



Nanophotonique thermochromique pour le contrôle de l'émission thermique

Guillaume Boudan

► To cite this version:

Guillaume Boudan. Nanophotonique thermochromique pour le contrôle de l'émission thermique. Optique [physics.optics]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. ⟨NNT : 2024UPAST191⟩. ⟨tel-05122775⟩

HAL Id: tel-05122775

<https://pastel.hal.science/tel-05122775v1>

Submitted on 20 Jun 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Nanophotonique thermochromique pour le contrôle de l'émission thermique

Thermochromic nanophotonics for thermal emission control

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 575, electrical, optical, bio : physics and engineering (EOBE)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes

Référent : Institut d'Optique

Thèse préparée dans l'unité de recherche **LCF (Université Paris-Saclay, Institut d'Optique Graduate School, CNRS)** sous la direction de **Philippe BEN-ABDALLAH**, directeur de recherche, le co-encadrement de **Riccardo MESSINA**, chargé de recherche et la co-supervision de **Etienne EUSTACHE**, docteur à Thales Research and Technology, Palaiseau.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 17 Décembre 2024, par

Guillaume Boudan

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Karl JOULAIN

Professeur des Universités
ENSIP, Université de Poitiers

Président

Rapporteur & Examineur

Yannick DE WILDE

Directeur de recherche CNRS
Institut Langevin, ESPCI Paris

Rapporteur & Examineur

Agnès DELMAS

Maitre de conférences HDR
INSA, Lyon

Examinatrice

Elyes NEFZAOU

Maitre de conférences
ESYCOM, Université Gustave Eiffel

Examineur

Titre : Nanophotonique thermochromique pour le contrôle de l'émission thermique

Mots clés : Transfert de chaleur, gestion thermique, rayonnement thermique, champ lointain, matériaux thermochromes

Résumé : Dans cette thèse, nous proposons des solutions innovantes pour la gestion thermique par échanges radiatifs en utilisant des revêtements composites thermochromes à base de dioxyde de vanadium (VO_2), un matériau à transition de phase métal-isolant (MIT) au voisinage de l'ambiante. Ces revêtements sont entièrement pilotés par la température et ne nécessitent pas d'apport d'énergie externe.

Après avoir étudié la validité de la loi de Kirchhoff pour décrire l'émission thermique de structures anisothermes, nous introduisons un nouveau concept de double vitrage à base de VO_2 pour répondre à la problématique de la gestion thermique passive des bâtiments. Ce vitrage, auto-régulé par effet de serre, présente d'excellentes performances en termes

d'isolation thermique tout en conservant de bonnes propriétés de transmission dans le visible.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à la conception, la fabrication et la caractérisation d'un commutateur thermique multicouche à base de VO_2 . Ce revêtement présente une émissivité dans l'infrarouge qui à un comportement inverse à celui du VO_2 massif et qui est capable d'émettre un flux de chaleur radiatif important au-dessus de la température critique du VO_2 , tandis qu'il a une faible émission en dessous de cette température. Ce type de commutateur à émissivité différentielle positive ouvre la voie à de nombreuses applications dans les domaines du refroidissement radiatif et de la protection thermique.

Title : Thermochromic nanophotonics for thermal emission control

Keywords : Heat transfer, thermal management, thermal radiation, far-field, thermochromic materials

Abstract : In this thesis, we propose innovative solutions for thermal management through radiative exchanges using thermochromic composite coatings based on vanadium dioxide (VO_2), a material that undergoes a metal-insulator phase transition (MIT) near ambient temperature. These coatings are entirely temperature-driven and do not require external energy input.

After studying the validity of Kirchhoff's law to describe the thermal emission of anisothermal structures, we introduce a new concept of double glazing based on VO_2 to address the issue of passive thermal management in buildings. This glazing, self-regulated by the greenhouse effect, exhibits excellent

thermal insulation performance while maintaining good visible light transmission properties.

The second part of this work is dedicated to the design, fabrication, and characterization of a multilayer thermal switch based on VO_2 . This coating exhibits infrared emissivity that behaves inversely to that of bulk VO_2 and is capable of emitting significant radiative heat flux above the critical temperature of VO_2 , while having low emission below this temperature. This type of thermal switch with positive differential emissivity opens the door to numerous applications in the fields of radiative cooling and thermal protection.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique Graduate School, ainsi qu'au laboratoire TEMIS de Thales Research and Technology. Cette thèse a été une aventure riche et stimulante à bien des égards, et je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers toutes celles et ceux qui ont contribué à rendre ce parcours possible.

Tout d'abord, je souhaite adresser ma gratitude la plus sincère à mon directeur de thèse, Philippe Ben-Abdallah, directeur de recherche au CNRS, pour sa supervision attentive, son soutien et ses conseils avisés. Son accompagnement m'a été essentiel pour acquérir de nombreuses connaissances et améliorer continuellement mon travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement Etienne Eustache et Riccardo Messina, qui m'ont encadré avec bienveillance tout au long de ces trois années. Leurs remarques constructives, leur expertise et leur disponibilité ont été déterminants pour l'avancée de mes recherches. Je souhaite également remercier Arthur Losquin, qui m'a encadré durant les premiers mois de ma thèse. Son accompagnement a été d'une grande aide à un moment crucial de ce projet.

Je suis également reconnaissant envers Dominique Carisetti, Patrick Plouhinec et Laurent Divay, collègues de Thales, pour le temps qu'ils m'ont consacré et pour leur appui précieux, qui ont contribué à l'avancement de mes travaux.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à l'ensemble de mes collègues, des doctorants, des stagiaires et des alternants du laboratoire TEMIS de Thales et du groupe Nanophotonique du Laboratoire Charles Fabry. Les discussions enrichissantes et les collaborations que nous avons partagées ont été une source constante d'inspiration. Je garde également un souvenir chaleureux des parties de baby-foot et de ping-pong, qui ont apporté de précieux moments de convivialité à ces années de travail. Un merci tout particulier à Julie Cholet et Doriane Jussey, avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau.

Je remercie sincèrement les membres de mon jury : Karl Joulain et Yannick de Wilde, pour leur rigueur et leur travail en tant que rapporteurs. Une mention spéciale à Karl Joulain pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Mes remerciements s'adressent également à Agnès Delmas et Elyes Nefzaoui, pour leur participation en tant qu'examinateurs.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans le soutien financier de Thales, dans le cadre d'une convention CIFRE. Je tiens donc à remercier Thales pour les moyens mis à disposition, qui

ont permis le bon déroulement de ce projet.

Enfin, je souhaite remercier ma famille et mes amis. Votre soutien constant, vos encouragements et votre présence m'ont aidé à rester motivé et concentré tout au long de ce parcours.

À toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de cette thèse, je vous adresse mes remerciements les plus sincères.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Chapitre introductif	5
1.1 Rayonnement thermique en champ lointain	6
1.1.1 Le corps noir	6
1.1.2 Flux radiatif émis par un corps réel	9
1.1.3 Lois de Kirchhoff	9
1.1.4 Émission thermique de structures multicouches	11
1.1.4.1 Matrices de diffusion	12
1.1.4.1.1 Cas de la polarisation s	13
1.1.4.1.2 Cas de la polarisation p	15
1.1.5 Champ électrique interne et pertes locales dans une structure multicouche	16
1.1.5.1 Dissipation d'énergie	16
1.1.5.2 Étude générale de l'empilement à N couches	17
1.1.5.3 Cas particulier d'une couche déposée sur un substrat	19
1.2 Matériaux à transition de phase pour le contrôle du flux de chaleur radiatif . .	20
1.2.1 Matériaux électrochromes	22
1.2.2 Matériaux thermochromes à transition de phase métal-isolant	24
1.2.3 Le dioxyde de vanadium (VO_2) : un matériau MIT de référence	25
1.2.3.1 Structure cristallographique et transition de phase	25
1.2.3.2 Propriétés électriques et optiques au voisinage de la transition de phase	27
1.2.3.3 Synthèse du VO_2 par dépôt de couches atomiques (ALD)	30
2 Émission thermique de structures anisothermes	35
2.1 Introduction	35

2.2	Étude quantitative du flux de chaleur émis par un système multicouche anisotherme	36
2.2.1	Description du système	36
2.2.2	Approche radiométrique de l'émission thermique	39
2.2.3	Approche électrodynamique de l'émission thermique	40
2.2.4	Comparaison entre l'approche fluctuationnelle et radiométrique	43
2.3	Conclusion	47
3	Fenêtre intelligente pour la régulation thermo-optique de bâtiments	49
3.1	Introduction	50
3.2	Dynamique d'un corps soumis à une puissance externe variable	51
3.2.1	Bilan énergétique sur le système	51
3.2.2	Comportement au voisinage de l'équilibre et évolution adiabatique . . .	52
3.3	Évolution d'un système à N corps	53
3.4	Système à deux plaques parallèles	54
3.4.1	Concept d'émissivité habillée	55
3.4.2	Évolution adiabatique du système	57
3.5	Fenêtre intelligente : double vitrage piloté passivement par effet de serre	58
3.5.1	Dynamique temporelle du flux solaire	59
3.5.2	Principe de l'effet de serre	60
3.5.3	Description et principe de fonctionnement de la fenêtre intelligente . .	61
3.5.3.1	Évolutions temporelles des températures	63
3.5.3.2	Capacité d'isolation thermique de la fenêtre	69
3.6	Conclusion	71
4	Méthodes de fabrication et de caractérisation	73
4.1	Techniques de caractérisation	74
4.1.1	Diffraction de rayons X (DRX)	74
4.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	77
4.1.3	Spectroscopie des électrons Auger (AES)	79

TABLE DES MATIÈRES

4.1.4	Spectroscopie Raman	82
4.1.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	84
4.2	Techniques de fabrication de couches minces	87
4.2.1	Dépôt par couches atomiques	88
4.2.2	Pulvérisation cathodique	90
4.2.3	Évaporation	91
5	Commutateur thermique photonique à émissivité différentielle positive	93
5.1	Introduction	94
5.2	Figure de mérite du commutateur thermique	95
5.3	Modélisation de commutateurs multicouches à base de VO_2	98
5.3.1	Structure de type écran de Salisbury	98
5.3.2	Écran de Salisbury à base de VO_2	100
5.4	Conception d'un commutateur thermique par une méthode d'optimisation globale	105
5.4.1	Principe de fonctionnement de l'algorithme génétique	105
5.4.2	Design du commutateur thermique	108
5.4.2.1	Optimisation libre d'un commutateur avec des matériaux réels	108
5.4.2.2	Prise en compte des contraintes de fabrication pour l'optimisation	110
5.4.2.3	Fabrication de la structure	116
5.4.2.4	Analyse physique du comportement optique	121
5.4.2.5	Démonstration par spectroscopie FTIR et par imagerie infrarouge du contraste d'émission dans l'infrarouge de la structure fabriquée	124
5.5	Perspectives d'amélioration du commutateur : écran de Salisbury avec adaptateur d'impédance	127
5.6	Conclusion	129
	Conclusion générale	131

Annexes	133
A Calcul de la variation temporelle du flux solaire incident sur un vitrage	133
B Conception et fabrication d'un commutateur à base de VO ₂ /Ge/W	137

Introduction générale

La chaleur se propage par trois mécanismes principaux : la conduction, la convection et le rayonnement. La conduction correspond au transfert d'énergie thermique à travers un matériau ou entre des objets en contact direct, tandis que la convection implique le déplacement de chaleur par un fluide. Enfin, le rayonnement thermique est le transfert d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Ce dernier mode de transfert joue un rôle essentiel dans la gestion thermique de nombreux secteurs, tels que le bâtiment, les transports ou l'aérospatial. La maîtrise des échanges de chaleur par rayonnement dans des technologies comme les vitrages de bâtiments ou de véhicules, les engins spatiaux, ou encore les systèmes microélectroniques, permet d'améliorer leur efficacité énergétique. Cela contribue également à réduire les besoins en refroidissement et en chauffage, tout en optimisant les performances globales des systèmes.

Une manière de contrôler les échanges radiatifs par rayonnement entre un objet et son environnement consiste à ajuster les propriétés radiatives de sa surface afin de modifier sa capacité à émettre et à absorber le rayonnement thermique. Les matériaux thermochromes à transition de phase métal-isolant (Metal-Insulator Transition - MIT), dont les propriétés optiques varient dans l'infrarouge, peuvent être utilisés pour réaliser cet ajustement. Ces matériaux passent d'une phase isolante ou semi-conductrice à une phase métallique lorsque leur température dépasse une certaine valeur critique. Ce changement de comportement permet de concevoir des dispositifs capables de réguler de manière autonome (sans apport d'énergie externe) le flux radiatif émis, ouvrant la voie à une gestion thermique passive des systèmes.

Réguler passivement les flux radiatifs au sein des bâtiments peut permettre de réduire significativement les besoins énergétiques en chauffage et en climatisation. En 2024, la consommation énergétique des bâtiments représente environ 30% de la consommation mondiale d'énergie primaire et elle est responsable de près de 40% des émissions de gaz à effet de serre. Cette consommation devrait encore augmenter dans les années à venir avec la croissance continue de la population et de l'urbanisation. Dans ce contexte, des solutions qui reposent sur une gestion thermique passive, basées sur l'utilisation de vitrages à base de matériaux thermochromes capables de changer de propriétés avec la température, représentent un enjeu capital pour réduire l'impact environnemental de ce secteur.

Le secteur spatial fait également face à des défis majeurs en matière de gestion thermique. Les engins spatiaux embarquent des systèmes électroniques dont la dissipation de chaleur est essentielle. Cette dissipation ne peut se faire que par rayonnement vers l'espace lointain qui

est à une température de 3 K. De plus, ils sont soumis à des variations extrêmes de température causées par l'exposition au rayonnement solaire intense d'une part et au froid spatial d'autre part. Ces très grandes variations de flux induisent de grands écarts de température qui peuvent endommager les systèmes électroniques embarqués. Il est donc crucial de développer des solutions innovantes pour dissiper efficacement la chaleur tout en évitant des refroidissements excessifs. Traditionnellement, le refroidissement radiatif des engins spatiaux repose sur des réflecteurs solaires optiques (Optical Solar Reflectors - OSR), qui réfléchissent le rayonnement solaire incident tout en conservant une grande capacité d'émission dans l'infrarouge. Cependant, ces dispositifs ne protègent pas contre les températures extrêmement basses, nécessitant l'utilisation de «réchauffeurs» qui sont gourmands en énergie. L'intégration de nouveaux dispositifs basés sur des matériaux thermochromes pourrait ouvrir une voie de recherche prometteuse pour dissiper de façon passive la chaleur à haute température tout en limitant les pertes thermiques à basse température.

Dans l'industrie de l'électronique et de la microélectronique, la gestion thermique est également cruciale pour assurer de bonnes performances et la durabilité des composants. Les processeurs et circuits intégrés, de plus en plus denses et puissants, génèrent une quantité croissante de chaleur. Si cette chaleur n'est pas dissipée efficacement, elle compromet la fiabilité et la durée de vie des composants. Les méthodes classiques de refroidissement par air ou liquide atteignent leurs limites, incitant à l'exploration de nouveaux matériaux propices à une gestion thermique efficace. L'intégration de dispositifs utilisant des matériaux thermochromes représente de ce point de vu une perspective prometteuse.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte et explorent de nouvelles solutions pour une gestion thermique passive de systèmes, en s'appuyant sur le contrôle par la température des propriétés radiatives de structures et de revêtements multicouches à base de dioxyde de vanadium (VO_2). Le VO_2 est un matériau à MIT qui subit une transition de phase à $T_c = 68^\circ\text{C}$, passant d'une phase semi-conductrice (structure monoclinique) à une phase métallique (structure tétragonale). Ce changement de phase s'accompagne d'une modification significative de ses propriétés optiques dans l'infrarouge, faisant de ce matériau l'un des matériaux les plus prometteurs pour moduler les flux radiatifs autour de températures proches de l'ambiante. Ce travail a pour objectif d'exploiter les propriétés radiatives modulables du VO_2 afin d'optimiser la gestion thermique passive des systèmes. Pour traiter cette problématique, le manuscrit est articulé autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre rappelle les bases théoriques du rayonnement thermique émis par des solides en champ lointain. Il rappelle le formalisme des matrices de diffusion des structures multicouches nécessaire au calcul des propriétés de réflexion et de transmission du champ électromagnétique par ces structures et au calcul de leur émissivité. Ce chapitre décrit également succinctement les caractéristiques principales des matériaux MIT pour le contrôle des

propriétés radiatives de surfaces en portant une attention particulière au VO_2 .

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'émission thermique de structures multicouches anisothermes. On s'intéresse ici à deux types de structures distinctes faites à base de matériaux polaires d'une part et de métaux d'autre part. En comparant le flux radiatif émis par ces structures et obtenu à partir de l'approche radiométrique du rayonnement à celui (exact) issu de la théorie de l'électrodynamique fluctuationnelle, on mettra en évidence les limites de validité de la loi de Kirchhoff pour décrire l'émission thermique en présence d'un gradient de température au sein de ces structures.

Le troisième chapitre vise à proposer de nouvelles solutions pour la gestion thermique passive des bâtiments. Il est dédié à la modélisation et à l'analyse du couplage thermo-optique au sein d'une fenêtre intégrant du VO_2 , dont les propriétés optiques et thermiques sont modulées par l'effet de serre. Les performances en terme d'isolation et d'éclairement de cette fenêtre double vitrage seront étudiées et comparées à celles d'une fenêtre double vitrage traditionnelle.

Ce manuscrit aborde ensuite la conception, la fabrication et la caractérisation d'un commutateur thermique multicouche à base de VO_2 . Afin de préparer cette étude, un chapitre intermédiaire, le quatrième, est consacré aux techniques expérimentales employées pour la fabrication ainsi que la caractérisation structurelle et optique de structures en couches minces.

L'objectif du cinquième et dernier chapitre est de concevoir un système à base VO_2 capable d'émettre un faible flux de chaleur en dessous d'une température de consigne et un flux important au-dessus de cette température. Après avoir rappelé le comportement thermique d'émetteurs multicouches élémentaires, nous concevons par une méthode de design, basée sur l'utilisation d'un algorithme d'optimisation, un commutateur thermique à transition de phase. Ce commutateur est ensuite fabriqué et sa structure ainsi que sa composition sont analysées par diffraction de rayons X et par spectroscopie Auger. Enfin, le comportement optique dans l'infrarouge de cette structure est étudié à l'aide de mesures par spectroscopie infrarouge et de mesures directes à l'aide d'imagerie par caméra infrarouge. Quelques pistes de développement futur sont finalement présentées à la fin de ce chapitre. Une conclusion générale vient clore ce manuscrit.

CHAPITRE 1

Chapitre introductif

Dans ce chapitre, nous présentons les principes fondamentaux qui régissent le rayonnement thermique émis par un solide en champ lointain, en commençant par rappeler les principales caractéristiques du rayonnement du corps noir. Nous décrivons ensuite le flux radiatif émis par des corps réels, puis nous présentons le calcul de l'émissivité de structures multicouches à partir de la méthode des matrices de diffusion. Nous montrons, qu'outre les propriétés optiques (réflexion, transmission, absorption), cette méthode permet de calculer le champ électrique et les pertes locales quand le milieu est éclairé par un champ incident, fournissant ainsi des informations essentielles pour comprendre les mécanismes de dissipation d'énergie au sein de ces structures et leur émission thermique. Enfin, nous présentons l'intérêt des matériaux à transition de phase métal-isolant (MIT) pour le contrôle des flux radiatifs émis par des structures intégrant ces matériaux, en nous concentrant particulièrement sur le dioxyde de vanadium (VO_2), un matériau thermochrome de référence pour le contrôle de l'émission au voisinage de la température ambiante.

Sommaire

1.1	Rayonnement thermique en champ lointain	6
1.1.1	Le corps noir	6
1.1.2	Flux radiatif émis par un corps réel	9
1.1.3	Lois de Kirchhoff	9
1.1.4	Émission thermique de structures multicouches	11
1.1.5	Champ électrique interne et pertes locales dans une structure multicouche	16
1.2	Matériaux à transition de phase pour le contrôle du flux de chaleur radiatif	20
1.2.1	Matériaux électrochromes	22
1.2.2	Matériaux thermochromes à transition de phase métal-isolant . . .	24
1.2.3	Le dioxyde de vanadium (VO_2) : un matériau MIT de référence . .	25

1.1 RAYONNEMENT THERMIQUE EN CHAMP LOINTAIN

Tout corps à température non nulle émet un rayonnement électromagnétique dû à l'agitation thermique des charges partielles (ions, électrons) qui le constituent. Ce rayonnement, plus communément appelé rayonnement thermique, se situe typiquement dans la gamme de longueurs d'onde $0.1 \mu\text{m}$ (ultraviolet)- $100 \mu\text{m}$ (infrarouge moyen) (figure 1.1). On note $\lambda_{\text{th}} = \frac{hc}{k_B T}$ la longueur d'onde thermique associée à un objet à la température T , où c désigne la vitesse de la lumière dans le vide, $\hbar$ la constante de Planck réduite et k_B la constante de Boltzmann.

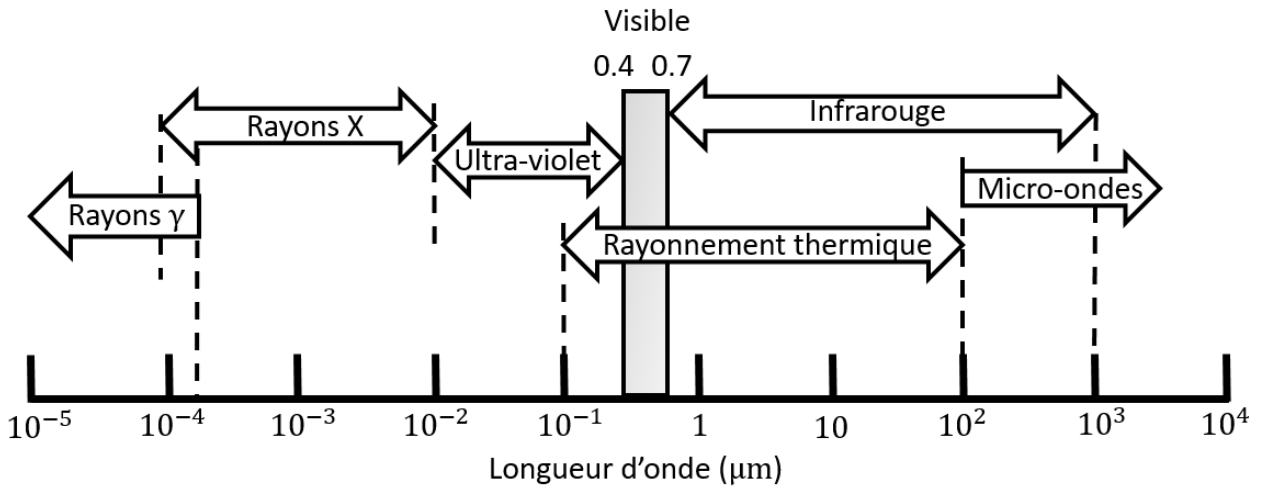


Figure 1.1 : Rayonnement thermique sur le spectre électromagnétique [1]. Le rayonnement thermique s'étale entre $10^{-1} \mu\text{m}$, ce qui correspond au domaine spectral ultraviolet, et $10^2 \mu\text{m}$, ce qui correspond au domaine infrarouge moyen.

Le formalisme utilisé pour étudier le rayonnement thermique dépend des dimensions caractéristiques D du système par rapport à λ_{th} . On distingue deux cas :

- Lorsque $D \gg \lambda_{\text{th}}$, les effets ondulatoires sont négligeables et l'émission thermique peut être décrite par une approche radiométrique qui repose sur l'utilisation de l'optique géométrique.
- Lorsque $D \lesssim \lambda_{\text{th}}$, les effets ondulatoires ne peuvent plus être négligés. À cette échelle, une approche électromagnétique devient nécessaire.

1.1.1 Le corps noir

Lorsqu'une onde est incidente sur un objet, elle peut être soit totalement, soit partiellement réfléchi. Dans ce dernier cas, une partie de l'onde pénètre à l'intérieur de l'objet. En fonction des propriétés d'absorption de l'objet, cette onde est plus ou moins atténuée. Si la totalité de l'onde est atténuée à travers l'objet, la transmission de l'onde est nulle et ce

dernier est dit opaque. Au contraire, lorsqu'aucune atténuation n'est présente, l'objet est dit transparent. Le cas intermédiaire correspond à un objet dit semi-transparent.

Le corps noir correspond à un objet idéal parfaitement absorbant qui absorbe la totalité des ondes incidentes, quelle que soit leur longueur d'onde, leur polarisation ou l'angle d'incidence. À l'équilibre thermique, toute l'énergie absorbée par le corps noir est réémise sous forme de rayonnement électromagnétique. L'émission du corps noir est utilisée comme référence pour la classification de l'émission de tous les corps réels. Son rayonnement est décrit par la loi de *Planck*

$$L_{\omega}^0(T) = \frac{2\hbar\omega^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1.1.1)$$

qui donne la distribution de luminance énergétique spectrale à la fréquence ω du corps noir à la température T . Autrement dit, c'est la puissance rayonnée par unité d'angle solide, de surface apparente et de fréquence. La luminance de Planck, ou fonction de Planck $L_{\omega}^0(T)$ s'exprime donc en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette loi peut également s'écrire en fonction de la longueur d'onde

$$L_{\lambda}^0(T) = \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda T}\right) - 1}, \quad (1.1.2)$$

où $L_{\lambda}^0(T)$ s'exprime en $\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$. Pour obtenir la luminance totale du corps noir à la température T (i.e. la loi de *Stefan*), il suffit d'intégrer l'expression (1.1.2) sur la totalité du spectre électromagnétique, ce qui conduit à

$$L^0(T) = \int_0^{\infty} L_{\lambda}^0(T) d\lambda = \frac{\sigma T^4}{\pi}, \quad (1.1.3)$$

où $\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} = 5,67 \times 10^{-8}$ est la constante de Stefan en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$. Le maximum de la fonction de Planck, encore appelé pique de Wien, est atteint à la longueur d'onde (loi du déplacement de *Wien*)

$$\lambda_{\text{Wien}}(T) = \frac{2898}{T(K)}, \quad (1.1.4)$$

où λ_{Wien} est exprimé en μm . La figure 1.2 représente la fonction de Planck pour plusieurs températures. Comme l'indique la loi de Stefan, le corps noir émet d'autant plus que sa température est élevée. De plus, la longueur d'onde de Wien se décale conformément à la loi du déplacement de Wien vers les faibles longueurs d'onde avec l'augmentation de la température.

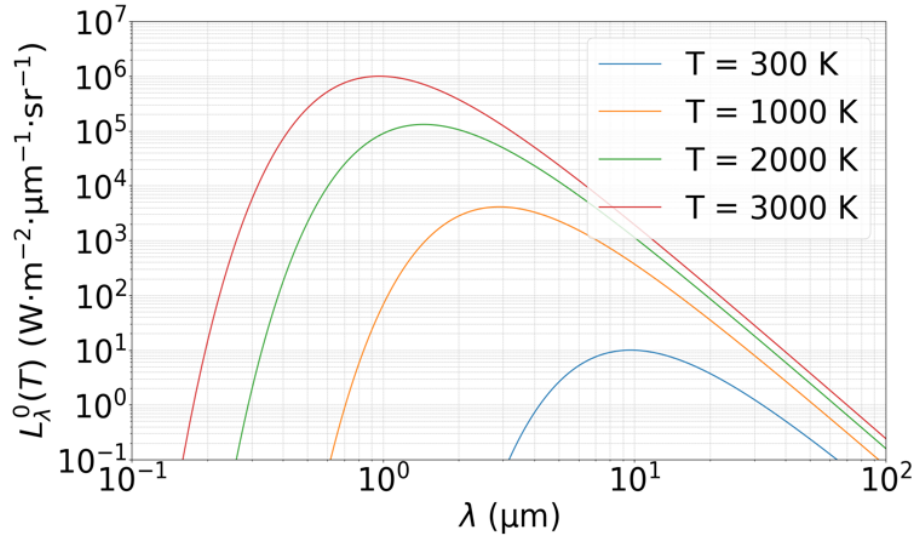


Figure 1.2 : Luminance de corps noirs à différentes températures en fonction de la longueur d'onde. Le maximum de Planck se décale vers les petites longueurs d'onde à haute température, conformément à la loi du déplacement de Wien.

Enfin, notons que 98% du rayonnement émis par le corps noir est compris entre $\lambda_{\text{Wien}}(T)/2$ et $8\lambda_{\text{Wien}}(T)$ (figure 1.3).

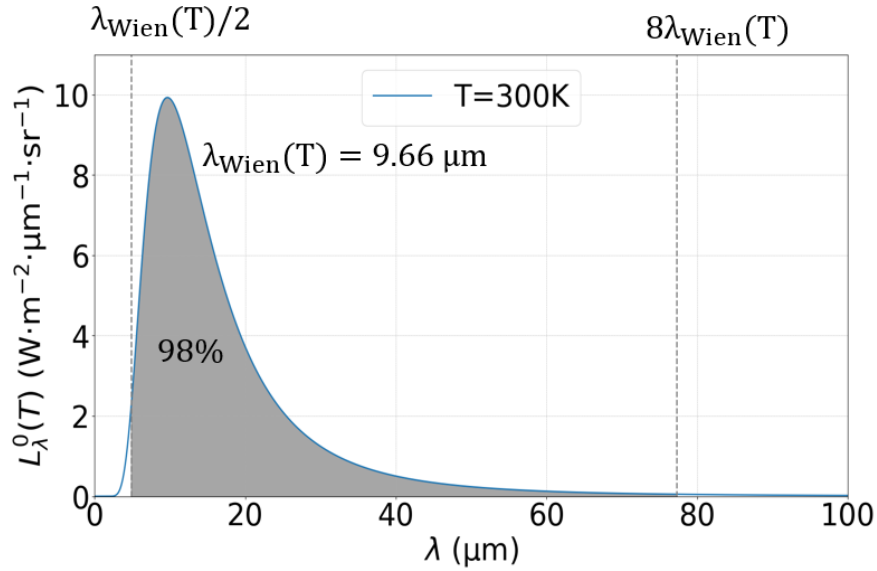


Figure 1.3 : Luminance du corps noir à $T = 300 \text{ K}$. La surface grisée, comprise entre $\lambda_{\text{Wien}}(T)/2$ et $8\lambda_{\text{Wien}}(T)$, représente 98% de l'énergie émise par le corps.

1.1.2 Flux radiatif émis par un corps réel

La puissance rayonnée à la longueur d'onde λ par un objet réel à travers un élément de surface dS situé au point $\hat{\mathbf{r}}$ dans une direction $\hat{\mathbf{\Omega}}$ et dans un angle solide $d\Omega$ autour de $\hat{\mathbf{\Omega}}$ (figure 1.4) est donnée par sa luminance spectrale monochromatique et directionnelle [2]

$$L_\lambda(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{\Omega}}) = \frac{d\Phi(\hat{\mathbf{\Omega}})}{\cos(\theta) dS d\Omega d\lambda}, \quad (1.1.5)$$

où $d\Phi(\hat{\mathbf{\Omega}})$ est le flux qui traverse dS dans la direction $\hat{\mathbf{\Omega}}$. $L_\lambda(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{\Omega}})$ s'exprime en $\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$. En intégrant l'expression (1.1.5) sur toutes les longueurs d'onde, on obtient la luminance totale (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$)

$$L(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{\Omega}}) = \int_0^\infty L_\lambda(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{\Omega}}) d\lambda. \quad (1.1.6)$$

Le flux radiatif (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) rayonné par l'objet à travers l'élément de surface dS s'écrit alors

$$\Phi = \int_0^\infty \int_{\Omega=4\pi} L_\lambda(\hat{\mathbf{\Omega}}) \cos(\theta) d\Omega d\lambda, \quad (1.1.7)$$

où θ est l'angle entre la normale à la surface et la direction d'observation.

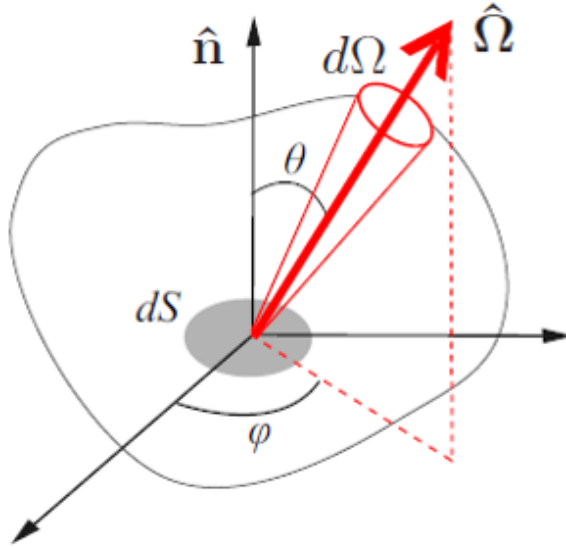


Figure 1.4 : Paramètres géométriques associés à l'émission thermique d'un objet à travers la surface dS et dans la direction $\hat{\mathbf{\Omega}}$.

1.1.3 Lois de Kirchhoff

Chaque corps réel possède une capacité propre à émettre et à absorber du rayonnement. C'est *G. Kirchhoff* qui, en 1860, introduisit les concepts de base nécessaires pour décrire l'émission de ces corps à travers deux lois communément appelées lois de *Kirchhoff* [3, 4].

• La première loi de *Kirchhoff* relie la luminance monochromatique et directionnelle $L_\lambda(\hat{\Omega}, T)$ du corps à température T , à la luminance du corps noir à la même température $L_\lambda^0(T)$ par la relation

$$L_\lambda(\hat{\Omega}, T) = \epsilon(\lambda, \hat{\Omega}) L_\lambda^0(T), \quad (1.1.8)$$

où $\epsilon(\lambda, \hat{\Omega})$ est l'émissivité spectrale et directionnelle du corps.

Cette relation permet d'écrire le flux radiatif émis par la surface d'un objet quelconque d'émissivité $\epsilon(\lambda, \theta)$ et de température T sous la forme

$$\Phi = 2\pi \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \epsilon(\lambda, \theta) L_\lambda^0(T) \cos(\theta) \sin(\theta) d\lambda d\theta. \quad (1.1.9)$$

Notons que nous avons supposé que l'objet rayonne de façon isotrope autour de la normale à sa surface. Pour calculer le flux de chaleur radiatif émis en champ lointain par un matériau quelconque, il suffit donc de connaître son émissivité $\epsilon(\lambda, \theta)$.

Le coefficient d'absorption spectrale et directionnel d'un corps $\alpha(\lambda, \hat{\Omega})$ est défini comme la fraction de l'intensité incidente d'une onde électromagnétique qui est absorbée par le corps

$$\alpha(\lambda, \hat{\Omega}) = \frac{I_{\text{abs}}(\lambda, \hat{\Omega})}{I_{\text{inc}}(\lambda, \hat{\Omega})},$$

où $I_{\text{abs}}(\lambda, \hat{\Omega})$ est l'intensité absorbée et $I_{\text{inc}}(\lambda, \hat{\Omega})$ est l'intensité incidente.

• La deuxième loi de *Kirchhoff* établit l'égalité entre le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda, \hat{\Omega})$ et l'émissivité $\epsilon(\lambda, \hat{\Omega})$ d'un corps réel

$$\epsilon(\lambda, \hat{\Omega}) = \alpha(\lambda, \hat{\Omega}). \quad (1.1.10)$$

Cette relation permet d'écrire la luminance monochromatique et directionnelle émise par un corps à la température T comme

$$L_\lambda(\hat{\Omega}, T) = \alpha(\lambda, \hat{\Omega}) L_\lambda^0(T). \quad (1.1.11)$$

Pour comprendre l'égalité (1.1.10), considérons un système à l'équilibre thermodynamique constitué d'un corps réel quelconque placé dans une enceinte noire sous vide, comme illustré à la figure 1.5. Dans cette enceinte, les seuls échanges d'énergie se produisent sous forme de rayonnement électromagnétique et l'objet reçoit autant d'énergie qu'il en émet

$$\Phi_{\text{émis}} = \Phi_{\text{reçu}}, \quad (1.1.12)$$

où $\Phi_{\text{émis}}$ et $\Phi_{\text{reçu}}$ sont les flux radiatifs émis et reçus par l'objet, respectivement. En explicitant ces flux, on obtient

$$\Phi_{\text{émis}} - \Phi_{\text{reçu}} = \int \int (L_\lambda(T) - \alpha(\lambda, \hat{\Omega}) L_\lambda^0(T)) d\Omega d\lambda = \int \int (\epsilon(\lambda, \hat{\Omega}) - \alpha(\lambda, \hat{\Omega})) L_\lambda^0(T) d\Omega d\lambda = 0. \quad (1.1.13)$$

Cette égalité étant vraie pour toutes les températures, on en déduit alors la deuxième loi de Kirchhoff. Pour calculer le flux émis par un objet quelconque, il est donc suffisant de connaître son absorptivité spectrale et directionnelle.

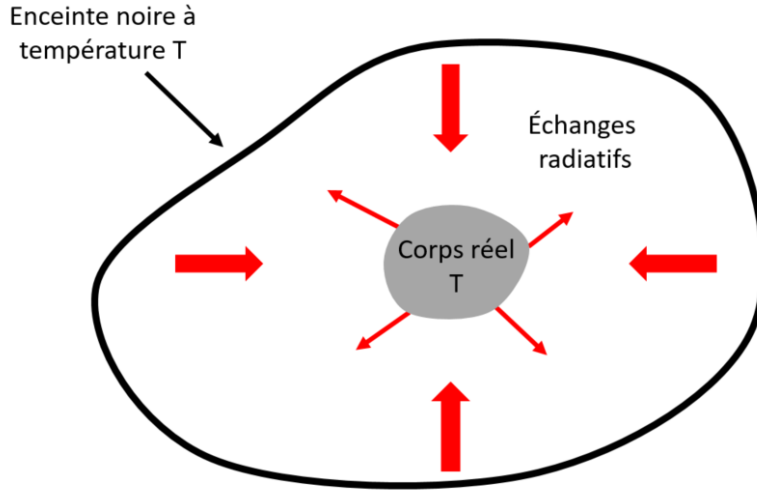


Figure 1.5 : Corps réel à température T placé dans une enceinte noire sous vide, à l'équilibre thermodynamique avec l'enceinte.

1.1.4 Émission thermique de structures multicouches

Jusqu'à présent, nous avons rappelé les concepts de base de la radiométrie et rappelé l'expression du flux radiatif émis par la surface d'un matériau quelconque dans la limite de l'optique géométrique. Désormais, nous allons détailler la marche à suivre pour calculer les propriétés radiatives, et donc l'émissivité, de structures multicouches arbitraires, dont les dimensions caractéristiques peuvent être plus petites que la longueur d'onde thermique. Pour cela, nous détaillerons la méthode des matrices de diffusion qui permet de calculer les propriétés optiques (réflexion, transmission, absorption) de structures multicouches parfaitement planes et parallèles [5]. Cette méthode se base sur la résolution de l'équation d'Helmholtz dans un milieu optique homogène par morceaux et permet d'obtenir une relation matricielle entre le champ électromagnétique entrant dans la structure et le champ sortant. L'un des avantages majeur de cette méthode est la possibilité d'exprimer les composantes de la matrice de diffusion uniquement à partir d'exponentielles décroissantes avec la distance. Cela permet d'éviter toute instabilité numérique en présence de pertes importantes ou d'ondes évanescentes.

1.1.4.1 Matrices de diffusion

Considérons un empilement de N couches arbitraires de permittivités diélectriques complexes $\varepsilon_j = \varepsilon_{j,r} + i\varepsilon_{j,i}$, déposé sur un substrat absorbant de permittivité ε_{N+1} et surmonté par du vide ($\varepsilon_0 = 1$) (figure 1.6).

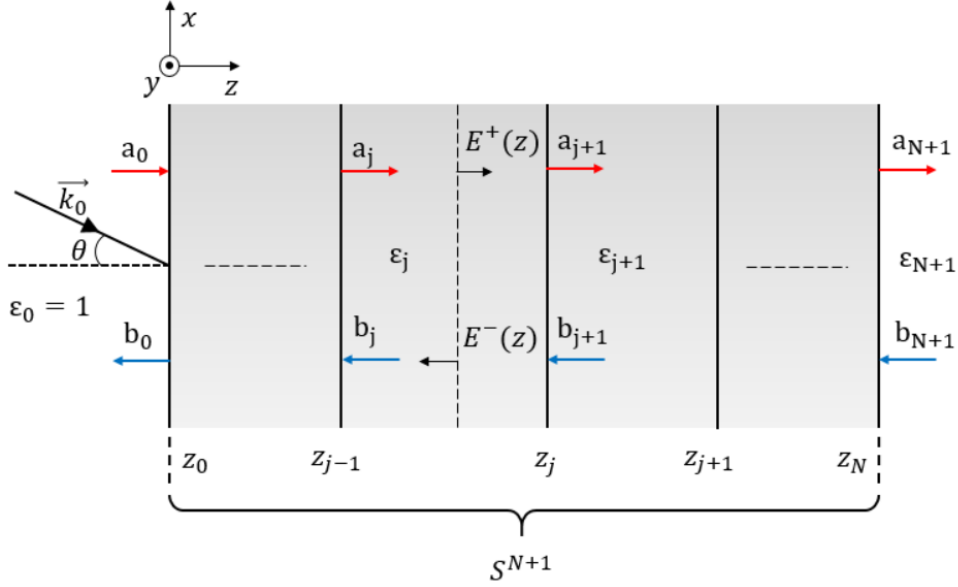


Figure 1.6 : Structure multicouche composée d'un empilement de N couches arbitraires, de permittivité diélectrique ε_j avec $j = 1, \dots, N + 1$. Le champ électrique en z est donné par $E(z) = E^+(z) + E^-(z)$, où $E^+(z)$ et $E^-(z)$ représentent respectivement les composantes du champ se propageant dans les directions $+z$ et $-z$. La matrice de diffusion du système complet, notée $\mathbf{S}^{N+1}$, relie les champs entrants aux champs sortants.

La matrice de diffusion du système complet, notée $\mathbf{S}^{N+1} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}$, établit une relation entre les champs sortants et les champs entrants

$$\begin{pmatrix} a_{N+1} \\ b_0 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{N+1} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_{N+1} \end{pmatrix}, \quad (1.1.14)$$

où a_0 et b_0 représentent l'amplitude du champ à gauche du système, se propageant respectivement dans les directions $+z$ et $-z$. De même, a_{N+1} et b_{N+1} représentent l'amplitude du champ à droite du système, se propageant respectivement dans les directions $+z$ et $-z$. L'amplitude de l'onde incidente est supposée unitaire, c'est à dire que $a_0 = 1$. Par ailleurs, puisqu'aucune onde n'est incidente à droite du système, on a $b_{N+1} = 0$.

La relation (1.1.14) permet d'exprimer le coefficient de transmission T et le coefficient de

réflexion R de l'empilement en fonction des composantes de la matrice $\mathbf{S}^{N+1}$

$$T = |a_{N+1}|^2 = |S_{11}|^2, \quad (1.1.15)$$

$$R = |b_0|^2 = |S_{21}|^2. \quad (1.1.16)$$

On remarque donc que la connaissance de deux composantes de $\mathbf{S}^{N+1}$ permet d'accéder aux propriétés de réflexion et de transmission de l'empilement. En utilisant alors la deuxième loi de Kirchhoff, il est possible de déduire l'émissivité ϵ de la structure multicouche

$$\epsilon = \alpha = 1 - R - T. \quad (1.1.17)$$

Dans la suite, nous allons établir la relation de récurrence qui permet, à partir de l'initialisation suivante $\mathbf{S}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, d'exprimer les composantes de la matrice de diffusion $\mathbf{S}^j$ entre le milieu incident et la couche j pour n'importe quel j entre 1 et $N+1$ et pour chaque état de polarisation s et p . Ces états de polarisation correspondent respectivement aux orientations du champ électrique de l'onde incidente perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence, ce dernier étant défini comme le plan formé par la direction de propagation de l'onde et la normale à la surface.

1.1.4.1.1 Cas de la polarisation s

Considérons l'empilement représenté à la figure 1.6. En polarisation s , le champ électrique à une épaisseur z dans la couche j s'exprime

$$E_y(z) = E^+(z) + E^-(z) = a_j e^{ik_{z,j}d_j} + b_j e^{-ik_{z,j}d_j}, \quad (1.1.18)$$

où $E^+(z)$ et $E^-(z)$ représentent respectivement le champ électrique se propageant dans la direction $+z$ et dans la direction $-z$. Les termes exponentiels correspondent à la propagation de l'onde entre z_{j-1} et z , avec $d_j = (z - z_{j-1})$. Les amplitudes du champ en z_{j-1} sont données par a_j et b_j . $k_{z,j}$ est la composante le long de z du vecteur d'onde dans la couche j , et est donné par $k_{z,j} = \sqrt{\epsilon_j k_0^2 - k_x^2}$. Ici, ϵ_j est la permittivité diélectrique du milieu j , $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde dans le milieu incident, et $k_x = k_0 \sin \theta$ est la composante tangentielle de l'onde incidente.

Le signe dans les exponentielles est déterminé selon la convention choisie pour la partie imaginaire de la permittivité. En considérant une partie imaginaire toujours strictement positive, on obtient une décroissance exponentielle du champ qui se propage dans la direction croissante de z : $E^+(z) \sim e^{-\text{Im}(k_{z,j})d_j}$.

La continuité aux interfaces de la composante tangentielle du champ électrique et de la

composante du champ magnétique implique que

$$\vec{E}_j(z_j) \cdot \vec{e}_y = E_{j+1}(z_j) \cdot \vec{e}_y, \quad (1.1.19)$$

$$(\vec{\nabla} \times \vec{E}_j) \cdot \vec{e}_z = (\vec{\nabla} \times E_{j+1}) \cdot \vec{e}_z. \quad (1.1.20)$$

En insérant l'expression (1.1.18) dans ces relations, on obtient le système de deux équations par rapport aux amplitudes des champs

$$\begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} = \mathbf{U} \begin{pmatrix} a_{j+1} \\ b_{j+1} \end{pmatrix}, \quad (1.1.21)$$

où

$$\mathbf{U} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{-ik_{z,j}d_j} \left(1 + \frac{k_{z,j+1}}{k_{z,j}}\right) & e^{-ik_{z,j}d_j} \left(1 - \frac{k_{z,j+1}}{k_{z,j}}\right) \\ e^{ik_{z,j}d_j} \left(1 - \frac{k_{z,j+1}}{k_{z,j}}\right) & e^{ik_{z,j}d_j} \left(1 + \frac{k_{z,j+1}}{k_{z,j}}\right) \end{pmatrix}, \quad (1.1.22)$$

désigne la matrice qui relie le champ $E(z_{j-1})$ au champ $E(z_j)$ après propagation dans la couche j et passage à l'interface entre la couche j et la couche $j+1$ (figure 1.7).

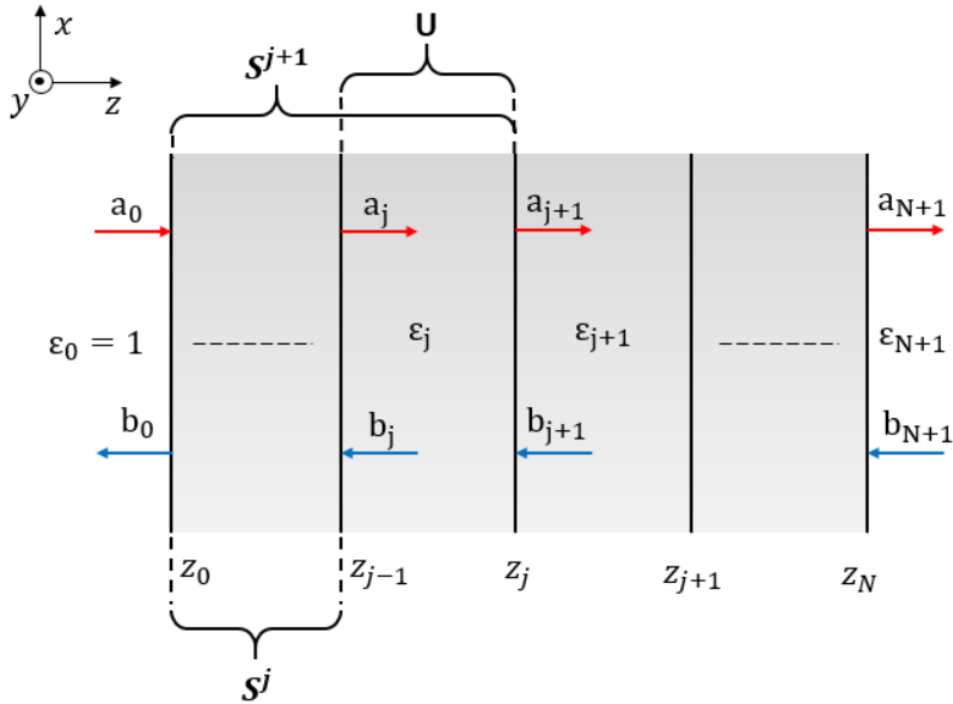


Figure 1.7 : Structure multicouche composée d'un empilement de N couches d'épaisseur arbitraire ayant une permittivité ε_j . $\mathbf{S}^j$ désigne la matrice de diffusion reliant les champs entrants aux champs sortants entre le milieu incident et l'interface de coordonnée z_{j-1} , et $\mathbf{S}^{j+1}$ la matrice de diffusion entre z_j et le milieu suivant. La matrice $\mathbf{U}$ relie le champ $E(z_{j-1})$ au champ $E(z_j)$ après propagation dans la couche j et le passage de l'interface entre la couche j et la couche $j+1$.

Ce que nous souhaitons obtenir, c'est une relation entre les composantes de la matrice $\mathbf{S}^{j+1}$ et celles de la matrice $\mathbf{S}^j$. D'après la définition des matrices de diffusion, nous pouvons écrire

$$\begin{pmatrix} a_j \\ b_0 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^j \begin{pmatrix} a_0 \\ b_j \end{pmatrix}, \quad (1.1.23)$$

$$\begin{pmatrix} a_{j+1} \\ b_0 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{j+1} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_{j+1} \end{pmatrix}. \quad (1.1.24)$$

À partir des relations (1.1.23) et (1.1.21), nous obtenons

$$\begin{pmatrix} U_{11}a_{j+1} + U_{12}b_{j+1} \\ b_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}^j a_0 + S_{12}^j (U_{21}a_{j+1} + U_{22}b_{j+1}) \\ S_{21}^j a_0 + S_{22}^j (U_{21}a_{j+1} + U_{22}b_{j+1}) \end{pmatrix}. \quad (1.1.25)$$

Écrite sous une forme similaire à (1.1.24), il vient

$$\begin{pmatrix} a_{j+1} \\ b_0 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{j+1} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_{j+1} \end{pmatrix}, \quad (1.1.26)$$

où

$$\mathbf{S}^{j+1} = \begin{pmatrix} \frac{S_{11}^j}{U_{11} - S_{12}^j U_{21}} & \frac{S_{12}^j U_{22} - U_{12}}{U_{11} - S_{12}^j U_{21}} \\ S_{21}^j + \frac{S_{22}^j U_{21} S_{11}^j}{U_{11} - S_{12}^j U_{21}} & S_{22}^j U_{22} + \frac{S_{22}^j U_{21} (S_{12}^j U_{22} - U_{12})}{U_{11} - S_{12}^j U_{21}} \end{pmatrix}. \quad (1.1.27)$$

Cette matrice permet d'identifier directement la relation de récurrence entre les éléments $S_{i,k}^{j+1}$ et $S_{i,k}^j$

$$S_{11}^{j+1} = \frac{S_{11}^j}{U_{11} - S_{12}^j U_{21}}, \quad (1.1.28)$$

$$S_{12}^{j+1} = \frac{S_{12}^j U_{22} - U_{12}}{U_{11} - S_{12}^j U_{21}}, \quad (1.1.29)$$

$$S_{21}^{j+1} = S_{21}^j + \frac{S_{22}^j U_{21} S_{11}^j}{U_{11} - S_{12}^j U_{21}}, \quad (1.1.30)$$

$$S_{22}^{j+1} = S_{22}^j U_{22} + \frac{S_{22}^j U_{21} (S_{12}^j U_{22} - U_{12})}{U_{11} - S_{12}^j U_{21}}. \quad (1.1.31)$$

1.1.4.1.2 Cas de la polarisation p

On considère cette fois-ci le champ magnétique $\vec{H}$ au sein de l'empilement représenté à la figure 1.6. En polarisation p , la relation de continuité des composantes tangentielles s'applique au champ magnétique $\vec{H}$ et non plus au champ électrique $\vec{E}$, qui est parallèle au plan d'incidence. De façon analogue à l'expression (1.1.18), le champ magnétique à une épaisseur z dans la couche j s'écrit

$$H_y(z) = H^+(z) + H^-(z) = \alpha_j e^{ik_{z,j}d_j} + \beta_j e^{-ik_{z,j}d_j}. \quad (1.1.32)$$

Par un raisonnement analogue à celui utilisé pour la polarisation s , nous obtenons la relation de récurrence reliant les composantes de la matrice $\mathbf{S}^{j+1}$ aux composantes de la matrice $\mathbf{S}^j$

$$S_{11}^{j+1} = \frac{S_{11}^j}{V_{11} - S_{12}^j V_{21}}, \quad (1.1.33)$$

$$S_{12}^{j+1} = \frac{S_{12}^j V_{22} - V_{12}}{V_{11} - S_{12}^j V_{21}}, \quad (1.1.34)$$

$$S_{21}^{j+1} = S_{21}^j + \frac{S_{22}^j V_{21} S_{11}^j}{V_{11} - S_{12}^j V_{21}}, \quad (1.1.35)$$

$$S_{22}^{j+1} = S_{22}^j V_{22} + \frac{S_{22}^j V_{21} (S_{12}^j V_{22} - V_{12})}{V_{11} - S_{12}^j V_{21}}, \quad (1.1.36)$$

où

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} e^{-ik_{z,j}d_j} \left(1 + \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_{j+1}} \frac{k_{z,j+1}}{k_{z,j}}\right) & e^{-ik_{z,j}d_j} \left(1 - \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_{j+1}} \frac{k_{z,j+1}}{k_{z,j}}\right) \\ e^{ik_{z,j}d_j} \left(1 - \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_{j+1}} \frac{k_{z,j+1}}{k_{z,j}}\right) & e^{ik_{z,j}d_j} \left(1 + \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_{j+1}} \frac{k_{z,j+1}}{k_{z,j}}\right) \end{pmatrix}, \quad (1.1.37)$$

est la matrice qui relie les amplitudes des champs $H(z_{j+1})$ et $H(z_j)$.

1.1.5 Champ électrique interne et pertes locales dans une structure multicouche

La compréhension des mécanismes qui régissent la distribution du champ électrique et les pertes qu'il subit au sein des structures est essentielle pour comprendre le comportement optique observé. Cette section est dédiée à établir l'expression du champ électrique et des pertes dans de telles structures multicouches à partir des matrices de diffusion. Nous examinerons le cas général d'un empilement composé d'un nombre arbitraire de couches, puis le cas particulier d'une couche unique déposée sur un substrat.

1.1.5.1 Dissipation d'énergie

La puissance dissipée par une onde au cours de sa propagation dans le milieu correspond au travail effectué par le champ électromagnétique à chaque instant au cours du déplacement de l'onde

$$Q = \vec{j} \cdot \vec{E}, \quad (1.1.38)$$

où $\vec{j}$ est la densité de courant dans le milieu. Or, cette densité de courant est liée à la densité de polarisation $\vec{P}$ par la relation

$$\vec{j} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}, \quad (1.1.39)$$

de sorte que

$$Q = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \cdot \vec{E}. \quad (1.1.40)$$

Pour un champ harmonique à la fréquence ω ,

$$E(t) = \text{Re}(E_0 e^{i\omega t}) = E_0 \cos(\omega t). \quad (1.1.41)$$

La polarisation du milieu s'écrit quant à elle

$$P(t) = \text{Re}(P_0 e^{i\omega t}), \quad (1.1.42)$$

avec $P_0 = \varepsilon_0 \chi(\omega) E_0$, $\chi(\omega) = 1 + \varepsilon(\omega)$ la susceptibilité du milieu et $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ sa permittivité, tandis que ε_0 est la permittivité du vide. Ainsi,

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi' \cos(\omega t) - \chi'' \sin(\omega t)] E_0, \quad (1.1.43)$$

ce qui donne après dérivation

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = -\varepsilon_0 \omega [\chi' \sin(\omega t) + \chi'' \cos(\omega t)] E_0. \quad (1.1.44)$$

On en déduit la puissance dissipée

$$\mathcal{P} = -\varepsilon_0 \omega [\chi' \sin(\omega t) + \chi'' \cos(\omega t)] E_0^2 \cos(\omega t). \quad (1.1.45)$$

Finalement, la puissance moyenne dissipée sur une période du champ électrique s'écrit

$$\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{\varepsilon_0 \omega}{2} E_0^2 \varepsilon''. \quad (1.1.46)$$

La puissance dissipée est donc directement proportionnelle à la partie imaginaire de la permittivité du milieu et à l'amplitude du champ incident.

1.1.5.2 Étude générale de l'empilement à N couches

À partir des matrices de diffusion, il est possible d'obtenir l'expression de l'intensité du champ électrique $|E(z)|^2$ et des pertes $P(z)$ en z au sein d'une structure multicouches quelconque.

Champ électrique en polarisation s

En reliant les champs entrants aux champs sortants entre le milieu incident ($z = 0$) et l'épaisseur z dans la couche $j + 1$, il vient

$$\begin{pmatrix} E^+(z) \\ b_0 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{j+1}(z) \begin{pmatrix} a_0 \\ E^-(z) \end{pmatrix}. \quad (1.1.47)$$

À partir de cette relation, nous déduisons les expressions de $E^+(z)$ et $E^-(z)$ en fonction des composantes de la matrice de diffusion $\mathbf{S}^{j+1}(z)$

$$E^+(z) = S_{11}^{j+1}(z) + S_{12}^{j+1}(z) \frac{r - S_{21}^{j+1}(z)}{S_{22}^{j+1}(z)}, \quad (1.1.48)$$

$$E^-(z) = \frac{r - S_{21}^{j+1}(z)}{S_{22}^{j+1}(z)}, \quad (1.1.49)$$

où r est le coefficient de réflexion de la structure complète. Les composantes $S_{ik}^{j+1}(z)$ sont quant à elles obtenues à partir des relations (1.1.28) et (1.1.31)

$$S_{11}^{j+1}(z) = e^{ik_{z,j+1}d_j} S_{11}^{j+1}, \quad (1.1.50)$$

$$S_{12}^{j+1}(z) = e^{2ik_{z,j+1}d_j} S_{12}^{j+1}, \quad (1.1.51)$$

$$S_{21}^{j+1}(z) = S_{21}^{j+1}, \quad (1.1.52)$$

$$S_{22}^{j+1}(z) = e^{ik_{z,j+1}d_j} S_{22}^{j+1}. \quad (1.1.53)$$

Finalement, l'intensité $I_{E,s}(z) = |E^+(z) + E^-(z)|^2$ du champ électrique en z s'écrit

$$I_{E,s}(z) = \left| e^{ik_{z,j+1}d_j} S_{11}^{j+1} + e^{2ik_{z,j+1}d_j} S_{12}^{j+1} \frac{r - S_{21}^{j+1}}{e^{ik_{z,j+1}d_j} S_{22}^{j+1}} + \frac{r - S_{21}^{j+1}}{e^{ik_{z,j+1}d_j} S_{22}^{j+1}} \right|^2. \quad (1.1.54)$$

Champ électrique en polarisation p

En polarisation p , le raisonnement est analogue. Cependant, cette fois-ci, nous considérons le champ magnétique $\vec{H}$ au sein de la structure. Les équations de *Maxwell* dans un milieu linéaire, isotrope, non magnétique ($\mu = 1$) et homogène par morceaux s'écrivent

$$\varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r}) \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \rho, \quad (1.1.55)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}) = 0, \quad (1.1.56)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = -i\omega\mu_0 \vec{H}(\vec{r}), \quad (1.1.57)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = \vec{j}(\vec{r}) + i\omega\varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}), \quad (1.1.58)$$

où ε_0 et μ_0 désignent respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du vide. ρ représente la densité volumique des charges et $\vec{j}(\vec{r})$ est la densité de courant électrique. En l'absence de charges libres et de courant, $\rho = 0$ et $\vec{j}(\vec{r}) = 0$. En utilisant les expressions (1.1.32) et (1.1.58), nous obtenons l'expression du champ électrique en fonction du champ magnétique

$$E(z) = \frac{k_{z,j+1}}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_{j+1}} (H^+(z) + H^-(z)). \quad (1.1.59)$$

Finalement, l'intensité du champ électrique en z est donnée par

$$\begin{aligned}
 I_{E,p}(z) &= \left| \frac{1}{Z_0} \frac{k_{z,j+1}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{j+1}} (H^+(z) + H^-(z)) \right|^2 \\
 &= \left| \frac{1}{Z_0} \frac{k_{z,j+1}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{j+1}} \left(e^{ik_{z,j+1}d_j} S_{11}^{j+1} + e^{2ik_{z,j+1}d_j} S_{12}^{j+1} \frac{r - S_{21}^{j+1}}{e^{ik_{z,j+1}d_j} S_{22}^{j+1}} + \frac{r - S_{21}^{j+1}}{e^{ik_{z,j+1}d_j} S_{22}^{j+1}} \right) \right|^2,
 \end{aligned} \tag{1.1.60}$$

où $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}$ est l'impédance du vide. Finalement, l'intensité totale du champ électrique au point z est donnée par la moyenne arithmétique des deux états de polarisation

$$I_E^{\text{total}}(z) = \frac{I_{E,s}(z) + I_{E,p}(z)}{2}. \tag{1.1.61}$$

1.1.5.3 Cas particulier d'une couche déposée sur un substrat

Considérons une couche d'épaisseur e d'un matériau de permittivité diélectrique $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1,r} + i\varepsilon_{1,i}$ déposée sur un substrat de permittivité $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2,r} + i\varepsilon_{2,i}$ et surmontée par du vide, comme illustré dans la figure 1.8.

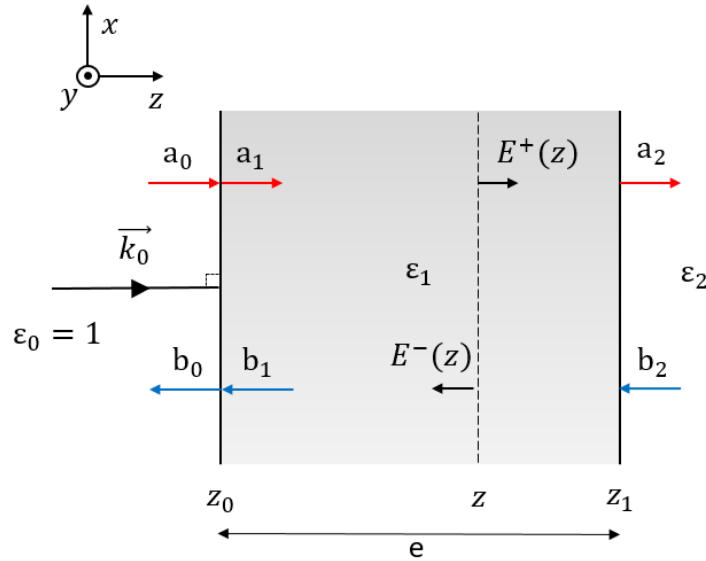


Figure 1.8 : Couche d'épaisseur e et de permittivité ε_1 déposée sur un milieu semi-infini de permittivité ε_2 et éclairée sous incidence normale par un champ incident d'amplitude a_0 . Le champ électrique au point z se décompose en une composante $E^+(z)$ (propagation vers la droite) et une composante $E^-(z)$ (propagation vers la gauche).

Nous souhaitons exprimer les pertes locales à une épaisseur z quelconque au sein de la couche lorsque le système est éclairé en incidence normale. En utilisant les expressions (1.1.54),

(1.1.46) et les relations de récurrence (1.1.28) à (1.1.31), nous obtenons les pertes locales

$$\mathcal{P}(z) = \frac{\omega \varepsilon_0}{2} \left| e^{ik_{z,1}z} t_{01} - \frac{r_{01} e^{ik_{z,1}z} t_{01} (r_{\text{slab}} - r_{01})}{1 - r_{01}^2} + \frac{e^{-ik_{z,1}z} t_{01} (r_{\text{slab}} - r_{01})}{1 - r_{01}^2} \right|^2 \varepsilon_{1,i}. \quad (1.1.62)$$

Dans cette expression, $r_{\text{slab}} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{2ik_{z,1}e}}{1 + r_{01} r_{12} e^{2ik_{z,1}e}}$ désigne le coefficient de réflexion de la couche écrit en fonction des coefficients de Fresnel $r_{ik} = \frac{k_{z,i} - k_{z,k}}{k_{z,i} + k_{z,k}}$ aux interfaces séparant les milieux i et k (où $i, k = 0, 1, 2$) et $t_{01} = \frac{2k_{z,0}}{k_{z,0} + k_{z,1}}$ à l'interface séparant le milieu 0 et le milieu 1. Dans ces expressions, $k_{z,i} = \sqrt{\varepsilon_i} k_0$ est la composante du vecteur d'onde dans le milieu i . On remarque que lorsque l'épaisseur de la couche tend vers l'infini, le coefficient de réflexion de la couche r_{slab} tend vers r_{01} , ce qui permet de retrouver la décroissance exponentielle des pertes dans le milieu.

1.2 MATÉRIAUX À TRANSITION DE PHASE POUR LE CONTRÔLE DU FLUX DE CHALEUR RADIATIF

Maîtriser les propriétés radiatives des surfaces est essentiel pour réguler la température d'un objet dans une plage précise. Comme nous l'avons vu précédemment, le flux de chaleur radiatif émis par un objet d'émissivité spectrale et directionnelle $\epsilon(\Omega, \lambda)$ à la température T est donné par l'expression (1.1.7). Ce flux s'écrit

$$\Phi = \int \int \epsilon(\Omega, \lambda) L^0(\lambda, T) d\Omega d\lambda, \quad (1.2.1)$$

où $L^0(\lambda, T)$ est la luminance du corps noir à la température T . Il découle de cette expression que la maîtrise de l'émissivité permet de contrôler le flux. Ce contrôle est essentiel dans de nombreux domaines, comme dans celui des technologies spatiales ou celui de l'habitat.

Dans le domaine spatial, la gestion thermique des satellites joue un rôle clé. Ainsi, un satellite peut être exposé successivement au rayonnement solaire puis uniquement au froid cosmique lors des éclipses solaires, créant de forts gradients de température pouvant affecter la fiabilité et la précision des équipements embarqués. Cette complexité est aggravée par le fait que le seul moyen d'évacuer la chaleur dissipée en interne est par rayonnement vers l'espace à 3K. Actuellement, le refroidissement radiatif des satellites est géré par des tuiles, appelées réflecteurs solaires optiques (OSRs). Les OSRs sont capables de dissiper efficacement la chaleur accumulée au sein des satellites qui provient à la fois du rayonnement solaire et de la chauffe des composants électroniques internes. La figure 1.9 montre le principe de base des OSRs. Ils sont composés d'une feuille de verre (quartz) capable d'émettre efficacement dans l'infrarouge (émissivité importante) et d'un miroir positionné sur la surface arrière pour réfléchir le rayonnement solaire incident (faible coefficient d'absorption solaire) [6].

Des études plus récentes cherchent à développer de nouveaux designs dans le but d'augmenter l'émission thermique et donc le refroidissement radiatif des OSRs. Ceci est possible, par exemple, en utilisant les propriétés plasmoniques de métasurfaces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) [7, 8], de forêts de nanorods d'oxyde d'indium-étain (ITO) [9], ou encore de matériaux à transition de phase métal-isolants [10]. Les revêtements à base de matériaux MIT ont la capacité non seulement de maximiser les pertes thermiques lorsque la température interne de l'engin spatial devient trop élevée (exposition directe au flux solaire), mais aussi de minimiser les pertes thermiques dans des environnements à très basse température (exposition à l'espace à 3 K), grâce à leur émissivité infrarouge adaptative. Cette capacité à ajuster dynamiquement l'émissivité en fonction des conditions thermiques externes et internes optimise la régulation thermique des engins spatiaux.

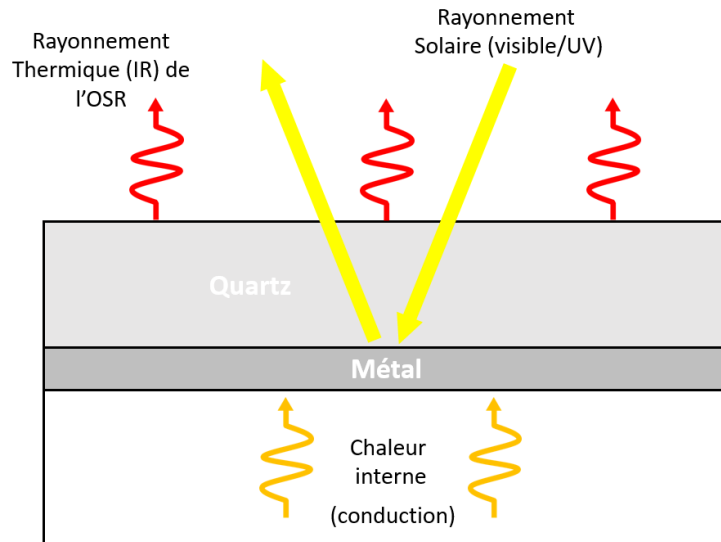


Figure 1.9 : Principe d'un réflecteur solaire optique (OSR). Le rayonnement solaire est réfléchi sur le métal positionné en face arrière et la feuille de verre (quartz) possède une émissivité dans l'infrarouge importante de manière à maximiser le rayonnement thermique émis vers l'espace.

Le contrôle des propriétés radiatives dans le visible est aussi une stratégie utilisée pour réduire l'absorption du rayonnement solaire dans la gestion thermique des bâtiments. D'autres technologies sont basées en plus sur le contrôle des propriétés de surfaces dans la fenêtre de transparence atmosphérique entre $8\mu\text{m}$ et $13\mu\text{m}$ pour favoriser le refroidissement passif de jour. Une émissivité importante entre dans cette fenêtre de transparence confère à la surface la capacité d'émettre un rayonnement thermique important vers l'espace à 3 K et ainsi, se refroidir efficacement en atteignant des températures inférieures à la température ambiante [11, 12]. Les fenêtres intelligentes sont également une solution pour contrôler le flux de chaleur échangé entre l'intérieur et l'environnement extérieur des bâtiments. En effet, en

contrôlant l'émissivité ou la transmissivité globale de la surface d'une fenêtre, il devient possible de faciliter ou de réduire les échanges de chaleur avec l'environnement et, par conséquent, d'agir directement sur la température intérieure du bâtiment tout en conservant de bonnes performances dans le visible. Plusieurs stratégies ont été proposées jusqu'à présent pour effectuer un tel contrôle. Par exemple, des vitrages simples composés de matériaux MIT ont été suggérés [13–15]. Ces vitrages permettent d'adapter les propriétés optiques des fenêtres en fonction de la température ambiante.

Le contrôle des propriétés radiatives de vitrages dans le visible et l'infrarouge présente donc un potentiel intéressant pour limiter l'augmentation de la température interne des bâtiments sous l'action du soleil et ce indépendamment des variations de la température extérieure. Plusieurs matériaux ont été proposés pour effectuer ce contrôle, comme les matériaux électrochromes et thermochromes. Ces matériaux ont la particularité de changer de propriétés optiques, et donc d'émissivité, en réponse soit à l'application d'une tension électrique (dans le cas des matériaux électrochromes), soit à une variation de température (dans le cas des matériaux thermochromes).

1.2.1 Matériaux électrochromes

Les matériaux électrochromes permettent le changement des propriétés optiques (transmittance, réflectance, absorptance) lorsqu'une tension électrique est appliquée. Ce changement résulte généralement d'un processus d'oxydation ou de réduction électrochimique [16]. Les dispositifs électrochromiques sont constitués d'une électrode conductrice, d'un film de stockage d'ions, d'un électrolyte conducteur d'ions et d'un film électrochromique, comme illustré à la figure 1.10.

Ce qui rend ces matériaux particulièrement intéressants, c'est leur capacité à modifier l'émissivité sur une gamme spectrale spécifique (infrarouge thermique, proche infrarouge, micro-ondes) en fonction de la tension appliquée (figure 1.11(a)). Par conséquent, il est possible de concevoir des dispositifs à émissivité infrarouge variable [17, 18], adaptés notamment au contrôle thermique des satellites et engins spatiaux [19]. Plus récemment, le graphène bidimensionnel a émergé comme un matériau à fort potentiel pour une nouvelle classe de dispositifs électrochromes flexibles, ouvrant ainsi la voie à des applications pratiques telles que les fenêtres intelligentes et les écrans [20, 21]. Cependant, ces matériaux présentent l'inconvénient de nécessiter une source d'énergie externe. En revanche, les matériaux thermochromes ne souffrent pas de cette limitation. La modification de leurs propriétés radiatives intervient simplement en réponse à une variation de température (figure 1.11(b)), ce qui les rend particulièrement attractifs pour la conception de dispositifs de contrôle thermique passifs.

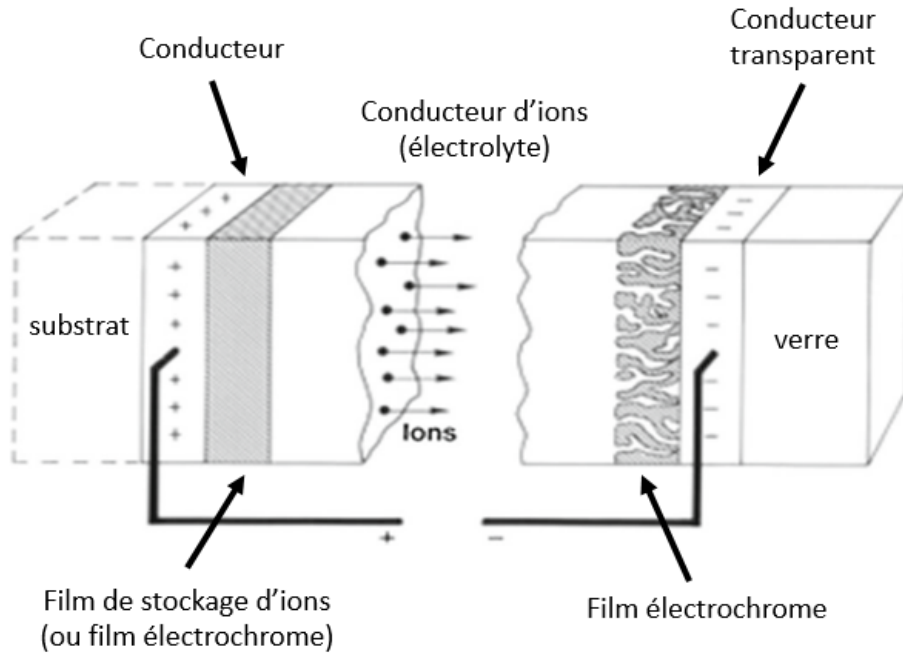


Figure 1.10 : Schéma de principe d'un revêtement à base de matériaux électrochromes [16]. L'application d'une tension électrique à travers le matériau électrochrome permet de changer de façon réversible les propriétés optiques du revêtement dans l'infrarouge.

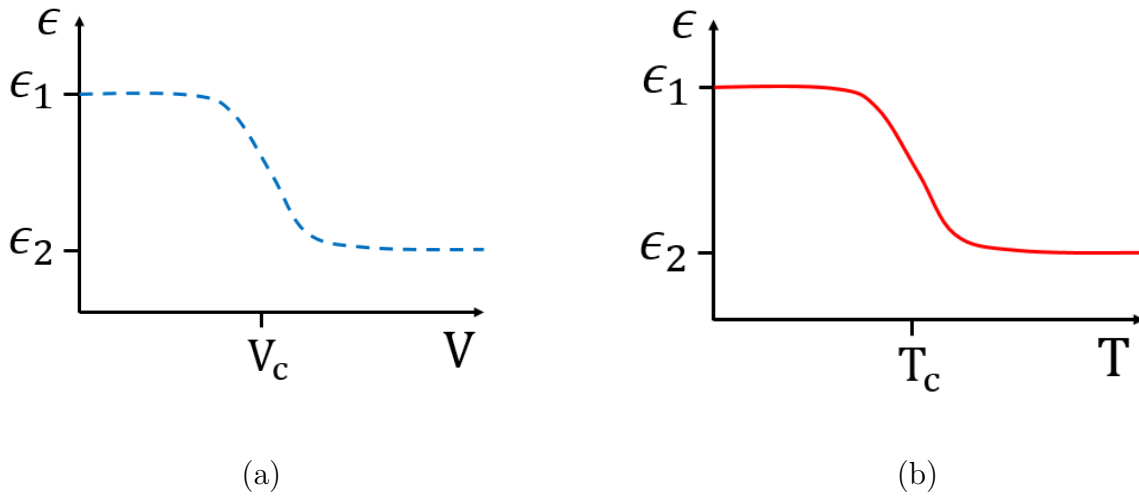


Figure 1.11 : Illustration de la variation de l'émissivité pour (a) un matériau électrochrome en fonction de la tension appliquée et (b) un matériau thermochrome en fonction de sa température. Dans le premier cas, lorsque la tension appliquée est en dessous d'une tension seuil V_c , l'émissivité ϵ du matériau est dans une phase où $\epsilon = \epsilon_1$. Au-dessus de V_c , $\epsilon = \epsilon_2$. Dans le cas d'un matériau thermochrome, la transition a lieu autour d'une température critique T_c .

1.2.2 Matériaux thermochromes à transition de phase métal-isolant

De nombreux matériaux à transition de phase métal-isolant sont aujourd'hui bien connus. Parmi eux, on peut citer les oxydes de métaux de transition comme le MnO_3 [22], les oxydes de vanadium [23], les nickelates RNiO_3 (R représentant une terre rare), le NbO_2 , le BiVO_4 et l' $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [24]. En dessous de leur température critique de transition T_c , tous ces matériaux se comportent comme des isolants ou semi-conducteurs et présentent une émissivité élevée. À l'inverse, lorsque leur température dépasse T_c , ils adoptent un comportement métallique, avec une émissivité plus faible. Les matériaux à MIT sont classés en fonction du domaine spectral sur lequel leurs propriétés optiques varient et en fonction de leur température de transition. Comme le montre la figure 1.12, ces matériaux présentent une grande disparité de températures critiques. Par exemple, le V_8O_{15} change de phase dans le domaine cryogénique à 70 K (-203 °C), tandis que le NbO_2 transite à 1081 K (808 °C).

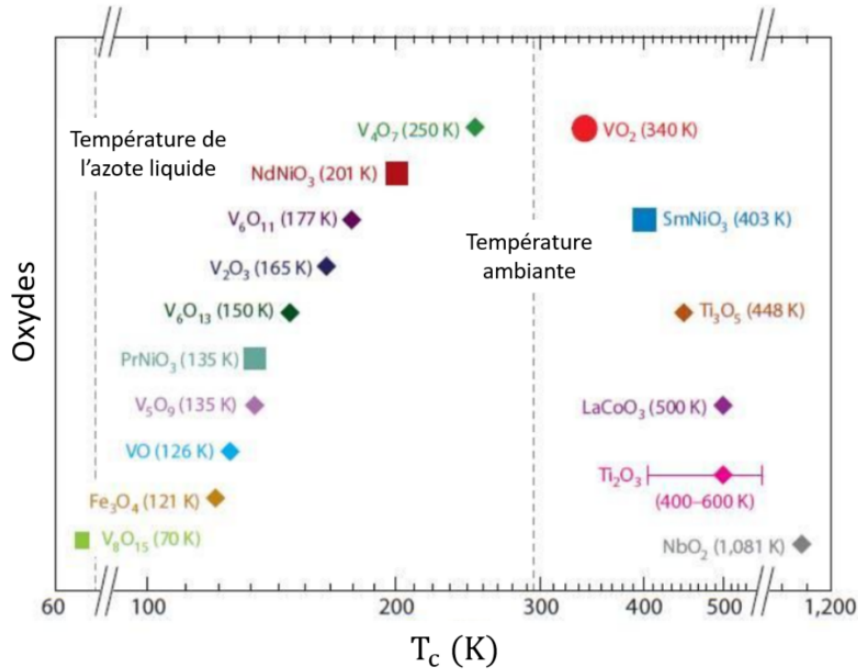


Figure 1.12 : Oxydes métalliques à transition de phase métal-isolant (MIT) et leur température critique T_c associée [25].

Le vanadium (V) est un métal de transition dont le numéro atomique est 23 et la masse molaire est de 50.9 g/mol. Sa configuration électronique est $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$, avec une couche d partiellement remplie, ce qui lui permet d'adopter divers états d'oxydation, allant de 0 à +V [26]. Cette flexibilité engendre une large variation des propriétés électroniques des oxydes de vanadium. Le tableau 1.13 présente certains de ces oxydes ainsi que leur température de transition associée. Parmi ces oxydes, le dioxyde de vanadium (VO_2) se distingue par

sa température de transition proche de la température ambiante ($T_c = 68^\circ\text{C}$). De plus, comme nous le verrons dans la suite, les propriétés optiques infrarouges du VO_2 varient significativement de part et d'autre de sa température de transition. Ces caractéristiques confèrent au VO_2 , par rapport aux autres matériaux à MIT, un avantage particulier pour de nombreuses applications dans les domaines de la gestion thermique [27–31], du stockage d'énergie [32], ou encore du traitement de l'information [33].

Oxyde	Température de transition (T_c)
V_3O_5	157°C
VO_2	68°C
V_4O_7	-23°C
V_6O_{11}	-96°C
V_2O_3	-108°C
V_3O_9	-138°C
VO	-147°C
V_8O_{15}	-203°C

Figure 1.13 : Oxydes de vanadium (massifs) et leurs températures de transition associées [26].

1.2.3 Le dioxyde de vanadium (VO_2) : un matériau MIT de référence

1.2.3.1 Structure cristallographique et transition de phase

Un monocristal de VO_2 intrinsèque subit une transition d'une phase semi-conductrice à une phase métallique à $T_c = 341\text{ K}$, soit 68°C [23]. Bien que cette transition soit techniquement de semi-conducteur à métal, elle est souvent désignée, par abus de langage, comme une transition isolant-métal. Cette transition s'accompagne d'un changement de la structure cristalline ainsi que d'une modification notable de ses propriétés électriques, magnétiques et optiques. Ce changement de structure est réversible. Il peut être induit par une simple variation de température, mais aussi optiquement [34–37], par changements de pression [38], ou encore par l'application d'un champ électrique [39–42]. À haute température ($T > T_c$), le VO_2 adopte une structure dite rutil, avec un réseau tétragonal simple de groupe d'espace $\text{P}4_2/\text{mm}$ et de paramètres de maille $a = b = 4.55$ et $c = 2.85\text{ \AA}$. Les atomes de vanadium occupent des positions équidistantes $(0,0,0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, chacun étant entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène (VO_6) [43], comme illustré à la figure 1.14(a).

À basse température ($T < T_c$), la structure du VO_2 devient monoclinique M1, avec un groupe d'espace $P2_1/c$ et des paramètres de maille $a = 5.75 \text{ \AA}$, $b = 4.52 \text{ \AA}$, $c = 5.38 \text{ \AA}$ et $\beta = 122.6^\circ$ [43], comme montré à la figure 1.14(b).

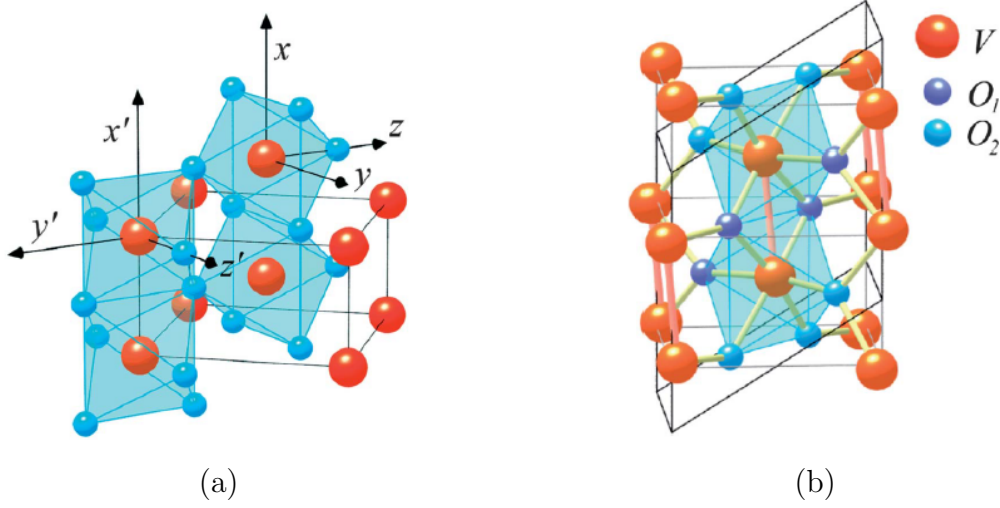


Figure 1.14 : (a) Structure rutile du VO_2 pour $T > T_c$. Les ions V^{4+} sont représentés par les sphères rouges et les ions O^{2-} par les sphères bleues; (b) Structure monoclinique (M1) du VO_2 pour $T < T_c$ [43].

La phase la plus stable du VO_2 à température et pression ambiantes est la phase monoclinique M1, mais d'autres phases existent, comme la phase M2 (groupe d'espace $C2/m$) ou la phase triclinique T (groupe d'espace $P1$). Ces phases peuvent être stabilisées par l'application de contraintes mécaniques [44–46] ou par dopage avec des métaux de valence inférieure à V^{4+} , tels que Cr^{3+} , Al^{3+} ou Ga^{3+} [47–51]. La figure 1.15 présente des mesures de micro-spectroscopie Raman réalisées sur des cristaux de VO_2 à température ambiante, montrant l'évolution des différentes phases (M1, T, M2) en fonction des contraintes mécaniques appliquées [52].

La nature exacte de la transition de phase MIT du VO_2 fait toujours l'objet de débats. Initialement, cette transition a été attribuée à un mécanisme de type Peierls [53] (couplage électron-réseau), issu du formalisme traditionnel de la théorie des bandes. Cependant, ce mécanisme ne parvient pas à expliquer certains phénomènes observés lors de la transition, tels que le comportement isolant de la phase M1 avec son important gap de 0.6 eV, l'existence de phases métastables comme la phase M2, ou encore le comportement magnétique observé lors de la transition [54]. Le mécanisme de Peierls a alors été complété par un modèle de Mott-Hubbard (forte corrélation électronique) [55]. La combinaison de ces deux mécanismes permet de résoudre plusieurs phénomènes jusque-là inexpliqués, notamment le comportement isolant de la phase M1 et l'existence de la phase M2 [54]. Plus récemment, un consensus a émergé autour de l'idée que ces deux processus agissent de manière étroitement liée, menant

à une transition Mott assistée par Peierls, ou inversement [51, 56–60].

Un autre point intéressant à mentionner ici est la possibilité de modifier la température de transition du VO_2 . Cette modification de T_c peut être réalisée par dopage, bien que cela s'accompagne souvent d'une dégradation du contraste du comportement optique et électrique entre les deux phases. La température de transition diminue lors du dopage avec des cations de haute valence, comme Mo^{6+} , Nb^{5+} ou W^{6+} , et augmente avec des cations de faible valence, comme Al^{3+} , Cr^{3+} ou Ga^{3+} [54, 61]. Le dopage au tungstène (W^{6+}) est particulièrement efficace pour abaisser T_c [62].

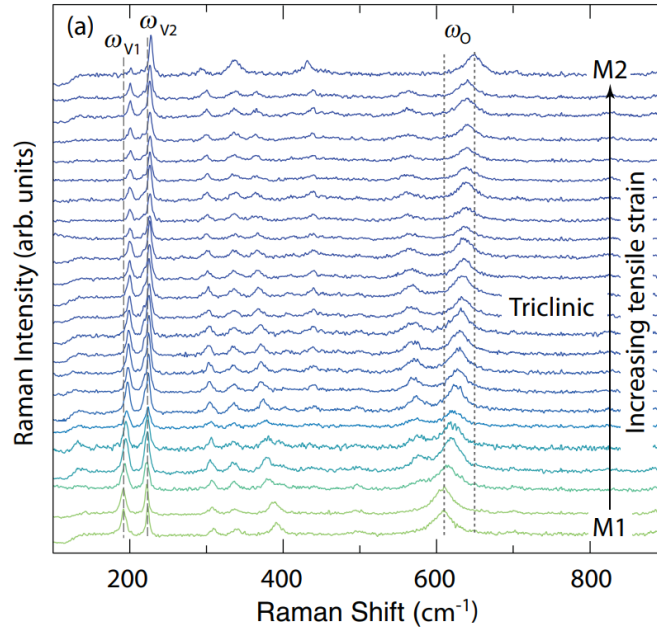


Figure 1.15 : Mesures par micro-spectroscopie Raman sur des cristaux de VO_2 ($60\,\mu\text{m} \times 2\,\mu\text{m}$) en fonction de contraintes mécaniques variables. Le VO_2 est déposé sur un substrat flexible de polycarbonate [52]. Ces mesures indiquent la possibilité de modifier la phase cristalline à l'aide d'une contrainte mécanique.

1.2.3.2 Propriétés électriques et optiques au voisinage de la transition de phase

Nous nous intéressons ici aux propriétés électriques et optiques au voisinage de T_c du VO_2 massif et du VO_2 en couche mince, qui peuvent varier significativement en fonction de la microstructure de la couche déposée [61, 63]. Comme mentionné précédemment, à basse température ($T < T_c$), le VO_2 se comporte comme un semi-conducteur, tandis qu'à des températures plus élevées ($T > T_c$), il adopte un comportement métallique. Cela entraîne un changement important de ses propriétés électriques et optiques autour de sa température de transition.

Propriétés électriques

La résistivité du VO₂ chute de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'il passe en phase métallique. Ceci est visible sur la figure 1.16 qui montre l'évolution de la résistivité d'une couche de 80 nm de VO₂ obtenue par dépôt en couches atomiques (Atomic Layer Deposition - ALD) sur un substrat de saphir c-plan et sur un substrat de SiO₂(2 μm)/Si.

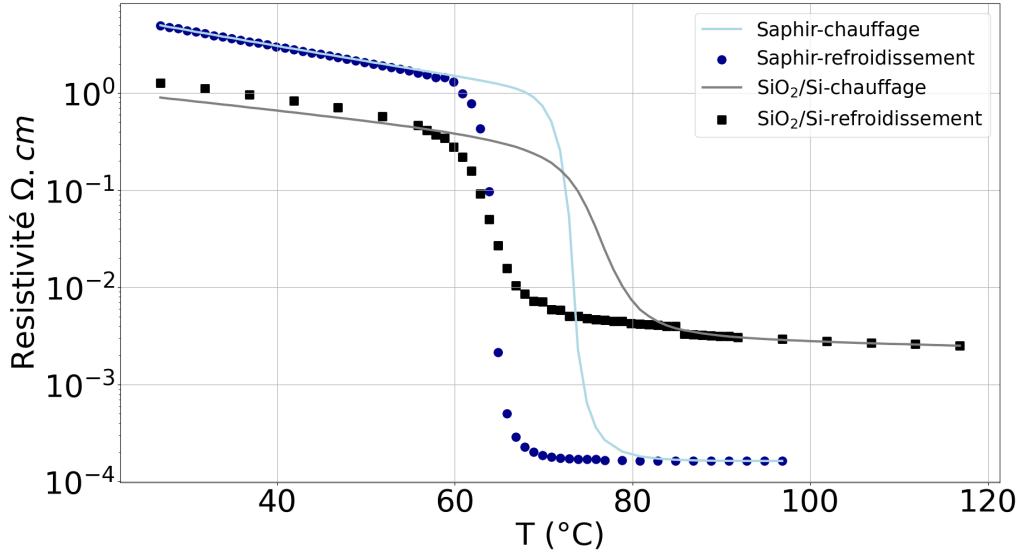


Figure 1.16 : Variation de la résistivité d'une couche de VO₂ (80 nm) déposée sur un substrat de saphir c-plan et sur un substrat de SiO₂/Si.

Sur cette figure, on observe que le rapport de résistivité ($\frac{\rho_{T < T_c}}{\rho_{T > T_c}}$) entre les deux phases ainsi que la largeur de l'hystérésis (ΔT) dépendent du substrat. Ce rapport est de deux ordres de grandeur pour le VO₂ sur SiO₂/Si avec $\Delta T \simeq 11^\circ\text{C}$, tandis qu'il est de quatre ordres de grandeur pour le VO₂ sur saphir c-plan avec $\Delta T \simeq 8^\circ\text{C}$. Ces différences s'expliquent par la microstructure de la couche, qui diffère en fonction du substrat et impacte la qualité de la transition MIT. Le VO₂ est polycristallin sur SiO₂/Si [64], tandis qu'il est épitaxié et orienté sur saphir c-plan [65–67].

Propriétés optiques

Le changement de phase du VO₂ entraîne également une modification de ses propriétés optiques. La figure 1.17 montre la réflectivité visible et infrarouge en incidence normale d'un monocristal de VO₂ massif pour les deux phases cristallines [68, 69]. La réflectivité du VO₂ est peu modifiée dans le visible, tandis qu'elle augmente significativement dans l'infrarouge suite au passage à la phase rutile, ce qui entraîne une baisse importante de son absorption.

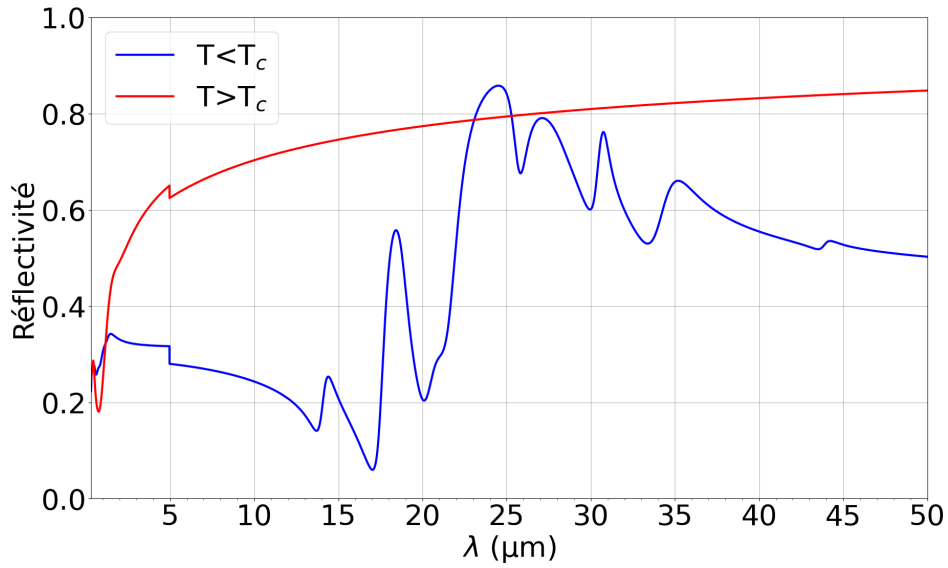


Figure 1.17 : Réflectivité en incidence normale dans le visible et l'infrarouge d'un monocristal de VO_2 massif en fonction de la phase cristalline [68, 69].

Une couche mince de VO_2 se comporte différemment. Dans la phase monoclinique M1, un film de VO_2 de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres est globalement transparent dans l'infrarouge, tandis qu'il devient plus absorbant dans la phase rutile. Le substrat joue donc un rôle important dans le comportement optique global de la structure.

De la même manière que pour son comportement électrique, le comportement optique d'une couche mince de VO_2 diffère en fonction de sa microstructure, qui dépend elle-même du substrat. La figure 1.18 représente les permittivités diélectriques mesurées de plusieurs couches minces de VO_2 du visible au moyen infrarouge (de $0.3 \mu\text{m}$ à $30 \mu\text{m}$) pour différentes épaisseurs, différents substrats (silicium et saphir) et différentes méthodes de synthèse (pulvérisation et sol-gel) [70], comparées à celles du monocristal de VO_2 [68, 69]. Comme le montre cette figure, des variations notables existent entre les permittivités qui peuvent influencer de manière significative sur le comportement optique général du VO_2 .

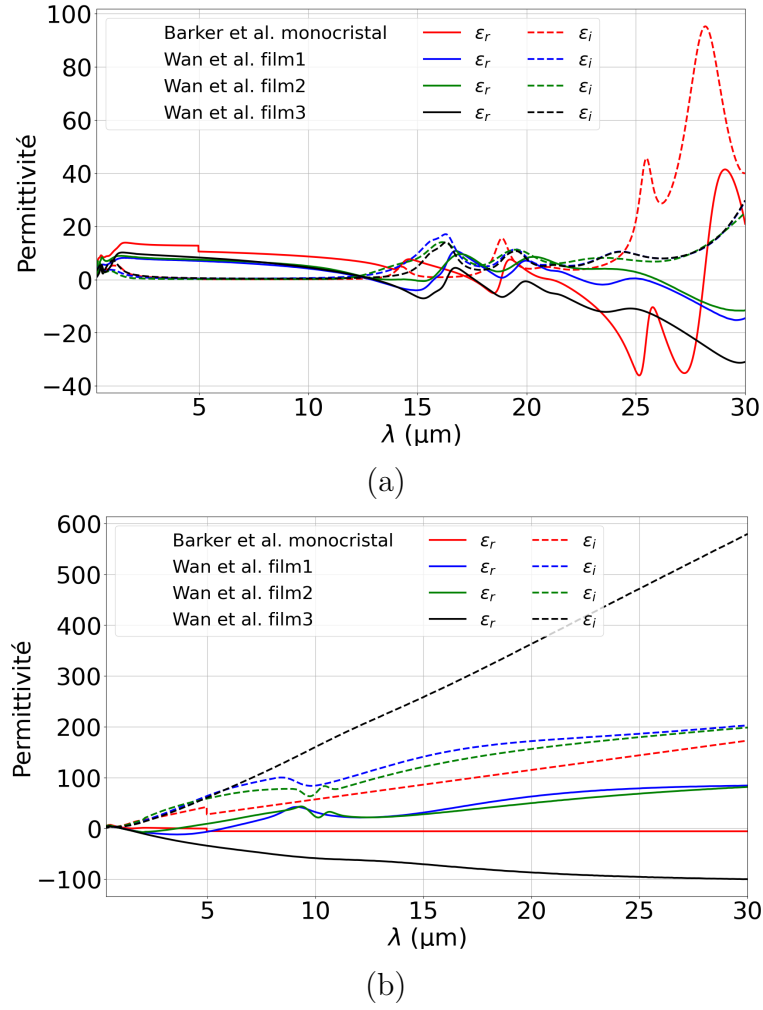


Figure 1.18 : Permittivité diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ d'un monocristal [68,69] et de couches minces [70] de VO_2 pour (a) $T < T_c$ et (b) $T > T_c$. Le film 1 et le film 2 correspondent respectivement à une couche de 70 nm déposée par pulvérisation et une couche de 110 nm déposée par sol-gel, tous deux sur un substrat de silicium. Le film 3 correspond à une couche de 120 nm déposée par pulvérisation sur un substrat de saphir.

1.2.3.3 Synthèse du VO_2 par dépôt de couches atomiques (ALD)

Il existe de nombreuses techniques, physiques et chimiques, pour la synthèse de couches minces de VO_2 . On peut citer la méthode sol-gel [70–72] ainsi que les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition - CVD) [73–75] avec le dépôt par couches atomiques (Atomic Layer Deposition - ALD) [76–78]. On trouve également les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition - PVD) [79–81] avec l'ablation laser (Pulsed Laser Deposition - PLD) [82,83] ainsi que la pulvérisation cathodique (sputtering) [84].

Parmi toutes ces méthodes, l'ALD permet de synthétiser des films d'une grande pureté avec un contrôle très précis de l'épaisseur. De plus, cette technique permet de réaliser des dépôts

homogènes sur de grandes surfaces pouvant présenter une géométrie complexe, par exemple présence de structuration. Ces avantages font de l'ALD une technique de choix pour la réalisation de dispositifs à base de VO_2 . C'est pourquoi, au cours de mes travaux, toutes les couches minces de VO_2 ont été synthétisées par ALD.

Plusieurs précurseurs peuvent être utilisés pour la synthèse de VO_2 par ALD. Par exemple, *Dagur et al.* [85] ont utilisé le vanadyl acétylacétonate ($\text{VO}(\text{acac})_2$) et l' O_2 comme précurseurs pour synthétiser un film de VO_2 sur un substrat en verre. Bien que le film obtenu présente une largeur d'hystérésis de seulement quelques degrés, la variation du comportement électrique autour de T_c reste de faible amplitude. Par la suite, *Povey et al.* [86] ont utilisé le VOCl_3 , plus volatil et réactif que le $\text{VO}(\text{acac})_2$, ainsi que H_2O . Cependant, le film obtenu contenait une quantité significative d'autres oxydes de vanadium, tels que le V_2O_5 , qui ne présente pas de transition métal-isolant à T_c , ce qui dégrade les performances de la MIT du film.

Aujourd'hui, les précurseurs généralement utilisés pour la synthèse du VO_2 par ALD sont le tétrakis(éthylméthylamino)vanadium (TEMAV), le vanadyl isopropoxide (VTIP) et le vanadyl triisopropoxide (VTOP), en combinaison avec H_2O ou O_3 . En raison de leurs températures de décomposition relativement faibles (175°C pour le TEMAV, 200°C pour le VTIP et 180°C pour le VTOP), ces précurseurs nécessitent des procédés ALD à basse température suivis d'un recuit de cristallisation pour obtenir la phase VO_2 [76].

Enfin, *Lee et Chang* [76] ainsi que *Ganesan et al.* [77] ont démontré la possibilité de synthétiser du VO_2 par ALD en utilisant un précurseur de tétrachlorure de Vanadium (VCl_4) et d' H_2O à une température de 350°C . Dans l'un des cas, la phase M1 est obtenue directement après le dépôt, tandis que dans l'autre, un dépôt amorphe a été observé, nécessitant un recuit de cristallisation pour obtenir la phase M1. Étant donné que la perspective de se passer du recuit est prometteuse, j'ai utilisé ces précurseurs pour synthétiser le VO_2 en m'appuyant sur une recette élaborée en amont par *Salomé Rigollet* lors de son stage de fin d'études chez Thales.

Les paramètres de la recette ALD (temps de pulse, temps de purge, température de dépôt, etc.) ont été développés et optimisés pour la synthèse de VO_2 sur un substrat de saphir et de silicium. Le précurseur VCl_4 est porté à une température $T_e = 25^\circ\text{C}$ pour obtenir une pression de vapeur suffisante, et la température de dépôt est fixée à $T_d = 275^\circ\text{C}$. Un premier pulse de VCl_4 d'une durée de 0.4 s est envoyé dans la chambre où se trouve le substrat, suivi d'une purge de 6 s avec du diazote (gaz neutre). Ensuite, un pulse d' H_2O de 0.3 s est appliqué, suivi d'une purge de 3 s.

Dans ces conditions, une couche homogène de V_2O_3 stable à l'air libre et présentant une faible teneur en impuretés est obtenue. La réduction d'un degré d'oxydation du vanadium, passant de VCl_4 à V_2O_3 , peut s'expliquer par la tendance du VCl_4 à se décomposer spontanément en VCl_3 et Cl_2 [87], phénomène particulièrement accentué à haute température. Le V_2O_3 déposé

présente une structure différente selon le type de substrat. Sur un substrat de saphir c-plan, le V_2O_3 est cristallisé et orienté, tandis qu'il reste amorphe lorsqu'il est déposé sur Si et Ge. Un recuit de cristallisation sous atmosphère contrôlée d'oxygène (O_2) est nécessaire pour oxyder le V_2O_3 (degré d'oxydation +III) en VO_2 (degré d'oxydation +IV). Les paramètres du recuit, tels que la température, la durée et la concentration en oxygène, sont optimisés en fonction de l'épaisseur du dépôt et de la nature du substrat, afin d'obtenir une phase VO_2 aussi pure que possible, sans résidus de V_2O_3 et sans formation d'autres oxydes de vanadium comme le V_2O_5 . La figure 1.19 présente les diffractogrammes de rayons X d'un échantillon $V_xO_y(80\text{ nm})|\text{saphir(c-plan)}$. Les mesures mettent en évidence la présence de V_2O_3 (pic à 38.7°) après le dépôt ALD sans recuit, puis une oxydation progressive de la couche, conduisant à la formation de VO_2 orienté (pic à 39.8°). Pour un recuit à 425°C pendant 5 minutes sous 35 sccm d' O_2 , le pic caractéristique du V_2O_3 disparaît entièrement, confirmant la formation complète de VO_2 .

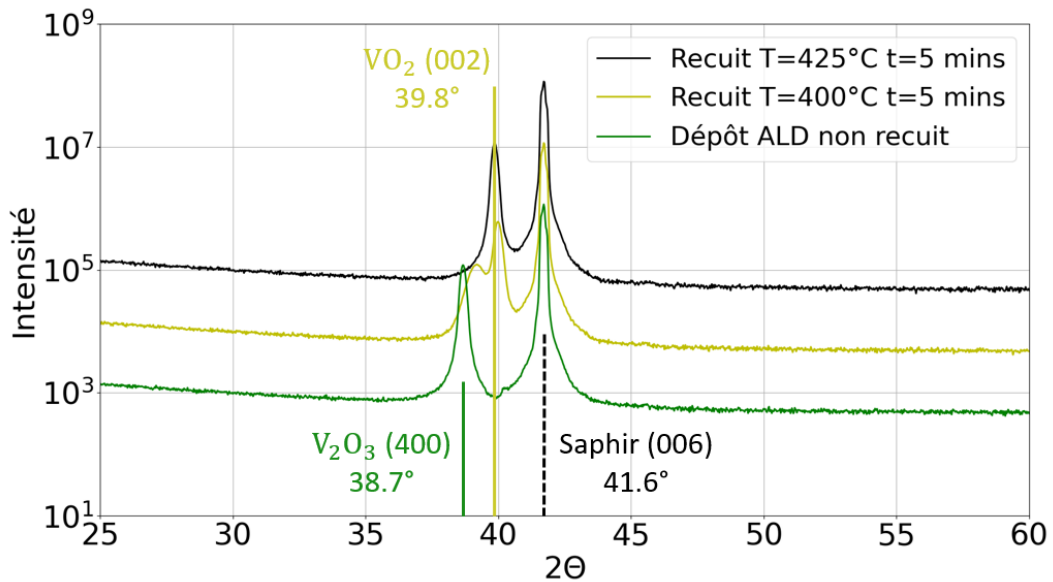


Figure 1.19 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) d'un dépôt réalisé par ALD pour la synthèse de VO_2 . La courbe rouge représente le spectre de l'échantillon après le dépôt ALD sans recuit, révélant la présence de V_2O_3 orienté. Les courbes jaune et noire correspondent aux mesures effectuées après un recuit à 400°C et 425°C pendant 5 minutes, respectivement. Ces spectres montrent une oxydation progressive de la couche déposée, conduisant à la formation de VO_2 orienté. Pour un recuit à 425°C , le pic caractéristique de la présence de V_2O_3 disparaît complètement, confirmant la transformation en VO_2 .

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases théoriques du rayonnement thermique en champ lointain, ainsi que les outils nécessaires pour calculer les propriétés radiatives de structures multicouches et le flux de chaleur radiatif qu'elles émettent. Dans le chapitre suivant, nous appliquerons ces concepts afin d'évaluer la validité de la loi de Kirchhoff dans

la description de l'émission thermique de structures multicouches anisothermes.

CHAPITRE 2

Émission thermique de structures anisothermes

Dans ce chapitre, nous discutons des limites de validité des lois de Kirchhoff pour prédire l'émission thermique de structures anisothermes. À cette fin nous étudions le flux de chaleur radiatif émis par des systèmes multicouches simples, à l'aide de deux approches. D'une part, nous utilisons la loi classique de Kirchhoff dans le cas où la structure est supposée isotherme et d'autre part à l'aide d'un calcul exact issu de la théorie de l'électrodynamique fluctuationnelle.

Sommaire

2.1	Introduction	35
2.2	Étude quantitative du flux de chaleur émis par un système multicouche anisotherme	36
2.2.1	Description du système	36
2.2.2	Approche radiométrique de l'émission thermique	39
2.2.3	Approche électrodynamique de l'émission thermique	40
2.2.4	Comparaison entre l'approche fluctuationnelle et radiométrique	43
2.3	Conclusion	47

2.1 INTRODUCTION

La loi de Kirchhoff sur l'émission thermique stipule qu'un corps en équilibre thermique absorbe autant d'énergie qu'il en émet [3, 88]. Ainsi, en mesurant l'absorptivité d'un corps, c'est-à-dire la fraction de la lumière incidente qu'il absorbe, il est possible de déduire son émissivité. Cette émissivité définit quantitativement la comparaison entre ce corps et un corps noir, c'est-à-dire un absorbeur/émetteur parfait en champ lointain, pour lequel l'émissivité est égale à 1 par définition. Cependant, il est connu que la loi de Kirchhoff peut être violée dans certaines situations spécifiques. Par exemple, en brisant la réciprocité optique (de Lorentz) dans le système il est possible d'observer une déviation entre l'émissivité et l'absorptivité. Une généralisation de la loi de Kirchhoff aux systèmes hors équilibre thermique a également été introduite dans les années 1950 par *Rytov* [89, 90], dans le contexte de la théorie dite

de l'électrodynamique fluctuationnelle. Cette théorie a été récemment revisitée par *Greffet et al.* [91] pour traiter de l'émission spontanée par des semi-conducteurs sous pompage optique ou électrique. Cependant, malgré ces avancées théoriques, aucune étude quantitative n'a été réalisée jusqu'à présent pour évaluer l'écart entre les prédictions faites par la loi classique de Kirchhoff et le calcul rigoureux effectué dans le cadre théorique de l'électrodynamique fluctuationnelle. Néanmoins, des efforts importants ont été récemment déployés pour concevoir des structures photoniques, y compris des cristaux photoniques et des métamatériaux, afin de façonner spectralement [92–99] ou directionnellement [29, 100–113] leur émission thermique. Dans ces structures, une variation spatiale notable des températures peut apparaître, rendant une évaluation quantitative de la validité de la loi classique de Kirchhoff encore plus pertinente.

2.2 ÉTUDE QUANTITATIVE DU FLUX DE CHALEUR ÉMIS PAR UN SYSTÈME MULTICOUCHE ANISOTHERME

Afin d'étudier dans quelle mesure la loi de Kirchhoff reste valable en présence d'une variation locale de température, nous nous limiterons dans ce chapitre à l'étude de l'émission thermique d'une structure simple en utilisant deux approches distinctes. L'approche radiométrique, qui s'inscrit dans le cadre de l'optique géométrique, et l'approche fluctuationnelle, qui repose sur la théorie exacte développée par *Rytov* [89, 90]. Nous considérerons des structures composées de matériaux polaires et métalliques.

Le choix de ces deux types de matériaux est motivé par leurs propriétés optiques distinctes dans l'infrarouge, qui influencent significativement l'émission thermique. Les matériaux polaires, comme le carbure de silicium (SiC), peuvent supporter des polaritons en raison de l'interaction entre le champ électromagnétique et les modes vibrationnels du réseau cristallin (phonons), ce qui peut modifier leur réponse thermique. Les polaritons les plus courants dans les cristaux polaires comme le SiC sont les phonon-polaritons, qui résultent du couplage entre les photons infrarouges et les phonons optiques du réseau. Ce couplage crée une bande de fréquence interdite où aucune onde ne peut se propager. En ce qui concerne les métaux, tels que l'or, ils offrent des propriétés de réflexion et d'absorption spectrale qui sont cruciales pour les études du rayonnement thermique.

2.2.1 Description du système

Le système considéré est schématisé sur la figure 2.1. Il est composé d'une couche supérieure d'épaisseur e et de permittivité ε_2 positionnée à une distance d au-dessus d'un substrat

(milieu semi-infini) de permittivité ε_1 . Le milieu séparant la couche supérieure du substrat est constitué de vide avec une permittivité de 1. Une différence de température ΔT est appliquée entre le substrat, à une température T_1 , et la couche supérieure, à une température $T_2 = T_1 + \Delta T$. Le système émet un flux de chaleur radiatif φ dans le demi-espace défini par $z < 0$.

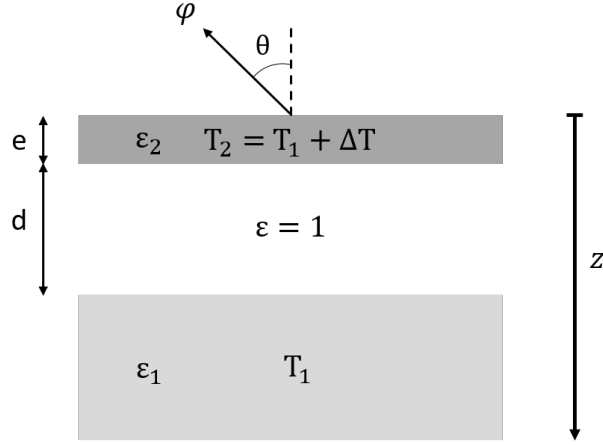


Figure 2.1 : Structure multicouche constituée d'une couche supérieure d'épaisseur e et de permittivité ε_2 placée au-dessus d'un substrat de permittivité ε_1 . Cette couche est séparée du substrat par une cavité de permittivité $\varepsilon = 1$ et d'épaisseur d . Le substrat est maintenu à la température T_1 et une différence de température ΔT est appliquée entre le substrat et la couche supérieure. L'ensemble du système est plongé dans le vide et émet un flux de chaleur directionnel φ vers le haut.

Pour modéliser la permittivité diélectrique du SiC (figure 2.2), on utilise le modèle de Drude-Lorentz suivant [114, 115]

$$\varepsilon_{\text{SiC}}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left[1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \right], \quad (2.2.1)$$

où $\varepsilon_{\infty} = 6.7$ est la contribution des ions du réseau cristallin à la polarisation, $\Gamma = 89.66 \times 10^{10} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ décrit l'amortissement et $\omega_T = 149.37 \times 10^{12} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et $\omega_L = 182.53 \times 10^{12} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ sont les fréquences des phonons transverses et longitudinaux, respectivement.

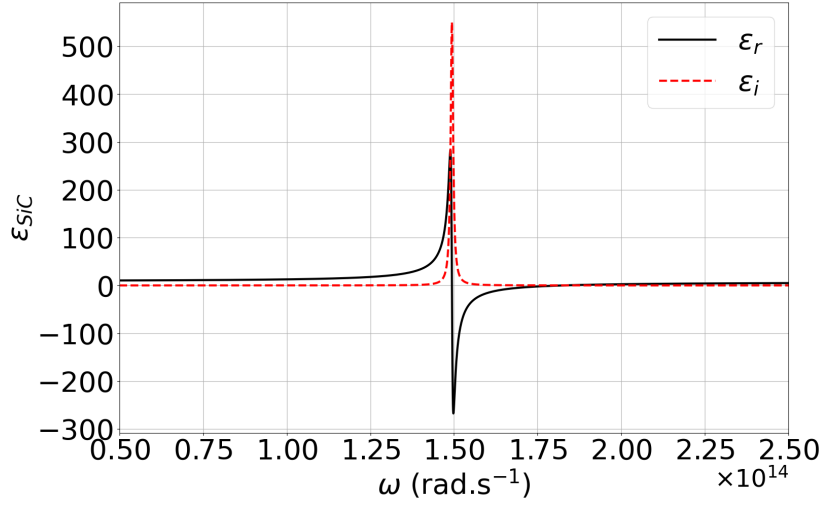


Figure 2.2 : Permittivité diélectrique $\varepsilon_{\text{SiC}} = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ du SiC issue du modèle de Drude-Lorentz.

Le modèle de Drude avec pertes, expression (2.2.2), est utilisé pour modéliser la permittivité diélectrique de l'or (figure 2.3).

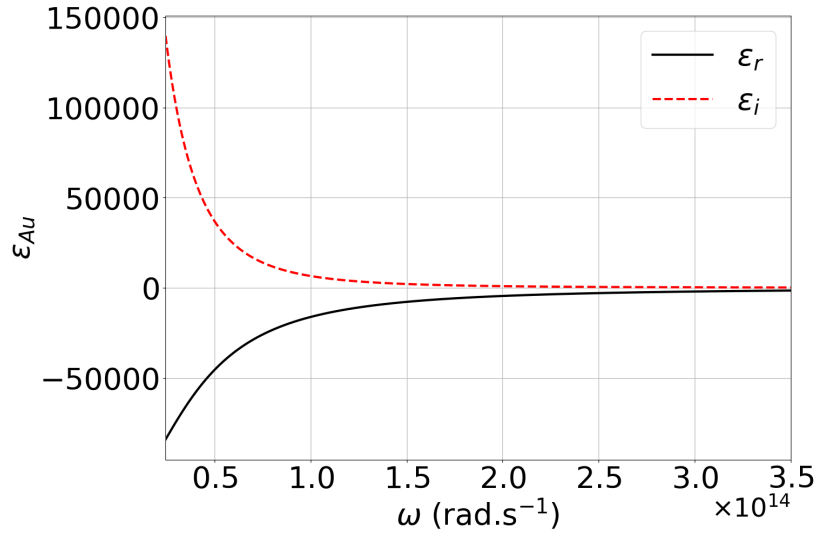


Figure 2.3 : Permittivité diélectrique $\varepsilon_{\text{Au}} = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ de l'or issue du modèle de Drude.

Ce modèle est une extension du modèle de Drude sans pertes (qui décrit un métal comme un gaz d'électrons libres) et permet de correctement décrire le comportement aux basses fréquences en prenant en compte la relaxation des électrons.

$$\varepsilon_{\text{Au}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau}, \quad (2.2.2)$$

où $\omega_p = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m^*}} = 7.28 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ est la fréquence plasma, avec N le nombre d'électrons de conduction par unité de volume et m^* la masse effective des électrons de conduction.

$\omega_\tau = \frac{1}{2\pi c\tau} = 2.5 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ est la fréquence d'amortissement, avec τ le temps moyen de relaxation électronique en secondes.

2.2.2 Approche radiométrique de l'émission thermique

Dans cette section, nous rappelons le résultat pour le flux émis par la structure dans le cadre de la radiométrie. Les flux de chaleur radiatif émis par le substrat, noté $\varphi_{\text{RA}}^{\text{substrat}}$, et par la couche supérieure, noté $\varphi_{\text{RA}}^{\text{couche}}$, dans la direction θ par rapport à la normale extérieure à sa surface s'expriment

$$\varphi_{\text{RA}}^{\text{substrat}}(\theta) = 2\pi \cos(\theta) \sin(\theta) \times \frac{1}{2} \sum_{k=s,p} \int_0^\infty \varepsilon_{1,k}^h(\theta, \omega) L_\omega^0(T_1) d\omega, \quad (2.2.3)$$

$$\varphi_{\text{RA}}^{\text{couche}}(\theta) = 2\pi \cos(\theta) \sin(\theta) \times \frac{1}{2} \sum_{k=s,p} \int_0^\infty \varepsilon_{2,k}^h(\theta, \omega) L_\omega^0(T_2) d\omega, \quad (2.2.4)$$

où $L_\omega^0(T) = \Theta(\omega, T) \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2}$ est la fonction de Planck (écrite ici en fonction de $\Theta(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}$, l'énergie moyenne de l'oscillateur de Planck) et $\varepsilon_{i,k}^h$ représente l'émissivité habillée (vers le haut) pour l'état de polarisation $k = (s, p)$ du milieu i . Ces émissivités s'expriment

$$\varepsilon_{1,k}^h(\theta, \omega) = \frac{\varepsilon_{1,k}(\theta, \omega) T_{2,k}(\theta, \omega)}{1 - R_{1,k}(\theta, \omega) R_{2,k}(\theta, \omega)}, \quad (2.2.5)$$

$$\varepsilon_{2,k}^h(\theta, \omega) = \varepsilon_{2,k}(\theta, \omega) + \frac{\varepsilon_{2,k}(\theta, \omega) T_{2,k}(\theta, \omega) R_{1,k}(\theta, \omega)}{1 - R_{1,k}(\theta, \omega) R_{2,k}(\theta, \omega)}, \quad (2.2.6)$$

où $R_{i,k}(\theta, \omega)$ représente le coefficient de réflexion intrinsèque du milieu i pour l'état de polarisation k , tandis que $T_{2,k}(\theta, \omega)$ représente le coefficient de transmission intrinsèque de la couche supérieure.

L'émissivité intrinsèque du milieu i s'exprime en fonction des coefficients de réflexion et de transmission à partir de la deuxième loi de Kirchhoff

$$\varepsilon_{i,k} = 1 - R_{i,k} - T_{i,k}. \quad (2.2.7)$$

À noter que l'émissivité apparente dans l'approche radiométrique est donnée par la moyenne arithmétique des émissivités dans les deux polarisations (s, p) , à savoir $\varepsilon_i^h = \frac{1}{2} (\varepsilon_{i,s}^h + \varepsilon_{i,p}^h)$.

Dans les expressions (2.2.5) et (2.2.6), le dénominateur de type Fabry-Pérot provient des multi-réflexions qui ont lieu au sein de la cavité formée par le substrat et la couche supérieure, comme illustré sur la figure 2.4.

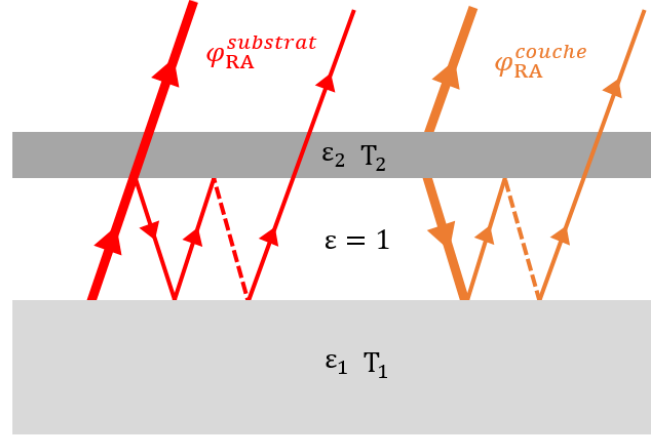


Figure 2.4 : Réflexions multiples au sein de la cavité formée par le substrat et la couche supérieure.

Le flux émis par le substrat peut être soit directement transmis à travers la couche, ce qui correspond au terme $\varepsilon_{1,k}T_{2,k}$, soit être transmis après avoir subi de multiples réflexions dans la cavité, ce qui correspond aux termes $\varepsilon_{1,k}T_{2,k}(R_{1,k}R_{2,k} + (R_{1,k}R_{2,k})^2 + (R_{1,k}R_{2,k})^3 + \dots + (R_{1,k}R_{2,k})^N)$, où N correspond au nombre de multi-réflexions. En sommant les deux contributions sur toutes les réflexions possibles, on obtient le terme $\frac{\varepsilon_{1,k}T_{2,k}}{1-R_{1,k}R_{2,k}}$ qui apparaît dans l'expression 2.2.5. Par un raisonnement similaire on obtient l'expression 2.2.6, à la différence près que cette fois-ci, le flux peut être émis soit vers le haut, soit vers le bas. Le terme $\varepsilon_{2,k}(\theta, \omega)$ correspond au flux émis par la couche vers le haut, tandis que le flux émis vers le bas est réfléchi une fois sur le substrat avant de subir les multiples réflexions.

Le flux de chaleur total émis par le système complet dans la direction θ correspond à la somme des flux émis par la couche $\varphi_{\text{RA}}^{\text{couche}}(\theta)$ et par le substrat $\varphi_{\text{RA}}^{\text{substrat}}(\theta)$, soit

$$\varphi_{\text{RA}}(\theta) = 2\pi \cos(\theta) \sin(\theta) \times \frac{1}{2} \sum_{k=s,p} \left(\int_0^\infty d\omega [\varepsilon_{1,k}^h(\theta, \omega) L_\omega^0(T_1) + \varepsilon_{2,k}^h(\theta, \omega) L_\omega^0(T_2)] \right). \quad (2.2.8)$$

2.2.3 Approche électrodynamique de l'émission thermique

Le flux de chaleur obtenu à partir de l'approche radiométrique se limite au cadre de l'optique géométrique. Un calcul plus exact du flux peut être effectué dans le cadre de l'électrodynamique fluctuationnelle [89,90]. Dans ce contexte, le champ électromagnétique rayonné par la structure est relié aux courants électriques fluctuants $\vec{j}(\vec{r}, \omega)$, ces derniers étant liés au mouvement des charges partielles dans la matière induits par l'agitation thermique. La théorie de l'électrodynamique fluctuationnelle permet ainsi de relier le vecteur de Poynting aux corrélations des courants fluctuants.

Dans un milieu non magnétique de permittivité diélectrique $\varepsilon(\omega)$, ces corrélations s'expriment en fonction de la température du milieu (théorème de fluctuation dissipation [114])

$$\langle j_m(\vec{r}, \omega) j_n(\vec{r}', \omega') \rangle = \frac{2\omega\varepsilon_0}{\pi} \text{Im}(\varepsilon(\omega)) \Theta(\omega, T) \delta_{mn} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(\omega - \omega'), \quad (2.2.9)$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, $\Theta(\omega, T)$ est l'énergie d'un oscillateur harmonique à la pulsation ω et à la température T , δ_{mn} est le symbole de Kronecker et δ est la distribution de Dirac.

En pratique, le flux de chaleur se calcule de la manière suivante. Les champs électromagnétiques, c'est-à-dire le champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ et le champ magnétique $\vec{H}(\vec{r}, \omega)$, rayonnés au point $\vec{r}$ en réponse aux courants fluctuants $\vec{j}(\vec{r}', \omega)$, sont donnés par les expressions suivantes [114]

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \int_V \vec{G}^E(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \cdot \vec{j}(\vec{r}', \omega) d\vec{r}', \quad (2.2.10)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, \omega) = \int_V \vec{G}^H(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \cdot \vec{j}(\vec{r}', \omega) d\vec{r}', \quad (2.2.11)$$

où $\vec{G}^E$ et $\vec{G}^H$ sont les tenseurs de Green électro-électrique et magnéto-électrique du système, respectivement.

Le vecteur de Poynting moyen $\langle \vec{\Pi} \rangle$ s'exprime en fonction des champs électrique et magnétique

$$\langle \vec{\Pi}(\vec{r}, \omega) \rangle = 2\text{Re} \left[\langle \vec{E}(\vec{r}, \omega) \times \vec{H}^*(\vec{r}, \omega) \rangle \right]. \quad (2.2.12)$$

Les différentes composantes de $\langle \vec{\Pi} \rangle$ peuvent se calculer à partir des expressions (2.2.10) et (2.2.11) sous la forme

$$\langle \Pi_i \rangle = 2\text{Re} \left[\langle \eta_{ijk} \vec{E}_j(\vec{r}, \omega) \vec{H}_k^*(\vec{r}, \omega) \rangle \right], \quad (2.2.13)$$

où η représente le tenseur de Levi-Civita.

Écrit en fonction des corrélations des courants fluctuants on obtient

$$\langle \Pi_i \rangle = 2\eta_{ijk} \text{Re} \left[i\omega\mu_0 \int_V \int_V \vec{G}_{jl}^E(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \vec{G}_{km}^H(\vec{r}', \vec{r}'', \omega) \langle j_l(\vec{r}', \omega) j_m^*(\vec{r}'', \omega) \rangle d\vec{r}' d\vec{r}'' \right], \quad (2.2.14)$$

où une somme implicite est réalisée sur les indices répétés. Le flux de chaleur dans la direction $\vec{u}$ formant un angle θ par rapport à la normale à la surface du système s'écrit

$$\varphi(\theta) = \langle \vec{\Pi} \rangle \cdot \vec{u}. \quad (2.2.15)$$

Le calcul des tenseurs de Green dépend de la géométrie du système. Dans notre cas, ces tenseurs peuvent s'écrire en fonction des coefficients de réflexion et de transmission de la

structure [116]. Ainsi, les flux de chaleur émis dans la direction θ par le substrat et par la couche supérieure s'écrivent [117]

$$\varphi_{\text{EF}}^{\text{substrat}}(\theta) = 2\pi \cos(\theta) \sin(\theta) \times \frac{1}{2} \sum_{k=s,p} \int_0^\infty d\omega \tau_{1,k}(\theta, \omega) L_\omega^0(T_1), \quad (2.2.16)$$

$$\varphi_{\text{EF}}^{\text{couche}}(\theta) = 2\pi \cos(\theta) \sin(\theta) \times \frac{1}{2} \sum_{k=s,p} \int_0^\infty d\omega [\tau_{2,k}(\theta, \omega) - \tau_{1,k}(\theta, \omega)] L_\omega^0(T_2). \quad (2.2.17)$$

Dans ces expressions, les coefficients $\tau_{i,k}$ sont des coefficients de transmission en énergie qui s'expriment

$$\tau_{1,k}(\theta, \omega) = \frac{\varepsilon_{1,k}(\theta, \omega) T_{2,k}(\theta, \omega)}{|1 - \rho_{1,k}(\theta, \omega) \rho_{2,k}(\theta, \omega) e^{2ik_z d}|^2}, \quad (2.2.18)$$

$$\tau_{2,k}(\theta, \omega) = 1 - |\rho_{12,k}(\theta, \omega)|^2, \quad (2.2.19)$$

où $\rho_{i,k}$ est le coefficient de réflexion optique du corps i ($R_{i,k} = |\rho_{i,k}|^2$) avec

$$\rho_{1,k}(\theta, \omega) = r_1^k(\theta, \omega), \quad (2.2.20)$$

$$\rho_{2,k}(\theta, \omega) = \frac{r_2^k(\theta, \omega)(1 - e^{2ik_z d})}{1 - [r_2^k(\theta, \omega)]^2 e^{2ik_z d}}. \quad (2.2.21)$$

Dans ces expressions, $r_j^s = (k_z - k_{z,j}) / (k_z + k_{z,j})$ et $r_j^p = (\varepsilon_j k_z - k_{z,j}) / (\varepsilon_j k_z + k_{z,j})$ sont les coefficients de Fresnel en réflexion des interfaces vide-milieu j , avec $k_{z,j} = \sqrt{\varepsilon_j(\omega) \omega^2 / c^2 - k^2}$ la composante normale aux surfaces du vecteur d'onde dans le milieu j de permittivité ε_j , et $k_z = \sqrt{\omega^2 / c^2 - k^2}$ la composante normale dans la cavité, c étant la vitesse de la lumière et $k = \frac{\omega}{c} \sin(\theta)$ la composante parallèle du vecteur d'onde. Quant à ρ_{12} , il désigne le coefficient de réflexion du bloc couche supérieure + substrat et il est donné par

$$\rho_{12,k} = \frac{\rho_{2,k} + t_{2,k}^2 \rho_{1,k} e^{2ik_z d}}{1 - \rho_{1,k} \rho_{2,k} e^{2ik_z d}}, \quad (2.2.22)$$

où $t_{2,k}$ représente le coefficient de transmission de la couche ($T_{2,k} = |t_{2,k}|^2$).

Finalement, le flux de chaleur émis par le système complet dans la direction θ s'écrit

$$\varphi_{\text{EF}}(\theta) = 2\pi \cos(\theta) \sin(\theta) \times \frac{1}{2} \sum_{k=s,p} \int_0^\infty d\omega [\tau_{1,k}(\theta, \omega) L_\omega^0(T_1) + [\tau_{2,k}(\theta, \omega) - \tau_{1,k}(\theta, \omega)] L_\omega^0(T_2)]. \quad (2.2.23)$$

À partir de cette expression il est possible d'identifier les émissivités habillées du substrat $\varepsilon_{1,k}^h$ et de la couche $\varepsilon_{2,k}^h$ en fonction des coefficients de transmission d'énergie

$$\varepsilon_{1,k}^h = \tau_{1,k}(\theta, \omega), \quad (2.2.24)$$

$$\varepsilon_{2,k}^h = \tau_{2,k}(\theta, \omega) - \tau_{1,k}(\theta, \omega). \quad (2.2.25)$$

La comparaison des expressions (2.2.5), (2.2.6) et (2.2.24), (2.2.25) montre clairement l'origine des différences entre le calcul des flux issus de l'approche radiométrique et ceux issus de l'approche fluctuationnelle. En effet, comme nous l'avons vu, l'approche radiométrique repose sur l'utilisation de l'optique géométrique et néglige la nature ondulatoire du champ électromagnétique. En conséquence, les effets d'interférences qui se produisent au sein de la couche et de la cavité sont par nature négligés, tandis qu'ils sont pris en compte dans l'approche fluctuationnelle.

2.2.4 Comparaison entre l'approche fluctuationnelle et radiométrique

Nous allons maintenant étudier quantitativement la différence de prédiction des flux entre l'approche radiométrique et l'approche exacte dans des situations concrètes. Pour cela, nous comparons les flux de chaleur radiatif émis par le système multicouche anisotherme représenté sur la figure 2.1 et calculé à partir des deux approches.

Tout d'abord, considérons le système multicouche composé d'une couche réfléchissante d'Au au dessus d'un substrat de SiC. La température du substrat est fixée à $T_1=300$ K et une différence de température $\Delta T=10$ K est appliquée entre le substrat et cette couche. Sur les figures 2.5(a) et 2.5(b) on représente respectivement le flux émis par la couche supérieure en présence du substrat ($\varphi_{\text{RA/EF}}^{\text{couche}}$) et le flux émis par le substrat en présence de la couche supérieure ($\varphi_{\text{RA/EF}}^{\text{substrat}}$), calculés à l'aide de l'approche radiométrique et de l'électrodynamique fluctuationnelle. L'épaisseur e du film varie de 0 à 6 nm et l'épaisseur d de la cavité varie de 0 à $10\mu\text{m}$. Comme on peut le voir sur la figure 2.5(a), l'approche radiométrique surestime le flux émis par la couche lorsque la distance de séparation d est inférieure à la longueur d'onde thermique, tandis que l'émission du substrat (figure 2.5(b)) est approximativement la même dans les deux cas. Cela se produit typiquement pour des cavités d'épaisseur $d \lesssim 5\mu\text{m}$, épaisseur qui correspond à la demi-longueur d'onde de Wien à $T=310$ K ($\lambda_{\text{Wien}}(T)=9.3\mu\text{m}$). Par ailleurs, lorsque l'épaisseur du film tend vers 0, le flux émis par la couche supérieure tend également vers 0, tandis que le flux émis par le substrat devient maximal.

Sur les figures 2.5(c) et (d), on compare le rapport des flux totaux $\varphi_{\text{RA}}/\varphi_{\text{EF}}$ en fonction des paramètres géométriques. Ces deux figures montrent une erreur allant de 10% à 28% lorsque l'épaisseur de la cavité est inférieure à $2\mu\text{m}$ et que l'épaisseur du film est inférieure à 10 nm. Cependant, il est important de noter que ces valeurs doivent être prises avec précaution lorsque l'épaisseur du film est inférieure à une douzaine de couches atomiques, ce qui correspond à environ 4 nm. En effet, en dessous de cette épaisseur, les propriétés diélectriques du métal deviennent dépendantes de la taille, et le modèle de Drude utilisé pour modéliser la permittivité diélectrique devient discutable.

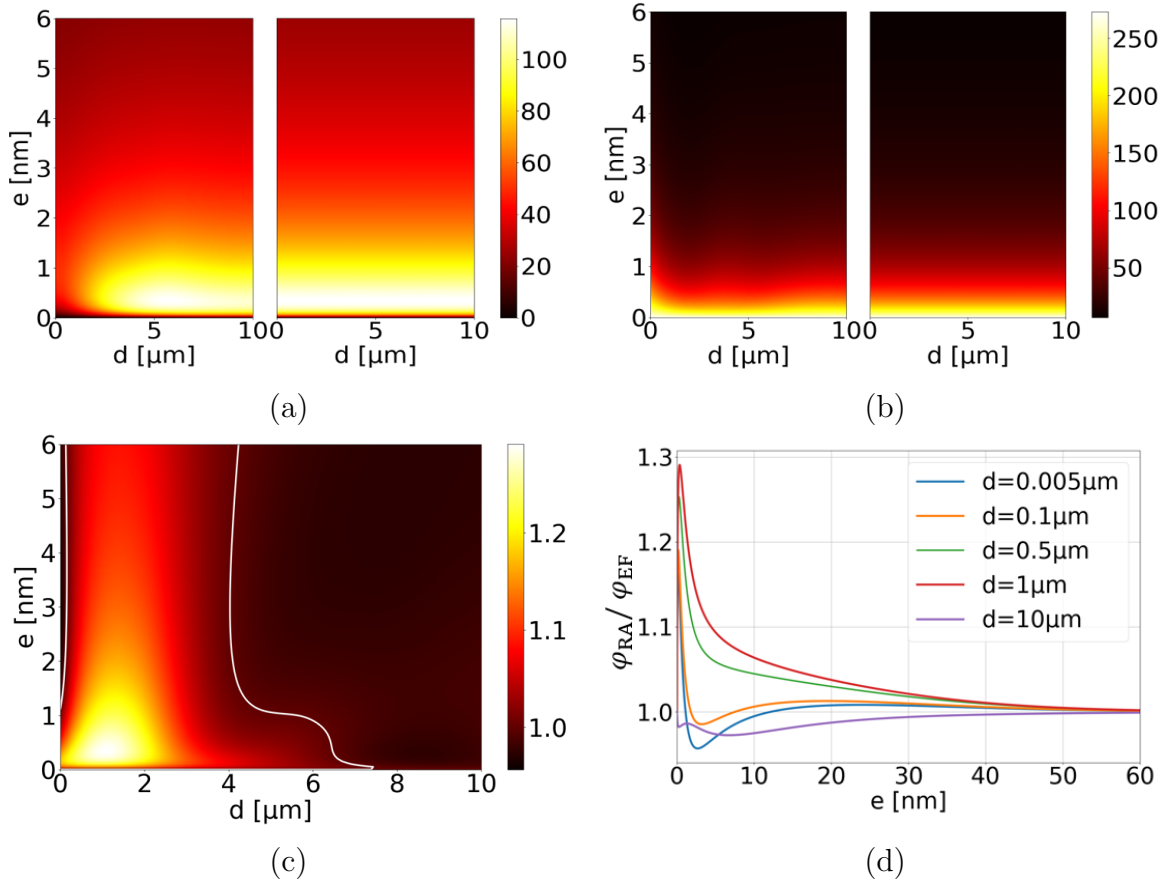


Figure 2.5 : Émission thermique de la structure multicouche composée d’une couche d’or au dessus d’épaisseur e et d’un substrat de SiC à une température $T_1 = 300\text{ K}$, séparée de ce dernier par une couche de vide d’épaisseur d . Une variation de température de $\Delta T = 10\text{ K}$ est appliquée entre le substrat et la couche supérieure. (a) Flux de chaleur net émis par la couche en présence du substrat, calculé selon l’approche radiométrique (RA) à droite et la théorie de l’électrodynamique fluctuacionnelle (EF) à gauche. (b) Flux de chaleur émis par le substrat en présence de la couche supérieure. (c) Rapport $\varphi_{\text{RA}}/\varphi_{\text{EF}}$ entre le flux net émis par l’ensemble de la structure en utilisant les deux approches. Les lignes blanches représentent les isolignes $\varphi_{\text{RA}} = \varphi_{\text{EF}}$. (d) Sections verticales du graphique présenté en (c).

Les écarts observés entre les deux approches proviennent des interférences dans la cavité, qui tendent à amplifier ou réduire l’absorption de la lumière en fonction de son épaisseur ainsi que celle du film. Ces interférences tendent à disparaître lorsque l’épaisseur du film augmente. Dans ce cas le film tend à devenir optiquement épais et les deux approches conduisent au même résultat (figure 2.5(d)).

L’écart observée entre les prédictions issues de l’approche radiométrique et le calcul exact dépend fortement du gradient de température présent au sein de la structure. Sur la figure 2.6 on montre le rapport des flux pour une différence de température allant de $\Delta T = \pm 10\text{ K}$ à $\Delta T = \pm 100\text{ K}$.

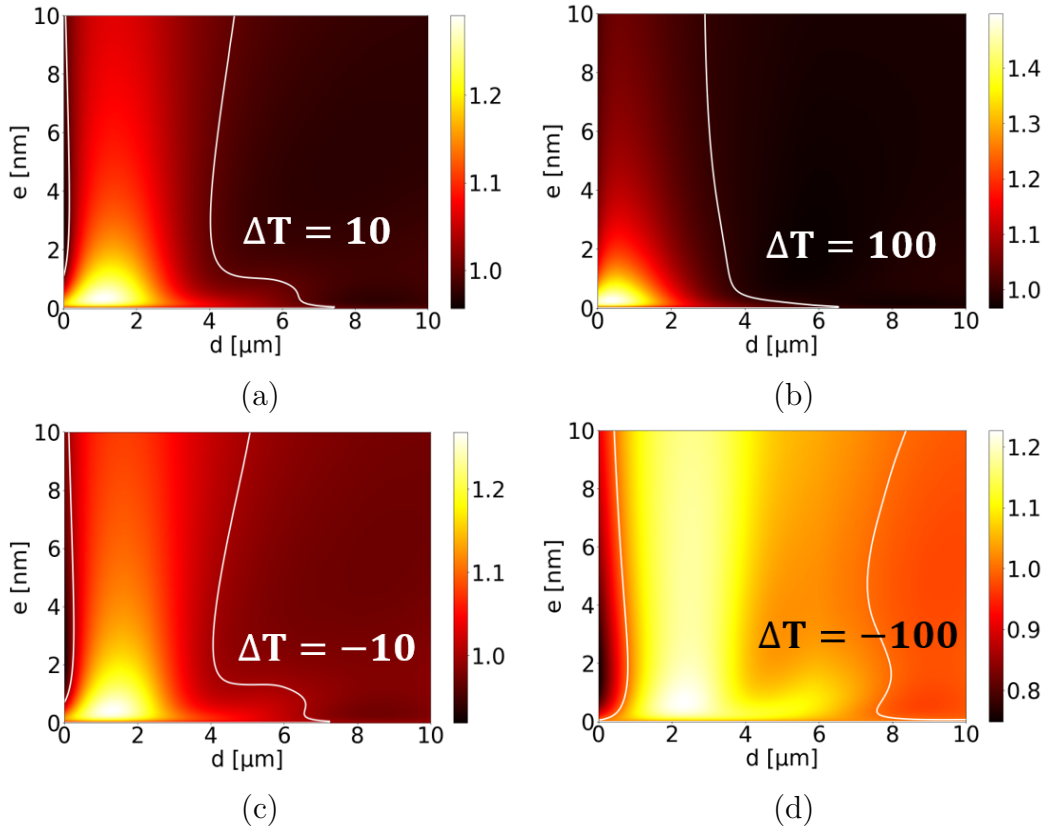


Figure 2.6 : Rapport $\varphi_{RA}/\varphi_{EF}$ entre les prédictions issues de l'approche radiométrique (approximative) et de l'approche fluctuationnelle (exacte) pour la même structure que celle de la figure 2.5 avec (a) $\Delta T = 10$ K, (b) $\Delta T = 100$ K, (c) $\Delta T = -10$ K et (d) $\Delta T = -100$ K. Les lignes blanches représentent les isolignes $\varphi_{RA} = \varphi_{EF}$.

Tout d'abord notons que même lorsque le gradient de température est faible (figure 2.6(a) et (c)), un écart de plus de 10% existe entre les deux approches. De plus, on constate que l'approche radiométrique surestime toujours le flux émis par la structure. Ce comportement change singulièrement lorsque l'écart de température augmente. En effet, si pour $\Delta T = 100$ K (figure 2.6(b)) on constate que l'approche radiométrique continue à surestimer le flux jusqu'à près de 40% de sa valeur exacte, c'est l'inverse qui se produit quand le signe du gradient de température change (figure 2.6(d)).

Pour dissocier le rôle joué par les effets purement ondulatoires sur l'émission liés à la présence d'un gradient de température, nous considérons également le rapport $\varphi_{RA}/\varphi_{EF}$ dans le cas où $\Delta T = 0$ (figure 2.7). On observe qu'une erreur avoisinant les 30% est présente même en l'absence d'une différence de température au sein de la structure. La comparaison de ce résultat avec les cas précédents montre que les écarts dans l'émission due aux effets ondulatoires sont pondérés par le profil de température dans la structure, comme l'indique les expressions (2.2.8) et (2.2.23).

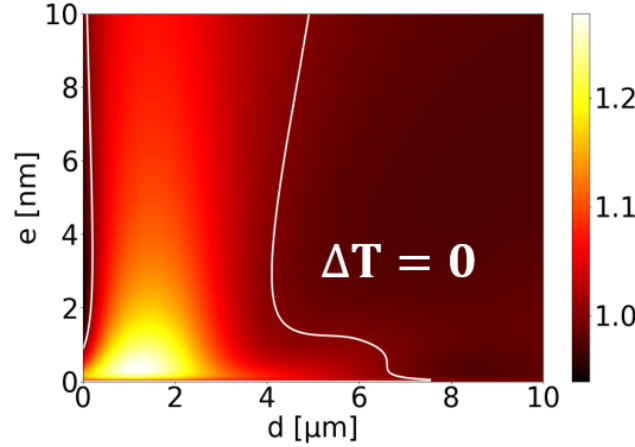


Figure 2.7 : Rapport $\varphi_{RA}/\varphi_{EF}$ entre les prédictions issues de l’approche radiométrique (approximative) et issues de l’approche fluctuacionnelle (exacte) pour la même structure que celle de la figure 2.5 lorsque $\Delta T = 0$. La ligne blanche représente l’isoline $\varphi_{RA} = \varphi_{EF}$.

Pour tous les cas étudiés, nous traçons également l’isoline $\varphi_{RA}/\varphi_{EF} = 1$ afin d’identifier dans l’espace des paramètres géométriques les zones où l’approche radiométrique ne parvient pas à décrire correctement l’émission thermique du système.

Nous allons désormais évaluer le rôle joué par la nature des matériaux sur l’émission thermique du système. Pour cela, nous calculons le cas où le substrat devient métallique et le film est en SiC puis le cas d’un substrat SiC surmonté par un film de SiC. Dans ces deux cas on considère comme précédemment l’émission d’une structure anisotherme avec $\Delta T = 10$ K et celle d’une structure isotherme. Les résultats représentés sur la figure 2.8 montrent que lorsque le film est constitué d’un matériau polaire (SiC), l’approche radiométrique sous-estime, contrairement au cas précédent, le flux radiatif émis par la structure. Cette différence de comportement s’explique par la transmission à travers le film de SiC, en comparaison avec un film d’Au. Ainsi, l’onde pénètre plus facilement dans la cavité, et les mécanismes d’interférences résultants peuvent augmenter l’absorption de la lumière et, par conséquent, l’émission globale du système.

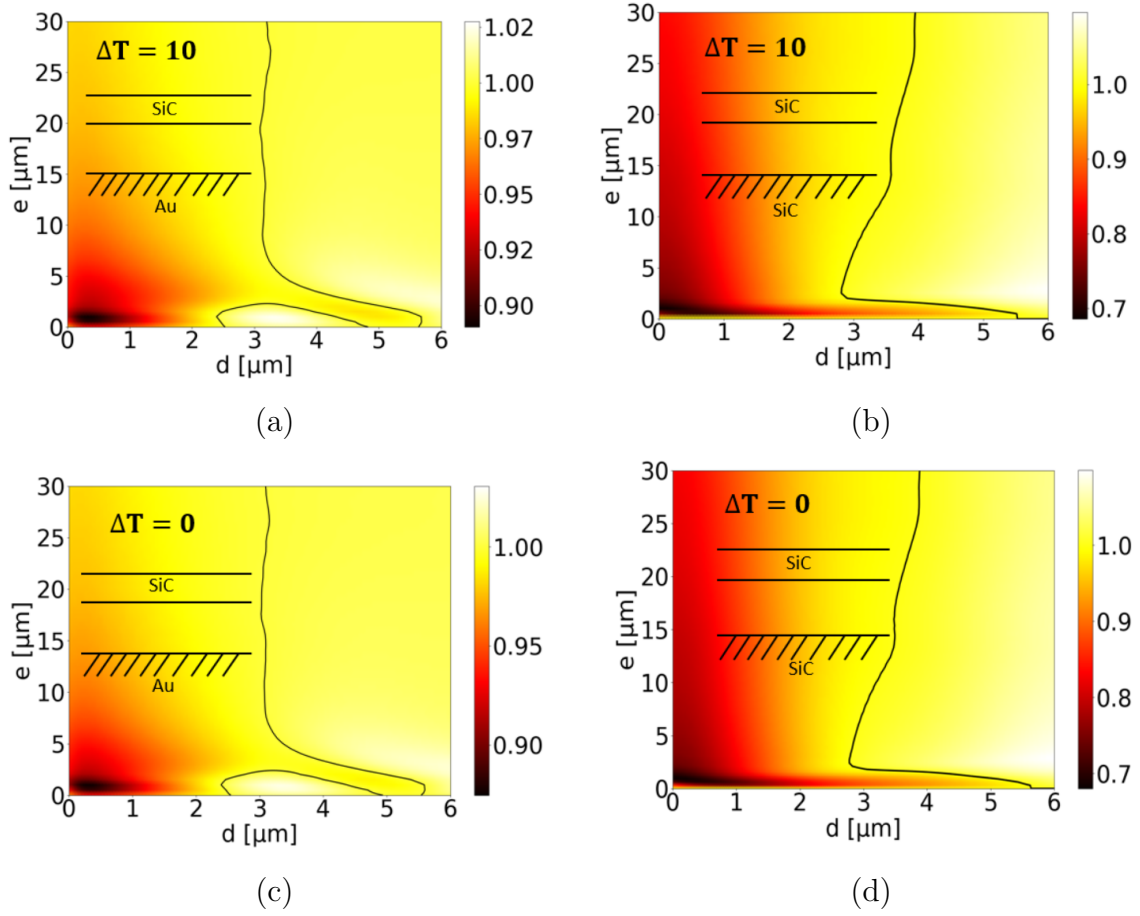


Figure 2.8 : Rapport $\varphi_{RA}/\varphi_{EF}$ entre les prédictions issues de l’approche radiométrique (approximative) et issues de l’approche fluctuationnelle (exacte) en fonction de l’épaisseur e du film et de l’épaisseur d de la cavité lorsque $\Delta T = 10$ K et $\Delta T = 0$ K. Les lignes noires représentent les isolignes $\varphi_{RA} = \varphi_{EF}$.

2.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons examiné la validité de la loi de Kirchhoff pour prédire l’émission thermique de structures simples anisothermes. La comparaison entre les prédictions issues de l’approche radiométrique et celle issue de la théorie exacte de l’électrodynamique fluctuationnelle a révélé plusieurs aspects cruciaux concernant l’émission thermique de ces structures simples.

Lorsque le système est structuré à l’échelle de la longueur d’onde, les effets liés aux mécanismes d’interférence sont amplifiés par le gradient de température. Ainsi, lorsque la distance de séparation entre le substrat et le film est inférieure à la longueur d’onde thermique, l’approche radiométrique tend à surestimer ou sous-estimer flux émis selon la nature des matériaux. Les écarts de prédiction entre l’approche radiométrique et le calcul exact de l’émission peuvent

excéder 40% lorsque le gradient de température atteint 100 K, alors qu'ils sont inférieurs à 20% dans une structure isotherme.

L'étude a également révélé que la nature des matériaux composant le système joue un rôle déterminant. Par exemple, avec les systèmes composés d'un film polaire comme le SiC, l'approche radiométrique tend à sous-estimer le flux émis par le système en raison de la plus grande pénétration de l'onde électromagnétique dans la cavité qui tend à amplifier les effets d'interférence qui en résultent. À l'inverse, les systèmes composés d'un film métallique, tels que l'or, montrent une surestimation du flux radiatif donné par l'approche radiométrique en raison de la faible pénétration de l'onde dans la cavité.

Si nous nous sommes limités dans ce chapitre aux structures simples, il est raisonnable de s'attendre à des écarts encore plus importants avec des systèmes plus complexes, où les mécanismes d'interférence peuvent jouer un rôle plus significatif. En ayant identifié ces limitations, nous pouvons désormais justifier l'utilisation de la loi de Kirchhoff pour décrire l'émission thermique du vitrage étudié dans le prochain chapitre, où la distance séparant les couches est bien supérieure à la longueur d'onde thermique.

CHAPITRE 3

Fenêtre intelligente pour la régulation thermo-optique de bâtiments

Dans ce chapitre, nous étudions le couplage thermo-optique d'une fenêtre à base de VO_2 . Nous analyserons en détail l'évolution des températures au sein du système et évaluerons sa capacité d'isolation thermique en la comparant à celle d'un double vitrage traditionnel. L'objectif est d'identifier son potentiel pour améliorer la gestion thermique des bâtiments et réduire les besoins en chauffage et climatisation. Nous commencerons par analyser le cas simple d'un corps soumis à une puissance externe variable, en détaillant la méthode de calcul qui permet de connaître la variation temporelle de sa température dans l'approximation adiabatique. Ensuite, nous étendrons cette étude à un système composé de plusieurs corps, puis au cas de deux plaques parallèles. Nous introduirons également le concept d'émissivité habillée, essentiel pour décrire les échanges radiatifs entre ces surfaces. Enfin, nous modéliserons un double vitrage passif intégrant une couche mince de VO_2 qui exploite l'effet de serre et le changement des propriétés optiques du VO_2 pour réguler sa température.

Sommaire

3.1	Introduction	50
3.2	Dynamique d'un corps soumis à une puissance externe variable	51
3.2.1	Bilan énergétique sur le système	51
3.2.2	Comportement au voisinage de l'équilibre et évolution adiabatique	52
3.3	Évolution d'un système à N corps	53
3.4	Système à deux plaques parallèles	54
3.4.1	Concept d'émissivité habillée	55
3.4.2	Évolution adiabatique du système	57
3.5	Fenêtre intelligente : double vitrage piloté passivement par effet de serre	58
3.5.1	Dynamique temporelle du flux solaire	59
3.5.2	Principe de l'effet de serre	60
3.5.3	Description et principe de fonctionnement de la fenêtre intelligente	61
3.6	Conclusion	71

3.1 INTRODUCTION

De nos jours, les bâtiments consomment 30 à 40% de l'énergie primaire mondiale et sont également responsables de 40 à 50% des émissions de gaz à effet de serre [118]. Cette consommation est en constante augmentation due à l'urbanisation et à la croissance de la population mondiale. Par conséquent, la gestion thermique des bâtiments est une préoccupation majeure dans le contexte mondial actuel de réchauffement climatique.

Les fenêtres intelligentes, en permettant de contrôler le flux de chaleur échangé entre l'intérieur et l'environnement extérieur, pourraient jouer un rôle crucial pour répondre à ce défi. Une des manières de contrôler le flux de chaleur est d'ajuster au cours de la journée les propriétés radiatives des ces vitrages. En effet, en contrôlant l'émissivité ou la transmissivité globale de la surface d'une fenêtre, il devient possible de favoriser ou de réduire les échanges de chaleur avec l'environnement et, par conséquent, d'agir directement sur la température intérieure du bâtiment tout en conservant de bonnes performances d'éclairage dans le visible.

Plusieurs stratégies ont été proposées jusqu'à présent pour effectuer un tel contrôle, notamment des vitrages simples composés de matériaux thermochromes ont été suggérés [13–15]. Ces vitrages permettent d'adapter les propriétés optiques des fenêtres en fonction de la température. Parmi les matériaux thermochromes, le dioxyde de vanadium (VO_2) est prometteur en raison du changement prononcé de ses propriétés optiques dans l'infrarouge. Cependant, sa température de transition de phase ($T_c = 68^\circ\text{C}$) reste élevée pour une utilisation directe dans un système de vitrage simple. De plus, à ce jour, il n'existe pas de véritable alternatives au VO_2 avec une température de transition plus proche de l'ambiante tout en présentant un changement de comportement optique aussi prononcé.

Les matériaux électrochromes ont également été explorés pour modifier les propriétés optiques des vitrages [119, 120]. *Chen et al.* [120] ont aussi démontré la possibilité de contrôler la transmittance dans le domaine visible d'un film mince de VO_2 en induisant des transitions de phase à trois états. Ce contrôle est réalisé en modulant l'insertion et l'extraction d'hydrogène dans la structure cristalline du VO_2 à l'aide d'une couche d'électrolyte solide et en appliquant un champ électrique. Cependant, ces fenêtres sont principalement efficaces pour bloquer le rayonnement visible, tandis que leur capacité à filtrer le rayonnement infrarouge reste limitée, ce qui restreint leur intérêt pour la régulation thermique. En outre, ce contrôle des propriétés optiques du vitrage nécessite une alimentation énergétique externe.

Dans la suite, je présente une fenêtre intelligente conçue sur le modèle d'un double vitrage intégrant un film mince de VO_2 , dont le comportement optique est régulé passivement par un effet de serre qui apparaît dans l'espace fermé entre les deux panneaux de verre séparés par une couche de gaz. Les propriétés optiques de la fenêtre s'ajustent en fonction de l'évolu-

tion de la température, laquelle est influencée par les conditions d'ensoleillement extérieures. En optimisant la géométrie de ce système, nous démontrons qu'il est possible de contrôler efficacement le flux de chaleur radiatif entrant et la transmittance dans le domaine visible. Une réduction significative du flux de chaleur incident à l'intérieur du bâtiment est démontré par rapport aux fenêtres traditionnelles, tout en conservant un bon niveau de transmittance dans le visible.

Pour ce faire, nous rappelons d'abord les bases théoriques nécessaires pour modéliser le comportement thermo-optique de ce vitrage. Nous commencerons par décrire l'évolution temporelle de la température d'un corps unique soumis à une puissance externe variable, en analysant les échanges radiatifs et les principes thermodynamiques impliqués. Ce modèle est ensuite généralisé à un système composé d'un nombre arbitraire d'objets interagissant entre eux et avec l'environnement par l'intermédiaire d'échanges radiatifs. On décrira ensuite la modélisation d'un système de deux plaques parallèles correspondant au vitrage proposé.

Finalement, ce modèle sera utilisé pour analyser le comportement thermo-optique d'une fenêtre intelligente à base de VO_2 sous l'action d'un ensoleillement variant au cours d'une journée type. Nous discuterons l'impact de la modulation des propriétés optiques du VO_2 sur la transmittance et l'isolation thermique, en comparant les performances du système étudié avec celles des fenêtres traditionnelles. Enfin, nous discuterons brièvement des perspectives de cette technologie pour la gestion thermique des bâtiments, ainsi que les défis et les opportunités associés à l'intégration de matériaux à transition de phase pour la régulation passive de la température de systèmes.

3.2 DYNAMIQUE D'UN CORPS SOUMIS À UNE PUISSANCE EXTERNE VARIABLE

3.2.1 Bilan énergétique sur le système

Soit un objet de forme quelconque, de température uniforme $T(t)$, ayant une émissivité spectrale et directionnelle $\epsilon(\vec{u}, \lambda)$, et soumis à un flux extérieur isotrope variable au cours du temps $\Phi(t)$, comme illustré à la figure 3.1. L'objet est placé dans le vide, et les dimensions caractéristiques du système sont bien supérieures aux longueurs d'onde typiques du rayonnement thermique. On se trouve donc dans l'approximation du champ lointain et les échanges radiatifs sont étudiés par l'approche radiométrique.

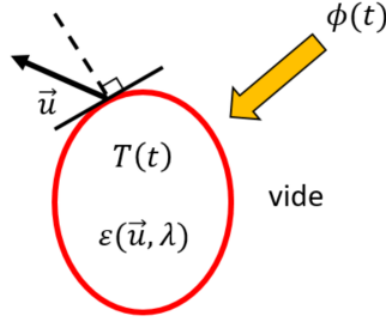


Figure 3.1 : Objet macroscopique d'émissivité spectrale et directionnelle $\epsilon(\vec{u}, \lambda)$ soumis à un flux extérieur variable $\Phi(t)$.

Puisque cet objet n'est pas un corps noir, il absorbe seulement une partie du flux incident et émet un flux radiatif qui dépend de ses propriétés d'émission, c'est à dire de son émissivité, et de sa température. On souhaite connaître l'évolution de l'état thermique du système. Pour cela, on utilise l'équation de conservation de l'énergie en l'absence d'échanges par conduction et convection (l'objet étant placé dans le vide)

$$C \frac{dT}{dt} = P_{\text{net}} = -(P_{\text{émise}} - P_{\text{reçue}}). \quad (3.2.1)$$

Dans cette relation, la constante C est la capacité thermique de l'objet, tandis que P_{net} représente la puissance nette reçue par l'objet. Cette puissance se décompose en deux termes, la puissance reçue

$$P_{\text{reçue}}(t) = \Phi(t) \iint \alpha(\vec{u}, \lambda) d\lambda d\Omega, \quad (3.2.2)$$

la puissance émise

$$P_{\text{émise}}(t) = \iint \epsilon(\vec{u}, \lambda) L_{\lambda}^0(T) d\Omega d\lambda, \quad (3.2.3)$$

où $L_{\lambda}^0(T)$ représente la luminance monochromatique du corps noir à la température T de l'objet et $\alpha(\vec{u}, \lambda)$ est le coefficient d'absorption spectral et directionnel de l'objet.

3.2.2 Comportement au voisinage de l'équilibre et évolution adiabatique

En appliquant la loi de Kirchhoff, valable à l'équilibre thermodynamique local et qui établit l'égalité entre le coefficient d'absorption et l'émissivité : $\epsilon(\vec{u}, \lambda) = \alpha(\vec{u}, \lambda)$, la puissance nette aux parois s'exprime

$$P_{\text{net}}(t) = P_{\text{reçue}}(t) - P_{\text{émise}}(t) = \left[\Phi(t) \iint \alpha(\vec{u}, \lambda) d\lambda d\Omega \right] - \left[\iint \alpha(\vec{u}, \lambda) L_{\lambda}^0(T(t)) d\Omega d\lambda \right]. \quad (3.2.4)$$

Plaçons-nous maintenant dans l'approximation adiabatique, c'est-à-dire que l'on considère que la variation temporelle du flux incident $\Phi(t)$ est très lente comparée à celle de la température de l'objet $T(t)$. En d'autres termes, le système est considéré à l'équilibre thermodynamique et la puissance nette reçue par l'objet est nulle à chaque instant. Dans cette approximation, la dérivée temporelle de la température est nulle. Ainsi, pour déterminer l'évolution temporelle de la température de l'objet, il suffit de résoudre la condition d'équilibre suivante

$$\Phi(t) \iint \alpha(\vec{u}, \lambda) d\Omega d\lambda = \iint \alpha(\vec{u}, \lambda) L_\lambda^0(T) d\Omega d\lambda. \quad (3.2.5)$$

Ainsi, en connaissant à chaque instant le flux incident sur le système $\Phi(t)$ ainsi que ces propriétés d'absorption, il devient alors possible de calculer numériquement l'évolution temporelle de la température du système.

Notons que comme nous l'avons montré au chapitre précédent, l'utilisation de la loi de Kirchhoff pour décrire le rayonnement thermique n'est valable que lorsque le système a une température homogène. Lorsque ce n'est pas le cas, il est alors généralement nécessaire de recourir à la théorie de l'électrodynamique fluctuationnelle, qui permet de décrire le champ électromagnétique rayonné par des objets à température hétérogène variable.

3.3 ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME À N CORPS

Généralisons le problème précédent au cas d'un nombre arbitraire N de corps soumis à un flux extérieur $\Phi(t)$ et qui interagissent entre eux ainsi qu'avec l'environnement par échanges radiatifs. Chaque corps est caractérisé par sa température $T_i(t)$ et son émissivité $\epsilon_i(\vec{u}, \lambda)$, comme illustré à la figure 3.2.

Dans ce système, l'évolution temporelle de la température de chaque corps est régie par l'équation de l'énergie

$$C_i \frac{dT_i}{dt} = - \left(\sum_l P_{i \leftrightarrow l}^{\text{net}}(T_1, \dots, T_N; t) + P_{i \leftrightarrow \text{ext}}^{\text{net}}(T_i; t) + P_i(t) \right), \quad (3.3.1)$$

où C_i est la capacité calorifique de l'objet i , $P_{i \leftrightarrow l}^{\text{net}}$ la puissance nette échangée entre cet objet et l'objet l ($i, l = 1, \dots, N$), $P_{i \leftrightarrow \text{ext}}^{\text{net}}$ est la puissance échangée avec l'environnement et $P_i(t) = \int_S \Phi_i(t) dS$ la puissance extérieure sur le système. Contrairement au cas d'un corps seul, le terme de droite de l'équation de l'énergie inclut désormais tous les échanges entre l'objet i et les autres objets, ainsi que les échanges avec l'environnement. On suppose également que chaque objet à une température uniforme.

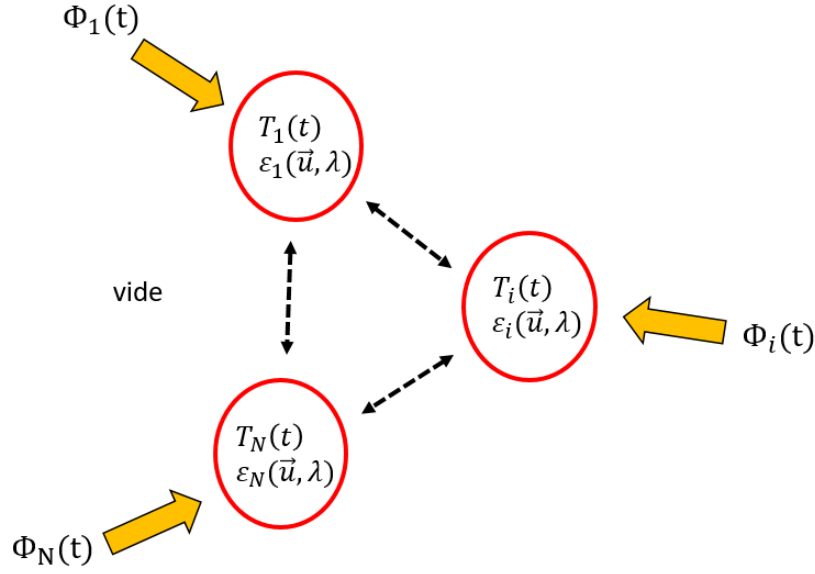


Figure 3.2 : Système composé de N objets à température uniforme T_i , qui interagissent entre eux et avec l'environnement par échanges radiatifs. Chaque objet est soumis à un flux extérieur $\Phi_i(t)$ et est caractérisé par son émissivité spectrale et directionnelle $\epsilon_i(\vec{u}, \lambda)$.

Dans l'approximation adiabatique, l'état thermique du système, c'est-à-dire la variation temporelle de l'ensemble des températures $(T_1(t), \dots, T_i(t), \dots, T_N(t))$, est solution du système de N équations non linéaires couplées

$$\sum_{l \neq i} P_{i \leftrightarrow l}^{\text{net}}(T_1, \dots, T_N; t) + P_{i \leftrightarrow \text{ext}}^{\text{net}}(T_i; t) + P_i(t) = 0, \quad i = 1, N. \quad (3.3.2)$$

3.4 SYSTÈME À DEUX PLAQUES PARALLÈLES

Considérons désormais le cas d'un système composé de deux plaques parallèles, comme illustré à la figure 3.3. Les deux plaques sont supposées parfaitement planes et ont une température uniforme $T_1(t)$ et $T_2(t)$ et une émissivité $\epsilon_1(\vec{u}, \lambda)$ et $\epsilon_2(\vec{u}, \lambda)$. Elles sont séparées par un espace de plusieurs millimètres de sorte qu'elles échangent de l'énergie par rayonnement en champ lointain. Ces deux plaques sont entourées de part et d'autre par deux bains thermiques, modélisés par des corps noirs à températures constantes $T_{\text{ext}}^{(1)}$ et $T_{\text{ext}}^{(2)}$.

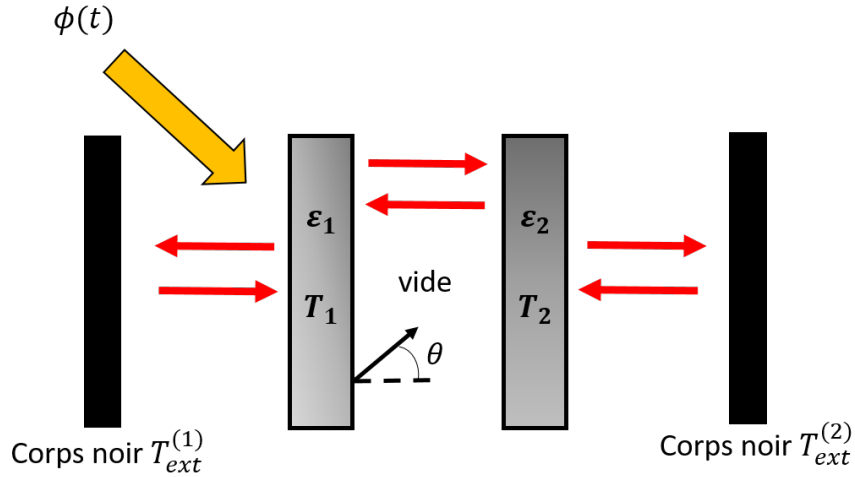


Figure 3.3 : Deux plaques planes parallèles, à des températures T_1 et T_2 , interagissent entre elles et avec l'environnement par échanges radiatifs. Le système complet est placé dans le vide. L'environnement à gauche et à droite du système est représenté par deux corps noirs à températures constantes $T_{\text{ext}}^{(1)}$ et $T_{\text{ext}}^{(2)}$. Un flux externe variable $\Phi(t)$, correspondant au flux solaire, éclaire la plaque (1).

Dans la suite de ce travail, on supposera que toutes les dimensions caractéristiques du système sont bien supérieures à la longueur d'onde thermique, de sorte que les échanges par rayonnement peuvent être traités à l'aide d'une approche radiométrique. Enfin, on suppose qu'un flux extérieur variable au cours du temps, $\Phi(t)$, est incident sur la plaque (1). Ce flux représente le flux solaire. Pour simplifier les termes d'échange nous supposons, dans un premier temps, que les deux plaques sont optiquement épaisses dans l'infrarouge. Ainsi, les échanges ne se produisent qu'entre les milieux les plus proches : corps noir (1) $\leftrightarrow$ plaque (1), plaque (1) $\leftrightarrow$ plaque (2), plaque (2) $\leftrightarrow$ corps noir (2). Pour connaître l'évolution temporelle des températures des plaques, nous allons appliquer les concepts introduits précédemment dans le cas des échanges radiatifs au sein d'un système anisotherme à N corps. Mais avant d'aller plus loin, il est important d'introduire le concept d'émissivité habillée, c'est-à-dire l'émissivité d'un objet en présence d'autres émetteurs.

3.4.1 Concept d'émissivité habillée

L'émissivité intrinsèque d'un corps est une grandeur fondamentale en thermodynamique et en transfert de chaleur. Elle décrit la capacité d'un corps à émettre de l'énergie thermique par rayonnement par rapport à l'émission d'un émetteur parfait. Cependant, dans de nombreux cas réels, les corps ne sont pas isolés et la présence d'autres objets peut amplifier ou inhiber leur émission thermique. On décrit cet effet en introduisant le concept d'émissivité habillée, qui prend en compte les effets de l'environnement sur l'émission thermique du corps.

L'émissivité intrinsèque d'un corps est définie comme le rapport entre la luminance qu'il émet et celle du corps noir à la même température s'écrit

$$\epsilon^i(\vec{u}, \lambda) = \frac{L_{\text{corps}}(\vec{u}, \lambda, T)}{L_{\lambda}^0(T)}. \quad (3.4.1)$$

En revanche, l'émissivité habillée prend en compte les effets introduits par l'environnement sur l'émission de l'objet. Elle est fonction de la nature des matériaux et les surfaces des objets entourant l'émetteur. Prenons l'exemple du système représenté à la figure 3.4 et exprimons le rayonnement thermique émis par la plaque (1) et absorbé par la plaque (2). Le flux émis par cette plaque peut soit être directement absorbée, soit être réfléchi un nombre arbitraire de fois dans la cavité avant d'être absorbée par la plaque (2), de sorte que son émissivité apparente, ou émissivité habillée, s'écrit

$$\epsilon_1^h(\vec{u}, \lambda) = \epsilon_1^i(\vec{u}, \lambda) \alpha_2(\vec{u}, \lambda) \left(1 + R_2(\vec{u}, \lambda) R_1(\vec{u}, \lambda) + (R_2(\vec{u}, \lambda) R_1(\vec{u}, \lambda))^2 + \dots + (R_2(\vec{u}, \lambda) R_1(\vec{u}, \lambda))^N \right),$$

où $R_i(\vec{u}, \lambda)$ désigne la réflectivité de la plaque i et N correspond au nombre de réflexions considérées. En prenant la limite lorsque N tend vers l'infini, il vient

$$\epsilon_1^h(\vec{u}, \lambda) = \epsilon_1^i(\vec{u}, \lambda) \alpha_2(\vec{u}, \lambda) \sum_{n=0}^{\infty} (R_1(\vec{u}, \lambda) R_2(\vec{u}, \lambda))^n = \frac{\epsilon_1^i(\vec{u}, \lambda) \alpha_2(\vec{u}, \lambda)}{1 - R_1(\vec{u}, \lambda) R_2(\vec{u}, \lambda)}. \quad (3.4.2)$$

De manière équivalente, l'émissivité habillée $\epsilon_2^h(\vec{u}, \lambda)$ de la plaque (2) en présence de la plaque (1) s'écrit

$$\epsilon_2^h(\vec{u}, \lambda) = \frac{\epsilon_2^i(\vec{u}, \lambda) \alpha_1(\vec{u}, \lambda)}{1 - R_2(\vec{u}, \lambda) R_1(\vec{u}, \lambda)}. \quad (3.4.3)$$

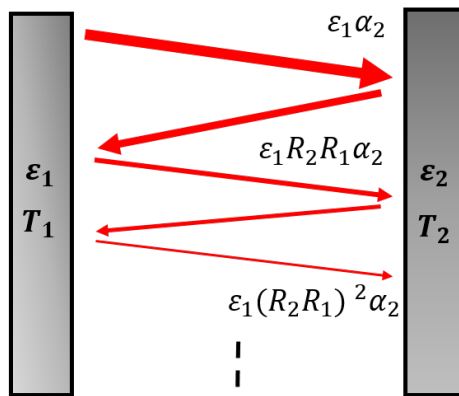


Figure 3.4 : Multi-réflexion dans la cavité séparant deux plaques. Le flux émis par la couche (1) est absorbée par la couche (2) directement ou après multi-réflexions au sein de la cavité.

3.4.2 Évolution adiabatique du système

Lorsque les conditions externes évoluent suffisamment lentement, le système évolue en permanence à l'équilibre. On parle alors d'évolution adiabatique. Dans l'approximation adiabatique, la conservation de l'énergie se réduit en un simple bilan énergétique à chaque instant. Dans l'exemple illustré à la figure 3.3, chaque plaque interagit avec deux environnements distincts : la plaque (1) interagit avec le corps noir (1) et la plaque (2), tandis que la plaque (2) interagit avec le corps noir (2) et la plaque (1). On appelle face externe la surface de la plaque en contact avec l'environnement extérieur et face interne la surface en contact avec la cavité. Avant de formuler le système d'équations permettant de calculer l'évolution temporelle des températures $T_1(t)$ et $T_2(t)$, nous allons exprimer les puissances nettes sur chacune des faces des plaques. La puissance radiative reçue par la plaque (1) à travers sa surface externe s'écrit

$$P_{\text{net},1}^{\text{face externe}}(t) = P_{(1) \rightarrow \text{ext}}(t) - P_{\text{ext} \rightarrow (1)} + P_1(t), \quad (3.4.4)$$

où

$$P_{\text{ext} \rightarrow (1)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \epsilon_1^i(\theta, \lambda) L_\lambda^0(T_{\text{ext}}^{(1)}) d\theta d\lambda, \quad (3.4.5)$$

$$P_1(t) = \Phi(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \epsilon_1^i(\theta, \lambda) d\theta d\lambda, \quad (3.4.6)$$

$$P_{(1) \rightarrow \text{ext}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \epsilon_1^i(\theta, \lambda) L_\lambda^0(T_1(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.4.7)$$

représente respectivement la puissance rayonnée par le corps noir (1) à la plaque (1), la puissance issue du flux externe variable et la puissance émise par la plaque (1) vers le corps noir (1). Ici $A(\theta) = 2\pi \cos \theta \sin \theta$ et $\epsilon_1^i(\theta, \lambda)$ est l'émissivité intrinsèque de la plaque (1). Sur la face interne, la plaque reçoit la puissance

$$P_{\text{net},1}^{\text{face interne}}(t) = P_{(1) \rightarrow (2)}(t) - P_{(2) \rightarrow (1)}(t), \quad (3.4.8)$$

où

$$P_{(2) \rightarrow (1)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \epsilon_2^h(\theta, \lambda) L_\lambda^0(T_2(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.4.9)$$

$$P_{(1) \rightarrow (2)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \epsilon_1^h(\theta, \lambda) L_\lambda^0(T_1(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.4.10)$$

représentent la puissance radiative issue de la deuxième plaque et la puissance émise par la plaque (1) vers la plaque (2). Ici $\epsilon_1^h(\theta, \lambda)$ et $\epsilon_2^h(\theta, \lambda)$ sont les émissivités habillées définies dans les expressions (3.4.2) et (3.4.3), respectivement. De façon analogue, la puissance radiative reçue par la plaque (2) à travers sa surface externe s'écrit

$$P_{\text{net},2}^{\text{face externe}}(t) = P_{(2) \rightarrow \text{ext}}(t) - P_{\text{ext} \rightarrow (2)}, \quad (3.4.11)$$

où

$$P_{\text{ext} \rightarrow (2)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \epsilon_2^i(\theta, \lambda) L_\lambda^0(T_{\text{ext}}^{(2)}) d\theta d\lambda, \quad (3.4.12)$$

$$P_{(2) \rightarrow \text{ext}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \epsilon_2^i(\theta, \lambda) L_\lambda^0(T_2(t)) d\theta d\lambda. \quad (3.4.13)$$

Sur la face interne, la plaque reçoit la puissance

$$P_{\text{net},2}^{\text{face interne}}(t) = P_{(2) \rightarrow (1)}(t) - P_{(1) \rightarrow (2)}(t), \quad (3.4.14)$$

où

$$P_{(2) \rightarrow (1)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \epsilon_2^h(\theta, \lambda) L_\lambda^0(T_2(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.4.15)$$

$$P_{(1) \rightarrow (2)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \epsilon_1^h(\theta, \lambda) L_\lambda^0(T_1(t)) d\theta d\lambda. \quad (3.4.16)$$

L'équilibre global à chaque instant du système impose que les puissances nettes reçues par chaque plaque sont nulles, c'est à dire

$$P_{\text{net},1}^{\text{face externe}}(T_1) + P_{\text{net},1}^{\text{face interne}}(T_1, T_2) = 0, \quad (3.4.17)$$

$$P_{\text{net},2}^{\text{face externe}}(T_2) + P_{\text{net},2}^{\text{face interne}}(T_1, T_2) = 0. \quad (3.4.18)$$

La résolution de ce système d'équation permet, en connaissant les propriétés optiques des couches (réflexion, transmission, absorption) ainsi que le flux externe appliqué $\Phi(t)$, de déterminer l'état thermique du système à chaque instant t au cours du temps.

3.5 FENÊTRE INTELLIGENTE : DOUBLE VITRAGE PILOTÉ PASSIVEMENT PAR EFFET DE SERRE

Maintenant que nous avons vu comment calculer les échanges radiatifs au sein de systèmes composés de plusieurs corps à température uniforme ainsi que l'évolution de leurs températures dans l'approximation adiabatique, nous étudions dans cette section comment les matériaux à transition de phase peuvent être mis à profit dans les vitrages pour réguler passivement les échanges thermiques entre un bâtiment et son environnement. Nous analyserons en détail le fonctionnement d'une fenêtre dite intelligente à base de VO_2 , en maîtrisant l'impact de ce matériau sur la transmittance du vitrage dans le visible et l'isolation thermique de la fenêtre par rapport à une fenêtre traditionnelle. Enfin, nous aborderons les perspectives offertes par cette technologie pour la gestion thermique des bâtiments.

3.5.1 Dynamique temporelle du flux solaire

Pour calculer l'évolution des températures au sein du vitrage, il est indispensable de connaître l'évolution temporelle du flux solaire auquel il est exposé. Le flux solaire est l'énergie émise par le Soleil sous forme de rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement voyage dans l'espace et atteint la Terre, où il peut être absorbé, réfléchi ou transmis par divers objets et surfaces. La quantité et la distribution du flux solaire qui atteint la surface terrestre dépendent de plusieurs facteurs, notamment l'heure de la journée, la saison, la latitude, la longitude, ainsi que les conditions atmosphériques. Une norme couramment utilisée pour mesurer le flux solaire est le spectre de masse d'air 1.5 (AM1.5) (figure 3.5) qui représente la distribution moyenne du rayonnement solaire atteignant la surface terrestre dans des conditions de ciel clair lorsque le Soleil se trouve à une distance zénithale de 48.2° . Ce spectre se divise généralement en deux composantes, une composante directe qui correspond au rayonnement solaire qui atteint la surface terrestre sans être dispersé par l'atmosphère et une composante diffuse qui représente le rayonnement dispersé par l'atmosphère avant d'atteindre la surface. Le flux solaire total reçu est de $970 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ dans la condition AM1.5, tandis que la contribution directe est de $887 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Pour le calcul du flux solaire incident sur une surface positionnée sur Terre, il convient de prendre en compte le mouvement du Soleil au cours de la journée. En effet, la distribution AM1.5 correspond à une mesure effectuée dans des conditions particulières, à un moment précis de la journée où les rayons solaires (directs) atteignent la surface avec une incidence normale.

En pratique, nous utilisons l'information spectrale fournie par AM1.5, pondérée par la fonction $IG(t)$ qui s'exprime

$$IG(t) = 1.1 \times I_0 \times 0.7 \times AM^{0.678} \times \cos \theta(t), \quad (3.5.1)$$

où $I_0 = 1353 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ est la puissance reçue par la terre avant le passage de l'atmosphère, $\theta(t)$ est l'angle entre les rayons solaires et la surface et

$$AM = \sqrt{\left(r \cos\left(\frac{\pi}{2} - h\right)\right)^2 + 2r + 1 - r \cos\left(\frac{\pi}{2} - h\right)}, \quad (3.5.2)$$

avec $r = \frac{R_T}{h_{\text{atm}}} \approx 708$, où $R_T = 6371 \text{ km}$ est le rayon de la terre et $h_{\text{atm}} = 9 \text{ km}$ la hauteur de l'atmosphère. Ici h représente la hauteur en coordonnées locales, c'est-à-dire l'angle entre le plan horizontal local et les rayons solaires. Cette hauteur dépend de la position du vitrage sur terre et du jour de l'année (annexe A). Le coefficient 1.1 dans l'expression (3.5.1) vient du fait que le rayonnement diffusé représente environ 10% du rayonnement direct et le coefficient 0.7 correspond au fait que 70% du flux solaire est transmis par l'atmosphère.

La puissance solaire absorbée par une surface d'émissivité $\epsilon(\theta, \lambda)$ est

$$P(t) = IG(t) \times \frac{\int \epsilon(\theta(t), \lambda) AM1.5(\lambda) d\lambda}{\int AM1.5(\lambda) d\lambda}. \quad (3.5.3)$$

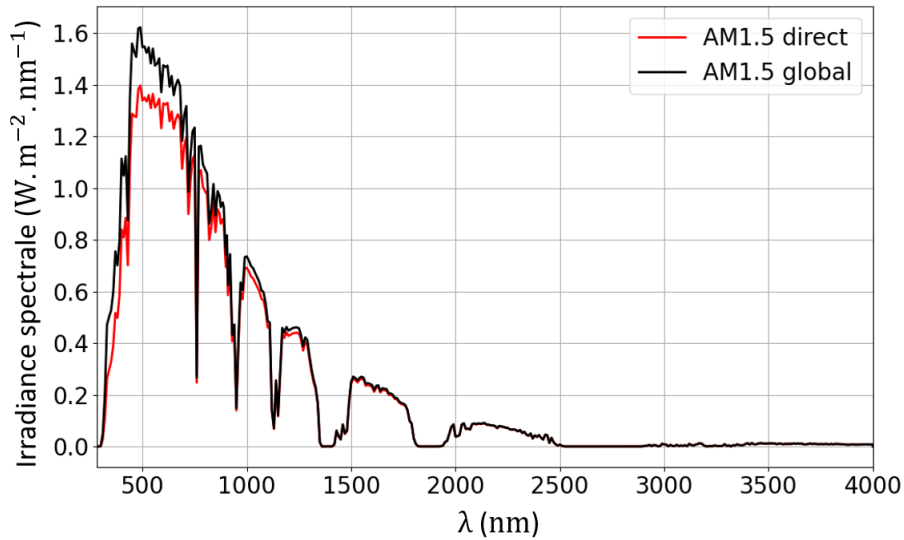


Figure 3.5 : Rayonnement solaire AM1.5 direct et global, correspondant à l'irradiance spectrale du Soleil pour une distance zénithale de 48.2° [121].

3.5.2 Principe de l'effet de serre

L'effet de serre est un processus naturel de chauffage induit par le piégeage du rayonnement infrarouge. Le plus connu est celui qui se produit dans l'atmosphère terrestre et qui est en partie responsable du réchauffement climatique. Dans ce mécanisme, le rayonnement visible provenant du Soleil traverse l'atmosphère et atteint la surface terrestre. Ce rayonnement est ensuite partiellement absorbé par la surface et réémis sous forme de radiation thermique dans l'infrarouge moyen et lointain. Une partie de cette radiation est alors piégée par certains gaz présents dans l'atmosphère, tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et la vapeur d'eau (H_2O), appelés gaz à effet de serre. Comme nous allons le voir, cet effet peut être mis à profit dans un double vitrage.

Pour comprendre comment cet effet fonctionne au sein de notre double vitrage, prenons l'exemple simple d'un système constitué de deux plaques planes (figure 3.6), l'une en verre et l'autre composée d'un matériau opaque au rayonnement solaire séparée de la première par du vide.

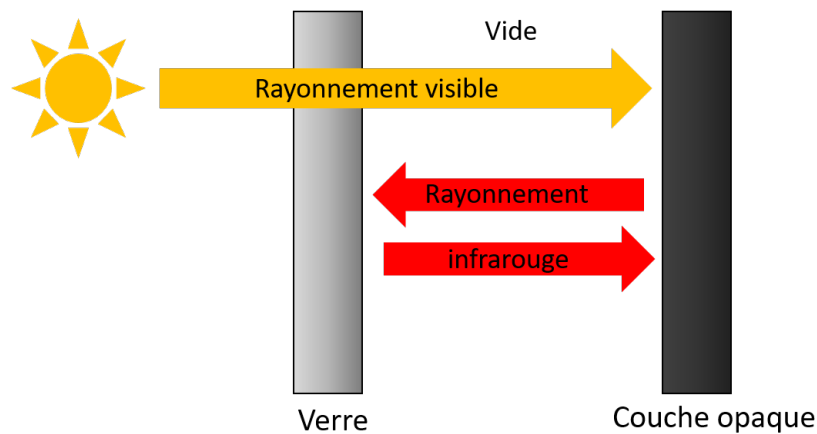


Figure 3.6 : Illustration schématique de l'effet de serre au sein double vitrage. Le rayonnement visible traverse la première couche de verre et est partiellement absorbé. En revanche, le rayonnement infrarouge émis par les couches est piégé dans l'espace qui les séparent. Lorsque l'espace entre les deux couches est rempli par un gaz, celui-ci chauffe grâce à cet effet de serre.

Le rayonnement solaire est incident sur la couche de verre. Une grande partie de ce rayonnement est transmis par cette couche, qui est transparente dans le visible. Ce rayonnement est ensuite absorbé par la deuxième plaque et est ré-émis sous forme de rayonnement thermique en direction de la première plaque. Les deux plaques, étant absorbantes et réfléchissantes dans l'infrarouge, piègent le rayonnement dans la cavité, ce qui contribue à l'augmentation de la température des plaques.

3.5.3 Description et principe de fonctionnement de la fenêtre intelligente

Nous présentons ici un système de double vitrage utilisant une couche mince de VO_2 . Le système est illustré sur la figure 3.7. Il est composé de deux plaques de verre (SiO_2) séparées par un interstice rempli d'un gaz noble, typiquement de l'argon. Une couche mince de VO_2 est positionnée sur une des deux faces internes d'une plaque de verre. L'effet de serre au sein du vitrage est utilisé pour faire transiter le VO_2 et modifier les propriétés optiques globales du vitrage dans l'infrarouge et dans le visible. Nous étudions, ci après, le couplage thermo-optique de ce vitrage piloté par le flux solaire lorsque la couche mince de VO_2 est positionnée sur la face interne de la plaque de gauche (S1) et lorsque la couche mince de VO_2 est positionnée sur la face interne de la plaque de droite (S2). Les deux plaques de verre ont une épaisseur de 5 mm et sont séparées par une distance de quelques millimètres, tandis que différentes épaisseurs de VO_2 sont considérés, allant de 10 nm à 100 nm

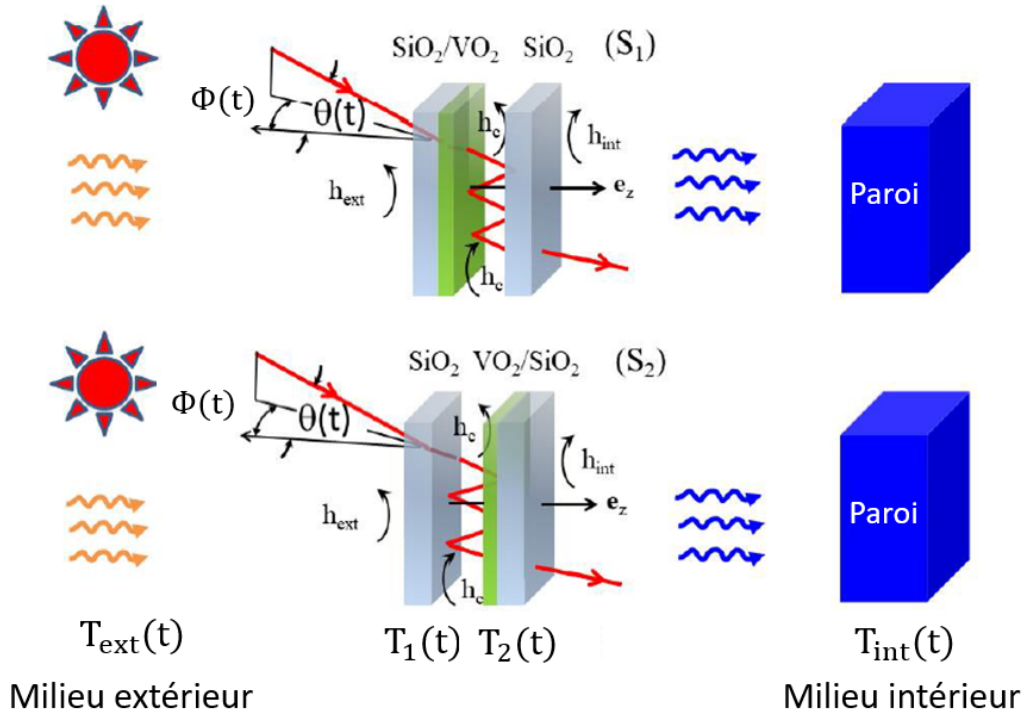


Figure 3.7 : Schéma de principe du double vitrage incluant un matériau à transition de phase MIT. Le système est composé de deux plaques de verre (SiO₂), chacune d'une épaisseur de 5 mm, séparées par un interstice rempli d'argon. Une couche de VO₂ est déposée sur la face interne de l'une des plaques, selon deux configurations distinctes. (S1) : la couche de VO₂ est située sur la face interne de la plaque de gauche. (S2) : la couche de VO₂ est située sur la face interne de la plaque de droite. Le flux solaire $\Phi(t)$ est incident sur la face gauche du vitrage. L'environnement extérieur (à gauche) et l'intérieur (à droite) sont représentés par deux bains thermiques, de températures respectives $T_{\text{ext}}(t)$, variable au cours de la journée, et T_{int} , fixée à 25 °C.

Cette fenêtre est exposée à un flux solaire, noté $\Phi(t)$, dont la variation temporelle est illustrée sur la figure 3.8(a). Le système est également entouré de deux bains thermiques : l'un représentant le milieu extérieur (à gauche) et l'autre le milieu intérieur (à droite). Pour simplifier le modèle, les rayonnements thermiques émis par ces bains sont assimilés à ceux de deux corps noirs, l'un à une température $T_{\text{ext}}(t)$, dont la variation journalière est représentée à la figure 3.8(b) (variation typique d'une journée d'été), et l'autre à une température constante T_{int} , fixée à 25 °C. Le double vitrage est positionné à Paris et orienté plein sud avec une inclinaison de 48.2°.

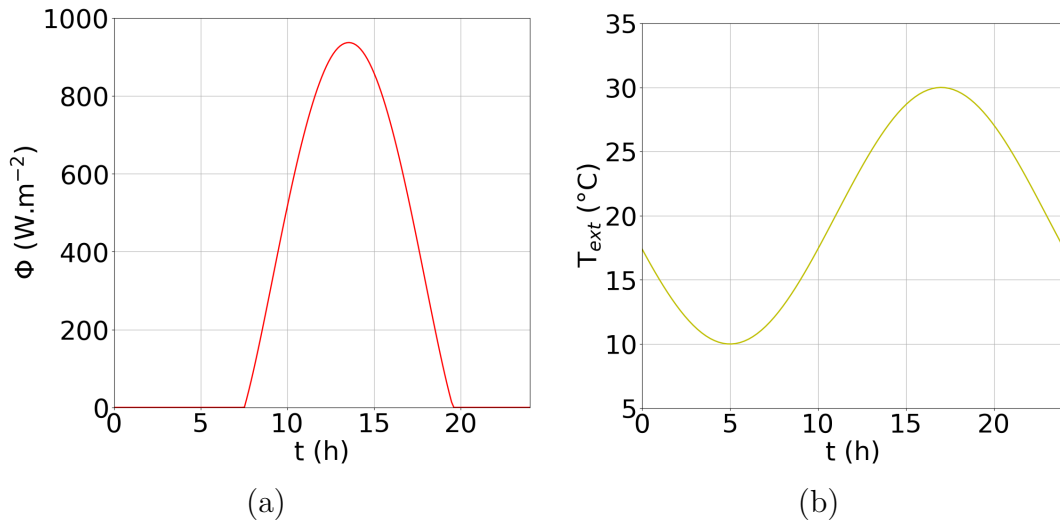


Figure 3.8 : (a) Variation du flux solaire au cours d'une journée estivale type (1er juillet) calculée à partir de l'expression (3.5.1) pour un vitrage positionné à Paris et incliné à 48.2° . (b) Variation de la température extérieure au cours de la journée.

3.5.3.1 Évolutions temporelles des températures

En raison de la présence du matériau MIT (VO_2), les propriétés optiques de la fenêtre dépendent de la température de chaque vitre (figure 3.9), et donc des flux de chaleur échangés entre les plaques ainsi qu'avec l'environnement.

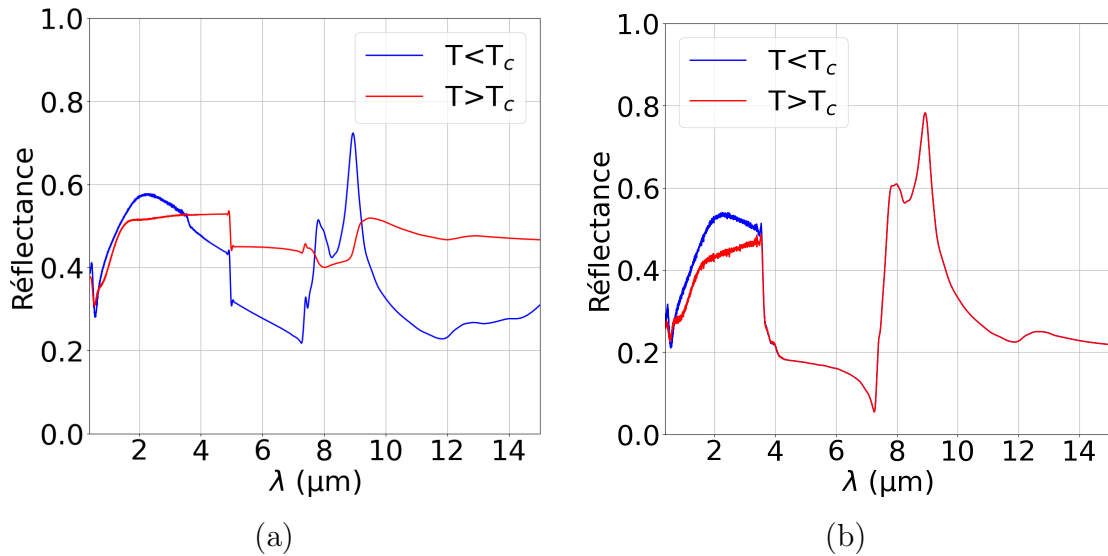


Figure 3.9 : Réflectance d'une bicouche (a) VO_2/SiO_2 et (b) SiO_2/VO_2 pour une épaisseur de VO_2 de 100 nm et une couche de SiO_2 de 5 mm.

Contrairement aux cas discuté en section 3.4, nous prenons ici en compte également les

échanges convectifs (convection naturelle) dans la cavité formée par les deux plaques, ainsi que ceux entre le milieu extérieur et la plaque (1) et entre le milieu intérieur et la plaque (2). Dans cette étude, nous ne considérons pas les échanges énergétiques par conduction au sein des plaques qui sont supposées à température uniforme. Pour traiter ces échanges convectifs, nous utilisons une forme linéarisée de cet échange à l'aide du coefficient h_c dans la cavité, exprimé en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, ainsi que des coefficients d'échange h_{ext} et h_{int} , correspondant respectivement aux échanges entre le milieu extérieur et la plaque (1) et entre le milieu intérieur et la plaque (2). Les puissances échangées par convection s'expriment en fonction des coefficients de transfert convectif

$$P_{1,2 \leftrightarrow \text{ext,int}}^{\text{conv}} = h_c(T_{2,1} - T_{1,2}) + h_{\text{ext,int}}(T_{\text{ext,int}} - T_{1,2}). \quad (3.5.4)$$

Pour une fenêtre verticale où les différences de température entre les vitres et l'environnement sont inférieures à 50°C , les coefficients de transfert convectif peuvent être fixés à $h_c = 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et $h_{\text{ext,int}} = 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Ainsi, les puissances échangées par convection, données par $P_{1,2 \leftrightarrow \text{ext,int}}^{\text{conv}} \simeq (h_c + h_{\text{ext,int}})\Delta T = 300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, représentent environ un tiers de la puissance solaire. L'objectif de ce travail n'étant pas l'étude de la convection mais du transfert radiatif, il conviendrait d'analyser plus en détail l'impact de ces coefficients.

L'évolution temporelle de l'état thermique ($T_1(t)$, $T_2(t)$) de la fenêtre est régie par les équations couplées des bilans énergétiques sur chaque couche

$$C_i \frac{dT_i}{dt} = \sum_{j \neq i} P_{j \leftrightarrow i}(T_{\text{ext}}(t), T_i(t), T_j(t), T_{\text{int}}; t) + P_{\rightarrow i}^{\text{conv}}(T_{i-1}(t), T_i(t), T_{i+1}(t); t) + P_i(t), \quad (3.5.5)$$

où $P_{j \leftrightarrow i}$ représente la puissance échangée entre i et j , $P_{\rightarrow i}^{\text{conv}}$ les pertes/gains dues aux échanges convectifs, $P_i(t)$ la contribution du flux solaire, et C_i la capacité thermique de la surface i .

Les expressions des puissances radiatives échangées sont obtenues par un raisonnement similaire à celui décrit en section 3.4.2, à la différence près que, cette fois-ci, les couches ne sont pas optiquement épaisses sur toute la gamme spectrale. Ainsi, les échanges radiatifs ne se limitent plus aux plus proches voisins. En particulier, la plaque (2) absorbe une partie du flux solaire transmis par la plaque (1) et ré-émet une partie de cette énergie sous forme de rayonnement thermique, contribuant à l'augmentation des températures par effet de serre.

Dans le cas de notre vitrage, le temps caractéristique de la diffusion de la chaleur à travers une plaque de verre est

$$\tau = \frac{e^2}{\alpha} = 33\text{s}, \quad (3.5.6)$$

où e est l'épaisseur (en m) de la plaque de verre et $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$ la diffusivité thermique, avec $k = 1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la conductivité thermique du verre, $\rho = 2650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ sa densité et $C_p = 700 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ sa capacité thermique spécifique. Ce temps caractéristique est bien

inférieure au temps caractéristique de variation du flux solaire au court de la journée et justifie l'approximation adiabatique utilisée. Dans ce cas, l'équation (3.5.5) s'écrit

$$\sum_{j \neq i} P_{j \leftrightarrow i}(T_{\text{ext}}(t), T_i(t), T_j(t), T_{\text{int}}; t) + P_{\rightarrow i}^{\text{conv}}(T_{i-1}(t), T_i(t), T_{i+1}(t); t) + P_i(t) = 0. \quad (3.5.7)$$

Pour déterminer l'état thermique du système à chaque instant, on résout numériquement cette équation pour chaque plaque. Nous détaillerons ci-dessous seulement les expressions des puissances échangées pour la configuration (S1), le cas (S2) étant similaire par simple interversion du milieu extérieur et intérieur. Dans la configuration (S1), le bilan énergétique sur la plaque (1) est la somme du flux net sur la surface en contact avec le milieu extérieur (face externe) et du flux net sur la surface en contact avec la cavité (face interne)

$$P_{\text{net},1}^{\text{total}} = P_{\text{net},1}^{\text{face externe}} + P_{\text{net},1}^{\text{face interne}} = 0, \quad (3.5.8)$$

où

$$P_{\text{net},1}^{\text{face externe}} = [P_{1 \rightarrow \text{ext}}(T_1) - P_{\text{ext} \rightarrow 1}(T_{\text{ext}}) - P_1 + P_{\text{ext} \leftrightarrow 1}^{\text{conv}}(T_1, T_{\text{ext}})], \quad (3.5.9)$$

$$P_{\text{net},1}^{\text{face interne}} = [P_{1 \rightarrow 2}(T_1) + P_{1 \rightarrow \text{int}}(T_1) - P_{1 \rightarrow 1}(T_1) - P_{2 \rightarrow 1}(T_2) - P_{\text{int} \rightarrow 1}(T_{\text{int}}) + P_{1 \leftrightarrow 2}^{\text{conv}}(T_1, T_2)]. \quad (3.5.10)$$

Les puissances radiatives échangées qui apparaissent dans cette expression sont donnés par

$$P_{1 \rightarrow \text{ext}}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{1 \rightarrow \text{ext}}^h L_{\lambda}^0(T_1(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.11)$$

$$P_{\text{ext} \rightarrow 1}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{\text{ext} \rightarrow 1}^h L_{\lambda}^0(T_{\text{ext}}(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.12)$$

$$P_{1 \rightarrow \text{int}}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{1 \leftrightarrow \text{int}}^h L_{\lambda}^0(T_1(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.13)$$

$$P_{\text{int} \rightarrow 1}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{1 \leftrightarrow \text{int}}^h L_{\lambda}^0(T_{\text{int}}) d\theta d\lambda, \quad (3.5.14)$$

$$P_{1 \rightarrow 1}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{1 \rightarrow 1}^h L_{\lambda}^0(T_1(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.15)$$

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{1 \leftrightarrow 2}^h L_{\lambda}^0(T_1(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.16)$$

$$P_{2 \rightarrow 1}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{1 \leftrightarrow 2}^h L_{\lambda}^0(T_2(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.17)$$

où

$$\epsilon_{1 \rightarrow \text{ext}}^h = \epsilon_{\text{SiO}_2/\text{VO}_2}^i(\theta, \lambda) + \frac{\epsilon_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}^i(\theta, \lambda) T_{r, \text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda) R_2(\theta, \lambda)}{1 - R_2(\theta, \lambda) R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.18)$$

$$\epsilon_{\text{ext} \rightarrow 1}^h = \epsilon_{\text{SiO}_2/\text{VO}_2}^i(\theta, \lambda) + \frac{\epsilon_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}^i(\theta, \lambda) T_{r, \text{SiO}_2/\text{VO}_2}(\theta, \lambda) R_2(\theta, \lambda)}{1 - R_2(\theta, \lambda) R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.19)$$

$$\epsilon_{1 \leftrightarrow \text{int}}^h = \frac{\epsilon_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}^i(\theta, \lambda) T_{r, 2}(\theta, \lambda)}{1 - R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda) R_2(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.20)$$

$$\epsilon_{1 \rightarrow 1}^h = \frac{(\epsilon_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}^i(\theta, \lambda))^2 R_2(\theta, \lambda)}{1 - R_2(\theta, \lambda) R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.21)$$

$$\epsilon_{1 \leftrightarrow 2}^h = \frac{\epsilon_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}^i(\theta, \lambda) \epsilon_2^i(\theta, \lambda) R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)}{1 - R_2(\theta, \lambda) R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.22)$$

avec $\epsilon_{1 \rightarrow \text{ext}}^h$ et $\epsilon_{\text{ext} \rightarrow 1}^h$, les émissivités habillées de la plaque (1) pour les échanges avec le milieu extérieur, $\epsilon_{1 \leftrightarrow \text{int}}^h$ son émissivité habillée pour les échanges avec le milieu intérieur, et $\epsilon_{1 \rightarrow 1}^h$ son émissivité habillée pour l'absorption de sa propre émission multi-réfléchi dans la cavité. Enfin, $\epsilon_{1 \leftrightarrow 2}^h$ est l'émissivité habillée de la plaque (1) et de la plaque (2) pour leurs échanges. Ici, $A(\theta) = 2\pi \cos \theta \sin \theta$, $\epsilon_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}^i(\theta, \lambda)$, $T_{r, \text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)$, et $R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)$ représentent respectivement l'émissivité intrinsèque, la transmission et la réflexion de la bicouche VO_2/SiO_2 . De même, $\epsilon_{\text{SiO}_2/\text{VO}_2}^i(\theta, \lambda)$ et $T_{r, \text{SiO}_2/\text{VO}_2}(\theta, \lambda)$ désignent respectivement l'émissivité intrinsèque et la transmission de la bicouche SiO_2/VO_2 et $\epsilon_2^i(\theta, \lambda)$, $R_2(\theta, \lambda)$, et $T_{r, 2}(\theta, \lambda)$ correspondent respectivement à l'émissivité intrinsèque, la réflexion, et à la transmission de la plaque (2).

Les puissances échangées par convection s'expriment

$$P_{\text{ext} \leftrightarrow 1}^{\text{conv}}(t) = h_{\text{ext}}(T_1(t) - T_{\text{ext}}(t)), \quad (3.5.23)$$

$$P_{1 \leftrightarrow 2}^{\text{conv}}(t) = h_c(T_1(t) - T_2(t)). \quad (3.5.24)$$

Enfin, la puissance absorbée par la plaque (1) due au flux solaire s'exprime

$$P_1(t) = IG(\theta(t)) \times \left[\frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{\text{ext} \rightarrow 1}^h AM 1.5(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} AM 1.5(\lambda) d\lambda} \right]. \quad (3.5.25)$$

Le bilan énergétique sur la plaque (2) s'écrit

$$P_{\text{net}, 2}^{\text{total}} = P_{\text{net}, 2}^{\text{face externe}} + P_{\text{net}, 2}^{\text{face interne}} = 0, \quad (3.5.26)$$

où

$$P_{\text{net}, 2}^{\text{face externe}} = [P_{2 \rightarrow 1}(T_2) - P_{2 \rightarrow \text{ext}}(T_2) - P_{(2)} - P_{2 \rightarrow 2}(T_2) - P_{1 \rightarrow 2}(T_1) - P_{\text{ext} \rightarrow 2}(T_{\text{ext}}) + P_{2 \leftrightarrow 1}^{\text{conv}}(T_2, T_1)], \quad (3.5.27)$$

$$P_{\text{net}, 2}^{\text{face interne}} = [P_{2 \rightarrow \text{int}}(T_2) - P_{\text{int} \rightarrow 2}(T_{\text{int}}) + P_{2 \leftrightarrow \text{int}}^{\text{conv}}(T_2, T_{\text{int}})], \quad (3.5.28)$$

avec

$$P_{2 \rightarrow 2}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{2 \rightarrow 1}^h L_{\lambda}^0(T_2(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.29)$$

$$P_{2 \rightarrow \text{ext}}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{2 \rightarrow \text{ext}}^h L_{\lambda}^0(T_2(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.30)$$

$$P_{\text{ext} \rightarrow 2}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{\text{ext} \rightarrow 2}^h L_{\lambda}^0(T_{\text{ext}}(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.31)$$

$$P_{2 \rightarrow \text{int}}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{2 \leftrightarrow \text{int}}^h L_{\lambda}^0(T_2(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.32)$$

$$P_{\text{int} \rightarrow 2}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{2 \leftrightarrow \text{int}}^h L_{\lambda}^0(T_{\text{int}}(t)) d\theta d\lambda. \quad (3.5.33)$$

les termes radiatifs non précédemment définis, où

$$\epsilon_{2 \rightarrow 2}^h = \frac{(\epsilon_2^i(\theta, \lambda))^2 R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)}{1 - R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda) R_2(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.34)$$

$$\epsilon_{2 \rightarrow \text{ext}}^h = \frac{\epsilon_2^i(\theta, \lambda) T_{\text{r,VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda)}{1 - R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda) R_2(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.35)$$

$$\epsilon_{\text{ext} \rightarrow 2}^h = \frac{\epsilon_2^i(\theta, \lambda) T_{\text{r,SiO}_2/\text{VO}_2}(\theta, \lambda)}{1 - R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda) R_2(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.36)$$

$$\epsilon_{2 \leftrightarrow \text{int}}^h = \epsilon_2^i(\theta, \lambda) + \frac{\epsilon_2^i(\theta, \lambda) R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda) T_{\text{r},2}(\theta, \lambda)}{1 - R_{\text{VO}_2/\text{SiO}_2}(\theta, \lambda) R_2(\theta, \lambda)}, \quad (3.5.37)$$

avec $\epsilon_{2 \rightarrow 2}^h$ l'émissivité habillée de la plaque (2) pour l'absorption de sa propre émission après multi-réflexion dans la cavité, $\epsilon_{2 \rightarrow \text{ext}}^h$ et $\epsilon_{\text{ext} \rightarrow 2}^h$ les émissivités habillées pour les échanges avec le milieu extérieur, et $\epsilon_{2 \leftrightarrow \text{int}}^h$ son émissivité habillée pour les échanges avec l'intérieur.

Les termes convectifs s'expriment

$$P_{2 \leftrightarrow 1}^{\text{conv}}(t) = h_c(T_2(t) - T_1(t)), \quad (3.5.38)$$

$$P_{2 \leftrightarrow \text{int}}^{\text{conv}}(t) = h_{\text{int}}(T_2(t) - T_{\text{int}}(t)). \quad (3.5.39)$$

Enfin, la puissance absorbée par la plaque (2) due au flux solaire est donnée par

$$P_2(t) = IG(\theta(t)) \times \left[\frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{\text{ext} \rightarrow 2}^h AM1.5(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} AM1.5(\lambda) d\lambda} \right]. \quad (3.5.40)$$

Dans toutes ces expressions, les intégrales sont évaluées sur la gamme spectrale $[\lambda_{\min} = 0.25 \mu\text{m}, \lambda_{\max} = 50 \mu\text{m}]$, domaine spectral où un corps noir à T_c émet 98% de son rayonnement. Pour déterminer les températures T_1 et T_2 qui satisfont les équations (3.5.8) et (3.5.26)

à chaque instant, nous résolvons numériquement l'expression suivante (équilibre global du système)

$$|P_{\text{net},1}^{\text{total}} + P_{\text{net},2}^{\text{total}}| = 0. \quad (3.5.41)$$

en utilisant l'algorithme de minimisation de *Nelder-Mead*.

La figure 3.10 illustre l'évolution temporelle de la température de la bicouche au cours d'une journée pour les deux systèmes (S1) et (S2), et pour différentes épaisseurs de VO_2 , 10 nm et 100 nm. À titre de comparaison, nous représentons également sur la même figure l'évolution des températures d'un double vitrage sans VO_2 . La comparaison de l'évolution journalière de $T_1(t)$ et $T_2(t)$ des systèmes (S1) et (S2) avec la température de la plaque de verre correspondante d'un système de double vitrage classique démontre la présence d'un effet de serre important au sein de la fenêtre dû au blocage du rayonnement infrarouge entre les deux vitres. L'importance de cet effet est directement liée à l'épaisseur de la couche de VO_2 . Plus cette épaisseur est importante, plus le rayonnement infrarouge est bloqué dans l'espace de séparation.

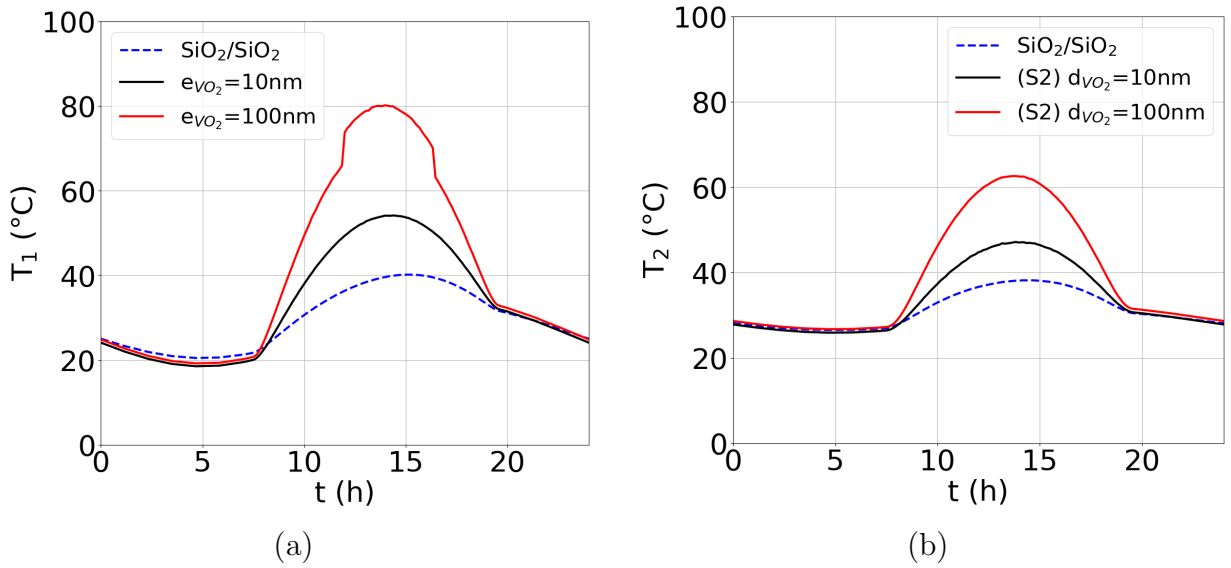


Figure 3.10 : Évolution temporelle de la température de la bicouche SiO_2/VO_2 au cours d'une journée pour (a) la configuration (S1) et (b) la configuration (S2) du vitrage. La courbe correspondant à la température de la plaque de verre d'un double vitrage sans VO_2 est également présentée à titre de comparaison.

Dans la configuration (S1), illustrée sur la figure 3.10(a), la température du bicouche SiO_2/VO_2 atteint des valeurs supérieures à la température de transition ($T_c = 68^\circ\text{C}$) pendant la période la plus chaude de la journée, c'est-à-dire entre environ 12h et 16h. L'augmentation des températures observée en présence de la couche de VO_2 dépasse significativement celle due à l'effet de serre au sein d'un double vitrage, avec plus de 100% d'augmentation pour une épaisseur

de VO₂ de 100 nm. Cette différence est moins marquée pour une épaisseur de VO₂ de 10 nm, mais une augmentation non négligeable de 55% est tout de même observée. Les températures maximales atteintes par la bicouche dans la configuration (S2) sont moins élevées et ne dépassent pas $T_c = 68^\circ\text{C}$. En effet, dans cette configuration, la bicouche est en contact avec le milieu intérieur, dont la température est inférieure à celle du milieu extérieur au moment où le flux solaire est le plus intense, ce qui limite l'augmentation de la température.

3.5.3.2 Capacité d'isolation thermique de la fenêtre

Compte tenu des températures élevées atteintes au sein de la fenêtre, nous étudions sa capacité d'isolation thermique. Pour cela, nous calculons le flux net sur le milieu intérieur

$$P_{\text{net,int}}(t) = P_{\text{int}}^{\text{reçue}}(t) - P_{\text{int}}^{\text{émise}}(t), \quad (3.5.42)$$

où

$$P_{\text{int}}^{\text{reçue}}(t) = P_{\text{int}}(t) + P_{\text{ext} \rightarrow \text{int}}(t) + P_{1 \rightarrow \text{int}}(t) + P_{2 \rightarrow \text{int}}(t), \quad (3.5.43)$$

$$P_{\text{int}}^{\text{émise}}(t) = P_{\text{int} \rightarrow \text{ext}}(t) + P_{\text{int} \rightarrow 1}(t) + P_{\text{int} \rightarrow 2}(t) + P_{2 \leftrightarrow \text{int}}^{\text{conv}}(t), \quad (3.5.44)$$

avec

$$P_{\text{int}}(t) = IG(\theta(t)) \times \left[\frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T_{\text{r,S1/S2}}(\theta, \lambda) AM1.5(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} AM1.5(\lambda) d\lambda} \right], \quad (3.5.45)$$

$$P_{\text{ext} \rightarrow \text{int}}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T_{\text{r,S1/S2}}(\theta, \lambda) L_{\lambda}^0(T_{\text{ext}}(t)) d\theta d\lambda, \quad (3.5.46)$$

$$P_{\text{int} \rightarrow \text{ext}}(t) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\theta) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T_{\text{r,S1/S2}}(\theta, \lambda) L_{\lambda}^0(T_{\text{int}}) d\theta d\lambda. \quad (3.5.47)$$

Dans ces expressions, $T_{\text{r,S1/S2}}(\theta, \lambda)$ est la transmission du vitrage. La figure 3.11 montre l'évolution temporelle de $P_{\text{net,int}}(t)$ pour les deux configurations et pour les deux épaisseurs du film de VO₂ (10 nm et 100 nm), ainsi que pour un double vitrage SiO₂/SiO₂.

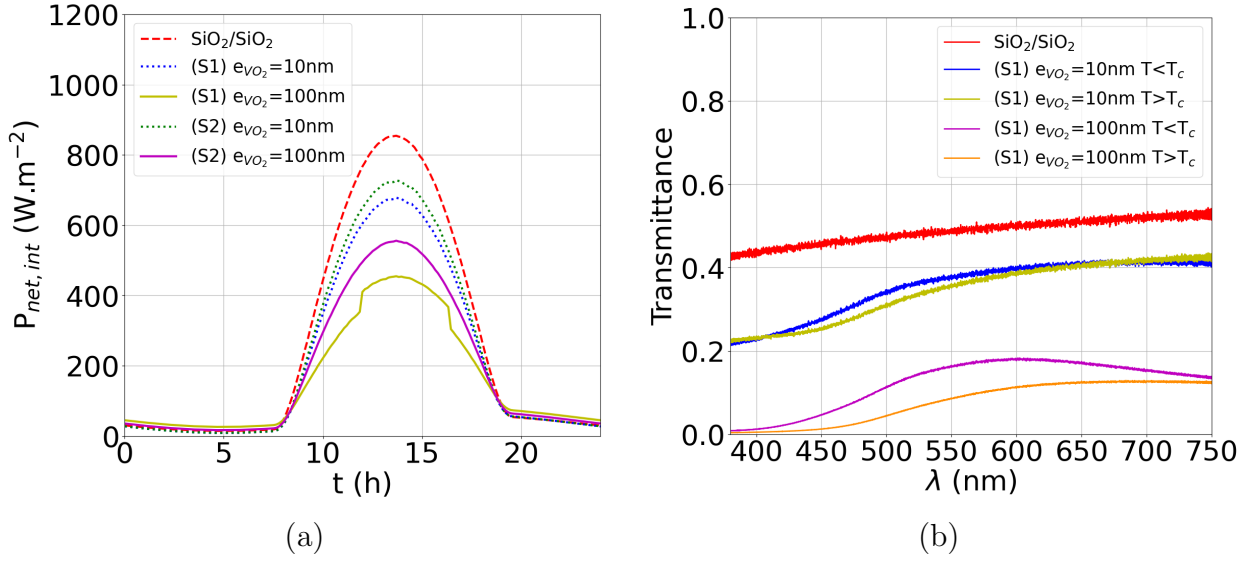


Figure 3.11 : (a) Évolution temporelle du flux net sur le milieu intérieur pour les deux configurations (S1) et (S2) en fonction de l'épaisseur du film de VO₂, ainsi que pour un double vitrage SiO₂/SiO₂. (b) Transmittance dans la gamme visible du vitrage pour la configuration (S1) en fonction de la phase du VO₂ et de son épaisseur, ainsi que la transmittance d'un double vitrage SiO₂/SiO₂.

Pour la configuration (S1), l'évolution temporelle de $P_{net,int}(t)$ au cours de la journée montre, en comparaison avec le cas SiO₂/SiO₂, une diminution d'environ 400 W · m⁻² pendant la période la plus chaude pour le cas où le film de VO₂ a une épaisseur de 100 nm, malgré des températures maximales atteintes proches de 80 °C. Cette diminution correspond à 40% du flux solaire et 55% du flux total à travers un double vitrage traditionnel. Cette capacité d'isolation dépasse largement les performances précédemment démontrées pour des systèmes de fenêtres intelligentes [122, 123]. Pour cette même configuration, lorsque la couche de VO₂ a une épaisseur de 10 nm, l'isolation thermique est moindre mais reste supérieure à celle d'un double vitrage traditionnel, avec une diminution d'environ 20%.

D'un autre côté, pour la configuration (S2), l'énergie incidente sur le milieu intérieur est plus importante. Cela s'explique par la température élevée atteinte par le bicouche par effet de serre, qui est, pour cette configuration, en contact direct avec le milieu intérieur, comme illustré sur la figure 3.7. Dans la configuration (S1), le bicouche est davantage isolé thermiquement du milieu intérieur grâce à la présence de la cavité et de la couche de verre. Pour une épaisseur de 10 nm de VO₂, l'exposition thermique est tout de même réduite d'environ 150 W · m⁻² par rapport au cas SiO₂/SiO₂, et pour 100 nm de VO₂, d'environ 300 W · m⁻².

Finalement, après avoir analysé le comportement thermique du système, nous caractérisons la transmittance dans la gamme visible de la fenêtre pour la configuration (S1), qui offre les meilleures performances d'isolation, en fonction de la phase du VO₂, comme montré à la

figure 3.11(b). La transmittance de la fenêtre s'exprime

$$T(\lambda) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} T_{S1}(\lambda, \theta) \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta, \quad (3.5.48)$$

où $T_{S1}(\lambda, \theta)$ est la transmission spectrale et directionnelle du vitrage.

On remarque que la transmittance de la fenêtre dans le visible dépend peu de la phase cristalline du VO_2 . Les principaux changements des propriétés optiques apparaissent plutôt dans l'infrarouge. Cependant, bien que faible, la transmittance du système (S1) est comparable à celle d'une fenêtre classique $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$. Pour une épaisseur de 10 nm de VO_2 , elle atteint 35% sur 75% du spectre. Pour une épaisseur de 100 nm, elle tombe à 20%, ce qui opacifie partiellement la fenêtre. Il est toutefois possible d'améliorer la transparence visible de la fenêtre tout en conservant le comportement optique dans l'infrarouge, par exemple en nanostructurant la surface du VO_2 [122–125]. Cependant, cette nanostructuration entraînera une augmentation significative du coût de fabrication de ce type de système.

3.6 CONCLUSION

Nous avons introduit un vitrage composé d'une bicouche SiO_2/VO_2 , capable de se réguler thermiquement et optiquement par effet de serre. Ce système, qui exploite la transition de phase du VO_2 , permet de contrôler la transmittance et l'isolation thermique de manière totalement passive sous l'action du flux solaire externe et de l'évolution des températures journalières. En surmontant les limitations des technologies de fenêtres thermochromes simple vitrage et des vitrages électrochromes nécessitant un apport d'énergie externe, ce vitrage se distingue par sa capacité à s'adapter de façon efficace aux conditions environnementales tout en maintenant un confort thermique dans le milieu intérieur.

Les résultats de notre étude montrent que l'intégration d'une couche de VO_2 dans un double vitrage peut considérablement améliorer les performances d'isolation thermique. En particulier, dans la configuration (S1), la régulation passive permet de réduire significativement le flux de chaleur entrant, passant d'environ $800 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ à $400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ au moment le plus chaud de la journée par rapport à un double vitrage $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$, tout en maintenant une bonne transmittance dans le visible. De plus, la capacité du système à s'ajuster automatiquement en fonction de la température ambiante rend cette technologie particulièrement adaptée à la gestion thermique des bâtiments, offrant des perspectives prometteuses pour réduire la consommation énergétique globale.

En outre, cette approche pourrait être étendue au développement de systèmes complexes constitués de matériaux isolants auto-régulés, ouvrant la voie à des applications variées dans

le domaine du management thermique. Que ce soit pour des bâtiments résidentiels, des infrastructures industrielles, ou d'autres systèmes nécessitant une gestion efficace de l'énergie, la fenêtre intelligente à base de VO_2 représente une avancée significative vers des solutions durables et économes en énergie.

Enfin, bien que cette technologie présente un fort potentiel, il est important de noter que des défis subsistent, notamment en ce qui concerne le coût de production et l'optimisation des performances optiques dans le spectre visible. Des recherches supplémentaires, incluant la nanostructuration de la surface du VO_2 et l'exploration de nouveaux matériaux à transition de phase, seront nécessaires pour surmonter ces obstacles et améliorer encore les performances globales du système.

CHAPITRE 4

Méthodes de fabrication et de caractérisation

Ce chapitre présente les principales techniques de fabrication et de caractérisation utilisées au cours de mes travaux pour la conception du commutateur thermique, qui sera détaillée dans le chapitre suivant. Il est divisé en deux grandes sections : la première est consacrée aux techniques de caractérisation, tandis que la seconde aborde les techniques de fabrication.

Parmi les techniques de caractérisation, nous verrons la diffraction des rayons X (DRX), qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux, la microscopie électronique à balayage (MEB), qui m'a permis d'analyser la topographie et l'épaisseur des couches minces et les techniques de spectroscopie. Parmi elles, la spectroscopie d'électrons Auger (Auger Electron Spectroscopy - AES), la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) m'ont permis d'étudier la composition et les propriétés optiques des échantillons.

Pour la fabrication et le dépôt de couches minces, j'ai utilisé la pulvérisation cathodique et l'évaporation (dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition - PVD)) ainsi que le dépôt en couches atomiques (Atomic Layer Deposition - ALD) qui est un dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition - CVD) et qui permet de synthétiser des films minces avec un contrôle très précis de l'épaisseur.

Sommaire

4.1	Techniques de caractérisation	74
4.1.1	Diffraction de rayons X (DRX)	74
4.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	77
4.1.3	Spectroscopie des électrons Auger (AES)	79
4.1.4	Spectroscopie Raman	82
4.1.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	84
4.2	Techniques de fabrication de couches minces	87
4.2.1	Dépôt par couches atomiques	88
4.2.2	Pulvérisation cathodique	90
4.2.3	Évaporation	91

4.1 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

4.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est un phénomène physique qui se produit lorsque des rayons X interagissent avec un matériau cristallin. Les matériaux cristallins, à la différence des matériaux amorphes, se caractérisent par une disposition périodique et ordonnée de leurs atomes, organisés en réseaux tridimensionnels. À partir de ces réseaux, on définit des plans réticulaires à partir de trois nœuds du réseau. Lorsque les rayons X traversent une structure cristalline, ils sont diffractés par les atomes du cristal en suivant des directions spécifiques selon la loi de Bragg (figure 4.1)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (4.1.1)$$

où θ est l'angle de diffraction des rayons X, λ la longueur d'onde du faisceau X, n l'ordre de diffraction et d_{hkl} la distance séparant les plans réticulaires (distance interréticulaire). Ces plans sont identifiés par leurs indices de Miller (h,k,l).

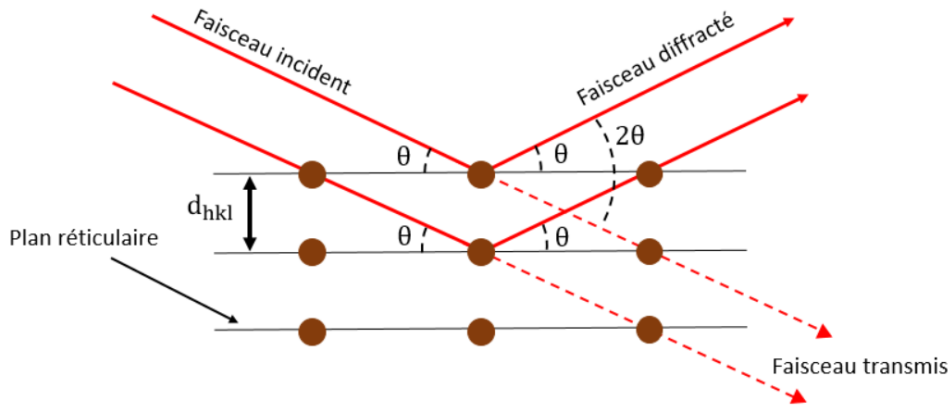


Figure 4.1 : Illustration de la condition de diffraction de Bragg lors de l'interaction d'un faisceau de rayons X incident sur un milieu cristallin sous un angle θ par rapport aux plans réticulaires.

La DRX est un outil puissant pour analyser les propriétés des couches minces, dont les épaisseurs peuvent varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Elle permet d'identifier les phases cristallines présentes dans le film, leur orientation, leur texture, le paramètre de maille, ainsi que d'obtenir des informations sur les contraintes mécaniques. Les rayons X diffractés par l'échantillon sont collectés par un détecteur et le signal est converti en diffractogramme. Pendant la mesure, l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon varie et le diffractogramme obtenu représente l'intensité des rayons X diffractés recueillie par le détecteur en fonction de cet angle d'incidence. Les pics qui apparaissent sur le diffractogramme

ont des positions caractéristiques du réseau cristallin, conformément à la loi de Bragg.

Les rayons X sont généralement produits par des tubes à anode fixe. Ces tubes se composent d'une cathode émettant des électrons vers une anode (cible), dans notre cas du cuivre (Cu). Après interaction avec l'anode, une petite partie de l'énergie cinétique de ces électrons est convertie en rayons X, tandis que le reste est dissipé sous forme de chaleur. La désexcitation des atomes de la cible après leur ionisation par les électrons incidents produit des raies caractéristiques (K_α , K_β), dont l'énergie dépend de la nature de la cible. En pratique, la raie K_β est supprimée par l'utilisation d'un filtre approprié ou d'un monochromateur afin de conserver seulement la raie K_α . Pour une cible de Cu, $\lambda_{K_\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$. Certains diffractomètres, comme le *Rigaku Smartlab* (figure 4.2) que j'ai utilisé au cours de mes travaux, sont équipés de tubes à anode tournante. Ces derniers permettent une dissipation de chaleur plus efficace grâce à la rotation de l'anode, offrant ainsi une puissance plus élevée [126].

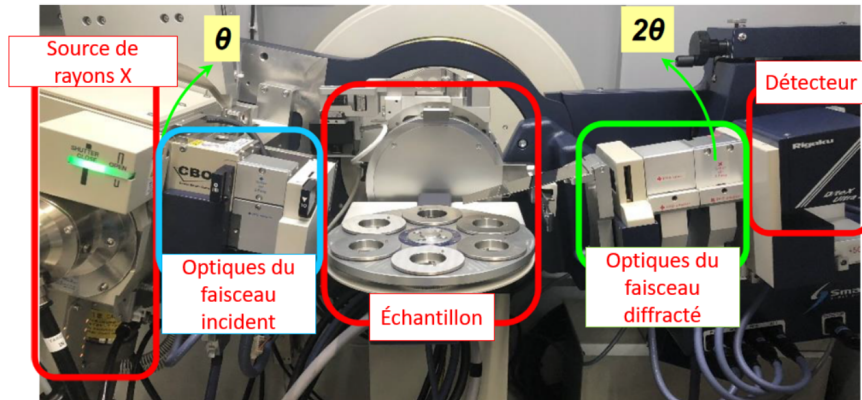


Figure 4.2 : Diffractomètre *Rigaku Smartlab* utilisé au court de mes travaux.

Afin d'identifier la structure cristalline des couches minces composant les échantillons, j'ai principalement utilisé deux configurations : la configuration Bragg-Brentano et la configuration en incidence rasante.

La configuration Bragg-Brentano, autrement appelée θ - 2θ , est l'une des configurations les plus utilisées en diffraction des rayons X pour l'analyse des phases cristallines. Le point focal du tube à rayons X, l'échantillon et le détecteur sont positionnés de manière à ce que tous les rayons diffractés soient reçus par le détecteur, comme illustré à la figure 4.3.

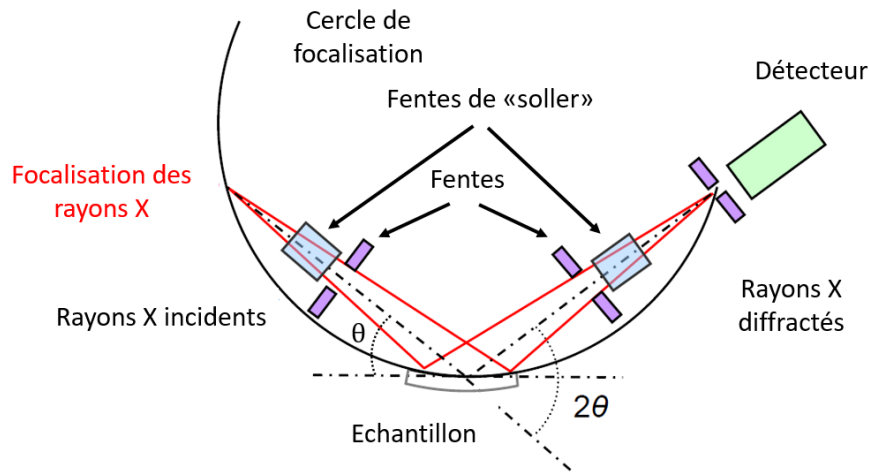


Figure 4.3 : Schéma de la configuration Bragg-Brentano. La position de l'échantillon est maintenue fixe, tandis que le tube et le détecteur se déplacent simultanément de manière à ce que l'angle d'incidence soit toujours égale à l'angle de diffraction.

Dans cette configuration, la position de l'échantillon est maintenue fixe, tandis que le tube et le détecteur se déplacent de manière à maintenir la condition θ - 2θ . Autrement dit, l'angle de diffraction est toujours égal à l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon. Les rayons X incidents traversent une fente qui permet d'adapter sa hauteur à la taille de l'échantillon. Des fentes de «soller» positionnées sur le trajet des rayons incidents et diffractés sont également utilisées pour réduire la divergence du faisceau et limiter l'asymétrie des figures de diffraction. Elles améliorent la résolution angulaire, mais réduisent l'intensité du signal. Il est aussi possible d'ajouter un analyseur de fentes parallèles, positionné sur le chemin des rayons diffractés, afin d'utiliser la totalité de la surface du détecteur et de collecter simultanément plusieurs angles. On parle alors de détection 1D.

D'autre part, la configuration en incidence rasante est conçue pour minimiser la pénétration des rayons X dans l'échantillon. Cette configuration permet de réduire la contribution du substrat au signal de diffraction et d'obtenir les propriétés structurales de la couche mince près de la surface. L'angle d'incidence ω des rayons X avec la surface de l'échantillon est fixé à une valeur très faible ($<2^\circ$), et seul le détecteur est en mouvement, balayant une plage d'angles 2θ , comme illustré à la figure 4.4.

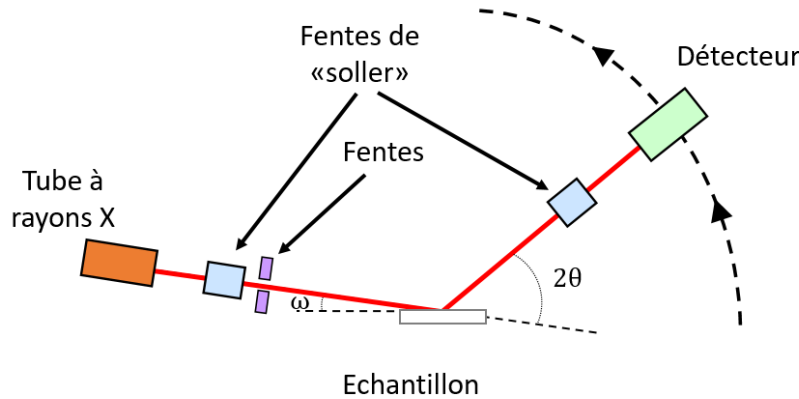


Figure 4.4 : Schéma de la configuration en incidence rasante. Seul le détecteur est en mouvement tandis que la source est fixe de manière à ce que l'angle d'incidence entre les rayons X et la surface de l'échantillon reste constant à une valeur très faible.

Cette configuration est adaptée à l'analyse des matériaux polycristallins (composés de cristaux ayant des orientations différentes) puisque dans ce cas, quelle que soit l'orientation du faisceau par rapport à l'échantillon, il y aura toujours une famille de plans réticulaires qui satisfera la condition de diffraction de Bragg.

4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'imager la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé avec une résolution nanométrique. Les électrons sont produits dans le canon à électrons qui se compose d'une source, aussi appelée cathode, portée à un potentiel négatif élevé (de quelques kV à plusieurs dizaines de kV), et d'une chambre d'accélération des électrons. Il existe plusieurs types de sources d'électrons qui fonctionnent selon différents principes physiques. Dans un MEB, la source d'électrons utilisée peut être un filament de tungstène, un émetteur LaB₆ ou Schottky, ou encore une pointe à émission de champ en tungstène [127]. Les électrons produits par la source sont accélérés dans la colonne du microscope ce qui leur permet d'acquérir une énergie suffisante pour que leur longueur d'onde soit adaptée à la résolution souhaitée. Toute la structure du microscope est sous vide de façon à limiter au maximum la diffusion de ses électrons sur des molécules de gaz.

Le faisceau balaie l'échantillon ligne par ligne, et les électrons qui le composent interagissent avec la matière. Lorsque les électrons pénètrent dans l'échantillon, ils subissent soit des interactions élastiques, soit des interactions inélastiques. Ces deux types d'interactions donnent

naissance à des électrons *rétrodiffusés* et à des électrons *secondaires*, qui sont récupérés par différents détecteurs pour former les pixels de l'image.

Les électrons *rétrodiffusés* sont ceux qui pénètrent en profondeur et qui interagissent de manière élastique avec les noyaux des atomes. Le taux d'électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique Z des atomes de l'échantillon. Ces électrons perdent seulement une petite portion de leur énergie cinétique après interaction et sont donc encore suffisamment énergétiques pour quitter l'échantillon avec une probabilité raisonnable et être détectés. Les images ainsi obtenues donnent des informations sur la nature chimique des composants de l'échantillon.

Contrairement aux électrons rétrodiffusés, les électrons *secondaires* sont peu énergétiques. Ce sont des électrons qui proviennent de l'échantillon et qui sont libérés de l'attraction du noyau suite à un gain d'énergie après l'interaction inélastique des électrons incidents. La plupart d'entre eux sont arrêtés dans le volume d'interaction, aussi appelé poire d'interaction (figure 4.5), après avoir parcouru seulement quelques nanomètres.

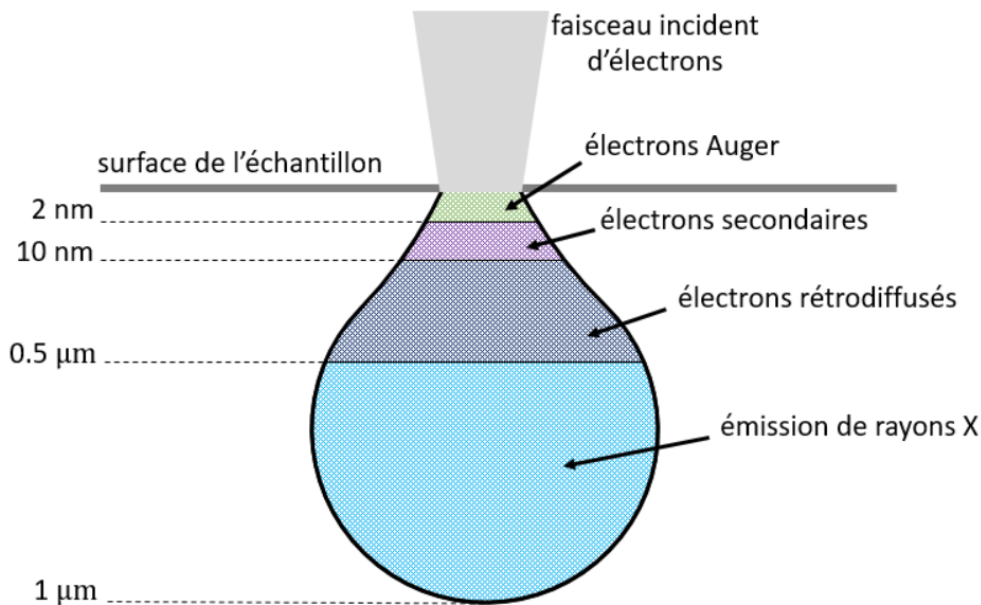


Figure 4.5 : Volume d'interaction lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

Seuls ceux qui sont créés près de la surface (sous une profondeur d'environ 2 nm) s'échappent de l'échantillon pour être détectés. Ce mode est donc utilisé pour observer la topographie des échantillons, mettant en évidence les reliefs et les structures superficielles.

Au cours de mes travaux, j'ai utilisé un MEB *ZEISS SIGMA HD* pour analyser la topographie de couches minces et pour mesurer leur épaisseur en réalisant des images en coupe des échantillons. Les électrons sont obtenus grâce à une source de type Schottky et sont ac-

célérés avec une tension d'accélération pouvant aller jusqu'à 30 kV. La résolution cible est de 1 nm pour une tension de 15 kV. Les images MEB en coupe et de topographie ont été réalisées grâce à un détecteur in-lens d'électrons secondaires directement intégré à la lentille objectif avec une tension d'accélération d'environ 5 kV. Étant aligné sur l'axe du faisceau primaire, le détecteur in-lens offre un meilleur contraste, un rapport signal/bruit plus élevé, et globalement une meilleure résolution en comparaison à un détecteur d'électrons secondaire positionné dans la chambre.

4.1.3 Spectroscopie des électrons Auger (AES)

La spectroscopie des électrons Auger (AES) est un outil d'analyse de surfaces et d'interfaces qui permet d'obtenir des informations sur la composition chimique résolue en profondeur (z) et dans le plan (xy). Cette technique utilise un faisceau d'électrons ou de rayons X pour sonder les niveaux d'énergie électroniques des atomes qui constituent la matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons ou de rayons X irradie l'échantillon, il existe une faible probabilité d'émettre des électrons Auger. Ces électrons Auger peuvent être des électrons de valence ou des électrons de cœur et contiennent donc des informations chimiques sur la matière. Ainsi, l'analyse de leur distribution en énergie permet de déterminer la composition atomique de l'échantillon et, dans de nombreux cas, d'extraire des informations sur les liaisons chimiques.

L'AES présente une grande sensibilité de surface puisque la profondeur d'échappement des électrons Auger est limitée aux premières couches monoatomiques de l'échantillon, avec une sensibilité de l'ordre de 0.5 à 2 nm (figure 4.5). Il est également possible d'utiliser cette technique en combinaison avec une source ionique afin de réaliser des profils de composition en profondeur [128]. C'est cette dernière méthode que j'ai utilisée au cours de mes travaux.

L'effet Auger peut être provoqué par n'importe quel type de particule incidente (ions, électrons, positrons, photons X) à partir du moment où son énergie est suffisante pour arracher un électron de la matière. La figure 4.6 illustre le mécanisme Auger pour un faisceau incident d'électrons. Une particule incidente sur un échantillon éjecte un électron ce qui crée une lacune électronique si son énergie est supérieure à l'énergie de liaison E_1 de cet électron (dans l'exemple de la figure, un électron du niveau K).

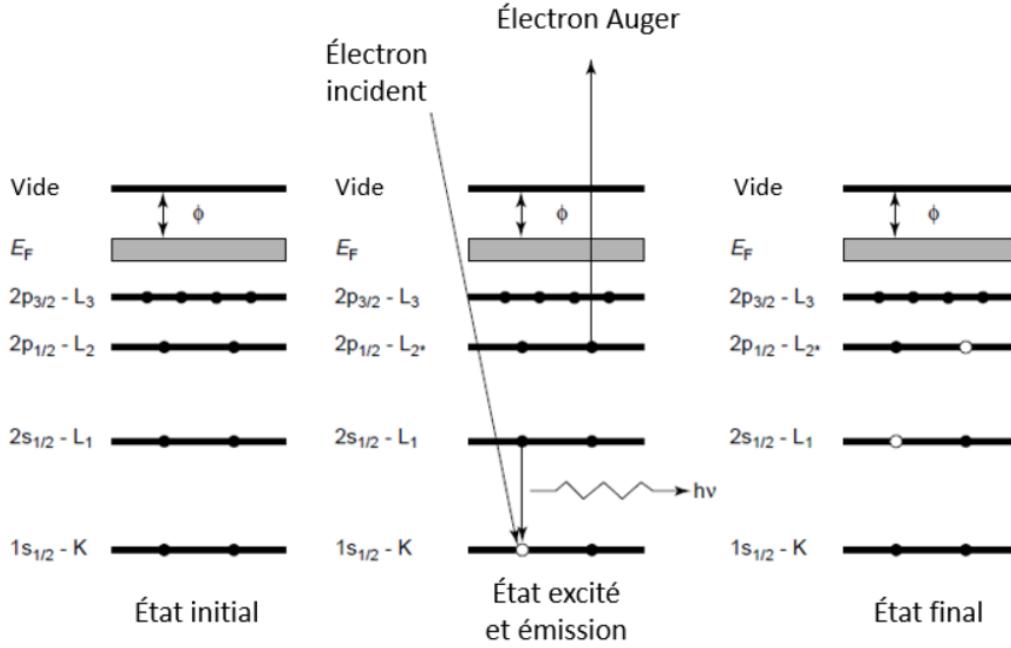


Figure 4.6 : Illustration du principe de l'effet Auger pour un faisceau incident d'électrons [128].

Cette lacune est rapidement comblée par un électron d'un niveau d'énergie supérieur (niveau L_1), d'énergie de liaison $E_2 < E_1$. Dans ce cas, deux processus sont en compétition : soit l'émission d'un photon X d'énergie $h\nu = E_1 - E_2$ (processus radiatif), soit l'émission d'un électron Auger (processus non radiatif) d'énergie de liaison E_3 (niveau L_{2*}) [128, 129]. L'énergie cinétique de l'électron Auger émis est

$$E_c \simeq E_1 - E_2 - E_3. \quad (4.1.2)$$

Des considérations similaires peuvent être faites pour tous les autres niveaux d'énergie (L, M, N, etc.).

En raison de leur faible libre parcours moyen, les électrons Auger ne peuvent être détectés que s'ils sont créés près de la surface de l'échantillon (figure 4.5). L'énergie cinétique des électrons Auger issus de l'échantillon est mesurée pour déterminer leur énergie de liaison, ce qui fournit des informations sur les éléments composant l'échantillon. Un spectre AES est donc composé de raies dont la position dépend de l'élément présent et l'intensité de sa quantité. Les transitions Auger caractéristiques de chaque élément peuvent être trouvées dans la littérature. La figure 4.7 montre le spectre Auger du silicium.

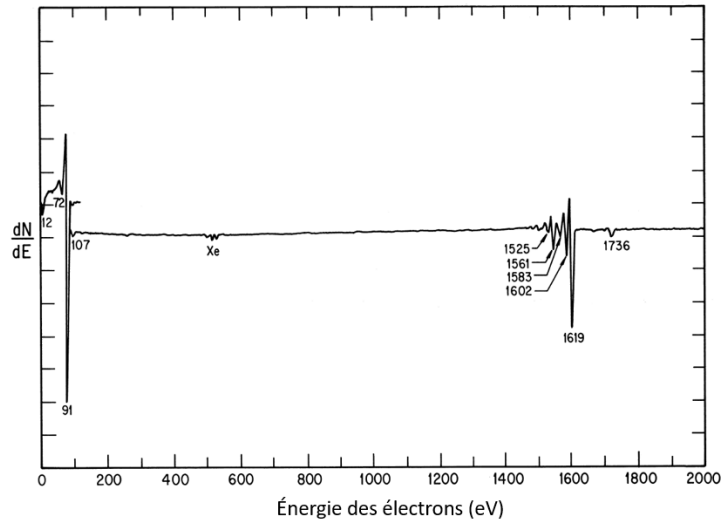


Figure 4.7 : Spectre Auger du silicium représentant la dérivée du nombre d'électrons détectés N en fonction de leur énergie. On observe la présence de raies caractéristiques des transitions atomiques du silicium [130].

La spectroscopie Auger m'a principalement été utile pour étudier le mécanisme de diffusion atomique se produisant au sein d'échantillons multicouche en réalisant des profils de composition en profondeur. Le profil en profondeur s'obtient en sonde fixe en suivant l'évolution des raies Auger au cours de l'érosion ionique de la surface (ions Ar^+). La figure 4.8 montre un exemple de profil de composition en profondeur d'un multicouche après traitement des spectres Auger.

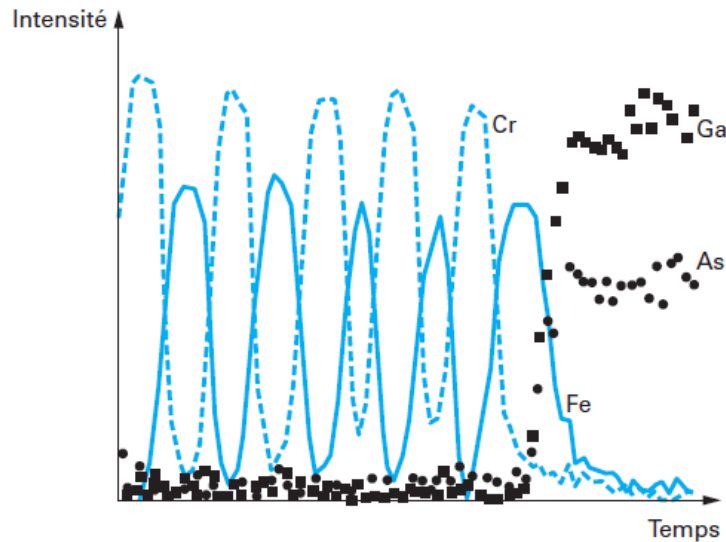


Figure 4.8 : Profil de composition en profondeur d'un multicouche composé de cinq couches de Fe (3 nm)/Cr (3 nm) déposées sur un substrat de GaAs d'après [129].

4.1.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation locale non destructive permettant d'analyser la composition moléculaire et la structure des matériaux. Cette méthode repose sur la diffusion inélastique dite Raman, permettant d'accéder aux états vibrationnels (et rotationnels dans le cas d'un gaz) des molécules et du réseau cristallin (phonons) [131,132].

Lorsqu'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 (excitation laser) est incidente sur un milieu matériel, une fraction de cette onde est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la majorité ont la même fréquence que l'onde incidente : c'est la diffusion élastique Rayleigh (sans échange d'énergie). Une fraction moindre de ces photons est réémise avec une fréquence légèrement différente de ν_0 : c'est la diffusion inélastique Raman (avec échange d'énergie) [133]. Dans ce cas, on distingue deux scénarios : les photons diffusés qui ont une énergie inférieure à celle du photon incident ($\nu_0 - \nu_v$) lorsque le processus s'accompagne d'une émission de phonon (diffusion Stokes) et les photons diffusés qui ont une énergie supérieure à celle du photon incident ($\nu_0 + \nu_v$) lorsque le processus s'accompagne d'une absorption de phonon (diffusion anti-Stokes), où ν_v est la fréquence d'un mode de vibration moléculaire. Un spectre Raman comporte donc deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation laser ν_0 . Ce dernier est représenté en nombre d'ondes (cm^{-1}) relatif à la longueur d'onde excitatrice (décalage Raman) (figure 4.9).

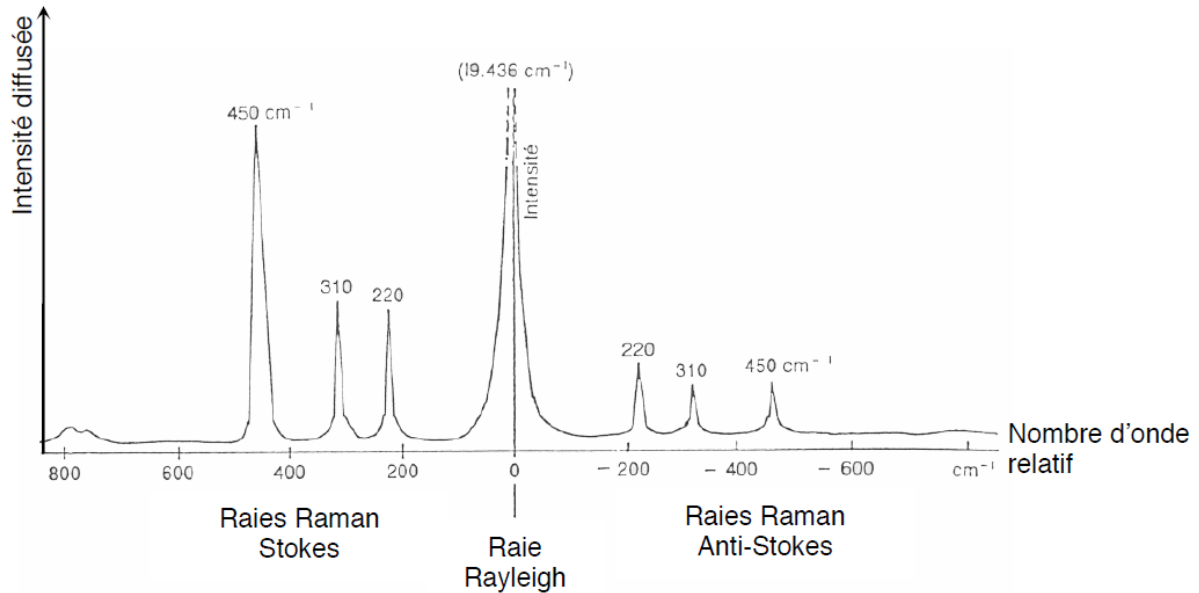


Figure 4.9 : Exemple d'un spectre de spectroscopie Raman [131].

Chaque raie ou bande du spectre Raman est caractéristique du matériau qui compose l'échan-

tillon. Sa position spectrale est liée à la fréquence du mode de vibration des molécules de l'échantillon, son intensité dépend de l'amplitude du mode de vibration et du nombre de molécules impliquées, et son état de polarisation fournit des informations sur la symétrie du mode de vibration [132]. Le décalage d'une raie Raman peut aussi dépendre de la température de l'échantillon ou de l'état des contraintes mécaniques.

Un montage classique de spectroscopie Raman comprend : une source laser (d'une puissance de quelques milliwatts) dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon grâce à un ensemble d'éléments optiques (lentilles, miroirs), une platine sur laquelle est positionné l'échantillon, une optique de collection du rayonnement diffusé par l'échantillon, un spectromètre, un détecteur de lumière très sensible et l'électronique d'acquisition et de traitement des données [132] (figure 4.10).

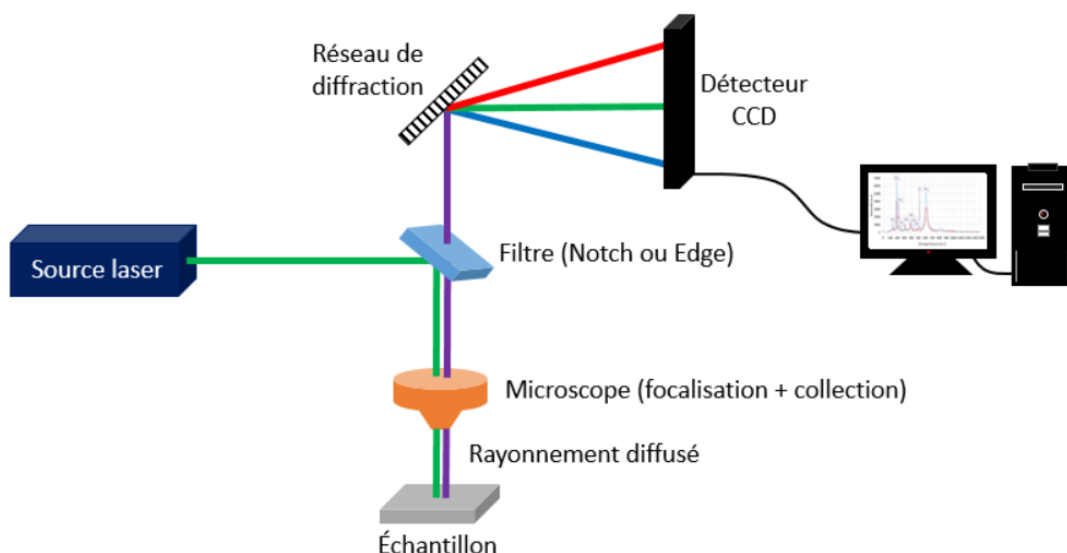


Figure 4.10 : Illustration du montage de spectroscopie Raman.

En fonction du type d'analyse à réaliser, qu'il s'agisse de macroanalyse ou de microanalyse, les optiques de focalisation et de collection du rayonnement diffusé sont adaptées. Dans mon cas, j'ai réalisé des microanalyses pour identifier la composition de couches minces, notamment composées de dioxyde de vanadium (VO_2). Le spectromètre que j'ai utilisé est un *Raman Qontor Renishaw* équipé d'une diode laser Argon-Krypton de longueur d'onde $\lambda = 515 \text{ nm}$ et d'un microscope confocal à fort grandissement (jusqu'à $\times 100$) et à forte ouverture numérique (jusqu'à 0.95) installé sur la platine pour à la fois focaliser le laser et collecter la lumière diffusée. Comme la totalité du rayonnement diffusé par l'échantillon est collectée, un filtre de type Edge (filtre passe-bas fréquentiel) est placé sur le trajet du faisceau afin de réduire l'intensité de la raie excitatrice (raie Rayleigh) d'environ 10^8 . L'ajout de ce

filtre a également pour effet d'éliminer la diffusion Raman anti-Stokes, ne laissant que la diffusion Raman Stokes, ce qui est suffisant pour mes analyses. Les photons restants sont focalisés dans une fente motorisée et décomposés spectralement grâce à un réseau dont le pas (2400 traits/mm) détermine à la fois la résolution spectrale et la plage de longueurs d'onde du rayonnement envoyé sur le détecteur CCD multicanal. Le signal enregistré est ensuite traité pour une acquisition par ordinateur. Il est également possible de trouver une multitude d'autres éléments optiques sur le montage, tels que des filtres de densité optique, des polariseurs ou encore des trous confocaux permettant d'améliorer la résolution spatiale.

4.1.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique employée pour analyser la structure chimique d'un échantillon ainsi que ses propriétés optiques (transmission, réflexion, absorption) en l'exposant à un rayonnement IR. Cette technique repose sur la collecte de l'interférogramme du signal de l'échantillon, suivie de l'application d'une transformée de Fourier (FT) sur cet interférogramme pour en extraire le spectre. Un spectromètre FTIR est composé principalement d'une source infrarouge, d'un interféromètre de Michelson (figure 4.11) et d'un détecteur. Le rayonnement infrarouge traverse l'interféromètre, irradie l'échantillon, puis est envoyé au détecteur pour être amplifié et converti en signal numérique [134].

Au cours de mes travaux, j'ai principalement utilisé la spectroscopie FTIR pour mesurer la variation de la réflectivité de structures multicouches en fonction de la température dans le but de caractériser leurs propriétés radiatives. En effet, pour des échantillons dont la transmission dans l'infrarouge est nulle, les mesures de réflectivité sont directement reliées à l'émissivité ϵ du matériau, conformément à la loi de Kirchhoff

$$\epsilon = 1 - R, \quad (4.1.3)$$

où R est la réflectivité de l'échantillon. Pour réaliser ces mesures, j'ai utilisé deux équipements, un microscope FTIR et un spectromètre FTIR en transmission.

Le microscope FTIR est équipé d'une lampe IR et de deux détecteurs : un détecteur DTGS, dont la bande passante correspond à la région de l'IR moyen ($2.5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$) et un détecteur MCT-A refroidi à 77 K (plus sensible), avec une bande passante plus étroite ($2.5 \mu\text{m}$ à $16.6 \mu\text{m}$). Son principe de fonctionnement est similaire à celui d'un spectromètre FTIR classique, à la différence près qu'il est équipé d'un microscope intégré permettant de focaliser le faisceau infrarouge sur des surfaces allant de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Cet instrument est capable de réaliser à la fois des mesures de réflexion et de transmission. Le faisceau infrarouge est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif Casse-

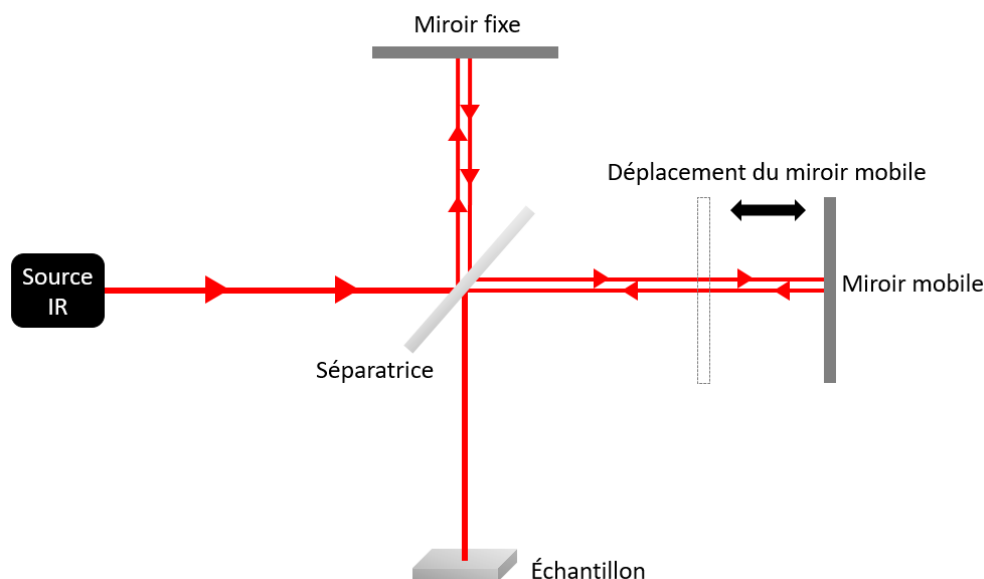


Figure 4.11 : Illustration du fonctionnement de l'interféromètre de Michelson. Le faisceau infrarouge incident est envoyé sur une lame séparatrice (semi-transparente à faces parallèles) inclinée à 45° pour diviser le faisceau incident collimaté en deux faisceaux orthogonaux de même amplitude. Ces deux faisceaux sont réfléchis sur deux miroirs, dont l'un est fixe et l'autre mobile, avant de se recombiner au niveau de la séparatrice et former des interférences constructives et destructives.

grain, sous un angle d'incidence d'environ 45° . Cet objectif est composé de deux miroirs : un miroir principal et un miroir secondaire, comme illustré à la figure 4.12. Lors des mesures en réflexion, le faisceau réfléchi est collecté par le même objectif que celui utilisé pour focaliser le faisceau incident. En revanche, pour les mesures en transmission, le faisceau est recueilli par un second objectif, positionné sous l'échantillon. Pour les mesures de réflexion à température variable, nous avons placé l'échantillon sur un module Peltier, permettant de contrôler sa température.

Le deuxième spectromètre que j'ai utilisé est un spectromètre FTIR en transmission. Celui-ci est équipé d'une source IR polychromatique Ever-Glo, couvrant une gamme spectrale allant de $1\ \mu\text{m}$ à $500\ \mu\text{m}$, ainsi que d'un laser HeNe aligné avec le faisceau infrarouge, facilitant le centrage de l'échantillon. Le détecteur utilisé est un détecteur DTGS, dont la bande passante couvre la gamme spectrale de $2.5\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$ (infrarouge moyen). Pour mesurer la réflexion des échantillons avec cet équipement, un montage optique spécifique a été conçu. Il est composé de plusieurs miroirs disposés de manière à rediriger le faisceau infrarouge incident vers la surface de l'échantillon, puis à collecter et diriger le rayonnement réfléchi vers le détecteur, comme illustré à la figure 4.13. Ce dispositif permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon manuellement, grâce à la rotation du porte-échantillon, d'un angle

proche de 0° (faisceau perpendiculaire à la surface) à 60° , avec une précision au degré près. Nous avons également placé l'échantillon sur un module Peltier pour faire varier sa température lors des mesures. Ce positionnement ainsi que l'installation du dispositif dans le FTIR entraîne des incertitudes de répétabilité et de reproductibilité qui sont prises en compte lors des mesures.

Enfin, pour garantir l'exactitude des mesures et éliminer les effets instrumentaux ainsi que l'absorption des gaz présents dans l'atmosphère, les spectres sont normalisés par la réflexion mesurée sur un miroir en or. Le choix de ce matériau est stratégique, car l'or possède une réflectivité que l'on peut considérer égale à 1 dans l'infrarouge.

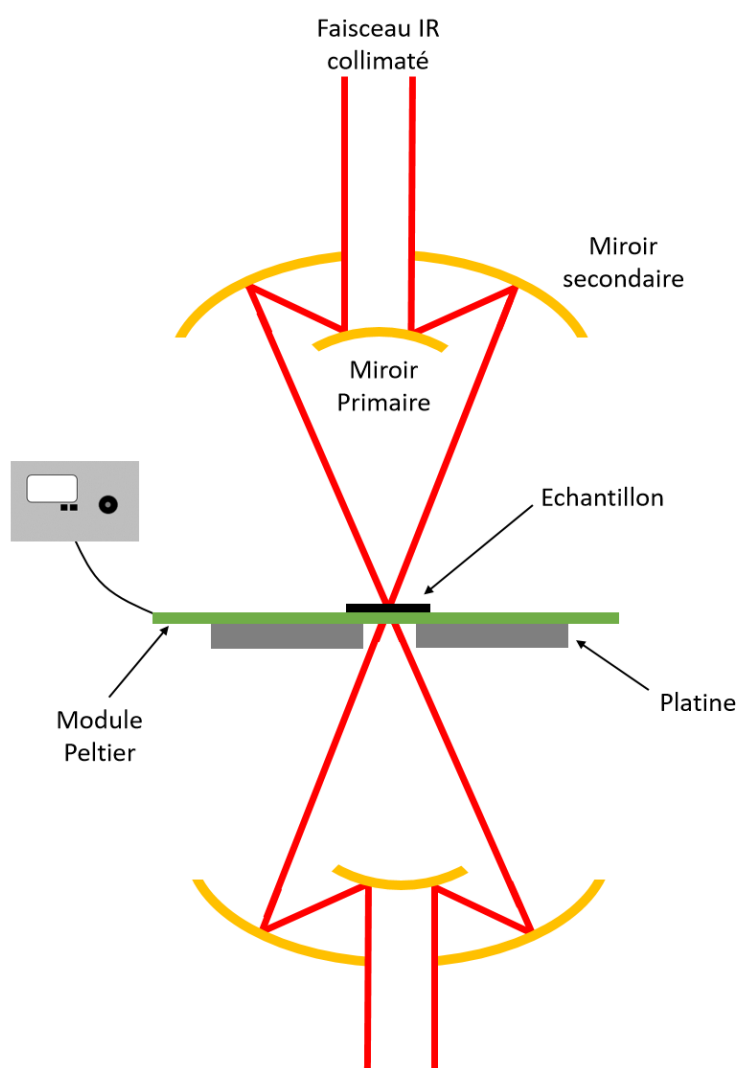


Figure 4.12 : Schéma de l'objectif Cassegrain d'un microscope FTIR et du dispositif de mesure de la réflexion en température. Le faisceau infrarouge est focalisé sur l'échantillon sous un angle d'incidence d'environ 45° et la température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un module Peltier.

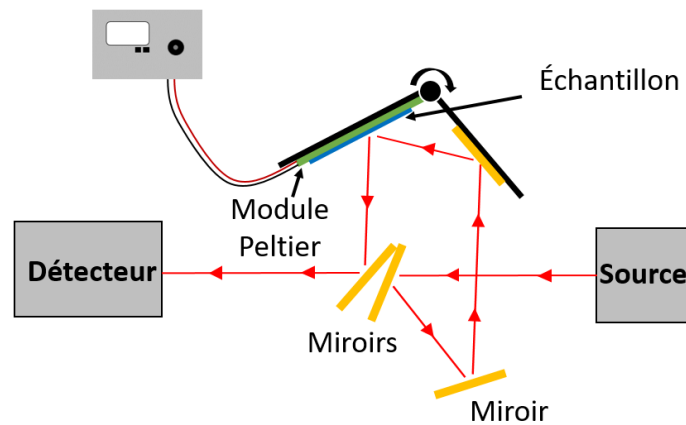


Figure 4.13 : Schéma du montage optique permettant de mesurer la réflexion d'échantillons à différentes températures et sous différents angles d'incidence à l'aide d'un spectromètre FTIR en transmission. L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est ajusté manuellement par la rotation du porte-échantillon de 0° (faisceau perpendiculaire à la surface) à 60° , et l'échantillon est positionné sur un module Peltier permettant de contrôler sa température.

4.2 TECHNIQUES DE FABRICATION DE COUCHES MINCES

Il existe différentes techniques de dépôt pour la fabrication de matériaux en couche mince sur un substrat, que l'on peut classer en 3 familles.

- Les dépôts à pression atmosphérique, qui peuvent être réalisés à l'aide de principes physiques, chimiques ou d'une combinaison des deux. On peut citer le dépôt électrochimique qui est un procédé en phase liquide, généralement sous l'action d'un courant électrique. Le dépôt sol-gel, qui consiste à préparer une solution (sol) puis à la déposer sur un substrat, où elle se transforme en un réseau solide (gel) dans des conditions de chimie douce (proche de la température ambiante). On peut également mentionner le dépôt par spray et le spin coating ou le drop casting, où un liquide est réparti sur le substrat puis évaporé ou réagi pour laisser un dépôt solide.
- Les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition - CVD) qui regroupent un ensemble de techniques de dépôt sous vide utilisant des précurseurs gazeux qui se décomposent ou réagissent à la surface du substrat grâce à l'énergie thermique ou assisté par un plasma (Plasma Enhanced CVD - PECVD). La PECVD rend possible des dépôts à des températures plus basses, un facteur souvent critique dans les procédés de fabrication. On trouve également le dépôt de matériaux en couches atomiques (Atomic Layer Deposition - ALD), que j'ai utilisé entre autres pour la croissance du VO_2 . L'ALD est une technique dans laquelle les gaz précurseurs sont introduits successivement dans la chambre de dépôt. Le film mince

se forme par des réactions auto-limitantes de manière cyclique à la surface du substrat.

- Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Deposition - PVD) qui sont des méthodes de dépôt de films minces sous vide, reposant sur des principes physiques (évaporation et condensation, bombardement d'ions) plutôt que sur des réactions chimiques à la surface du substrat, comme c'est le cas pour les techniques de CVD.

Dans la suite, nous aborderons les trois techniques de dépôt que j'ai utilisé au cours de mes travaux pour la fabrication des échantillons : le dépôt de matériaux en couches atomiques (ALD), la pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique sous vide par faisceau d'électrons (PVD).

4.2.1 Dépôt par couches atomiques

Le dépôt par couches atomiques est une technique particulièrement adaptée à la fabrication de couches minces de matériaux inorganiques. Cette technique est aujourd'hui principalement utilisée en microélectronique, mais trouve également des applications dans un large éventail de domaines, allant des catalyseurs aux écrans électroluminescents [135]. Elle repose sur des réactions auto-limitantes et saturées, séparées temporellement entre des réactifs gazeux introduits successivement et la surface du substrat, permettant une croissance monocouche par monocouche. L'ALD permet également d'obtenir des dépôts uniformes sur l'ensemble du substrat (pour un substrat homogène) et assure une excellente couverture des parois dans les structures non planes, même avec un fort rapport d'aspect [136]. Dans mon cas, j'ai principalement utilisé cette technique pour synthétiser des couches minces de dioxyde de vanadium (VO_2), d'alumine (Al_2O_3) et de nitrure de titane (TiN).

Lors d'un dépôt, le substrat est chauffé à une température de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de degrés Celsius. À ces températures, les énergies en jeu surpassent souvent celles des liaisons physiques (de type Van der Waals). Par conséquent, les molécules physiquement adsorbées se désorbent, tandis que les molécules chimiquement adsorbées restent liées à la surface du film et sont responsables de la croissance. Un dépôt se déroule sous forme de cycles, décomposés en 4 étapes, au cours desquelles plusieurs réactifs gazeux (précurseurs) sont introduits tour à tour pour réagir avec la surface (figure 4.14). Tout d'abord, un premier précurseur (A) est introduit par pulse dans la chambre et interagit partiellement avec la surface pour être chimiquement adsorbé. Ensuite, la chambre est purgée pour évacuer les sous-produits de la réaction ainsi que le précurseur n'ayant pas réagi. Une fois la purge terminée, le deuxième précurseur (B) est introduit à son tour dans la chambre pour réagir avec la surface. Enfin, la chambre est de nouveau purgée pour évacuer les sous-produits et le précurseur B n'ayant pas réagi [137]. Les durées de chaque pulse sont ajustées pour saturer

la surface, et les temps de purge sont déterminés pour éliminer entièrement les sous-produits et les espèces n'ayant pas réagi.

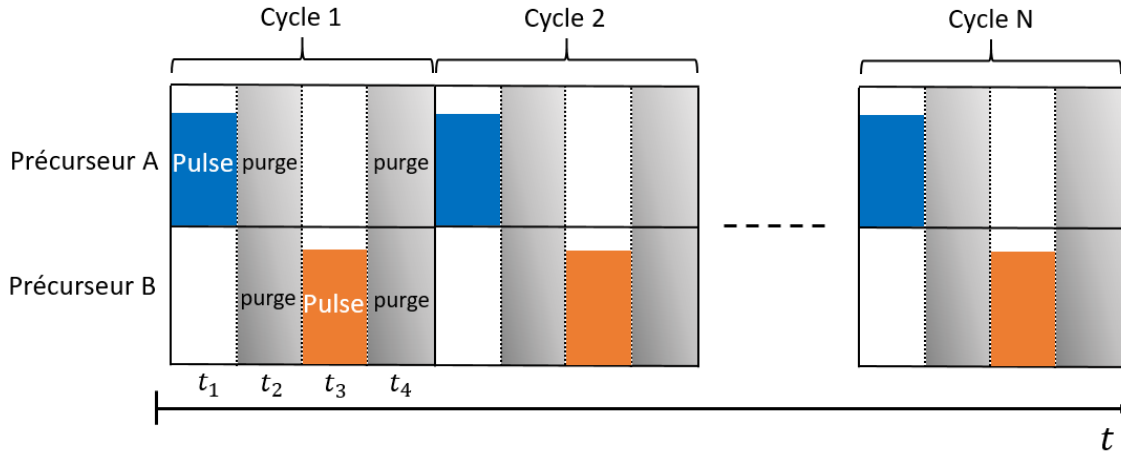


Figure 4.14 : Schéma illustrant les différentes étapes d'un cycle de dépôt par ALD. Le processus comprend l'introduction successive de deux précurseurs (A et B), suivie de phases de purge pour éliminer les sous-produits et les précurseurs n'ayant pas réagi.

Avant d'être introduits dans la chambre, les précurseurs sont portés à une température T_e qui permet leur vaporisation. Le substrat, quant à lui, est chauffé à une température $T_d > T_e$, dépendant de la nature des précurseurs, et située dans ce que l'on appelle la fenêtre ALD (figure 4.15).

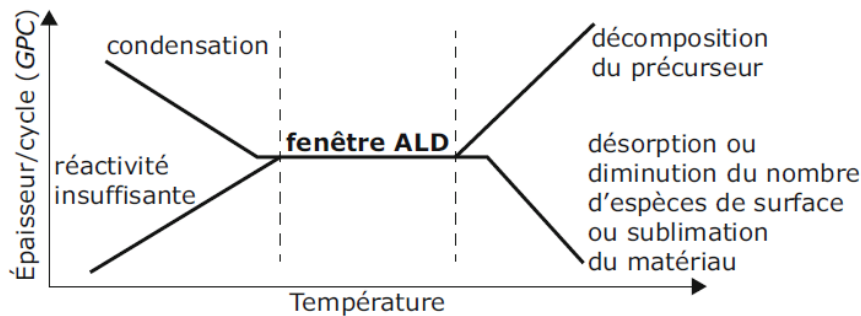


Figure 4.15 : Courbe illustrant la variation de l'épaisseur déposée par cycle (GPC) en fonction de la température de dépôt. Si elle se situe dans la fenêtrage ALD, les réactions à la surface du substrat sont saturantes et la croissance est auto-limitante, ce qui implique un GPC constant [137].

Cette fenêtrage de température correspond à une plage dans laquelle la surface est saturée et la croissance s'effectue monocouche par monocouche. L'épaisseur déposée par cycle (Growth per cycle - GPC) reste donc constante, ce qui permet de déterminer un nombre total de cycles à effectuer en fonction de l'épaisseur finale du film à déposer.

Le dépôt peut également être assisté par plasma pour augmenter la réactivité des précurseurs. On parle alors de PEALD (Plasma Enhanced ALD), par opposition à l'ALD thermique.

4.2.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est une méthode largement utilisée pour la fabrication de films minces métalliques ainsi que d'isolants et trouve des applications dans divers domaines tels que la microélectronique, la finition de surfaces et la joaillerie [138]. Cette technique repose sur la vaporisation physique à froid des atomes d'une cible par bombardement d'ions énergétiques accélérés dans un champ électrique. Ces ions sont issus d'un plasma généré à partir d'un gaz neutre d'argon (Ar^+). Les atomes éjectés de la surface de la cible se condensent ensuite sur un substrat pour former un film mince. Les dépôts par pulvérisation sont généralement réalisés sous pompage à basse pression ($5 \text{ mTorr} < P < 50 \text{ mTorr}$) [139] et présentent l'avantage d'une vitesse de croissance rapide (plusieurs nm/s) ainsi qu'une homogénéité sur de grandes surfaces (m^2).

La source électrique utilisée peut être soit en courant continu (DC), offrant une vitesse de dépôt plus rapide et adaptée au dépôt de matériaux conducteurs (cible conductrice), soit en radiofréquence (RF), idéale pour le dépôt de matériaux isolants, tels que les oxydes. Le gaz utilisé pour le bombardement peut être réactif, comme l' O_2 ou le N_2 . Dans cette étude, nous nous concentrons uniquement sur la technique de pulvérisation cathodique magnétron DC, particulièrement adaptée au dépôt de matériaux simples et conducteurs. Cette méthode m'a permis de déposer des couches minces métalliques, telles que le Ti, l'Al et le W.

Le dispositif de pulvérisation cathodique DC comprend deux électrodes (l'anode et la cathode), une chambre à vide, et une alimentation électrique (figure 4.16). L'Ar est utilisé pour la formation du plasma et est introduit dans la chambre à basse pression (au moins 10 mTorr). Ce gaz est choisi en raison de son coût raisonnable et de l'inertie chimique des ions Ar^+ . Une tension élevée est appliquée entre les électrodes, et lorsque le seuil critique est dépassé, une décharge électrique génère un plasma près de la cathode, qui sert de cible pour la pulvérisation. Le substrat est placé sur l'anode, généralement reliée à la masse [139].

Les ions Ar^+ accélérés par la différence de potentiel frappent la cathode, provoquant l'émission d'électrons secondaires et d'atomes de la cible. Ces atomes se condensent sur le substrat pour former un film mince. En ajustant des paramètres tels que la tension, la pression du gaz, et la distance cible-substrat, il est possible de contrôler la qualité, l'épaisseur et la composition du film déposé.

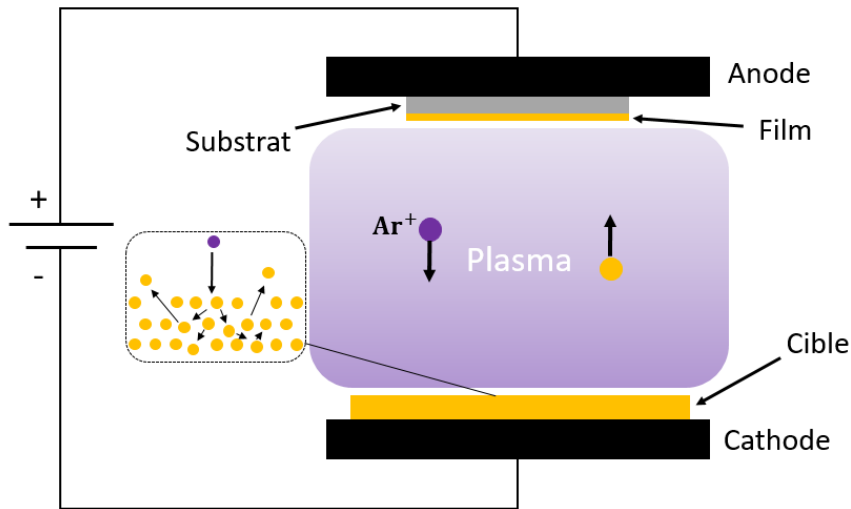


Figure 4.16 : Schéma illustrant le processus de dépôt par pulvérisation cathodique DC. Un plasma d'argon est généré entre la cathode (cible) et l'anode (substrat), provoquant l'éjection d'atomes de la cible sous l'effet du bombardement ionique, qui se condensent ensuite sur le substrat pour former un film mince.

4.2.3 Évaporation

L'évaporation fait partie des procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Contrairement à la pulvérisation, qui utilise un bombardement ionique de haute énergie pour éjecter les atomes de la cible, l'évaporation chauffe la cible à haute température pour la vaporiser. Un vide secondaire est nécessaire pour que les atomes ou molécules se condensent sur le substrat, plus froid que la source, sans subir de collisions avec les molécules résiduelles de gaz dans la chambre de dépôt. La figure 4.17 illustre le principe d'un dépôt par évaporation

Pour évaporer un matériau, il faut lui transmettre une quantité d'énergie suffisante pour surmonter les forces d'attraction entre les atomes et les molécules, et pour leur fournir assez d'énergie cinétique afin qu'ils puissent quitter la surface du matériau [140]. Dans une enceinte d'évaporation, cette énergie est fournie par chauffage. Différents moyens peuvent être utilisés pour chauffer le matériau à évaporer, tels que le chauffage par effet Joule, par induction, par bombardement ionique ou laser, ou encore par bombardement électronique assisté ou non par un faisceau d'ions.

Dans mon cas, l'évaporation a été utilisée pour déposer des films minces de germanium, d'or et de titane. Le dispositif utilisé repose sur un chauffage par bombardement électronique et se compose d'un canon à électrons et d'un creuset où se trouve le matériau à évaporer. Dans des configurations simples, les électrons sont dirigés vers le matériau à évaporer et accélérés par

l'application d'une différence de potentiel entre la cathode (source d'électrons) et le creuset.

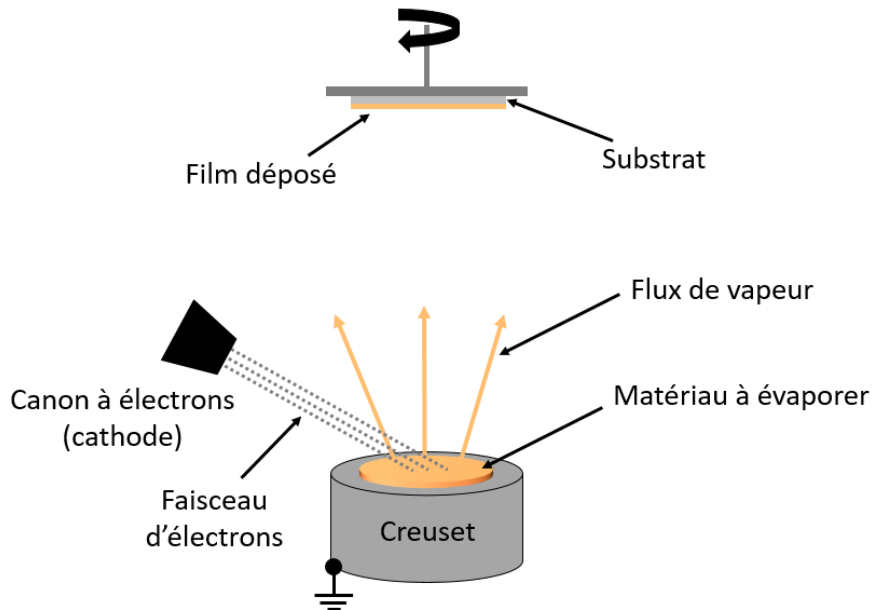


Figure 4.17 : Schéma illustrant le principe d'un dépôt par évaporation. Le matériau à déposer est chauffé dans un creuset par bombardement électronique jusqu'à sa vaporisation, et les atomes ou molécules vaporisés se condensent sur le substrat, qui est mis en rotation pour former un film mince homogène.

Lors de la phase de condensation, les particules diffusent sur la surface du substrat car l'énergie de liaison d'un atome de vapeur à la surface est généralement inférieure à l'énergie de cohésion des atomes de vapeur entre eux. Les atomes se déplacent donc sur la surface jusqu'à se rencontrer à la position d'un défaut sur le substrat, ce qui génère des îlots qui se multiplient et finissent par fusionner pour former un film continu [141].

La compréhension des techniques de caractérisation et de fabrication présentées dans ce chapitre est essentielle pour mieux appréhender le chapitre suivant, consacré à la conception, la fabrication et la caractérisation d'un commutateur thermique photonique à émissivité différentielle positive à base de VO_2 .

CHAPITRE 5

Commutateur thermique photonique à émissivité différentielle positive

Nous présentons dans ce chapitre la conception, la fabrication et la caractérisation complète d'un commutateur thermique multicouche à base de VO_2 . Après avoir rappelé le comportement thermique des émetteurs multicouches élémentaires, nous utiliserons une méthode d'optimisation pour concevoir un commutateur thermique à transition de phase. Nous examinerons également les pertes thermiques locales au sein du commutateur afin d'identifier l'origine physique de son comportement thermique. Ce commutateur sera ensuite fabriqué, et sa structure ainsi que sa composition seront analysées par diffraction rayons X et par spectroscopie Auger. Enfin, son comportement optique dans l'infrarouge sera étudié à l'aide de mesures de spectroscopie infrarouge et d'observations directes de l'émission via une caméra infrarouge.

Sommaire

5.1	Introduction	94
5.2	Figure de mérite du commutateur thermique	95
5.3	Modélisation de commutateurs multicouches à base de VO_2	98
5.3.1	Structure de type écran de Salisbury	98
5.3.2	Écran de Salisbury à base de VO_2	100
5.4	Conception d'un commutateur thermique par une méthode d'optimisation globale	105
5.4.1	Principe de fonctionnement de l'algorithme génétique	105
5.4.2	Design du commutateur thermique	108
5.5	Perspectives d'amélioration du commutateur : écran de Salisbury avec adaptateur d'impédance	127
5.6	Conclusion	129

5.1 INTRODUCTION

Les échanges de chaleur entre plusieurs objets ou entre un objet et son environnement se font par conduction, convection ou rayonnement. Dans certains cas pratiques, comme les satellites, les échanges de chaleur par rayonnement jouent un rôle significatif. C'est pourquoi la régulation du flux thermique radiatif émis par les surfaces constitue un axe de recherche important pour résoudre certaines problématiques de gestion thermique. Une méthode pour contrôler la température d'un solide consiste à ajuster son émissivité de surface afin d'augmenter ou de réduire les échanges thermiques avec son environnement. Ce contrôle est généralement obtenu en structurant l'émetteur à une échelle comparable à la longueur d'onde thermique, de sorte que le motif d'émission (direction de l'émission) [99–101, 103, 104, 107, 109–112, 142–150] ou son spectre [92–98, 108, 113, 151, 152] puisse être ajusté.

Outre la conception de tels émetteurs fonctionnalisés, des développements récents ont permis de contrôler activement l'émission thermique d'un solide chaud en utilisant des revêtements composés de matériaux à MIT [29, 153, 154]. Ces matériaux à transition de phase ont été exploités pour fabriquer des diodes thermiques radiatives efficaces [27, 30], des transistors thermiques [28, 155, 156], des mémoires thermiques [32] et même des portes logiques thermiques [33]. Ce contrôle peut être réalisé activement (applications d'une tension) en utilisant des matériaux électrochromes [119, 120] ou passivement (variation de température) avec des matériaux thermochromes [68, 157].

Dans ce chapitre, nous présentons la conception d'un commutateur thermique basé sur des films minces de dioxyde de VO_2 avec une émissivité différentielle positive à large bande dans l'infrarouge. On a vu précédemment que le VO_2 est un matériau bien adapté aux applications de gestion thermique en raison de sa transition MIT qui se produit à proximité de la température ambiante ($T_c = 68^\circ\text{C}$). Cependant, le VO_2 massif présente une émission radiative importante dans sa phase cristalline monoclinique en dessous de T_c et une émission plus faible dans sa phase tétragonale (rutile) au-dessus de T_c (émissivité différentielle négative) [68].

Plusieurs structures multicouches ont déjà été proposées afin de produire une émission différentielle positive [158–167]. Ces structures multicouches sont principalement composées d'une cavité résonante formée par un espaceur diélectrique sans perte encapsulé entre un film ou substrat métallique (face inférieure) et un film supérieur de VO_2 . Dans tous ces travaux, la forte émissivité à large bande dans l'infrarouge observée à haute température ($T > T_c$) est expliquée par les modes Fabry-Perot existants dans la cavité. Ici, nous démontrons par une analyse détaillée des mécanismes de dissipation locale au sein de la structure que l'origine de l'émission différentielle positive et du comportement émissif à large bande spectrale est lié au comportement optique des films nanométriques de VO_2 .

Nous présentons tout d’abord la méthode de conception *ab initio* d’un commutateur thermique multicouche incluant un film mince de VO_2 , conçu pour émettre un faible flux thermique radiatif en dessous de T_c et un flux élevé, proche de l’émission du corps noir, au-delà de cette température critique. Nous débuterons en examinant plusieurs structures théoriques avant de déterminer le design final d’un multicouche fabricable en utilisant une méthode d’optimisation globale qui prend en compte les contraintes de fabrication. Nous aborderons également les défis rencontrés lors de la réalisation de cette structure, notamment les problématiques d’interdiffusion atomiques entre les couches qui dégradent son comportement optique global.

Par la suite, nous démontrerons expérimentalement les performances du commutateur thermique en caractérisant son émissivité directionnelle et spectrale en fonction de la température par spectroscopie FTIR, complétée par des images infrarouges capturées avec une caméra thermique.

5.2 FIGURE DE MÉRITE DU COMMUTATEUR THERMIQUE

Pour rappel, le flux radiatif émis par un corps à température T et d’émissivité spectrale et directionnelle $\epsilon(\Omega, \lambda)$ s’écrit

$$\Phi = \int \int \epsilon(\Omega, \lambda) L_\lambda^0(T) d\Omega d\lambda, \quad (5.2.1)$$

où $L_\lambda^0(T)$ est la luminance monochromatique du corps noir à température T . Ici, λ est la longueur d’onde et Ω l’angle solide. Comme le montre cette expression, l’émissivité pilote entièrement le flux radiatif émis par l’objet. Une augmentation de l’émissivité avec la température entraîne de facto une augmentation du flux radiatif émis. Cependant, la plupart des matériaux ont une émissivité qui varie très peu avec la température. Néanmoins, comme nous l’avons vu dans le chapitre 1, ce n’est pas le cas pour certains matériaux comme les matériaux thermochromes qui subissent une transition de phase métal-isolant (MIT), ce qui a pour conséquence de faire varier de façon significative leur émissivité. La plupart de ces matériaux ont une émissivité qui diminue avec la température, ce qui limite leur intérêt. C’est le cas du VO_2 dont l’émissivité (figure 5.1) chute lors de sa transition à $T_c = 68^\circ\text{C}$. Ce comportement s’explique par l’évolution de la phase cristalline du matériau avec la température. À basse température ($T < T_c$), le VO_2 est un semi-conducteur (structure monoclinique), tandis qu’à haute température, il devient métallique (structure rutile). La figure 5.2 illustre la permittivité diélectrique du VO_2 dans ces deux phases [70].

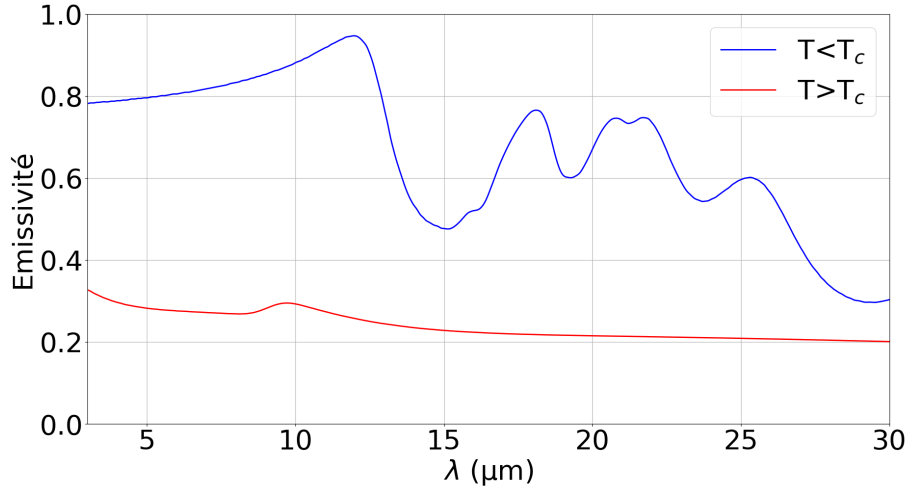


Figure 5.1 : Emissivité en incidence normale d'un échantillon de VO₂ massif en fonction de sa phase cristalline [70].

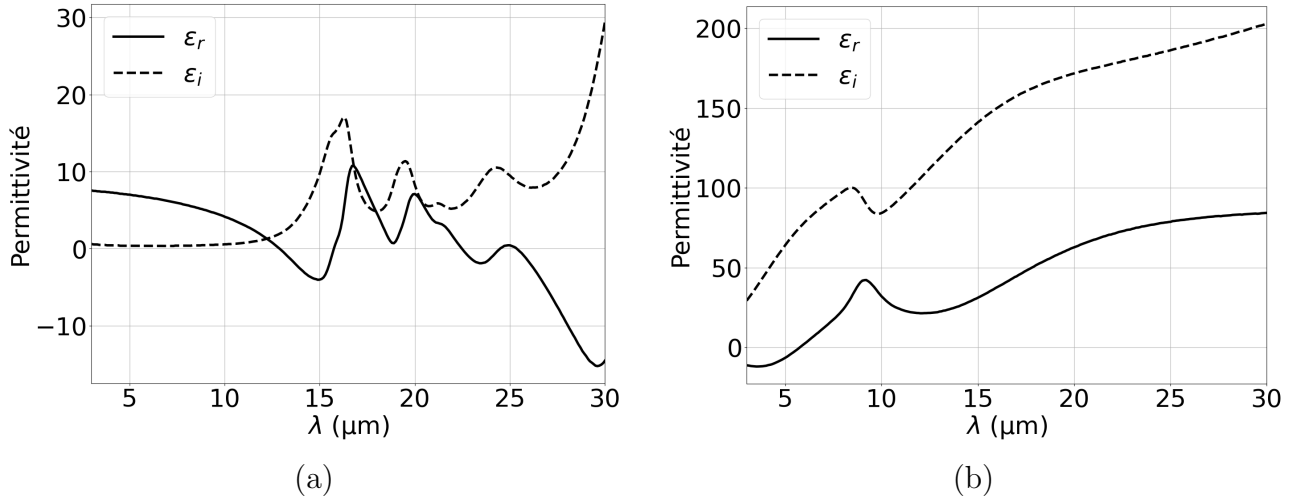


Figure 5.2 : Permittivité diélectrique du VO₂ (a) dans sa phase monoclinique M1 ($T < T_c$) et (b) dans sa phase rutile ($T > T_c$) [70].

On remarque que la partie imaginaire de la permittivité diélectrique infrarouge du VO₂ augmente très fortement lorsqu'il est dans sa phase rutile ($T > T_c$), signature de son comportement métallique. Par conséquent, comme illustré dans la figure 5.3(a), le flux thermique émis par une couche épaisse (bulk) de VO₂ est élevé en dessous de T_c et faible au-dessus de T_c .

L'objectif de ces travaux est de concevoir une structure multicouche composée d'un film mince de VO₂ qui présente un comportement opposé, c'est-à-dire capable d'émettre un flux radiatif élevé à des températures élevées tout en limitant le flux émis en dessous de T_c , comme schématisé dans la figure 5.3(b).

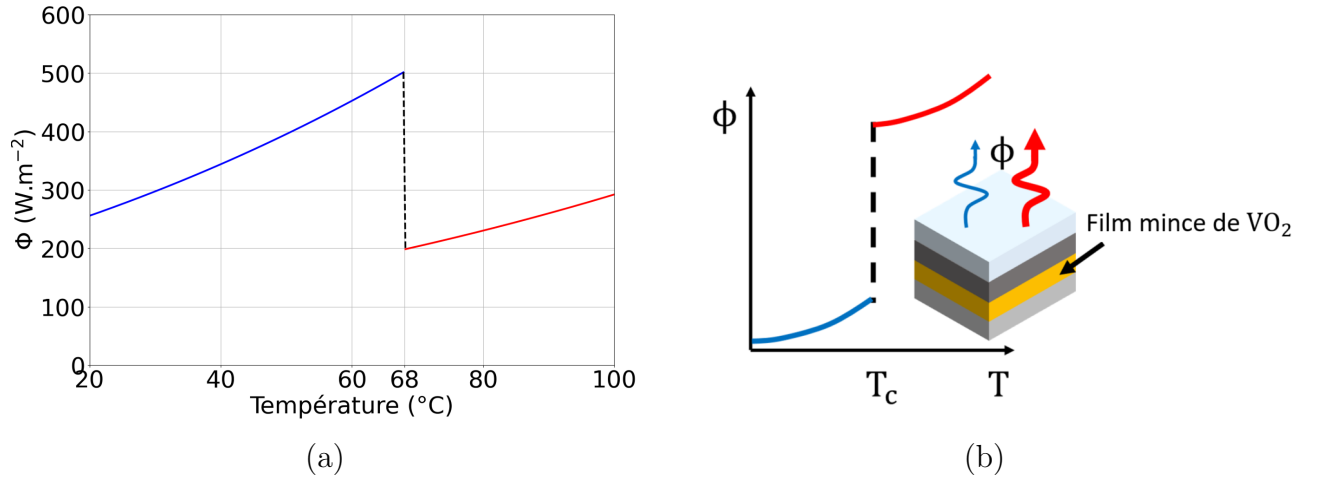


Figure 5.3 : (a) Variation du flux radiatif émis par du VO₂ massif et (b) par une structure multicouche à émissivité différentielle positive incluant un film mince de VO₂.

Pour caractériser les performances thermiques de ces structures multicouches, nous introduisons la figure de mérite suivante

$$F = \frac{\int \int \epsilon_{T>T_c}(\theta, \lambda) L_{\lambda}^0(T_c) d\Omega d\lambda - \int \int \epsilon_{T<T_c}(\theta, \lambda) L_{\lambda}^0(T_c) d\Omega d\lambda}{\max \left[\int \int \epsilon_{T<T_c|T>T_c}(\theta, \lambda) L_{\lambda}^0(T_c) d\Omega d\lambda \right]} + \frac{\int \int \epsilon_{T>T_c}(\theta, \lambda) L_{\lambda}^0(T_c) d\Omega d\lambda}{\sigma T_c^4}, \quad (5.2.2)$$

que l'on cherche à maximiser. Dans cette expression, $\epsilon_{T>T_c}(\theta, \lambda)$ et $\epsilon_{T<T_c}(\theta, \lambda)$ représentent respectivement l'émissivité directionnelle (θ étant l'angle par rapport à la normale de la surface d'émission) et spectrale de la structure pour le VO₂ en phase tétragonale rutile (état chaud) et monoclinique (état froid) et σ est la constante de Stephan-Boltzmann. La luminance du corps noir est évaluée à T_c . La fonction F est comprise entre -1 et 2 et est composée de deux termes. Le premier terme de cette figure de mérite est borné entre -1 et 1, caractérise le contraste d'émittance de la structure entre les deux phases de VO₂. Ainsi, plus ce terme est proche de 1, plus la différence entre le flux de chaleur émis entre l'état chaud et l'état froid est importante. Cependant, ce terme seul ne suffit pas à caractériser pleinement le commutateur thermique. En effet, pour un même contraste, la structure la plus émettrice «à chaud» est désavantagée par rapport à la structure la moins émettrice. Or, notre objectif est de maximiser le flux émis à haute température. On ajoute donc un second terme, compris entre 0 et 1, qui représente l'émittance de la source à haute température et favoriser ainsi les structures les plus performantes pour le refroidissement radiatif.

5.3 MODÉLISATION DE COMMUTATEURS MULTICOUCHES À BASE DE VO₂

Avant de concevoir le commutateur optimal, nous commençons par explorer des structures multicouches élémentaires composées d'un film mince de VO₂.

5.3.1 Structure de type écran de Salisbury

Les structures à cavité résonnante de type écran de Salisbury sont bien connues pour leur capacité à maximiser l'absorption d'un film mince à une longueur d'onde spécifique. Ces structure sont schématisées sur la figure 5.4.

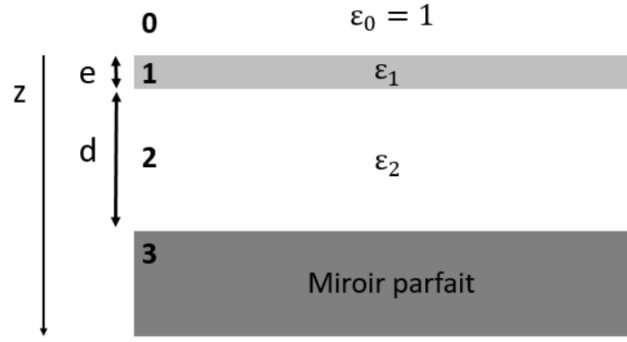


Figure 5.4 : Écran de Salisbury : un film mince absorbant d'épaisseur e et de permittivité complexe ε_1 est placé à une distance d d'un miroir parfait. Le gap est constitué d'un matériau sans pertes de permittivité ε_2 . Lorsque $d = \frac{\lambda}{4\sqrt{\varepsilon_2}}$ (λ étant la longueur d'onde incidente), l'absorption par l'écran est maximale.

Elles consistent en un film mince d'épaisseur e composé d'un matériau à pertes de permittivité diélectrique complexe $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1,r} + i\varepsilon_{1,i}$, séparé d'une distance d d'un miroir parfait (conductivité infinie) par un matériau diélectrique sans pertes de permittivité ε_2 . Le coefficient de réflexion de cette structure s'exprime

$$r = \frac{r_{01} + r_{123}e^{2ik_{z,1}e}}{1 + r_{01}r_{123}e^{2ik_{z,1}e}}, \quad (5.3.1)$$

où

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2ik_{z,2}d}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2ik_{z,2}d}}, \quad (5.3.2)$$

avec $r_{ij} = \frac{k_{z,i} - k_{z,j}}{k_{z,i} + k_{z,j}}$ le coefficient de réflexion de Fresnel de l'interface séparant les milieux i et j et $k_{z,i} = k_0\sqrt{\varepsilon_i}$ la composante selon z du vecteur d'onde dans le milieu i pour une onde incidente perpendiculaire à la surface. Ici, $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde dans le vide. L'absorption de cette structure pour chaque état de polarisation s'écrit

$$A = 1 - |r|^2. \quad (5.3.3)$$

Dans cette structure, le champ réfléchi par le substrat et le champ incident interfèrent dans la cavité, créant des minima et maxima d'intensité. Lorsque la couche absorbante est placée au niveau de la première frange brillante, l'absorption est maximale. Le système devient alors anti-réfléchissant. Cette situation se produit lorsque l'épaisseur de la cavité est égale à $\frac{\lambda}{4n}$, avec $n = \sqrt{\varepsilon_2}$, où n est l'indice de la cavité. Si l'on souhaite maximiser l'absorption à la longueur d'onde de Wien à T_c , le gap optimal est alors $d = \frac{\lambda_{\text{Wien}}(T_c)}{4n}$.

Sur la figure 5.5, on montre l'absorption de l'écran lorsque $\lambda_{\text{Wien}} = 8.5 \mu\text{m}$ pour un film absorbant d'épaisseur $e = 10 \text{ nm}$ en fonction de sa permittivité, avec une cavité d'indice $n = 2$ et d'épaisseur $d = 1.062 \mu\text{m}$, ce qui correspond à l'épaisseur optimale.

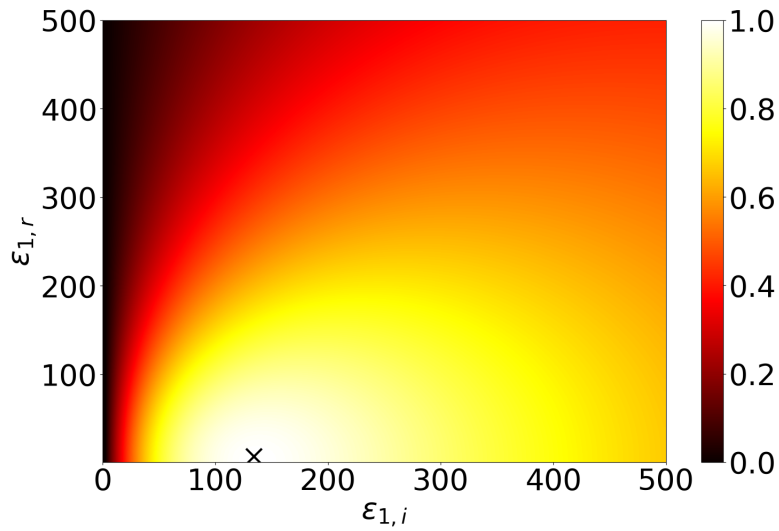


Figure 5.5 : Absorption d'un écran de Salisbury à $\lambda = 8.5 \mu\text{m}$ pour un film mince d'épaisseur $e = 10 \text{ nm}$ en fonction de sa permittivité. La cavité à un indice $n = 2$ et une épaisseur $d = 1.062 \mu\text{m}$.

On observe une zone dans l'espace des paramètres $(\varepsilon_{1,r}, \varepsilon_{1,i})$ où l'absorption est maximale et égale à 1. La figure 5.6 montre le spectre d'absorption d'une structure pour ε_1 appartenant à cette zone ($\varepsilon_1 = 7.5 + i134$). Comme indiqué par la figure 5.5, l'absorption de cette structure est égale à 1 à $\lambda = 8.5 \mu\text{m}$. De plus, son absorption est élevée sur une large gamme spectrale dans l'infrarouge. Cependant, les métaux traditionnels ont généralement des pertes beaucoup plus importantes dans l'infrarouge (figure 5.7). Toutefois, comme nous le verrons par la suite, le VO_2 a des pertes dans sa phase métallique qui permettent d'obtenir ce comportement à large bande.

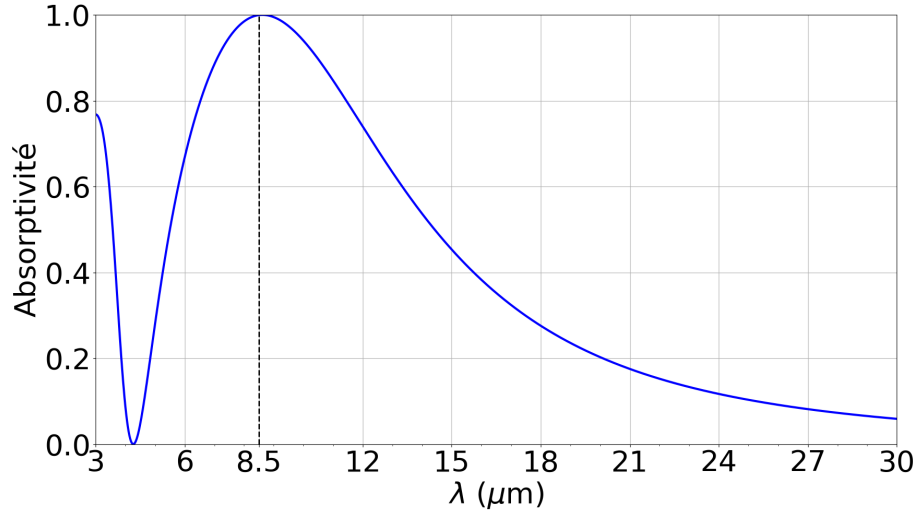


Figure 5.6 : Spectre d'absorption de l'écran pour un film de permittivité $\varepsilon_1 = 7.5 + i134$ (croix sur la figure 5.5). On remarque l'absorption élevée sur une large gamme spectrale dans l'infrarouge avec un maximum de 1 à $\lambda=8.5 \mu\text{m}$.

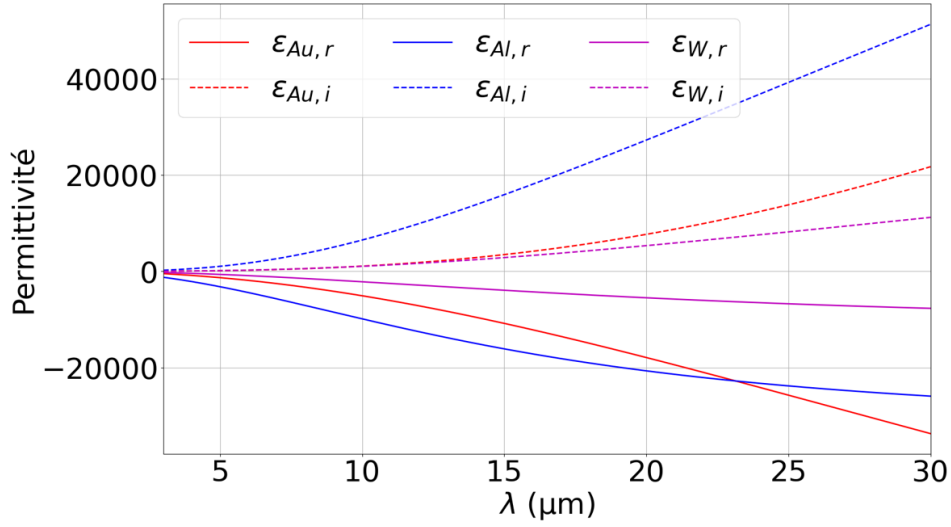


Figure 5.7 : Permittivité de l'or (Au), de l'aluminium (Al) et du tungstène (W) dans l'infrarouge.

5.3.2 Écran de Salisbury à base de VO_2

On considère ici le cas d'un écran de Salisbury dont la couche résistive est remplacée par un film mince de VO_2 et le miroir parfait par un substrat d'Au (figure 5.8).

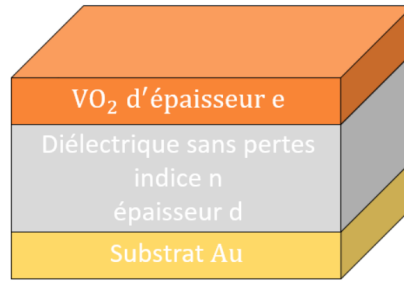


Figure 5.8 : Écran de Salisbury à base de VO_2 . Le miroir est un substrat d'Au.

Dans un premier temps, l'indice optique et l'épaisseur de la cavité sont fixés à $n = 2$ et $d=1.062\mu\text{m}$ afin d'obtenir une résonance à $\lambda=8.5\mu\text{m}$ (longueur d'onde de Wien à T_c) dans le but de maximiser le flux radiatif émis par la structure lorsque le VO_2 est dans son état métallique. On cherche d'abord à quantifier l'impact de la variation de l'épaisseur du VO_2 sur les propriétés radiatives de la structure. La figure 5.9 présente l'émissivité en incidence normale de différentes structures en fonction de la phase du VO_2 et pour une épaisseur du film variant de 10 nm à 200 nm.

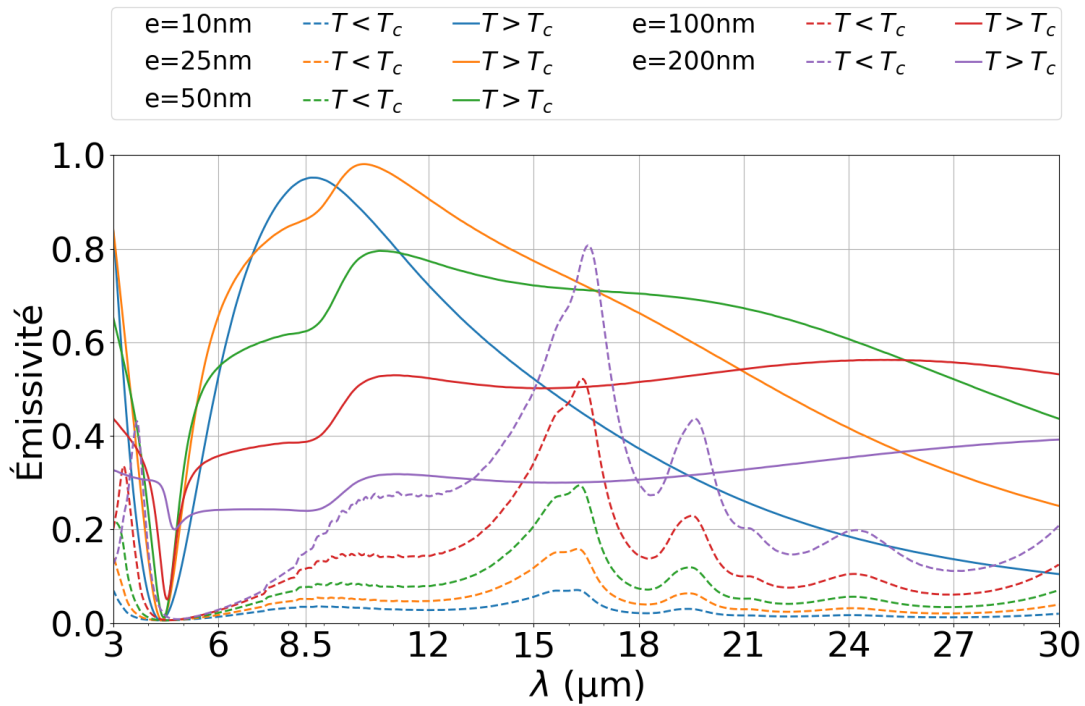


Figure 5.9 : Émissivité en incidence normale de la structure représentée sur la figure 5.8 pour différentes épaisseurs de VO_2 en fonction de sa phase cristalline. L'indice optique de la cavité est fixé à $n = 2$ et son épaisseur à $d=1.062\mu\text{m}$.

On évalue également la figure de mérite (figure 5.10) de chaque structure à l'aide de l'expression (5.2.2).

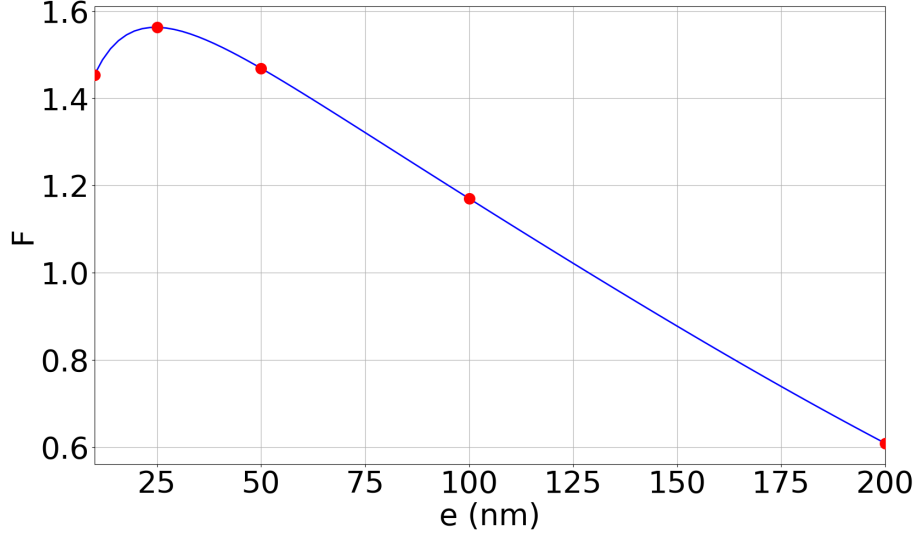


Figure 5.10 : Figure de mérite F de l'écran de Salisbury à base de VO_2 en fonction de l'épaisseur du film de VO_2 . Les points rouges correspondent aux épaisseurs $e=10$ nm, $e=25$ nm, $e=50$ nm, $e=100$ nm et $e=200$ nm.

À mesure que l'épaisseur du film de VO_2 augmente, le comportement optique de la structure se rapproche de celui du VO_2 massif. En particulier, l'absorption à basse température entre approximativement $15\ \mu\text{m}$ et $20\ \mu\text{m}$ augmente significativement, là où la partie imaginaire de la permittivité du VO_2 monoclinique est importante (figure 5.2(a)). À haute température, l'émissivité de la structure diminue sur presque toute la gamme spectrale considérée, caractéristique d'une augmentation de la réflexion de la structure du au comportement métallique du VO_2 en phase rutile.

Lorsque la structure est composée d'un film de VO_2 de 25 nm, elle présente un comportement optique opposé à celui du VO_2 massif et se comporte comme un bon commutateur ($F=1.56$). Malgré une émissivité à basse température plus élevée que pour le cas $e=10$ nm, l'émissivité à haute température est plus large spectralement, ce qui entraîne une augmentation du flux émis. Ce comportement optique est également valable sur une large gamme angulaire (figure 5.11). Cette structure émet un flux $\Phi=483\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ à haute température, soit 69% de l'émission d'un corps noir à T_c . À basse température, le flux émis est significativement plus faible, atteignant seulement $\Phi=33\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$.

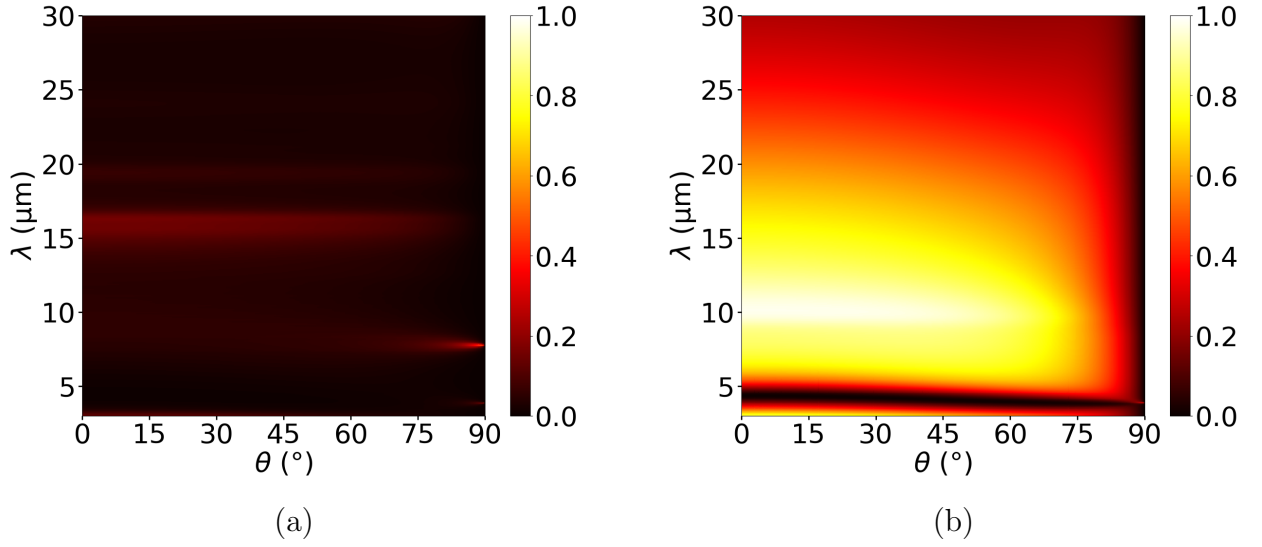


Figure 5.11 : Émissivité spectrale et directionnelle de la structure multicouche pour $e = 25 \text{ nm}$, $n = 2$, $d = 1.062 \mu\text{m}$ lorsque (a) $T < T_c$ et (b) $T > T_c$.

Les performances radiatives de la structure peuvent néanmoins être améliorées en optimisant aussi l'indice optique de la cavité (figures 5.12 et 5.13). Avec un film de VO_2 dans sa phase rutile, le pic d'émissivité de la structure s'élargit à mesure que l'indice optique de la cavité diminue. Par ailleurs, lorsque le VO_2 est dans sa phase monoclinique, son absorption (entre $15 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$) augmente à mesure que n diminue, tandis que l'absorption à la longueur d'onde de Wien ($\lambda_{\text{Wien}} = 8.5 \mu\text{m}$) diminue. Cela s'explique par l'augmentation de la réflexion à l'interface VO_2 -diélectrique qui devient d'autant plus importante à mesure que la différence entre l'indice de la cavité et celui du VO_2 s'accroît. Cela entraîne une exaltation des pertes dans le film de VO_2 grâce aux multi-réflexions au sein du film. En réduisant l'indice de la cavité, il est donc possible d'élargir l'émissivité de la structure dans l'infrarouge. Pour $n = 1.2$ et $d = 1.77 \mu\text{m}$, on obtient une structure pour laquelle $F = 1.63$ et qui émet un flux de $\Phi = 536 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ à T_c pour du VO_2 en phase rutile, ce qui correspond à 76% de l'émission du corps noir à cette température. Quand au flux de la structure lorsque le VO_2 est dans sa phase monoclinique, il est de $\Phi = 38 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

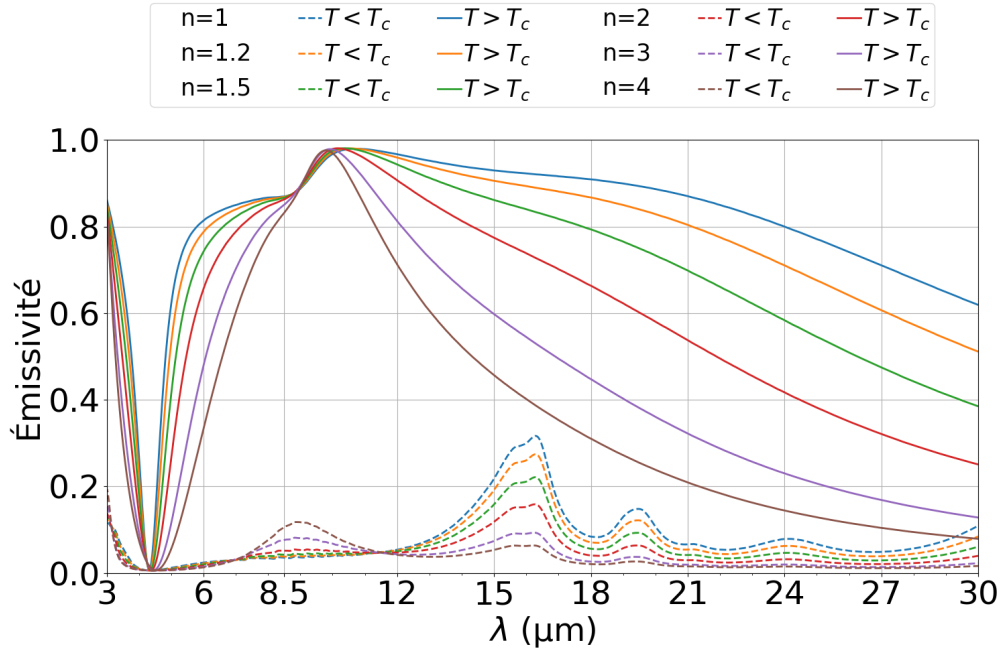


Figure 5.12 : Variation de l'émissivité en incidence normale de l'écran de Salisbury à base de VO₂ lorsque $e = 25$ nm pour différents indices de cavité lorsque le VO₂ est en dessous et au dessus de T_c .

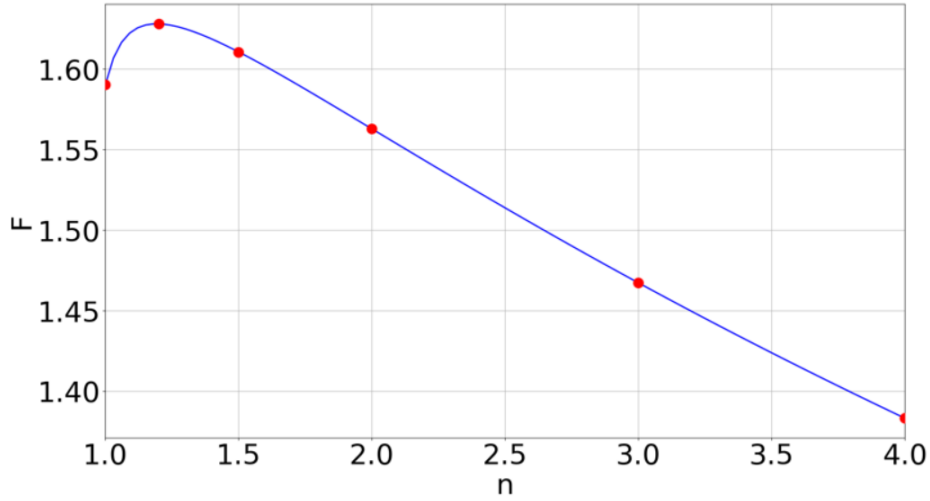


Figure 5.13 : Figure de mérite F pour un écran de Salisbury à base de VO₂ d'épaisseur $e = 25$ nm en fonction de l'indice de la cavité. Les points rouge correspondent aux cas où $n=1$, $n=1.2$, $n=1.5$, $n=2$, $n=3$ et $n=4$.

Ce résultat préliminaire montre que le VO₂ est un bon candidat prometteur pour la conception de commutateurs thermiques. Dans la suite, nous allons optimiser la conception de ces commutateurs.

5.4 CONCEPTION D'UN COMMUTATEUR THERMIQUE PAR UNE MÉTHODE D'OPTIMISATION GLOBALE

Jusqu'ici nous avons étudié le comportement de structures élémentaires simples. L'utilisation d'algorithmes d'optimisation permet d'explorer un vaste espace de paramètres (matériaux, épaisseurs des couches) afin d'identifier les structures qui présentent les meilleures performances au regard des objectifs recherchés.

Il existe de nombreuses méthodes d'optimisation globales, telles que l'optimisation par essaim particulaire (Particle Swarm Optimization - PSO) [168] ou encore l'optimisation par colonie de fourmis (Ant Colony Optimization - ACO) [169]. Dans ce travail, nous aurons recours à une méthode d'optimisation globale par algorithme génétique, qui a déjà fait ces preuves pour l'optimisation de structures multicouches [108, 170–173].

5.4.1 Principe de fonctionnement de l'algorithme génétique

L'optimisation par algorithme génétique (AG) est une technique développée par John Holland en 1975 qui repose sur les principes de la génétique et de la sélection naturelle. Une population initiale, composée d'un certain nombre d'individus, évolue selon des règles spécifiques de sélection, de mutation et de croisement, pour engendrer une population composée d'individus qui maximisent ou minimisent une fonction objectif. En comparaison à d'autres techniques d'optimization, l'AG est capable de trouver l'optimum global d'une fonction même lorsque celle-ci présente de nombreux optima locaux. L'AG permet notamment d'effectuer des optimisations avec des variables continues ou discrètes, il ne nécessite aucun calcul de dérivées, peut optimiser un grand nombre de paramètres et il est adaptée au calcul en parallèle [174]. Les principales étapes de l'AG sont illustrées sur la figure 5.14.

Avant tout processus d'optimisation, on définit les variables d'optimisation ainsi que la fonction objectif f . Ensuite, une population initiale composée de N individus, appelés aussi chromosomes, est générée aléatoirement. Pour un problème d'optimisation à M variables, chaque chromosome est représenté sous la forme d'un vecteur de M éléments p_j

$$\text{chromosome}_i = [p_1, p_2, p_3, \dots, p_M].$$

Dans notre cas, nous utilisons l'AG pour optimiser les épaisseurs et les matériaux constituant chaque couche d'un empilement incluant un ou plusieurs films de VO_2 . La fonction objectif que l'on souhaite maximiser est la figure de mérite expression (5.2.2).

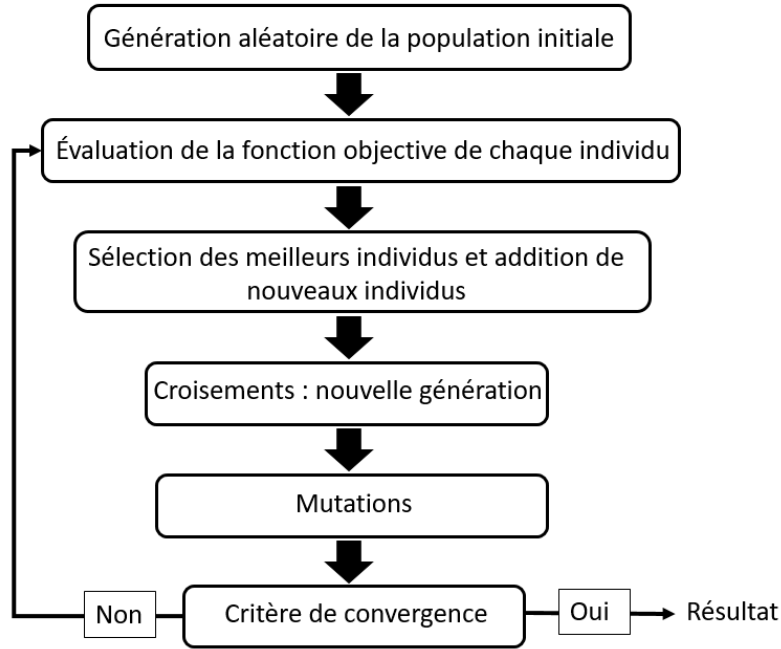


Figure 5.14 : Principales étapes de l'algorithme génétique.

Les N individus représentent des structures multicouches constituées de M couches et chaque couche à deux paramètres : son épaisseur et sa permittivité (le matériau). L'algorithme sélectionne les matériaux constituant les couches parmi un ensemble de matériaux dont les propriétés optiques sont issues de la littérature et les épaisseurs de chaque couche sont tirées aléatoirement.

Dans la plupart des problèmes d'optimisation, il est courant d'appliquer des contraintes aux variables et de les borner afin de restreindre l'espace des solutions et d'accélérer la convergence vers l'optimum. Dans notre cas, des contraintes seront appliquées aux épaisseurs des couches, qui sont bornées pour respecter les limites imposées par les techniques de fabrication utilisées pour le dépôt de chaque matériau.

Un coût est associé à chaque chromosome par l'évaluation de la fonction objectif

$$\text{coût}_i = f(\text{chromosome}_i) = f(p_1, p_2, p_3, \dots, p_M).$$

Tous les chromosomes sont ensuite généralement triés dans l'ordre de performance. N_s des meilleurs chromosomes, suivant le plus grand ou le plus petit coût, sont alors sélectionnés pour engendrer la génération suivante en participant à l'étape de croisement. Une partie des N_s chromosomes sont associés deux à deux pour former des couples de parents qui permettent de générer les chromosomes de la nouvelle génération. La population est complétée par de

nouveaux individus pour conserver le même nombre d'individus à chaque génération. Cette étape permet d'introduire de la diversité au sein de la population.

Il existe plusieurs méthodes pour former les couples de parents, allant des plus simples aux plus élaborées. Par exemple, une méthode basique consiste à associer les chromosomes deux à deux en suivant l'ordre du classement : le chromosome 1 avec le chromosome 2, le chromosome 3 avec le chromosome 4, et ainsi de suite. Une méthode plus sophistiquée consiste à associer les chromosomes de manière aléatoire, avec une pondération en fonction de leur rang. Dans ce cas, la probabilité d'être sélectionné pour un chromosome de rang i est

$$P_i = \frac{N_s - i + 1}{\sum_{i=1}^{N_s} P_i}. \quad (5.4.1)$$

Un nombre aléatoire r compris entre 0 et 1 est ensuite généré, et en partant du haut de la liste, le premier chromosome dont la probabilité cumulée $\sum_{i=1}^n P_i$ dépasse r est sélectionné comme parent pour le croisement. C'est cette dernière méthode que nous utilisons pour l'optimisation.

La forme la plus courante de croisement consiste à générer deux chromosomes enfants à partir d'un couple de chromosomes parents. Un point de croisement est choisi aléatoirement entre 1 et $M - 1$ et les variables des deux parents sont mélangées de part et d'autre de ce point de croisement pour générer les deux enfants (figure 5.15).

Le processus de mutation joue un rôle clé dans l'AG car il permet d'introduire de la diversité au sein de la population au delà du processus de sélection. Il permet d'introduire des caractéristiques absentes dans la population, empêchant ainsi l'algorithme de converger trop rapidement vers des optima locaux. Ces mutations sont généralement appliquées uniquement aux $N - N_s$ nouveaux individus générés lors de l'étape de croisement, les autres étant générés de façon totalement aléatoire. Le nombre de mutations est défini comme $N_{\text{mut}} = \tau_m(N - 1)M$, où τ_m représente le taux de mutation. Il suffit ensuite de choisir aléatoirement les chromosomes à muter parmi les $N - N_s$, puis de sélectionner aléatoirement une ou plusieurs variables à modifier pour chaque chromosome. Dans notre cas, la mutation est appliquée soit à l'épaisseur d'une couche, soit au matériau qui la compose. Dans ce dernier cas, le nouveau matériau composant la couche est choisi aléatoirement parmi les matériaux disponibles pour l'optimisation. Ce taux de mutation peut être ajusté au cours de l'optimisation. Par exemple, il peut être judicieux d'augmenter τ_m lorsque la valeur du meilleur coût reste constante pendant un grand nombre de générations afin de s'assurer que la recherche ne soit pas bloquée dans un optimum local.

L'algorithme répète ces différentes étapes jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce critère peut être un nombre maximal de générations, un nombre de générations pendant lesquelles la valeur du meilleur coût reste inchangée, ou tout autre critère défini par l'utilisa-

teur. L'algorithme génétique est particulièrement bien adapté à l'optimisation des propriétés optiques des structures multicouches.

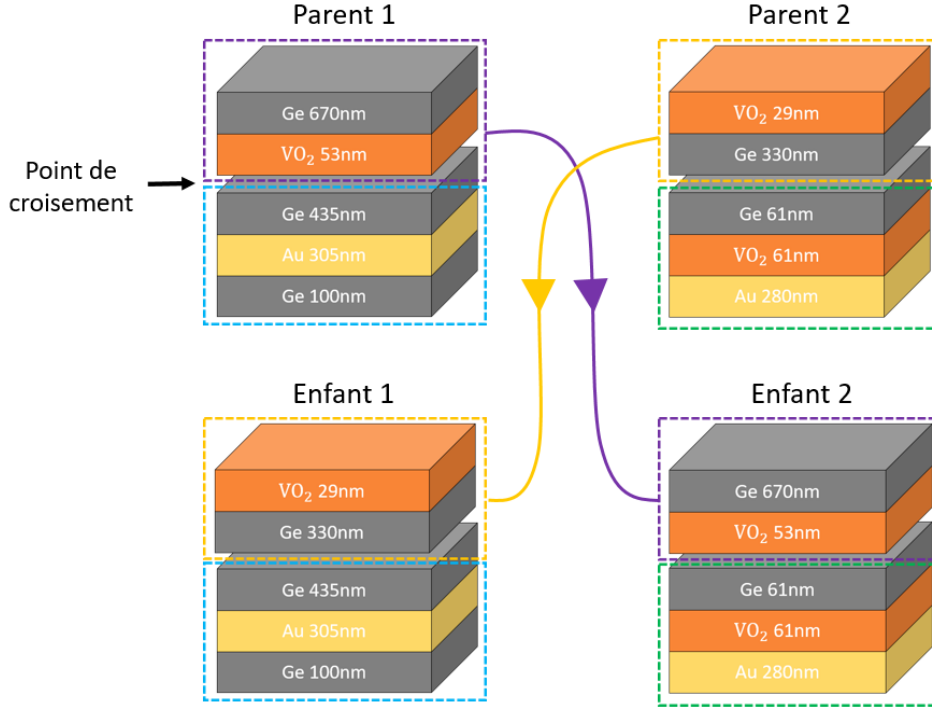


Figure 5.15 : Illustration du croisement entre deux structures multicouches composées de VO₂, de Ge et d'Au pour générer deux nouvelles structures enfants. Un point de croisement est choisi aléatoirement et les variables des deux parents sont ensuite mélangées de part et d'autre de ce point de croisement pour générer les deux enfants.

5.4.2 Design du commutateur thermique

5.4.2.1 Optimisation libre d'un commutateur avec des matériaux réels

Nous allons ici utiliser l'AG pour déterminer la structure optimale d'un commutateur thermique composé de VO₂, de Ge et d'Au. Ces matériaux ont été choisis pour leurs propriétés optiques et leur disponibilité en vue d'une fabrication avec les équipements de la salle blanche de Thales. En particulier, sachant que la structure finale doit présenter une faible émissivité dans l'infrarouge à température ambiante, des matériaux hautement réfléchissants comme l'Au et des diélectriques faiblement absorbants tels que le Ge ont naturellement été privilégiés. Le nombre total de couches dans le système pour l'optimisation par AG est limité à dix (hors substrat). La permittivité du VO₂ est extraite de [70], celle de l'Au de [175] et l'indice du Ge est fixé à $n = 4.16$. Les épaisseurs des couches peuvent varier entre 10 nm et 2000 nm. La structure optimale obtenue est composée de 6 couches (figure 5.16(a))

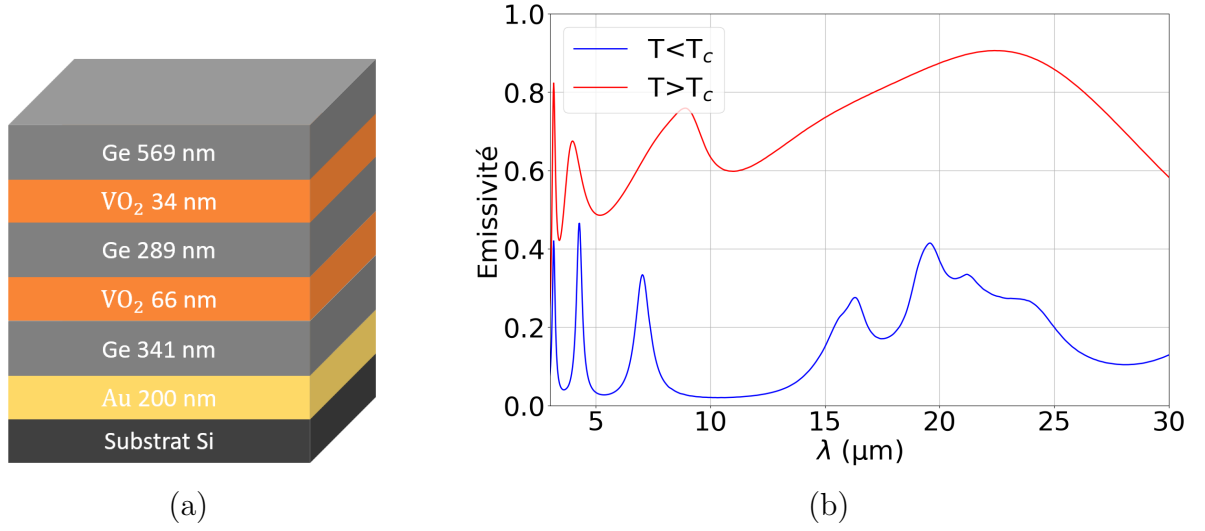


Figure 5.16 : Commutateur à base de VO₂/Ge/Au. (a) Structure optimisée par AG (F=1.44). (b) Émissivité en incidence normale de la structure optimale en fonction de la phase du VO₂.

Une couche supérieure de Ge d'une épaisseur de 569 nm est déposée sur 34 nm de VO₂, suivie d'une seconde couche de Ge de 289 nm déposée sur 66 nm de VO₂, puis 341 nm de Ge et finalement une couche d'Au de 200 nm. Le comportement optique dans l'infrarouge de cette structure est opposé au comportement du VO₂ massif avec une faible émissivité en dessous de T_c ainsi qu'une émissivité élevée sur une large bande spectrale au-dessus de T_c (figures 5.16(b) et 5.17). Ce comportement optique se traduit par une figure de mérite $F=1.44$ (figure 5.18) et un flux radiatif émis à T_c de $\Phi=473 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le VO₂ en phase rutile, ce qui représente 67% de l'émission d'un corps noir. À basse température (phase monoclinique), le flux émis est de $\Phi=85 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

Les performances de ce commutateur sont prometteuses. Toutefois, la présence de plusieurs couches de VO₂, qui requiert la réalisation de plusieurs recuits de la structure, ainsi que les contraintes mécaniques importantes exercées sur les couches de VO₂ dues à leur encapsulation par des couches de germanium posent des défis pour la fabrication pouvant affecter la qualité du film de VO₂ ainsi que sa transition. Afin de simplifier la fabrication du commutateur, nous allons dans la suite imposer des contraintes supplémentaires à l'optimisation en limitant le nombre de couches à trois (hors substrat).

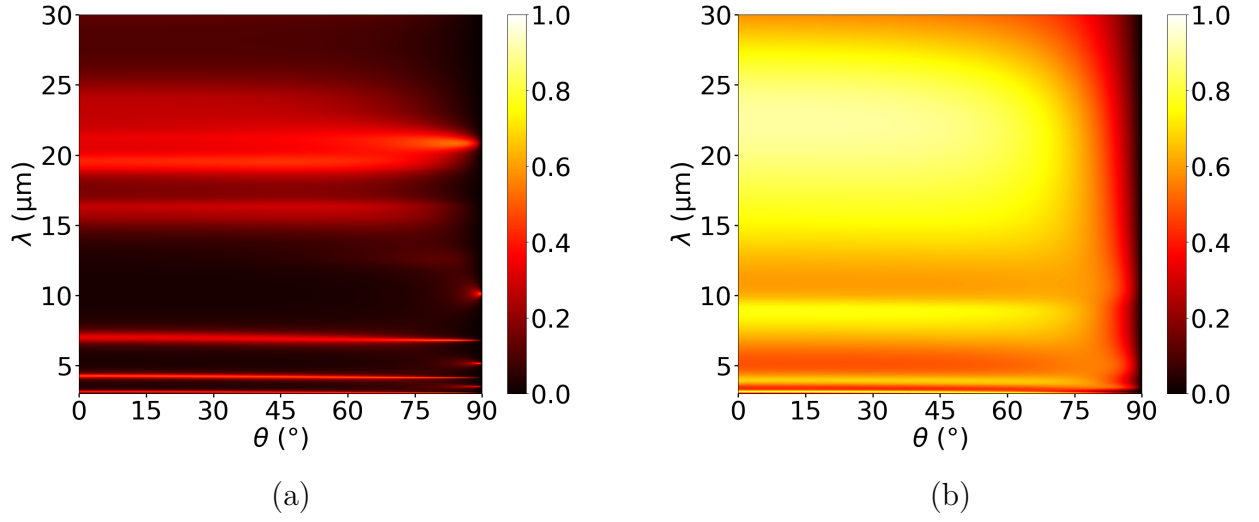


Figure 5.17 : Emissivité spectrale et directionnelle de la structure schématisée sur la figure 5.16(a) lorsque (a) le VO_2 est dans sa phase monoclinique ($T < T_c$) et (b) le VO_2 est dans sa phase rutile ($T > T_c$).

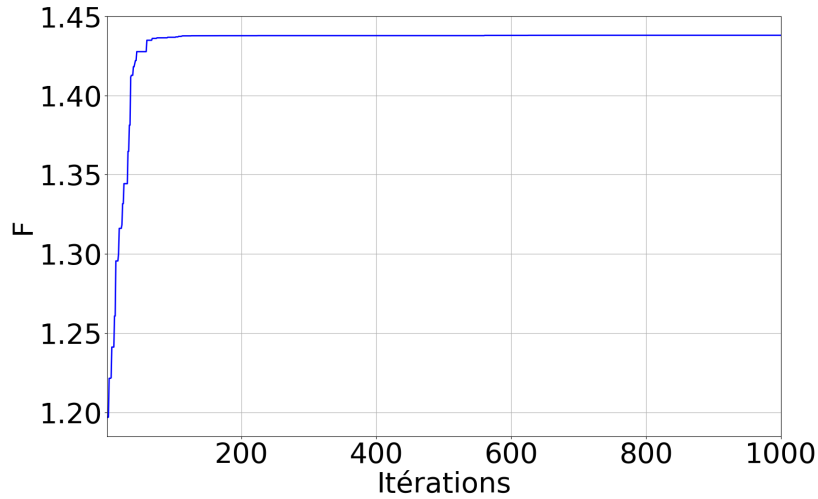


Figure 5.18 : Évolution de la figure de mérite au cours de l'optimisation par AG du commutateur à base de $\text{VO}_2/\text{Ge}/\text{Au}$.

5.4.2.2 Prise en compte des contraintes de fabrication pour l'optimisation

L'objectif ici est de concevoir un commutateur performant le plus simple possible en tenant compte des contraintes de fabrication. C'est pourquoi, comme mentionné précédemment, le nombre total de couches dans le système pour l'optimisation par AG est limité à trois (hors substrat de silicium). Des limites sont également imposées sur les épaisseurs des couches en fonction des matériaux pour respecter les contraintes des méthodes de dépôt (ALD, évaporation, pulvérisation). Les trois matériaux initialement sélectionnés pour l'op-

timisation sont le VO₂ [70], le Ge ($n = 4.16$) et l'Au [175]. Les épaisseurs des couches d'or peuvent varier entre 10 nm et 300 nm (une couche d'or de 300 nm est optiquement épaisse dans l'infrarouge), celles des couches de VO₂ sont limitées entre 10 nm et 100 nm et celles des couches de Ge entre 100 nm et 1000 nm. Avec ces contraintes initiales, une structure optimisée VO₂|Ge|Au|substrat(Si) a été identifiée (figure 5.19(a)).

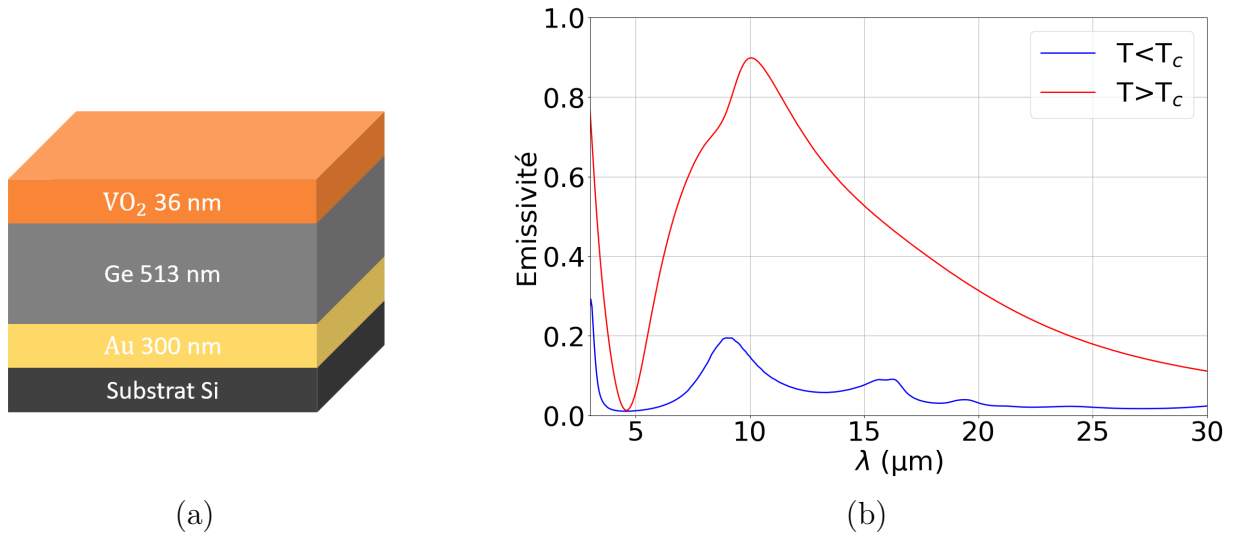


Figure 5.19 : Commutateur à base de VO₂/Ge/Au. (a) Structure optimisée par AG ($F=1.356$). (b) Emissivité en incidence normale de la structure optimale en fonction de la phase du VO₂.

La couche supérieure de VO₂, d'une épaisseur de 36 nm, est déposée sur une couche mince de Ge de 513 nm, suivie d'une couche d'Au de 300 nm. Cette structure montre une faible émissivité en dessous de T_c , ainsi qu'une émissivité élevée sur une large bande spectrale au-dessus de T_c (figures 5.19(b) et 5.20). Ce comportement optique se traduit par $F=1.356$ (figure 5.21), un flux radiatif émis à T_c de $\Phi=372 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le VO₂ en phase rutile (53% de l'émission du corps noir) et de seulement $\Phi=52 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le VO₂ en phase monoclinique.

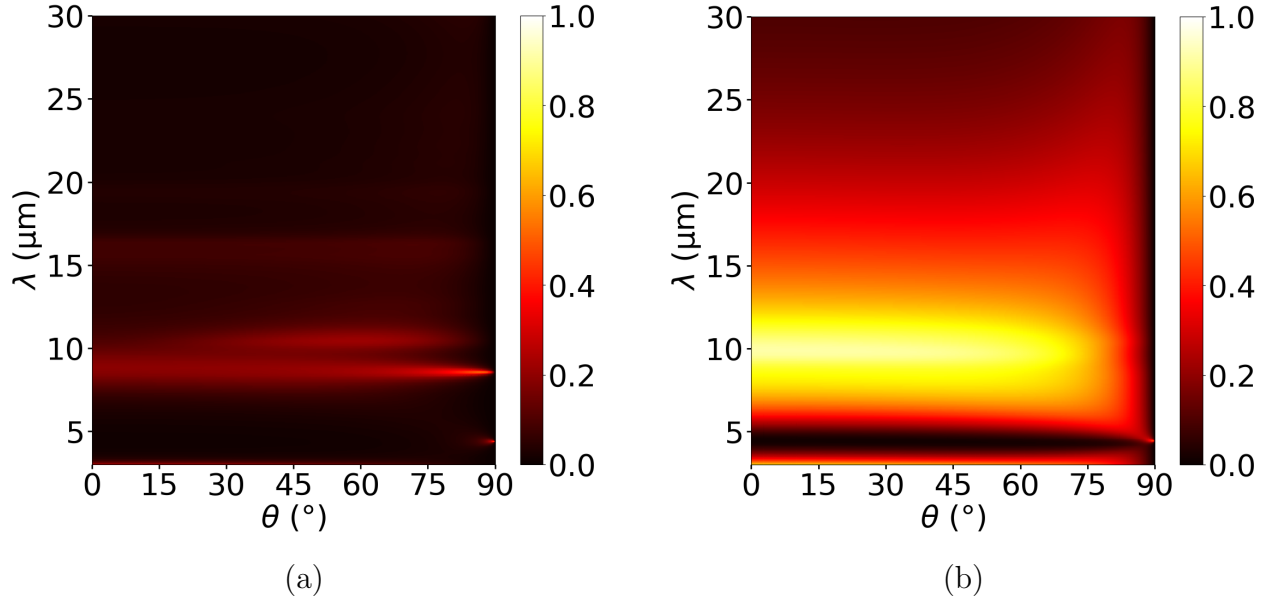


Figure 5.20 : Emissivité spectrale et directionnelle de la structure schématisée sur la figure 5.19(a) lorsque (a) le VO_2 est dans sa phase monoclinique ($T < T_c$) et (b) le VO_2 est dans sa phase rutile ($T > T_c$).

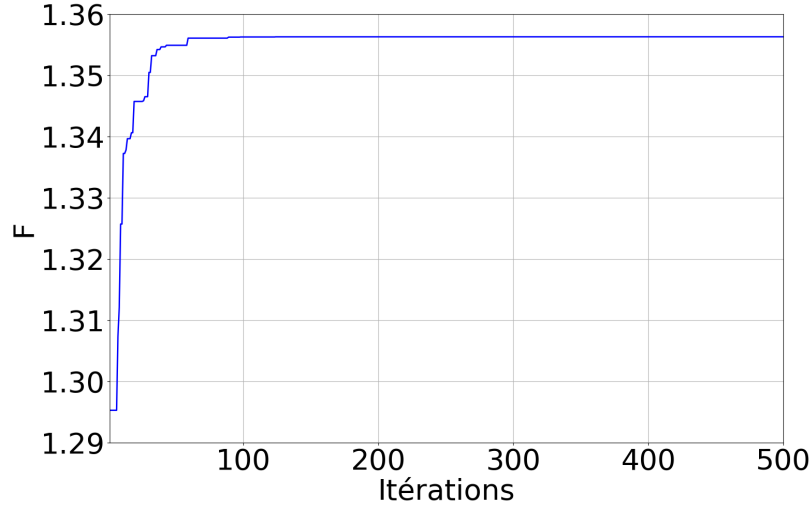


Figure 5.21 : Évolution de la figure de mérite au cours de l'optimisation par AG du commutateur à base de $\text{VO}_2/\text{Ge}/\text{Au}$ à trois couches. La structure optimale est schématisée sur la figure 5.19(a).

Le processus de fabrication de cette structure a révélé des mécanismes de diffusion atomique significatifs entre les films d'or et de germanium suite au recuit de cristallisation nécessaire pour la formation du VO_2 . Ce phénomène de diffusion atomique est illustré sur l'image de microscopie électronique à balayage (MEB) réalisée sur la coupe transversale de la structure $\text{Ge}(\sim 500 \text{ nm})|\text{Au}(\sim 200 \text{ nm})|\text{Ti}(\sim 20 \text{ nm})|\text{substrat}(\text{Si})$ après un recuit à 450°C pendant 5 minutes (figure 5.22(a)). On constate qu'il est difficile de distinguer clairement les différentes

interfaces des couches du fait de l'interdiffusion atomique. Les mesures d'absorptivité à température ambiante par spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) (figure 5.22(b)) montrent l'augmentation de l'absorption dans l'infrarouge de la structure associé à ce phénomène de diffusion atomique.

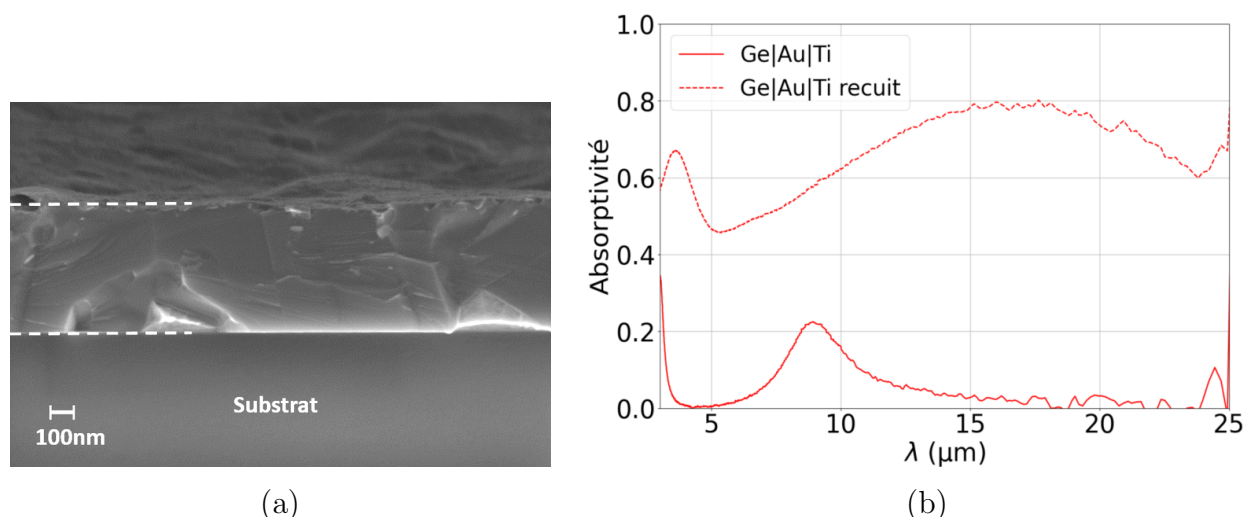


Figure 5.22 : (a) Image MEB en coupe transversale de la structure Ge|Au|Ti|substrat(Si) après un recuit à 450 °C pendant 5 minutes. (b) Absorptivité de la même structure avant et après recuit.

Pour confirmer quantitativement la présence de ce mécanisme, nous avons également réalisé des profils de composition en profondeur par spectroscopie Auger avant et après recuit (figure 5.23). Avant recuit on observe (figure 5.23(a)) qu'aucune interdiffusion n'a eu lieu entre les couches de Ti (couche d'adhésion au substrat), d'Au et de Ge. En revanche, après recuit, une migration importante des éléments Ti et Au est clairement visible (figure 5.23(b)). Des atomes de Ti ont migré vers la surface de l'échantillon, tandis que des atomes d'Au et de Ge se sont mélangés. La présence d'O en surface résulte probablement de l'oxydation spontanée de Ti.

Les études expérimentales qui seront présentées dans la section 5.4.2.3 ont montré qu'une couche mince d'alumine (Al_2O_3) utilisée comme barrière de diffusion entre l'Au et le Ge représente le meilleur compromis. L' Al_2O_3 présente une faible absorption dans l'infrarouge, et une couche de seulement 20 nm suffit pour prévenir efficacement la diffusion. Un film d' Al_2O_3 a donc été inséré entre l'Au et le Ge pour l'optimisation, avec une épaisseur variant de 20 nm à 150 nm. Sa permittivité est issue de [176,177]. Un film de 20 nm de Ti est également ajouté sur le substrat pour améliorer l'adhérence de la couche d'or lors de la fabrication.

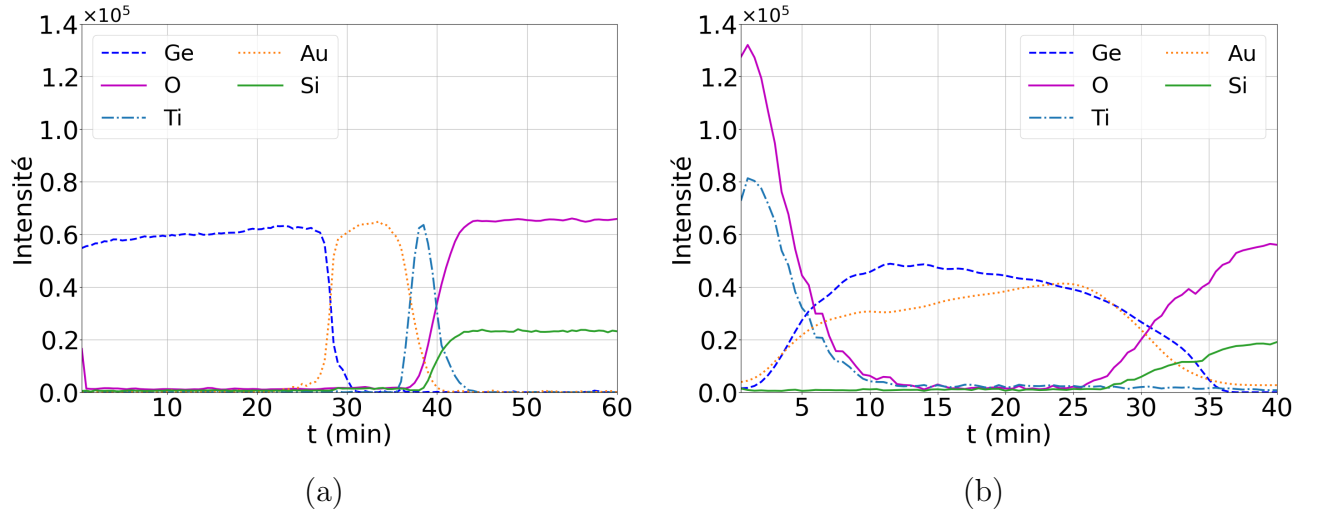


Figure 5.23 : Profils de composition en profondeur par spectroscopie Auger de la structure Ge|Au|Ti|substrat(Si) avant (a) et après (b) un recuit à 450 °C pendant 5 minutes.

Les épaisseurs optimales des différentes couches de cette nouvelle structure optimisée qui prend en compte les contraintes de fabrication sont proches du résultat précédent. La structure optimale se compose d'une couche supérieure de VO_2 de 34 nm, sur une couche de Ge de 479 nm, suivie d'une couche d' Al_2O_3 de 21 nm, une couche d'Au de 189 nm (optiquement épaisse), et enfin une couche de Ti de 20 nm (figure 5.24(a)).

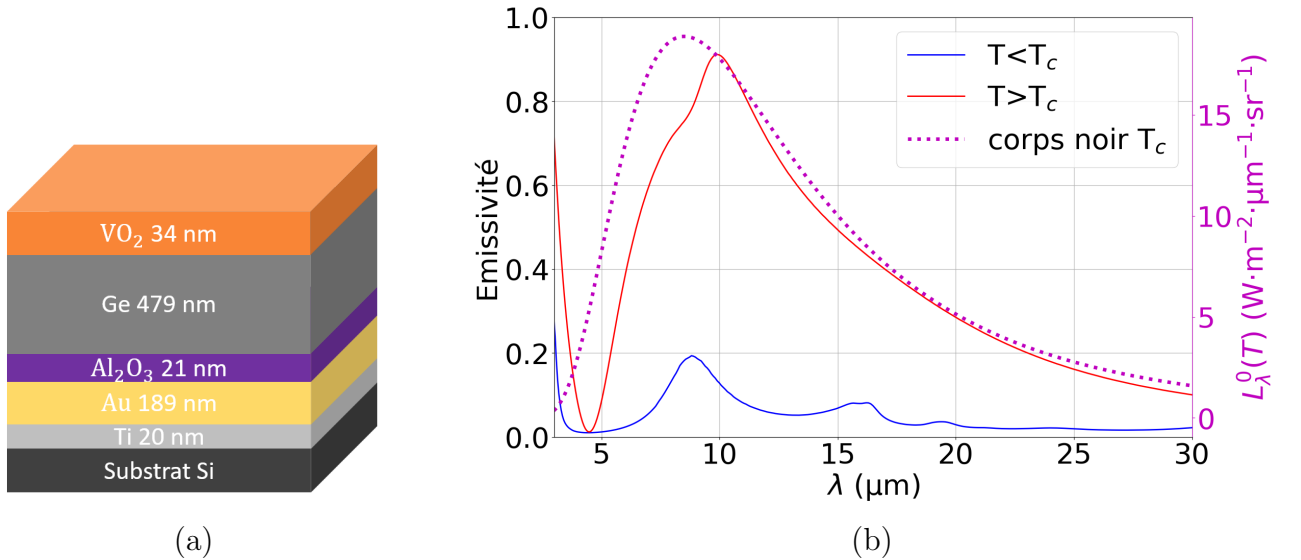


Figure 5.24 : Commutateur incluant un film mince d'alumine comme barrière de diffusion atomique entre la couche d'Au et de Ge. (a) Structure optimisée par AG ($F=1.32$). (b) Emissivité en incidence normale en fonction de la phase du VO_2 et émission du corps noir à T_c .

L'ajout de l' Al_2O_3 ne dégrade pas les performances optiques et la structure qui montre

toujours une faible émissivité en dessous de T_c et une émissivité élevée et à large bande spectrale au-dessus de T_c avec un maximum proche de $\lambda_{\text{Wien}}(T_c) = 8.5 \mu\text{m}$ (figures 5.24(b) et 5.25). Cette structure inverse efficacement le comportement radiatif du VO_2 massif dans l'infrarouge, comme le montre la figure 5.27 qui compare le flux radiatif émis par la structure optimale et par le VO_2 massif. Alors que le flux radiatif émis par le VO_2 massif diminue drastiquement à $T_c = 68^\circ\text{C}$, passant de $\Phi=502 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ à $\Phi=198 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ($F=0.04$), il passe de $\Phi=59 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ à $\Phi=370 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ($F=1.32$, figure 5.26) pour la structure optimisée.

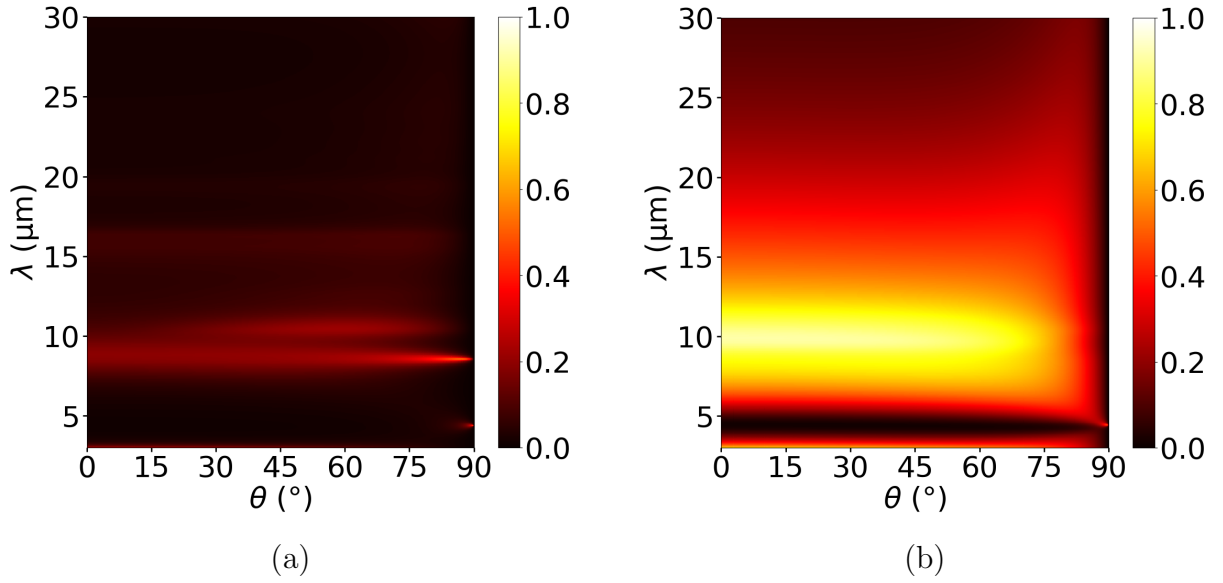


Figure 5.25 : Emissivité spectrale et directionnelle de la structure lorsque (a) le VO_2 est dans sa phase monoclinique ($T < T_c$) et (b) lorsque le VO_2 est dans sa phase rutile ($T > T_c$) respectivement.

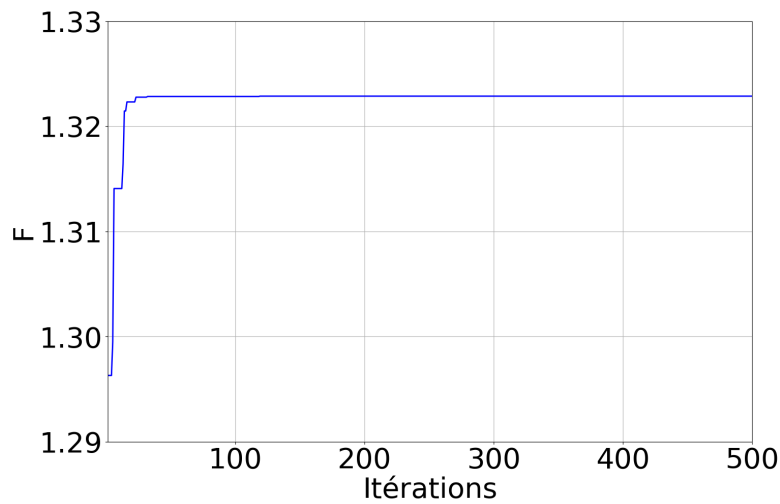


Figure 5.26 : Évolution de la figure de mérite au cours de l'optimisation par AG du commutateur incluant une barrière de diffusion atomique d' Al_2O_3 .

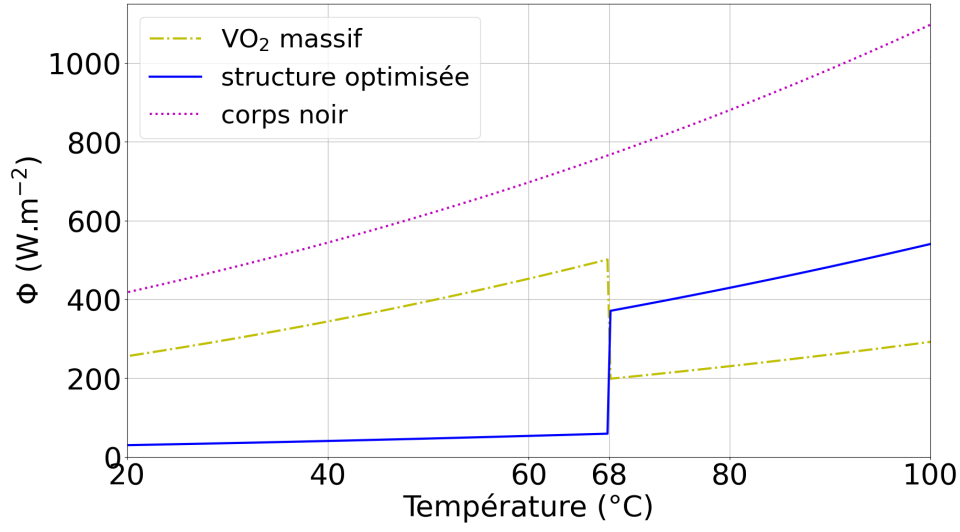


Figure 5.27 : Flux radiatif émis par le commutateur thermique autour de la température critique du VO₂ à $T_c=68^\circ\text{C}$. Ce flux est comparé au flux émis par du VO₂ massif et au flux émis par un corps noir à la même température.

Il est intéressant de noter qu'en théorie, comme nous l'avons vu précédemment, les performances du commutateur pourraient être améliorées au-delà de T_c en utilisant un espaceur diélectrique sans pertes avec un indice de réfraction plus faible [165].

5.4.2.3 Fabrication de la structure

La structure conçue a été fabriquée (figure 5.28). La couche de VO₂ a été déposée par ALD à 275 °C. Ce dépôt a été suivi d'un recuit à 450 °C pendant 5 minutes sous 35 sccm d'O₂ et 2000 sccm de N₂ pour permettre l'oxydation et la cristallisation et obtenir la phase monoclinique M1 du VO₂. La figure 5.29 montre un diffractogramme obtenu par diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD) de l'échantillon final VO₂|Ge|Al₂O₃|Au|Ti|substrat(Si) (après recuit). Les pics (001) et (211) du VO₂ monoclinique M1 sont les seuls pics notables provenant d'un composé de vanadium. La présence de ces pics indique la nature polycristalline de la couche. Le pic large noté x correspond au Ge amorphe, qui se cristallise partiellement lors du recuit, tandis que le pic noté * correspond à l'Au. Des mesures de spectroscopie Raman réalisées sur ce même échantillon (figure 5.30) confirment la présence du VO₂ M1. Avant recuit, seuls les pics caractéristiques du Ge amorphe sont présents (91 cm⁻¹ et 273 cm⁻¹) [178], tandis qu'après recuit, les pics aux positions 138 cm⁻¹, 190 cm⁻¹, 221 cm⁻¹, 337 cm⁻¹, 389 cm⁻¹, 440 cm⁻¹, 496 cm⁻¹, 617 cm⁻¹ et 817 cm⁻¹ montrent la présence du VO₂ M1 [179].

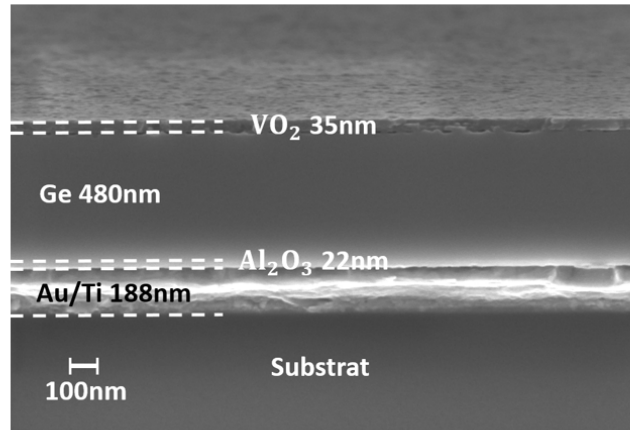


Figure 5.28 : Image MEB en coupe transversale du commutateur fabriqué.

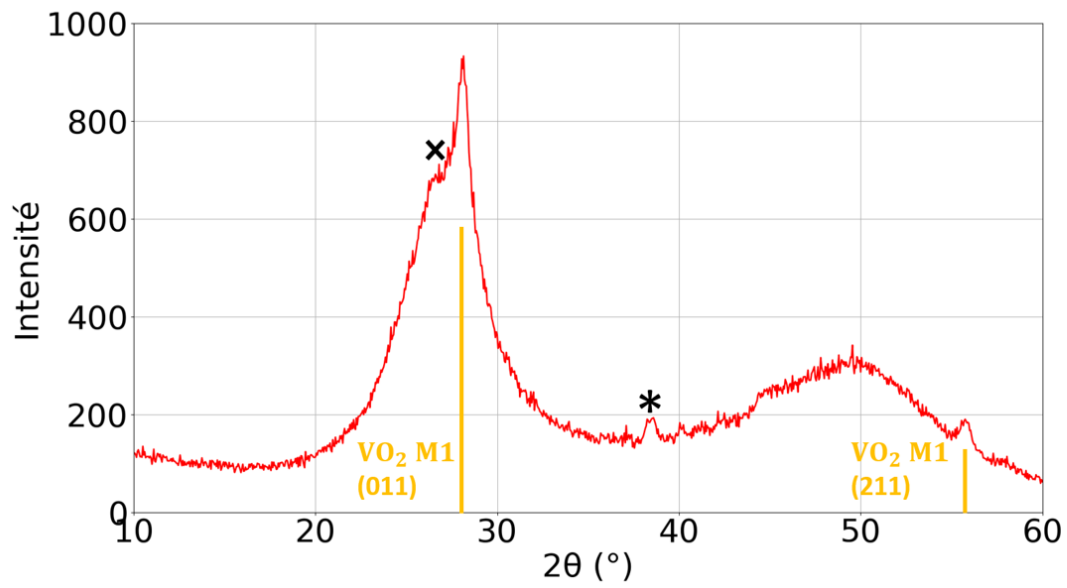


Figure 5.29 : Diffractogramme obtenu par GIXRD de la structure multicouche VO₂|Ge|Al₂O₃|Au|Ti|substrat(Si). Les pics (001) et (211) correspondent à la phase monoclinique M1 du VO₂, tandis que les pics notés x et * correspondent respectivement au Ge et à l'Au.

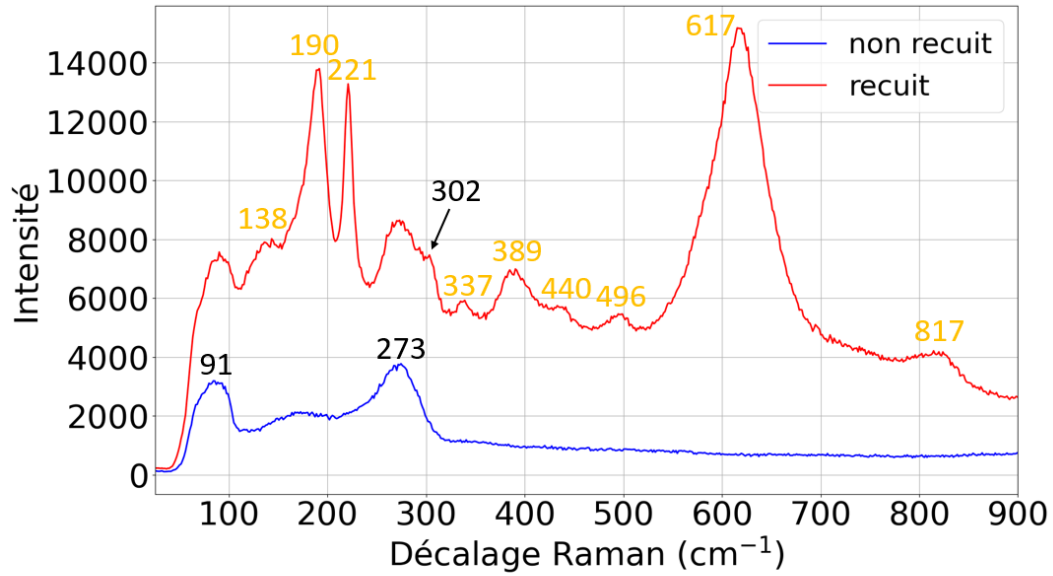


Figure 5.30 : Spectre Raman de la structure multicouche VO₂/Ge/Al₂O₃ |Au/Ti|substrat(Si) avant et après recuit. Les pics aux positions 91 cm⁻¹ et 273 cm⁻¹ correspondent au Ge amorphe et le pic à 302 cm⁻¹ au Ge cristallisé, tandis que les pics aux positions 138 cm⁻¹, 190 cm⁻¹, 221 cm⁻¹, 337 cm⁻¹, 389 cm⁻¹, 440 cm⁻¹, 496 cm⁻¹, 617 cm⁻¹ et 817 cm⁻¹ correspondent au VO₂ M1.

Comme mentionné précédemment, une fine couche d'Al₂O₃ a été incorporée entre les couches d'Au et de Ge pour prévenir la diffusion atomique de l'Au dans le Ge. La présence de cette couche empêche ainsi la dégradation des propriétés optiques après le recuit et limite l'augmentation de l'absorption dans l'infrarouge liée à la migration d'atomes dans la couche de Ge. Pour éviter cette diffusion, plusieurs revêtements ont été testés en remplaçant l'Au par un métal réfractaire à haute température, comme le tungstène (W) [180]. Cependant, le W étant moins réfléchissant que l'Au dans l'infrarouge, cette structure a été écartée car elle entraîne une absorption accrue de la structure à basse température (figure 5.31). Un commutateur à base de W a tout de même été fabriqué et caractérisé. Cette étude est présentée dans l'annexe B.

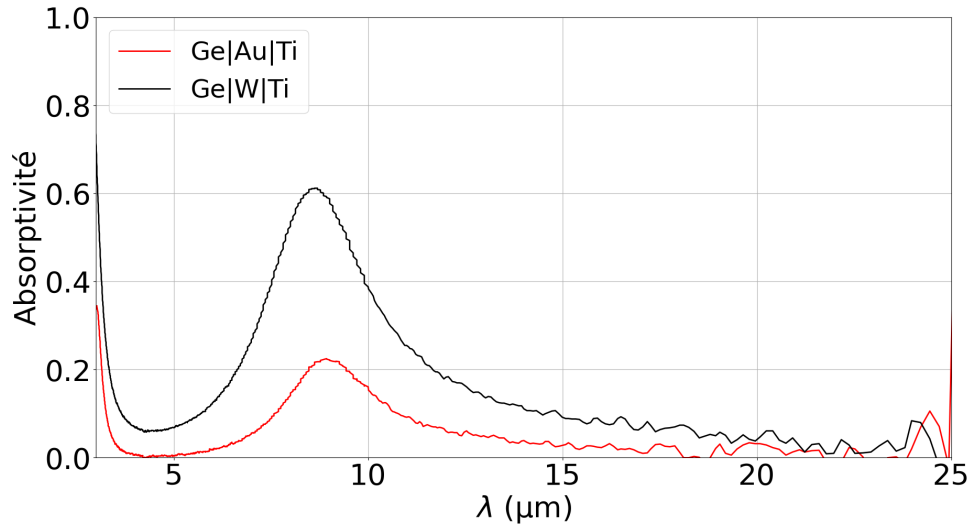


Figure 5.31 : Absorptivité des structures Ge(~ 500 nm)|Au(~ 200 nm)|Ti(~ 20 nm)|substrat(Si) et Ge(~ 500 nm)|W(~ 200 nm)|Ti(~ 20 nm)|substrat (Si).

L' Al_2O_3 à donc finalement été adopté pour sa faible contribution à l'absorption globale de la structure à basse température. Des tests expérimentaux ont été réalisés pour déterminer l'épaisseur minimale d' Al_2O_3 requise pour éviter la diffusion. Plusieurs échantillons Ge(~ 500 nm)| Al_2O_3 |Au(~ 200 nm)|Ti(~ 20 nm)|substrat ont été fabriqués avec des épaisseurs d' Al_2O_3 allant de 20 nm à 75 nm. Comme le montre la figure 5.32, l'absorption de ces échantillons dans l'infrarouge reste faible et équivalente avant et après recuit pour toutes les épaisseurs d' Al_2O_3 testées, à l'exception de la région autour de $10\ \mu\text{m}$ où l' Al_2O_3 absorbe. Ainsi, une couche d' Al_2O_3 de 20 nm suffit pour prévenir le mécanisme de diffusion sans augmenter l'absorption de la structure.

L'absence d'interdiffusion après recuit dans cette dernière structure est confirmée par imagerie MEB (figure 5.33) et par des profils de composition en profondeur obtenus par spectroscopie Auger (figure 5.34), qui démontrent que les matériaux déposés restent bien localisés après recuit sans diffusion entre les films.

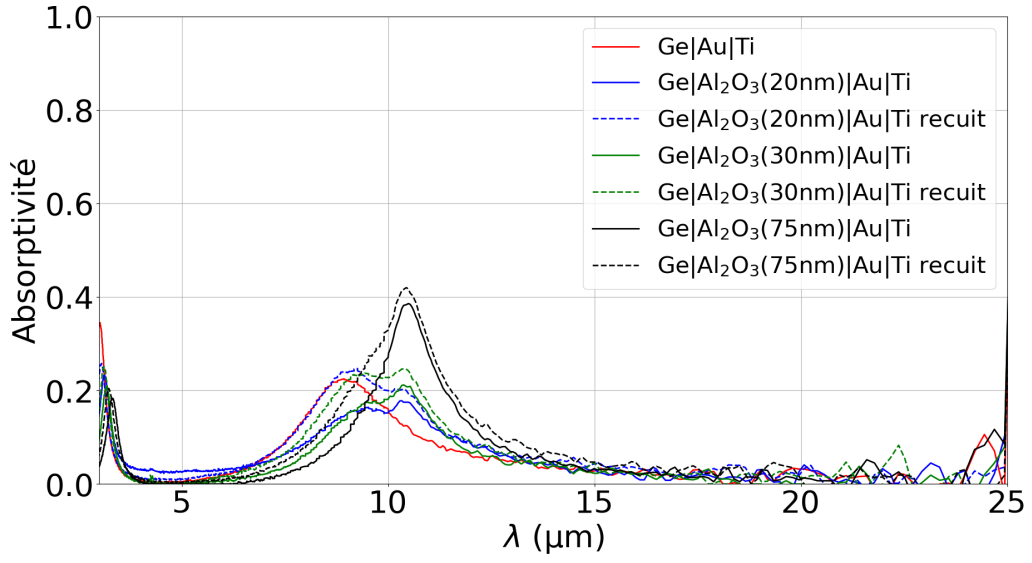


Figure 5.32 : Absorptivité des structures Ge(~ 500 nm)|Al₂O₃|Au(~ 200 nm)|Ti(~ 20 nm)|substrat(Si) avant et après un recuit à 450 °C pendant 5 minutes pour différentes épaisseurs d'Al₂O₃.

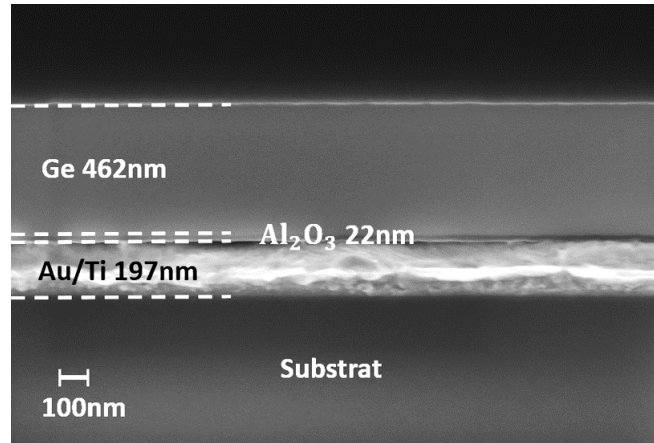


Figure 5.33 : Image MEB en coupe transversale de la structure Ge|Al₂O₃|Au|Ti|substrat(Si) après un recuit à 450 °C pendant 5 minutes. Les différentes couches qui composent la structure sont visibles, indiquant que les matériaux déposés restent bien localisés après le recuit.

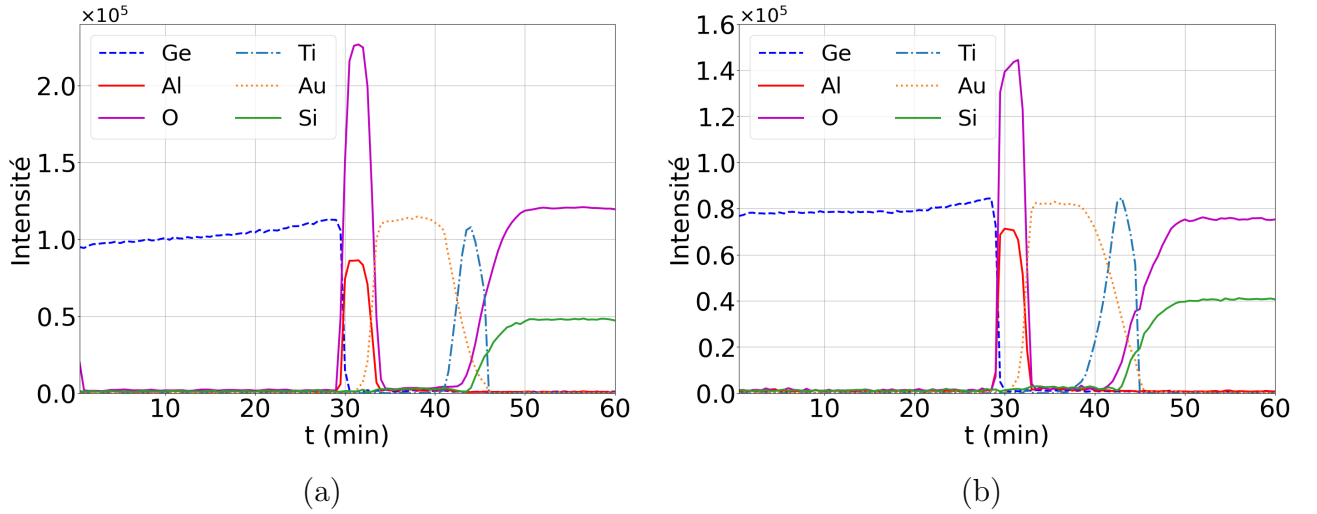


Figure 5.34 : Profils de composition en profondeur par spectroscopie Auger de la structure Ge(~ 500 nm)|Al₂O₃(~ 22 nm)|Au(~ 200 nm)|Ti(~ 20 nm)|substrat(Si) avant (a) et après (b) un recuit à 450 °C pendant 5 minutes. Les matériaux restent bien localisés après recuit.

5.4.2.4 Analyse physique du comportement optique

Les travaux précédents sur des commutateurs thermiques ont attribué l'émission large bande de ce dernier à haute température à la présence de résonances de Fabry-Perot [158–166]. Cependant, ces résonances sont intrinsèquement localisées en fréquence et ne peuvent pas expliquer simplement ce comportement.

Pour mettre en évidence ce comportement singulier, nous analysons ci-dessous les pertes électromagnétiques locales $\mathcal{P}(z) \propto \text{Im}(\varepsilon(z)) \times |E(z)|^2$ au sein de la structure ($E(z)$ est le champ électrique local) lorsque celle-ci est éclairée par un champ incident unitaire. Les figures 5.35(a,b,d,e) montrent l'intensité spectrale et spatiale du champ électrique au sein du commutateur et les pertes locales lorsqu'il est éclairé par un champ unitaire en incidence normale. On montre également la distribution du champ et des pertes au sein d'une structure similaire où le film de VO₂ a été remplacé par une couche d'Au (figure 5.35(c,f)).

Comme illustré sur la figure 5.35(a), pour le VO₂ monoclinique ($T < T_c$), l'intensité du champ électrique est particulièrement élevée et concentrée au sein des couches de VO₂ et de Ge, notamment à la longueur d'onde de résonance de la cavité autour de $8 \mu\text{m}$. De plus, les pertes correspondantes (figure 5.35(d)) restent minimales dans la couche de VO₂ puisque la partie imaginaire de la permittivité du VO₂ monoclinique approche zéro en dessous de $10 \mu\text{m}$ (figure 5.2(a)). En dessous de T_c , le comportement optique du système est donc principalement influencé par la forte réflexion de la couche d'Au. Malgré la faible émissivité infrarouge de la structure, des caractéristiques sont encore observables autour de $8 \mu\text{m}$ et entre $15 \mu\text{m}$

et $20\ \mu\text{m}$, comme le montre la figure 5.24(b). La figure 5.35(d) montre que le pic autour de $8\ \mu\text{m}$ provient principalement des pertes dans la couche d'Au inférieure, tandis que les caractéristiques observées entre $15\ \mu\text{m}$ et $20\ \mu\text{m}$ résultent de l'absorption au sein de la couche de VO_2 , où la composante imaginaire de sa permittivité augmente.

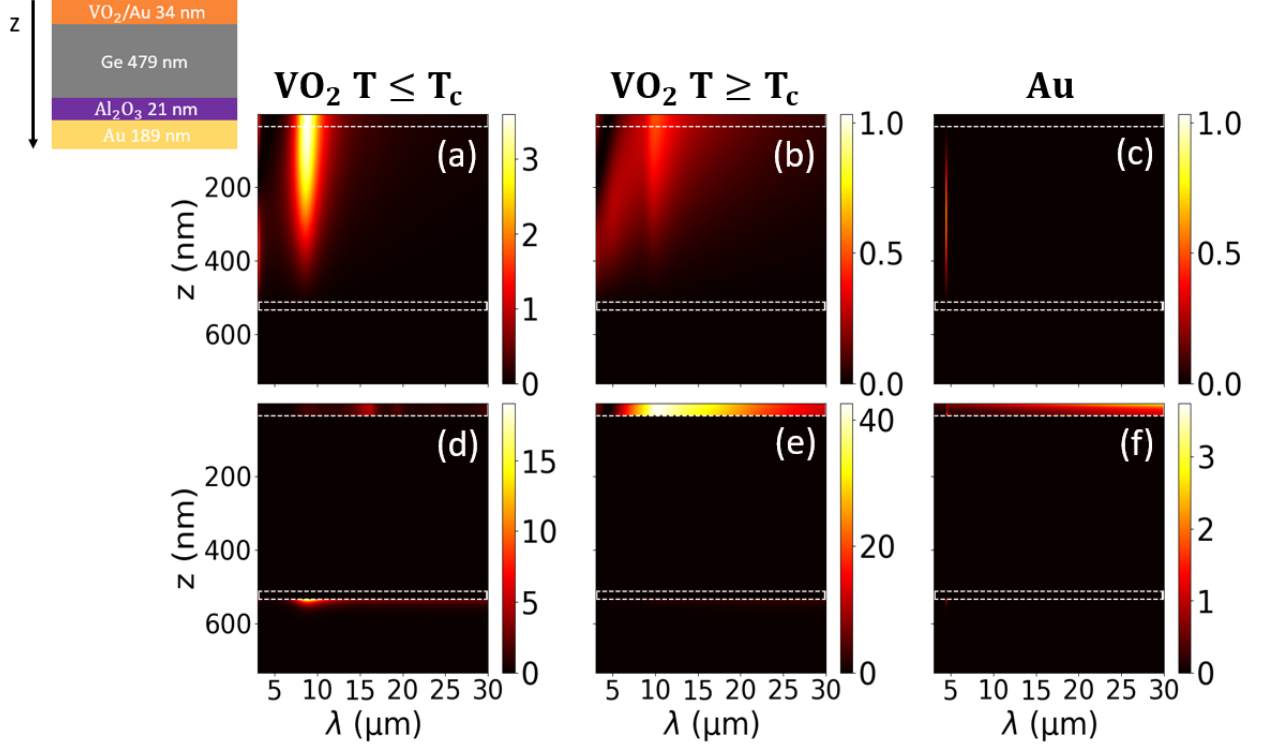


Figure 5.35 : Distribution spectrale et spatiale de l'intensité du champ électrique (a)-(b) du commutateur optimale (figure 5.24(a)) éclairé par un champ unitaire en incidence normale et distribution des pertes dans la structure (d)-(e). En (c) et (f) est représenté le champ et les pertes dans une structure similaire où la couche de VO_2 est remplacée par une couche d'or de même épaisseur. De haut en bas, nous avons la couche de VO_2/Au , la couche de Ge, la couche d' Al_2O_3 , puis la couche d'Au.

Au-dessus de sa température critique, le VO_2 massif présente un comportement métallique. Ce comportement est responsable d'une réflexion importante dans l'infrarouge [68]. Cependant, la valeur absolue de la partie imaginaire de la permittivité du VO_2 dans sa phase rutile est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle d'un métal, ce qui conduit à des changements notables dans son interaction avec la lumière. Alors que l'intensité du champ dans le système composé d'une couche d'Au est presque nulle sur toute la gamme spectrale (figure 5.35(c)), elle reste importante au sein du milieu lorsqu'une couche de VO_2 est utilisée (5.35(b)). Il en découle que, dans le premier cas, les pertes électromagnétiques associées (figure 5.35(f)) sont faibles et localisées près de la surface de l'Au sur une épaisseur de quelques nanomètres, tandis que les pertes dans la couche de VO_2 sont importantes, et ce, sur une large bande

spectrale (figure 5.35(e)).

Nous avons également réalisé une étude comparative des pertes dans une couche d'épaisseur 34 nm (épaisseur optimale) déposée sur un milieu semi-infini de Ge, comme illustré sur la figure 5.36(a), à celles d'une couche d'un film absorbant de même épaisseur et de permittivité $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$. Les pertes intégrées sur l'épaisseur de la couche $\int \mathcal{P}(z)dz$ sont calculées pour différentes longueurs d'onde ($\lambda=5\ \mu\text{m}$, $\lambda=15\ \mu\text{m}$ et $\lambda=25\ \mu\text{m}$) dans l'infrarouge (figure 5.36(b,c,d)). Plusieurs zones où les pertes sont maximales apparaissent en zones claires sur ces figures. Sur ces figures sont indiquées les pertes des structures composées d'un film de VO_2 et d'un film d'Au. Il apparaît clairement que ces pertes sont importantes en présence de VO_2 , et ce, pour toutes les longueurs d'onde, alors qu'elles sont faibles avec un film d'Au. De façon générale, lorsque la partie imaginaire de la permittivité du film ε_i devient trop élevée, les pertes diminuent considérablement en raison de la réflexion du champ électrique sur la couche supérieure. Pour $\lambda=5\ \mu\text{m}$, des zones étroites sont également visibles (figure 5.36(b)) pour des valeurs plus élevées de ε_r , provenant de résonances dans la couche supérieure qui forme une cavité absorbante.

Cette étude comparative démontre le rôle crucial de la nature métallique «molle» du VO_2 en phase rutile dans l'élargissement de l'émissivité du système, qui provient de sa permittivité relativement faible dans l'infrarouge en comparaison à celle d'un métal. Comme le montrent les figures 5.36(b,c,d), le VO_2 se trouve dans la zone où les pertes sont maximales pour toutes les longueurs d'onde considérées, ce qui en fait un matériau idéal pour obtenir une émissivité élevée dans l'infrarouge sur une large bande spectrale. Cela est dû à une pénétration importante du champ électrique dans la couche supérieure en comparaison au cas d'une couche métallique telle que l'Au, pour laquelle le champ est écranté en surface.

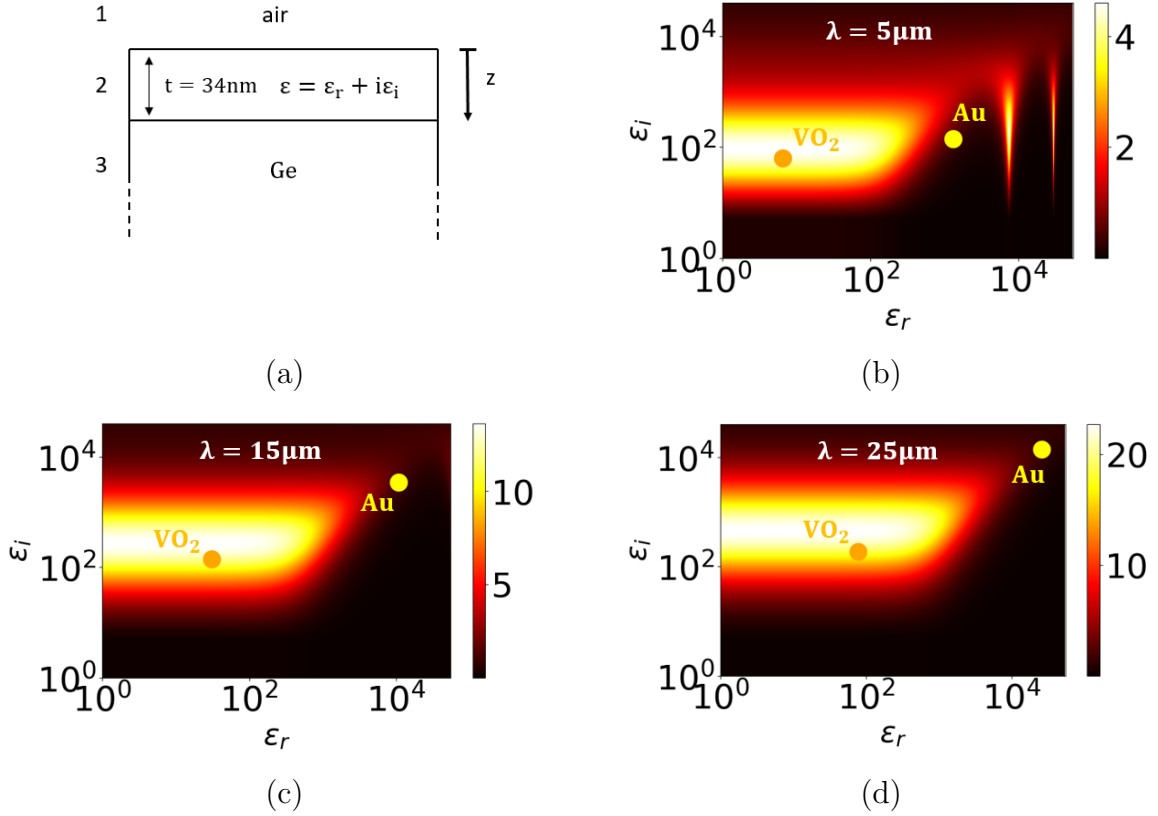


Figure 5.36 : Pertes intégrées dans la couche du système représenté en (a) pour (b) $\lambda=5\mu\text{m}$, (c) $\lambda=15\mu\text{m}$ et (d) $\lambda=25\mu\text{m}$. Les points oranges correspondent à la permittivité du VO_2 en phase rutile, tandis que les points jaune à celle de l'Au.

5.4.2.5 Démonstration par spectroscopie FTIR et par imagerie infrarouge du contraste d'émission dans l'infrarouge de la structure fabriquée

Le comportement optique du commutateur thermique fabriqué en fonction de la température a été caractérisé par spectroscopie FTIR. La transmission de l'échantillon étant strictement nulle dans l'infrarouge (présence de la couche d'Au) son émissivité est déterminée par des mesures de réflectivité. Cette réflectivité est mesurée sous trois angles d'incidence différents (20° , 45° et 60°) et à différentes températures en dessous et au dessus de T_c en utilisant un spectromètre FTIR en transmission équipé d'un dispositif adapté décrit au chapitre 4. Comme illustré dans la figure 5.37, l'émissivité infrarouge de la structure augmente considérablement au-delà de la température critique du VO_2 , ce qui est conforme au comportement prédit par les simulations.

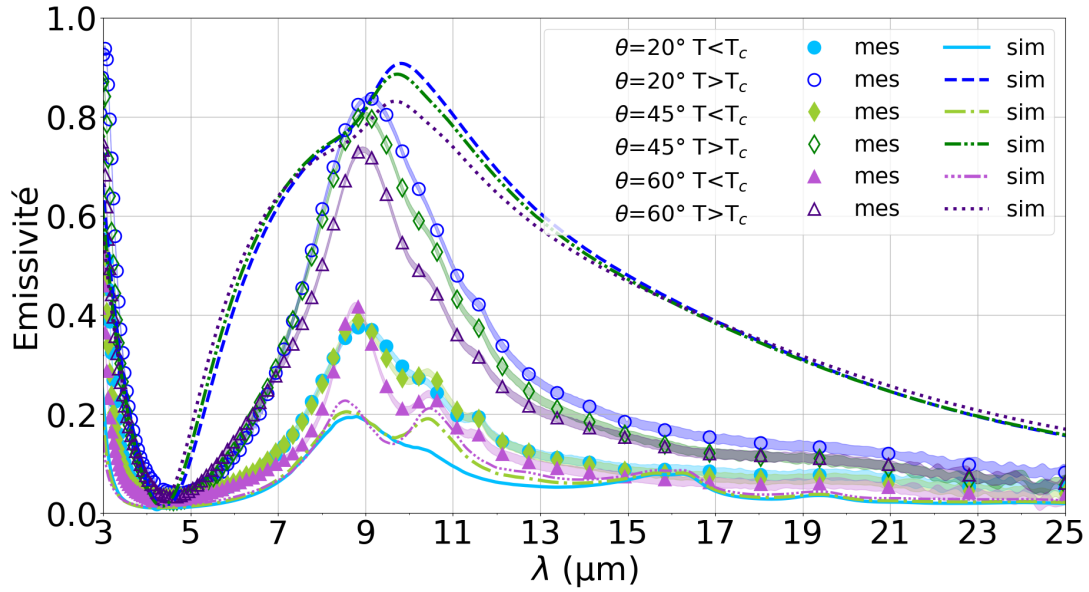


Figure 5.37 : Emissivité du commutateur mesurée par spectroscopie FTIR à 20°, 45° et 60° pour différentes températures (à 20 °C ($T < T_c$) et à 90 °C ($T > T_c$)) et comparées à l'émissivité calculée.

Cependant, on peut observer quelques différences entre l'émissivité mesurée et celle simulée. Le commutateur présente en effet une émissivité légèrement plus élevée à basse température par rapport aux prédictions théoriques. Par ailleurs, le pic d'émissivité à haute température est décalé spectralement vers les petites longueurs d'onde et moins large que celui obtenu théoriquement. On observe également des différences entre les émittances directionnelles mesurées et les prédictions théoriques (tableau 5.38).

		$\theta=20^\circ$	$\theta=45^\circ$	$\theta=60^\circ$
20°C	exp	0.15	0.14	0.13
	sim	0.08	0.09	0.09
90°C	exp	0.35	0.33	0.29
	sim	0.56	0.56	0.55

Figure 5.38 : Émittance directionnelle du commutateur fabriqué et simulé à différentes températures, en dessous et au-dessus de T_c (20 °C et 90 °C), et à trois angles d'incidence différents (20 °, 45 ° et 60 °).

Ces différences entre les résultats expérimentaux et les simulations peuvent être attribuées aux différences entre les propriétés optiques des matériaux fabriqués et celles extraites de la littérature qui ont été utilisées pour les simulations [70, 175–177]. En effet, comme discuté dans le chapitre 1, la morphologie du film mince de VO_2 (taille des grains, joints de grains,

densité) fabriqué peut varier significativement en fonction de la méthode de dépôt et du substrat, ce qui peut entraîner des disparités notables dans les propriétés optiques des films mince de VO_2 des échantillons fabriqués par rapport à ceux de la littérature.

Le comportement du commutateur a été illustré par des images thermiques infrarouges à différentes températures prises à l'aide d'une caméra infrarouge et comparé au comportement d'un film de VO_2 d'une épaisseur de 80 nm déposé sur un substrat de saphir, dont l'émissivité dans l'infrarouge est présentée à la figure 5.40. Les résultats des mesures, illustrés sur la figure 5.39, montrent que le commutateur présente un comportement optique dans l'infrarouge opposé à celui du film. En effet, il affiche une température apparente plus élevée que celle de l'échantillon $\text{VO}_2(\sim 80 \text{ nm})|\text{substrat}(\text{saphir})$ à haute température et plus faible à basse température.

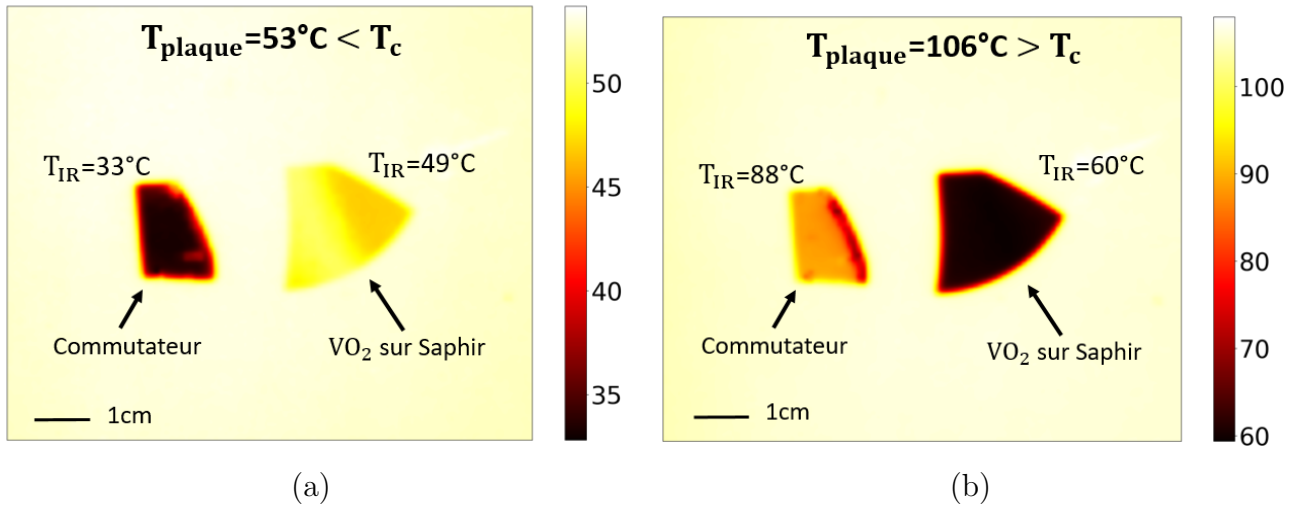


Figure 5.39 : Images thermiques du commutateur et de l'échantillon $\text{VO}_2(\sim 80 \text{ nm})|\text{substrat}(\text{saphir})$ en dessous (a) et au-dessus (b) de T_c . La température des échantillons est contrôlée à l'aide d'une plaque chauffante. Lorsque la température de la plaque est inférieure à T_c , le commutateur apparaît plus froid que l'échantillon $\text{VO}_2(\sim 80 \text{ nm})|\text{substrat}(\text{saphir})$ en raison de sa plus faible émissivité dans l'infrarouge. En revanche, lorsque la plaque est chauffée à une température supérieure à T_c , l'émissivité du commutateur augmente et il apparaît alors plus chaud.

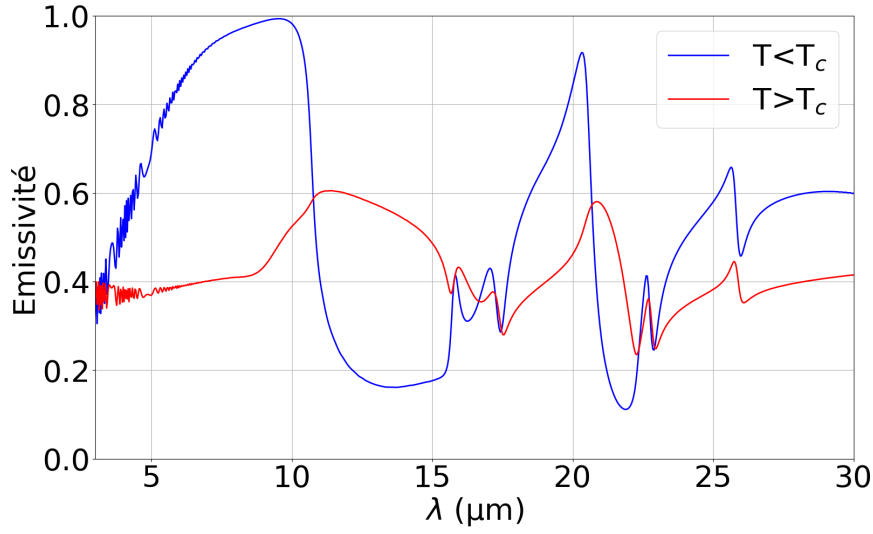


Figure 5.40 : Emissivité en incidence normale de la structure $\text{VO}_2(\sim 80 \text{ nm})|\text{substrat}(\text{saphir})$ pour les deux phases cristallines du VO_2 .

5.5 PERSPECTIVES D'AMÉLIORATION DU COMMUTATEUR : ÉCRAN DE SALISBURY AVEC ADAPTATEUR D'IMPÉDANCE

Nous décrivons ici quelques perspectives possibles pour améliorer les performances du commutateur à base de VO_2 en ajoutant une structure multicouche à adaptation d'impédance au-dessus de celui-ci. Ces structures fonctionnent en ajustant progressivement l'indice de réfraction des matériaux constituant les différentes couches afin de réduire la différence d'indice entre le milieu environnant (l'air) et le matériau sous-jacent (VO_2), dans le but de minimiser la réflexion du commutateur. La figure 5.41 présente un commutateur à base de VO_2 incorporant une structure à adaptation d'impédance.

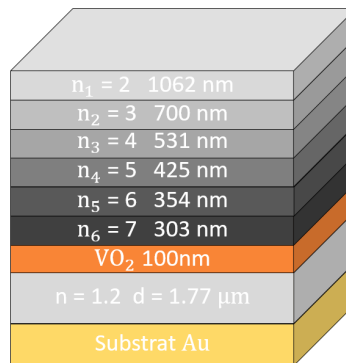


Figure 5.41 : Schéma de principe d'un commutateur à base de VO_2 incorporant une structure multicouche à adaptation d'impédance composée de couches de matériaux sans pertes dont les indices varient de 2 à 7.

L'adaptateur d'impédance est composé de 6 couches de matériaux sans pertes dont les indices varient de $n = 2$ à $n = 7$, créant ainsi un gradient d'indice entre l'indice de l'air ($n = 1$) et l'indice du VO₂ dans sa phase rutile, qui est $\simeq 8$ à la longueur d'onde de Wien du corps noir à T_c ($\lambda_{\text{Wien}}(T_c) = 8.5 \mu\text{m}$). Les épaisseurs des couches sont déterminées selon la relation $e_i = \frac{\lambda_{\text{Wien}}(T_c)}{4n_i}$, où e_i est l'épaisseur de la couche i et n_i son indice de réfraction. Cette condition permet de minimiser la réflexion à $\lambda_{\text{Wien}}(T_c)$ en créant des interférences destructives entre l'onde incidente sur la face supérieure de la couche i et celle qui parcourt un aller-retour après s'être réfléchi sur sa face inférieure. Cette adaptateur est déposé sur un film de VO₂ de 100 nm, lui-même déposé sur une cavité d'indice $n = 1.5$ et d'épaisseur $1.42 \mu\text{m}$, le tout sur un substrat d'or.

Comme le montre la figure 5.42, l'adaptateur d'impédance permet de minimiser efficacement la réflexion de la structure sur une large gamme spectrale dans l'infrarouge lorsque le VO₂ est dans sa phase rutile tout en augmentant la réflexion lorsque le VO₂ est dans sa phase monoclinique. Par conséquent, l'émissivité de la structure est importante sur une large gamme spectrale (>0.8) lorsque le VO₂ est dans sa phase rutile tandis qu'elle est faible (<0.2) lorsque le VO₂ est dans sa phase monoclinique (figure 5.43). Ce commutateur a une figure de mérite $F=1.7$, proche de sa valeur maximale, et il émet un flux de chaleur $\Phi=595 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ à T_c pour le VO₂ en phase rutile (85% de l'émission d'un corps noir) et de seulement $\Phi=44 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le VO₂ en phase monoclinique.

L'ajout de l'adaptateur d'impédance a significativement amélioré les performances du commutateur par rapport aux structures étudiées précédemment. Bien qu'il existe des matériaux présentant de faibles pertes dans l'infrarouge sur une large bande spectrale et un faible indice de réfraction (comme le CaF₂, le ZnS, le BaF₂, le ZnSe ou le MgF₂), cette conception reste théorique à ce jour, car elle nécessite également des matériaux qui combinent de faibles pertes dans l'infrarouge avec un indice de réfraction élevé. Le Pb_{1-x}Ge_xTe possède effectivement un indice de réfraction élevé dans l'infrarouge [181, 182], mais la présence de Pb demeure problématique en raison de sa toxicité et de son impact environnemental.

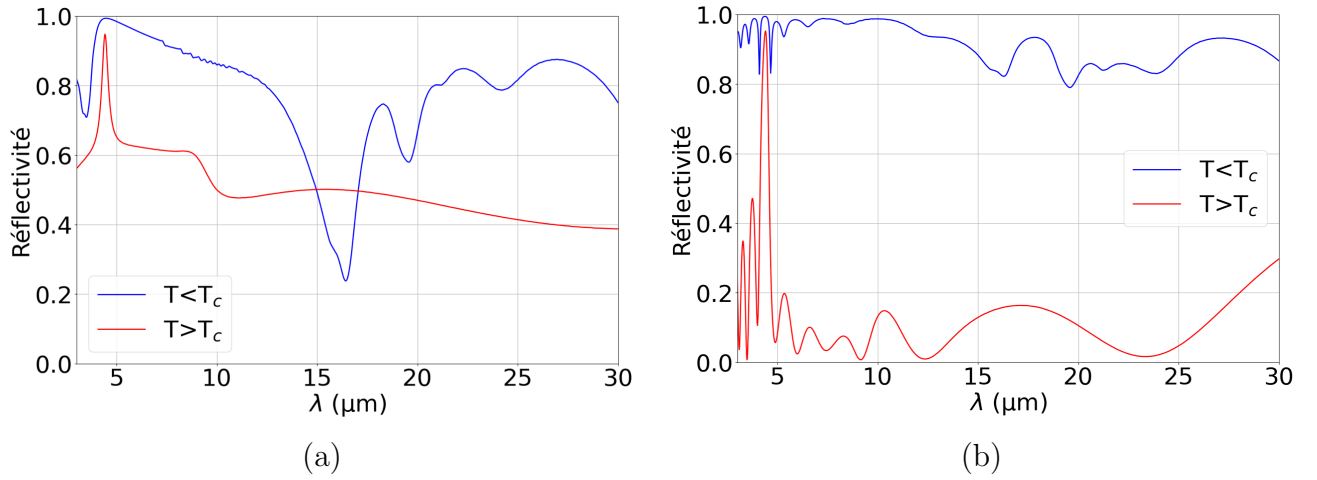


Figure 5.42 : Réflectivité en incidence normale du commutateur représenté sur la figure 5.41 sans (a) et avec (b) l'adaptateur d'impédance.

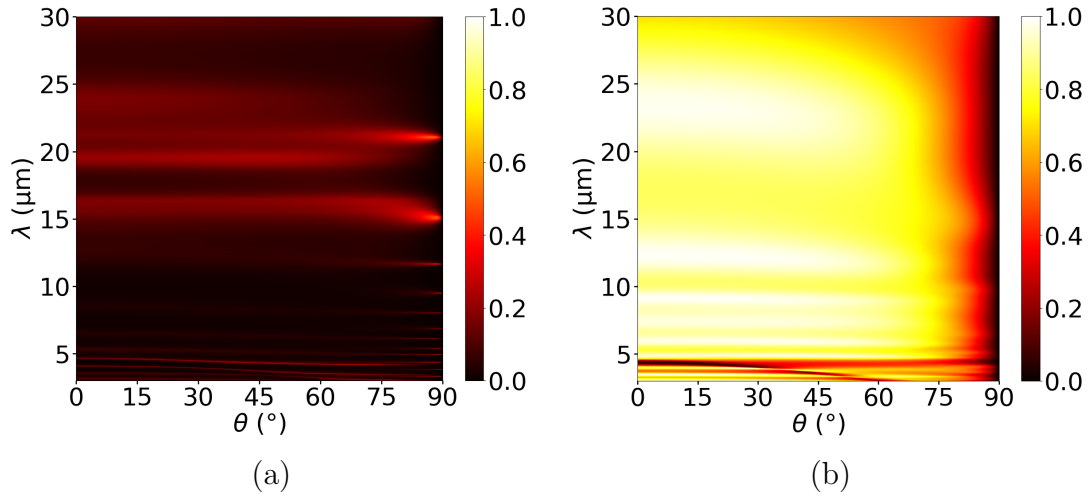


Figure 5.43 : Émissivité spectrale et directionnelle du commutateur représentée sur la figure 5.41 pour (a) $T < T_c$ et (b) $T > T_c$.

5.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié des émetteurs thermiques multicouches élémentaires de type écran de Salisbury à base de VO_2 . Ces analyses nous ont permis d'identifier les paramètres clés influençant l'émissivité infrarouge de ces structures, tels que l'indice de la cavité diélectrique et l'épaisseur du film de VO_2 . Nous avons ensuite utilisé une méthode d'optimisation pour concevoir un commutateur thermique à base de VO_2 qui présente une émissivité différentielle positive dans l'infrarouge autour de $T_c = 68^\circ\text{C}$. Ce système est entièrement piloté par la température grâce à la présence d'une couche mince de VO_2 . Contrairement

au VO₂ massif, il émet un faible flux de chaleur en dessous de T_c (faible émissivité dans l'infrarouge) et un flux élevé au-dessus de cette température (forte émissivité dans l'infrarouge à large bande spectrale). Ce flux calculé à T_c passe d'environ $59 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ à $370 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. La répartition spatiale et spectrale de l'intensité du champ électrique ainsi que celle des pertes au sein de la structure ont été étudiées. L'émissivité large bande spectrale observée au-dessus de T_c est clairement attribuée à la nature faiblement métallique des films de VO₂, qui permet une pénétration importante du champ électrique dans la structure et de provoquer une augmentation des pertes, et ce, sur une large bande spectrale. La structure a été fabriquée et entièrement caractérisée par diffraction de rayons X (DRX), imagerie MEB et spectroscopie AUGER. Les performances du commutateur ont été démontrées par des mesures de spectroscopie FTIR à différentes températures en bon accord avec les prédictions théoriques. L'augmentation significative du flux radiatif émis à $T > T_c$ permet un refroidissement radiatif efficace de la surface et fait de ce système un revêtement potentiellement intéressant pour le management thermique. Cependant, des améliorations pourraient encore être apportées au commutateur. En effet, les propriétés optiques des couches minces utilisées restent pour le moment partiellement connues. Des mesures directes de leurs propriétés pourraient être réalisées, par exemple par ellipsométrie spectroscopique dans l'infrarouge. Une meilleure connaissance de ces propriétés pourrait permettre d'améliorer le design optique du commutateur en réduisant, entre autres, les disparités observées entre les mesures et les simulations. On peut également se questionner sur la présence éventuelle de diffusion atomique entre les couches de VO₂ et de Ge, ainsi que sur les contraintes mécaniques exercées sur la couche de VO₂ par la couche de Ge, qui peuvent influencer sur la qualité de la transition de phase du VO₂ et donc sur le comportement optique global de la structure. Ce type de commutateur est prometteur pour le refroidissement radiatif passif, la protection thermique et, plus généralement, pour la gestion thermique sans apport externe d'énergie.

Conclusion générale

Dans ces travaux de thèse, nous avons proposé des solutions innovantes pour la gestion thermique, basées sur des revêtements multicouches composés de matériaux thermochromes tels que le VO_2 . Les propriétés optiques de ces revêtements sont entièrement pilotées par la température, sans nécessiter d'apport d'énergie externe. Ces solutions présentent donc l'avantage d'être entièrement passives.

Dans un premier temps, nous avons étudié la validité de la loi de Kirchhoff pour prédire l'émission thermique de structures anisothermes composées de matériaux polaires, tels que le SiC, mais aussi de métaux, comme Au. Nous avons ainsi mis en évidence des écarts significatifs entre le flux de chaleur prédit par l'approche radiométrique et celui exact issu de la théorie de l'électrodynamique fluctuacionnelle. Lorsque le système est structuré à l'échelle de la longueur d'onde thermique, nous avons montré que des mécanismes d'interférence conduisent à des écarts de prédiction importants entre l'approche radiométrique et fluctuacionnelle. Nous avons établi que ces écarts peuvent dépasser 40% lorsque le gradient de température au sein de la structure est de l'ordre d'une centaine de degrés, tandis qu'ils restent inférieurs à 20% lorsque la structure est isotherme. Ce travail, bien que préliminaire, souligne l'importance de recourir à des modèles plus précis que l'approche radiométrique pour prédire correctement le comportement thermo-optique de structures photoniques complexes.

Nous avons ensuite proposé une conception innovante de vitrage pour répondre à la problématique de la gestion thermique des bâtiments. Ce vitrage à base de VO_2 présente de très bonnes performances pour la régulation thermo-optique des bâtiments sans apport d'énergie extérieure. Ce système, auto-régulé par l'effet de serre et par la présence de VO_2 , permet de réduire le flux de chaleur entrant dans le bâtiment d'environ $400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ pendant les heures les plus chaudes de la journée, comparé à une fenêtre traditionnelle, tout en conservant de bonnes propriétés de transmission dans le visible. Que ce soit pour des bâtiments résidentiels, des infrastructures industrielles ou d'autres systèmes nécessitant une gestion énergétique efficace, les fenêtres à base de VO_2 représentent une avancée majeure vers des solutions durables et économes en énergie. Cependant, bien que cette technologie présente un fort potentiel, des défis subsistent, notamment en ce qui concerne le coût de production et l'optimisation des performances optiques dans le spectre visible. Des recherches supplémentaires sont encore nécessaires pour améliorer cette technologie. Ce mécanisme de régulation thermo-optique par effet de serre pourrait être utilisé pour la gestion thermique d'autres systèmes, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications dans le domaine de la gestion thermique.

Nous nous sommes ensuite intéressés au développement de revêtements multicouches à base de VO_2 pour la conception de commutateurs thermiques. Contrairement au VO_2 massif, ces structures présentent une forte émissivité dans l'infrarouge à haute température (au-dessus de la température critique du VO_2) et une faible émissivité en deçà. Nous avons conçu un commutateur à l'aide d'une méthode de conception optimale basée sur un algorithme d'optimisation génétique intégrant les contraintes de fabrication de la structure. L'étude des pertes locales au sein de la structure a permis de mettre en évidence l'origine physique du comportement thermique du commutateur. Ce comportement est lié à la nature «semi-métallique» du VO_2 dans sa phase rutile, dont les pertes, bien que plus faibles que celles d'un métal traditionnel, sont suffisamment importantes sur une large bande spectrale dans l'infrarouge pour permettre une absorption et de facto une forte émission. Le changement d'émissivité de la structure fabriquée a ensuite été démontré expérimentalement à l'aide de mesures par spectroscopie FTIR et d'images par caméra infrarouge à différentes températures.

Ce type de commutateur à émissivité différentielle positive ouvre la voie à de multiples applications dans le domaine du refroidissement radiatif et de la protection thermique. Cependant, des améliorations peuvent encore être envisagées. La mesure des propriétés optiques des matériaux déposés en couches minces pourrait permettre de réduire l'écart observé entre les mesures expérimentales et les simulations théoriques et ainsi concevoir des commutateurs affichant de meilleures performances. De plus, l'ajout d'une structure anti-réfléchissante sur la face avant de la structure devrait permettre de concevoir des commutateurs très efficaces. Cependant, cette direction de recherche est intimement liée à la disponibilité de matériaux d'indices variables et transparents dans l'infrarouge sur une large bande spectrale pour un résultat optimal.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont montré que l'utilisation de matériaux à transition de phase tels que le VO_2 a permis la conception et le développement de solutions prometteuses pour le contrôle passif du flux de chaleur émis par un solide en fonction de sa température. Ces concepts à base de matériaux thermochromes présentent un fort potentiel pour la gestion thermique dans de nombreux secteurs, allant de la gestion thermique des bâtiments au contrôle thermique dans le spatial.

Annexes

A CALCUL DE LA VARIATION TEMPORELLE DU FLUX SOLAIRE INCIDENT SUR UN VITRAGE

Nous explicitons ici comment calculer la variation temporelle du flux solaire incident sur une surface située sur Terre. Pour cela, il est nécessaire de connaître la variation temporelle de l'angle d'incidence $\theta(t)$ que forment les rayons solaires et la normale à la surface. Cet angle dépend de la trajectoire du Soleil.

Nous avons besoin de deux systèmes de coordonnées pour exprimer la position du Soleil : les coordonnées équatoriales (figure A.1) et les coordonnées locales (figure A.2).

Coordonnées équatoriales

La déclinaison solaire, notée δ , est l'angle entre la direction Terre-Soleil et le plan de l'équateur terrestre (figure A.1). Elle représente l'une des deux coordonnées équatoriales du Soleil, l'autre étant l'angle horaire, que nous décrirons par la suite. La déclinaison atteint un maximum au solstice d'été (vers le 21 juin) et un minimum au solstice d'hiver (vers le 21 décembre). Il est courant de l'approximer par la formule de *Cooper*

$$\delta = 23.45 \sin \left(\frac{2\pi(J + 284)}{365} \right), \quad (\text{A-1})$$

où J correspond au rang du jour dans l'année ($J=1$ correspond au 1er janvier).

L'angle horaire ω est la deuxième coordonnée équatoriale du Soleil. Il est défini comme l'angle, compté positivement vers l'ouest, entre la position actuelle du plan méridien local et la position de ce même méridien à midi vrai

$$\omega = 15(12 - H), \quad (\text{A-2})$$

où H représente l'heure solaire vraie (12h lorsque le centre du Soleil passe dans le plan méridien local).

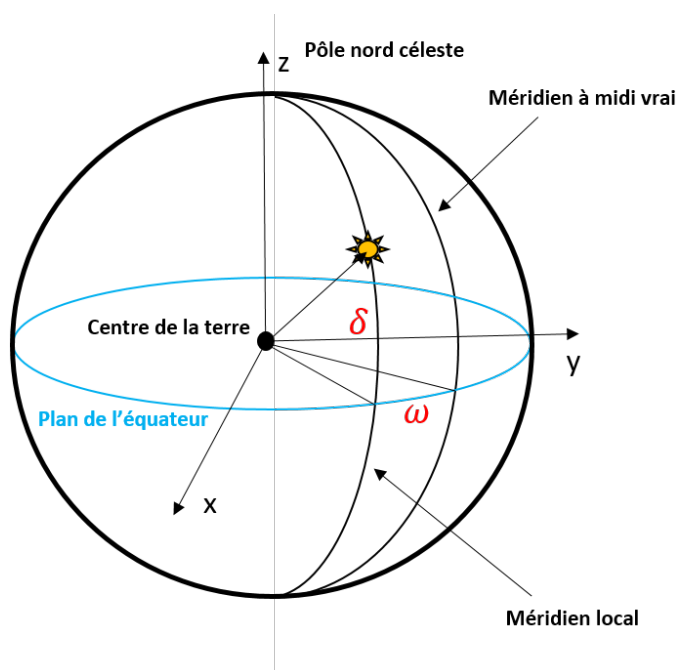


Figure A.1 : Système de coordonnées équatoriales. δ est la déclinaison solaire et ω est l'angle horaire.

L'heure locale, quant à elle, est associée à un fuseau horaire de référence. Les différents territoires sont rattachés à l'un des 24 fuseaux horaires en fonction de considérations géographiques et politiques. La France est rattachée au fuseau horaire GMT+1. Cela signifie que, par rapport au méridien géographique le plus proche, l'heure locale subit une avance d'une heure par rapport à l'heure du méridien de référence (ΔH_1). De plus, pour des raisons économiques visant à mieux aligner les périodes d'activité avec les périodes d'ensoleillement, le décalage est augmenté d'une heure en été.

À l'intérieur d'un fuseau horaire, il est possible de se situer entre 7.5° Est (+1/2h) et 7.5° Ouest (-1/2h) par rapport au méridien central du fuseau. Ce décalage géographique est pris en compte par le facteur ΔH_g , qui dépend de l'écart de longitude entre le méridien local et le méridien central du fuseau. On considère une avance de 4 minutes par degré de décalage vers l'est et un retard de 4 minutes par degré vers l'ouest.

L'heure solaire vraie peut être déduite de l'heure locale comme suit

$$H = H_1 - \Delta H_1 + \Delta H_g - E, \quad (\text{A-3})$$

où E est déterminé à partir de l'équation du temps.

Pour que le Soleil revienne dans le plan méridien local lors de la rotation de la terre, il faut en moyenne 24 heures. Cependant, la vitesse orbitale de la Terre n'est pas constante, elle est plus rapide lorsqu'elle se rapproche du Soleil. De plus, l'axe de rotation de la Terre est

incliné par rapport à la normale au plan de son orbite. En conséquence, l'angle de rotation que la Terre doit parcourir pour que le Soleil revienne dans le plan méridien local varie, ce qui entraîne un écart périodique entre le temps vrai et le temps moyen. Cet écart est décrit par l'équation du temps, qui donne la différence entre le temps moyen et le temps vrai en fonction du jour de l'année. Une formule simplifiée, valable pour la période 2013-2023, permet de déterminer l'équation du temps avec une précision suffisante

$$E = 7.36 \sin \left(\frac{2\pi J'}{365.242} - 0.071 \right) + 9.92 \sin \left(\frac{4\pi J'}{365.242} + 0.357 \right) + 0.305 \sin \left(\frac{6\pi J'}{365.242} + 0.256 \right), \quad (\text{A-4})$$

où J' correspond au rang du jour (compté à partir du 1er janvier 2013).

Coordonnées locales

Les coordonnées locales sont centrées sur la position de l'observateur. Elles correspondent à la hauteur h et à l'azimut α (figure A.2).

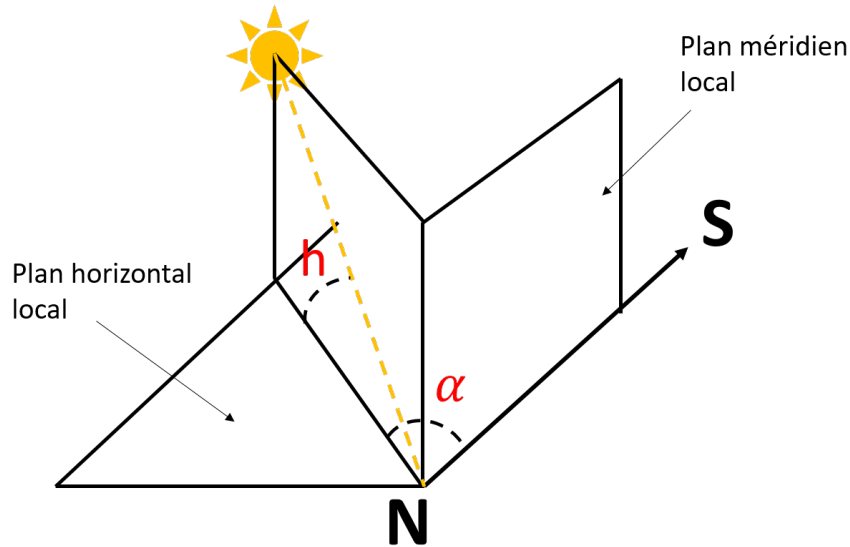


Figure A.2 : Système de coordonnées locales. h correspond à la hauteur et α à l'azimut.

La hauteur peut être obtenue à partir de l'angle horaire ω , de la déclinaison δ et de la latitude λ du lieu où se trouve la surface

$$\sin(h) = \sin(\delta) \sin(\lambda) + \cos(\delta) \cos(\lambda) \cos(\omega). \quad (\text{A-5})$$

L'azimut α se déduit de la hauteur h , de la déclinaison δ et de l'angle horaire ω

$$\sin(\alpha) = \frac{\cos(\delta) \sin(\omega)}{\cos(h)}. \quad (\text{A-6})$$

Angle d'incidence des rayons solaires sur une surface

En connaissant la position du Soleil dans les deux systèmes de coordonnées, il est possible d'exprimer l'angle θ que forment les rayons solaires avec une surface située sur Terre (équation A-7). La surface est repérée par son inclinaison s , correspondant à l'angle par rapport au plan horizontal, ainsi que par son azimut local γ , défini comme l'angle entre la normale de la surface et le plan méridien local.

$$\begin{aligned} \cos(\theta) = & \sin(\delta) \sin(\lambda) \cos(s) - \sin(\delta) \cos(\lambda) \sin(s) \cos(\gamma) \\ & + \cos(\delta) \cos(\lambda) \cos(s) \cos(\omega) + \cos(\delta) \sin(\lambda) \sin(s) \cos(\gamma) \cos(\omega) \\ & + \cos(\delta) \sin(s) \sin(\gamma) \sin(\omega) \end{aligned} \quad (\text{A-7})$$

Pour calculer le flux incident sur la surface, nous utilisons la distribution AM1.5 qui a été mesurée pour une distance zénithale de 48.2° et un rayonnement solaire normal à la surface [?]. Cette distribution correspond à un coefficient de masse d'air de 1.5, c'est-à-dire que la distance que parcourent les rayons solaires lors de la mesure est 1.5 fois la distance que parcourent les rayons lorsque le Soleil est au zénith. Toutefois, le Soleil se déplaçant au cours d'une journée, l'épaisseur d'atmosphère traversée par les rayons solaires varie. En modélisant l'atmosphère terrestre par une enveloppe sphérique, il est possible d'approximer le coefficient AM en fonction de la hauteur h comme suit

$$\text{AM} = \sqrt{(r \cos(\frac{\pi}{2} - h))^2 + 2r + 1} - r \cos(\frac{\pi}{2} - h), \quad (\text{A-8})$$

où $r = \frac{R_T}{h_{\text{atm}}} \approx 708$, pour $R_T = 6371 \text{ km}$ et $h_{\text{atm}} = 9 \text{ km}$. L'intensité du rayonnement solaire $\text{IG}(t)$ reçu par la surface en fonction de l'AM et du temps s'exprime

$$\text{IG}(t) = 1.1 \times I_0 \times 0.7 \times \text{AM}^{-0.678} \times \cos(\theta(t)), \quad (\text{A-9})$$

où $I_0 = 1353 \text{ W.m}^{-2}$ correspond à la puissance du rayonnement solaire reçue par la Terre avant le passage de l'atmosphère. Le coefficient 1.1 reflète le fait que la composante diffusée du rayonnement représente environ 10% de la composante directe, et le coefficient 0.7 correspond au fait que 70% du rayonnement incident sur Terre est transmis par l'atmosphère.

Finalement, pour obtenir la puissance du rayonnement solaire absorbée par une surface d'émissivité $\epsilon(\theta(t), \lambda)$, on utilise l'information spectrale donnée par AM1.5 pondérée par la

fonction IG(t)

$$P(t) = IG(t) \times \frac{\int AM1.5(\lambda)\epsilon(\theta(t), \lambda)d\lambda}{\int AM1.5(\lambda)d\lambda}. \quad (A-10)$$

Exemple : Soit une surface située à Paris, orientée plein sud et inclinée à 48.2°. La puissance du rayonnement solaire incidente sur cette surface au cours de la journée du 1er juillet 2021 est représentée sur la figure A.3.

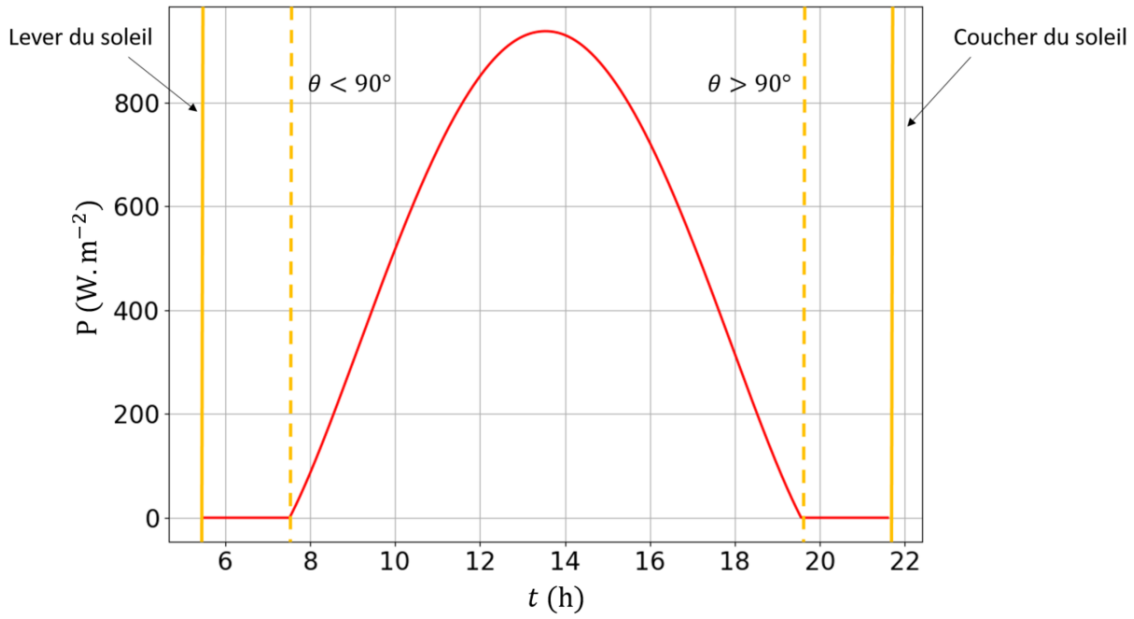


Figure A.3 : Puissance solaire incidente sur une surface orientée plein sud, inclinée à 48.2° et située à Paris pendant la journée du 1er juillet 2021. Lorsque l'angle d'incidence entre les rayons solaires et la surface est supérieur à 90°, le rayonnement incident sur la surface est supposé nul.

B CONCEPTION ET FABRICATION D'UN COMMUTATEUR À BASE DE VO₂/GE/W

Un commutateur à base de VO₂, de Ge et de W a été optimisé, fabriqué et caractérisé. Les propriétés optiques du VO₂ utilisées pour l'optimisation sont issues de [70], celles du W de [183] et l'indice du Ge est $n = 4.16$. Le nombre maximal de couches est fixé à 3 (hors substrat et couche d'accroche de Ti). À partir de ces matériaux, l'AG converge vers la structure optimale schématisée sur la figure B.4(a). Cette structure présente une émissivité importante sur une large gamme spectrale dans l'infrarouge à haute température ($T > T_c$) (figures B.4(b) et B.5(b)), lui permettant d'émettre un flux de chaleur de $\Phi = 372 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ et une émissivité faible à basse température ($T < T_c$) (figures B.4(b) et B.5(a)) pour un flux émis de $\Phi = 76 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ($F = 1.28$).

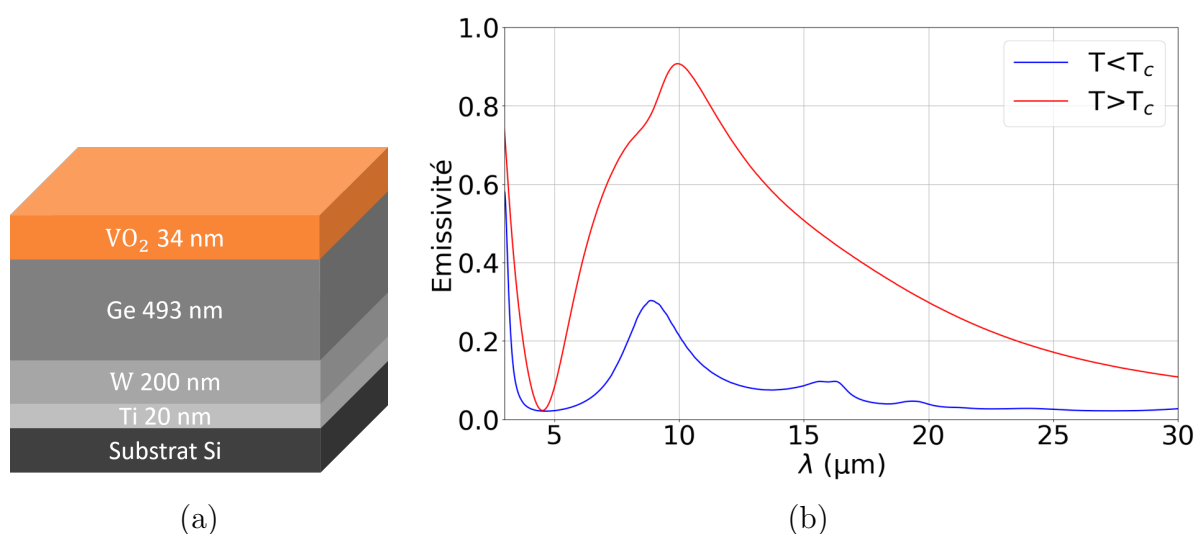


Figure B.4 : Commutateur à base de VO₂/Ge/W. (a) Structure optimisée par AG ($F=1.28$). (b) Émissivité en incidence normale de la structure optimale en fonction de la phase du VO₂.

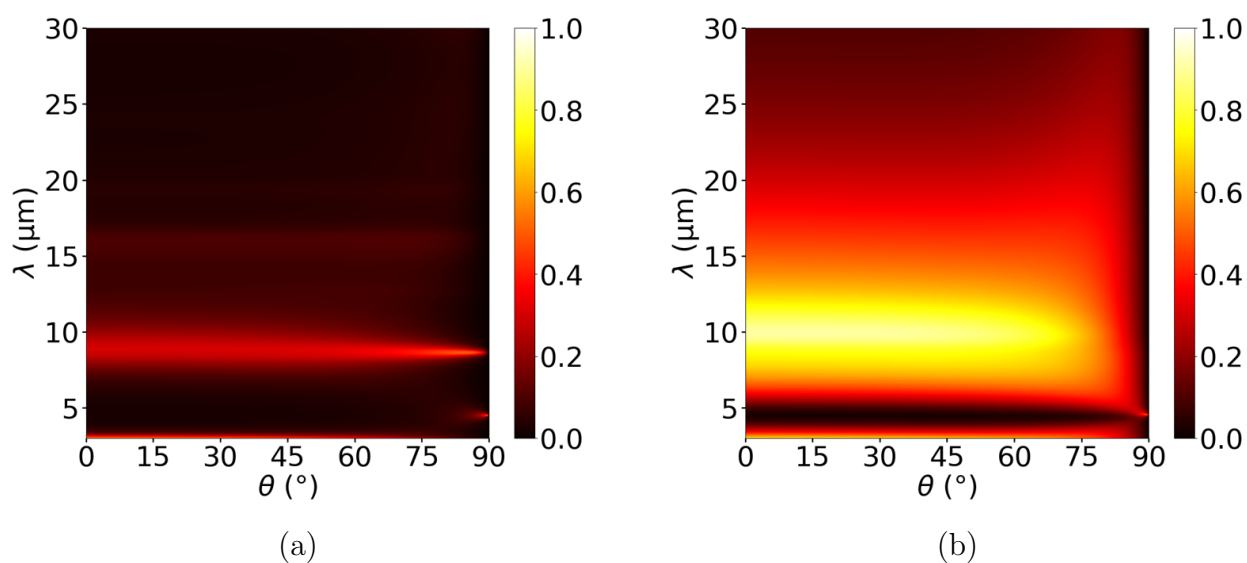


Figure B.5 : Emissivité spectrale et directionnelle de la structure schématisée sur la figure B.4(a) lorsque (a) le VO₂ est dans sa phase monoclinique ($T < T_c$) et (b) le VO₂ est dans sa phase rutile ($T > T_c$).

Cette structure a ensuite été fabriquée (figure B.6) et entièrement caractérisée. Ici, W est utilisé en raison de ses propriétés réfractaires afin d'éviter le mécanisme de diffusion d'atomes dans la couche de Ge après le recuit nécessaire à l'obtention du film de VO₂.

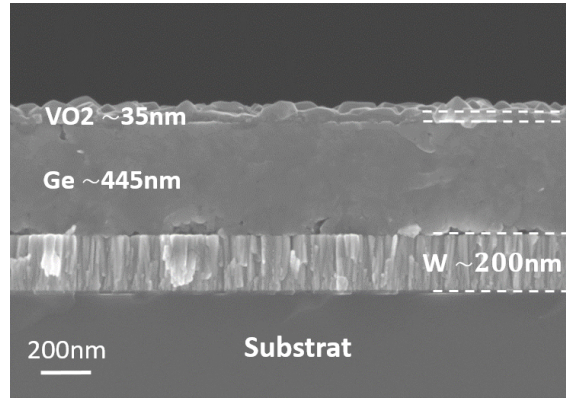


Figure B.6 : Image MEB en coupe transversale du commutateur après un recuit à 450 °C pendant 10 minutes.

L'absence de ce mécanisme de diffusion est confirmée par des profils de composition en profondeur par spectroscopie Auger (figure B.7). On note cependant une légère présence d'O dans la couche de W et de Ti. Le film mince de VO_2 a été déposé par ALD à 275 °C, suivi d'un recuit de cristallisation à 450 °C pendant 10 minutes sous 35 sccm d' O_2 et 2000 sccm de N_2 pour obtenir la phase monoclinique M1 du VO_2 . La présence du VO_2 M1 est confirmée par des mesures de spectroscopie Raman (figure B.8). Le pic à 299 cm^{-1} correspond au Ge cristallisé [178], tandis que les pics aux positions 138 cm^{-1} , 193 cm^{-1} , 222 cm^{-1} , 261 cm^{-1} , 338 cm^{-1} , 390 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , 497 cm^{-1} , 618 cm^{-1} et 821 cm^{-1} montrent la présence du VO_2 M1 [179]. On note que le pic du Ge cristallisé est bien plus intense que celui apparaissant sur le spectre Raman du commutateur $\text{VO}_2|\text{Ge}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Au}|\text{Ti}|\text{substrat (Si)}$ (figure 5.30). En effet, ici, le Ge est presque totalement cristallisé à la suite d'un recuit deux fois plus long.

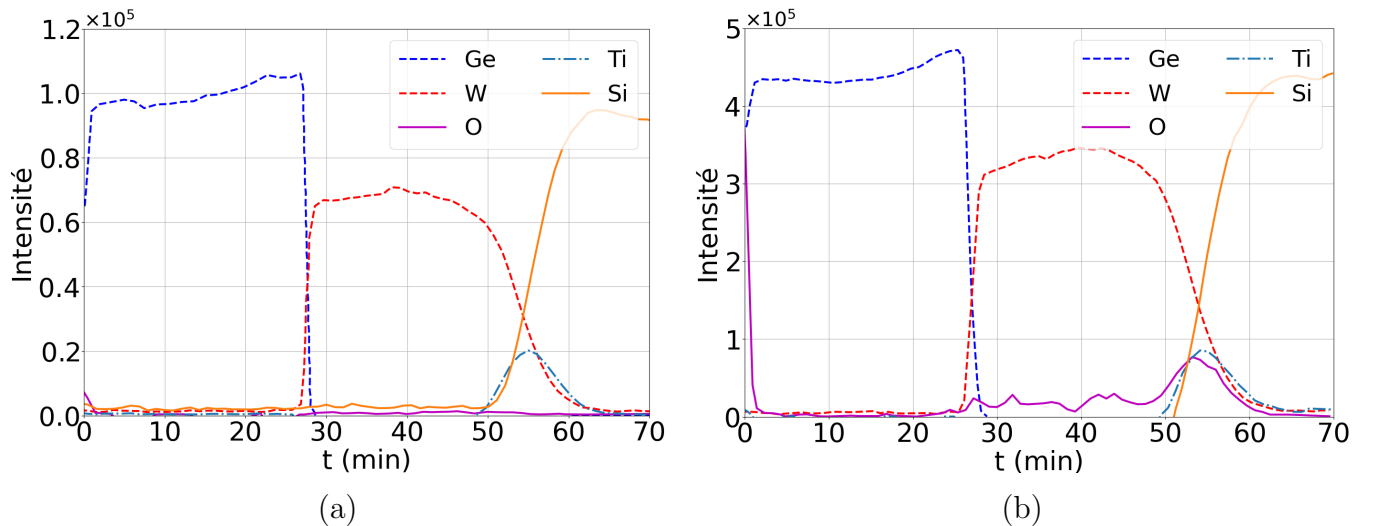


Figure B.7 : Profils de composition en profondeur par spectroscopie Auger de la structure $\text{Ge}(\sim 500\text{ nm})|\text{W}(\sim 200\text{ nm})|\text{Ti}(\sim 20\text{ nm})|\text{substrat (Si)}$ avant (a) et après (b) un recuit à 450 °C pendant 5 minutes.

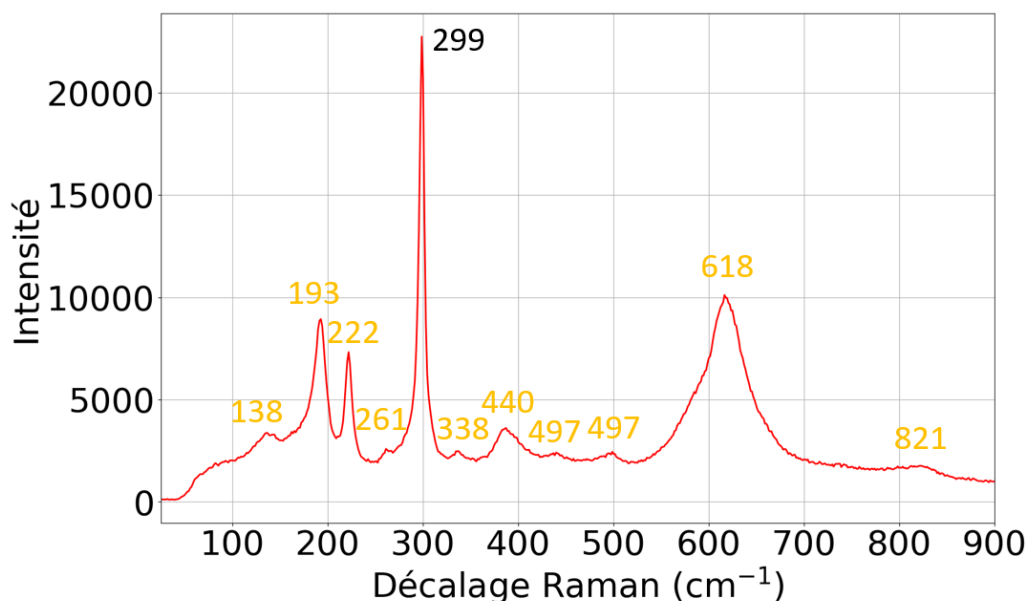


Figure B.8 : Spectre Raman du commutateur fabriqué. Le pic à 299 cm^{-1} correspond au Ge cristallisé, tandis que les pics aux positions 138 cm^{-1} , 193 cm^{-1} , 222 cm^{-1} , 261 cm^{-1} , 338 cm^{-1} , 390 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , 497 cm^{-1} , 618 cm^{-1} et 821 cm^{-1} montrent la présence du VO_2 M1.

Le comportement optique de ces échantillons en fonction de la température a été caractérisé par spectroscopie FTIR (figure B.9). Comme le montrent ces mesures, l'émissivité du commutateur fabriqué augmente lorsque sa température dépasse la température de transition du VO_2 ($T > T_c$), comme prédit par les simulations. Cependant, lorsque $T < T_c$, l'émissivité mesurée est significativement plus élevée que l'émissivité calculée. Cet écart peut être attribué aux différences entre les propriétés optiques des matériaux fabriqués et celles extraites de la littérature et utilisées pour les simulations, notamment en ce qui concerne les propriétés optiques du film mince de VO_2 [70] et de W [175]. En effet, la réflexion dans l'infrarouge de la couche mince de W déposée par pulvérisation est moins importante que celle prédite par les simulations (figure B.10), ce qui a pour effet d'augmenter l'absorption et donc l'émissivité de la structure.

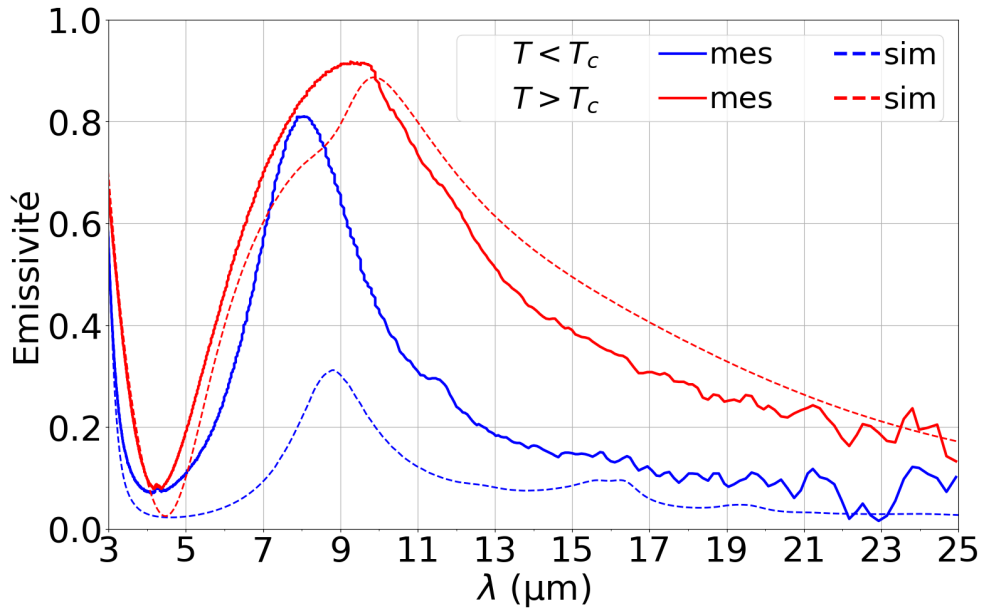


Figure B.9 : Mesures indirectes de l'émissivité de la structure fabriquée par spectroscopie FTIR à 45° pour différentes températures (à 25°C ($T < T_c$) et à 80°C ($T > T_c$)), comparées à l'émissivité calculée.

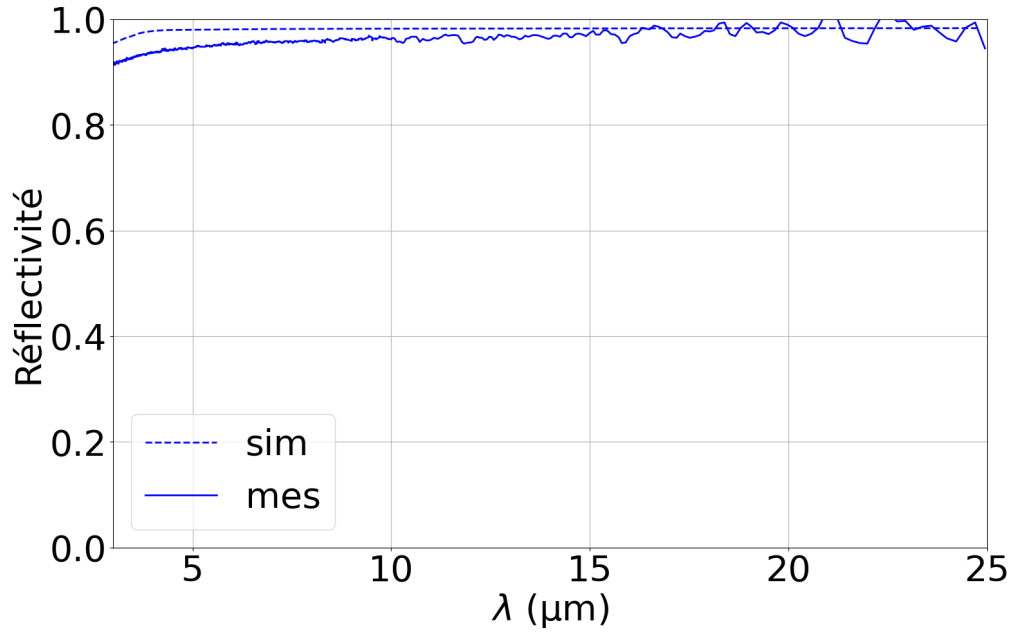


Figure B.10 : Réflectivité de la structure $\text{W}(\sim 200\text{ nm})|\text{Ti}(\sim 20\text{ nm})|\text{substrat}(\text{Si})$ mesurée et calculé à partir de la permittivité de W issue de [183].

Bibliographie

- [1] M. F. Modest, *Radiative heat transfer* (Academic Press, 2003), 2ème édition edn. 6
- [2] A. C. Pascal Boulet, D. Lacroix, *Notions de base en rayonnement thermique* (2022). 9
- [3] G. Kirchhoff, *On the relation between the radiating and absorbing powers of different bodies for light and heat*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **20** (130), 1 (1860). 9, 35
- [4] J.-J. Greffet, *La loi de Kirchhoff*, Photoniques (105), 46 (2020). 9
- [5] D. Y. K. Ko and J. R. Sambles, *Scattering matrix method for propagation of radiation in stratified media : Attenuated total reflection studies of liquid crystals*, Journal of the Optical Society of America A **5** (11), 1863 (1988). 11
- [6] K. N. Marshall and R. A. Breuch, *Optical solar reflector - A highly stable, low alpha sub S/epsilon spacecraft thermal control surface*, Journal of Spacecraft and Rockets **5** (9), 1151 (1968). 20
- [7] E. V. Shirshneva-Vaschenko et al., *Zinc oxide aluminum doped slabs for heat-eliminating coatings of spacecrafts*, Acta Astronautica **163**, 107 (2019). 21
- [8] K. Sun et al., *Metasurface optical solar reflectors using AZO transparent conducting oxides for radiative cooling of spacecraft*, ACS Photonics **5** (2), 495 (2018). 21
- [9] D. U. Yildirim et al., *Disordered and densely packed ITO nanorods as an excellent lithography-free optical solar reflector metasurface*, ACS Photonics **6** (7), 1812 (2019). 21
- [10] K. Sun et al., *VO₂ thermochromic metamaterial-based smart optical solar reflector*, ACS Photonics **5** (6), 2280 (2018). 21
- [11] E. Rephaeli et al., *Ultrabroadband photonic structures to achieve high-performance day-time radiative cooling*, Nano Letters **13** (4), 1457 (2013). 21
- [12] A. P. Raman et al., *Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight*, Nature **515** (7528), 540 (2014). 21
- [13] H. Kim et al., *Flexible thermochromic window based on hybridized VO₂/graphene*, ACS Nano **7** (7), 5769 (2013). 22, 50
- [14] J. Zheng et al., *TiO₂(R)/VO₂(M)/TiO₂(A) multilayer film as smart window : combination of energy-Saving, antifogging and self-cleaning functions*, Nano Energy **11**, 136 (2015). 22, 50

-
- [15] T. Chang et al., *Optical design and stability study for ultrahigh-performance and long-lived vanadium dioxide-based thermochromic coatings*, Nano Energy **44**, 256 (2018). 22, 50
- [16] F. Lang et al., *Review on variable emissivity materials and devices based on smart chromism*, International Journal of Thermophysics **39** (1), 6 (2018). 22, 23
- [17] E. B. Franke et al., *All-solid-state electrochromic reflectance device for emittance modulation in the far-infrared spectral region*, Applied Physics Letters **77** (7), 930 (2000). 22
- [18] I. Schwendeman et al., *Combined visible and infrared electrochromism using dual polymer devices*, Advanced Materials **13** (9), 634 (2001). 22
- [19] H. Demiryont and D. Moorehead, *Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management*, Solar Energy Materials and Solar Cells **93** (12), 2075 (2009). 22
- [20] E. O. Polat et al., *Graphene based flexible electrochromic devices*, Scientific Reports **4** (1), 6484 (2014). 22
- [21] X. Wu et al., *Hydrogen bonding of graphene/polyaniline composites film for solid electrochromic devices*, Synthetic Metals **212**, 1 (2016). 22
- [22] P. Laffez et al., *Electron doped $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ perovskite manganite as potential infrared thermochromic switch*, Applied Physics Letters **89** (8), 081909 (2006). 24
- [23] F. J. Morin, *Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature*, Physical Review Letters **3** (1), 34 (1959). 24, 25
- [24] A. Boileau, *Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique*, Ph.D. Thesis (2013). 24
- [25] M. Fraccaroli, *Synthèse par CVD/ALD sur grandes surfaces d'un sulfure de vanadium transparent et conducteur*, Ph.D. Thesis (2020). 24
- [26] A. Didelot, *Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique*, Ph.D. Thesis (2017). 24, 25
- [27] P. Ben-Abdallah and S.-A. Biehs, *Phase-change radiative thermal diode*, Applied Physics Letters **103** (19), 191907 (2013). 25, 94
- [28] P. Ben-Abdallah and S.-A. Biehs, *Near-field thermal transistor*, Physical Review Letters **112** (4), 044301 (2014). 25, 94
- [29] P. Ben-Abdallah et al., *Microsecond switchable thermal antenna*, Journal of Applied Physics **116** (3), 034306 (2014). 25, 36, 94
- [30] A. Fiorino et al., *A thermal diode based on nanoscale thermal radiation*, ACS Nano **12** (6), 5774 (2018). 25, 94

- [31] D. G. Baranov et al., *Nanophotonic engineering of far-field thermal emitters*, Nature Materials **18** (9), 920 (2019). 25
- [32] V. Kubytzky et al., *Radiative bistability and thermal memory*, Physical Review Letters **113** (7), 074301 (2014). 25, 94
- [33] P. Ben-Abdallah and S.-A. Biehs, *Towards boolean operations with thermal photons*, Physical Review B **94** (24), 241401 (2016). 25, 94
- [34] A. Cavalleri et al., *Femtosecond structural dynamics in VO_2 during an ultrafast solid-solid phase transition*, Physical Review Letters **87** (23), 237401 (2001). 25
- [35] A. Cavalleri et al., *Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO_2 : A view from the ultrafast timescale*, Physical Review B **70** (16), 161102 (2004). 25
- [36] T. Ben-Messaoud et al., *High contrast optical switching in vanadium dioxide thin films*, Optics Communications **281** (24), 6024 (2008). 25
- [37] Y. W. Lee et al., *Photo-assisted electrical gating in a two-terminal device based on vanadium dioxide thin film*, Optics Express **15** (19), 12108 (2007). 25
- [38] J. Sakai and M. Kurisu, *Effect of pressure on the electric-field-induced resistance switching of VO_2 planar-type junctions*, Physical Review B **78** (3), 033106 (2008). 25
- [39] C. Chen et al., *Gate-field-induced phase transitions in VO_2 : Monoclinic metal phase separation and switchable infrared reflections*, Applied Physics Letters **93** (17), 171101 (2008). 25
- [40] H.-T. Kim et al., *Mechanism and observation of Mott transition in VO_2 -based two- and three-terminal devices*, New Journal of Physics **6**, 52 (2004). 25
- [41] G. Guzman et al., *Mechanism and observation of Mott transition in VO_2 -based two- and three-terminal devices*, J. Mater. Chem. **6**, 3 (1996). 25
- [42] F. Dumas-Bouchiat et al., *RF microwave switches based on reversible metal-semiconductor transition properties of VO_2 thin films : An attractive way to realise simple RF microelectronic devices*, MRS Proceedings **1129**, 1129 (2008). 25
- [43] M. E. A. Warwick and R. Binions, *Advances in thermochromic vanadium dioxide films*, J. Mater. Chem. A **2** (2), 3275 (2014). 25, 26
- [44] A. Tselev et al., *Symmetry relationship and strain-induced transitions between insulating $M1$ and $M2$ and metallic R phases of vanadium dioxide*, Nano Letters **10** (11), 4405 (2010). 26
- [45] J. P. Pouget et al., *Electron localization induced by uniaxial stress in pure VO_2* , Physical Review Letters **35** (13), 873 (1975). 26
- [46] R. Basu et al., *Novel study of strain-induced piezoelectricity in VO_2* , ACS Omega **7** (18), 15711 (2022). 26

-
- [47] M. Marezio et al., *Structural aspects of the metal-insulator transitions in Cr-doped VO₂*, Physical Review B **5** (7), 2541 (1972). 26
- [48] J. P. Pouget et al., *Dimerization of a linear Heisenberg chain in the insulating phases of V_{1-x}Cr_xO₂*, Physical Review B **10** (5), 1801 (1974). 26
- [49] J. P. Pouget and H. Launois, *Metal-insulator phase transition in VO₂*, Le Journal de Physique Colloques **37** (C4), C4 (1976). 26
- [50] E. Strelcov et al., *Doping-based stabilization of the M2 phase in free-standing VO₂ nanostructures at room temperature*, Nano Letters **12** (12), 6198 (2012). 26
- [51] K. Liu et al., *Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide*, Materials Today **21** (8), 875 (2018). 26, 27
- [52] J. M. Atkin et al., *Strain and temperature dependence of the insulating phases of VO₂ near the metal-insulator transition*, Physical Review B **85** (2), 020101 (2012). 26, 27
- [53] J. B. Goodenough, *The two components of the crystallographic transition in VO₂*, Journal of Solid State Chemistry **3** (4), 490 (1971). 26
- [54] Z. Shao et al., *Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials*, NPG Asia Materials **10** (7), 581 (2018). 26, 27
- [55] A. Zylbersztein and N. F. Mott, *Metal-insulator transition in vanadium dioxide*, Physical Review B **11** (11), 4383 (1975). 26
- [56] S. Biermann et al., *Dynamical singlets and correlation-assisted Peierls transition in VO₂*, Physical Review Letters **94** (2), 026404 (2005). 27
- [57] B. Lazarovits et al., *Effects of strain on the electronic structure of VO₂*, Physical Review B **81** (11), 115117 (2010). 27
- [58] C. Weber et al., *Vanadium dioxide : A Peierls-Mott insulator stable against disorder*, Physical Review Letters **108** (25), 256402 (2012). 27
- [59] M. W. Haverkort et al., *Orbital-assisted metal-insulator transition in VO₂*, Physical Review Letters **95** (19), 196404 (2005). 27
- [60] T. C. Koethe et al., *Transfer of spectral weight and symmetry across the metal-insulator transition in VO₂*, Physical Review Letters **97** (11), 116402 (2006). 27
- [61] F. B  teille and J. Livage, *Optical switching in VO₂ thin films*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **13** (1/3), 915 (1998). 27
- [62] K. Shibuya and others al., *Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials*, Applied Physics Letters **96** (2), 022102 (2010). 27
- [63] D. Brassard et al., *Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films*, Applied Physics Letters **87** (5), 051910 (2005). 27

- [64] L. V. Yakovkina et al., *MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films*, Journal of Materials Science **52** (7), 4061 (2017). 28
- [65] A. C. Kozen et al., *Structural characterization of atomic layer deposited vanadium dioxide*, The Journal of Physical Chemistry C **121** (35), 19341 (2017). 28
- [66] J. A. Creeden et al., *Structural characterization of atomic layer deposited vanadium dioxide*, Scientific Reports **9** (1), 9362 (2019). 28
- [67] T.-H. Yang et al., *On growth of epitaxial vanadium oxide thin film on sapphire (0001)*, Journal of Materials Research **25** (3), 422 (2010). 28
- [68] A. S. Barker et al., *Infrared optical properties of vanadium dioxide above and below the transition temperature*, Physical Review Letters **17** (26), 1286 (1966). 28, 29, 30, 94, 122
- [69] H. W. Verleur et al., *Optical properties of VO₂ between 0.25 and 5 eV*, Physical Review **172** (3), 788 (1966). 28, 29, 30
- [70] C. Wan et al., *On the optical properties of thin-film vanadium dioxide from the visible to the far infrared*, Annalen Der Physik **531** (10), 1900188 (2019). 29, 30, 95, 96, 108, 111, 125, 137, 140
- [71] S. Lu et al., *Preparation and optical properties of phase-change VO₂ thin films*, Journal of Materials Science **28** (8), 2169 (1993). 30
- [72] D. P. Partlow et al., *Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process*, Journal of Applied Physics **70** (1), 443 (1991). 30
- [73] D. Vernardou et al., *The growth of thermochromic VO₂ films on glass by atmospheric-pressure CVD : A comparative study of precursors, CVD methodology, and substrates*, Chemical Vapor Deposition **12** (5), 263 (2006). 30
- [74] A. M. Makarevich et al., *Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties*, Journal of Materials Chemistry C **3** (35), 9197 (2015). 30
- [75] B. Blackburn et al., *[VOCl₂(CH₂(COOEt)₂)₄] as a molecular precursor for thermochromic monoclinic VO₂ thin films and nanoparticles*, Journal of Materials Chemistry C **4** (44), 10453 (2016). 30
- [76] W.-J. Lee and Y.-H. Chang, *Growth without postannealing of monoclinic VO₂ thin film by atomic layer deposition using VCl₄ as precursor*, Coatings **8** (12), 431 (2018). 30, 31
- [77] J. P. Ganesan et al., *Semiconductor-to-metal transition in atomic layer deposition (ALD) of VO₂ films using VCl₄ and water*, Applied Physics Letters **118** (26), 261902 (2021). 30, 31
- [78] G. Rampelberg et al., *Semiconductor-metal transition in thin VO₂ films grown by ozone based atomic layer deposition*, Applied Physics Letters **98** (16), 162902 (2011). 30

-
- [79] S. Cuffe et al., *Dynamic control of light emission faster than the lifetime limit using VO₂ phase-change*, Nature Communications **6** (1), 8636 (2015). 30
 - [80] J. Jian et al., *Sharp semiconductor-to-metal transition of VO₂ thin films on glass substrates*, Journal of Applied Physics **114** (24), 244301 (2013). 30
 - [81] D. Ruzmetov et al., *Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer*, Journal of Applied Physics **107** (11), 114516 (2010). 30
 - [82] T.-W. Chiu et al., *Growth of B-axis oriented VO₂ thin films on glass substrates using ZnO buffer layer*, Applied Surface Science **256** (22), 6834 (2010). 30
 - [83] P. Zhang et al., *Manipulations from oxygen partial pressure on the higher energy electronic transition and dielectric function of VO₂ films during a metal–insulator transition process*, Journal of Materials Chemistry C **3** (19), 5033 (2015). 30
 - [84] S. Chen et al., *Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering*, Thin Solid Films **497** (1-2), 267 (2006). 30
 - [85] P. Dagur et al., *Thin films of VO₂ on glass by atomic layer deposition : Microstructure and electrical properties*, Applied Physics Letters **275** (1-2), e1223 (2005). 31
 - [86] I. M. Povey et al., *Atomic layer deposition for the fabrication of 3D photonic crystals structures : Growth of Al₂O₃ and VO₂ photonic crystal systems*, Surface and Coatings Technology **201** (22-23), 9345-9348 (2007). 31
 - [87] C. Rogers, *Vanadium trichloride thermochemical solar energy storage system analysis*, Ph.D. Thesis, University of Louisville (2015). 31
 - [88] P.-M. Robitaille, *Kirchhoff’s law of thermal emission : 150 years*, Progress in Physics **4**, 2 (2009). 35
 - [89] S. M. Rytov, *A theory of electrical fluctuations and thermal radiation*, USSR Academy of Sciences, Moscow (1953). 35, 36, 40
 - [90] Y. A. K. S. M. Rytov and V. I. Tatarskii, *Principles of statistical radiophysics*, Springer Verlag, Berlin **3** (1978). 35, 36, 40
 - [91] J.-J. Greffet et al., *Light emission by nonequilibrium bodies : Local Kirchhoff law*, Physical Review X **8** (2), 021008 (2018). 36
 - [92] S. John, *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*, Physical Review Letters **58** (23), 2486 (1987). 36, 94
 - [93] M. P. Kesler et al., *Antenna design with the use of photonic band-gap materials as all-dielectric planar reflectors*, Microwave and Optical Technology Letters **11** (2), 169 (1996). 36, 94
 - [94] M. M. Sigalas et al., *Dipole antennas on photonic band-gap crystals ? Experiment and simulation*, Microwave and Optical Technology Letters **15** (3), 153 (1997). 36, 94
 - [95] R. Biswas et al., *Exceptionally directional sources with photonic-bandgap crystals*, Journal of the Optical Society of America B **18** (11), 1684 (2001). 36, 94

- [96] E. R. Brown and O. B. McMahon, *High zenithal directivity from a dipole antenna on a photonic crystal*, Applied Physics Letters **68** (9), 1300 (1996). 36, 94
- [97] S.-Y. Lin et al., *Experimental observation of photonic-crystal emission near a photonic band edge*, Applied Physics Letters **83** (4), 593 (2003). 36, 94
- [98] H.-Y. Sang et al., *Stack-sequence dependent defect modes in one-dimensional photonic crystals*, Physics Letters A **331** (6), 414 (2004). 36, 94
- [99] P. Ben-Abdallah and B. Ni, *Single-defect Bragg stacks for high-power narrow-band thermal emission*, Journal of Applied Physics **97** (10), 104910 (2005). 36, 94
- [100] P. J. Hesketh et al., *Organ pipe radiant modes of periodic micromachined silicon surfaces*, Nature **324** (6097), 549 (1986). 36, 94
- [101] P. J. Hesketh et al., *Polarized spectral emittance from periodic micromachined surfaces. II. Doped silicon : Angular variation*, Physical Review B **37** (18), 10803 (1988). 36, 94
- [102] M. Kreiter et al., *Thermally induced emission of light from a metallic diffraction grating, mediated by surface plasmons*, Optics Communications **168** (1-4), 117 (1999). 36
- [103] J.-J. Greffet et al., *Coherent emission of light by thermal sources*, Nature **416** (6876), 61 (2002). 36, 94
- [104] O. G. Kollyukh et al., *Thermal radiation of plane-parallel semitransparent layers*, Optics Communications **225** (4-6), 349 (2003). 36, 94
- [105] P. Ben-Abdallah, *Thermal antenna behavior for thin-film structures*, Journal of the Optical Society of America A **21** (7), 1368 (2004). 36
- [106] I. Celanovic et al., *Resonant-cavity enhanced thermal emission*, Physical Review B **72** (7), 075127 (2005). 36
- [107] B. J. Lee et al., *Coherent thermal emission from one-dimensional photonic crystals*, Applied Physics Letters **87** (7), 071904 (2005). 36, 94
- [108] J. Drevillon and P. Ben-Abdallah, *Ab initio design of coherent thermal sources*, Journal of Applied Physics **102** (11), 114305 (2007). 36, 94, 105
- [109] A. Battula and S. C. Chen, *Monochromatic polarized coherent emitter enhanced by surface plasmons and a cavity resonance*, Physical Review B **74** (24), 245407 (2006). 36, 94
- [110] K. Joulain and A. Loizeau, *Coherent thermal emission by microstructured waveguides*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **104** (2), 208 (2007). 36, 94
- [111] S. Zhang et al., *Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials*, Physical Review Letters **95** (13), 137404 (2005). 36, 94
- [112] F. M. Wang et al., *Metamaterial of rod pairs standing on gold plate and its negative refraction property in the far-infrared frequency regime*, Physical Review E **75** (1), 016604 (2007). 36, 94

-
- [113] M. Laroche et al., *Coherent thermal antenna using a photonic crystal slab*, Physical Review Letters **96** (12), 123903 (2006). 36, 94
- [114] J.-P. Mulet, *Modélisation du rayonnement thermique par une approche électromagnétique. Rôle des ondes de surface dans le transfert d'énergie aux courtes échelles et dans les forces de Casimir*, Ph.D. Thesis (2003). 37, 41
- [115] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Paris : Dunod, 1998), 7ème édition edn. 37
- [116] M. S. Tomaš, *Green function for multilayers : light scattering in planar cavities*, Physical Review A **51** (3), 2545 (1995). 42
- [117] I. Latella et al., *Radiative heat transfer and nonequilibrium Casimir-Lifshitz force in many-body systems with planar geometry*, Physical Review B **95** (20), 205404 (2017). 42
- [118] T. Ramesh et al., *Life cycle energy analysis of buildings : an overview*, Energy and Buildings **42** (10), 1592 (2010). 50
- [119] A. Cannavale et al., *Smart electrochromic windows to enhance building energy efficiency and visual comfort*, Energies **13** (6), 1449 (2020). 50, 94
- [120] S. Chen et al., *Gate-controlled VO₂ phase transition for high-performance smart windows*, Science Advances **5** (3), eaav6815 (2019). 50, 94
- [121] National Renewable Energy Laboratory (NREL), *Reference Air Mass 1.5 Spectra*, <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>. 60
- [122] M. Feng et al., *Review : smart windows based on photonic crystals*, Journal of Materials Science **55** (20), 8444 (2020). 70, 71
- [123] Y. Cui et al., *Thermochromic VO₂ for energy-efficient smart windows*, Joule **2** (9), 1701 (2018). 70, 71
- [124] A. Taylor et al., *A bioinspired solution for spectrally selective thermochromic VO₂ coated intelligent glazing*, Optics Express **21** (S5), A750 (2013). 71
- [125] S. Liu et al., *Bio-inspired TiO₂ nano-cone antireflection layer for the optical performance improvement of VO₂ thermochromic smart windows*, Scientific Reports **10** (1), 11376 (2020). 71
- [126] L. Chekour, *Éléments de diffraction des rayons X et travaux pratiques* (N/A). 75
- [127] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM* (Springer, 2016), 2nd edition edn. 77
- [128] J. M. Lannon and C. D. Stinespring, *Auger electron spectroscopy in analysis of surfaces* (N/A, 2000), 1st edition edn. 79, 80
- [129] J. Cazaux, *Spectroscopie Auger : principes et performances en sonde fixe* (2007). 80, 81
- [130] G. E. McGuire, *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual* (Springer US, 1979). 81

- [131] R. Hammoum, *Étude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN)*, Ph.D. Thesis, Université Paul Verlaine de Metz (2009). 82
- [132] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux, *Spectrométrie Raman* (1999). 82, 83
- [133] N. Felidj, *Introduction à... La spectroscopie Raman et la diffusion exaltée de surface*, Photoniques (81), 46 (2016). 82
- [134] S. A. Khan and S. K. Sharma, *Fourier transform infrared spectroscopy : fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization*, Handbook of Materials Characterization pp. 317–344 (2018). 84
- [135] R. L. Puurunen, *Surface chemistry of atomic layer deposition : a case study for the trimethylaluminum/water process*, Journal of Applied Physics **97** (12), 121301 (2005). 88
- [136] T. Muneshwar and S. K. Sharma, *Atomic layer deposition*, Handbook of Thin Film Deposition pp. 359–377 (2018). 88
- [137] N. Schneider and F. Donsanti, *Atomic layer deposition (ALD) - principes généraux, matériaux et applications* (2016). 88, 89
- [138] A. H. Simon, *Sputter processing*, Handbook of Thin Film Deposition pp. 195–230 (2018). 90
- [139] D. M. Mattox, *Physical sputtering and sputter deposition (sputtering)*, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing pp. 237–286 (2010). 90
- [140] Y. Pauleau, *Physical vapor deposition techniques I : evaporation and sputtering*, Advanced Techniques for Surface Engineering pp. 135–179 (1992). 91
- [141] H. Frey and H. R. Khan, *Vacuum evaporation*, Handbook of thin-film technology pp. 13–71 (2015). 92
- [142] A. V. Shchegrov et al., *Near-field spectral effects due to electromagnetic surface excitations*, Physical Review Letters **85** (7), 1548 (2000). 94
- [143] H. Sai et al., *Spectral control of thermal emission by periodic microstructured surfaces in the near-infrared region*, Journal of the Optical Society of America A **18** (7), 1471 (2001). 94
- [144] M. U. Pralle et al., *Photonic crystal enhanced narrow-band infrared emitters*, Applied Physics Letters **81** (25), 4685 (2002). 94
- [145] S. L. McCall et al., *Microwave propagation in two-Dimensional dielectric lattices*, Physical Review Letters **67** (15), 2017 (1991). 94
- [146] C. J. Fu et al., *Planar heterogeneous structures for coherent emission of radiation*, Optics Letters **30** (14), 1873 (2005). 94

-
- [147] E. Yablonovitch et al., *Donor and acceptor modes in photonic band structure*, Physical Review Letters **67** (24), 3380 (1991). 94
- [148] S. Zhang et al., *Midinfrared resonant magnetic nanostructures exhibiting a negative permeability*, Physical Review Letters **94** (3), 037402 (2005). 94
- [149] S. Basu et al., *Review of near-field thermal radiation and its application to energy Conversion*, International Journal of Energy Research **33** (13), 1203 (2009). 94
- [150] S. Basu et al., *A metamaterial for directive emission*, Physical Review Letters **89** (21), 213902 (2002). 94
- [151] E. Yablonovitch, *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*, Physical Review Letters **58** (20), 2059 (1987). 94
- [152] J. Drevillon et al., *Far field coherent thermal emission from a bilayer structure*, Journal of Applied Physics **109** (3), 034315 (2011). 94
- [153] P. J. V. Zwol et al., *Fast nanoscale heat-flux modulation with phase-change materials*, Physical Review B **83** (20), 201404 (2011). 94
- [154] P. J. V. Zwol et al., *Phonon polaritons enhance near-field thermal transfer across the phase transition of VO₂*, Physical Review B **84** (16), 161413 (2011). 94
- [155] Y. Li et al., *Radiative thermal transistor*, Physical Review Applied **20** (2), 024061 (2023). 94
- [156] J. W. Lim et al., *A nanoscale photonic thermal transistor for sub-second heat flow switching*, Nature Communications **15** (1), 5584 (2024). 94
- [157] M. M. Qazilbash et al., *Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging*, Science **318** (5857), 1750 (2007). 94
- [158] S. Taylor et al., *Vanadium dioxide based Fabry-Perot emitter for dynamic radiative cooling applications*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **197**, 76 (2017). 94, 121
- [159] A. Hendaoui et al., *VO₂-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts*, Solar Energy Materials and Solar Cells **117**, 484 (2013). 94, 121
- [160] X. Wang et al., *Fabrication of VO₂-based multilayer structure with variable emittance*, Applied Surface Science **344**, 230 (2015). 94, 121
- [161] J. Gu et al., *VO₂-based infrared radiation regulator with excellent dynamic thermal management performance*, ACS Applied Materials and Interfaces **14** (2), 2683 (2022). 94, 121
- [162] X. Wang et al., *Thermochromic VO₂ based sandwich structure Ag/Al₂O₃/VO₂ with low solar absorption and tunable emittance for spacecraft*, Journal of Applied Physics **131** (13), 135301 (2022). 94, 121

- [163] M. Ono et al., *Self-adaptive radiative cooling based on phase change materials*, Optics Express **26** (18), A777 (2018). 94, 121
- [164] H. Kim et al., *VO₂-based switchable radiator for spacecraft thermal control*, Scientific Reports **9** (1), 11329 (2019). 94, 121
- [165] R. Beaini et al., *Thermochromic VO₂-based smart radiator devices with ultralow refractive index cavities for increased performance*, Solar Energy Materials and Solar Cells **205**, 110260 (2020). 94, 116, 121
- [166] A. Dittrich et al., *Realization of a cost-effective thermochromic solar absorber with a high emittance change based on VO₂ and an infrared transparent intermediate layer*, AIP Advances **12** (3), 035118 (2022). 94, 121
- [167] W. J. M. Kort-Kamp et al., *Passive radiative "thermostat" enabled by phase-change photonic nanostructures*, ACS Photonics **5** (11), 4554 (2018). 94
- [168] R. Poli et al., *Particle swarm optimization : an overview*, Swarm Intelligence **1** (1), 33 (2007). 105
- [169] M. Dorigo and T. Stützle, *Ant Colony Optimization : Overview and Recent Advances*, vol. 272 (Springer International Publishing, 2019). 105
- [170] M. Shokooh-Saremi et al., *Design of multilayer polarizing beam splitters using genetic algorithm*, Optics Communications **233** (1-3), 57 (2004). 105
- [171] M. F. Schubert et al., *Design of multilayer antireflection coatings made from co-sputtered and low-refractive-index materials by genetic algorithm*, Optics Express **16** (8), 5290 (2008). 105
- [172] L. Jiang et al., *Broad omnidirectional reflectors design using genetic algorithm*, Optics Communications **281** (19), 4882 (2008). 105
- [173] R. L. Voti, *Optimization of a perfect absorber multilayer structure by genetic algorithms*, Journal of the European Optical Society-Rapid Publications **14** (1), 11 (2018). 105
- [174] R. L. Haupt and S. E. Haupt, *Practical genetic algorithms* (Wiley, 2003), 2nd edition edn. 105
- [175] M. A. Ordal et al., *Optical properties of Au, Ni, and Pb at submillimeter wavelengths*, Applied Optics **26** (4), 744 (1987). 108, 111, 125, 140
- [176] T. S. Eriksson et al., *Infrared optical properties of evaporated alumina films*, Applied Optics **20** (15), 2742 (1981). 113, 125
- [177] J. Kischkat et al., *Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride*, Applied Optics **51** (28), 6789 (2012). 113, 125
- [178] D. Bermejo and M. Cardona, *Raman scattering in pure and hydrogenated amorphous germanium and silicon*, Journal of Non-Crystalline Solids **32** (1-3), 405 (1979). 116, 139

- [179] P. Shvets et al., *A review of raman spectroscopy of vanadium oxides*, Journal of Raman Spectroscopy **50** (8), 1226 (2019). 116, 139
- [180] S. Gaudet et al., *Thin film reaction of transition metals with germanium*, Journal of Vacuum Science Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films **24** (3), 474 (2006). 118
- [181] B. Li et al., *Low-temperature dependence of midinfrared optical constants of lead-germanium-telluride thin film*, Journal of Applied Physics **91** (6), 3556 (2002). 128
- [182] B. Li et al., *Lead germanium telluride : a mechanically robust infrared high-index layer*, Journal of Materials Science **46** (11), 4000 (2011). 128
- [183] M. A. Ordal et al., *Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelengths*, Applied Optics **27** (6), 1203 (1988). 137, 141