

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/140499 A1

(43) Date de la publication internationale
18 septembre 2014 (18.09.2014)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
F24J 2/48 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050590
- (22) Date de dépôt international :
13 mars 2014 (13.03.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
13 52344 15 mars 2013 (15.03.2013) FR
- (71) Déposants : **VISSMANN FAULQUEMONT** [FR/FR];
Avenue André Gouy, F-57380 Faulquemont (FR). **CNRS -
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3-5 rue Michel Ange, F-75794 Paris
(FR). **UNIVERSITE DE LORRAINE** [FR/FR]; 34 cours
Léopold, Cs 25233, F-54052 Nancy Cedex (FR).
- (72) Inventeurs : **MERCS, David**; 8 rue du Moulin Bleu, F-
57380 Faulquemont (FR). **CAPON, Fabien**; La Vau, F-
54740 Germonville (FR). **CORVISIER, Alan**; 10 rond-
point Jean Renoir, F-54510 Tomblaine (FR).
- (74) Mandataire : **CABINET BLEGER RHEIN POUPON**;
L'escorial - Technopole Nancy Brabois, 17 avenue de la
Forêt de Haye, F-54519 Vandoeuvre Les Nancy Cedex
(FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avec revendications modifiées (art. 19.1))

(54) Title : ABSORBENT MATERIAL AND SOLAR PANEL USING SUCH A MATERIAL

(54) Titre : MATÉRIAU ABSORBANT ET PANNEAU SOLAIRE UTILISANT UN TEL MATÉRIAU

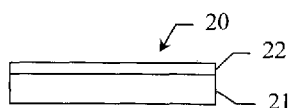


Figure 2

(57) Abstract : The invention relates to a multilayer material including at least: one substrate having a reflectance R greater than 80% for radiation having a wavelength greater than 5 μm, one selective layer including a combination of vanadium oxides VO₂ and V_nO_{2n+i}, where n > 1, said selective layer having a solar absorbance greater than 75% for radiation having a wavelength of 0.4 to 2.5 μm regardless of what the temperature T is, and having, for radiation having a wavelength of 6 to 10 μm, a transmittance Tr such as: > Tr > 85% for T < T_c, a critical temperature, > 20% ≤ Tr ≤ 50% for T > T_c. The invention is used to produce thermal solar panels having a low stagnation temperature and a high yield.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau multicouche comprenant au moins: • un support ayant une réflectance R supérieure à 80% pour des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 5 μm. • une couche sélective comprenant une combinaison d'oxydes de Vanadium VO₂ et V_nO_{2n+i}, avec n > 1, la dite couche sélective présentant une absorbance solaire supérieure à 75% pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 0,4 et 2,5 μm quelle que soit la température T et ayant, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et 10 μm, une transmittance Tr telle que : > Tr > 85 % pour T < T_c, une température critique, > 20% ≤ Tr ≤ 50% pour T > T_c. Application à la réalisation de panneaux solaires thermiques à faible température de stagnation et à fort rendement.



WO 2014/140499 A1

Matériau absorbant et panneau solaire utilisant un tel matériau

Définitions

Tout corps à la température T soumis à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ et d'énergie incidente $E(\lambda, T)$ en transmet, absorbe ou réfléchit une partie selon la relation (1) suivante :

$$5 \quad \bullet \quad E(\lambda, T) = E_t(\lambda, T) + E_a(\lambda, T) + E_r(\lambda, T) = \tau \cdot E(\lambda, T) + \alpha \cdot E(\lambda, T) + \rho \cdot E(\lambda, T) \quad (1)$$

où τ , α , ρ sont respectivement les coefficients de transmission, d'absorption, et de réflexion du matériau. Ces coefficients sont également appelés transmittance, absorbance, et réflectance. Le principe de conservation de l'énergie totale incidente permet de relier ces coefficients entre eux selon la relation : $\tau + \alpha + \rho = 1$. Dans le cas où le corps considéré est opaque au rayonnement incident ($\tau=0$) son absorbance est complémentaire à sa réflectance ($\alpha=1-\rho$).

L'émissivité d'un matériau traduit sa capacité à émettre un rayonnement par rapport à un corps noir, qui absorbe toute l'énergie qu'il reçoit et qui rayonne toute l'énergie qu'il absorbe pour conserver son équilibre thermique (émissivité $\varepsilon = 1$), placé dans les mêmes conditions de température et de longueur d'onde. La loi de Kirchhoff précise qu'à l'équilibre thermique (température constante) et pour une longueur d'onde donnée, l'émissivité (ε) est égale à l'absorbance. Ainsi, pour une longueur d'onde donnée, l'émissivité peut être définie de la façon suivante : $\varepsilon = 1-\tau-\rho$ et dans le cas d'un corps opaque : $\varepsilon = 1-\rho$.

La réfraction est un phénomène de déviation d'une onde électromagnétique lorsque sa vitesse de propagation change entre deux milieux, et intervient généralement à l'interface entre ces deux milieux. Dans le cas général de matériaux absorbants ou métalliques, l'indice de réfraction est défini par un nombre complexe afin de rendre compte de l'atténuation des ondes dans le milieu. L'indice de réfraction est alors noté $N = n + i.k$, avec n et k étant l'indice optique et le coefficient d'extinction ou d'atténuation, respectivement. L'indice optique n est défini comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de propagation de l'onde considéré dans le milieu. Dans le cas d'un milieu non absorbant $k = 0$ (pas d'interaction entre l'onde et le milieu), l'indice de réfraction est égal à l'indice optique n . Le coefficient de réflexion d'un rayonnement électromagnétique à l'interface entre deux milieux dépend de l'indice de réfraction de ces deux milieux. D'une manière simplifiée, pour une incidence normale, la réflectance à l'interface entre deux milieux 1 et 2, le rayonnement allant de 1 vers 2, peut être exprimée de la manière suivante :

$$\bullet \quad \rho_{1-2} = [(n_2-n_1)^2 + (k_2-k_1)^2] / [(n_2+n_1)^2 + (k_2+k_1)^2] \quad (2)$$

30 Domaine technique et état de l'art

L'invention concerne un nouveau matériau absorbant, présentant des caractéristiques de réflectance infrarouge spécifiques. L'invention trouve notamment une application pour la fabrication de panneaux solaires, et en particulier les panneaux solaires thermiques.

La demande de brevet WO2012069718 décrit bien la problématique des matériaux absorbants pour les panneaux solaires, qui est résumée ici.

Pour réaliser un panneau solaire thermique efficace, on recherche un matériau ayant une absorption maximale (>90%) dans le visible et le proche infrarouge (longueurs d'onde $0,4 < \lambda < 2,5\mu\text{m}$) et une émissivité infrarouge minimale (<10%) pour des longueurs d'onde λ typiquement comprises entre 6 et $10\mu\text{m}$, afin d'absorber au maximum l'énergie solaire tout en limitant au maximum les pertes d'énergie par rayonnement thermique lorsque le panneau est chaud. Lorsque le panneau solaire thermique est en fonctionnement normal, l'énergie solaire est convertie en chaleur qui est évacuée via un fluide caloporteur pour chauffer l'eau d'un réservoir, par exemple, à l'aide d'un échangeur thermique. Tant que le fluide caloporteur circule dans le panneau, au voisinage de l'absorbeur solaire, la chaleur du panneau est évacuée et sa température reste en dessous de 100-120°C.

Par contre, lorsque la circulation du fluide caloporteur est arrêtée, lorsque l'eau du réservoir a atteint une température souhaitée par exemple, le fluide caloporteur est immobile et n'évacue plus l'énergie emmagasinée par le panneau alors qu'il est toujours soumis au rayonnement solaire; la température du panneau augmente dans ce cas jusqu'à une température d'équilibre dite température de stagnation qui peut atteindre 220 à 250°C pour un ensoleillement de 1000W/m². Une température de stagnation aussi élevée entraîne une dégradation rapide du fluide caloporteur qui doit être renouvelé souvent ; une telle température de stagnation impose également l'utilisation de matériau de construction de haute performance pour la réalisation du panneau, ainsi que la mise en place de système hydraulique pour gérer les surpressions (vase d'expansion).

Pour réduire la température de stagnation dans le panneau, le document WO2012069718 propose notamment :

- l'utilisation d'une couche d'un matériau à morphologie de surface variable en fonction de la température pour limiter l'absorbance du matériau pour des températures supérieures à une température seuil, ou bien
- la combinaison d'une couche d'un matériau à morphologie de surface variable et d'une couche absorbante en matériau thermochrome dont la transmittance T_r dans l'infrarouge (longueurs d'onde supérieures à $3\mu\text{m}$) est :
 - supérieure à un premier seuil T_{r1} de transmission lorsque la température T du matériau thermochrome est inférieure à une température critique T_c , et
 - inférieure à un deuxième seuil T_{r2} de transmission lorsque la température T° du matériau thermochrome est supérieure à la température critique T_c , le deuxième seuil de transmission étant inférieur au premier seuil de transmission.

A titre d'exemple, le document WO2012069718 propose la réalisation d'une couche absorbante en oxyde de Vanadium VO_2 ayant une absorbance assez importante dans le visible et le proche infrarouge ($0,3$ à $1,8\mu\text{m}$), de l'ordre de 70 à 80%, et présentant une transmittance infrarouge T_r variable, de manière réversible, en fonction de la température :

- à basse température ($T < T_c$), la transmittance T_r est de l'ordre de 90 à 100%
- à haute température ($T > T_c$), la transmittance T_r diminue fortement pour atteindre 5 à 15%.

Avec une transmittance inférieure à 15%, la couche absorbante est ainsi quasi opaque aux rayonnements infrarouges à $T > T_c$, et son émissivité est de l'ordre de 30 à 40%, ce qui entraîne une température de stagnation inférieure à celle qu'aurait un matériau ne comprenant pas la couche thermochrome.

En pratique, la réalisation de panneaux avec une couche à morphologie de surface variable est plutôt complexe à l'échelle industrielle. Et l'expérience montre que l'utilisation d'une couche de VO₂ seule, sans couche de matériau à morphologie de surface variable, permet certes de réduire la température de stagnation du matériau, mais pas suffisamment pour limiter les dégradations d'un fluide caloporteur circulant au voisinage du panneau ou pour permettre l'utilisation de matériaux moins chers pour réaliser le support et le cadre du panneau.

Description de l'invention

L'invention propose un nouveau matériau multicouche présentant une température de stagnation faible, et un panneau solaire comprenant un tel matériau multicouche. Plus précisément l'invention propose un nouveau matériau multicouche comprenant au moins:

- un support ayant une réflectance R supérieure à 80% pour des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 5µm,
- une couche sélective comprenant une combinaison d'oxydes de Vanadium VO₂ et V_nO_{2n+/-1}, avec n > 1, la dite couche sélective présentant une absorbance solaire supérieure à 75% pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 0,4 et 2,5µm quelle que soit la température T et ayant, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et 10 µm, une transmittance Tr telle que :
 - Tr > 85 % pour T < Tc, une température critique,
 - 20% =< Tr =< 50% pour T > Tc.

Des essais montrent qu'une couche de VO₂ pur présente à T > Tc une transmittance infrarouge (6-10µm) inférieure à 10% et est donc quasiment opaque. Pour T > Tc, pour des rayonnements infrarouges (6 - 10µm), la couche sélective selon l'invention se distingue par une transmittance infrarouge Tr partielle, comprise entre 20 et 50%, et est donc partiellement transparente.

La transmittance infrarouge (6-10µm) partielle de la couche sélective selon l'invention, à T > Tc se traduit par un coefficient d'extinction k2 dans l'infrarouge significativement plus faible qu'un coefficient d'extinction k2' d'une couche de VO₂ pur de même épaisseur et placée dans les mêmes conditions. De préférence, la couche sélective selon l'invention a un coefficient d'extinction k2 < 4.

1) Comportement à T > Tc de la couche sélective selon l'invention par rapport à une couche de VO₂ pur

L'expérience montre qu'une couche de VO₂ pur, correctement cristallisée et suffisamment épaisse pour présenter une absorbance supérieure à 75% pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 0,3 et 2,5µm, ne peut pas présenter une transmittance infrarouge Tr supérieure à 10% à T > Tc, compte tenu d'un coefficient d'extinction k2' élevé, de l'ordre de 7. Une couche de VO₂ pur épaisse est donc opaque aux rayonnements infrarouges (λ entre 6 et 10µm pour T > Tc).

Au contraire, dans le cadre de l'invention, l'expérience montre qu'en utilisant pour la couche sélective un matériau partiellement transparent à l'infrarouge (transmittance infrarouge Tr comprise entre 20% et 50% avec un coefficient

d'extinction k_2 faible) pour $T > T_c$, on obtient un matériau multicouche ayant une réflectance infrarouge plus faible (et donc une émissivité plus importante) pour les longueurs d'ondes dans le domaine de l'infrarouge (6-10 μm) que la réflectance infrarouge d'un autre matériau multicouche comprenant une couche sélective de VO_2 pur, avec pour conséquence une température de stagnation moindre que la température de stagnation d'un autre matériau multicouche comprenant une couche sélective de VO_2 pur.

A $T > T_c$, l'expérience montre également, grâce à des mesures de transmission et de réflexion par spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) de la couche sélective selon l'invention déposée sur un substrat en silicium, que l'augmentation de la transmittance infrarouge de la couche sélective selon l'invention est compensée par une diminution équivalente de la valeur de sa réflectance infrarouge ($\Delta\text{Tr} = -\Delta\text{R}$). La couche sélective selon l'invention réfléchit donc moins les infrarouges qu'une couche de VO_2 pur placée dans les mêmes conditions, tout en conservant une absorption infrarouge à $8\mu\text{m}$ équivalente, afin que la relation (1) soit toujours vérifiée ($\tau + \alpha + \rho = 1$). A titre d'exemple, le **tableau I** ci-dessous compare une couche de VO_2 pur et une couche $\text{VO}_2/\text{V}_4\text{O}_9$ de même épaisseur de 200nm ; on y constate immédiatement que $\Delta\text{Tr} = \text{Tr} - \text{Tr}' = 0,2 = -(\text{R} - \text{R}') = -\Delta\text{R}$.

$\lambda = 8\mu\text{m}$	Couche de VO_2 pur à $T > T_c$	Couche sélective selon l'invention ($\text{VO}_2/\text{V}_4\text{O}_9$) à $T > T_c$
Transmittance (Tr)	$\text{Tr}' = 0,10$	$\text{Tr} = 0,30$
Réflectance (R)	$\text{R}' = 0,55$	$\text{R} = 0,35$
Absorbance (A)	$\text{A}' = 1 - \text{Tr}' - \text{R}' = 0,35$	$\text{A} = 1 - \text{Tr} - \text{R} = 0,35$

Tableau I : comparaison des valeurs expérimentales de l'absorbance, de la transmittance et de la réflectance d'une couche de VO_2 pur et d'une couche sélective selon l'invention, de même épaisseur (200nm), et pour un rayonnement de longueur d'onde $8\mu\text{m}$.

Ainsi, à $T > T_c$, un rayonnement infrarouge de longueur d'onde comprise entre 6 et $10\mu\text{m}$ incident au matériau multicouche selon l'invention est donc :

1. moins réfléchi qu'une couche de VO_2 pur de même épaisseur (200nm dans l'exemple cité ci-dessus),
2. partiellement absorbé par la couche sélective avec une absorbance équivalente à celle d'une couche de VO_2 pur de même épaisseur,
3. partiellement transmis (20 à 50%) par la couche sélective jusqu'à l'interface entre la couche sélective et le support,
4. réfléchi quasiment intégralement (>80%) par le support bon réflecteur des infrarouges,
5. et partiellement retransmis, et donc réabsorbé partiellement, par la couche sélective selon l'invention avant de continuer sa progression vers l'extérieur du matériau multicouche.

Dans ces conditions, et compte tenu de l'absorbance constante de la couche sélective selon l'invention, l'augmentation du trajet du rayonnement infrarouge dans la couche sélective permet d'augmenter la fraction absorbée du rayonnement infrarouge incident par rapport à une couche de VO_2 pur de même épaisseur. A $T > T_c$

l'émissivité infrarouge du matériau multicouche selon l'invention, à la longueur d'onde du rayonnement infrarouge incident, est donc plus importante qu'un matériau multicouche avec une couche sélective de VO₂ pur. Un panneau solaire thermique équipé d'un matériau multicouche selon l'invention présente donc une température maximale de fonctionnement (stagnation) inférieure à celle d'un panneau solaire thermique dont la couche sélective est constituée de VO₂ pur uniquement.

Dans un matériau multicouche selon l'invention, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et 10 μm, si le support a un indice optique n₁, la couche sélective a de préférence un indice optique n₂ tel que :

- n₂ < n₁ quelle que soit la température T, et
- n₂ < 6 pour T > T_c.

Ainsi, la réflectance infrarouge à T > T_c est encore réduite, notamment pour des longueurs d'onde voisines de 7 à 8 μm. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un indice optique n₂ compris entre $0,8*(n_1)^{1/2}$ et $1,2*(n_1)^{1/2}$ pour T > T_c. Avec de tels indices optiques n₁, n₂, et notamment avec un indice n₂ proche de la racine carrée de n₁, l'expérience montre que le rayonnement infrarouge partiellement transmis par la couche sélective est réfléchi par le support bon réflecteur des infrarouges (R > 80%) de telle manière qu'il crée un phénomène d'interférence destructive avec le rayonnement réfléchi à la surface de la couche sélective et ceci crée un effet antireflet à la surface de la couche sélective et réduit ainsi d'avantage la réflectance de la couche sélective pour une longueur d'onde donnée, et en particulier pour une longueur d'onde voisine de 7 à 8 μm.

De préférence, le support présente un indice optique n₁ élevé afin d'autoriser une plus grande latitude sur le choix de la valeur de l'indice optique n₂ de la couche sélective. Par exemple, si le support bon réflecteur des infrarouges est en aluminium pur (réflectance R infrarouge > 95%), n₁ est voisin de 16 dans l'infrarouge et la couche sélective selon l'invention doit présenter un indice optique n₂ inférieur à 16 et aussi proche que possible de 4 pour maximiser l'effet antireflet dans l'infrarouge à l'interface entre la couche sélective et le support.

2) Comportement à T < T_c de la couche sélective selon l'invention par rapport à une couche de VO₂ pur

Comme cela est décrit ci-dessus, un matériau multicouche selon l'invention comprend au moins:

- un support ayant une réflectance R supérieure à 80% pour des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 5 μm,
- une couche sélective comprenant une combinaison d'oxydes de Vanadium VO₂ et V_nO_{2n+/-1}, avec n > 1, la dite couche sélective présentant une absorbance solaire supérieure à 75% pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 0,4 et 2,5 μm quelle que soit la température T et ayant, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et 10 μm, une transmittance Tr telle que :
 - Tr > 85 % pour T < T_c, une température critique,
 - 20% =< Tr =< 50% pour T > T_c.

Ainsi, pour T < T_c, avec une absorbance solaire supérieure à 75% pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 0,4 et 2,5 μm, la couche sélective selon l'invention absorbe un maximum d'énergie solaire.

Egalement, avec une couche sélective dont la transmittance infrarouge T_r est supérieure à 85%, la réflectance infrarouge du matériau multicouche selon l'invention dépend essentiellement de la réflectance infrarouge élevée du support. Ceci se traduit par des pertes par rayonnement thermique limitée. Un tel matériau multicouche permet ainsi de réaliser un capteur solaire ayant un bon rendement, au moins tant que la température critique T_c n'est pas atteinte.

- 5 A $T < T_c$, avec $T_r > 85\%$, la couche sélective est très transparente aux rayonnements infrarouges, ce qui se traduit par un coefficient d'extinction k_2 proche de 0.

De préférence, à $T < T_c$, la couche sélective selon l'invention présente un indice optique n_2 inférieur à 2,5 pour des longueurs d'onde voisines de $8\mu\text{m}$. D'après le document US7,691,435 B2, et l'article de F. Guinneton et al. / Thin Solid Films 446 (2004) 287-295, une couche de VO_2 pur à basse température est caractérisée par un indice optique
10 compris entre 2,5 et 3 pour des rayonnements dont la longueur d'onde est voisine de $8\mu\text{m}$. Dans ces conditions, et selon la relation (2), la réflectance à l'interface entre la couche sélective selon l'invention et le support bon réflecteur des infrarouges est plus importante ($\rho=94\%$ en considérant un support en aluminium) qu'à l'interface entre une couche de VO_2 pur et le même support ($\rho=91\%$). Ainsi le matériau multicouche selon l'invention présente également une émissivité infrarouge à basse température ($\sim 6\%$) plus faible qu'un matériau à base de VO_2 pur
15 ($\sim 9\%$), ce qui confère un meilleur rendement à basse température au panneau solaire thermique utilisant un matériau multicouche selon l'invention.

3) Réalisation et propriétés de la couche sélective selon l'invention

Parmi les matériaux multicouches selon l'invention comprenant une couche sélective constituée d'une combinaison
20 d'oxydes de Vanadium de la forme $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$, avec $n > 1$, les combinaisons d'oxydes de la forme $\text{VO}_2/\text{V}_4\text{O}_9$ et $\text{VO}_2/\text{V}_6\text{O}_{13}$ ont donné les meilleurs résultats.

La proportion de phase $\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ dans la combinaison d'oxydes $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ permet notamment de moduler la valeur du coefficient d'extinction k_2 et la valeur de la transmittance infrarouge T_r de la couche sélective à $T > T_c$: plus cette proportion est importante plus la réduction de k_2 (par rapport au coefficient d'extinction d'une couche de VO_2
25 pur de même épaisseur) à $T > T_c$ est importante.

Une couche biphasée de VO_2 et de $\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ peut être élaborée par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive à partir d'une cible métallique de vanadium, avec ou sans recuit ex-situ de cristallisation, ou par un procédé d'oxydation de revêtements minces de vanadium, ou par un procédé de type sol-gel, ou par tout autre procédé permettant la formation d'un revêtement d'oxyde de vanadium au minimum biphasé, cristallisé, et de composition
30 contrôlée. Dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, la formation d'une couche $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ dépend essentiellement du contrôle précis de la pression partielle d'oxygène dans le réacteur, via le débit d'oxygène (DO_2) introduit, les autres paramètres de dépôt étant constants ; le procédé nécessite généralement la mise en œuvre d'un système optique de régulation du procédé en boucle fermée (Optical Emission Spectroscopy).

Par exemple, deux couches sélectives VO₂/V₄O₉ selon l'invention, présentant deux proportions différentes de phase V₄O₉, peuvent être synthétisées avec les paramètres de dépôt présentés dans le tableau II ci-dessous. Les conditions d'élaboration d'une couche de VO₂ pur dans le même réacteur sont rappelées pour comparaison.

	VO ₂ pur	VO ₂ /V ₄ O ₉ #1	VO ₂ /V ₄ O ₉ #2
DO ₂ /(DO ₂ +D _{Ar})	0,09	0,0909	0,092
P (W)	330	330	330
Pr (Pa)	1,2	1,2	1,2

Tableau II. Paramètres de dépôt principaux pour la formation par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive d'une couche de VO₂ pur et de deux couches sélectives VO₂/V₄O₉ selon l'invention.

Avec : DO₂ débit d'oxygène introduit dans le réacteur

D_{Ar} débit d'argon introduit dans le réacteur

P puissance dissipée sur la cible de vanadium pur

Pr pression totale dans le réacteur

Dans le cas d'un procédé d'oxydation sous atmosphère contrôlée d'une couche mince de vanadium, l'obtention d'une couche biphasée VO₂/V_nO_{2n±1} dépend principalement de l'épaisseur initiale de la couche de vanadium, de la pression partielle d'oxygène présente dans le réacteur, de la durée, et de la température du procédé d'oxydation. Il a également été montré expérimentalement que la densité initiale et les contraintes internes de la couche de vanadium étaient un paramètre influant sur les cinétiques d'oxydation.

La couche sélective selon l'invention présente de préférence une épaisseur minimum de 100nm afin de garantir une absorbance de 75% au minimum pour des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0,4 et 2,5µm.

La couche sélective selon l'invention présente de préférence une épaisseur maximum de 500 nm, pour ne pas entraîner une émissivité infrarouge pour des longueurs d'onde entre 7 et 8µm supérieure à 15% à T < T_c. En effet même si le coefficient d'extinction k₂ de la couche sélective selon l'invention est très proche de zéro pour T < T_c, il n'est pas nul, et le rayonnement infrarouge incident est d'autant plus absorbé et l'émissivité infrarouge est d'autant plus augmentée que l'épaisseur de la couche sélective est importante (du fait de l'augmentation du trajet du rayonnement dans la couche). Ainsi, la couche absorbante a de préférence une épaisseur comprise entre 100 et 500 nm.

L'épaisseur de la couche sélective peut être ajustée afin d'augmenter l'effet antireflet de la couche sélective sur le support bon réflecteur des infrarouges.

4) Variantes, améliorations

La couche sélective selon l'invention peut être dopée avec au moins un métal M différent du Vanadium, M étant par exemple de l'aluminium, du chrome ou du titane. Ainsi, certains atomes de vanadium des oxydes de vanadium

formés ($\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$) sont substitués par des atomes du métal M de dopage. Par le choix du métal M et de sa concentration, il devient possible d'ajuster la température critique T_c du matériau à une valeur souhaitée ; par exemple, une couche sélective dopée à l'aluminium a une température critique comprise entre 80 et 120°C.

5 Un dopage avec plusieurs métaux M1, M2, ... peut également être envisagé, éventuellement avec des concentrations différentes pour chaque métal. Ceci permet notamment un ajustement plus fin de la température critique à une valeur souhaitée.

10 Un tel dopage peut être réalisé lors de l'élaboration d'une couche sélective $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ selon l'invention sur un support en aluminium à l'aide d'un procédé d'oxydation d'une couche de vanadium VO_2 pur en présence d'une certaine proportion d'oxygène : pour réaliser ce dopage, la température de traitement peut être adaptée afin de favoriser la diffusion à l'état solide d'atomes d'aluminium du support dans la couche $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ en cours d'oxydation (phénomène d'auto-dopage). L'expérience montre qu'un tel procédé d'oxydation réalisé à 550°C permet d'augmenter la température critique T_c de la couche sélective $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ au-delà de 80°C avec une variation de l'émissivité infrarouge en fonction de la température supérieure à 25%.

15 Un matériau selon l'invention avec une température critique supérieure à 80°C permet, en plus de la réduction de la température de stagnation d'au moins 30°C, de réaliser un panneau solaire ayant un meilleur rendement à basse température ($T < T_c$) qu'un panneau solaire utilisant une couche sélective de VO_2 pur. En effet, plus la température critique est proche de la température moyenne de fonctionnement d'un absorbeur traditionnel (100-120°C), plus le rendement d'un panneau solaire utilisant un matériau selon l'invention sera élevé, compte tenu de l'utilisation d'un maximum de l'énergie solaire avant la transformation de la couche sélective selon l'invention.

20 Selon une variante, la couche sélective selon l'invention présente une concentration en dopant M suffisante pour former au moins un oxyde de la forme M_{1-x}O_x , avec $0 < x < 1$, x étant la fraction atomique de l'oxygène dans l'oxyde, de sorte que la couche sélective comprend une combinaison d'oxydes de type VO_2 , $\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ et M_{1-x}O_x . En effet, lorsque la concentration en dopant M est suffisante, supérieure à une concentration critique en dopant, le mécanisme de substitution des atomes de vanadium des oxydes de vanadium formés ($\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$) est remplacé par la formation d'un oxyde du métal M utilisé pour le dopage. Dans ces conditions, la couche sélective selon l'invention comprend une combinaison d'oxydes de type VO_2 , $\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ et de la forme M_{1-x}O_x , M étant le métal utilisé pour le dopage. Comme précédemment, un dopage avec plusieurs métaux M1, M2, ... peut être envisagé pour obtenir au moins un oxyde d'au moins un des métaux M1, M2, ... ; également, une combinaison de plusieurs oxydes de métal M peut être envisagée, en complément des oxydes VO_2 et $\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$.

35 De préférence, le métal M (ou les métaux M1, M2, ...) est choisi de sorte que le ou les oxydes de la forme M_{1-x}O_x obtenus présentent une transmittance supérieure à 85% pour les rayonnements infrarouges dont la longueur d'onde est comprise entre 6 et 10 μm . Ainsi, en complément de l'augmentation de la température critique T_c , la formation d'un troisième oxyde M_{1-x}O_x permet d'augmenter la transmittance infrarouge partielle de la couche sélective à $T > T_c$ et d'augmenter la variation d'émissivité infrarouge en fonction de la température.

La concentration critique en dopant, limite entre processus de substitution d'atome et processus d'oxydation, est fonction notamment du métal M, mais également du procédé de fabrication du matériau. Par exemple, l'expérience montre que, avec le procédé de fabrication testé et l'utilisation d'aluminium comme dopant, la concentration critique est de 5% atomique d'aluminium pour permettre la formation d'un oxyde d'aluminium.

- 5 De préférence, le métal M choisi est de l'aluminium et l'oxyde de la forme $M_{1-x}O_x$ obtenu est un oxyde d'aluminium, Al_2O_3 par exemple (avec $x = 0,6$), ou un oxyde d'aluminium sous-stoechiométrique. Parmi les essais réalisés, le choix d'une concentration de dix pourcent atomique d'aluminium (10 at.% Al) permet la formation d'une couche de la forme $VO_2/V_nO_{2n+1}/Al_2O_3$ avec une température critique T_c supérieure à $80^\circ C$, et une émissivité infrarouge supérieure à 40% à $150^\circ C$. Par ailleurs, l'expérience montre que la présence du nouvel oxyde Al_2O_3
- 10 permet d'augmenter l'absorption solaire de la couche sélective. Une mesure de réflectance entre $0,4$ et $2,5\mu m$ montre une absorption solaire de l'ordre de 83% pour une couche sélective obtenue avec l'aluminium choisi comme dopant, alors que les couches sélectives obtenues sans dopage sont caractérisés par une absorption solaire de 78 à 79% au maximum.

Dans ces conditions un panneau solaire thermique dont l'absorbeur est réalisé avec un matériau multicouche

15 comprenant une couche sélective $VO_2/V_nO_{2n+1}/Al_2O_3$ est plus efficace à basse température compte tenu d'un coefficient d'absorption solaire plus élevé, et permet de réduire la température de stagnation d'au moins $40^\circ C$ par rapport à un panneau solaire thermique classique (Modèle VITOSOL 200F Viessmann pris comme référence). La température de stagnation est ainsi toujours inférieure à $160^\circ C$ et permet de toujours garantir l'intégrité du fluide caloporteur.

20

5) Autres variantes, améliorations

Le matériau multicouche selon l'invention peut également comprendre, entre la couche sélective et le support, une couche adhésive, par exemple une couche métallique, une couche d'oxydes, une couche de nitrures de métaux de transition ou une couche d'un mélange de ces matériaux, d'une épaisseur comprise entre 5 et 100 nm. La couche

25 adhésive améliore l'adhérence de la couche sélective sur le support.

Dans le matériau multicouche selon l'invention, la couche sélective peut également être recouverte d'une couche antireflet ayant un indice optique $n_3 < n_2$, n_2 tant l'indice optique que la couche sélective, pour des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre $0,4$ et $2,5\mu m$. L'effet antireflet ainsi créé permet d'augmenter l'absorbance globale du matériau multicouche de 75-80% (= absorbance de la couche sélective) à 90% au moins. La

30 couche antireflet a une épaisseur comprise entre 10 et 150 nm. Une couche d'épaisseur supérieure à 150 nm entraînerait une dégradation non souhaitée des propriétés du matériau dans le domaine infrarouge.

Egalement, dans le matériau multicouche selon l'invention, le support réflecteur des infrarouges (longueurs d'onde entre 6 et $10\mu m$) peut être :

- un support constitué d'une unique couche d'un matériau réflecteur ayant une réflectance R supérieure à 80%
- 35 pour des rayonnements de longueur d'onde supérieure à $5\mu m$, une couche d'aluminium par exemple, ou bien

- un support comprenant une couche support mécanique réalisée en un matériau faiblement réflecteur des infrarouges recouverte d'une couche opaque présentant une réflectance supérieure à 80% pour des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 5 μ m.

5 L'invention concerne également un panneau solaire comprenant un matériau multicouche tel que celui décrit ci-dessus.

Bien sûr, tous les perfectionnements et variantes décrits aux points 2, 4 et 5 peuvent être envisagés seuls ou en combinaison. Egalement, le point 3 décrit un exemple de procédé de réalisation d'une couche sélective selon l'invention, mais d'autres procédés d'oxydation connus peuvent être envisagés pour la réalisation de la couche sélective.

10

Brève description des figures

L'invention sera mieux comprise, et d'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lumière de la description qui suit d'exemples de matériau selon l'invention. Ces exemples sont donnés à titre non limitatif. La description est à lire en relation avec les dessins annexés dans lesquels

15

- la figure 1 détaille la constitution d'un matériau multicouche comprenant une couche sélective à base de VO₂ pur,
 - les figures 2-4 montrent la constitution de matériaux multicouches selon l'invention,
 - la figure 5 montre un cliché de diffraction des rayons X de la couche 32,
 - la figure 6 compare les valeurs de transmittance d'un matériau multicouche comprenant une couche sélective à base de VO₂ pur, et d'un matériau multicouche selon l'invention,
 - la figure 7 montre des résultats de mesures réalisées sur le matériau de la figure 3, et
 - la figure 8 montre des résultats de mesures réalisées sur le matériau de la figure 4.
- 20

Description d'un mode de réalisation de l'invention

25

La figure 1 montre un matériau 10 comprenant un support 11 recouvert d'une couche 12 d'oxyde de Vanadium VO₂ pur. La couche 12 a des propriétés thermochromes et notamment une transmittance dans l'infrarouge (longueurs d'ondes comprises entre 6 à 10 μ m) Tr inférieure à 10% à T > Tc. La couche 12 est ainsi quasiment opaque au rayonnement infrarouge à haute température. La couche 12 a une épaisseur de l'ordre de 100 à 500 nm.

30 Un exemple de matériau 20 selon l'invention est représenté sur la figure 2. Il comprend un support 21 et une couche 22 de matériau biphasé comprenant des oxydes de Vanadium de type VO₂ et V₄O₉, éventuellement dopé avec une concentration en dopant inférieure à la concentration critique. La couche 22 a une épaisseur de l'ordre de 100 à 500 nm.

Les supports 11, 21 sont réalisés en un matériau opaque et réflecteur des infrarouges (réflectance R supérieure à 80% pour des rayonnements de longueur d'onde est supérieure à $5\mu\text{m}$), et mécaniquement suffisamment résistant pour pouvoir réaliser une plaque rigide de grande dimension (1 à 3 m^2 de surface). Ils sont par exemple réalisés en aluminium (réflectance $R > 90\%$), ou bien en un matériau présentant une résistance mécanique suffisante, recouvert d'une couche d'aluminium opaque. L'indice optique n_1 et le coefficient d'extinction k_1 du support sont respectivement de l'ordre de 5 à 25 et de 30 à 86 pour des longueurs d'onde comprises entre 6 et 10 μm .

La couche 12 (VO_2) a les propriétés suivantes :

- absorbance solaire de l'ordre de 75-80%
- 10 • transmittance infrarouge T_r (longueurs d'ondes comprises entre 6 et 10 μm) :
 - de l'ordre de 90% lorsque la température T est inférieure à T_c de l'ordre de 65 à 120°C
 - de l'ordre de 5 % lorsque la température T est supérieure à T_c

La couche 22 ($\text{VO}_2 + \text{V}_4\text{O}_9$) a les propriétés suivantes :

- absorbance solaire de l'ordre de 75-80%
 - 15 • transmittance infrarouge T_r (longueurs d'ondes comprises entre 6 et 10 μm) :
 - de l'ordre de 90% lorsque la température T est inférieure à T_c de l'ordre de 65 à 120°C
 - de l'ordre de 25 à 35% lorsque la température T est supérieure à T_c
 - un indice optique n_2 inférieur à l'indice optique n_1 du support 21, soit de l'ordre de 4 à 6 pour des longueurs d'ondes comprises entre 6 et 10 μm .
- 20 Pour les basses températures ($T < T_c$), la couche 12 est quasi transparente au rayonnement infrarouge (transmittance de l'ordre de 90%) ; ainsi l'émissivité du matériau 10 dépend essentiellement de l'émissivité du support 11 ; le support 11 étant réflecteur des infrarouges, son émissivité infrarouge est très faible de sorte que l'émissivité infrarouge du matériau 10 est très faible ; le matériau 10 a donc de très faibles pertes thermiques pour des températures inférieures à T_c . Le matériau 10 a par ailleurs une absorbance égale à celle de la couche 12, de l'ordre
- 25 de 75 à 80%, donc un rendement de conversion de l'énergie solaire élevé. Le matériau 20 a le même comportement que le matériau 10 pour $T < T_c$.

Pour les températures élevées ($T > T_c$), la couche 12 est quasi opaque au rayonnement infrarouge (transmittance inférieure à 10%) ; ainsi l'émissivité du matériau 10 dépend essentiellement de l'émissivité de la couche 12, de l'ordre de 25 à 30%. La température de stagnation la plus faible du matériau 10 est d'environ 180°C.

- 30 Par contre, pour les températures élevées ($T > T_c$), la couche 22 est partiellement transparente au rayonnement infrarouge (transmittance de l'ordre de 30%) ; la réflectance infrarouge du matériau 20 est donc plus faible que celle du matériau 10 et son émissivité infrarouge est plus importante que celle du matériau 10 ; par ailleurs l'augmentation du trajet des rayonnements infrarouges dans la couche 22 permet d'augmenter d'avantage l'émissivité infrarouge à $T > T_c$. Finalement, n_2 étant inférieure à n_1 , la couche 22 peut jouer un rôle antireflet sur le
- 35 support 21 et réduire d'avantage la réflexion optique du matériau multicouche 20. Dans ces conditions, l'émissivité du matériau 20 est supérieure à 35%, et de préférence supérieure à 40%. Le matériau 20 s'échauffe donc beaucoup

moins que le matériau 10. Des essais montrent que la température de stagnation du matériau 20 est en pratique de l'ordre de 140 à 160°C, et dans tous les cas inférieure à 170°C.

La figure 3 est un autre exemple d'un matériau 30 selon l'invention. Le matériau 30 comprend un support 31 sur lequel est déposée une couche sélective 32 comprenant une combinaison d'oxydes VO₂ et V₄O₉, éventuellement dopé avec une concentration en dopant inférieure à la concentration critique. La figure 5 met en évidence par diffraction des rayons X les phases VO₂ et V₄O₉ avec une proportion importante de phase V₄O₉. La couche 32 présente ainsi une transmittance partielle comprise entre 25 et 30% pour des longueurs d'ondes comprises entre 6 et 10µm, comme le montre la figure 6. Le matériau 30 comprend en complément une couche 33 antireflet réalisée dans un matériau tel que de l'oxyde de silicium SiO₂ caractérisé par un indice optique n₃ proche de 1,5 pour des longueurs d'ondes comprises entre 0,3 et 2,5µm. La couche antireflet 33 permet d'améliorer l'absorbance du matériau 30, qui atteint ainsi plus de 90%. L'épaisseur de la couche 33 est ajustée pour maximiser l'effet antireflet dans le domaine visible qui correspond approximativement au maximum d'émission solaire ; pour cela, l'épaisseur de la couche 33 est choisie proche du quart de la longueur d'onde du rayonnement visible divisée par n₃ soit une épaisseur de l'ordre de 60 nm (380nm/4/1,5 = 63nm), à 130 nm (780nm/4/1,5 = 130nm), pour un rayonnement visible de longueur d'onde comprise entre 380 nm et 780 nm.

La figure 7 montre la variation de réflectance ΔR (réflectance à $T > T_c$ moins réflectance à $T < T_c$), et donc d'émissivité, en fonction de la longueur d'onde pour :

- le matériau 30 : Support Aluminium / couche absorbante VO₂ + V₄O₉ / couche SiO₂
- le matériau 10 avec une couche antireflet de même nature et de même épaisseur que celle déposée sur le matériau 30 : Support Aluminium / couche absorbante VO₂ / couche SiO₂

On voit que dans le cas du matériau 30, la variation d'émissivité ΔR_{30} est plus importante que la variation d'émissivité ΔR_{10} du matériau 10. Cette variation importante entraîne une baisse significative de la température de stagnation. Par ailleurs, et comme expliqué dans le descriptif de l'invention, le matériau multicouche selon l'invention présente également une réflectance infrarouge à $T < T_c$ plus importante qu'un matériau multicouche dont la couche sélective est constituée de VO₂ pur. Dans ces conditions le rendement à $T < T_c$ d'un panneau solaire équipé du matériau multicouche selon l'invention est augmenté.

La figure 4 est un autre exemple d'un matériau 40 selon l'invention. Le matériau 40 comprend un support 41 sur lequel est déposée une couche sélective 42 comprenant une combinaison d'oxydes VO₂, V₄O₉ et Al₂O₃, (obtenue par un dopage avec une concentration en aluminium de 10% atomique, soit supérieure à la concentration critique), recouverte d'une couche antireflet 43. Le matériau 40 présente une absorption solaire entre 0,4 et 2,5µm supérieure à 94% ainsi qu'une émissivité infrarouge mesurée à 8µm variant entre 5 et 45% en fonction de la température.

La figure 8 montre la variation de réflectance ΔR (réflectance à $T > T_c$ moins réflectance à $T < T_c$), et donc d'émissivité, en fonction de la longueur d'onde pour le matériau 40, et met en évidence une variation d'émissivité ΔR_{40} encore améliorée par rapport au matériau 30. En effet alors que ΔR_{30} est de l'ordre de 38%, ΔR_{40} atteint environ 46% pour une longueur d'onde de 8µm. La figure 8 met également en évidence un meilleur comportement

du matériau 40 à basse température avec un coefficient de réflexion à $8\mu\text{m}$ de l'ordre de 96% (i.e. émissivité voisine de 4%).

Dans ces conditions, un capteur solaire thermique équipé du matériau 40 selon l'invention présente à $T < T_c$, avec $T_c > 80^\circ\text{C}$, un fonctionnement identique à celui d'un capteur solaire thermique standard, avec une absorption solaire de 94% et une émissivité infrarouge de 5%, et permet en outre, à $T > T_c$, de réduire considérablement la température de stagnation à une valeur inférieure à 160°C .

REVENDEICATIONS

1. Matériau multicouche comprenant au moins:
 - un support ayant une réflectance R supérieure à 80% pour des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 5 μ m,
 - 5 • une couche sélective comprenant une combinaison d'oxydes de vanadium VO₂ et V_nO_{2n+/-1}, avec n > 1, la dite couche sélective présentant une absorbance solaire supérieure à 75% pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 0,4 et 2,5 μ m quelle que soit la température T et ayant, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et 10 μ m, une transmittance Tr telle que :
 - Tr > 85 % pour T < Tc, une température critique,
 - 10 ➤ 20% ≤ Tr ≤ 50% pour T > Tc.
2. Matériau selon la revendication 1 dans lequel la couche sélective présente un coefficient d'extinction k inférieur à 4 pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et 10 μ m.
3. Matériau selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et 10 μ m, le support a un indice optique n1 et la couche sélective a un indice optique n2 tel que :
 - 15 • n2 < n1 quelle que soit la température T, et
 - n2 < 6 pour T > Tc.
4. Matériau selon la revendication 3 dans lequel, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et 10 μ m l'indice optique n2 est compris entre 0,8*(n1)^{1/2} et 1,2*(n1)^{1/2} pour T > Tc.
5. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la couche sélective a une épaisseur comprise entre 100 et 500 nm.
- 20 6. Matériau selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la couche sélective est dopée avec au moins un métal M différent du Vanadium, M étant par exemple de l'aluminium, du chrome ou du titane.
7. Matériau selon la revendication 6 dans lequel la couche sélective est dopée avec de l'aluminium et présente une température critique comprise entre 80°C et 120°C.
- 25 8. Matériau selon l'une des revendications 6 ou 7 dans lequel la couche sélective présente une concentration en dopant M suffisante pour former au moins un oxyde de la forme M_{1-x}O_x, avec 0 < x < 1, x étant la fraction atomique de l'oxygène dans l'oxyde, de sorte que la couche sélective comprend une combinaison d'oxydes de type VO₂, V_nO_{2n+/-1} et M_{1-x}O_x.
9. Matériaux selon la revendication 8 dans lequel le ou les oxydes de la forme M_{1-x}O_x présentent une transmittance supérieure à 85% pour les rayonnements infrarouges dont la longueur d'onde est comprise entre 6 et 10 μ m.
- 30 10. Matériaux selon la revendication 9 dans lequel l'oxyde de la forme M_{1-x}O_x est un oxyde d'aluminium, Al₂O₃ par exemple, ou un oxyde d'aluminium sous-stoechiométrique.

11. Matériau selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la couche sélective est recouverte d'une couche antireflet ayant, pour des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0,4 et 2,5 μm , un indice optique $n_3 < n_2$, n_2 étant l'indice optique de la couche sélective.

5 12. Matériau selon la revendication 11 dans lequel la couche antireflet présente une épaisseur comprise entre 10 et 150nm.

13. Matériau selon l'une des revendications 1 à 12 comprenant également, entre la couche sélective et le support, une couche adhésive, par exemple une couche métallique, une couche d'oxydes, une couche de nitrures de métaux de transition ou une couche d'un mélange de ces matériaux, d'une épaisseur comprise entre 5 et 100 nm.

10 14. Matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche sélective comprend :

- une combinaison d'oxydes de Vanadium VO_2 et V_4O_9 , ou
- une combinaison d'oxydes de Vanadium VO_2 et V_6O_{13} , ou
- une combinaison d'oxydes de Vanadium VO_2 et V_4O_9 et de l'oxyde Al_2O_3

15 15. Panneau solaire comprenant un matériau multicouche selon l'une des revendications précédentes.

REVENDEICATIONS MODIFIÉES

reçues par le Bureau international le 12 août 2014 (12.08.14)

1. Matériau multicouche comprenant au moins:
un support ayant une réflectance R supérieure à 80% pour des rayonnements de longueur d'onde supérieure à $5\mu\text{m}$,
une couche sélective d'épaisseur comprise entre 100 et 500 nm comprenant une combinaison de VO_2 et $\text{V}_n\text{O}_{2n+/-1}$, avec $n > 1$, la dite couche sélective présentant une absorbance solaire supérieure à 75% pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 0,4 et $2,5\mu\text{m}$ quelle que soit la température T et ayant, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et $10\mu\text{m}$, une transmittance Tr telle que :
 $\text{Tr} > 85\%$ pour $T < T_c$, une température critique,
 $20\% \leq \text{Tr} \leq 50\%$ pour $T > T_c$.
2. Matériau selon la revendication 1 dans lequel la couche sélective présente un coefficient d'extinction k inférieur à 4 pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et $10\mu\text{m}$.
3. Matériau selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et $10\mu\text{m}$, le support a un indice optique n1 et la couche sélective a un indice optique n2 tel que :
 $n_2 < n_1$ quelle que soit la température T, et
 $n_2 < 6$ pour $T > T_c$.
4. Matériau selon la revendication 3 dans lequel, pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 6 et $10\mu\text{m}$ l'indice optique n2 est compris entre $0,8 \cdot (n_1)^{1/2}$ et $1,2 \cdot (n_1)^{1/2}$ pour $T > T_c$.
5. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la couche sélective est dopée avec au moins un métal M différent du Vanadium, M étant par exemple de l'aluminium, du chrome ou du titane.
6. Matériau selon la revendication 5 dans lequel la couche sélective est dopée avec de l'aluminium et présente une température critique comprise entre 80°C et 120°C .
7. Matériau selon l'une des revendications 5 ou 6 dans lequel la couche sélective présente une concentration en dopant M suffisante pour former au moins un oxyde de la forme M_{1-x}O_x , avec $0 < x < 1$, x étant la fraction atomique de l'oxygène dans l'oxyde, de sorte que la couche sélective comprend une combinaison d'oxydes de type VO_2 , $\text{V}_n\text{O}_{2n+/-1}$ et M_{1-x}O_x .
8. Matériaux selon la revendication 7 dans lequel le ou les oxydes de la forme M_{1-x}O_x présentent une transmittance supérieure à 85% pour les rayonnements infrarouges dont la longueur d'onde est comprise entre 6 et $10\mu\text{m}$.
9. Matériaux selon la revendication 8 dans lequel l'oxyde de la forme M_{1-x}O_x est un oxyde d'aluminium, Al_2O_3 par exemple, ou un oxyde d'aluminium sous-stoechiométrique.

10. Matériau selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel la couche sélective est recouverte d'une couche antireflet ayant, pour des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0,4 et 2,5 μ m, un indice optique $n_3 < n_2$, n_2 étant l'indice optique de la couche sélective.

11. Matériau selon la revendication 10 dans lequel la couche antireflet présente une épaisseur comprise entre 10 et 150nm.

12. Matériau selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant également, entre la couche sélective et le support, une couche adhésive, par exemple une couche métallique, une couche d'oxydes, une couche de nitrures de métaux de transition ou une couche d'un mélange de ces matériaux, d'une épaisseur comprise entre 5 et 100 nm.

13. Matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche sélective comprend :

une combinaison d'oxydes de Vanadium VO₂ et V₄O₉, ou

une combinaison d'oxydes de Vanadium VO₂ et V₆O₁₃, ou

une combinaison d'oxydes de Vanadium VO₂ et V₄O₉ et de l'oxyde Al₂O₃

14. Panneau solaire comprenant un matériau multicouche selon l'une des revendications précédentes.

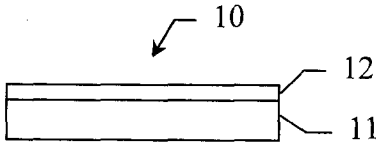


Figure 1

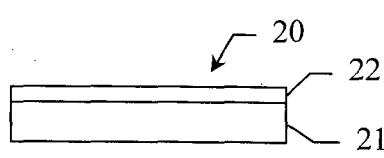


Figure 2

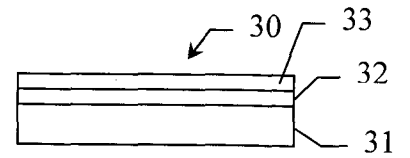


Figure 3

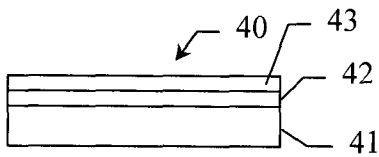


Figure 4

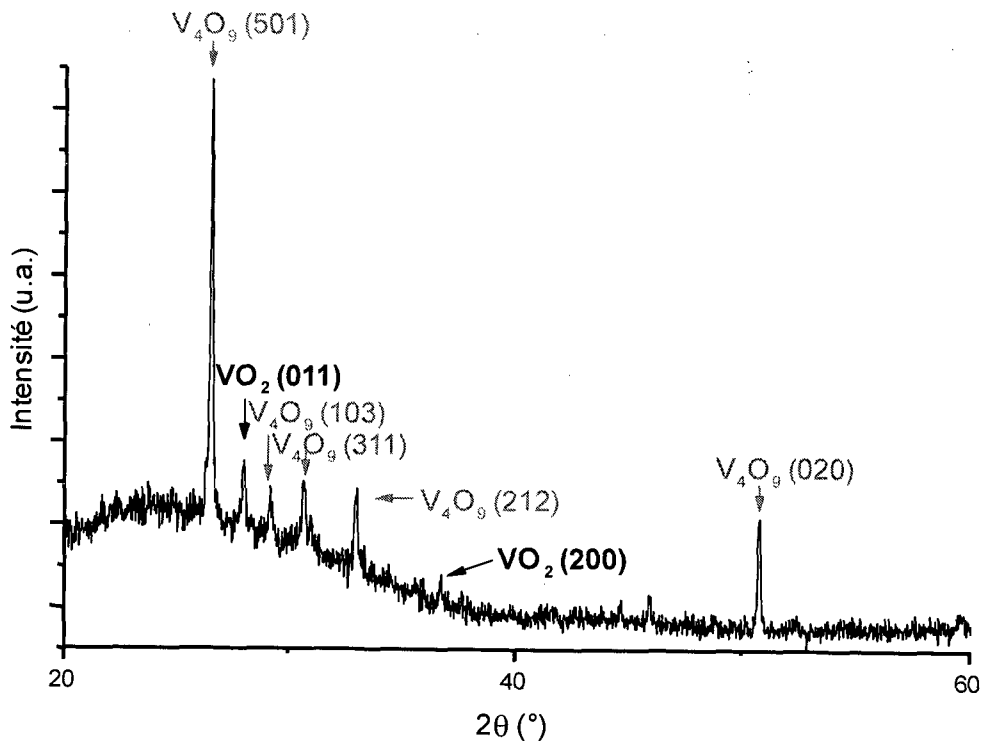


Figure 5

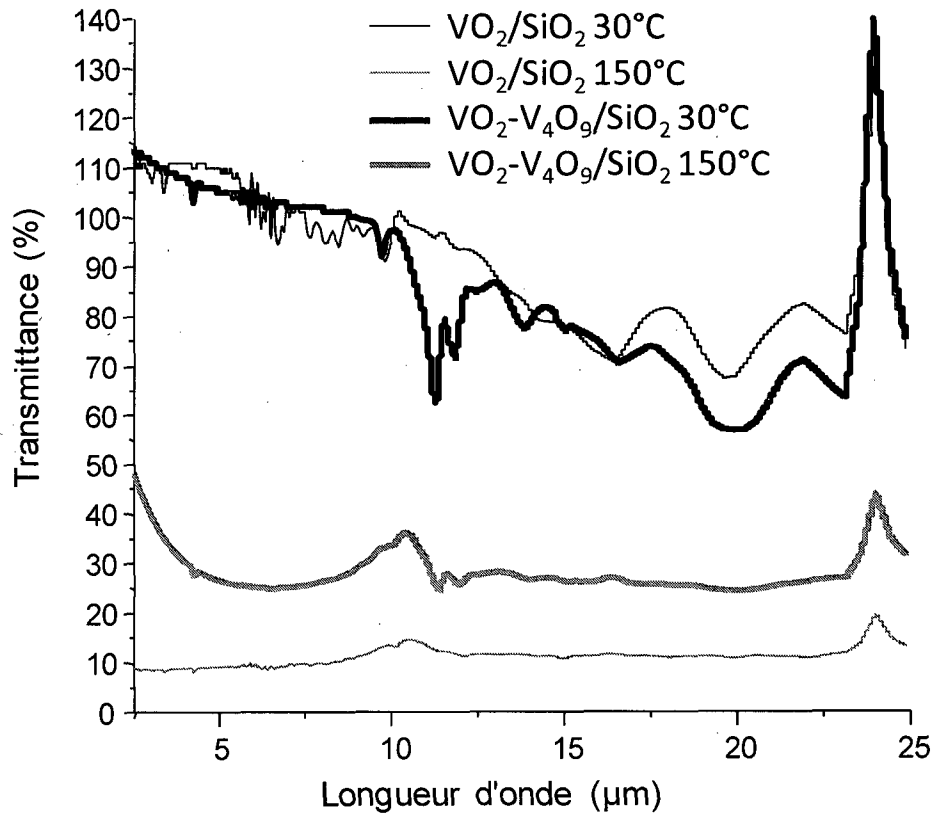


Figure 6

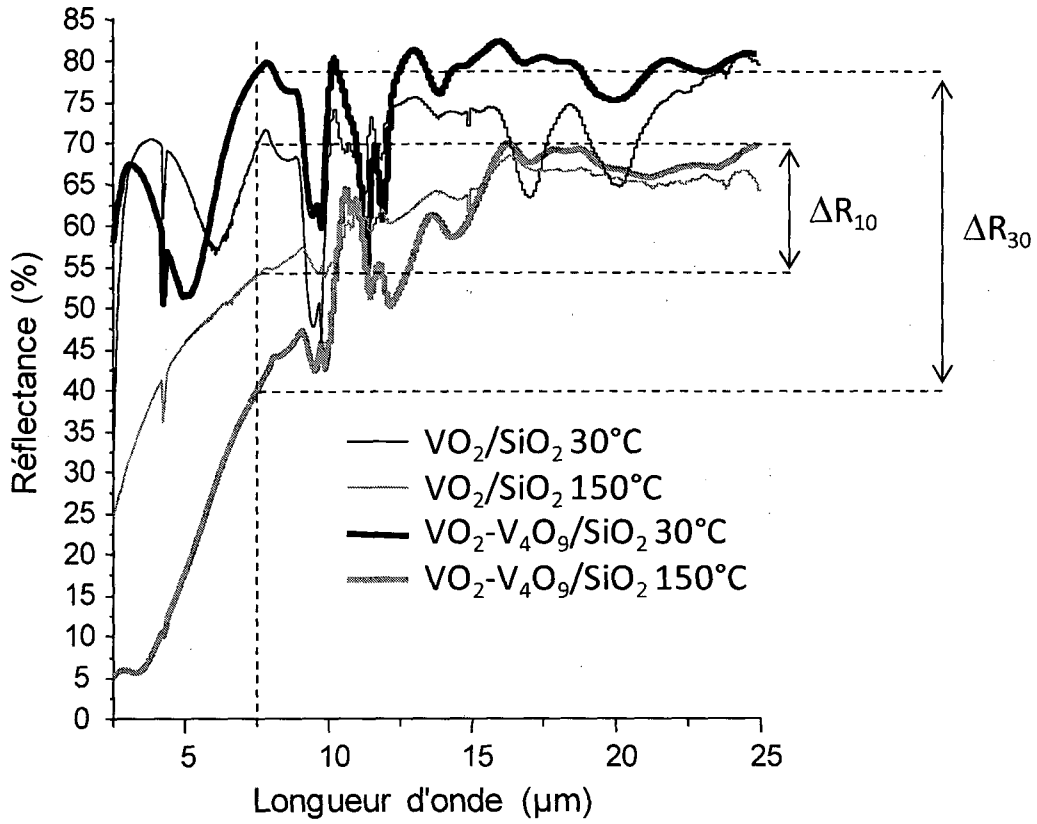


Figure 7

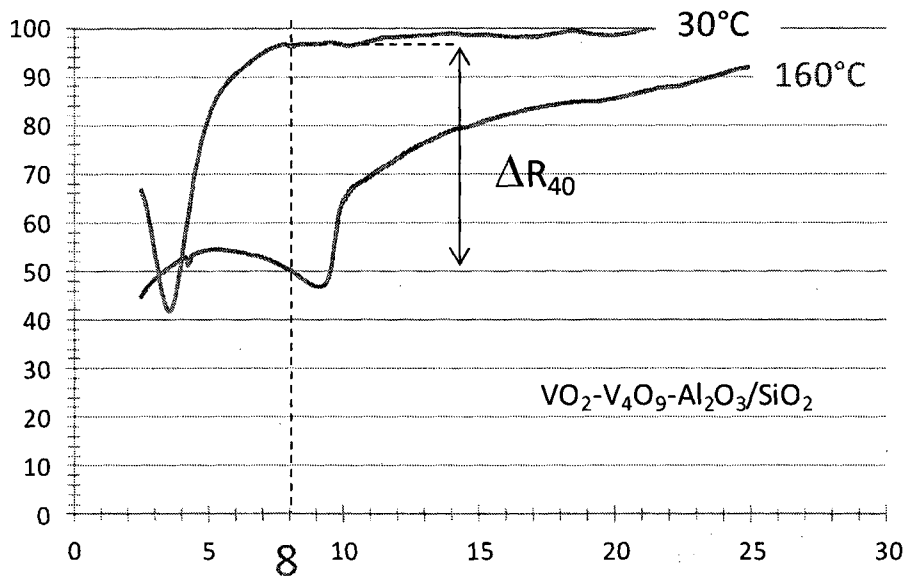


Figure 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. F24J2/48 C23C14/08 C23C28/04 C23C28/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 F24J C23C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, INSPEC, IBM-TDB, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/069718 A1 (VIESSMANN FAULQUEMONT [FR]; MERCS DAVID [FR]) 31 May 2012 (2012-05-31) cited in the application the whole document	1-15
A	US 2009/253369 A1 (KRUZELECKY ROMAN V [CA] ET AL) 8 October 2009 (2009-10-08) the whole document	1-13
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 3 June 2014	Date of mailing of the international search report 12/06/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Brisson, Olivier
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050590

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GUINETON F ET AL: "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 446, no. 2, 15 January 2004 (2004-01-15), pages 287-295, XP004482225, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/J.TSF.2003.09.062 cited in the application the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13
A	<p>US 7 691 435 B2 (KELLER JOHN G [US] ET AL) 6 April 2010 (2010-04-06) cited in the application the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050590

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012069718	A1	31-05-2012	DE 112011103911 T5
			FR 2968090 A1
			WO 2012069718 A1

US 2009253369	A1	08-10-2009	US 2009253369 A1
			US 2010247864 A1

US 7691435	B2	06-04-2010	JP 5230138 B2
			JP 2008045207 A
			US 2008038454 A1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050590

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. F24J2/48 C23C14/08 C23C28/04 C23C28/00 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) F24J C23C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, INSPEC, IBM-TDB, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	WO 2012/069718 A1 (VIESSMANN FAULQUEMONT [FR]; MERCS DAVID [FR]) 31 mai 2012 (2012-05-31) cité dans la demande le document en entier	1-15		
A	US 2009/253369 A1 (KRUZELECKY ROMAN V [CA] ET AL) 8 octobre 2009 (2009-10-08) le document en entier	1-13		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets </td> </tr> </table>			"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 3 juin 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/06/2014		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Brisson, Olivier		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>GUINETON F ET AL: "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 446, no. 2, 15 janvier 2004 (2004-01-15), pages 287-295, XP004482225, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/J.TSF.2003.09.062 cité dans la demande le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13
A	<p>US 7 691 435 B2 (KELLER JOHN G [US] ET AL) 6 avril 2010 (2010-04-06) cité dans la demande le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050590

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012069718	A1	31-05-2012	DE 112011103911 T5	05-12-2013
			FR 2968090 A1	01-06-2012
			WO 2012069718 A1	31-05-2012

US 2009253369	A1	08-10-2009	US 2009253369 A1	08-10-2009
			US 2010247864 A1	30-09-2010

US 7691435	B2	06-04-2010	JP 5230138 B2	10-07-2013
			JP 2008045207 A	28-02-2008
			US 2008038454 A1	14-02-2008
