRX.

A partir de 800°C, la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recherchée apparaît mais les carbonates de baryum et l'oxyde de cuivre restent les phases prédominantes.

Après le traitement à 950°C, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est la phase cristallisée majoritaire, une phase minoritaire est cependant présente, Y_2BaCuO_5 , qui se forme lorsque l'apport en oxygène n'est pas suffisant lors de la formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [51], et dont nous parlerons plus loin.

La phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se forme ainsi dès 800°C et est prédominante à 950°C. Dans le but d'estimer la température minimale de formation de l'oxyde, une analyse par diffraction des rayons X en température a été réalisée sur un sol prétraité à 500°C afin d'éliminer les composés organiques présents. Les diffractogrammes (Figure 51) sont enregistrés à la température ambiante (TA initiale) puis entre 800°C et 950°C (à partir de 1000°C l'oxyde passe à l'état liquide) et enfin lors du retour à la température ambiante (TA finale).

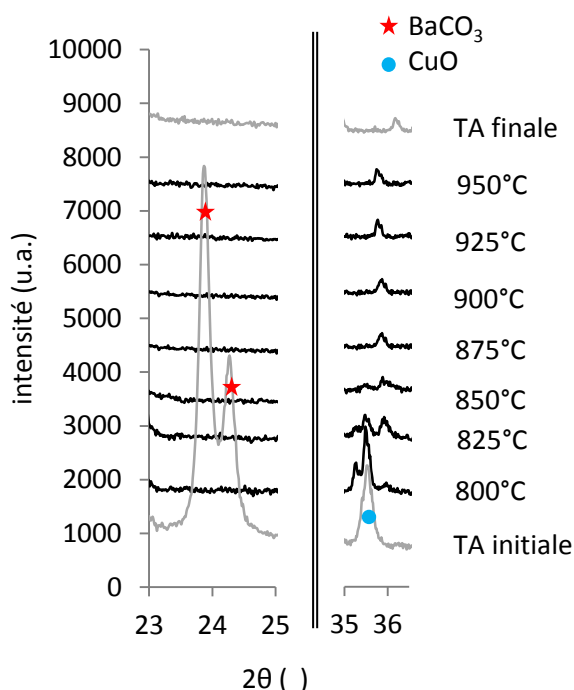


Figure 51 : diffractogrammes issus de l'analyse par diffraction des rayons X en température d'une poudre précurseur d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ prétraitée à 500°C

Pour estimer la température minimale de formation de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, l'évolution de deux pics est suivie : le pic situé à $2\theta=24,2^\circ$, caractéristique des carbonates de baryum formés, et le pic situé à $2\theta=35,6^\circ$ caractéristique, lui, de l'oxyde de cuivre formé. Lorsque ces deux composés disparaissent, c'est au profit de la formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Les deux pics suivis sont intenses à TA initiale, le premier a totalement disparu dès 800°C signifiant la disparition des carbonates de baryum. L'intensité du deuxième pic diminue peu à peu jusqu'à 850°C où seulement des traces sont détectées. La phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est donc formée à partir de 850°C et est observée jusqu'à 950°C. Cependant, comme indiqué sur la Figure 50, une impureté est

présente en plus de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Cette phase a une couleur verte et se distingue de la phase pure noire d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Pour éliminer cette phase, le même traitement thermique est réalisé sous flux d'air, la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pure cristallisée dans une structure orthorhombique est alors obtenue et les pics sont indexés dans le groupe d'espace Pmmm (fiche JCPDS 00-050-1886). Les paramètres de maille ne sont pas indiqués ici car ils dépendent de la stœchiométrie en oxygène de l'oxyde, les valeurs seront ainsi déterminées par affinement structural utilisant la méthode du « profile matching », et ce ultérieurement dans le chapitre.

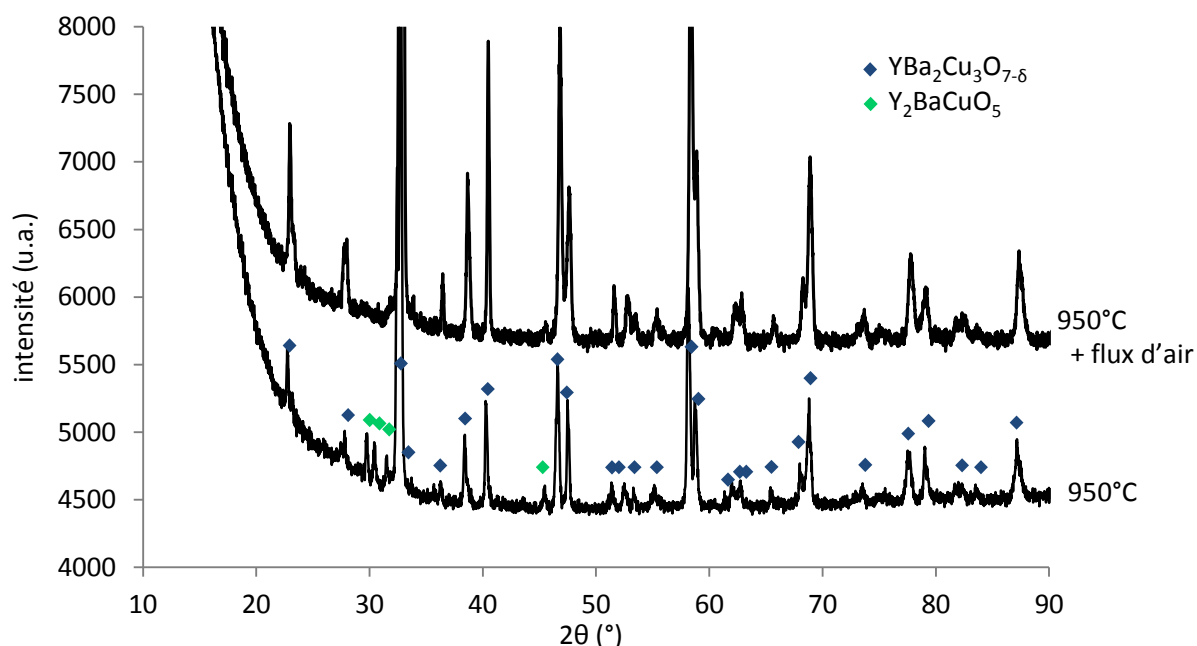


Figure 52 : diffractogrammes issus de l'analyse par diffraction des rayons X de poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ synthétisé à 950°C avec et sans flux d'air

Pour faire un bilan, le protocole de synthèse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est résumé sur la Figure 53. Comme expliqué précédemment, l'oxyde se forme entre 850°C et 950°C , au-delà de 1000°C il devient liquide. Nous avons donc ici démontré la faisabilité de la synthèse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par voie liquide, dérivée du procédé Pechini, avec l'obtention de l'oxyde pur.

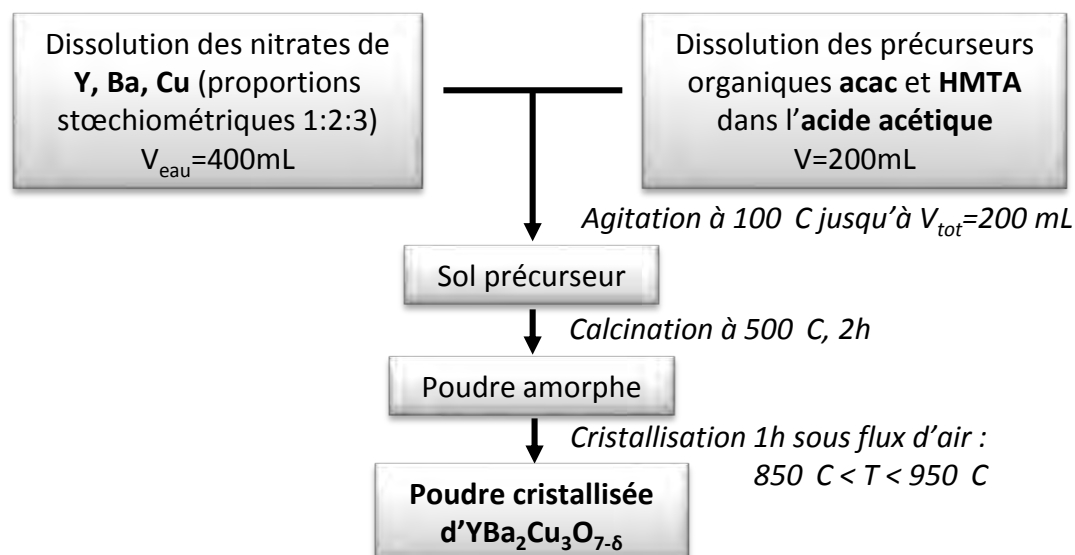


Figure 53 : schéma bilan de la synthèse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ par voie "polymère"

L'étude suivante consiste maintenant à comparer différents oxydes d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ après un traitement thermique compris entre 850°C et 950°C afin de mettre en évidence l'influence de ces traitements thermiques sur la microstructure et la stœchiométrie en oxygène. En effet, comme expliqué dans le chapitre bibliographique, ces deux paramètres ont une influence sur les propriétés optiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, c'est pourquoi leur contrôle permettra de tendre vers les propriétés optiques de l'absorbeur volumique « idéal ».

IV.1.2. Influence du traitement thermique sur la microstructure

Un sol précurseur est synthétisé puis calciné à 500°C selon le protocole établi dans la partie précédente. La poudre obtenue est alors traitée thermiquement sous flux d'air à cinq températures différentes comprises entre 850°C et 950°C , suivi d'un refroidissement lent (100°C/h) afin de permettre une bonne oxygénation de la structure, et les poudres cristallisées sont analysées par microscopie électronique à balayage (Figure 54).

Ainsi l'évolution microstructurale de chaque poudre peut être décrite dans un premier temps par les mécanismes de nucléation, germination et cristallisation suivis de leur croissance granulaire, phénomènes observés habituellement lors d'un traitement thermique. L'augmentation de la température active les mécanismes de transport de matière, visant à diminuer l'énergie de surface du système (ici système finement divisé), c'est ce que l'on appelle le frittage.

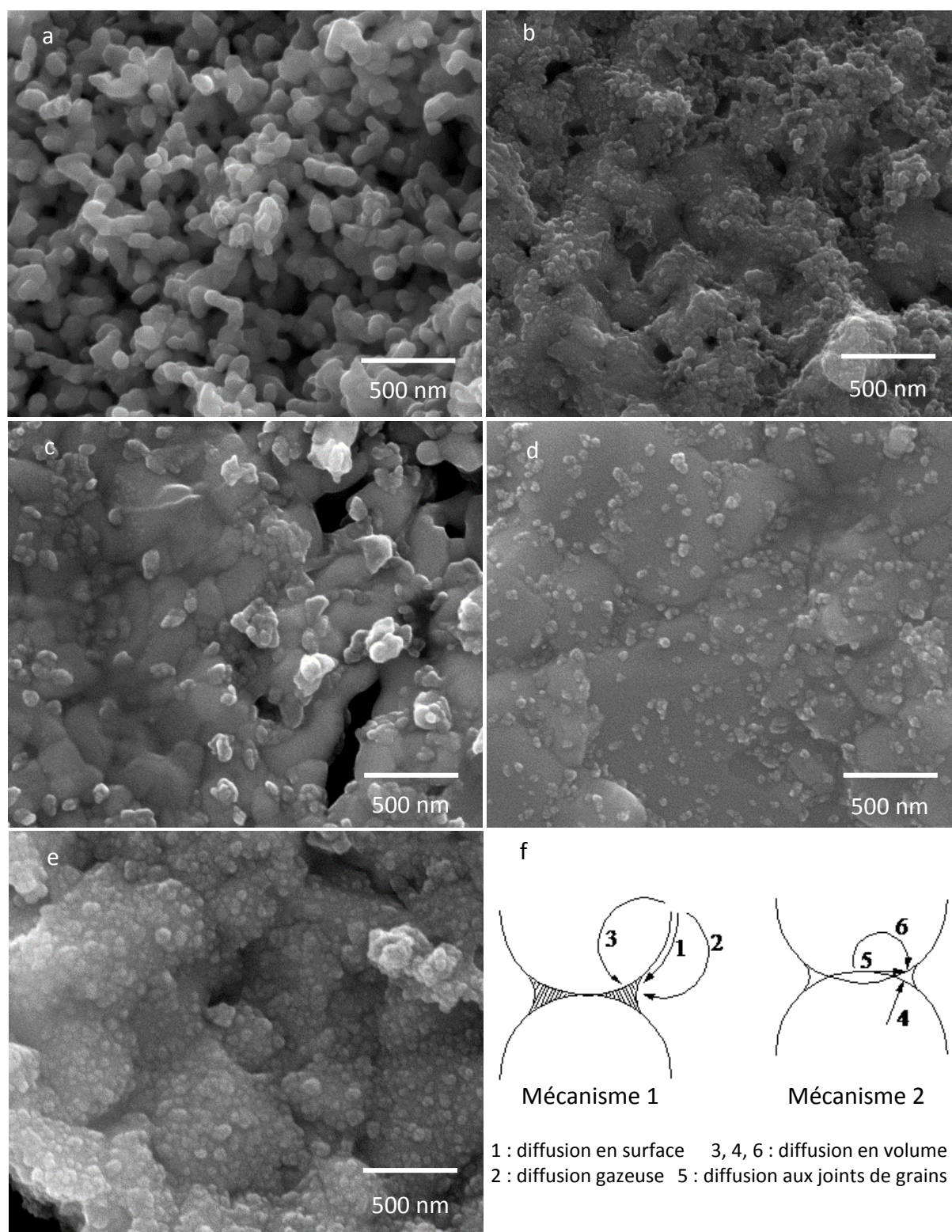


Figure 54 : micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage de poudres d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ traitées sous flux d'air à a) 850°C, b) 875°C, c) 900°C, d) 925°C e) 950°C et f) chemin de diffusion de la matière lors d'un frittage

Les mécanismes peuvent être en surface ou en volume comme indiqué sur la Figure 54-f. Après un traitement thermique à 850°C, des grains d'une centaine de nanomètres se distinguent (Figure 54-a) avec formation de ponts les soudant entre eux. Les ponts de frittage

se forment par différents mécanismes de transfert : la matière peut converger par un processus d'évaporation-condensation, par un processus de diffusion en surface, ou par un processus de diffusion en volume. Les micrographies obtenues au fur et à mesure de l'élévation de la température (Figure 54-b à e) indiquent que les tailles de grains augmentent, les plus petits disparaissant au profit de la formation des plus gros.

Ces résultats mettent en évidence l'influence du traitement thermique sur la microstructure des poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, plus la température est élevée, plus les grains sont gros et leur taille est multipliée par 5 entre 850°C et 950°C.

L'étape suivante consiste à déterminer si le choix de la température de traitement thermique utilisée lors de la cristallisation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a une influence sur la stœchiométrie en oxygène (7- δ).

IV.1.3. Détermination de la stœchiométrie en oxygène

Différentes techniques sont reportées dans la littérature afin de déterminer cette stœchiométrie en oxygène, nous pouvons ainsi citer le dosage par iodométrie [99], la réduction sous hydrogène [100] ou encore l'analyse Raman [101]. Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi une technique non destructive qui pourra être appliquée aussi bien à l'analyse de poudres que de pastilles ou de revêtements d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Cette méthode a été développée par Graf *et al.* [44], elle est basée sur le calcul du degré d'orthorhombicité de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En effet, comme exposé dans le chapitre bibliographique, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ cristallise dans deux structures cristallines (quadratique ou orthorhombique) suivant la stœchiométrie en oxygène. Cette différence structurale est ainsi observable par diffraction des rayons X puisque lorsque la structure est quadratique, les paramètres cristallins a et b sont égaux tandis qu'ils sont différents lorsque la structure est orthorhombique. Graf *et al.* calculent ainsi le degré d'orthorhombicité (DO) selon la formule suivante :

$$DO = \frac{2(b - a)}{a + b}$$

Les auteurs ont établi un lien entre le degré d'orthorhombicité et la stœchiométrie en oxygène. Pour cela, ils ont synthétisé 50 échantillons, par voie solide-solide et ont déterminé les paramètres de maille (par analyses par diffraction des rayons X) et la stœchiométrie en oxygène (par réduction d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous hydrogène). Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 55. Lorsque $6,4 < 7-\delta < 7,0$ la relation entre le DO et la stœchiométrie suit une

tendance quasi linéaire ; une rupture de pente est observée pour $6,3 < 7-\delta < 6,4$, lorsque la transition entre la phase orthorhombique et la phase quadratique s'établit ; puis le DO devient nul lorsque $7-\delta < 6,3$ puisque la phase cristalline est quadratique.

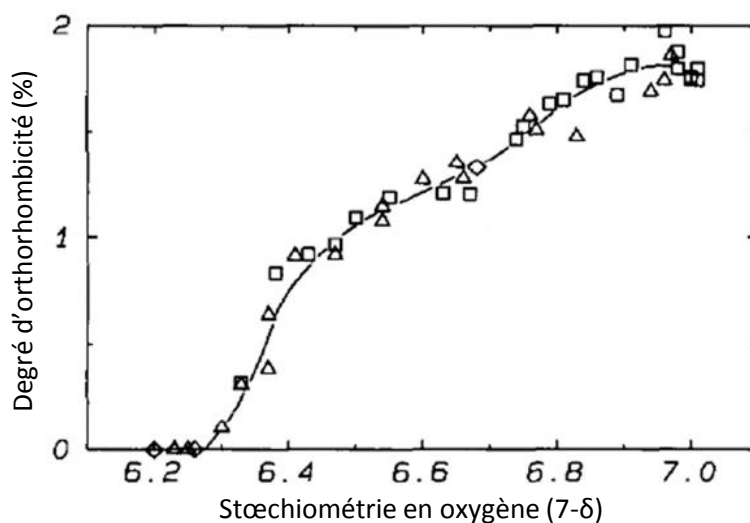


Figure 55 : degré d'orthorhombicité en fonction de la stœchiométrie en oxygène d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, d'après les travaux de Graf et al. [44]

Afin d'utiliser la méthode décrite ci-dessus, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les cinq types de poudres calcinées entre 850°C et 950°C. A partir des données issues des diffractogrammes, un affinement par « profile matching » a été réalisé à l'aide du logiciel Fullprof [102], pour déterminer les paramètres de maille de chaque oxyde synthétisé. La méthode du « profile matching » est basée sur l'affinement par la méthode des moindres carrés des intensités calculées en chaque point de mesure, par rapport au diffractogramme de poudre enregistré. Ainsi le principe est de faire varier un modèle structural qui correspond au modèle cristallographique du composé, dans lequel le groupe d'espace est précisé, afin de minimiser la quantité Δ :

$$\Delta = \sum_i (Y_{i(Obs)} - Y_{i(Calc)})^2$$

Avec $Y_{i(Obs)}$ les intensités observées à chaque pas de mesure i du domaine 2θ et $Y_{i(Calc)}$ les intensités calculées sur ce même domaine.

Avant de commencer l'affinement, la première étape consiste à déterminer le bruit de fond du diffractogramme observé (« automatic background » dans la fonction WinPLOTR de Fullprof) dont les points obtenus sont enregistrés, afin d'être utilisés dans le fichier d'affinement initial c'est-à-dire le fichier dans lequel sont indiqués les informations du modèle structural utilisé. Le groupe d'espace de la phase cristalline analysée doit être indiqué (**Pmmm**

si la phase est orthorhombique, **P4/mmm** si la phase est quadratique) ainsi que des paramètres de maille approximatifs (dans le cas des poudres synthétisées, la phase est orthorhombique, les paramètres de mailles initiaux sont issus de la fiche JCPDS 00-050-1886 : **a=3,819 Å**, **b=3,885 Å** et **c=11,683 Å** ; **$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$**) constituant un point de départ à l'affinement.

Une fois que ces premières données sont renseignées, un certain nombre de paramètres vont être affinés, un par un dans un premier temps pour s'assurer d'une convergence correcte, puis tous en même temps pour finalement faire correspondre les diffractogrammes observés et calculés.

Les paramètres à affiner sont :

- les paramètres de maille a, b et c
- le décalage du zéro : lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse, si le plan horizontal de la poudre n'est pas parfaitement aligné avec le plan du goniomètre, cela peut engendrer un décalage des pics, l'affinement du zéro permettra de prendre en compte ce phénomène
- les paramètres d'élargissement dus aux contributions de l'appareil et de la microstructure. Ces paramètres permettent de faire correspondre les deux tracés (expérimental et calculé) mais ces valeurs n'auront aucune influence sur les positions des raies et donc sur les valeurs des paramètres de maille.
- les paramètres de forme de raie η_0 et X : une fonction dite Pseudo-Voigt est choisie comme fonction mathématique décrivant les pics de diffraction. Cette fonction Pseudo-Voigt (P.V. (X)) est une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G(X)) et d'une fonction Lorentzienne (L(X)). La fonction Pseudo-Voigt est définie par la relation suivante :

$$P.V.(X) = \eta_0 L(X) + (1 - \eta_0) G(X)$$

η_0 constitue le paramètre de mélange indiquant la proportion de chaque fonction.

L'affinement est terminé lorsque la grandeur $Y_{obs} - Y_{calc}$ est suffisamment faible voire proche de zéro. La Figure 56 reprend une partie du diffractogramme expérimental ainsi que le diffractogramme calculé après affinement.

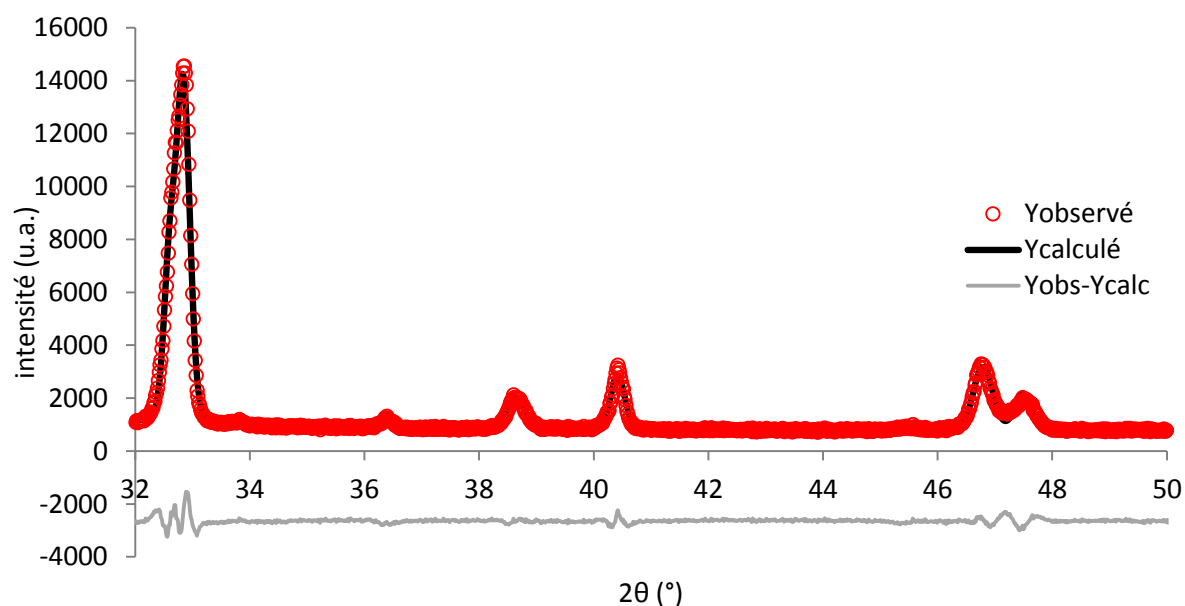


Figure 56 : représentation d'une partie du diffractogramme expérimental d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ après un traitement thermique à 925°C ($Y_{\text{observé}}$), du modèle structural utilisé ($Y_{\text{calculé}}$) et de la différence ($Y_{\text{obs}}-Y_{\text{calc}}$)

Le facteur de reliabilité « χ^2 » indique si la correspondance est satisfaisante. Ce facteur doit tendre vers 1, et, dans notre cas, pour chaque affinement réalisé, la valeur de χ^2 est proche de 2 ce qui est jugé satisfaisant. Les paramètres de maille retenus sont reportés dans le Tableau 5 (chaque traitement thermique de cristallisation a été réalisé trois fois sur poudres différentes, les affinements ont donc été effectués sur chaque poudre et les paramètres de maille indiqués sont une moyenne des paramètres obtenus pour chaque poudre).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	DO (%)	7- δ
850°C	3,831	3,877	11,67	1,21	6,60
875°C	3,829	3,880	11,68	1,34	6,70
900°C	3,828	3,884	11,67	1,45	6,75
925°C	3,824	3,882	11,68	1,51	6,77
950°C	3,825	3,885	11,68	1,55	6,80

Tableau 5 : paramètres de maille moyens issus de l'affinement des diffractogrammes de chaque poudre après cristallisation à différentes températures, degré d'orthorhombicité DO, stœchiométrie en oxygène (7- δ)

Comme expliqué précédemment, la stœchiométrie en oxygène a été déduite des données issues des travaux de Graf *et al.* [44] et plus particulièrement du graphe présenté sur la Figure

55 donnant la stœchiométrie en oxygène en fonction du degré d'orthorhombicité. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 5.

La stœchiométrie en oxygène, augmente avec la température de traitement thermique utilisée. En effet, l'insertion croissante d'atomes d'oxygène dans la structure entraîne une augmentation du paramètre de maille b associée à une diminution du paramètre de maille a traduisant une augmentation du degré d'orthorhombicité. Le paramètre de maille c augmente de manière régulière avec la stœchiométrie en oxygène, sans être influencé par le changement de structure cristalline.

La plus grande stœchiométrie en oxygène est obtenue pour la température de 950°C qui correspond à $7-\delta=6,80$. Les auteurs Motta *et al.* [52] synthétisent l'oxyde par voie sol-gel (procédé Pechini [59]) en utilisant des agents chélatants de différentes natures en comparaison de ceux utilisés dans ces travaux (l'acide éthylène diamine tétra-acétique EDTA, l'acide citrique ou encore l'acide citrique et l'éthylène glycol) dans des conditions de traitement thermique similaires (900°C sous air pendant 30 min). Les stœchiométries en oxygène obtenues dans leur cas sont comprises entre $7-\delta=6,86$ et $7-\delta=6,96$. Kakihana *et al.* [99] utilisent aussi le procédé Pechini pour synthétiser $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dans des conditions de traitement thermique différentes : 940°C pendant 2h suivi d'un recuit à 400°C pendant 22h sous un flux d'oxygène. Dans leur cas, la stœchiométrie obtenue est de $7-\delta=6,85$. Enfin Saiz *et al.* [47] ainsi que Kim *et al.* [100] utilisent la voie solide pour synthétiser $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (mélange des oxydes simples Y_2O_3 , CuO et $BaCO_3$ dans les proportions stœchiométriques adéquates) et un traitement thermique similaire sous air jusqu'à 910°C pour Saiz *et al.* et 920°C pour Kim *et al.*. Les deux auteurs reproduisent plusieurs fois ce traitement thermique puis Kim *et al.* réalisent un recuit sous oxygène à 450°C pendant 2h. Les stœchiométries en oxygène obtenues dans les deux cas sont supérieures à $7-\delta=6,90$. Les valeurs de stœchiométrie en oxygène obtenues dans ces travaux sont légèrement inférieures aux valeurs trouvées dans la littérature. Cependant, les valeurs présentées dans ces travaux sont à interpréter sur le plan qualitatif plutôt que quantitatif. En effet, la méthode utilisée n'est pas un dosage direct des différents éléments, elle permet plutôt de donner une tendance de l'évolution de la stœchiométrie avec l'augmentation de la température. Dans ces travaux, un dosage par réduction sous hydrogène a également été réalisé. En effet, sous l'action réductrice de l'hydrogène, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se décompose en Y_2O_3 , BaO , Cu et H_2O [47] ; la perte d'eau peut ainsi être suivie par analyse thermogravimétrique puisqu'une perte de masse sera observée.

Cependant les résultats obtenus ne furent pas concluants et non répétables, ils ne sont donc pas décrits dans ce manuscrit.

L'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a donc été synthétisé par voie liquide, la phase orthorhombique pure a été obtenue dès 850°C et la stœchiométrie en oxygène atteinte est de $7-\delta=6,80$ pour une température de 950°C sous air.

La température de traitement thermique utilisée pour la cristallisation de l'oxyde a une forte influence sur la microstructure et sur la stœchiométrie en oxygène. L'étape suivante consiste maintenant à déterminer l'influence de ces paramètres sur la sélectivité spectrale d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

IV.2. Mesure de la sélectivité spectrale d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous forme de pastille à température ambiante

Nous avons montré la faisabilité de la synthèse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par voie liquide, avec l'obtention d'une phase pure, et montré que nous contrôlons à la fois la structure et la microstructure de ce matériau en adaptant le profil thermique appliqué. Pour évaluer maintenant l'influence des paramètres structuraux et microstructuraux, notamment sur la sélectivité spectrale, des mesures optiques seront réalisées sur des pastilles constituées des oxydes synthétisés précédemment.

IV.2.1. Mise en forme de pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ à différentes microstructures et stœchiométries en oxygène

Les poudres cristallisées issues des traitements thermiques sont agglomérées et ce d'autant plus que la température de traitement thermique appliquée est élevée. Ce sont les phénomènes de forte coalescence des grains qui sont responsables de la formation d'agrégats de plusieurs dizaines de micromètres (Figure 57-a). Un broyage mécanique s'avère nécessaire afin d'obtenir une granulométrie plus fine facilitant la mise en forme future de ces poudres (réalisation de pastilles dans un premier temps puis de suspensions et de revêtements). Ainsi, la poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ choisie pour être broyée et mise sous forme de pastille est celle ayant vu la plus faible température de traitement thermique car, d'une part elle présente des tailles de grains plus faibles, et d'autre part, cela facilitera la densification du matériau à plus haute

température. Ainsi la poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ synthétisée à 850°C a été utilisée pour mettre en forme des pastilles.

Les agrégats formés durant la cristallisation des poudres sont cassés mécaniquement dans un broyeur muni de trois billes en agate. Celui-ci est placé dans un mélangeur et le broyage est réalisé à 400 tours/min pendant 1h. La poudre est récupérée et tamisée (tamis à $160\ \mu\text{m}$) afin d'enlever les agrégats résiduels. Le tapis de grains agglomérés observé sur la Figure 57-a a été complètement broyé et des grains avec une distribution en taille de particules d'une centaine de nanomètres sont obtenus (Figure 57-b).

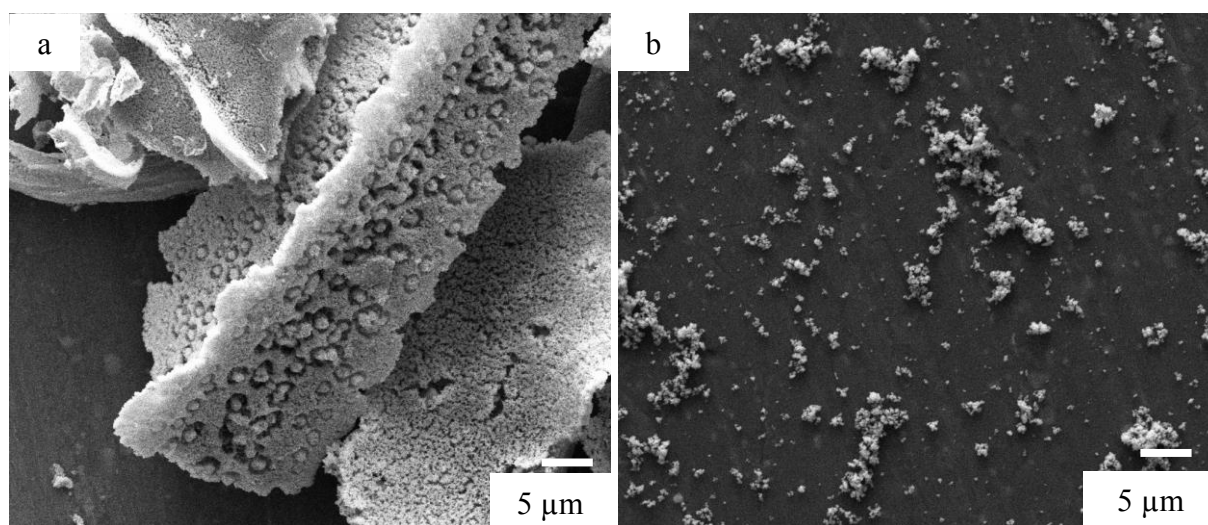


Figure 57 : micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ après un traitement thermique à 850°C sous air a) avant broyage mécanique b) après broyage mécanique à 400 tr/min

Pour réaliser des pastilles à partir de cette poudre broyée, il est nécessaire d'ajouter un liant afin de faciliter l'adhésion des grains entre eux lors de l'étape de pastillage. Le liant utilisé est le Rhodoviol 4/125 qui est un alcool polyvinylique. Il est ajouté sous la forme d'une solution à 17% en masse dans l'eau, et, de nature organique, sera éliminé lors des traitements thermiques à haute température. La poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ broyée est mélangée à cette solution de façon à bien mouiller la poudre (la masse de liant ainsi ajouté correspond à un tiers de la masse de poudre considérée). Le mélange poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /liant est placé à l'étuve afin d'obtenir une poudre sèche. Des pastilles de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur sont réalisées à partir de cette poudre, à l'aide d'une pastilleuse manuelle et d'une masse appliquée de 15 tonnes. Cinq pastilles sont ainsi réalisées puis traitées thermiquement entre 850°C et 925°C avec une rampe de montée en température de $100^\circ\text{C}/\text{h}$ sous air pendant 1h (remarque : à 950°C une partie d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ devient liquide ce qui entraîne, lors du

refroidissement et donc de la solidification d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, une déformation de la pastille mise en forme, c'est pourquoi la température maximale étudiée est de 925°C), suivi d'un refroidissement lent (100°C/h) afin de permettre une bonne oxygénation de la structure.

De la même manière que pour les poudres, la microstructure et la stœchiométrie en oxygène sont déterminées afin d'étudier leur influence sur les propriétés optiques du matériau.

Dans un premier temps, des analyses par microscopie électronique à balayage sont réalisées sur chacune des quatre pastilles. Les micrographies obtenues sont reportées sur la Figure 58.

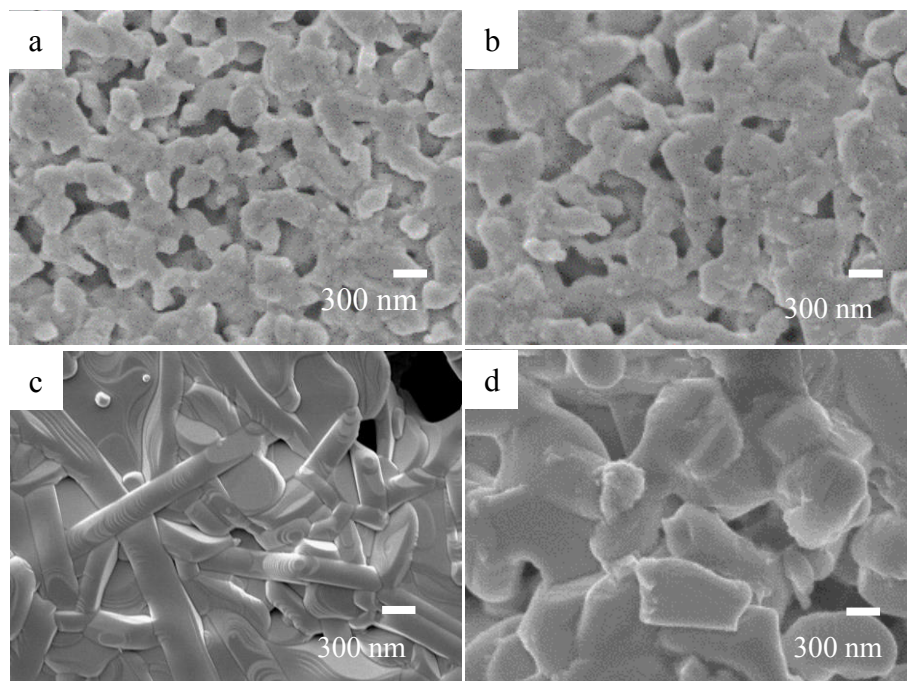


Figure 58 : micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage de pastilles d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ traitées thermiquement à a) 850°C, b) 875°C, c) 900°C et d) 925°C

Comparons les microstructures observées dans le cas des pastilles d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ avec celles des poudres : lorsque le traitement thermique est de 850°C (Figure 58-a), la micrographie est comparable à celle correspondant à la poudre ayant subi le même traitement thermique (Figure 54-a) ; les grains d'une centaine de nanomètres forment des cols entre eux indiquant que le processus de frittage a commencé. Lorsque la température de traitement thermique augmente, les phénomènes de croissance et de densification s'effectuent en parallèle, les grains atteignent ainsi une taille proche du micromètre à 925°C.

Afin de déterminer le taux de densification des pastilles après ces traitements thermiques de mise en forme, il faut connaître les paramètres de maille ainsi que la stœchiométrie en oxygène d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ afin de calculer la masse volumique de l'oxyde dense. L'étape suivante

est donc consacrée à l'évaluation des paramètres de maille et de la stœchiométrie en oxygène d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

De la même manière que pour les poudres d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, chaque pastille a été analysée par diffraction des rayons X afin de déterminer la stœchiométrie en oxygène de l'oxyde. Chaque pastille est composée de l'oxyde d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pur. La Figure 59 présente les quatre diffractogrammes obtenus et plus particulièrement les pics de diffraction observés autour de $2\theta=47^\circ$.

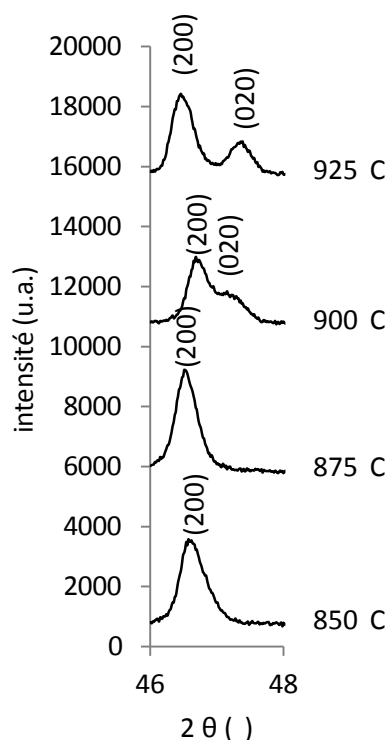


Figure 59 : diffractogrammes issus de l'analyse par diffraction des rayons X à température ambiante de pastilles d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ayant subi des traitements thermiques compris entre 850°C et 925°C

Ce pic est intéressant puisqu'il est un indicateur de la phase cristallographique formée. En effet, lorsque la phase est quadratique et que les paramètres de maille a et b sont égaux alors la seule raie (200) est observée, lorsque la phase cristalline est orthorhombique et que a est différent de b , alors ce pic se dédouble et les raies (200) et (020) sont mesurées.

La première constatation est que les deux pastilles mises en forme aux deux plus basses températures sont composées d'oxyde d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ cristallisé dans la phase quadratique, phase qui n'était pas observée dans le cas des poudres traitées thermiquement à la même température. Lorsque l'oxyde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est sous forme de composé massif, la structure ne peut pas s'oxygéner de la même manière que lorsque l'oxyde est pulvérulent, puisque la surface spécifique ne sera évidemment pas la même pour un matériau massif ou une poudre.

Ainsi les stœchiométries en oxygène obtenues pour les poudres d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ne sont pas les mêmes que pour les pastilles traitées thermiquement à la même température. Pour déterminer les paramètres de maille de chaque oxyde constituant les pastilles, la même méthode que pour les poudres a été utilisée et les résultats sont reportés dans le Tableau 6. Puisqu'après un traitement thermique à 850°C et à 875°C, le pic situé à $2\theta=47^\circ$ indique que la phase obtenue est quadratique (le pic étant sous forme de singulet), l'affinement par « profile matching » a été réalisé en utilisant le groupe d'espace P4/mmm. Ainsi les stœchiométries en oxygène obtenues sont moins élevées que celles obtenues pour les poudres.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	DO (%)	7-δ
850°C	3,856	3,856	11,61	0 Phase quadratique	<6,30
875°C	3,866	3,866	11,61	0 Phase quadratique	<6,30
900°C	3,846	3,881	11,65	0,45	6,36
925°C	3,807	3,898	11,68	1,18	6,57

Tableau 6 : paramètres de maille issus de l'affinement des diffractogrammes réalisés sur chacune des pastilles après traitement thermique à différentes températures, degré d'orthorhombicité DO, stœchiométrie en oxygène (7-δ)

En se basant sur la littérature où plusieurs auteurs réalisent des recuits lors de la synthèse d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [48,53,103], deux traitements thermiques ont été testés : un premier sous oxygène pur à 400°C pendant 5h et un autre sous air à 500°C pendant 10h mais aucune amélioration notable de la stœchiométrie n'a été mise en évidence.

Le taux de densification a été estimé pour chaque pastille. Pour cela, la masse volumique d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sous forme de pastille a été évaluée macroscopiquement en mesurant les dimensions et la masse de chaque pastille. De plus, la masse volumique dans le cas d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dense a été calculée, en fonction des paramètres de maille et de la stœchiométrie en oxygène, permettant ainsi d'estimer le taux de densification de chaque échantillon.

La formule générale donnant la masse volumique d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dense est la suivante :

$$\frac{Z * M}{N_a * V}$$

Avec Z le nombre de motifs par maille ($Z=1$ dans le cas d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), M la masse molaire d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (il faut donc tenir compte de la stœchiométrie en oxygène calculée précédemment), N_a le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et V le volume de la maille.

Le volume d'une maille est calculé en tenant compte de la structure cristalline (cubique ou orthorhombique selon la stœchiométrie en oxygène). La formule générale permettant de calculer le volume d'une maille est :

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma}$$

Les angles étant tous égaux à 90° dans le cas d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, la formule donnant le volume de la maille est donc :

$$V = a \times b \times c$$

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 7.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V_{\text{maille}} :$ a x b x c ($\times 10^{-28} \text{ m}^3$)	$7-\delta$	Masse mol. M (g/mol)	Masse vol. ($\times 10^6 \text{ g/m}^3$) $\frac{Z * M}{N_a * V}$	Masse vol. macro. ($\times 10^6 \text{ g/m}^3$)	Taux de dens.
850°C	3,856	3,856	11,61	1,726	Estimé à 6,20	653,4	6,285	2,690	43%
875°C	3,866	3,866	11,61	1,735	Estimé à 6,30	655,0	6,269	2,713	43%
900°C	3,846	3,881	11,65	1,738	6,36	656,0	6,267	2,770	44%
925°C	3,807	3,898	11,68	1,733	6,57	659,3	6,319	3,302	52%

Tableau 7 : calcul du taux de densification de chaque pastille d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ après différents traitements thermiques de mise en forme

La densité de chaque pastille augmente relativement avec la température de mise en forme utilisée, et s'avère plus importante après un traitement thermique à 925°C ce qui confirme les observations faites par microscope électronique à balayage (Figure 58).

Nous avons montré que la structure et la microstructure des pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dépendent du traitement thermique utilisé. Les propriétés optiques de ces quatre pastilles, ayant chacune une microstructure et une stœchiométrie en oxygène différentes, vont maintenant être mesurées.

IV.2.2. Influence de la microstructure et de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés optiques

La sélectivité spectrale diffuse a été mesurée sur chaque pastille, à température ambiante, dans le domaine constitué : 1) du rayonnement infrarouge (moyen, IRM et lointain, IRL) dans lequel sont observées les pertes par rayonnement thermique et où l'émissivité des matériaux sera déterminée, et 2) du rayonnement solaire (infrarouge court IRC et rayonnement visible) dans lequel l'absorptivité des matériaux sera observée.

Pour comparer les sélectivités spectrales des pastilles d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et celles du carbure de silicium SiC, des pastilles de SiC ont été réalisées en suivant le même protocole d'élaboration (ajout d'un liant, puis mise en forme de la pastille à l'aide d'une pastilleuse manuelle suivie d'un traitement thermique à 700°C pendant 2h afin d'éliminer le liant et de consolider la pastille).

Si l'on reprend les lois de Kirchhoff (voir chapitre bibliographique), on sait qu'à l'équilibre thermodynamique l'absorptivité $\alpha(\sigma, T, \theta)$ est égale à l'émissivité $\epsilon(\sigma, T, \theta)$, avec σ nombre d'onde en cm^{-1} ; T la température et θ l'angle directionnel. De plus, pour un matériau hétérogène et diffusant, la relation suivante est observée :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) + \hat{\rho}(\sigma, T, \theta) + \hat{\tau}(\sigma, T, \theta) = 1$$

Où $\hat{\rho}(\sigma, T, \theta)$ et $\hat{\tau}(\sigma, T, \theta)$ sont respectivement la réflectivité et la transmissivité spectrales directionnelles hémisphériques.

Ainsi, dans un premier temps, la transmissivité spectrale normale hémisphérique (TNH) a été mesurée, elle est nulle dans tout le domaine étudié ce qui signifie qu'une part du rayonnement incident est absorbée par l'oxyde et l'autre part est réfléchi. Pour déterminer la part de rayonnement absorbée, la réflectivité est mesurée puis l'absorptivité est déduite de la formule ci-dessus simplifiée du terme correspondant à la transmissivité :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) = 1 - \hat{\rho}(\sigma, T, \theta)$$

Les valeurs obtenues, pour les pastilles d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et pour le SiC, sont reportées sur le spectre d'absorptivité/émissivité en fonction du nombre d'onde σ (Figure 60). Le nombre d'onde de coupure $\sigma_{\text{coupure}}=5500 \text{ cm}^{-1}$ (équivalent à $\lambda_{\text{coupure}} = 1,8 \text{ }\mu\text{m}$) a été déterminé par l'équipe du laboratoire PROMES travaillant dans ce projet, en se basant sur un facteur de concentration du rayonnement de 1000 soleils et une température de fonctionnement de 1000°C.

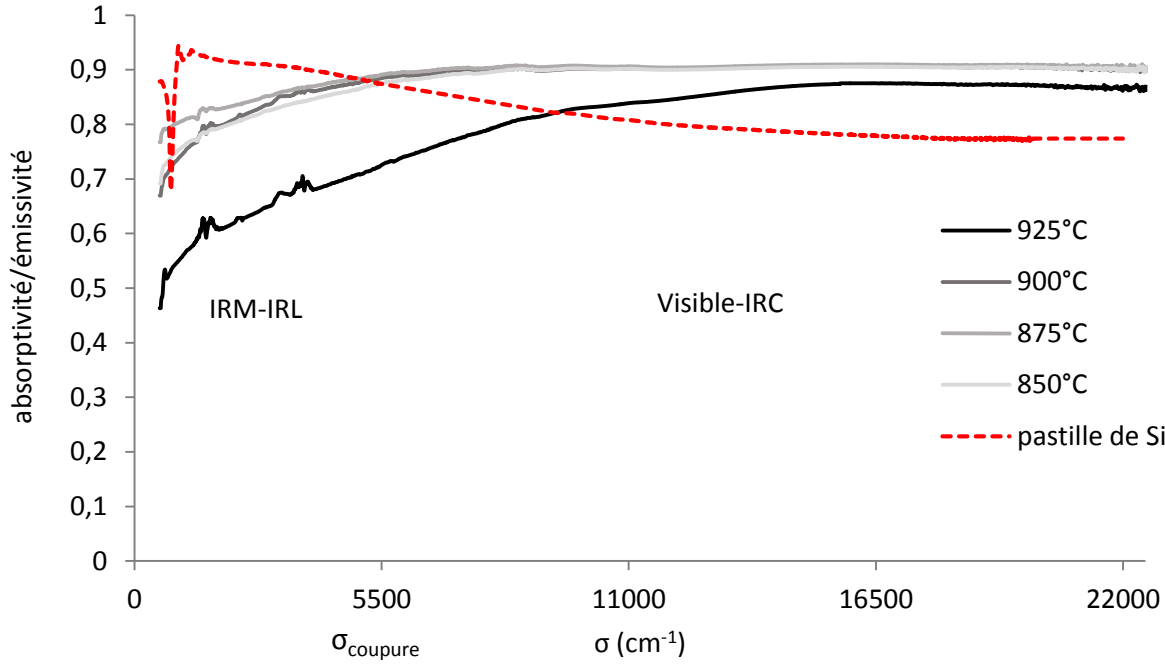


Figure 60 : absorptivité et émissivité des pastilles d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ après différents traitements thermiques, comparaison avec l'absorptivité et l'émissivité d'une pastille de SiC

Pour rappel, comme énoncé dans le chapitre bibliographique, l'absorptivité et l'émissivité doivent suivre les tendances suivantes pour s'approcher de l'absorbant volumique « idéal » :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) = 1 \text{ pour } \sigma_{\text{coupure}} < \sigma < 22000 \text{ cm}^{-1} \text{ (rayonnement solaire)}$$

$$\epsilon(\sigma, T, \theta) = 0 \text{ pour } \sigma < \sigma_{\text{coupure}} \text{ (rayonnement infrarouge)}$$

Afin de quantifier les propriétés optiques d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et de les comparer à celles du SiC, deux grandeurs sont introduites : l'émissivité thermique ϵ_T et l'absorptivité solaire α_S . Ces grandeurs normales, intégrées sur toutes les gammes spectrales considérées, permettent de déterminer la quantité de flux solaire reçue par l'oxyde ainsi que le flux thermique perdu. L'absorbant idéal devra présenter une émissivité thermique proche de zéro et une absorptivité solaire proche de l'unité. Ces grandeurs sont définies par les relations suivantes :

$$\epsilon_T(T) = \frac{\int_{\sigma_{\min}}^{\sigma_{\text{coupure}}} \epsilon(\sigma, T) B(\sigma, T) d\sigma}{\int_{\sigma_{\min}}^{\sigma_{\text{coupure}}} B(\sigma, T) d\sigma} \quad (1)$$

et

$$\alpha_S(T) = \frac{\int_{\sigma_{\text{coupure}}}^{\sigma_{\max}} \alpha(\sigma, T) S(\sigma) d\sigma}{\int_{\sigma_{\text{coupure}}}^{\sigma_{\max}} S(\sigma) d\sigma} \quad (2)$$

L'équation (1) définit l'émissivité thermique, elle dépend de l'émissivité mesurée ainsi que de la luminance $B(\sigma, T)$ donnée par la loi de Planck. Cette loi décrit la répartition de l'énergie électromagnétique (ou la répartition de la densité de photons) rayonnée par un corps noir à une température donnée, en fonction de la longueur d'onde. La Figure 61 représente

graphiquement la fonction associée à la loi de Planck calculée pour une température de 1000°C (température de fonctionnement retenue dans le projet).

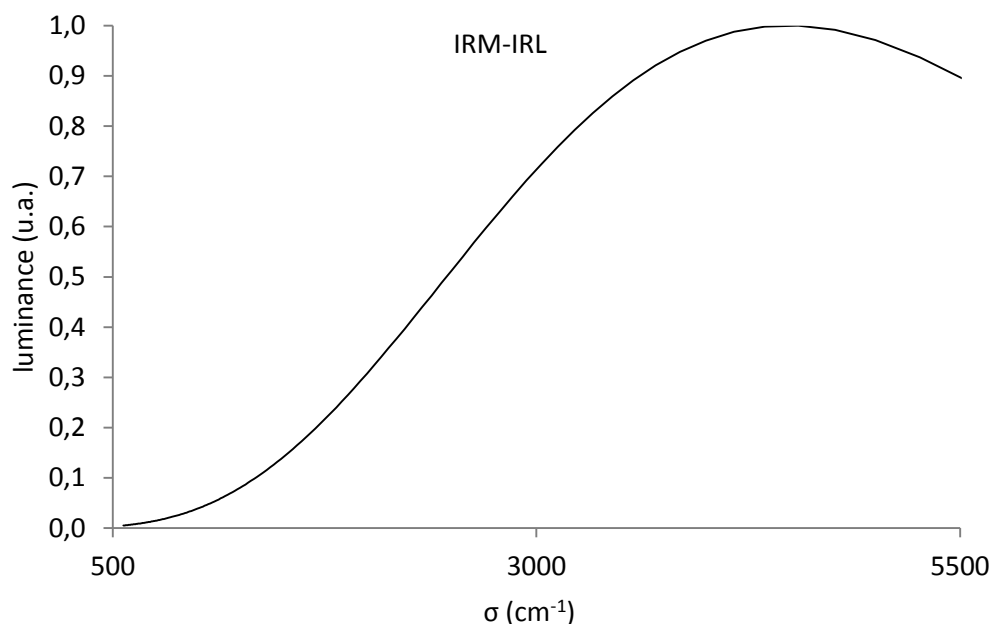


Figure 61 : spectre de la fonction issue de la loi de Planck pour une température de 1000°C dans le domaine spectral du rayonnement infrarouge

L'émissivité thermique ε_T est ainsi obtenue selon l'équation (1) en intégrant le produit des fonctions émissivité et luminance de Planck entre 500 cm^{-1} et 5500 cm^{-1} , le tout normalisé à l'intégrale de la fonction luminance dans le même domaine spectral.

De la même façon, l'équation (2) décrit l'absorptivité solaire α_s , qui dépend de l'absorptivité mesurée et de l'éclairement solaire $S(\sigma)$ reçu par le matériau irradié. La fonction « éclairement » est représentée sur le graphe de la Figure 62.

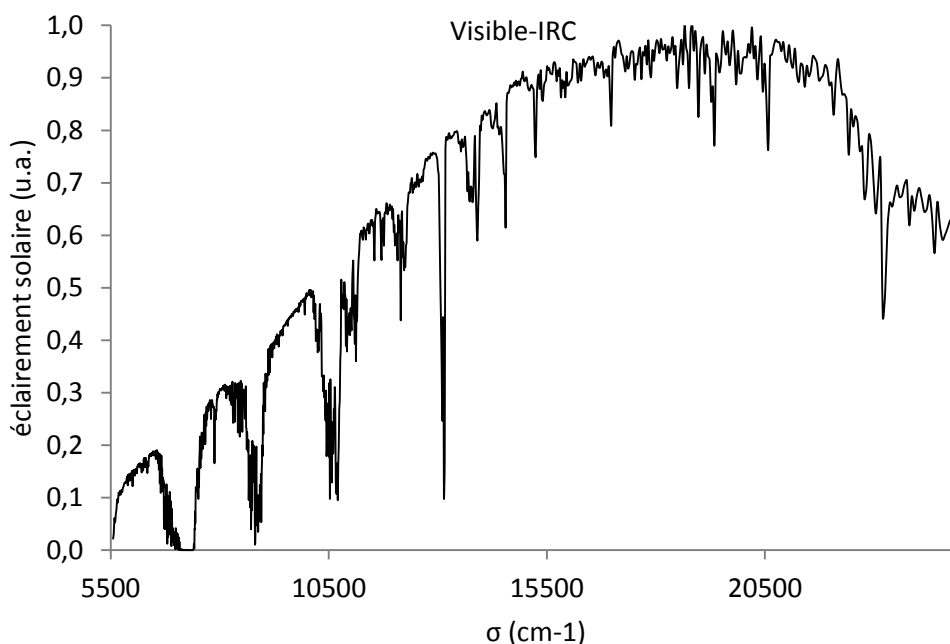


Figure 62 : spectre d'irradiation solaire [104]

L'absorptivité thermique est ainsi obtenue selon l'équation (2) en intégrant le produit des fonctions absorptivité et éclairement solaire entre 5500 cm^{-1} et 22000 cm^{-1} , le tout normalisé à l'intégrale de la fonction éclairement dans le même domaine spectral.

Les valeurs de l'émissivité thermique ϵ_T et de l'absorptivité solaire α_S ont été calculées, à partir de ces données, pour chaque pastille d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ réalisée à différentes températures ainsi que pour le SiC. Les résultats sont reportés dans le Tableau 8. Les pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ayant été traitées thermiquement à une température inférieure à 900°C présentent toutes les trois des valeurs d'émissivité thermique et d'absorptivité solaire similaires : l'émissivité thermique est légèrement diminuée tandis que l'absorptivité solaire est augmentée. En revanche la pastille d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitée à 925°C présente des résultats plus prometteurs puisque l'absorptivité solaire est augmentée de 9% et l'émissivité thermique est diminuée de 26%.

	850°C	875°C	900°C	925°C	SiC
ϵ_T	0,84	0,86	0,85	0,67	0,90
α_S	0,90	0,91	0,91	0,86	0,79

Tableau 8 : émissivité thermique ϵ_T et absorptivité solaire α_S des pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de SiC

D'après ces résultats, il apparaît que la stœchiométrie en oxygène joue un rôle essentiel dans la sélectivité spectrale d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: si la stœchiométrie n'est pas assez élevée alors la sélectivité spectrale n'est pas suffisante. En effet lorsque la phase cristalline synthétisée est orthorhombique, la structure est composée de chaînes CuO qui favorisent les transferts de

charges électroniques avec les plans CuO_2 présents dans la structure. Ces chaînes CuO sont inexistantes dans la phase quadratique obtenue lorsque la stœchiométrie en oxygène est inférieure à 6,3. Concernant la microstructure, il est à noter que, d'après les micrographies présentées sur la Figure 58, la rugosité de surface diminue légèrement lorsque la température de traitement thermique augmente puisque les surfaces des pastilles semblent relativement plus lisses. Si l'effet de la rugosité sur la sélectivité spectrale n'est pas marquant ici, on peut envisager qu'une forte rugosité peut entraîner une diminution de la réflectivité puisque les aspérités de surface augmentent le chemin optique parcouru par l'onde incidente entraînant une augmentation de l'absorption du matériau et donc de l'émissivité [15].

La Figure 63 présente la réponse optique mesurée d'un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ orienté selon le plan ab , autrement dit ce spectre représente le cas idéal visé : une rugosité nulle, une stœchiométrie en oxygène la plus élevée possible, et enfin l'orientation de l'oxyde. Dans ce cas l'émittance thermique ε_T est de 0,27 et l'absorbance solaire α_S est de 0,86. Ces résultats ont été obtenus par Lobo *et al.* [39].

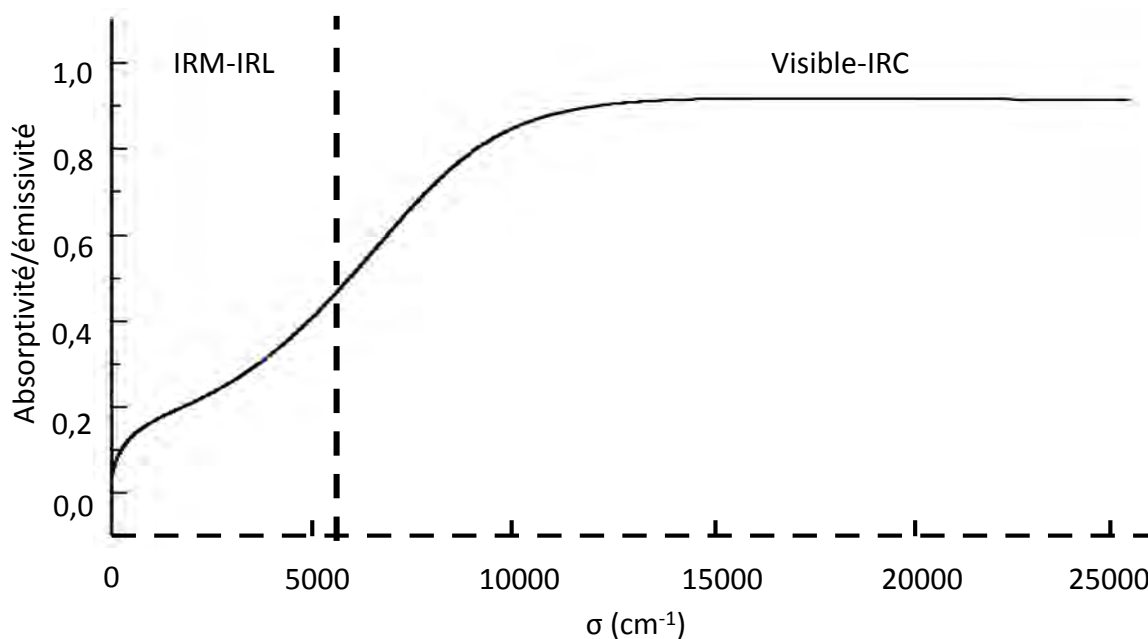


Figure 63 : détermination par la modélisation de la réponse optique d'un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ orienté selon le plan ab

L'aspect « orientation » n'a pas encore été abordé dans ces travaux. Lobo *et al.* [39,40] ont montré que l'orientation de l'oxyde selon le plan ab augmente la sélectivité spectrale et plus particulièrement la réflectivité dans le domaine du rayonnement infrarouge (IRM-IRL). Ceci s'explique par le confinement des porteurs de charges dans le plan ab dû à des contraintes structurales. Ils étudient également un oxyde monocristallin ayant une stœchiométrie en

oxygène égale à 6,5 orienté selon le plan ab. Cependant, dans leur cas, l'émissivité thermique est plus élevée ($\epsilon_T \approx 0,75$) que l'émissivité thermique calculée pour la pastille mise en forme à 925°C ($\epsilon_T \approx 0,67$) dont la stœchiométrie en oxygène est proche de celle de Lobo *et al.* ($7-\delta=6,57$). Dans l'étude de Lobo *et al.*, si l'oxyde est orienté selon l'axe c, alors la réflectivité est quasiment nulle sur tout le domaine spectral étudié.

Dans notre cas, si l'on observe le diffractogramme de la pastille mise en forme à 925°C (les pics sont indexés dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pmmm) selon la fiche JCPDS n°00-050-1886) (Figure 64), aucune orientation préférentielle n'est observable. Si une orientation dans le plan ab était observée, alors les pics indexés (00c) seraient prépondérants dans le diffractogramme présenté sur la Figure 64, or ce n'est pas le cas ici.

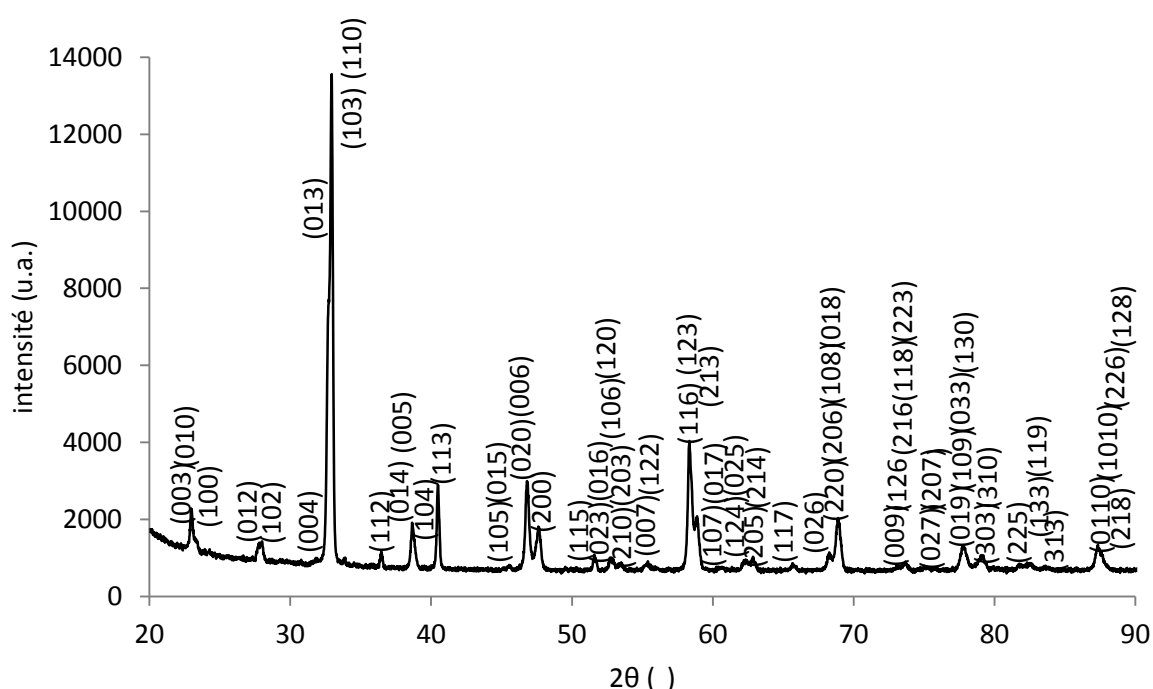


Figure 64 : diffractogramme issu de l'analyse par diffraction des rayons X d'une pastille d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mise en forme après un traitement thermique à 925°C

Cependant, malgré cette « non-orientation », les résultats sont prometteurs puisque proches de ceux obtenus pour des oxydes orientés. En effet, l'orientation obtenue par Lobo *et al.* est possible grâce à un dépôt réalisé par ablation laser. Or, dans le cadre de ces travaux, tous les essais et protocoles préliminaires présentés ont pour finalités (et pour contrainte majeure) d'être adaptés à la fonctionnalisation de mousses de SiC, hautement poreuses et dont la topographie est extrêmement accidentée, ce qui ne sera possible que par voie liquide. En effet, comme présenté dans le chapitre III, les mousses de SiC ont une morphologie complexe et la fonctionnalisation ne pourra pas être envisagée par voie sèche.

Trois paramètres sont donc à prendre en compte pour optimiser les propriétés optiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: la rugosité de surface, l'orientation de l'oxyde et la stœchiométrie en oxygène. C'est cependant ce dernier paramètre qui semble avoir le plus d'influence sur les propriétés optiques des pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

IV.3. Conclusions

Nous avons montré, dans ce chapitre, qu'il est possible de synthétiser, par voie liquide dérivée du procédé Pechini, l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pur. La température de traitement thermique, utilisée pour former la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, influence nettement à la fois la microstructure de l'oxyde, mais aussi la stœchiométrie en oxygène. Des pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ présentant différentes microstructures et stœchiométries en oxygène ont été réalisées et leurs propriétés optiques ont été déterminées. Il apparaît ainsi qu'une forte stœchiométrie en oxygène est essentielle pour obtenir la sélectivité idéale recherchée dans ce projet, à savoir une absorptivité solaire proche de 1 dans le domaine spectral du rayonnement solaire, et une émissivité thermique proche de 0 dans le domaine spectral du rayonnement infrarouge. L'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ présente une sélectivité spectrale intéressante pouvant répondre à la problématique du projet qui est de diminuer l'émissivité thermique du SiC dans le domaine spectral de l'infrarouge. Connaissant maintenant les paramètres qui influencent la sélectivité spectrale d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, des revêtements à partir de cet oxyde vont être réalisés sur des substrats en carbure de silicium SiC, afin de fonctionnaliser ces matériaux. L'objectif reste d'optimiser leurs propriétés optiques et plus particulièrement de diminuer la forte émissivité thermique observée.

Chapitre V. Mise en forme de revêtements
d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sur SiC

V.1. Faisabilité du procédé de fonctionnalisation des mousses de SiC : cas simple d'un oxyde modèle

Bien que cette partie n'apparaisse qu'en fin de manuscrit, le travail effectué ici a été, en réalité, réalisé au début du projet. En effet, la recherche d'un oxyde à propriétés sélectives adaptées a été effectuée en parallèle du travail exposé dans cette partie et l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fut choisi, suite aux résultats des autres partenaires de ce projet, à l'issue de ce travail de recherche. Dans un premier temps, le point clé pour nous fut donc de s'assurer de la faisabilité de la fonctionnalisation, par imprégnation, de mousse de β -SiC, substrat poreux à morphologie complexe, en utilisant la voie liquide, dans le but de réaliser un revêtement de type oxyde homogène et couvrant. Pour cela, le cas simple d'un oxyde modèle, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , a été choisi, permettant de fixer les paramètres opératoires de mise en forme à utiliser pour réaliser un revêtement sur ce type de substrat.

V.1.1. Synthèse de l'oxyde Cr_2O_3 par voie liquide

Dans un premier temps, sur la base des connaissances antérieures du laboratoire, l'oxyde Cr_2O_3 a été synthétisé par voie liquide (dérivée du procédé Pechini). Pour rappel, par ce procédé, des cations métalliques sont complexés de façon homogène le long de chaînes polymériques, ce qui permet d'obtenir des oxydes dans les proportions stœchiométriques souhaitées, après un traitement thermique adapté. Les cations métalliques sont ici apportés par des nitrates de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$) qui sont dissous dans de l'eau. La concentration en cations métalliques Cr^{3+} est choisie arbitrairement égale à 0,25 M, puisque cette étape sert simplement à déterminer la phase formée suite à un traitement thermique. Les chaînes polymériques sont formées en mélangeant l'hexaméthylènetétramine (HMTA) avec l'acétylacétone (acac) dans l'acide acétique (solvant) et ce, dans des proportions équimolaires. Comme présenté dans le chapitre bibliographique et en se basant sur des travaux antérieurs [63], le ratio concentration en composés organiques sur concentration en nitrates est choisi égal à 3,1 dans le but d'ajouter suffisamment de matières organiques pour que les cations se complexent de façon optimale. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution colorée orangée, ce qui indique l'avancement de la réaction de polymérisation. Lorsque les nitrates sont complètement dissous, les deux solutions de

précurseurs sont mélangées, et le milieu réactionnel est placé à 60°C sous agitation durant 30 min. L'étape suivante consiste à calciner ce sol précurseur à 450°C afin d'éliminer la majorité des composés organiques présents, puis la poudre issue de ce traitement thermique est traitée à 800°C pendant 2h afin de permettre la cristallisation de l'oxyde. Cette température de traitement thermique est adaptée puisque, après analyse par diffraction des rayons X (Figure 65), le diffractogramme obtenu indique la formation d'un oxyde cristallisé dont les pics de diffraction ont tous été indexés dans la structure rhomboédrique (groupe d'espace R-3c) avec pour paramètres cristallins $a=4,958 \text{ \AA}$ et $c=13,59 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS n°00-006-0504).

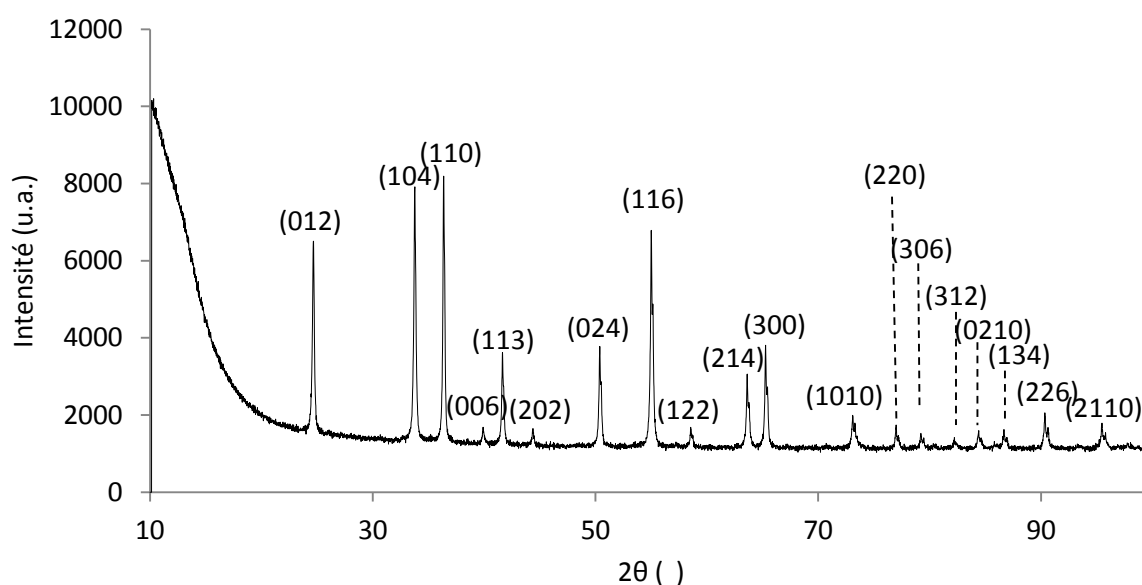


Figure 65 : diffractogramme issu de l'analyse par diffraction des rayons X d'une poudre d'oxyde Cr_2O_3 après un traitement thermique à 800°C

Cette voie de synthèse permet donc, après un traitement thermique adapté, d'obtenir l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Cette voie liquide, dérivée du procédé Pechini, est intéressante puisqu'il est aussi possible de contrôler la viscosité du sol précurseur en fonction de la température et du temps de polymérisation utilisés (paramètre non contrôlable par la voie alcoxyde par exemple). Dans cette partie, nous avons simplement synthétisé l'oxyde Cr_2O_3 , l'étape suivante sera d'adapter à la fois la concentration en cation métallique Cr^{3+} , afin que la quantité soit suffisante pour recouvrir la totalité de la surface de la mousse de SiC, mais aussi la viscosité du sol précurseur afin que celui-ci se dépose uniformément sans boucher les pores constituant la mousse de SiC.

V.1.2. Mise en place du protocole de fonctionnalisation

Comme expliqué dans le chapitre III.1.1, les mousses de β -SiC sont fabriquées par imprégnation d'une matrice en polyuréthane à l'aide d'une barbotine contenant du carbone en excès, dans le but de faire réagir tout le silicium ajouté. Ainsi, après le traitement thermique visant à éliminer la matrice polymère et à former le carbure de silicium, du carbone excédentaire est retenu dans la structure. Il est éliminé à 700°C , c'est pourquoi toutes les mousses de β -SiC sont dans un premier temps traitées à cette température pendant 1h.

Le but du projet est d'obtenir un revêtement de type oxyde, homogène et couvrant, sur un substrat poreux en carbure de silicium. L'épaisseur visée dépend de la nature de l'oxyde utilisé en tant que revêtement sélectif. Cette épaisseur sera calculée pour l'oxyde sélectif choisi par le Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN), partenaire du projet. Dans un premier temps, l'épaisseur visée arbitrairement est donc de l'ordre du micromètre.

Le protocole d'élaboration du sol précurseur est le même que celui présenté dans la partie précédente mais trois concentrations en cation métallique Cr^{3+} ont été étudiées : 0,5 M ; 1,0 M et 1,5 M. La température et le temps de polymérisation sont identiques dans les trois cas (60°C pendant 30 min). Puisque le ratio concentration en composés organiques sur concentration en nitrates est gardé constant (3,1), la quantité de composés organiques va augmenter entraînant une augmentation de la viscosité du sol précurseur. Des mesures rhéologiques ont été réalisées sur chaque sol, les résultats sont reportés dans le Tableau 9.

$[\text{Cr}^{3+}]$ (mol/L)	0,5	1,0	1,5
[HMTA]=[acac] (mol/L)	0,78	1,55	2,33
Viscosité (mPa.s)	15	65	80
Angle de contact ($^\circ$)	17	30	50

Tableau 9 : viscosité du sol précurseur et angle de contact sur SiC en fonction de la concentration en cation métallique Cr^{3+}

Les valeurs de viscosité augmentent considérablement en fonction de la concentration en cation métallique utilisée et donc en fonction de la concentration en composés organiques. Le nombre de chaînes polymériques formées durant la synthèse augmente en effet avec la concentration, ce qui augmente la viscosité du milieu.

Le premier paramètre à vérifier pour garantir l'obtention d'un revêtement homogène et couvrant est la mouillabilité du sol précurseur sur le substrat à revêtir, le SiC dans notre cas. En effet, il faut une bonne affinité physique et chimique entre le sol et le substrat afin que ce dernier soit entièrement recouvert par le sol. Pour évaluer cette affinité, des mesures d'angle de contact ont été réalisées entre les trois sols synthétisés et une pastille de SiC (mise en forme par pressage uniaxial à partir de poudre de β -SiC). Il est évident que la pastille de SiC n'est pas l'équivalent d'une mousse de SiC et l'état de surface de la pastille n'est pas totalement représentative de celle la mousse. En revanche, compte tenu de la planéité, cela s'avère être la meilleure solution pour estimer la mouillabilité du sol sur le SiC. Si l'angle de contact mesuré est inférieur à 90° , le sol est dit mouillant ce qui signifie que l'affinité physico-chimique est suffisante pour déposer le sol précurseur sur le SiC. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 9. L'angle de contact est inférieur à 90° dans les trois cas, ce qui signifie que les trois sols sont mouillants donc aptes au dépôt, quelle que soit la viscosité. En revanche la mouillabilité diminue avec l'augmentation de la viscosité traduisant une augmentation de l'énergie de surface de la goutte déposée sur la pastille de SiC. Ceci est notamment dû à l'augmentation du nombre de chaînes polymériques formées durant la synthèse apparaissant avec l'augmentation de la concentration en composés organiques.

Ainsi, trois mousses sont imprégnées par les trois sols synthétisés, selon la technique décrite dans le chapitre détaillant les techniques expérimentales : les mousses sont immergées dans les sols précurseurs puis le sol excédentaire pouvant boucher les pores est éliminé en faisant passer un flux d'air sur chaque face de la mousse. Une étape de séchage à 90°C précède l'étape de calcination/cristallisation réalisée à 800°C pendant 2h.

Les revêtements de Cr_2O_3 obtenus sont observés par microscopie électronique à balayage (Figure 66) : la microstructure du revêtement peut être assimilée à une microstructure en feuillets qui n'est pas totalement conforme à la surface de la mousse.

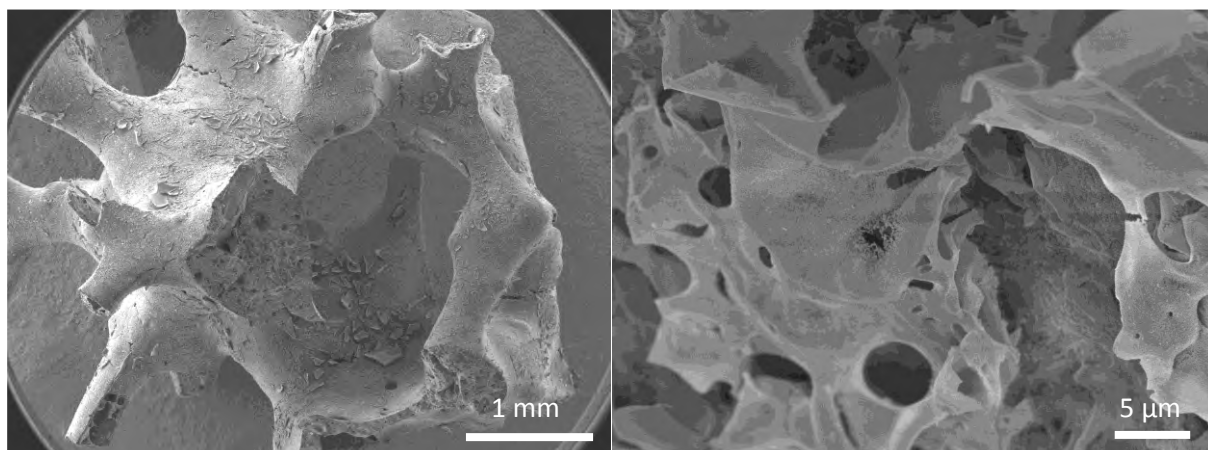


Figure 66 : micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage d'une mousse de SiC imprégnée d'un sol précurseur de l'oxyde Cr_2O_3 ($[\text{Cr}^{3+}] = 1,0 \text{ M}$) puis traitée thermiquement à 800°C pendant 2h

Afin de permettre au revêtement de Cr_2O_3 de mieux adhérer à la surface de la mousse de SiC, il est possible d'ajouter au sol précurseur un plastifiant organique à longues chaînes carbonées, capable de s'accommoder à la surface irrégulière des mousses de SiC lors de l'imprégnation.

V.1.3. Ajout d'un plastifiant

Le polyéthylène glycol (PEG) 35000 a été choisi en tant que plastifiant car il possède de longues chaînes carbonées capables de s'adapter à la topographie de surface de la mousse et d'apporter de la flexibilité au sol précurseur, favorisant l'accroche et la tenue mécanique du revêtement formé. En se basant sur des travaux antérieurs [105], ce plastifiant a été ajouté au sol précurseur avec une concentration de 60 g/L, en fin de réaction de polymérisation, lorsque le milieu réactionnel est encore à 60°C afin de faciliter la dissolution du plastifiant. L'utilisation du PEG 35000 augmente considérablement la viscosité, notamment dans le cas d'un sol contenant 1,5 M de cations métalliques qui atteint alors 220 mPa.s, ce qui modifie l'angle de goutte qui atteint alors 87° . Cependant, c'est dans ces conditions que le revêtement le plus conforme est obtenu. Ces résultats indiquent que le paramètre flexibilité, amené par l'ajout du plastifiant, devient prépondérant face à la mouillabilité qui diminue et la viscosité qui augmente ; le plastifiant permet aux précurseurs contenus dans le sol d'être répartis de façon homogène sur la surface de la mousse. Les micrographies reportées sur la Figure 67-a et la Figure 67-b montrent un revêtement homogène et couvrant, avec une épaisseur proche

de l'objectif fixé c'est-à-dire 800 nm (Figure 67-c). Des grains sphériques d'environ 100 nm constituent le revêtement et sont empilés de manière quasi compacte.

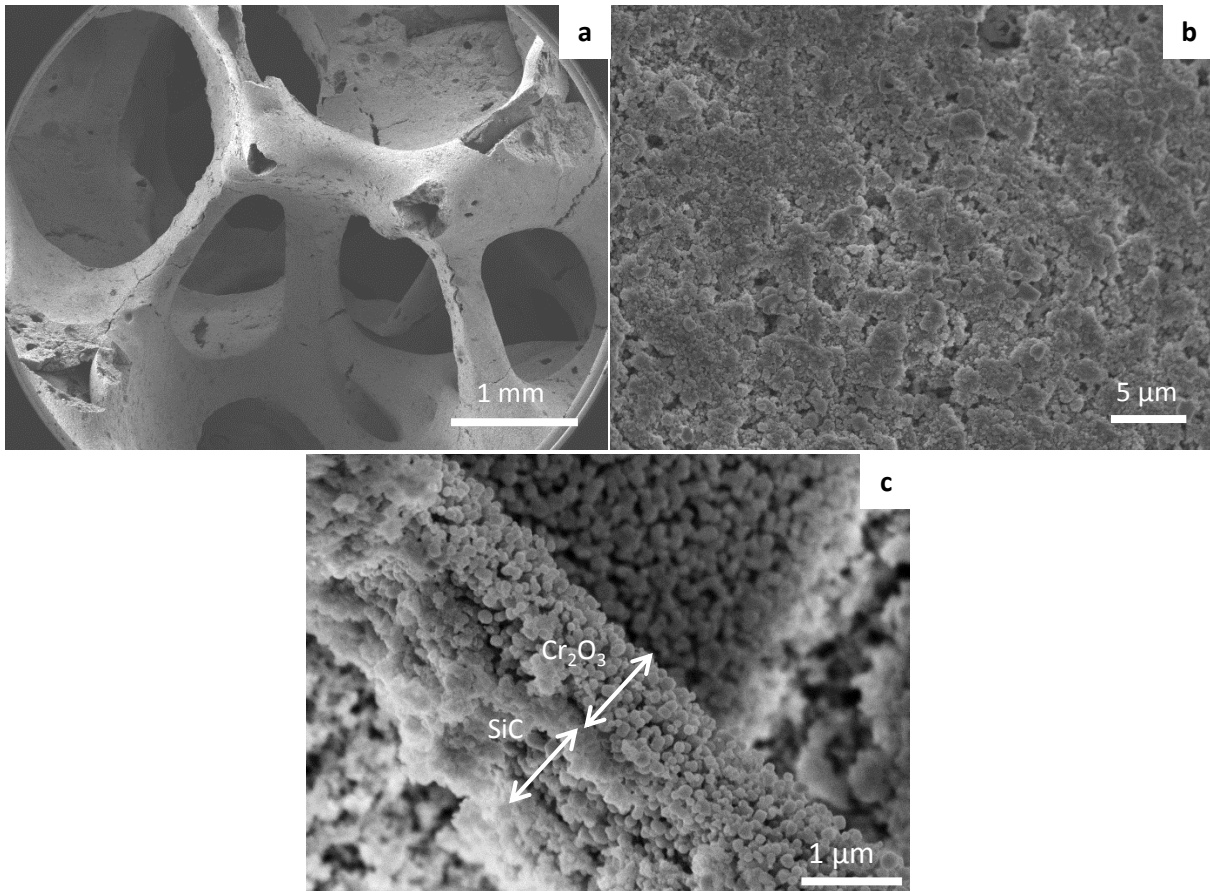


Figure 67 : micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage d'une mousse de SiC revêtue de l'oxyde Cr_2O_3 en suivant le protocole optimisé a) et b) vues de la surface c) vue en coupe

La voie polymère dérivée du procédé Pechini est donc totalement adaptée à la mise en forme d'un revêtement de type oxyde sur un substrat aussi complexe que la mousse de SiC. Afin d'améliorer la conformité du revêtement sur la surface de la mousse, un plastifiant s'avère nécessaire. La concentration en cations métalliques doit être suffisamment élevée pour atteindre une épaisseur proche du micron.

Il sera très difficile dans ces conditions et en suivant ce protocole, d'obtenir une épaisseur plus élevée sans passer par plusieurs étapes d'imprégnations. En effet, la viscosité des sols est très élevée, ceci étant dû à la présence de grandes quantités de composés organiques (HMTA, acac et PEG 35000) ainsi qu'à la température et au temps de polymérisation utilisés. Le sol ne s'écoule plus et la viscosité peut être comparée à celle d'une pâte. Si l'on souhaite augmenter considérablement l'épaisseur, il faudra déposer non plus un sol précurseur, mais un sol chargé

ou une suspension de poudre d'oxyde, technique permettant d'atteindre des épaisseurs de plusieurs microns [70,106].

La Figure 68 reprend schématiquement le protocole optimisé permettant d'obtenir un revêtement de Cr_2O_3 homogène et couvrant sur une mousse de β -SiC.

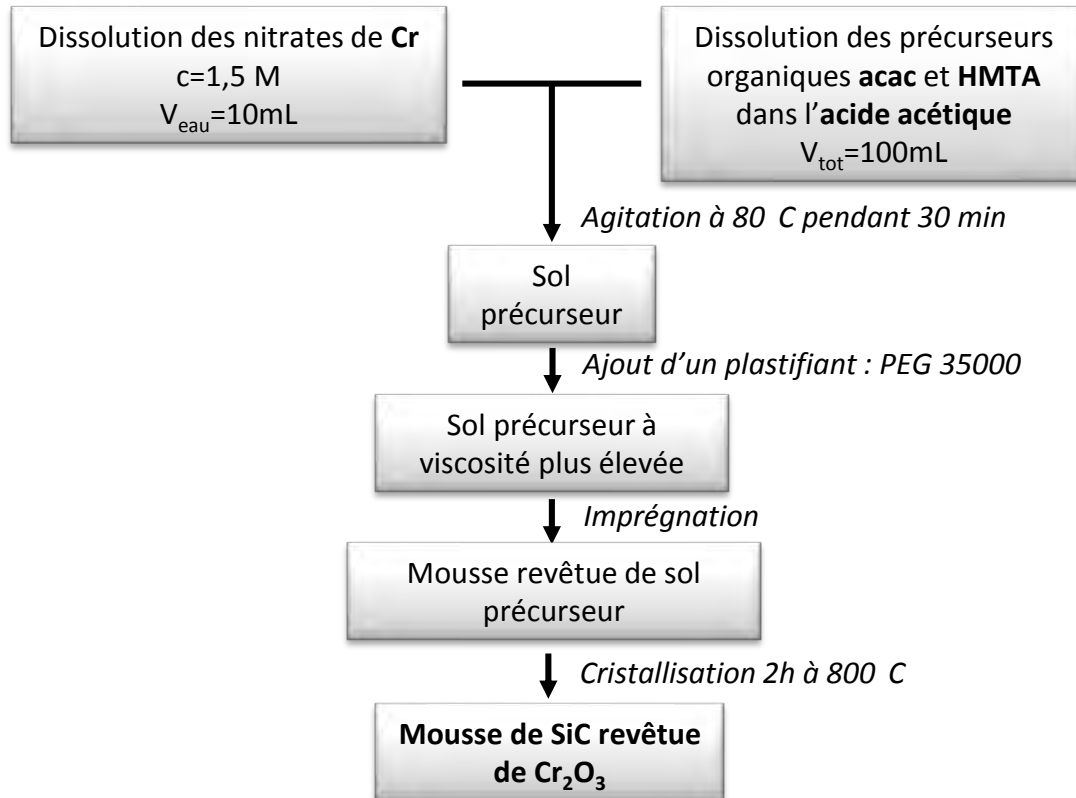


Figure 68 : protocole optimisé de réalisation d'un revêtement de Cr_2O_3 sur mousse de SiC par voie liquide

Cette étude met donc en évidence la faisabilité de la fonctionnalisation d'une mousse de β -SiC par voie liquide. Une étude complémentaire, consistant à tester l'effet de ce revêtement de chromine sur la tenue en température du carbure de silicium, a été réalisée et les résultats obtenus montrent une diminution du taux d'oxydation du SiC, ce qui constitue une information supplémentaire confirmant l'homogénéité du revêtement sur la mousse de SiC [90].

Ce protocole ainsi mis en place a été retenu pour réaliser un revêtement optiquement sélectif sur les mousses dans le but de diminuer l'émission de ces matériaux dans le domaine spectral du rayonnement infrarouge. Au moment où ce choix a été fait, l'oxyde sélectif $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ n'avait cependant pas encore été sélectionné et des adaptations des paramètres seront effectuées dans la suite pour déposer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sur les substrats de SiC.

Les étapes suivantes consistent donc à élaborer un revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, dans un premier temps sur des pastilles de SiC afin de s'affranchir de la difficulté liée à l'utilisation d'un substrat poreux, puis dans un second temps sur les mousses de SiC en adaptant les paramètres.

V.2. Fonctionnalisation de pastilles de SiC par $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

V.2.1. Détermination de l'épaisseur minimale nécessaire par modélisation

Afin de fixer le paramètre épaisseur permettant d'obtenir un revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ totalement opaque et ainsi optimiser la sélectivité spectrale de ce dépôt, le laboratoire LTN, partenaire du projet, et plus particulièrement Benoît Rousseau, a calculé l'épaisseur minimale nécessaire permettant de répondre à la problématique fixée.

Pour calculer cette épaisseur, il faut utiliser la transmissivité réelle T_σ , via la loi de Beer-Lambert :

$$T_\sigma = e^{-K_\sigma d}$$

Où K_σ représente le coefficient d'absorption spectral en cm^{-1} et d l'épaisseur du matériau considéré. Pour calculer l'épaisseur d , on suppose le matériau opaque, ce qui implique une valeur de $T_\sigma = 1\%$ [15]. D'autre part, le coefficient d'absorption spectral est défini par la relation suivante :

$$K_\sigma = 4\pi k_\sigma \sigma$$

Avec σ le nombre d'onde en cm^{-1} et k_σ l'indice d'absorption. Pour calculer ce dernier il faut remonter à l'indice optique complexe, qui est utilisé dès qu'un matériau est absorbant et dont la partie imaginaire décrit l'atténuation de l'onde, avec n indice de réfraction:

$$\tilde{n} = n - ik_\sigma$$

Puis enfin, on accède à la fonction diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}$, qui n'est autre que le carré de cet indice optique complexe, et qui reflète la réponse d'un matériau soumis à une onde électromagnétique. Cette fonction diélectrique peut être évaluée en se basant sur un modèle de Drude à double amortissement [107]. En vulgarisant, un modèle de Drude basique permet de simuler le transport d'électrons dans les milieux conducteurs (métaux par exemple). Dans ce modèle, les charges électroniques n'interagissent pas avec le réseau ionique du matériau. Lorsque la concentration électronique devient plus faible, dans le cas des oxydes faiblement conducteurs, les charges vont interagir avec le réseau, ce qui freine leur circulation, on ajoute

alors un terme d'amortissement au modèle de Drude qui permet de prendre en compte l'interaction de ces charges entre elles ou avec le réseau. Ainsi, en se basant sur les travaux de Lobo *et al.* [39] qui donnent les paramètres du modèle pour le cas d'une couche d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ monocristalline de stœchiométrie $7-\delta = 6,9$ et orientée selon le plan ab, le LTN a calculé l'épaisseur minimale permettant d'obtenir un revêtement opaque, et ce, dans tout le domaine spectral étudié. Les résultats sont présentés sur la Figure 69.

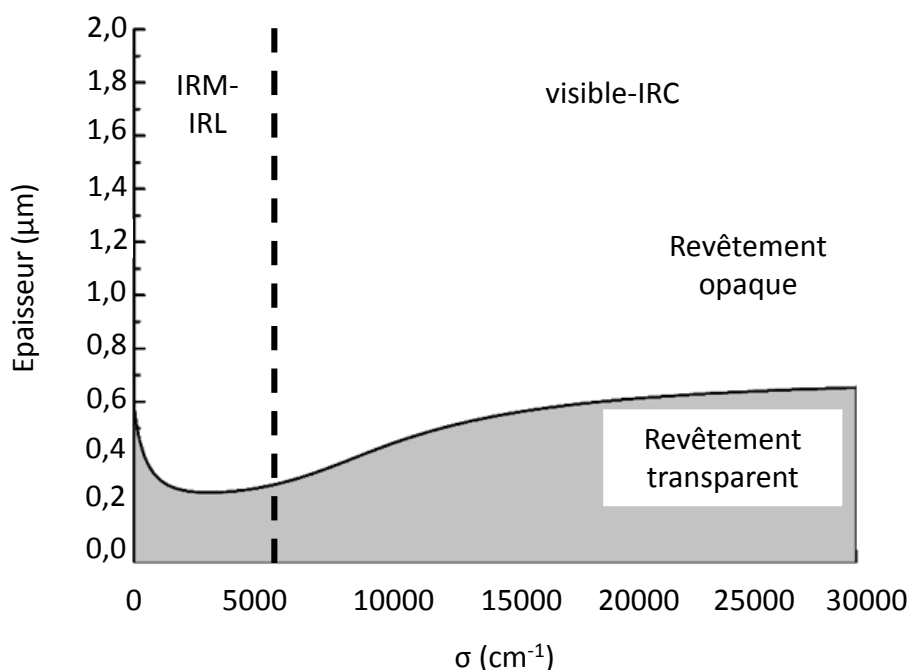


Figure 69 : détermination par modélisation de l'épaisseur minimale nécessaire au dépôt d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour obtenir un revêtement opaque

D'après ces résultats, l'épaisseur minimale à considérer pour avoir un revêtement opaque dans tout le domaine spectral étudié (rayonnements infrarouges et visibles) dans ces travaux est de 600 nm. Cette épaisseur est en accord avec les travaux présentés précédemment puisqu'en réalisant un revêtement par voie polymère dérivée du procédé Pechini une épaisseur de dépôt de 800 nm est atteinte.

V.2.2. Réalisation de sols précurseurs en vue de mettre en forme un revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Dans l'objectif de mettre en forme un revêtement d'épaisseur de l'ordre du micron, le protocole de fonctionnalisation mis en place dans la première partie de ce chapitre a été utilisé [108]. Les réactifs sont les mêmes que ceux décrits dans le chapitre IV à savoir des nitrates d'yttrium, de baryum et de cuivre concernant les précurseurs cationiques ;

l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'acétylacétone (acac) concernant les précurseurs organiques. Plusieurs problèmes se sont présentés. En effet, pour conserver les concentrations en cations métalliques utilisés pour synthétiser l'oxyde de chrome (1,5 M) et obtenir une épaisseur de dépôt de l'ordre du micron, il faut utiliser une grande quantité de nitrate de baryum. Or, la solubilité de ce composé dans l'eau étant faible (8,7 g/100 mL), un volume d'eau très élevé est nécessaire pour solubiliser le nitrate. Ce grand volume d'eau doit être éliminé par évaporation lors de la réaction de polymérisation réalisée à 100°C. Cependant, le temps de chauffe nécessaire à l'élimination de l'eau est long et entraîne une élévation de la viscosité du sol précurseur synthétisé. En effet, plus le temps de réaction de polymérisation est long, plus les chaînes polymères formées sont nombreuses et longues, entraînant l'augmentation de la viscosité. Le sol précurseur, s'apparentant alors à une pâte, devient difficile à utiliser pour mettre en forme un revêtement.

Le nitrate de baryum a alors été remplacé par un acétate de baryum ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) dont la solubilité dans l'eau est plus élevée (72 g/100 mL). Cependant, lorsque l'acétate est dissous dans l'eau avec les nitrates de cuivre et d'yttrium, les ions nitrates présents dans le milieu se complexent avec les ions baryum pour former de nouveau le nitrate de baryum qui précipite. Considérant ces résultats, il a été décidé de synthétiser un sol précurseur de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ moins concentré en cations métalliques et dans lequel de la poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ déjà cristallisée serait ajoutée. Ainsi, cette technique, consistant à préparer un sol « chargé » en poudre, permet d'ajouter de la matière précurseur à partir de laquelle peut croître l'oxyde. Cependant, lors de la synthèse du sol précurseur, un précipité vert est apparu dans le milieu. (Remarque : ce sol est celui utilisé lors de la synthèse des poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et ce problème n'avait pas été identifié puisque le sol précurseur est directement calciné sans passer par l'étape de dépôt or les précipités formés n'ont été observés qu'après dépôt sur pastille, cependant ceci ne fut pas un obstacle à la formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous forme de poudre). Des travaux antérieurs [63] ont montré que des précipités peuvent apparaître lorsque le pH du milieu réactionnel est trop élevé. Ainsi le pH du sol étant principalement déterminé par le solvant (acide acétique, pH=3,2), de l'acide chlorhydrique HCl a été ajouté jusqu'à disparition du précipité, c'est-à-dire pour un pH<2. Dans ce sol stabilisé, a alors été ajoutée de la poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1% en masse), synthétisée selon le protocole décrit dans le chapitre IV. Lors du dépôt de ce sol par trempage-retrait sur pastille de SiC, un précipité

bleu-vert est apparu durant l'étape de séchage. Il s'avère que l'oxyde YBa₂Cu₃O_{7-δ} est dissous pour un pH<2, ce sont les résidus qui sont observés après trempage-retrait.

La mise en forme d'un revêtement d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} sur SiC en utilisant un sol précurseur ou un sol chargé précurseur a donc été abandonnée. Comme la synthèse d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} par voie polymère est concluante et permet d'obtenir une poudre de faible granulométrie (agrégats de taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres après broyage et tamisage, voir chapitre IV), des suspensions de ces poudres seront réalisées dans le but de mettre en forme un revêtement d'épaisseur contrôlée sur SiC.

V.2.3. Mise en suspension de poudres et dépôt par trempage-retrait

La mise en suspension de poudres d'oxyde dans un solvant est une technique couramment utilisée au laboratoire. Un solvant azéotropique de méthyléthylcétone (MEK) et d'éthanol (EtOH), dans les proportions volumique 60-40, est utilisé en tant que milieu de dispersion dans lequel est ajouté un dispersant. En se basant sur des travaux antérieurs réalisés au laboratoire [109] étudiant divers dispersants et leurs quantités optimales à utiliser, le polyvinylpyrrolidone (PVP) 3500 a été choisi et ajouté à hauteur de 2,5% en masse par rapport à la masse de poudre d'YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Il permet, par un effet stérique dû aux longues chaînes carbonées présentes dans sa structure, d'empêcher la réagglomération de la poudre dispersée.

Les poudres d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} mises en suspension sont celles synthétisées dans le chapitre IV. Pour rappel, la synthèse est réalisée par voie polymère, un traitement thermique sous flux d'air à 850°C permet d'obtenir l'oxyde pur cristallisé mais aggloméré. Pour désagglomérer la poudre, un broyage mécanique dans un broyeur à boulets en agate est réalisé à 400 tr/min pendant 1h. La poudre est ensuite tamisée (tamis de 160 μm) afin d'éliminer les agrégats de taille supérieure à la taille du tamis.

La suspension est réalisée selon le protocole suivant : dans le solvant MEK-EtOH est ajouté le dispersant, sous agitation mécanique, puis la solution est placée sous agitation ultrasonore pour homogénéiser le milieu. La poudre d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} est ensuite ajoutée petit à petit, sous agitation mécanique, afin de bien la disperser dans le milieu. La suspension est à nouveau sonifiée durant 30 min afin de bien disperser chaque composant et d'avoir une bonne stabilité.

Dans un premier temps, les dépôts sont mis en forme sur des pastilles de SiC (et non des mousses) afin de s'affranchir de la difficulté liée à l'utilisation de mousses de SiC, ne serait-ce que pour les étapes de caractérisations des échantillons (structure, microstructure et propriétés optiques), relativement plus aisées dans le cas de pastilles que de mousses.

Une suspension à 30% en masse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a donc ensuite été déposée par trempage-retrait sur des pastilles de SiC (vitesse de retrait de 200 mm/min), puis l'étape de séchage à 90°C a été suivie par une étape de traitement thermique à 850°C sous flux d'air pendant 1h, dans le but de densifier le revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ainsi mis en forme. Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée afin de vérifier si la structure de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ n'avait pas été modifiée durant le traitement thermique. Or, il s'avère que l'indexation du diffractogramme (Figure 70) met en évidence la formation de carbonate de baryum BaCO_3 durant le traitement thermique (ainsi que d'autres phases, non indexées sur le diffractogramme par soucis de clarté). En effet, le baryum est un élément qui est très réactif vis-à-vis du carbone (ici fourni par le SiC). De plus, les atomes d'yttrium réagissent fortement avec le silicium formant des silicates d'yttrium. L'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est ainsi dissocié et de nombreuses phases se forment à l'interface entre le revêtement et le substrat.

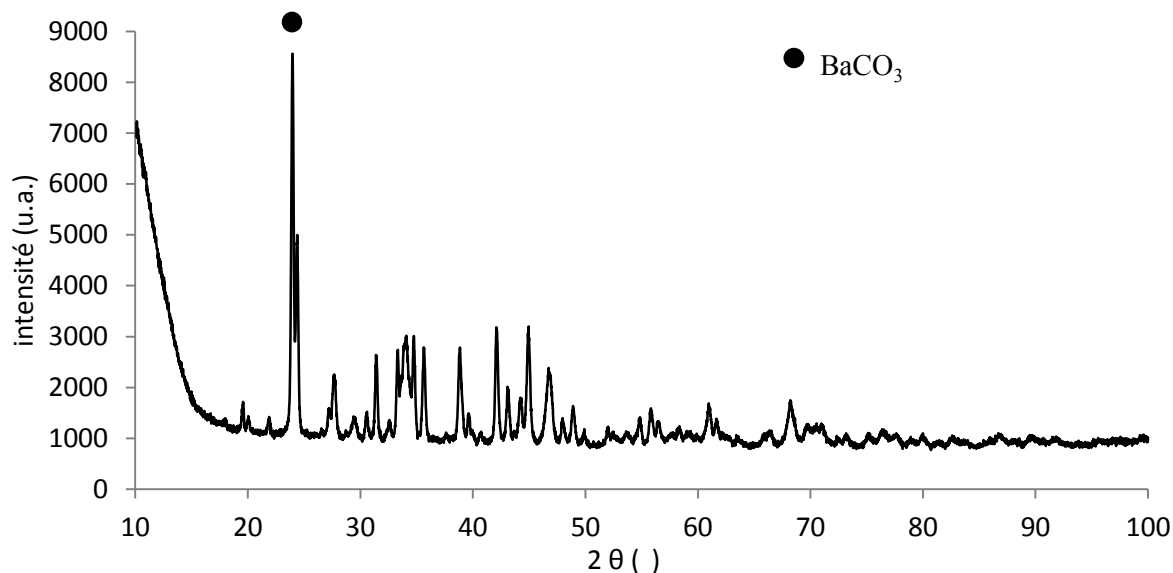


Figure 70 : diffractogramme issu de l'analyse par diffraction des rayons X d'une pastille de SiC revêtue d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ après un traitement thermique à 850°C sous flux d'air pendant 1h

Pour empêcher la décomposition de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ suite aux réactions avec le substrat, une couche barrière « intermédiaire » a été réalisée. Des travaux ont montré que la zircone ZrO_2 pouvait empêcher la diffusion du silicium et donc la réaction avec l'yttrium [110].

Pour réaliser cette couche barrière, le protocole décrit dans la partie « V.1.2 Mise en place du protocole de fonctionnalisation », permettant de fonctionnaliser des mousses de SiC, a été utilisé.

Un oxynitrate de zirconium ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$) a été choisi en tant que précurseur cationique, les précurseurs organiques restent le HMTA et l'acac. Sachant que le ratio concentration en composés organiques sur concentration en nitrates est gardé constant (choisi égal à 3,1), une concentration en cation métallique de 0,5 M a été choisie pour ne pas que la quantité en composés organiques soit trop élevée et ainsi maîtriser la viscosité du sol précurseur après polymérisation à 60°C pendant 30 min. En effet, la couche de zircone formée ne doit pas être trop épaisse pour ne pas créer des contraintes lorsque le revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sera déposé, ce qui pourrait fragiliser l'ensemble. Enfin, du PEG 35000 est ajouté en tant que plastifiant pour assurer une bonne flexibilité du système. Même si les pastilles de SiC ont une topographie moins accidentée que les mousses, nous avons tout de même conservé le même protocole, pour fonctionnaliser des mousses de SiC et ainsi favoriser le transfert par la suite. Des premiers essais de dépôt par trempage-retrait ont été réalisés (vitesse de retrait de 200 mm/min), suivis par une étape de séchage et de calcination/cristallisation à 700°C pendant 2h. Ce premier revêtement ainsi obtenu n'était pas totalement couvrant, ceci étant dû probablement à la trop faible concentration en cations métalliques utilisée. Pour ajouter de la matière sans augmenter considérablement la viscosité, le protocole suivant a été retenu : une première couche de sol précurseur (garantissant une bonne affinité chimique) a été déposée comme présenté précédemment. Après une étape de séchage à 90°C, une deuxième couche de sol précurseur est déposée dans lequel 1% en masse de TOSOH (zircone commerciale) a été ajoutée. Après une seconde étape de séchage à 90°C, suivie d'une étape de calcination/cristallisation à 700°C pendant 2h, une couche homogène et couvrante de ZrO_2 de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur a pu être obtenue (Figure 71).

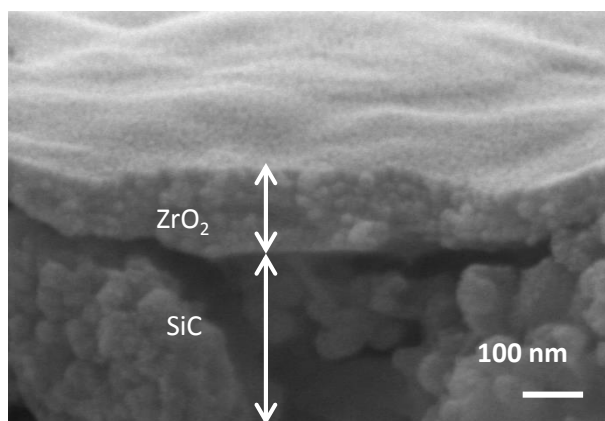


Figure 71 : micrographie issue de l'analyse par microscopie électronique à balayage d'une pastille de SiC revêtue d'une couche de zircone ZrO_2

La température de 700°C a été choisie assez élevée pour former la zircone lors de l'étape de calcination/cristallisation mais aussi plus faible que les températures de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ afin de pouvoir favoriser la consolidation du système substrat/couche barrière de ZrO_2 /revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

La suspension d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ décrite précédemment est donc à nouveau déposée sur la pastille de SiC possédant maintenant une sous-couche barrière de ZrO_2 . Un traitement thermique à 850°C sous flux d'air pendant 1h est alors appliqué. L'analyse par diffraction des rayons X ne met pas en évidence la décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ce qui indique que la couche de ZrO_2 mise en forme agit en tant que couche barrière à la diffusion des cations métalliques.

V.2.4. Caractérisations structurales et microstructurales des pastilles de SiC revêtues

Les pastilles de SiC recouvertes d'une sous-couche de ZrO_2 et d'un revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été analysées par microscopie électronique à balayage et les micrographies sont reportées sur la Figure 72. La Figure 72-a est une vue de la surface, c'est-à-dire du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, elle met en évidence un dépôt homogène et couvrant. Des fissures sont présentes sur toute la surface et sont apparues lors du traitement thermique, suite au relâchement des contraintes induites par les différences de coefficients d'expansion thermique de chaque matériau. Enfin, des défauts de surface de quelques dizaines de micromètres sont visibles (Figure 72-a), ils proviennent des substrats de SiC et sont dupliqués par le revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La Figure 72-b est une vue en coupe de la pastille revêtue. Le revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est identifié et son épaisseur est d'environ $10\ \mu\text{m}$. Une couche

intermédiaire plus compacte d'environ 2 μm est discernable entre le revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et la pastille de SiC.

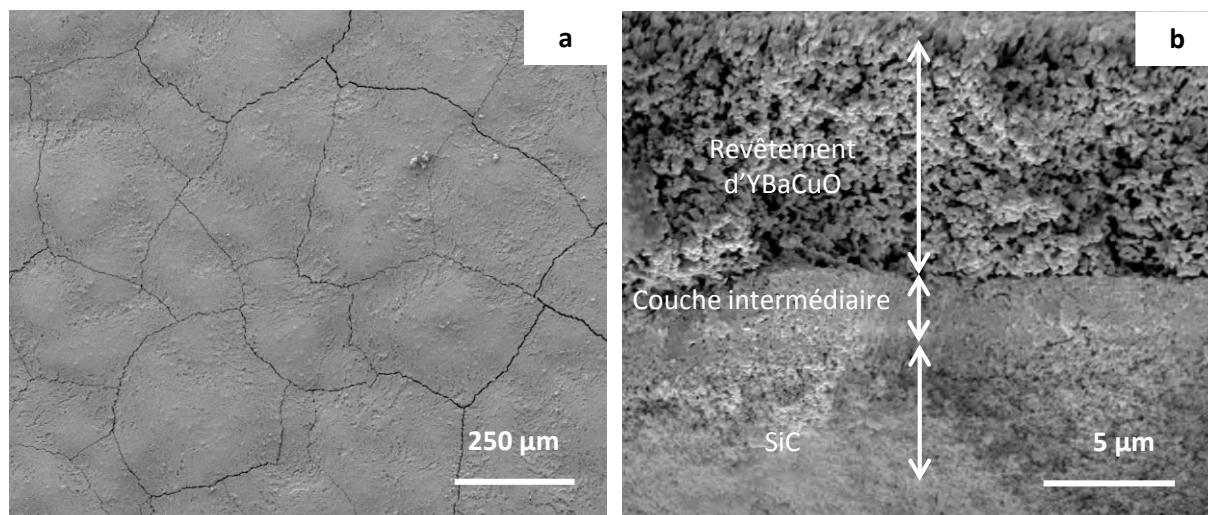


Figure 72 : micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage d'une pastille de SiC revêtue d'une sous-couche de ZrO_2 et d'une couche d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a) vue de la surface b) vue en coupe

Afin d'identifier la nature de cette couche intermédiaire, un revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ plus fin a été réalisé sur une pastille de SiC recouverte de ZrO_2 , à partir d'une suspension chargée à 10 % en masse de poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Un traitement thermique à 850°C sous flux d'air pendant 1h a été appliqué. La pastille ainsi revêtue a été analysée par diffraction des rayons X et l'indexation du diffractogramme met en évidence la formation de différents oxydes (Figure 73) (remarque : le signal de diffraction associé à la zircone est trop faible, comparé aux autres composés, pour être mis en évidence sur le diffractogramme).

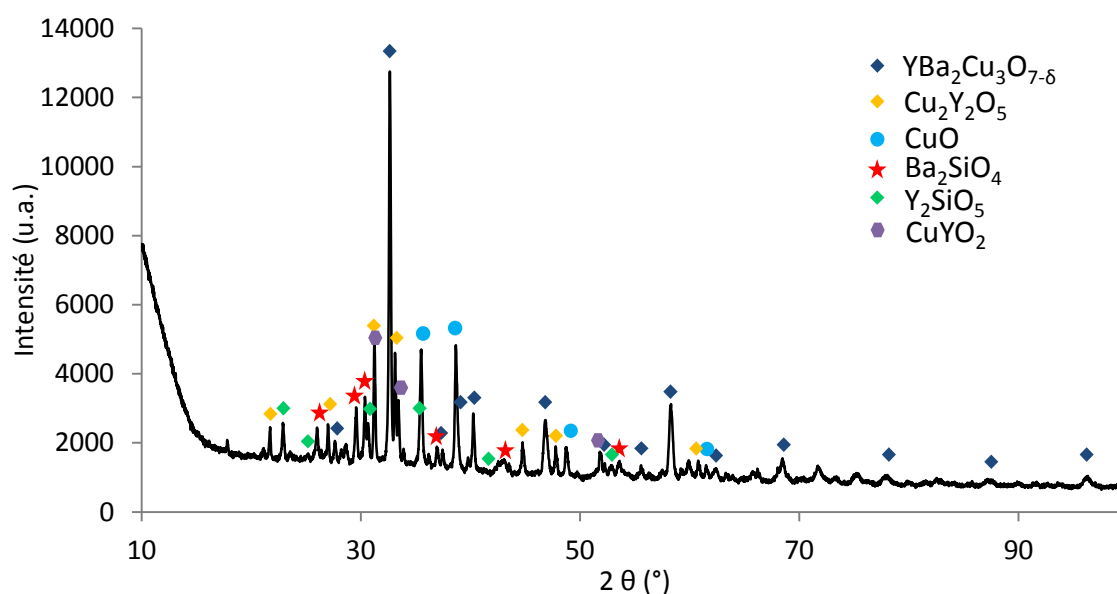


Figure 73 : détermination des phases formées dans la couche intermédiaire par diffraction des rayons X

Le silicium issu du substrat ainsi que l'yttrium et le baryum issus du revêtement présentent de fortes affinités entre eux, ces éléments migrent afin de former des phases stables. Ainsi, comme observé sur le diffractogramme (Figure 73), de nouvelles phases à base de silicates se créent (Ba₂SiO₄ et Y₂SiO₅). Ces composés constituent alors la couche intermédiaire observée par microscopie électronique, qui croît jusqu'à une épaisseur maximale puisque tout l'YBa₂Cu₃O_{7-δ} du revêtement n'a pas réagi et est encore observé sur le diffractogramme. Cette nouvelle couche permet ainsi le bon ancrage du revêtement YBa₂Cu₃O_{7-δ} sur le substrat. D'après ces informations, la couche de ZrO₂ a donc pour rôle de ralentir le processus de diffusion des éléments, ce qui permet de conserver le revêtement YBa₂Cu₃O_{7-δ} sur la pastille de SiC, tout en améliorant son ancrage sur le substrat.

V.2.5. Sélectivité spectrale des pastilles de SiC revêtues

Ce protocole de fonctionnalisation ainsi mis au point sera adapté aux mousses de SiC. Mais dans un premier temps, l'étape suivante consiste à vérifier si le revêtement d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} possède les mêmes propriétés optiques que les pastilles d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} étudiées dans le chapitre IV. Pour rappel, ce revêtement doit permettre de diminuer l'émissivité thermique observée dans le domaine spectral infrarouge, tout en conservant une forte absorptivité solaire. Lors des précédents résultats obtenus, il ressortait que la microstructure et la stœchiométrie en oxygène d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} influençaient la sélectivité spectrale de l'oxyde. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la microstructure la moins rugueuse et la stœchiométrie en oxygène la plus élevée, paramètres obtenus après un traitement thermique sous flux d'air à 925°C. Ce même traitement thermique a naturellement été réalisé sur les revêtements d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} afin de viser ces performances. Cependant, il s'est avéré que cette température était trop élevée, la barrière sacrificielle n'agissant plus, et tout l'oxyde YBa₂Cu₃O_{7-δ} diffusant alors dans le substrat. D'autres températures plus basses ont été testées et deux échantillons ont été réalisés : un ayant été traité thermiquement à 850°C sous flux d'air pendant 1h et un à 875°C dans les mêmes conditions. Au-delà de cette température on observe la diffusion du revêtement d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} à travers la barrière sacrificielle dans le substrat. La stœchiométrie d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} dans le revêtement a été calculée en se basant sur la méthode présentée dans le chapitre IV (détermination des paramètres cristallins par « profile matching », puis calcul du degré d'orthorhombicité DO selon la méthode établie par

Graf *et al.* [44]). Des valeurs de $7-\delta=6,4$ et $6,5$ ont ainsi été déterminées pour les revêtements mis en forme respectivement à 850°C et 875°C . En comparaison, les pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ réalisées dans les mêmes conditions de traitement thermique présentent une stœchiométrie en oxygène inférieure à $6,3$, ce qui signifie que l'oxygénation des revêtements est plus efficace que l'oxygénation des pastilles.

Les propriétés optiques de ces pastilles de SiC revêtues d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été analysées. Comme présenté dans le chapitre IV, les lois de Kirchhoff sont appliquées : à l'équilibre thermodynamique l'absorptivité $\alpha(\sigma, T, \theta)$ est égale à l'émissivité $\epsilon(\sigma, T, \theta)$, avec σ nombre d'onde en cm^{-1} ; T la température et θ l'angle directionnel. De plus, pour un matériau hétérogène et diffusant, la relation suivante est observée :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) + \hat{\rho}(\sigma, T, \theta) + \hat{\tau}(\sigma, T, \theta) = 1$$

Où $\hat{\rho}(\sigma, T, \theta)$ et $\hat{\tau}(\sigma, T, \theta)$ sont respectivement la réflectivité et la transmissivité spectrales directionnelles hémisphériques.

Ainsi, dans un premier temps, la transmissivité spectrale normale hémisphérique (TNH) a été mesurée, elle est nulle dans tout le domaine étudié ce qui signifie qu'une part du rayonnement incident est absorbée par l'oxyde et l'autre part est réfléchi. Pour déterminer la part de rayonnement absorbée, la réflectivité est mesurée puis l'absorptivité est déduite de la formule ci-dessus simplifiée du terme correspondant à la transmissivité :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) = 1 - \hat{\rho}(\sigma, T, \theta)$$

Les résultats d'absorptivité et d'émissivité des pastilles de SiC revêtues et non revêtues sont reportés sur la Figure 74.

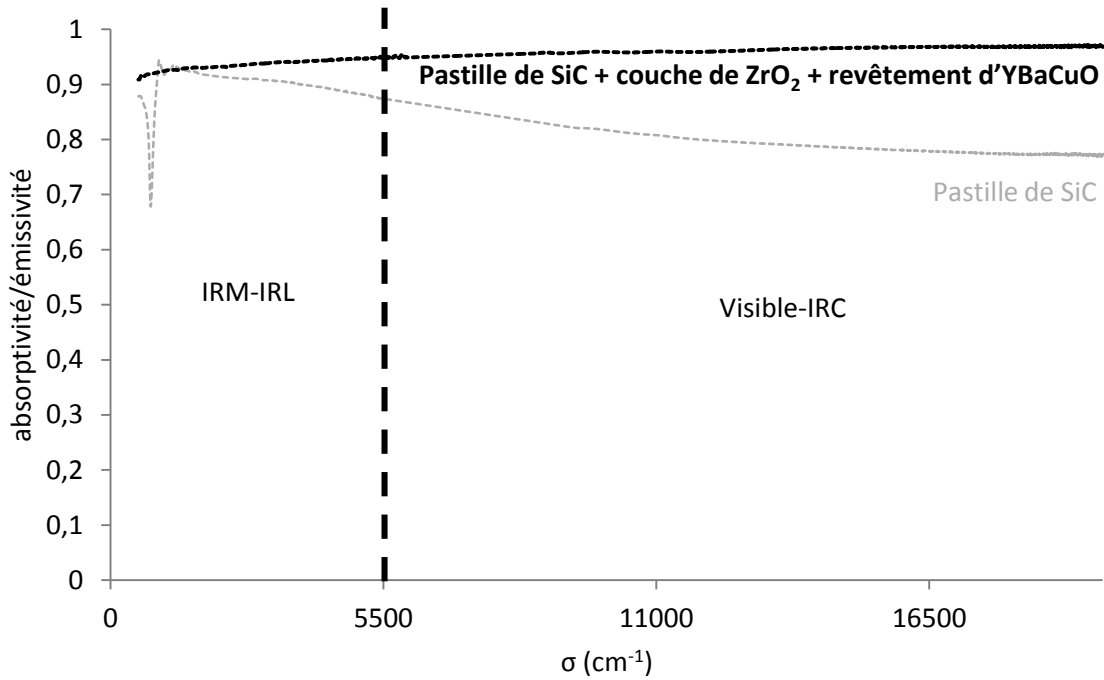


Figure 74 : absorptivité/émissivité d'une pastille de SiC revêtue d'une sous-couche de ZrO_2 et d'une couche d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et traitée thermiquement à 850°C sous flux d'air pendant 1h

Seuls les résultats obtenus pour le revêtement traité thermiquement à 850°C sont reportés car les deux revêtements présentent quasiment les mêmes propriétés optiques. Les raisonnements effectués pour le revêtement mis en forme à 850°C sont donc aussi valables pour celui mis en forme à 875°C .

Afin de quantifier la sélectivité spectrale du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, l'émissivité thermique ϵ_T et l'absorptivité solaire α_S ont été calculées de la même manière que pour les pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Pour rappel, ces grandeurs normales, intégrées sur toutes les gammes spectrales considérées, permettent de déterminer la quantité de flux solaire reçue par l'oxyde ainsi que le flux thermique perdu. Comme présenté dans le chapitre IV, les calculs se font selon les deux équations suivantes :

$$\epsilon_T(T) = \frac{\int_{\sigma_{min}}^{\sigma_{coupure}} E(\sigma, T) B(\sigma, T) d\sigma}{\int_{\sigma_{min}}^{\sigma_{coupure}} B(\sigma, T) d\sigma} \quad (1)$$

et

$$\alpha_S(T) = \frac{\int_{\sigma_{coupure}}^{\sigma_{max}} E(\sigma, T) S(\sigma) d\sigma}{\int_{\sigma_{coupure}}^{\sigma_{max}} S(\sigma) d\sigma} \quad (2)$$

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 10.

	Revêtement d' YBaCuO 850°C	Pastille d' YBaCuO 850°C	Pastille de SiC
ϵ_T	0,94	0,84	0,90
α_s	0,97	0,90	0,79

Tableau 10 : émissivité thermique et absorptivité solaire d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous forme de pastille et sous forme de revêtement, comparaison avec les valeurs issues des pastilles de SiC

Ce revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mis en forme à 850°C ne présente pas l'émissivité thermique attendue. Pour rappel, l'émissivité thermique doit tendre vers zéro dans le domaine spectral des rayonnements infrarouges. Ici, cette émissivité thermique est augmentée par rapport aux valeurs calculées pour les pastilles de SiC ce qui est contraire à nos attentes. En revanche, l'absorptivité solaire est considérablement améliorée (augmentation de 23%) en comparaison avec la valeur calculée pour le SiC.

Si maintenant on compare les valeurs d'émissivité thermique et d'absorptivité solaire des revêtements avec les valeurs obtenues pour des pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ayant été mises en forme à la même température, on remarque une augmentation des deux valeurs dans le cas du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Le premier paramètre pouvant influencer la sélectivité est la stœchiométrie en oxygène, qui n'est pas identique entre les revêtements et les pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Cependant cette stœchiométrie est plus élevée dans le cas des revêtements, on pourrait donc s'attendre à une valeur d'émissivité thermique plus faible puisqu'il a été montré que l'émissivité thermique diminuait lorsque la stœchiométrie en oxygène d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ augmentait. Afin de comprendre d'où provient cette différence de valeur d'émissivité thermique et d'absorptivité solaire, une comparaison microstructurale a été effectuée entre les revêtements et les pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traités à 850°C et 875°C. Les micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage sont représentées sur la Figure 75. Une différence de porosité très nette est visible entre les revêtements (Figure 75-a et Figure 75-c) et les pastilles (Figure 75-b et Figure 75-d).

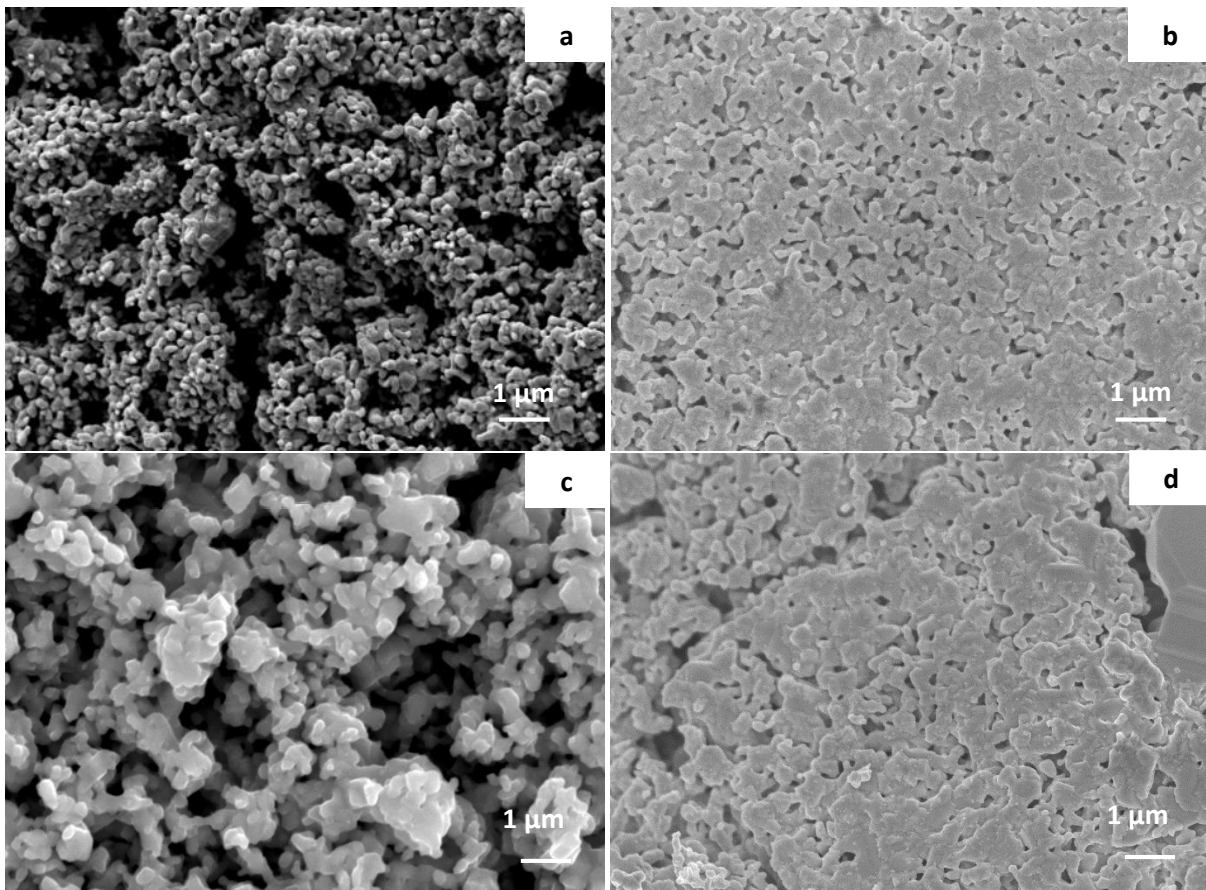


Figure 75 : comparaison des micrographies représentant $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traité à 850°C 1h sous flux d'air a) sous forme de revêtement b) sous forme de pastille ; à 875°C 1h sous flux d'air c) sous forme de revêtement d) sous forme de pastille

Pour compléter ces analyses par microscopie électronique, les surfaces de chaque échantillon ont été observées par profilométrie sur une aire de 25 mm^2 (Figure 76).

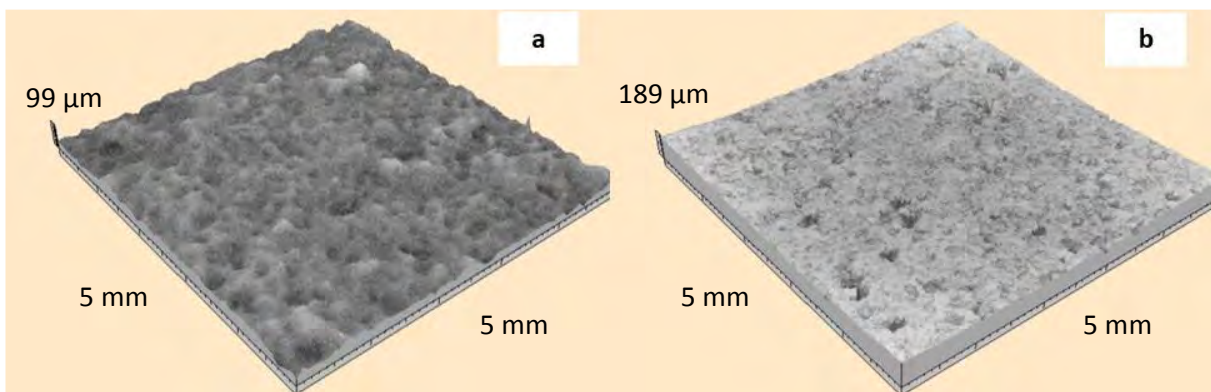


Figure 76 : profil de surface en 3D a) du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ déposé sur pastille de SiC puis mis en forme à 850°C b) d'une pastille d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mise en forme à 850°C

Le profil de surface tridimensionnel du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mis en forme à 850°C (Figure 76-a) est nettement plus accidenté que celui de la pastille d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mis en forme dans les mêmes conditions (Figure 76-b), ce qui est en accord avec les résultats observés par microscopie électronique. Les valeurs de rugosités moyennes (S_a) considérées sur toute la

surface analysée ont été déterminées : dans le cas du revêtement d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} la valeur de Sa est de 6,5 μm tandis que dans le cas de la pastille d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} la valeur de Sa est de 12,5 μm. Ces valeurs semblent contradictoires avec les observations faites précédemment puisque la rugosité moyenne de la pastille est plus élevée, c'est pourquoi une étude en deux dimensions a été réalisée en parallèle. La Figure 77 présente un profil de surface relevé sur chaque échantillon obtenu sur une ligne de 5 mm (l'analyse a été réalisée en de multiples zones de la surface de chaque échantillon et les profils obtenus sont tous relativement semblables).

La Figure 77-a représente un profil de la surface du revêtement d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} déposé sur le SiC, ce profil est caractéristique d'un système revêtement/substrat. Les niveaux de surface varient d'environ 60 μm selon l'axe z. La Figure 77-b représente un profil de surface de la pastille d'YBa₂Cu₃O_{7-δ}, la surface est moins nivelée dans ce cas puisque les niveaux varient jusqu'à 20 μm selon l'axe z, cependant des « trous » de profondeur importante en comparaison de la rugosité moyenne sont observés (à x=0,6 mm sur la ligne d'observation), c'est pourquoi la valeur de rugosité surfacique moyenne (Sa) est plus élevée dans le cas des pastilles d'YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

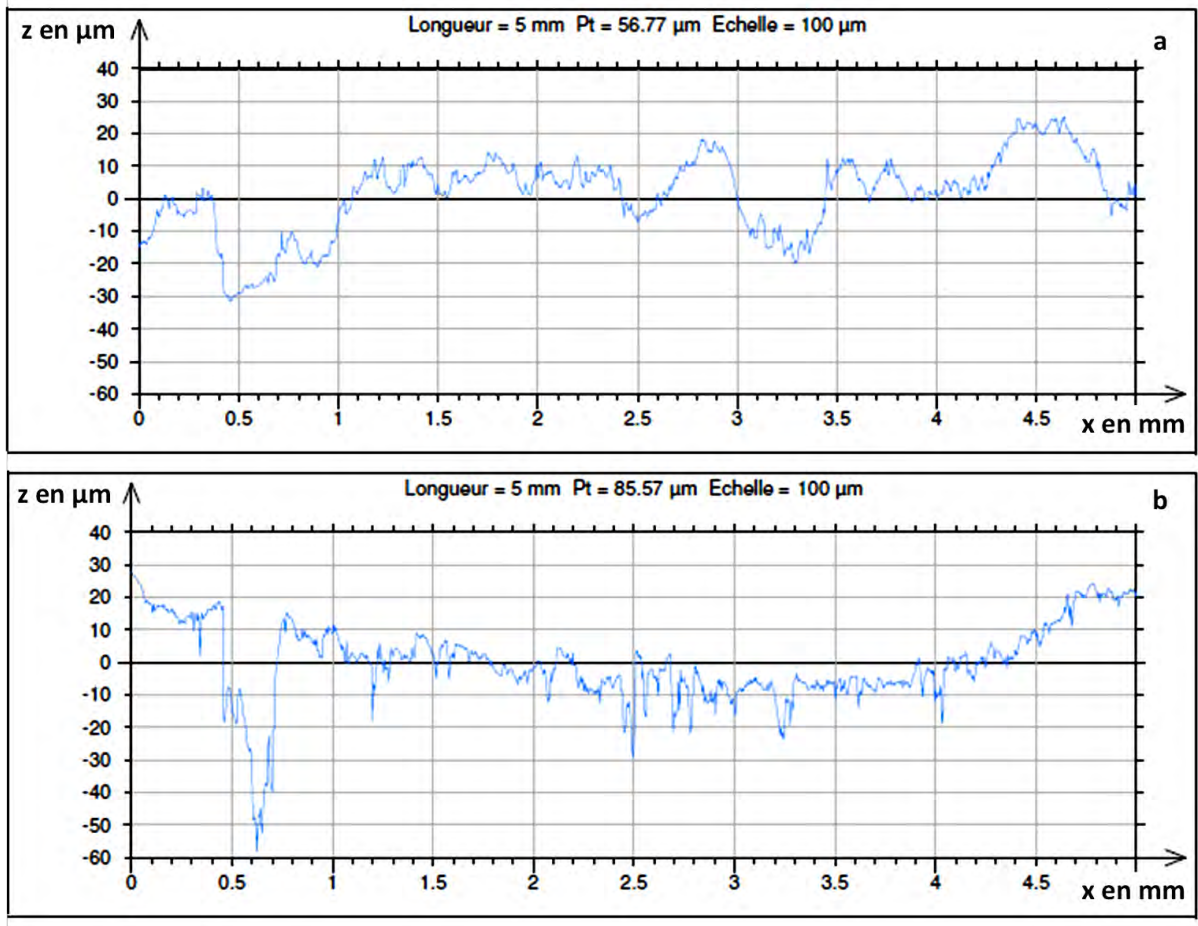


Figure 77 : profil de surface en 2D a) du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ déposé sur pastille de SiC puis traité 850°C b) d'une pastille d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitée à 850°C

Si maintenant on considère les largeurs des défauts topographiques constituant la surface (le long de l'axe x), celles-ci sont plus élevées dans le cas du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (jusqu'à 0,5 mm) que dans le cas de la pastille d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (inférieures à 0,1 mm).

La simple observation des profils surfaciques en trois dimensions puis en deux (selon les axes x et z) confirme ainsi les observations réalisées par microscopie électronique : les revêtements d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont une rugosité de surface nettement plus importante que les pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mises en forme dans les mêmes conditions.

Cette différence est due à la densification des revêtements qui n'est pas la même que celle des pastilles. En effet, la porosité est plus élevée dans le cas des revêtements ce qui induit une rugosité plus élevée. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Rozenbaum *et al.* [111] qui ont montré, sur des céramiques d'alumine, que l'influence de la porosité aux fortes épaisseurs optiques équivaut à un problème de rugosité. L'émissivité des matériaux est augmentée avec la porosité aux faibles nombres d'onde (ce qui correspond au domaine de vibration du réseau dans l'infrarouge lointain). Les rayonnements incidents seront moins

réfléchis car ils resteront piégés dans la microstructure. En effet, les aspérités de surface augmentent le chemin optique parcouru par l'onde incidente entraînant une augmentation de l'absorptivité du matériau et donc de l'émissivité, et ce, contrairement aux pastilles qui présentent une surface moins rugueuse et plus dense. L'influence de la microstructure sur la sélectivité spectrale n'avait pas été nettement mise en évidence par l'étude des pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En revanche, dans le cas des revêtements d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, la microstructure présente un rôle primordial et influence les propriétés optiques au même titre que la stœchiométrie en oxygène. En effet, dans le cas des revêtements d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mis en forme à 850°C ou à 875°C, la stœchiométrie en oxygène a été améliorée comparée aux pastilles mises en forme à la même température, mais n'a pas entraîné de diminution notable de l'émissivité thermique. En revanche, l'absorptivité solaire a été améliorée.

Le principal défaut de ces couches d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ réside donc dans la forte porosité/rugosité de la microstructure. Afin de diminuer l'émissivité thermique, il faudrait densifier considérablement le revêtement. Des travaux ont été réalisés par Rousseau *et al.* [55], sur substrat plan, et dans lesquels un revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ relativement dense est réalisé présentant des propriétés optiques sélectives correctes. Une solution précurseur d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ à base de trifluoroacétate est déposée par spin-coating sur un monocristal de LaAlO_3 orienté, permettant d'obtenir, après un traitement thermique adapté dont une étape d'oxygénation à 450°C, un film très peu poreux, orienté, avec une stœchiométrie en oxygène élevée. Ce revêtement présente un caractère hautement réfléchissant dans le domaine infrarouge. Il est à noter que leur substrat est monocristallin et orienté, ce qui favorise également l'orientation du dépôt en formation lors du traitement thermique. Pour rappel, cette orientation permet d'observer une meilleure sélectivité spectrale puisque des charges sont confinées dans le plan d'orientation ce qui permet d'augmenter la réflectivité de l'oxyde. Dans notre cas, les pastilles de SiC ne sont ni monocristallines ni de structure orientée et ne favoriseront donc pas l'orientation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

D'autre part, l'étape d'oxygénation à 450°C dans leur cas leur permet d'obtenir une stœchiométrie en oxygène élevée. Dans nos travaux, des étapes de recuit sous flux d'air ou sous oxygène ont été testés afin d'augmenter la teneur en oxygène de l'oxyde mais le calcul des stœchiométries obtenues n'indique pas d'amélioration considérable et cela ne permet donc pas d'obtenir une meilleure sélectivité. Il semble donc difficile d'obtenir un revêtement plus compact directement par dépôt d'une solution puis par traitement thermique. En

revanche, une technique de traitement thermique flash ou de densification par laser (« Laser melting ») peut être utilisée sur revêtements poreux, comme on peut le voir dans les travaux de Kobylanska *et al.* [112], et dans lesquels une barrière thermique est densifiée à partir de l'élévation locale de la température engendrée par le laser. Cette technique pourrait ainsi être adaptée à la densification du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ déposé sur les pastilles de SiC. D'autres techniques que la voie liquide existent pour revêtir un substrat plan, par exemple Lobo *et al.* [39,40] déposent $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par ablation laser pulsée sur substrat monocristallin orienté de MgO ce qui leur permet d'obtenir un revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ orienté selon le plan ab et qui présente une très bonne sélectivité optique. D'autre part, des couches de l'oxyde orienté ont pu être obtenues sur substrats polycristallins d'acier, par dépôt par laser pulsé (PLD), en insérant une couche tampon de zircone yttrée orientée favorisant elle-même l'orientation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [113].

Cependant, ce protocole de fonctionnalisation a pour but d'être adapté sur substrat poreux puisque la finalité du projet est de fonctionnaliser des mousses. Cette fonctionnalisation n'est pas possible par voie physique, c'est pourquoi le protocole proposé, permettant de fonctionnaliser du carbure de silicium par l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, est adapté à l'objet final que sont les mousses de SiC.

V.3. Fonctionnalisation des mousses de SiC par $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

V.3.1. Protocole et caractérisation

Le procédé de fonctionnalisation des mousses de β -SiC par l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a été mis en place en se basant sur les paramètres optimaux établis au fil des chapitres présentés dans cette thèse.

Comme expliqué précédemment, les mousses sont traitées thermiquement à 700°C pendant 1h afin d'éliminer le carbone excédentaire présent dans la structure.

Ensuite, afin d'éviter la diffusion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans la mousse de SiC, une sous-couche barrière de ZrO_2 a été mise en forme puisqu'elle a montré son efficacité en tant que couche d'anti-diffusion. Cette sous-couche est déposée selon le protocole d'imprégnation mis en place dans la partie V.1. Pour cela, un sol précurseur est synthétisé (voir partie V.2.) puis déposé par imprégnation : la mousse est immergée dans le sol puis un flux d'air est appliqué

sur chaque face afin d'éliminer le sol excédentaire. Ensuite, après une étape de séchage à 90°C pendant 1h, une deuxième couche de sol précurseur est imprégnée, sol dans lequel 1% en masse de ZrO_2 commerciale (TOSOH) est ajouté afin d'apporter une base de matière au sol précurseur. Enfin, un traitement thermique de cristallisation est appliqué à 700°C pendant 2h. Le revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est ensuite mis en forme en imprégnant une suspension de l'oxyde à 30% en masse dispersé dans le solvant MEK-EtOH (60-40) dans lequel 2,5% du plastifiant PVP a été ajouté. Un traitement thermique à 850°C sous flux d'air pendant 1h a été appliqué pour consolider l'ensemble mousse de $\beta\text{-SiC}$ /sous-couche de ZrO_2 /revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

La surface des échantillons obtenus a été analysée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies sont représentées sur la Figure 78.

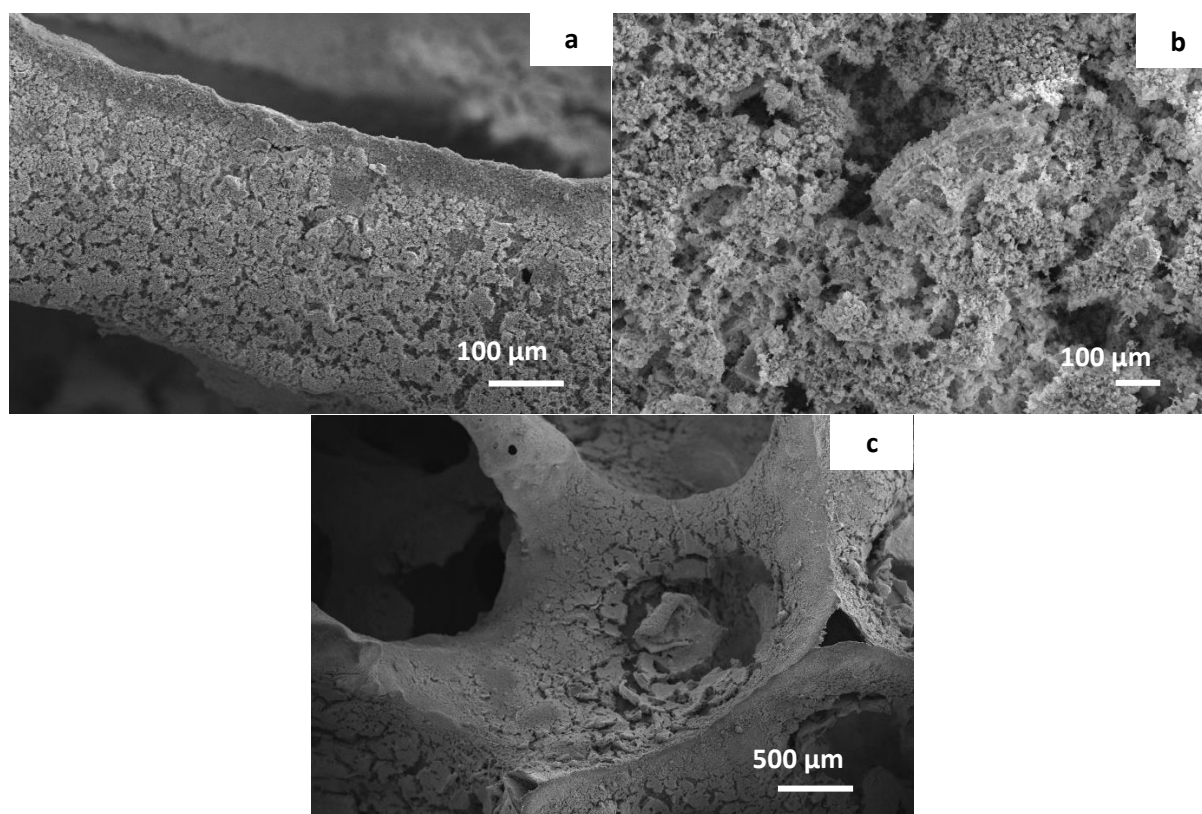


Figure 78 : micrographies issues de l'analyse par microscopie électronique à balayage d'une mousse de SiC revêtue d'une sous-couche de ZrO_2 et d'une couche d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ après un traitement thermique sous flux d'air à 850°C pendant 1h

Le revêtement obtenu n'est pas totalement homogène. En effet, à cause de la topographie de surface accidentée de la mousse, des zones de rétention sont observées. La suspension d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est retenue au niveau des brins (Figure 78-a) et des cols bouchés (Figure 78-c). Des surépaisseurs de revêtement sont observées entraînant le décollement de celui-ci dans

certaines zones (Figure 78-c). La microstructure du revêtement est semblable à celle observée dans les revêtements mis en forme sur pastille de SiC puisque la porosité est importante (Figure 78-b).

Afin de vérifier le taux de recouvrement du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, des analyses élémentaires qualitatives par EDX ont été réalisées en différents points de différents brins pour s'assurer de la présence des atomes d'yttrium, de baryum et de cuivre. Chaque raie du spectre élémentaire ainsi obtenu a été indexée selon les énergies des rayons X émis, caractéristiques de chaque élément (Figure 79).

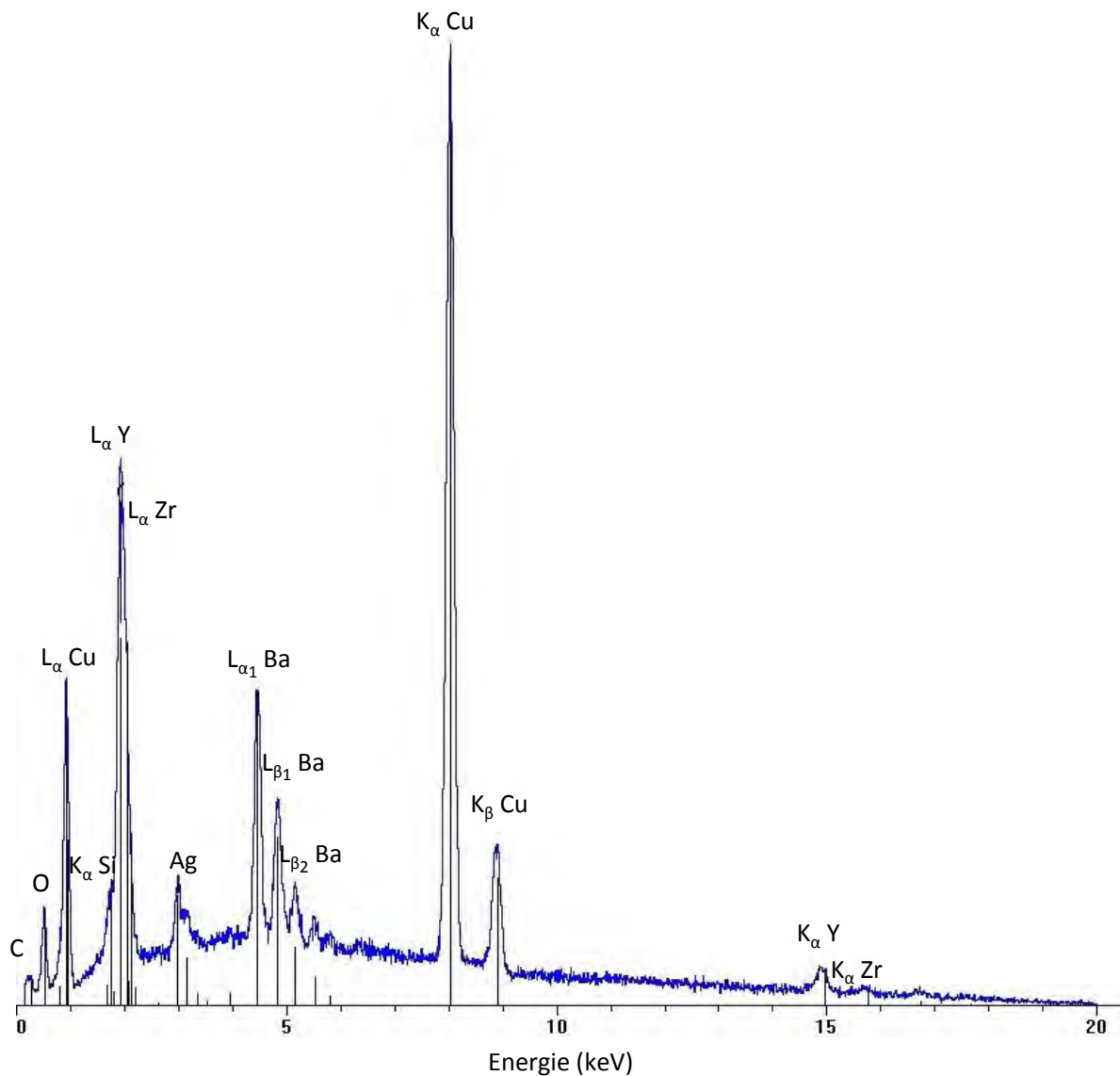


Figure 79 : spectre élémentaire issu de l'analyse par EDX d'une mousse de SiC revêtue d'une sous-couche de ZrO_2 et d'un revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

En combinant le protocole d'imprégnation d'une mousse par un oxyde présenté dans la partie V.1. avec le protocole de fonctionnalisation du SiC présenté dans la partie V.3., un revêtement

d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} a été mis en forme sur une mousse de SiC. Ce revêtement est couvrant, cependant il présente quelques inhomogénéités dues aux irrégularités de surface mais aussi à la morphologie complexe de ces substrats. Les perspectives seront ici de comprendre pourquoi ce revêtement présente des hétérogénéités locales en modifiant des paramètres de synthèse et de mise en forme tels que le pourcentage de poudre d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} utilisé dans la suspension, l'utilisation d'additifs tels que le PEG 35000 pour apporter de la flexibilité au sol précurseur de l'oxyde constituant le revêtement, ou encore la température de traitement thermique utilisée pour mettre en forme le revêtement.

Les mesures de sélectivité spectrale ont été réalisées afin d'estimer l'efficacité de ce revêtement en se basant sur le taux de recouvrement du revêtement, globalement acceptable.

V.3.2. Mesure de la sélectivité spectrale

Les propriétés optiques des mousses de SiC revêtues d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} et non revêtues ont été analysées, plus particulièrement les réflectances et transmittances spectrales normales hémisphériques (TNH) ont été mesurées sur des échantillons de 10 mm d'épaisseur et à température ambiante. Les mesures ont été réalisées sur les deux faces principales de la mousse et les résultats obtenus sont identiques, quelle que soit la face analysée. Ceci met en évidence une certaine homogénéité « macroscopique » du revêtement dans tout le volume de la mousse de SiC.

Comme pour les pastilles et les revêtements d'YBa₂Cu₃O_{7-δ}, l'absorbance et l'émittance ont été déduites des mesures de réflectance et transmittance (RNH et TNH) selon les lois de Kirchhoff détaillées précédemment. Les spectres obtenus sont reportés sur la Figure 80.

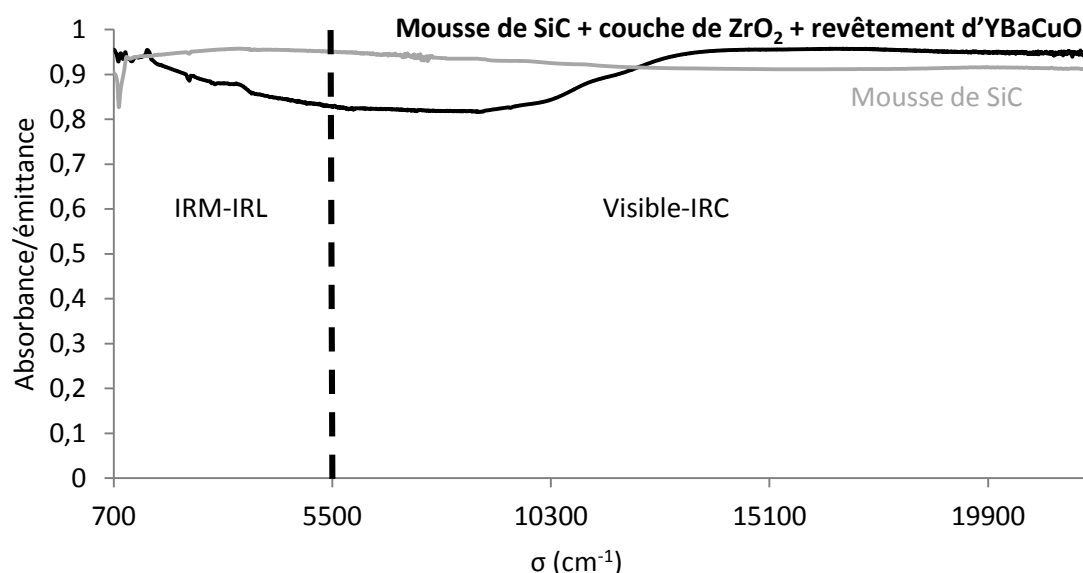


Figure 80 : absorbance et émittance d'une mousse de SiC revêtue d'une sous-couche de ZrO_2 et d'une couche d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ après un traitement thermique sous flux d'air à 850°C pendant 1h et d'une mousse non revêtue

Afin de quantifier l'efficacité du revêtement sur les mousses de SiC, l'émittance thermique ϵ_T et l'absorbance solaire α_s ont été calculées de la même manière que pour les pastilles et revêtements d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Les valeurs calculées sont reportées dans le Tableau 11.

	Revêtement d' YBaCuO sur mousse de SiC	Mousse de SiC
ϵ_T	0,86	0,95
α_s	0,94	0,85

Tableau 11 : émittance thermique et absorbance solaire de mousses de SiC revêtues d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et non revêtues

Dans un premier temps, si l'on compare les valeurs d'émittance thermique et d'absorbance solaire du SiC, on remarque que le SiC sous forme de mousse (Tableau 11) est plus absorbant et émissif que le SiC sous forme de pastille (Tableau 10). En effet, le trajet optique du rayonnement incident sera plus grand dans un matériau poreux que dans un matériau dense comme les pastilles de SiC. Ces phénomènes sont donc comparables avec ceux observés entre un revêtement dense et un revêtement poreux, mais à une échelle macroscopique. La mousse de SiC sera ainsi plus absorbante que la pastille de SiC.

Si on s'intéresse maintenant aux mousses fonctionnalisées, l'émittance thermique des mousses de SiC revêtues d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ diminue de près de 10%, tandis que l'absorbance solaire augmente de près de 11%. Ces résultats sont très prometteurs car il faut tenir compte de l'inhomogénéité du dépôt, observée par microscopie, qui va dégrader les propriétés

optiques du revêtement. Une optimisation de ce dépôt permettrait une nette amélioration de la sélectivité spectrale.

Afin de comparer nos résultats avec les résultats issus de la modélisation et d'envisager l'efficacité optimale pouvant être atteinte par ce revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, le Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN) et plus particulièrement Benoît Rousseau, a modélisé la réponse optique d'une mousse de SiC revêtue d'un revêtement idéal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de 600 nm d'épaisseur, de stœchiométrie en oxygène $7-\delta=6,9$ et orienté selon le plan ab (Figure 81).

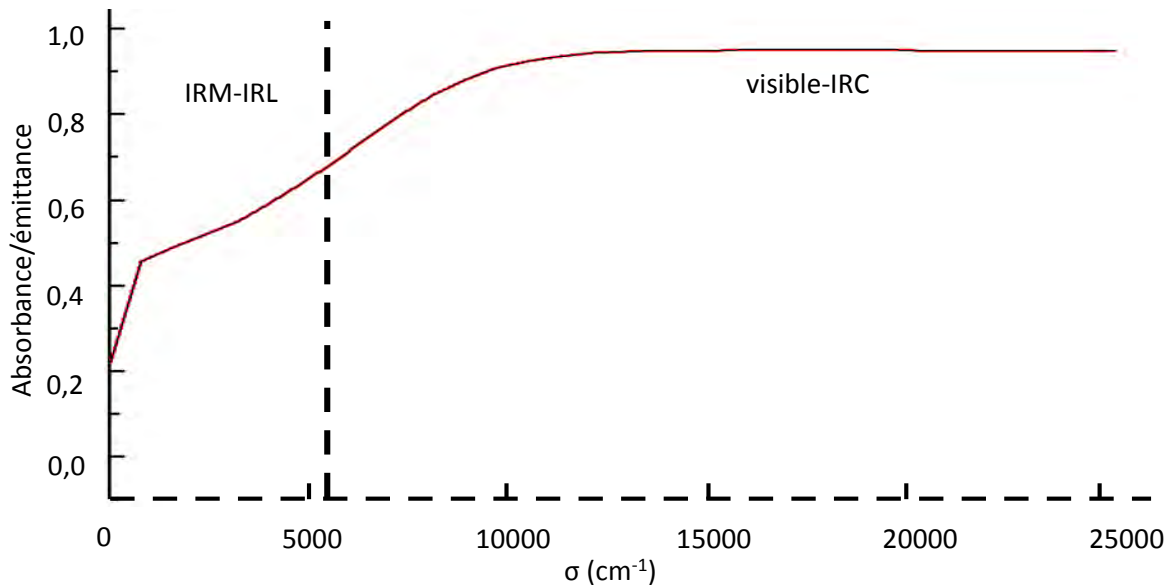


Figure 81 : détermination par la modélisation de la réponse optique d'une mousse de SiC revêtue d'une couche d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de 600 nm d'épaisseur

Pour cela, un modèle de Drude à double amortissement plus oscillateurs a été utilisé. Pour expliquer ce modèle, considérons tout d'abord le modèle de Drude qui, comme expliqué au début de la partie V.2., permet de simuler le transport d'électrons dans les milieux conducteurs qui n'interagissent pas avec le réseau ionique du matériau. Si on considère des oxydes faiblement conducteurs, la concentration électronique devient plus faible, les charges vont interagir avec le réseau, ce qui freine leur circulation, on ajoute alors un terme d'amortissement au modèle de Drude. Enfin, dans certains cas, à cause de contraintes structurales, des charges peuvent être confinées dans le plan ab et forment avec le réseau des pseudo-oscillateurs appelés polarons dont il faut tenir compte dans la modélisation [107]. A partir de ce modèle et en reprenant les valeurs issues des travaux de Lobo *et al.* [39] qui donnent les paramètres du modèle pour le cas d'une couche d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ monocristalline, de 600 nm d'épaisseur, de stœchiométrie $7-\delta = 6,9$ et orientée selon le plan ab, le LTN a ainsi

calculé le spectre de réflectance de la mousse revêtue, convertie sur la Figure 81 en spectre d'absorbance/émittance.

Ces résultats de modélisation montrent combien le revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est prometteur (dans un cas idéal) et permet de diminuer l'émittance thermique du SiC qui passe de 0,95 à 0,59 tout en maintenant une absorbance solaire élevée de 0,92.

Les résultats obtenus dans ces travaux sont donc encourageants et vont dans le sens d'une optimisation de la sélectivité spectrale d'une mousse de SiC. Les recherches à venir doivent se concentrer sur l'optimisation de la mise en forme du revêtement : il faut diminuer la rugosité de surface en densifiant le dépôt tout en augmentant la stœchiométrie en oxygène.

V.4. Vers une utilisation à haute température

En considérant l'application à très haute température du matériau (l'absorbeur volumique peut atteindre des températures de 1500°C en quelques minutes) nous nous sommes finalement intéressés à l'évolution structurale d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ lorsqu'il est utilisé en température. Pour cela, une étude par diffraction des rayons X en température a été réalisée *in situ* sur poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ entre la température ambiante (TA) et 950°C. Les diffractogrammes obtenus sont reportés sur la Figure 82 et la zone comprise entre $2\theta=45^\circ$ et $2\theta=49^\circ$ a été plus particulièrement analysée.

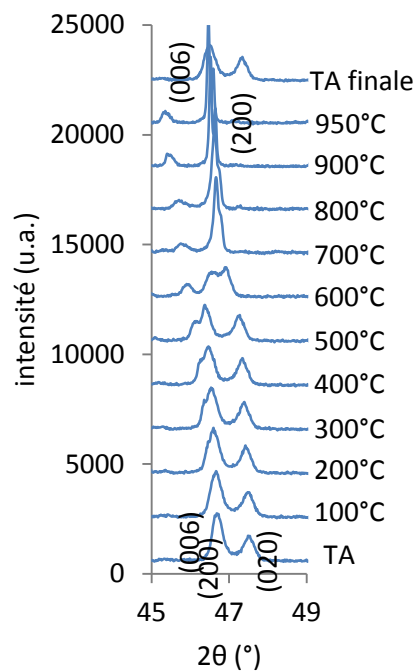


Figure 82 : diffractogrammes issus de l'analyse par diffraction des rayons X réalisée en température sur une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Les pics indexés (200), (006) et (020) présents dans cette zone à TA indiquent que l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est cristallisé dans le système orthorhombique car ses paramètres de maille a et b sont différents. Lorsque la température augmente, le pic indexé (020) disparaît à partir de 600°C indiquant que les paramètres de maille a et b sont égaux. De plus, les pics indexés (200) et (006), qui sont presque confondus, se dédoublent plus nettement puisque le paramètre de maille c augmente entraînant un décalage de ce pic vers les angles de diffraction plus faibles. Ces informations indiquent que la structure cristalline est quadratique. A la fin du traitement thermique, à TA, les deux pics indexés (200) et (020) sont de nouveau observés ce qui signifie que la structure cristalline d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est de nouveau orthorhombique. Ces résultats indiquent que l'oxygène présent dans la structure est éliminé lorsque la température augmente. La structure cristalline évolue continuellement, de façon réversible, entre le système orthorhombique et le système quadratique. En revanche, la stœchiométrie en oxygène avant et après traitement thermique est sensiblement la même, ce qui confirme la réversibilité du phénomène de « désoxygénation ».

V.5. Conclusions

Comme cela a été mis en évidence dans ces travaux, la sélectivité spectrale d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dépend largement de la stœchiométrie en oxygène de l'oxyde et donc de la structure cristalline. Si l'oxyde est utilisé au-delà de 500°C, les propriétés optiques risquent d'être dégradées. Cet oxyde ne peut donc pas être utilisé en tant que tel dans les conditions retenues dans le projet à savoir une température d'utilisation de l'absorbeur volumique de 1000°C, voire plus. En revanche, il existe des applications utilisant l'énergie solaire qui fonctionnent à plus basse température et à plus faible concentration du rayonnement solaire et pour lesquelles $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ serait plus adapté. Par exemple, le projet Astorix, financé par l'ANR, et qui a débuté en 2014, a aussi pour problématique de diminuer l'émissivité thermique de matériaux en réalisant des couches sélectives. Cependant, ces matériaux seront utilisés dans des centrales solaires types Fresnel linéaire travaillant à plus basses températures (aux alentours de 500°C) [114]. D'autre part, d'autres oxydes mixtes, de structure type spinelle et à base de cobalt, présentent des propriétés sélectives intéressantes [20]. L'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ étant complexe (variation de la stœchiométrie etc.), on peut imaginer adapter les protocoles de synthèse et fonctionnaliser les mousses de SiC par ces nouveaux matériaux. La filière

oxydes sélectifs est donc toujours intéressante à développer et les travaux exposés dans cette thèse montrent les paramètres à prendre en compte pour fonctionnaliser un substrat, qu'il soit plan ou hautement poreux.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse, inscrits dans le cadre du projet OPTISOL, avaient pour but de répondre à la problématique suivante : comment fonctionnaliser un substrat hautement poreux en carbure de silicium, par un revêtement de type oxyde, afin d'en optimiser les propriétés optiques ? Pour répondre à cette problématique, différentes étapes ont été nécessaires.

Dans un premier temps, les mousses de carbure de silicium ont été caractérisées afin de déterminer leur structure et leur microstructure. La morphologie complexe a ensuite été mise en évidence par microtomographie X, qui est une technique d'analyse non destructive permettant de reconstruire en trois dimensions l'objet analysé. Par une analyse numérique approfondie, à partir du logiciel iMorph, des informations statistiques ont été extraites mettant en évidence la complexité des mousses (cellules ellipsoïdales et orientées, cols bouchés, porosité à l'intérieur des brins, etc.). L'étude du comportement des mousses soumises à de hautes températures révèle que le carbure de silicium, dans sa structure β , s'oxyde à partir de 700°C et une couche de silice se forme, d'abord protectrice, puis fragilisante. En considérant l'application haute température décidée dans le projet, ces mousses de β -SiC ne sont pas adaptées. Une alternative serait d'utiliser non pas la phase β du carbure de silicium mais la phase α , dont la tenue en température est meilleure. Ainsi, la société SICAT travaille à la mise en forme de mousses d' α -SiC qui pourront être utilisées en tant que support mécanique des absorbeurs et fonctionnalisées en adaptant les protocoles mis en place dans le cadre de ces travaux.

La deuxième étape de cette thèse a été de synthétiser un oxyde présentant une sélectivité spectrale adaptée. Ainsi l'émittance thermique doit être proche de zéro dans le domaine spectral du rayonnement infrarouge et l'absorbance solaire doit être proche de un. L'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a été choisi puisque des travaux antérieurs ont montré qu'il présentait les propriétés optiques requises à savoir une bonne absorbance du rayonnement solaire et une faible émittance du rayonnement infrarouge. En termes de procédé, la voie liquide a été choisie pour synthétiser ce matériau puisqu'elle permet d'obtenir des oxydes de grande pureté, tout en contrôlant la nature cristallographique et la stœchiométrie des phases synthétisées. Les propriétés optiques ont tout d'abord été étudiées sur des pastilles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ afin de confirmer, dans un premier temps, la sélectivité de l'oxyde. Il a ainsi été mis en évidence l'influence de la stœchiométrie en oxygène et de la microstructure sur la sélectivité spectrale : les résultats optimaux sont obtenus pour une forte teneur en oxygène et une faible rugosité de surface. Sachant que cet oxyde présente une émittance thermique

plus faible que celle du carbure de silicium et conserve une bonne absorbance solaire, il a été choisi pour fonctionnaliser le carbure de silicium. Dans un premier temps, l'étude a été réalisée sur des pastilles de carbure de silicium afin de s'affranchir des difficultés liées à l'utilisation d'une mousse. Le protocole de fonctionnalisation optimisé consiste ainsi à déposer, par trempage-retrait, un sol chargé précurseur de la zircone qui, après traitement thermique adapté, permet d'obtenir un revêtement homogène et couvrant de 140 nm. Cette couche ralentit le phénomène de diffusion observé entre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et le substrat. Le revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a été ensuite mis en forme par dépôt d'une suspension de l'oxyde suivi d'un traitement thermique adapté ce qui a permis d'obtenir un revêtement homogène et couvrant de 10 μm d'épaisseur. Les propriétés optiques des pastilles de carbure de silicium ainsi fonctionnalisées ont été étudiées et la sélectivité spectrale ne s'est pas révélée concluante puisque l'émittance thermique n'a pas été diminuée. La comparaison entre un revêtement et une pastille d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mis en forme dans les mêmes conditions de traitement thermique a montré des différences de sélectivité spectrale qui s'expliquent majoritairement par une rugosité de surface très élevée dans le cas des revêtements d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Cette rugosité est liée à une densification incomplète du revêtement qui entraîne une porosité élevée. Cette porosité va augmenter le trajet optique du rayonnement incident et par conséquent augmenter l'absorptivité et l'émissivité du revêtement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Pour améliorer la sélectivité spectrale, il faut donc améliorer deux points très importants qui influencent majoritairement les propriétés optiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

1) la stœchiométrie en oxygène doit s'approcher de $7-\delta=7$, ce qui correspond à une structure cristalline orthorhombique dans laquelle la présence des plans CuO permet une accumulation des porteurs de charge responsables de la sélectivité spectrale attendue ; plus la stœchiométrie est proche de $7-\delta=6$, plus la structure cristalline tend vers la structure quadratique dans laquelle les plans CuO sont absents, diminuant alors la sélectivité spectrale. Pour améliorer cette stœchiométrie, des traitements thermiques de mise en forme sous atmosphère hautement oxygénée devront être réalisés.

2) la rugosité de surface doit être nettement diminuée ce qui signifie qu'une densification du revêtement est nécessaire afin d'éliminer la porosité observée dans le revêtement et qui est responsable de la diminution de la sélectivité spectrale. Comme cela a été montré dans le cadre de ces travaux, en suivant ce protocole d'élaboration il est difficile de chauffer à de plus hautes températures de mise en forme. Néanmoins, des techniques de densification existent

telles que la densification par laser qui permettrait de densifier le revêtement par échauffement local, ou encore des recuits flash pour densifier une plus grande surface. Ces perspectives seront à étudier, dans une première approche, dans le cas d'un revêtement réalisé sur substrat plan c'est-à-dire sur les pastilles en carbure de silicium. Cependant, l'objet final de ces travaux est une mousse en carbure de silicium. La faisabilité du protocole de fonctionnalisation de ces substrats poreux a tout d'abord été étudiée à l'aide d'un oxyde modèle, la chromine, pour sa simplicité de synthèse et de mise en forme. Un revêtement homogène et couvrant de 800 nm d'épaisseur a ainsi été obtenu démontrant la possibilité de déposer un oxyde sur un substrat complexe tel que les mousses de carbure de silicium. Tous les paramètres issus des protocoles de fonctionnalisation préalables du SiC ont été alors appliqués pour revêtir une mousse avec l'oxyde sélectif $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et un revêtement couvrant a été obtenu. Des irrégularités d'épaisseur ont tout de même été observées, dues en partie à la topographie accidentée de la surface des mousses ainsi qu'aux cols bouchés constituants des zones de rétention des sols précurseurs. L'étude des propriétés optiques a révélé une amélioration de la sélectivité spectrale puisqu'une diminution de l'émittance thermique de 10% et une augmentation de l'absorbance solaire de 10% également ont été relevées montrant une amélioration des propriétés optiques. Un travail sur l'homogénéité du revêtement s'avère désormais nécessaire pour optimiser davantage la sélectivité spectrale. Pour cela, les paramètres de mise en forme pourront être modifiés comme par exemple la viscosité des suspensions d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilisées ou encore les profils de traitements thermiques appliqués lors de la mise en forme.

Enfin, une étude du comportement d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en température a été effectuée et démontre que cet oxyde n'est pas stable au-dessus de 600°C puisqu'il change de structure cristalline de façon réversible. Cette information indique que cet oxyde est adapté pour fonctionner à plus basse température et ne peut pas directement répondre au cahier des charges imposés par le projet. D'autres applications à plus basses températures existent, dans lesquelles $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pourrait être utilisé, notamment dans les centrales solaires à absorbeurs linéaires. Des études complémentaires restent à effectuer, notamment la détermination de l'évolution des propriétés optiques en température. Dans des gammes de températures plus élevées, d'autres oxydes pouvant présenter une sélectivité spectrale comparable peuvent être envisagés. En effet, des oxydes du type spinelle à base de cobalt montrent des propriétés optiques intéressantes et, dans la suite de ce projet, les protocoles

de synthèse et de mise en forme établis dans le cadre de ces travaux pourraient tout à fait être adaptés à l'étude de ces oxydes.

Les travaux effectués durant cette thèse représentent ainsi une étude préliminaire permettant de mettre en évidence les paramètres prépondérants influençant des propriétés telles que la sélectivité spectrale d'un matériau. Ces travaux expérimentaux permettent aussi de confronter les travaux de modélisation réalisés par les laboratoires partenaires qui devront prendre en compte certains paramètres tels que la rugosité de surface dans la réalisation de leurs modèles numériques (design de mousses, calcul des échanges thermodynamiques, propriétés optiques, etc.) ce qui permettra de mieux comprendre et appréhender les phénomènes intervenant dans les systèmes à échanges thermodynamiques.

Références

- [1] <http://www.connaissancedesenergies.org/>.
- [2] A.T. Kearny, Solar Thermal Electricity 2025 - report prepared for ESTELA, Eur. Sol. Therm. Electr. Assoc. (2010).
- [3] Technology Roadmap: Concentrating Solar Power, Agence Internationale de l'Énergie, (2010).
- [4] A. Ferrière, Centrales solaires thermodynamiques, Tech. L'ingénieur. (2008) BE 8 903.
- [5] Site internet du laboratoire PROMES, <http://www.promes.cnrs.fr/>.
- [6] C.K. Ho, B.D. Iverson, Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 835–846.
- [7] J. Spitz, A. Aubert, J.M. Behaghel, S. Berthier, J. Lafait, J. Rivory, et al., Matériaux sélectifs pour la conversion photothermique de l'énergie solaire, *Rev. Phys. Appliquée.* 14 (1979) 67–80.
- [8] A. Kribus, R. Zaibel, D. Carey, A. Segal, J. Karni, A solar-driven combined cycle power plant, *Sol. Energy.* 62 (1998) 121–129.
- [9] P. Heller, M. Pfänder, T. Denk, F. Tellez, A. Valverde, J. Fernandez, et al., Test and evaluation of a solar powered gas turbine system, *Sol. Energy.* 80 (2006) 1225–1230.
- [10] T. Menigault, G. Flamant, B. Rivoire, Advanced high-temperature two-slab selective volumetric receiver, *Sol. Energy Mater.* 24 (1991) 192–203.
- [11] T. Fend, High porosity materials as volumetric receivers for solar energetics, *Opt. Appl.* 40 (2010) 271–284.
- [12] A. Akolkar, J. Petrasch, Tomography based pore-level optimization of radiative transfer in porous media, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 4775–4783.
- [13] Z. Wu, C. Caliot, G. Flamant, Z. Wang, Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers, *Sol. Energy.* 85 (2011) 2374–2385.
- [14] A. Kribus, M. Grijnevich, Y. Gray, C. Caliot, Parametric study of volumetric absorber performance, *Energy Procedia.* 49 (2013) 408–417.
- [15] B. Rousseau, Origines des propriétés thermoradiatives d'oxydes noirs-Optimisation d'un émetteur infrarouge, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2001).
- [16] C.E. Kennedy, Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials, (2002).
- [17] T. Fend, R. Pitz-Paal, O. Reutter, J. Bauer, B. Hoffschmidt, Two novel high-porosity materials as volumetric receivers for concentrated solar radiation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 84 (2004) 291–304.
- [18] A. Soum-Glaude, I. Bousquet, L. Thomas, G. Flamant, Optical modeling of multilayered coatings based on SiC(N)H materials for their potential use as high-temperature solar selective absorbers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 117 (2013) 315–323.

-
- [19] X. Paquez, G. Amiard, G. de Combarieu, C. Boissière, D. Grosso, Resistant RuO₂/SiO₂ absorbing sol-gel coatings for solar energy conversion at high temperature., *Chem. Mater.* 27 (2015) 2711–2717.
- [20] A. Hall, A. Ambrosini, C. Ho, Solar Selective Coatings for Concentrating Solar Power Central Receivers, *Adv. Mater. Process.* 170 (2012) 28–32.
- [21] X.-N. Shen, Y. Zheng, Y.-Y. Zhan, G.-H. Cai, Y.-H. Xiao, Synthesis of porous SiC and application in the CO oxidation reaction, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4766–4768.
- [22] J.-M. Qian, Z.-H. Jin, Preparation and characterization of porous, biomorphic SiC ceramic with hybrid pore structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1311–1316.
- [23] G. Liu, P. Dai, Y. Wang, J. Yang, G. Qiao, Fabrication of pure SiC ceramic foams using SiO₂ as a foaming agent via high-temperature recrystallization, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 2418–2422.
- [24] J. Luyten, S. Mullens, J. Coymans, A.M. De Wilde, I. Thijs, R. Kemps, Different methods to synthesize ceramic foams, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 829–832.
- [25] T.T. Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich, D. Edouard, Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 5131–5142.
- [26] A. Inayat, H. Freund, T. Zeiser, W. Schwieger, Determining the specific surface area of ceramic foams: The tetrakaidehedra model revisited, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1179–1188.
- [27] A.N. Kouamé, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller, β-SiC foams as a promising structured photocatalytic support for water and air detoxification, *Catal. Today.* 209 (2013) 13–20.
- [28] J. Vicente, F. Topin, J.-V. Daurelle, Open Celled Material Structural Properties Measurement: From Morphology To Transport Properties, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2195–2202.
- [29] N. Keller, F. Di Grégorio, C. Pham-Huu, V. Keller, Towards the oxygenated phase coverage rate of β-SiC surface, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1867–1870.
- [30] X. Hou, K.-C. Chou, F. Li, A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide, *Ceram. Int.* 35 (2009) 603–607.
- [31] M.J.H. Balat, Determination of the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide in Standard and Microwave-Excited Air, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2219 (1996) 55–62.
- [32] P.E. Pehrsson, B.D. Thoms, Surface oxidation chemistry of β-SiC, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 15 (1997) 1.
- [33] C.D. Fung, J.J. Kopanski, Thermal oxidation of 3C silicon carbide single-crystal layers on silicon, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 757.
- [34] N.A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, P. Nguyen, Preliminary study of the use of β-SiC foam as a photocatalytic support for water treatment, *Catal. Today.* 161 (2011) 3–7.
- [35] R. Moene, M. Makkee, J.. Moulijn, High surface area silicon carbide as catalyst support characterization and stability, *Appl. Catal. A Gen.* 167 (1998) 321–330.
-

- [36] M. Presas, J.Y. Pastor, J. Llorca, A. Martín, J. Segurado, C. González, Strength and toughness of cellular SiC at elevated temperature, *Eng. Fail. Anal.* 16 (2009) 2598–2603.
- [37] Z. Shi, J. Lee, D. Zhang, H. Lee, M. Gu, R. Wu, The passive-oxidized behavior of SiC particles and their jointing characteristics, *J. Mater. Process. Technol.* 110 (2001) 127–131.
- [38] B. Rousseau, S. Guevelou, G. Domingues, J. Vicente, C. Caliot, G. Flamant, Prediction of the radiative properties of reconstructed alpha-SiC foams used for concentrated solar applications, *MRS Online Proc. Libr.* (2013) 1545.
- [39] R. Lobo, F. Gervais, C. Champeaux, P. Marchet, A. Catherinot, Unexpected behaviour of IR reflectivity of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, *Mater. Sci. Eng. B.* (1995) 74–79.
- [40] R. Lobo, C. Allançon, F. Gotor, J.-M. Bassat, L. Jean-Pierre, P. Odier, et al., Analysis of infrared-visible-near-ultraviolet reflectivity of conducting and superconducting oxides, *Phys. C Supercond.* 235-240 (1994) 1071–1072.
- [41] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, et al., Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase YBaCuO compound system at ambient pressure, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908–910.
- [42] Y. Thimont, Etudes des inhomogénéités affectant les caractéristiques des films $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ et des superreseaux $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3)_n$: croissance et propriétés, Thèse de Doctorat, Université de Caen, (2009).
- [43] S. Sugai, Effects of oxygen deficiency on the infrared spectra in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, *Phys. Rev. B.* 36 (1987) 7133–7136.
- [44] T. Graf, G. Triscone, J. Muller, Variation of the superconducting and crystallographic properties and their relation to oxygen stoichiometry of highly homogeneous $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *J. Less-Common Met.* 159 (1990) 349–361.
- [45] J. Ye, K. Nakamura, Quantitative structure analyses of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films : determination of oxygen content from x-ray-diffraction patterns, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 7554–7564.
- [46] K. Kishio, K. Suzuki, T. Hasegawa, T. Yamamoto, K. Kitazawa, K. Fueki, Study on chemical diffusion of oxygen in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 192–202.
- [47] E. Saiz, M.F. Barba, P. Ortega, J.S. Moya, Oxygen content determination in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compound, *Mater. Lett.* 8 (1989) 238–240.
- [48] K. Vandaele, M. Mosiadz, S.C. Hopkins, A. Patel, I. Van Driessche, B. a. Glowacki, The influence of heat treatment parameters on pyrolysed TFA-derived YBCO films deposited by inkjet printing, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 2032–2039.
- [49] R.H. Hammond, R. Bormann, Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria., *Phys. C.* 162-164 (1989) 703–704.
- [50] J. Hu, X. Hu, H. Hao, L. Guo, H. Song, D. Yang, A transient thermogravimetric study on the oxygen permeation at high temperature of the superconducting material YBaCuO , *Solid State Ionics.* 176 (2005) 487–494.
- [51] D. Beltrán-Porter, E. Martínez-Tamayo, R. Ibáñez, A. Beltrán-Porter, J. Folgado, E. Escrivá, et al., High-Tc YBACUO superconductors from metallo-organic precursors, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 987–992.

- [52] M. Motta, C. V. Deimling, M.J. Saeki, P.N. Lisboa-Filho, Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 46 (2008) 201–207.
- [53] N. El Khokh, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, F. Chaput, J.P. Boilot, Preparation of YBaCuO powder by sol-gel techniques using molecular precursors, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 762–764.
- [54] P. Vermeir, J. Feys, J. Schaubroeck, K. Verbeken, P. Lommens, I. Van Driessche, Influence of sintering conditions in the preparation of acetate-based fluorine-free CSD YBCO films using a direct sintering method, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 4376–4382.
- [55] B. Rousseau, A. Canizares, E. Véron, R. Ramy-Ratiarison, A. Blin, D. De Sousa Meneses, et al., Characterisation of YBa₂Cu₃O_{6+x} films grown by the trifluoro-acetate metal organic decomposition route by infrared spectroscopy, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1607–1611.
- [56] M.L. Kullberg, M.T. Lanagan, W. Wu, R.B. Poeppel, A sol-gel method for preparing oriented YBa₂Cu₃O_{7-d} films on silver substrates, *Supercond. Sci. Technol.* 4 (1991) 337–342.
- [57] P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, F. Ansart, Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2643–2646.
- [58] A. Lecomte, A. Dager, P. Lenormand, Dynamical scaling property of colloidal aggregation in a zirconia-based precursor sol during gelation, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 496–499.
- [59] M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, patent n° 3,330,697 (1963).
- [60] H. Taguchi, H. Yoshioka, D. Matsuda, M. Nagao, Crystal Structure of LaMnO_{3+δ} Synthesized Using Poly(Acrylic Acid), *J. Solid State Chem.* 104 (1993) 460–463.
- [61] J.W. Stevenson, P.F. Hallman, T.R. Armstrong, L.A. Chick, Sintering behavior of doped lanthanum and yttrium manganite, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 507–512.
- [62] I. Valente, Application de la chimie des solutions à la synthèse d'oxydes supraconducteurs, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie VI, (1986).
- [63] P. Lenormand, S. Castillo, J.-R. Gonzalez, C. Laberty-Robert, F. Ansart, Lanthanum ferromanganites thin films by sol-gel process. Influence of the organic/inorganic R ratio on the microstructural properties, *Solid State Sci.* 7 (2005) 159–163.
- [64] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, New chemical process for the preparation of fine powders and thin films of LSM_x-YSZ composite oxides, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1377–1383.
- [65] M.L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Tailhades, Composition and porosity graded La_{2-x}NiO_{4+δ} (x ≥ 0) interlayers for SOFC: Control of the microstructure via a sol-gel process, *J. Power Sources.* 156 (2006) 33–38.
- [66] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, L. Dessemond, P. Stevens, Evaluation of a sol-gel process for the synthesis of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} cathodic multilayers for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 133 (2004) 214–222.
- [67] R. Moreno, The role of sli additives in tape-casting, technology. I: solvents and dispersants, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992) 1521–1531.

- [68] A. Mukherjee, B. Matti, A. Das Sharma, R.N. Basu, H.S. Maiti, Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilised zirconia, *Ceram. Int.* 27 (2001) 731–739.
- [69] T. Chartier, E. Jorge, P. Boch, Dispersion properties of BaTiO₃ tape-casting slurries, *J. Eur. Ceram. Soc.* 11 (1993) 387–393.
- [70] M. Rieu, P. Lenormand, F. Ansart, F. Mauvy, J. Fullenwarth, M. Zahid, Preparation of Ni-YSZ thin and thick films on metallic interconnects as cell supports. Applications as anode for SOFC, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 45 (2008) 307–313.
- [71] Y. Peng, Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations, *Appl. Catal. A Gen.* 266 (2004) 235–244.
- [72] M. Vargová, G. Plesch, U.F. Vogt, M. Zahoran, M. Gorbár, K. Jesenák, TiO₂ thick films supported on reticulated macroporous Al₂O₃ foams and their photoactivity in phenol mineralization, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4678–4684.
- [73] R. Amrousse, A. Choklati, B. Lizoul, A. Bachar, C. Follet-Houttemane, K. Hori, Deposition of mesoporous activated powder alumina on SiC ceramic foam substrates by an in-situ hydrothermal technique, *Powder Technol.* 247 (2013) 231–234.
- [74] A. Cordier, F. Rossignol, C. Laurent, T. Chartier, A. Peigney, A new fast method for ceramic foam impregnation: Application to the CCVD synthesis of carbon nanotubes, *Appl. Catal. A Gen.* 319 (2007) 7–13.
- [75] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11–36.
- [76] P. Jiang, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, S. Zhang, X. Wang, Preparation and properties of a γ -Al₂O₃ washcoat deposited on a ceramic honeycomb, *Surf. Coatings Technol.* 190 (2005) 314–320.
- [77] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 815–824.
- [78] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, Deposition of meso-porous γ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 423–434.
- [79] C. Thiery, D. Jean, L. Gerstenmayer, Tomographie à rayons X, *Tech. L'ingénieur.* (2013) P950.
- [80] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, *Tech. L'ingénieur.* (2013) P 865–v3.
- [81] C. Lahanier, P. Paul, G. Maeder, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction des rayons X, *Tech. L'ingénieur.* (1983) P 1080.
- [82] J.-L. Daudon, Thermogravimétrie, *Tech. L'ingénieur.* (2012) P 1260.
- [83] N. Keller, S. Roy, M.J. Ledoux, B. Bp, Influence of the preparation conditions on the synthesis of high surface area SiC for use as a heterogeneous catalyst support, 4 (1999) 3189–3202.
- [84] Z. Wu, C. Caliot, F. Bai, G. Flamant, Z. Wang, J. Zhang, et al., Experimental and numerical studies of the pressure drop in ceramic foams for volumetric solar receiver applications, *Appl. Energy.* 87 (2010) 504–513.

-
- [85] D.D. Baillis, R. Coquard, J. Randrianalisoa, L. a. Dombrovsky, R. Viskanta, Thermal Radiation Properties of Highly Porous Cellular Foams, *Spec. Top. Rev. Porous Media - An Int. J.* 4 (2013) 111–136.
- [86] General Electric, Phoenix datos | x Advanced CT software for fully automated data acquisition, reconstruction ad volume processing www.ge-mcs.com/phoenix.
- [87] J. Vicente, site web : iMorph.fr ; version 2.9-juin 2015.
- [88] E. Brun, De l'imagerie 3D des structures à l'étude des mécanismes de transport en milieu cellulaire, Thèse de Doctorat, Université de Aix-Marseille I, (2009).
- [89] P. Kumar, F. Topin, J. Vicente, Determination of effective thermal conductivity from geometrical properties: Application to open cell foams, *Int. J. Therm. Sci.* 81 (2014) 13–28.
- [90] J. Mollicone, F. Ansart, P. Lenormand, B. Duployer, C. Tenailleau, J. Vicente, Characterization and functionalization by sol-gel route of SiC foams, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3479–3487.
- [91] J.A.A. Engelbrecht, E. Janzén, A. Henry, I.J. van Rooyen, Impact of dielectric parameters on the reflectivity of 3C-SiC wafers with a rough surface morphology in the reststrahlen region, *Phys. B Condens. Matter.* 439 (2014) 115–118.
- [92] J.A.A. Engelbrecht, I.J. van Rooyen, The influence of various dielectric parameters on the reststrahlen region of SiC, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 593–596.
- [93] M.F. Macmillan, R.P. Devaty, W.J. Choyke, Infrared reflectance of thick p-type porous SiC layers, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 2412–2419.
- [94] D.J. Hayton, T.E. Jenkins, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, Optical and ion-scattering study of SiO₂ layers thermally grown on 4H-SiC, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) L29–L32.
- [95] W.G. Spitzer, D. Kleinman, D. Walsh, Infrared Properties of Hexagonal Silicon Carbide, *Phys. Rev.* 113 (1959) 127–132.
- [96] Y. Okamoto, S. V. Ordin, T. Kawahara, M.I. Fedorov, Y. Miida, T. Miyakawa, Infrared-reflection characterization of sintered SiC thermoelectric semiconductors with the use of a four-component effective medium model, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6728.
- [97] J.A.A. Engelbrecht, I.J. Van Rooyen, A. Henry, E. Janzén, E.J. Olivier, The origin of a peak in the reststrahlen region of SiC, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 1525–1528.
- [98] A.M. Rossi, F. Giorgis, V. Ballarini, S. Borini, Infrared analysis of porous silicon carbide, *Phys. Status Solidi.* 202 (2005) 1548–1551.
- [99] M. Kakihana, L. Börjesson, S. Eriksson, P. Svedlindh, Fabrication and characterization of highly pure and homogeneous YBa₂Cu₃O₇ superconductors from sol-gel derived powders, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 867.
- [100] J. Kim, The decomposition reaction of YBa₂Cu₃O_{7-x} in hydrogen reduction, *Mater. Lett.* 27 (1996) 259–262.
- [101] R. Feile, Lattice vibrations in high-T_c superconductors: Optical spectroscopy and lattice dynamics, *Phys. C Supercond.* 159 (1989) 1–32.
- [102] J. Rodriguez-Carvajal, Detailed description of input files for Fullprof, (2001).

-
- [103] M. Kakihana, L. Börjesson, S. Eriksson, P. Svedlindh, Fabrication and characterization of highly pure and homogeneous $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors from sol-gel derived powders, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 867.
- [104] NREL, Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, (2005). <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [105] E. Certhoux, F. Ansart, V. Turq, J.P. Bonino, J.M. Sobrino, J. Garcia, et al., New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels, *Prog. Org. Coatings.* 76 (2013) 165–172.
- [106] S. Castillo, R.F. Cienfuegos, M.L. Fontaine, P. Lenormand, P. Bacchin, F. Ansart, Influence of the processing parameters of slurries for the deposit of nickelate thick films, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 2125–2131.
- [107] F. Gervais, V. Ta Phuoc, N. Poirot, C. Coquelet, G. Gruener, R.P.S.M. Lobo, Optical Conductivity of Oxides, *Int. J. Mod. Phys. B.* 19 (2005) 153–157.
- [108] J. Mollicone, P. Lenormand, F. Ansart, B. Rousseau, Functionalization of SiC-based materials by a selective $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coating via sol-gel route in order to optimize their optical properties, *Thin Solid Films.* In press (2015) 6–11.
- [109] G. Pujol, Elaboration par voie sol-gel de nouvelles barrières thermiques architecturées présentant des propriétés contre l'onfiltration des oxydes CMAS (Ca, Mg, Al, Si) - Etude de la réparabilité de systèmes endommagés, Thèse de Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, (2014).
- [110] E. V. Pechen, R. Schoenberger, B. Brunner, S. Ritzinger, K.F. Renk, M. V. Sidorov, et al., Epitaxial growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on oxidized silicon with yttria- and zirconia-based buffer layers, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 3614.
- [111] O. Rozenbaum, D. De Sousa Meneses, P. Echegut, Texture and porosity effects on the thermal radiative behavior of alumina ceramics, *Int. J. Thermophys.* 30 (2009) 580–590.
- [112] K.K. Szkaradek, Laser melted $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ thermal barrier obtained by plasma spraying method, *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 516–522.
- [113] F. Garcia-Moreno, A. Usoskin, H.C. Freyhardt, Laser deposition of YBCO on long-length technical substrates, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9 (1999) 2260–2263.
- [114] <http://www.agence-nationale-recherche.fr/?Projet=ANR-14-CE05-0015>.

Auteur : Jessica Mollicone

Titre : Fonctionnalisation de supports de SiC par imprégnation de sols et/ou de suspensions en vue d'améliorer les rendements de conversion d'échangeurs solaires

Directeurs de thèse : Florence Ansart et Pascal Lenormand

Lieu et date de soutenance : Université Toulouse 3 Paul Sabatier, le 30 novembre 2015

Résumé :

Face à la nécessité de trouver de nouvelles sources d'énergie, on assiste au développement des centrales solaires thermiques à concentration et plus particulièrement à tour. L'air est utilisé comme fluide caloporteur circulant dans un récepteur sur lequel sont concentrés les rayons solaires. L'absorbeur, situé dans le récepteur, est l'élément clé de ces dispositifs ; il doit absorber le rayonnement solaire tout en ayant une faible émissivité infrarouge pour limiter les pertes par rayonnement thermique observées.

Le projet OPTISOL, dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse, a pour objectif d'optimiser les propriétés thermo-optiques d'un absorbeur volumique. Pour cela, une mousse en carbure de silicium a été choisie en tant que support mécanique de l'absorbeur, pour sa bonne tenue aux hautes températures, et pour sa capacité à absorber fortement le rayonnement solaire.

Plusieurs laboratoires ont travaillé sur ce projet et le rôle du CIRIMAT fut, dans un premier temps, de caractériser ces mousses de carbure de silicium, par des techniques conventionnelles mais aussi par des techniques moins usuelles telles que la microtomographie X.

Dans un second temps, les mousses de carbure de silicium ont été fonctionnalisées par un oxyde sélectif, YBaCuO, dans le but d'optimiser la sélectivité spectrale du système global. Pour cela, les techniques en voie liquide (sol-gel, suspensions,...) ont été choisies et un procédé de fonctionnalisation a été développé, permettant de revêtir des substrats plans (pastille) et volumiques (mousse poreuse). La sélectivité spectrale du carbure de silicium ainsi fonctionnalisé a été étudiée par spectrométrie infrarouge-visible et les résultats obtenus sont prometteurs puisque une diminution de l'émissivité infrarouge a été observée tout en conservant une forte absorptivité du rayonnement solaire.

Mots-Clés : sol-gel, carbure de silicium, mousse céramique, fonctionnalisation, microtomographie X.

Discipline : Sciences et Génie des Matériaux

Laboratoire : Institut Carnot CIRIMAT – Université de Toulouse

Bât. CIRIMAT, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09