

ORT SCIENTI-  
JE - SCIENTIFIC  
ORT RAPPORT  
TIFIQUE - SCI-  
NTIFIC REPORT .  
ORT SCIENTI-  
JE - SCIENTIFIC  
RT . RAPPORT  
TIFIQUE - SCI-  
NTIFIC REPORT  
ORT SCIENTI-  
JE - SCIENTIFIC  
RT . RAPPORT SCI-  
QUE - SCIENTIFIC  
t . RAPPORT  
NTIFIQUE -  
NTIFIC REPORT  
ORT SCIENTI-  
JE - SCIENTIFIC  
RT . RAPPORT  
TIFIQUE - SCI-  
NTIFIC REPORT  
ORT SCIENTI-  
JE - SCIENTIFIC  
RT . RAPPORT  
TIFIQUE - SCI-

2010  
2011  
2012



UPVD  
Université de Perpignan Via Domitia



LABORATOIRE  
PROCÉDÉS, MATÉRIAUX  
et ENERGIE SOLAIRE  
UPR 8521 du CNRS.  
PROCESSES, MATERIALS  
and SOLAR ENERGY  
LABORATORY

# SOMMAIRE

**Introduction** p 3,4

**Axe 1 : Matériaux et conditions extrêmes**.....p 5

- Photovoltaïque, Plasmas, Couches Mince.....p 6
- Matériaux Hautes Températures et Carburants solaires.....p 23
- Systèmes de Spins à l'échelle Nanométrique.....p 44

**Axe 2 : Conversion, stockage et transport de l'énergie**.....p 62

- Rayonnement et Centrales Solaires.....p 63
- Thermophysique et Écoulements.....p 78
- Stockage pour Hélioprocédés Photochimiques et Énergétiques..p 85
- Thermodynamique, Énergétique et Systèmes réactifs.....p 96
- Électronique, Automatique et Systèmes.....p 110

**Bibliographie**.....p 126

2010-2011-2012

Rapport Scientifique

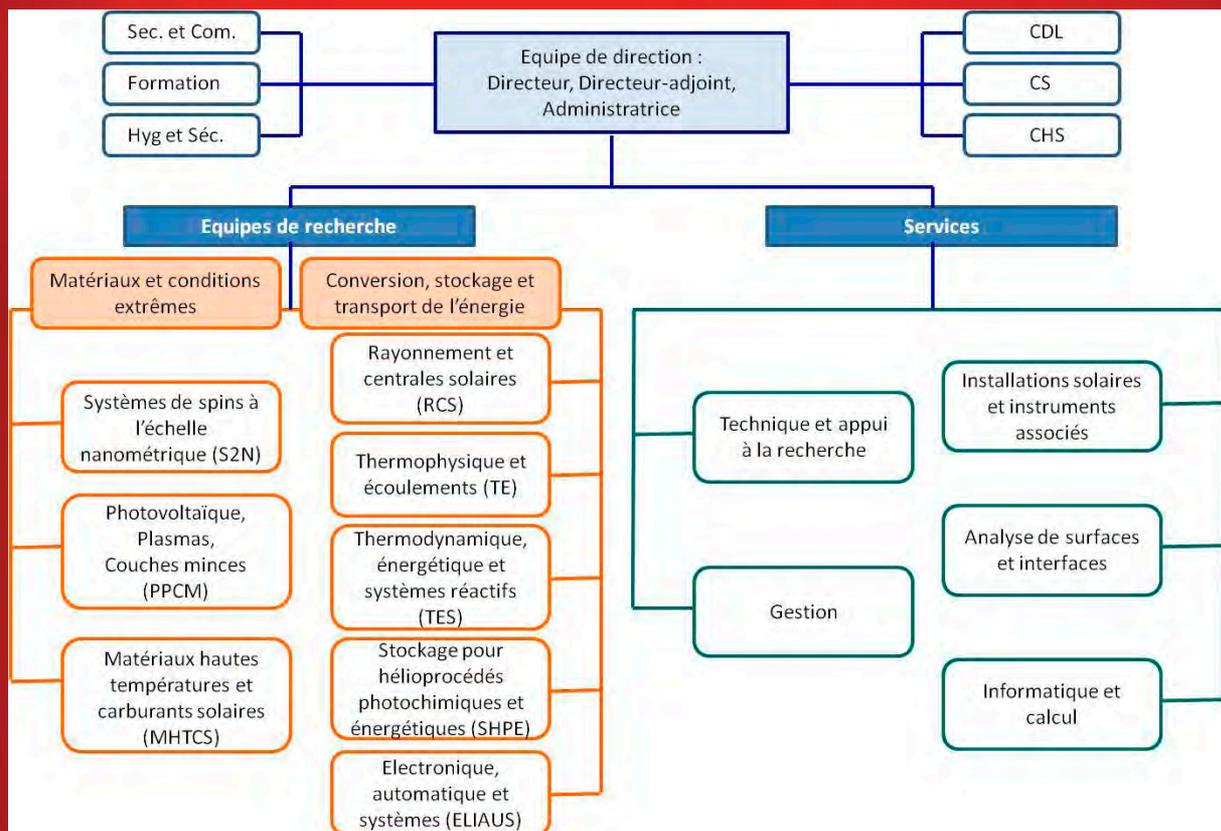
## INTRODUCTION

PROMES est une Unité Propre de Recherche du CNRS (UPR 8521) rattachée à l'Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes (INSIS) conventionnée avec l'université de Perpignan via Domitia (UPVD). Le laboratoire est localisé sur trois sites : Odeillo-Font Romeu (installations du Four solaire), Targassonne (Concentrateur à tour de Thémis) et Perpignan, site Tecnosud. Le CNRS et l'UPVD ont créé l'Unité Mixte de Service (UMS) IN'SOL (innovations solaires) adossée à PROMES sur le site de Tecnosud.

PROMES anime le laboratoire d'excellence (Labex) SOLSTICE (SOLAire : Sciences, Technologies, Innovations pour la Conversion d'Énergie) dont les partenaires sont l'UPVD, le CNRS, l'Université Montpellier 2 (IES) et l'École des Mines d'Albi (RAPSODEE). Il est porteur de l'Equipex SOCRATE.

PROMES est dirigé par Gilles Flamant, et Laurent Thomas en est le directeur adjoint. Le laboratoire rassemble 160 personnes (dont 90 permanents) du CNRS et de l'UPVD autour d'un sujet fédérateur, l'énergie solaire et sa valorisation sur tous les plans. Il est donc naturellement membre fondateur de la fédération de recherche sur l'énergie solaire du CNRS, FédéSol, qui est dirigée par un membre du laboratoire.

PROMES est structuré en 8 groupes de recherche et 5 services. Les grands domaines de recherche sont « matériaux et conditions extrêmes » et « conversion, stockage et transport de l'énergie », comme indiqué sur la Figure 1.



*Figure 1 : organigramme du laboratoire PROMES*

L'une des missions originales de PROMES est de développer des recherches mettant en jeu les grandes installations à concentration françaises du CNRS à Font Romeu (Fours solaires en particulier) et du Conseil Départemental des Pyrénées Orientales à Targassonne (Tour solaire de Thémis). Ces recherches peuvent être conduites jusqu'au stade du démonstrateur de recherche comme pour le projet PEGASE. Par ailleurs, le laboratoire a en charge le développement de la plateforme nationale de recherche sur le solaire à concentration grâce au projet Equipex SOCRATE (SOLAire Concentré : Recherches Avancées et Technologies Énergétiques).

Les enseignants-chercheurs, chercheurs et ingénieurs de PROMES sont très impliqués dans les formations de l'Université de Perpignan. En particulier, ils sont responsables de l'école doctorale « Énergie et Environnement » (ED 305) et des formations au niveau Master « Énergie Solaire », « Électronique, Automatique, Informatique », « Solar Thermal Energy » (Master européen EUREC), et au niveau ingénieur avec le département « Énergies Renouvelables » de PolyTech'Montpellier à Perpignan.

Au plan régional, PROMES est le laboratoire phare du pôle de compétitivité DERBI (Développement des Energies Renouvelables dans le Bâtiment et l'Industrie) et contribue à son fonctionnement.

PROMES a ouvert ses équipements exceptionnels à la communauté de recherche européenne à travers le projet européen SFERA et contribue à la réflexion sur la mise en place d'un grand équipement européen en réseau dans le cadre de l'initiative ESFRI à travers le projet EU-SOLARIS. Il est également un membre actif de l'EERA-CSP (European Energy Research Alliance-Concentrated Solar Power) et de SolarPACES (Solar Power And Chemical Energy Systems) une annexe de l'Agence Internationale de l'Energie.

Les contours du laboratoire et son approche de la problématique de l'énergie solaire ont notablement évolués durant les deux dernières années avec l'arrivée de deux nouvelles équipes : ELIAUS en 2010 et S2N en 2011. L'équipe ELIAUS (Electronique, Automatique et Systèmes) a ouvert les recherches dans les domaines de la caractérisation des composants électroniques, du contrôle et de la supervision des systèmes solaires (plus généralement des systèmes utilisant les énergies renouvelables). L'équipe S2N (Systèmes de Spins à l'échelle Nanométrique) porte, au contraire, ses questions scientifiques vers la nano-échelle et de nouvelles voies de captation des photons solaires. Finalement les recherches du laboratoire couvrent un très large spectre d'échelles, toutes pertinentes pour développer des nouvelles voies de valorisation de l'énergie solaire, qui est illustré sur le schéma ci-dessous (Figure 2).

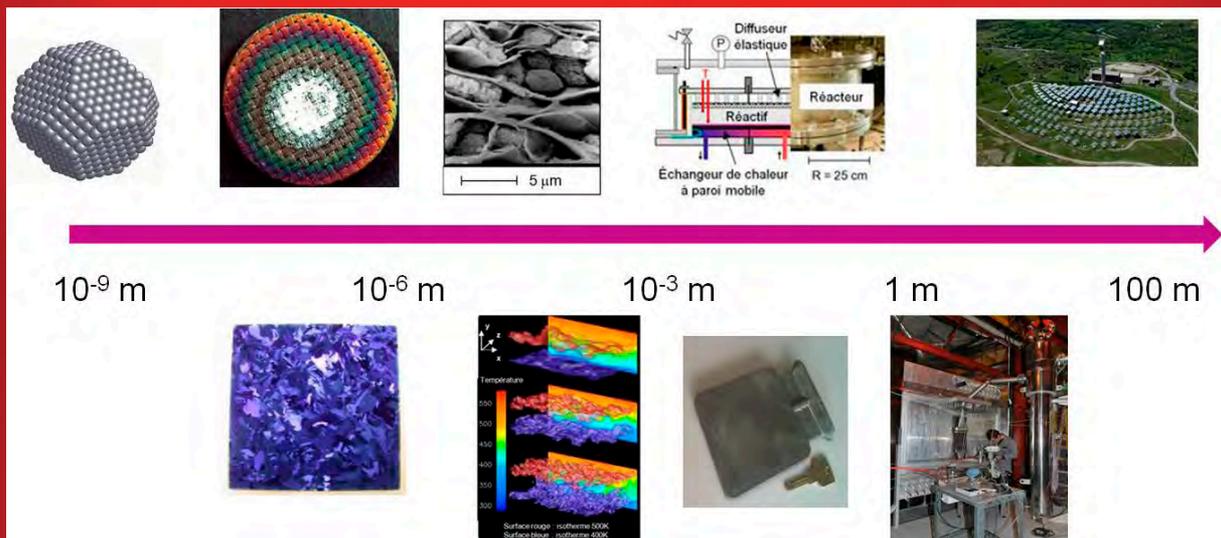


Figure 2 : Les échelles couvertes par les recherches à PROMES

A l'échelle nanométrique, des travaux commencent sur l'interaction photons-nanoparticules (équipe S2N) en relation étroite avec les recherches sur les couches anti-réflexion, les couches minces photovoltaïques et les multicouches sélectives (équipe PPCM). A l'échelle légèrement supérieure se situent les développements relatifs à la résistance physico-chimique des matériaux en environnements extrêmes (équipe MHTCS). Les recherches sur la convection turbulente (équipe TE), les transferts couplés dans les réacteurs thermochimiques (équipes TES et MHTCS) et les mécanismes de vieillissement des matériaux solaires (équipe TE) se situent à la micro-échelle. La méso-échelle est le domaine des travaux sur les composants et les situations tels que les éléments de stockage à haute température issus de la valorisation des déchets minéraux (équipe SHPE), les micro-récepteurs solaires et les transferts radiatifs (équipe RCS), les photocatalyseurs supportés (équipe SHPE), les systèmes de conversion PV sous concentration (équipe PPCM), les composants électroniques (ELIAUS) ... La macro-échelle est celle des récepteurs et réacteurs (équipes PPCM, MHTCS, RCS, TE, TES, SHPE). Enfin l'échelle des systèmes complets est étudiée par les équipes RCS et ELIAUS.

Ce rapport fait le bilan des actions de recherche durant la période de 3 ans, 2010-2012, équipe par équipe. Je vous en souhaite une lecture curieuse et agréable.

Gilles Flamant  
Directeur de PROMES-CNRS

# AXE 1

## MATÉRIAUX ET CONDITIONS EXTRÊMES

### CHAPITRE 1

PHOTOVOLTAÏQUE, PLASMAS, COUCHES MINCES

### CHAPITRE 2

MATÉRIAUX HAUTES TEMPÉRATURES ET CARBURANTS SOLAIRES

### CHAPITRE 3

SYSTÈMES DE SPINS A L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE



CHAPITRE 1

PHOTOVOLTAÏQUE, PLASMAS,  
COUCHES MINCES

## PHOTOVOLTAÏQUE, PLASMAS, COUCHES MINCES

Au cours des 2 dernières années, les activités de l'équipe se sont concentrées sur le photovoltaïque allant des couches minces, aux cellules et aux systèmes en incluant le développement de nouveaux procédés de dépôt. L'ensemble de ces études exploitent des moyens ou des compétences spécifiques du laboratoire et relèvent de trois filières : le photovoltaïque sous concentration, la filière films minces CIGS et la filière silicium cristallin.

Les cellules multi-jonctions à base de semi-conducteurs III-V sont étudiées sous très forte concentration ( $\gg 1000$  soleils) en cherchant notamment à lever les verrous liés au système cellule/dissipateur thermique ou à optimiser l'ensemble concentrateur/cellule. L'objectif visé pour les cellules CIGS est l'étude et la synthèse de couches minces micro et/ou nanostructurées par des procédés bas coût adaptés à la réalisation de photopiles en configuration superstrat. Cette démarche permet essentiellement d'exclure la couche tampon polluante CdS. Pour les cellules en silicium cristallin, l'équipe met à profit sa forte expérience des procédés de dépôt de couches minces par plasmas froids (PACVD) acquise lors de l'étude des matériaux d'intérêt pour la thermomécanique ou de procédés de PAVCD à la pression atmosphérique. L'objectif est de trouver de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés plasma adaptés à la filière silicium cristallin. Issue de la microélectronique, cette filière utilise largement la PACVD sous vide et le silane. Nous cherchons à éliminer ces 2 éléments pour réaliser des couches antireflet et passivantes du silicium, en continue ou à partir d'organosiliciés.

Un point commun à toutes les activités est d'utiliser des matériaux nano-structurés et de réaliser des analyses multi échelles pour relier les propriétés locales aux propriétés finales.

Ainsi, les activités de l'ensemble de l'équipe se découpent en 5 points (6 actions) :

- 1- Photovoltaïque sous concentration (CPV)
- 2- Cellules photovoltaïques CIGS : nano- micro- structurées
- 3- Sources plasmas à la pression atmosphérique et réacteur pour le dépôt en continue sur cellules photovoltaïques
  - Nouvelles solutions plasma pour la passivation et l'antireflet de cellules en silicium cristallin
- 4- procédés plasma basse pression sans silane
- 5-  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  déposé en continu par plasmas froids à la pression atmosphérique
- 6- Aspect multi-échelles de la thermomécanique vers le photovoltaïque

## 1. CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE SOUS FORTE CONCENTRATION

Permanents: A. Dollet, A. Perona

Non permanents: A. Vossier, L. Pujol

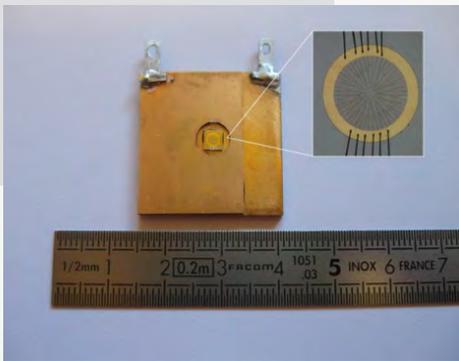
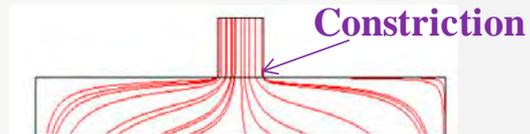


Figure 1 : Cellule solaire en GaSb montée sur dissipateur en Cu - réalisée à l'IES Montpellier - et testée sous concentration de 2500 soleils à PROMES



$$R_{th} = R_{cond} + R_{conv} = \frac{e}{\lambda S_s} + \frac{1}{h S_s}$$



$$R_{th} = R_{cond} + R_{conv} + R_{constr}$$

Figure 2 : illustration du phénomène de constriction des lignes de flux thermique lors d'un changement brutal de section du dissipateur thermique (en bas)

Avec un rendement de conversion record de 43,5% mesuré sur une cellule tri-jonction soumise à 400 soleils, la conversion photovoltaïque sous concentration (CPV) est la filière photovoltaïque qui offre de très loin les meilleures performances en terme d'efficacité, mais pour un coût encore supérieur à celui des deux principales filières concurrentes (Si et films minces). Le marché du CPV commence à se développer et les perspectives de réduction des coûts sont importantes; de nombreux spécialistes s'accordent pour dire que le CPV sera l'une des technologies solaires dominantes dans 10 à 20 ans. Néanmoins, d'importantes innovations restent à accomplir pour abaisser les coûts de production de l'électricité et améliorer encore les performances et surtout la fiabilité des systèmes CPV actuels qui fonctionnent à des concentrations du rayonnement solaire de l'ordre de 500. Ainsi, l'utilisation d'un facteur de concentration du rayonnement solaire bien plus élevé ( $\gg 1000$  soleils) ouvre d'intéressantes perspectives de réduction des coûts de l'électricité car l'intensité du courant produit par la cellule photovoltaïque haut rendement (dont le prix est de quelques dizaines de milliers d'€/m<sup>2</sup>) est proportionnelle au flux solaire absorbé.

Nos recherches portent principalement sur le comportement des cellules multi-jonctions sous très forte concentration du rayonnement solaire et sur l'étude et l'optimisation des systèmes CPV à forte concentration. Dans nos travaux antérieurs réalisés dans le cadre du projet «FOR-CO-PV» soutenu par le PIE CNRS, nous avons montré que des cellules solaires multijonctions à base de matériaux III-V prévues pour opérer à quelques centaines de soleil seulement étaient capables de fonctionner à des concentrations au moins 10 fois supérieures. En effet, en dépit de la baisse de rendement observée (résultant des pertes résistives), la puissance délivrée par la cellule solaire augmente encore très fortement bien au-delà de la concentration correspondant au rendement maximal.

Nos travaux plus récents portent sur la réalisation de cellules solaires et d'assemblages récepteurs (cell carriers) mieux adaptées aux très fortes concentrations du rayonnement.

Dans ce but, notre collaboration avec l'Institut d'Electronique du Sud de Montpellier a conduit

à la fabrication de premières cellules solaires à base de GaSb adaptées aux concentrations élevées (fig. 1). En dépit de rendement de conversion encore insuffisants, les premières cellules réalisées à l'IES ont déjà pu démontrer leur capacité à supporter des concentrations supérieures à 2500 soleils. Des structures tandem GaSb/GaAs théoriquement beaucoup plus efficaces viennent d'être réalisées; elles seront prochainement testées sous concentration à PROMES. En collaboration avec l'Université de Sherbrooke (UMI CNRS LN2), nous étudions également le comportement de cellules solaires tri-jonctions incorporant des Quantum-Dots dont l'efficacité théorique est supérieure à 40%. Les jonctions de semi-conducteur III-V sont fabriquées par l'entreprise canadienne Cyrium, mais tout le reste de la technologie (dont l'assemblage sur dissipateur) est réalisée à Sherbrooke.

L'un des objectifs est la mise au point de récepteurs plus efficaces sur les plans thermique et mécanique, offrant notamment une résistance thermique minimale, tout en assurant la fonction d'isolation électrique requise. Les composants clés à étudier et optimiser sont dans ce cas le support dissipateur lui-même généralement de type DBC (Direct Bonded Copper) et la brasure de la cellule sur le support. L'optimisation thermique du design de ce type de composant est difficile en raison de la déviation des lignes de flux observée lors d'une variation brutale de section du conducteur thermique (phénomène de constriction, fig. 2).

L'un des premiers verrous à lever pour réaliser ce type d'étude consiste à mesurer avec précision la température de la cellule en fonctionnement et, dans la mesure du possible, à réaliser une cartographie de la température de l'ensemble cellule + dissipateur. Une mesure directe de la température par camera IR par exemple n'est pas envisageable lorsque la cellule est soumise au flux concentré et une simple mesure à l'aide d'un thermocouple placé à proximité ou en face arrière ne permet pas une mesure suffisamment représentative de la température de la jonction. L'élévation de température de jonction peut-être évaluée en mesurant la tension en circuit ouvert à concentration donnée, mais cette mesure indirecte nécessite un étalonnage préalable de la cellule et elle reste entachée d'erreurs importantes.

La première méthode envisagée avec l'Université de Sherbrooke pour accéder à la température de la cellule sous flux concentré a consisté à réaliser une cellule factice en laiton recouverte d'une peinture haute température à l'intérieur de laquelle a été enfouie une thermistance (fig. 3), une seconde thermistance placée à proximité de la cellule permettant de mesurer simplement la température en un point représentatif du dissipateur. L'épaisseur et la conductivité de ce dispositif ont été choisies pour donner une température identique (à moins de 1°C près) à la température de jonction qui serait obtenue avec une véritable cellule tri-jonction à base Ge dans les mêmes conditions de flux solaire.

Les mesures réalisées ont permis de quantifier l'impact important du design du dissipateur sur les performances du dispositif de refroidissement et aussi l'importance cruciale du choix des matériaux et de la qualité de l'assemblage qui peut générer une résistance thermique de contact plus ou moins importante.

Les autres méthodes en cours de développement permettront de réaliser simultanément la mesure des caractéristiques photovoltaïques et thermiques sous flux solaire concentré grâce à une cellule solaire dotée de thermocouples intégrés lors de sa fabrication (collaboration IES Montpellier) ou intégrés ultérieurement par la face arrière du dissipateur selon une procédure permettant de minimiser les perturbations induites (collaboration LTN Nantes).

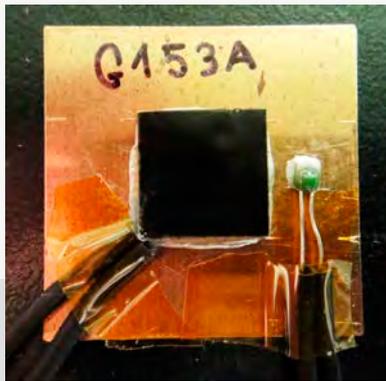


Figure 3: Cellule factice (sur support Cu) avec 2 thermistances pour la mesure des températures sous flux solaire concentré

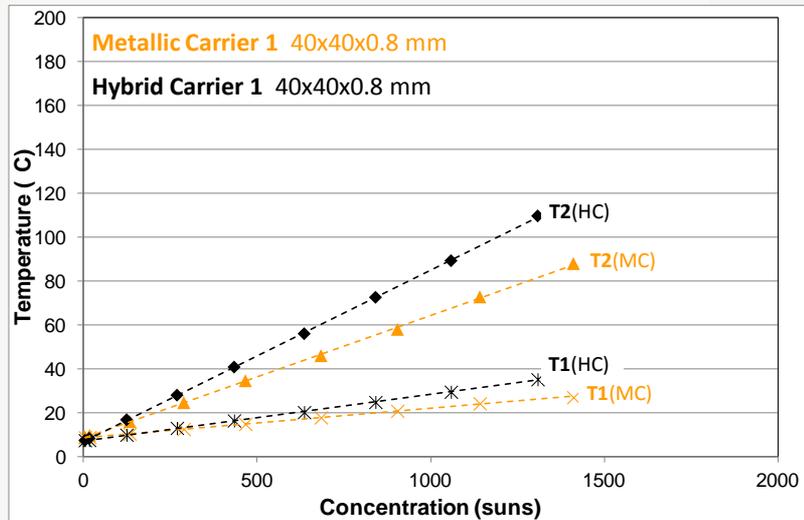


Figure 4: Comparaison des températures mesurées au centre de la cellule (T2) et à proximité (T1) dans le cas de 2 récepteurs de mêmes dimensions mais de structure différente (métal ou métal+isolant)

Les autres axes en cours de développement concernent:

- la comparaison des méthodes de caractérisation des cellules sous irradiation solaire intense continue ou flash (collaboration avec les universités de Sherbrooke et Ottawa) et la mesure des durées de vie des porteurs (collaboration avec équipe Eliaus)
- l'optimisation de la durabilité des cellules solaires et des récepteurs soumis à des flux solaires intenses avec notamment la mise au point de tests de vieillissement accéléré (collaboration avec IMS Bordeaux) dans le cadre d'une AMI Solaire de l'ADEME impliquant la société Heliotrop qui développe un système CPV opérant à une concentration supérieure à 1000 soleils.

## 2. CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES CIGS : NANO- MICRO- STRUCTURÉES

Permanents: K. Djessas, E. Hernandez, H. Glénat, D. Gorand

Non permanents: I. Bouchama, K. Medjnoun, D. Mohamed Said, A. Ben Marai, H. Mahdhi, R. Mendil.

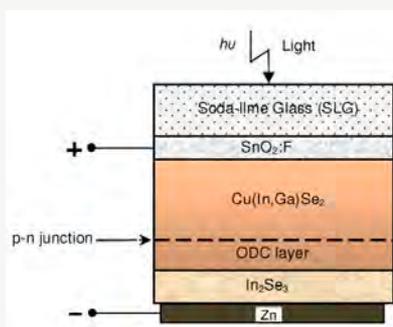


Figure 5 : Structure superstrat à base de CIGS, complètement réalisée à PROMES.



Figure 6 : Procédé de pulvérisation RF-magnétron pour réaliser des dépôts à partir de cible nanostructurée.

Pour que l'énergie solaire PV puisse jouer un rôle significatif dans la production d'électricité mondiale et être considérée comme une alternative viable, il faut œuvrer d'une part à diminuer le coût du watt solaire par l'amélioration des rendements de conversion, et d'autre part à synthétiser des matériaux non polluants, en grande surface, par la mise en œuvre de techniques d'élaboration à faible coût. Les développements récents au sein des filières couches minces ont permis l'émergence de matériaux tels que les composés chalcopyrites  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) pour lesquels la structure classique de type  $\text{Al/ZnO:Al/ZnO/CdS/Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo/verre}$  atteint en laboratoire un rendement de 20 %, mais malheureusement avec un équipement lourd et la présence d'un matériau polluant : le sulfure de cadmium, CdS.

C'est pour ces raisons que notre activité de recherches dans ce domaine vise l'élaboration et l'étude d'une structure photovoltaïque micro et /ou nanostructurée à faible coût et sans matériaux polluants. Cette structure est essentiellement en configuration superstrate de type  $\text{Zn}/\text{In}_2\text{S}_3$  ou  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{SnO}_2$  :F/verre (Figure 5), en présence de couche ODC (Défauts Complexes Ordonnés) à l'interface  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  créée par inter-diffusion atomique du cuivre et de l'indium. Sa réalisation est originale, car elle repose sur un ou deux procédés de dépôts de couches minces simples et peu onéreux permettant le dépôt sur des substrats bon marché (verre) d'assez grandes dimensions. Par ailleurs, les composés massifs CIGS sont synthétisés au laboratoire à partir de la technique de refroidissement lent programmé du bain fondu.

Un des procédés de dépôt mis au point au laboratoire utilise le principe du transport chimique en phase vapeur à courte distance : la CSVT (Close-Spaced Vapor Transport) pour déposer sur des substrats conducteurs des absorbeurs CIGS en couches minces microstructurées. Une étude théorique sur la thermochimie du système est effectuée pour déterminer les réactions prépondérantes gouvernant le transport. Ce travail de recherche est réalisé en partenariat avec l'université Cady Ayyad Marrakech-Maroc et l'université de Sétif-Algérie. Pour former la jonction p-n et finaliser la cellule, un second procédé de dépôt est utilisé : la pulvérisation rf-magnétron (Figure 6) dont la cible est constituée de poudres nanométriques préalablement synthétisées par voies Solvothermale, hydrothemale et Sol Gel. Ce procédé est destiné notamment à l'élaboration de couches minces nanostructurées d'absorbeurs CIGS et CIS ( $\text{CuInS}_2$ ), de couches tampon à base de composés III-VI :  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  et  $\text{Zn}(\text{S,Se})$  et d'oxydes transparents et conducteurs (OTC) :  $\text{ZnO}$  dopé par différents métaux. Ces travaux sont en partie réalisés en collaboration avec l'INSA de Toulouse, l'Université de Tizi-Ouzou- Algérie et l'université de Gabès-Tunisie.

Une étude détaillée est systématiquement menée pour déterminer les propriétés électriques, optiques et structurales des échantillons obtenus et les paramètres intrinsèques et extrinsèques des matériaux élaborés sont mesurés. Au final, une caractérisation complète est réalisée sur les photopiles élaborées pour optimiser et identifier l'hétérostructure offrant le meilleur rendement PV.

A court terme, nous projetons de développer une structure PV complètement nanostructurée à base de composés CIGS, CIS  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{S,Se})$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnO}$  dopé métaux de transition 3d.

### **3. SOURCES PLASMAS À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE ET RÉACTEUR POUR LE DÉPÔT EN CONTINUE SUR CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES**

Permanents: F. Massines, E. Hernandez

Non permanents : S. Pouliquen, T Gaudy, R. Bazinette

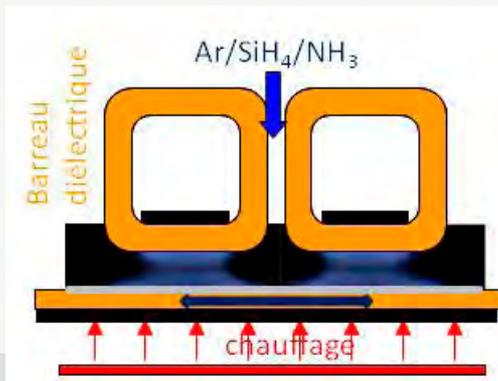


Figure 7 : Photographie du plasma homogène à la pression atmosphérique dans la configuration choisie pour le dépôt par plasma direct sur cellule solaire.

La dimension du dépôt est définie par la longueur des barreaux et le déplacement du porte substrat

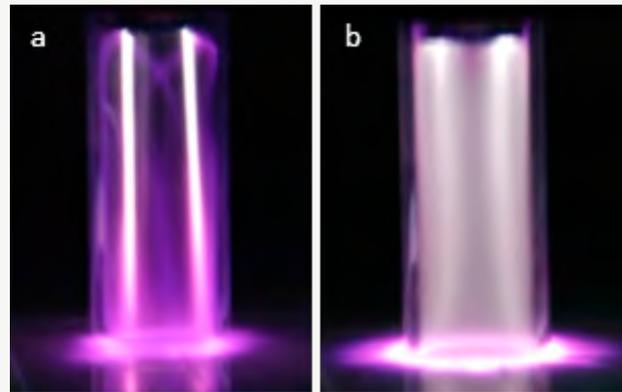


Figure 8 : photographie des jets de plasmas d'hélium confinés impactant la surface étudiés pour le dépôt en post décharge. La tête de traitement est déplacée pour couvrir de grandes surfaces. Les régimes d'écoulement et de décharge sont fortement corrélés : a) laminaire et b) turbulent.

L'objectif de cette activité est de participer à la diminution du coût de production des cellules par le développement de nouveaux procédés. Il s'agit de développer et étudier de nouvelles sources de plasmas à la pression atmosphérique et de nouvelles configurations de réacteur qui conviennent pour déposer des couches minces, en continue, pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Il pourrait s'agir de couches antireflet et passivante sur cellule silicium ou de couche de silicium pour cellules souples ou de 3<sup>ème</sup> génération. L'élimination de l'étape de mise sous vide inhérente aux procédés actuels accroîtra la cadence de production. De plus, la combinaison d'un plasma linéaire et du déplacement du substrat ou du plasma lève la limitation concernant la taille des substrats. Le plasma doit être froid et le plus homogène possible ce qui est un défi à la pression atmosphérique car le libre parcours moyen des électrons est inférieur au micromètre et les décharges se développent en nanosecondes dans des canaux micrométriques. Deux alternatives sont en compétition : (i) le plasma direct qui suppose que la cellule passe dans une zone plasma parfaitement homogène (ii) la post décharge, ou jet de plasma, moins contraignante du point de vue de l'homogénéité mais aussi moins efficace du fait de la séparation du plasma et de la zone de dépôt. Ces 2 voies ont été étudiées à PROMES, respectivement dans le cadre des thèses de Sylvain Pouliquen et Thomas Gaudy.

L'objectif est de trouver le régime de décharge le plus approprié pour réaliser des dépôts denses ayant les propriétés photovoltaïques recherchées et d'optimiser la vitesse de dépôt. Nous avons étudié la physique des plasmas, les mécanismes de transition entre les différents régimes, les densités d'espèces énergétiques créées, la corrélation entre ces espèces, la chimie du gaz et les propriétés du dépôt. Une attention particulière a été portée au couplage entre l'écoulement du gaz et la décharge. L'approche a consisté à étudier simultanément le plasma et les couches minces réalisées.

Le jet de plasma a fait l'objet d'une thèse CIFRE avec la société Dow Corning. Un pilote industriel a été étudié et optimisé. Il est basé sur un double jet d'hélium confiné impactant la surface. Une pointe permet d'amorcer la décharge dans chaque jet et un diélectrique couvrant le porte substrat de la bloquer. La très forte interaction entre le développement du plasma et l'écoulement du gaz est ressortie de l'analyse des résultats de la modélisation des flux de gaz (réalisée en collaboration avec Adrien Toutant, équipe TE du laboratoire) couplée à la caractérisation électrique et optique du plasma. Comme l'illustre la figure 8 un écoulement laminaire conduit à

2 filaments de décharge alors qu'un écoulement turbulent est à l'origine d'un plasma homogène. Cette observation a été expliquée par le gainage du jet d'hélium par l'air entrant en bas du tube de confinement lorsque l'écoulement est laminaire. Une des conséquences est l'amorçage de la décharge par la propagation de « plasma bullet » à l'interface entre l'air et l'hélium. Les conditions contrôlant le régime d'écoulement et de décharge ont été élucidées et de la compréhension du fonctionnement du réacteur est ressortie une nouvelle configuration optimisant l'obtention du régime diffus et le transfert des espèces réactives vers la surface.

Avec ce système des dépôts homogènes ont été réalisés par déplacement du jet de plasma. Des couches minces denses et polymérisées ont été élaborées à partir de vapeur d'organosiliciés. Néanmoins, il n'a pas été possible d'éliminer tout le carbone pour d'obtenir un oxyde de silicium sans former des poudres ce qui illustre la limitation des jets plasmas.

Pour le dépôt direct, la source plasma et le réacteur associé ont été entièrement développés à PROMES dans le cadre du projet ANR blanc PREPA impliquant PROMES, EM2C Ecole centrale Paris, le LGE de Pau et le LAPLACE à Toulouse et du projet ADEME SiNPA impliquant Air Liquide, le CEA INES et le laboratoire LAPLACE. Nous avons opté pour une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) homogène en configuration plan/plan générant un plasma linéaire dont la longueur peut très facilement être augmentée (figure 7). La décharge a été étudiée dans le mélange Penning  $\text{Ar}/\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  convenant pour réaliser des couches antireflet et passivantes du silicium. De la comparaison des caractérisations électriques et optiques (figure 9 et 10) (en particulier la mesure de la densité d'argon métastable effectuée avec N. Sadeghi (LSP Grenoble) et de la modélisation fluide réalisée au LAPLACE il est ressortie qu'à basse fréquence, la décharge est sub-luminescente entravée.

Les densités d'électrons et de métastables sont de quelques  $10^{10}/\text{cm}^3$ , l'ion dominant est  $\text{NH}_3^+$  et le flux dominant à la cathode est celui des photons émis par la molécule  $\text{Ar}_2$ . J. Paillol du LGE de Pau et son équipe ont réalisé des « transformateurs adaptateurs d'impédance » qui nous ont permis de commencer une étude du plasma entre 50 kHz et 9 MHz.

L'augmentation de la fréquence d'excitation et dans une moindre mesure de la distance interélectrode transforme le régime de décharge de sub-luminescent en régime de Townsend avant que le régime radiofréquence soit atteint. Le régime radiofréquence est 10 fois plus puissant ce qui accélère la vitesse de dépôt permettant d'atteindre  $10\text{Å}/\text{s}$  pour du  $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$  dense. En effet, la vitesse de dépôt sur substrat chauffé est limitée par la puissance de la décharge homogène et, dans une moindre mesure, par la diffusion des espèces réactives.

Une excitation nano-impulsionnelle avec un front de montée de  $10\text{kV}/\text{ns}$  sera aussi étudiée en collaboration avec Ch. Laux.

Avec le LAPLACE c'est une source de courant carré augmentant la puissance des DBD homogènes dans l'azote que nous évaluerons. Dans une communauté ou chaque laboratoire a tendance à étudier un seul mode d'excitation du plasma, ce panel de sources associé à l'expérience acquise depuis 20 ans sur les DBD homogènes nous permettra d'aider à la compréhension de l'influence de l'excitation sur les propriétés et la vitesse des dépôts. Par ailleurs, en collaboration avec Adrien Toutant, nous cherchons à utiliser la turbulence du gaz pour accroître le rendement de consommation des précurseurs.

Cette activité devrait se concrétiser par le développement d'un réacteur pouvant traiter une cellule de  $156 \times 156 \text{mm}^2$ .

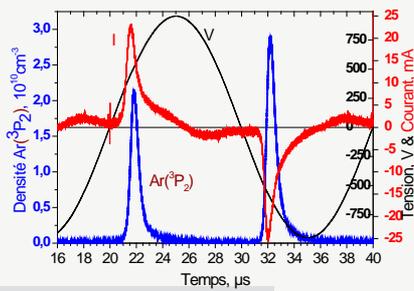


Figure 9 : Densité de métastables de l'Ar, amplitude du courant et de la tension en fonction du temps pour une DBD sub-luminescente en Ar/  
NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>

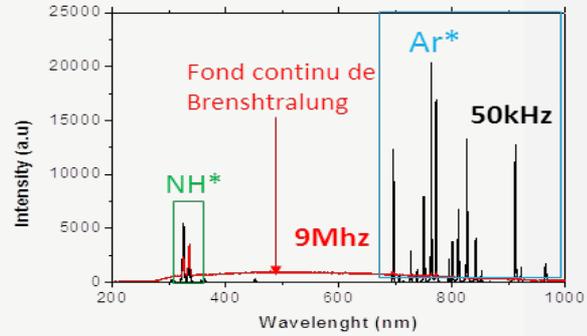


Figure 10 : Comparaison des spectres d'émission de la DBD plan/plan pour une excitation basse fréquence et radiofréquence illustrant la forte augmentation de la densité d'électron à l'origine du continuum et la diminution de l'énergie des électrons illustrée par le rapport des émissions d'Ar\* et de NH<sub>3</sub>\*.

#### 4. NOUVELLES SOLUTIONS PLASMA POUR LA PASSIVATION ET L'ANTIRFLET DE CELLULES SILICIUM CRISTALLIN : PROCÉDÉS PLASMA BASSE PRESSION SANS SILANE

Permanents: L. Thomas, S. Quozola, F. Massines, E. Hernandez

Non permanents: J. Almeida, I. Bousquet, A. Soum-Glaude

Selon les prévisions, la croissance de la production d'électricité photovoltaïque se poursuivra ces prochaines années et les cellules en silicium cristallin représenteront encore plus de 65% du marché en 2020. Ces prévisions pourront être atteintes grâce à l'émergence de nouvelles solutions technologiques couplée à la réduction des coûts de production. A l'heure actuelle, les couches minces antireflet et de passivation en nitrure de silicium SiN :H sont industriellement déposées par décomposition de mélanges gazeux SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> par des procédés plasma basse ou radio fréquence à basse pression (vitesse de croissance  $v_g \ll 1$  nm/s). Pour réduire les coûts de production, les plasmas microonde haute densité apparaissent aujourd'hui comme une alternative aux procédés classiques car ils permettent de fortes vitesses de croissance ( $v_g \gg 1$  nm/s). Dans la même optique, les coûts liés à la sécurité d'utilisation du classique mais dangereux mélange SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> peuvent être réduits par l'utilisation de précurseurs liquides décomposés par plasma. Le couple plasma haute densité/précurseurs liquides peut ainsi être utilisé pour la croissance de films diélectriques de type carbure, oxycarbure, et oxynitrure de silicium hydrogéné. L'intérêt pour le photovoltaïque de ces diélectriques SiC(N,O) :H réside dans la possibilité d'adapter leur indice optique de réfraction (n) sur une large gamme par le contrôle de leur composition atomique, et dans leurs propriétés de passivation du silicium cristallin. Ces couches minces SiC(N,O) :H sont déposées sur des substrats silicium par décomposition de mélanges gazeux argon (Ar) et/ou ammoniac (NH<sub>3</sub>) et contenant un précurseur liquide (TMS=tetraméthylsilane et/ou TMCTS=tetraméthyl-tetracyclosiloxane) dans un réacteur PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) couplant basse fréquence et microonde. L'excitation microonde (2,45 GHz) sert à entretenir le plasma tandis que le porte échantillon peut être polarisé (Vdc) via un générateur basse fréquence (50 kHz). L'intérêt de cette configuration plasma réside dans l'indépendance entre la source plasma volumique et le bombardement ionique de la surface en

croissance. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux issus d'un réacteur semi industriel basse fréquence classique (figure 11).

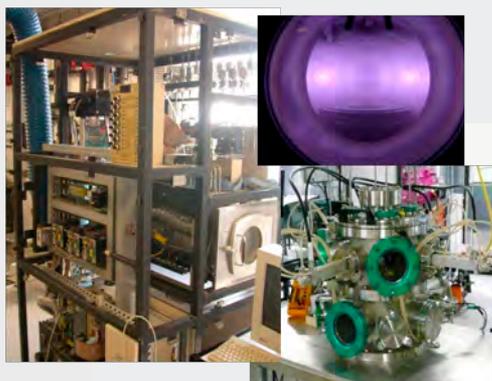


Figure 11 : Réacteur PACVD basse fréquence semi-industriel (gauche) et réacteur de laboratoire microonde (droite)

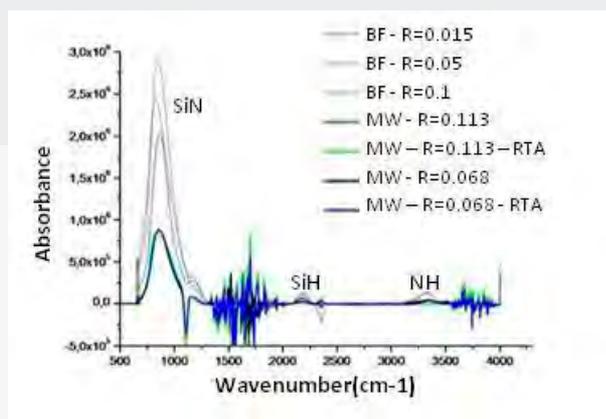


Figure 12 : Spectres FTIR a-SiCN:H : comparaison des dépôts réalisés par PACVD basse fréquence (BF) et micro-onde (MW) pour différent rapports TMS/NH<sub>3</sub> et avec ou sans recuit rapide (RTA)

Nos travaux visent i) à étudier le potentiel des précurseurs organosiliciés liquides, présentant une faible dangerosité, pour remplacer le silane dans les procédés PACVD basse fréquence classiques, ii) à substituer à la fois le silane et les procédés basse fréquence par des procédés plasma (microonde) ultra haute fréquence (UHF) et finalement iii) à obtenir une large gamme d'indices de réfraction (incluant la valeur classique visée du nitrure de silicium hydrogéné industriel 2,1) couplée à de bonnes propriétés de passivation volumique et surfacique du silicium cristallin. Typiquement, on cible des durées de vie effectives des porteurs minoritaires voisines ou supérieures à 200-250 microsecondes pour du silicium multicristallin.

Les films de type a-SiCO :H amorphes obtenus à partir de plasmas microonde Ar/TMS/TMCTS présentent une concentration en oxygène O fonction, comme le montrent les analyses FTIR, EDS et les simulations SRIM, du taux de précurseurs TMS/TMCTS dans l'argon, du fait de l'introduction de liaisons Si-O et Si-O-Si, et fonction de la polarisation du substrat, du fait de la pulvérisation sélective de la surface en croissance. Les indices de réfraction obtenus varient entre 1,7 et 2,15 (pour une longueur d'onde de 634 nm). Les couches minces de carbonitrure de silicium amorphe a-SiCN :H sont déposées par décomposition de mélange TMS/NH<sub>3</sub>/Ar par plasma microonde. Selon le rapport de précurseurs TMS/NH<sub>3</sub> dans l'argon, ces carbonitrides de silicium se divisent, comme le montre la déconvolution de leurs spectres FTIR, en 2 grandes familles (figure 12). Les carbonitrides de silicium de type « nitrure », obtenus pour de faibles rapports  $R = \%TMS/\%NH_3$ , présentent une composition proche de celle du nitrure de silicium industriel SiN :H classique et des dépôts TMS/NH<sub>3</sub> basse fréquence ( $R < 0,5$  : les liaisons SiN/SiNH sont majoritaires, les liaisons NH<sub>x</sub> varient de X-NH à X-NH<sub>2</sub> et les liaisons SiH varient de HSi-Si à HSi-N). Les carbonitrides de silicium de type « carbure » sont obtenus pour de forts rapports  $\%TMS/\%NH_3$  (augmentation des liaisons Si-C et Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si, fort rapport CH/NH, environnement HSi-C<sub>3</sub>). Pour les faibles rapports R, l'indice de réfraction décroît avec l'augmentation des liaisons SiNH et NH<sub>x</sub>. L'hydrogénation induite du matériau peut être attribuée à la production, à partir de la surface polarisée, d'électrons secondaires énergétiques (T<sub>e</sub> pouvant atteindre 14 eV mesurée par sonde de Langmuir) qui augmentent l'ionisation des espèces NH<sub>x</sub>, conduisant à la production en phase gazeuse d'ions NH<sub>x</sub><sup>+</sup> participant probablement à la croissance du film.

Les nitrures et oxydes riches en carbone, déposés respectivement à forts rapports TMS/NH<sub>3</sub> (plasmas Ar/TMS/NH<sub>3</sub>) et faibles rapports TMCTS/TMS (plasmas Ar/TMS/TMCTS) résultent

d'une structure alliant fort «crosslinking» et taux de liaisons C-Csp<sup>3</sup> sous l'influence du bombardement ionique responsable d'une densification du film et/ou de la pulvérisation sélective de l'hydrogène et du silicium. Pour ces couches minces, l'indice de réfraction peut atteindre des valeurs de 2,3.

En parallèle, la majorité des films déposés à basse fréquence sont de type « nitrure », ce qui est vraisemblablement dû aux faibles rapports %TMS/%NH<sub>3</sub> (R < 0,2) utilisés pour l'élaboration : ils présentent logiquement des indices de réfraction faibles variant de 1,95 à 2,24.

Ainsi, sur toute la gamme de conditions expérimentales (procédés plasma et paramètres expérimentaux), un indice de réfraction compris entre 2 et 2,15, i.e adapté à l'application antireflet sur cellules photovoltaïques silicium cristallin, peut facilement être obtenu.

Les mesures de densités électroniques (n<sub>e</sub>) faites par sonde de Langmuir montrent que n<sub>e</sub> atteint quelques 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup> pour le plasma microonde, tandis que cette densité est comprise entre 10<sup>8</sup> et 10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup> pour le procédé basse fréquence. La forte densité électronique du procédé UHF autorise de fortes vitesses de croissance, comprises entre 0,2 et 2,1 nm/s pour les mélanges Ar/TMS/TMCTS, et entre 0,2 et 4,8 nm/s pour les plasmas Ar/TMS/NH<sub>3</sub>. Ces vitesses sont à comparer avec les 0,1 à 0,3 nm/s obtenus dans le réacteur semi industriel basse fréquence.

Finalement, les propriétés de passivation des diélectriques déposés sont étudiées par décroissance de photoconductivité (méthode quasi stationnaire et déphasage microonde) avant et après recuit rapide thermique pour simuler l'étape de recuit des contacts inhérente au procédé de fabrication des cellules photovoltaïques silicium cristallin. Des durées de vie effectives des porteurs minoritaires de 300 microsecondes sont mesurées sur des substrats monocristallins FZ (1 à 10 Ω.cm) après dépôt de films a-SiCN:H par plasma basse fréquence. De tels dépôts ont également été réalisés sur des cellules multicristallines de type N 125\*125 mm<sup>2</sup> (Figures 13 et 14). Ils sont stables après recuit rapide. Ces valeurs doivent à présent être comparées à celles obtenues avec le procédé microonde.



Figure 13 : Dépôt a-SiCN:H élaboré en PACVD basse fréquence sur wafer silicium polycristallin.

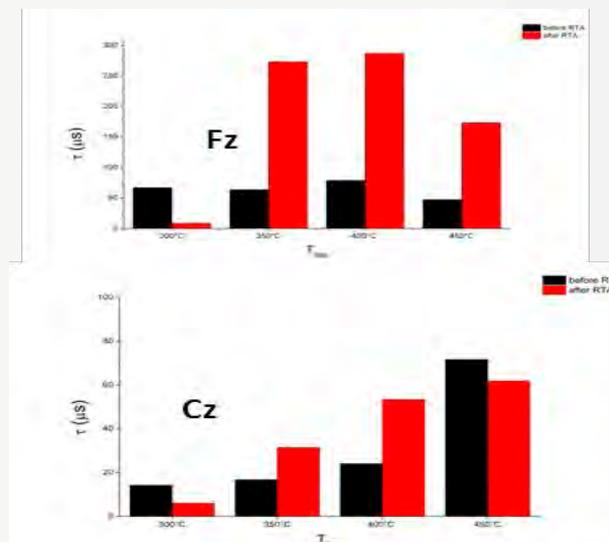


Figure 14 : Durées de vie des porteurs minoritaires mesurées sur substrats de silicium Fz et Cz revêtus par des films SiCN:H basse fréquence, obtenues avant et après traitement thermique RTA (évolutions pour différentes températures d'élaboration).

## 5. NOUVELLES SOLUTIONS PLASMA POUR LA PASSIVATION ET L'ANTIRE-FLET DE CELLULES SILICIUM: $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ DÉPOSÉ EN CONTINUE, PAR PLASMAS À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUES

Permanents: F. Massines, S. Quoizola, E. Hernandez

Non permanents : P. Lecouvreur, H. Nizard, J. Vallade, D. Graves (Pr invité U. Berkeley), G. Laroche (Pr invité, U de Laval, Québec)

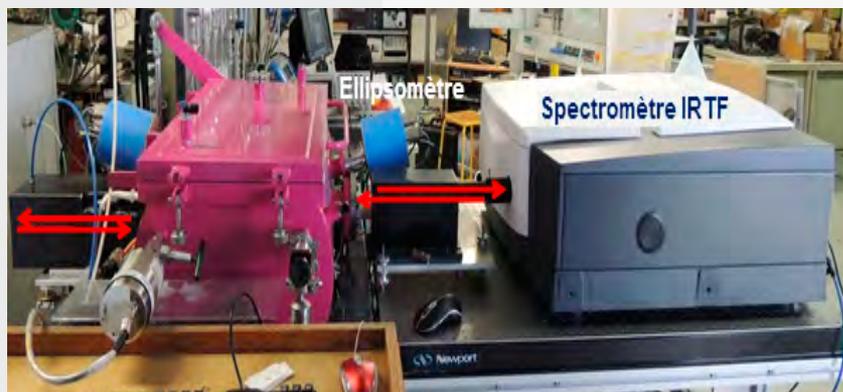


Figure 15 : Réacteur de dépôt plasma à la pression atmosphérique (AP-PECVD) avec un spectromètre infrarouge pour analyser la composition chimique du plasma en fonction de la position et un ellipsomètre pour mesurer l'épaisseur et les propriétés optiques de la couche sans remise à l'air.

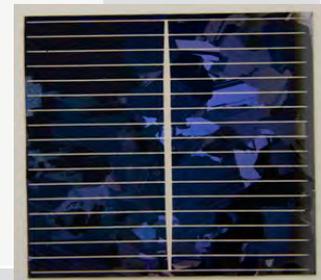


Figure 16 : Cellule photovoltaïque de 5x5 cm<sup>2</sup> avec une couches antireflet et passivante déposée à la pression atmosphérique.

Pour montrer la faisabilité de couches minces sur cellules silicium par plasma à la pression atmosphérique (PA) nous avons choisi de déposer du  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  sur des cellules silicium cristallin. L'objectif scientifique est de corrélérer et de comprendre les mécanismes qui relient les paramètres d'entrée du procédé, les caractéristiques du plasma, la structure et la chimie de la couche mince ainsi que ses propriétés optiques et passivantes. Pour le dernier point nous nous sommes largement appuyés sur la comparaison entre la couche standard déposée à basse pression à INES et les couches également obtenues à partir de  $\text{SiH}_4$  et  $\text{NH}_3$  à la pression atmosphérique. Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet ADEME SiNPA qui implique Air Liquide, INES et le LAPLACE. Elle se poursuit avec une thèse co-financée par Air Liquide et l'ADEME.

Les dépôts sont réalisés par plasma direct avec la configuration présentée figure 15. Pour qu'ils soient homogènes le substrat est déplacé dans le plasma. Une première étude (thèse de Paul Lecouvreur) a montré un écart systématique entre les résultats obtenus à basse pression et à pression atmosphérique (symboles carré et rond, figure 17). Il a été expliqué par un rapport Si/N supérieur à pression atmosphérique qui induit une plus forte absorption de la couche pour un même indice optique. Cet écart résulte du déplacement de l'échantillon via (i) une nanoporosité reliée au passage de l'échantillon en dehors des 2 zones plasma qui a été observées sur des photographies TEM et confirmée par l'analyse poussée des mesures ellipsométrique reliés à la modélisation des propriétés optiques de la couches (ii) le gradient de chimie induit par l'évolution de la composition chimique du gaz en fonction du temps de résidence des réactifs dans le plasma montré par la comparaison de l'évolution des propriétés optiques et de la chimie de la couche en fonction de la position dans le plasma ou de l'épaisseur de la couche. Cette compréhension a permis, dans le cadre de la thèse de Julien Vallade, de trouver des solutions pour améliorer les propriétés des  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  faits à la pression atmosphérique. La modélisation de l'écoulement du gaz (réalisée en collaboration avec Adrien Toutant, équipe TE) a mis en évidence la présence de recirculations en sortie des barreaux (figure 17). L'ajout de déflecteurs a supprimé ces recirculations et conduit à des couches plus denses (triangles figure 17) montrant que les produits formés en dehors de la zone plasma peuvent aussi être intégrés dans la

couche dans la mesure où elle défile dans ces zones. L'étude de couches déposées sans déplacement a montré un très fort gradient de chimie en entrée de plasma, gradient qui s'explique par la différence de temps d'établissement des flux d'espèces contenant de l'azote et du silicium. En effet, dans le mélange  $\text{Ar}/\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ , les ions  $\text{NH}_3^+$  sont dominants et à basse fréquence leur temps de transport est de l'ordre de la microseconde alors que l'échelle de temps de la diffusion est la milliseconde. Allonger les électrodes a augmenté la longueur de la zone où la chimie est stabilisée et ainsi permis d'obtenir des couches antireflets comparables aux couches basse pression (symbole semi ouvert figure 17). Pour mieux étudier la cinétique chimique en fonction du temps de résidence du gaz, nous nous sommes équipés d'un spectromètre infrarouge du gaz. Le montage réalisé permet de quantifier la densité de  $\text{SiH}_4$  à partir de 2ppm et de  $\text{NH}_3$  à partir de 42ppm avec une résolution spatiale de 2mm. Ce montage très délicat a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec le Pr Gaétan Laroche de l'Université Laval à Québec.

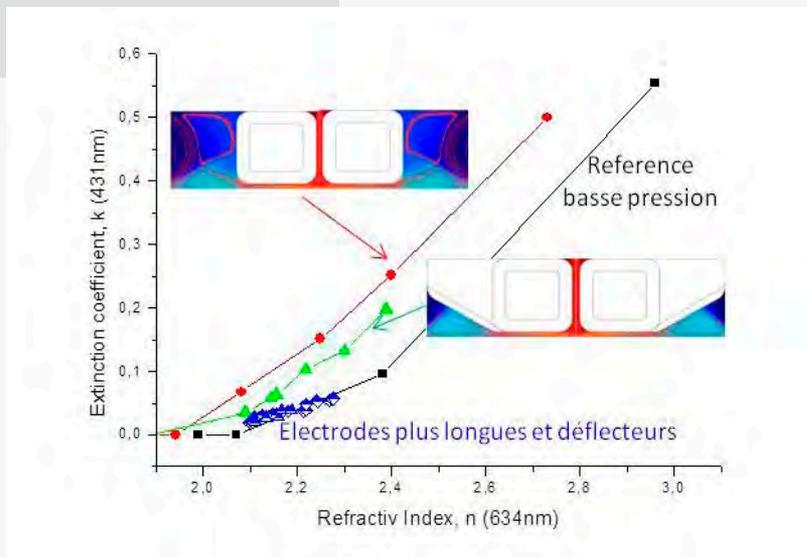


Figure 17 : Evolution de l'absorption des couches de a-SiNx:H en fonction de leur indice de réfraction pour des dépôts réalisés à basse pression (référence) et à pression atmosphérique avec différentes configurations du réacteur ; ronds rouges : configuration initiale avec des recirculations du gaz en sortie de barreau comme montré par le champ de vitesse du gaz issu de la simulation numérique, triangles verts : après l'ajout de déflecteurs supprimant les recirculations, symboles semi-ouvert bleu : avec des barreaux de 20mm au lieu de 15mm.

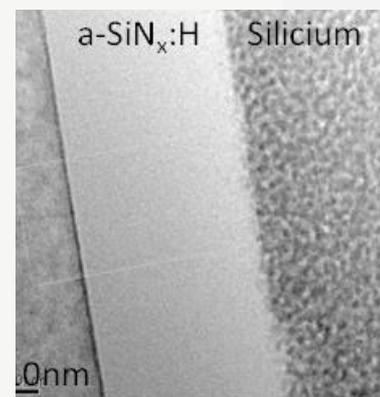


Figure 18 : Photographie TEM d'un dépôt AP-PECVD de a-SiNx:H après recuit montrant la qualité de l'interface et la densité de la couche.

L'étude de la passivation de surface est en cours. Les mesures de durée de vie des porteurs minoritaires effectuées à PROMES par QSSPC et  $\mu\text{PCD}$  avant et après simulation du recuit des contacts ont montré l'importance de la contamination de la surface que ce soit dans le réacteur de dépôt ou lors de la simulation du recuit des contacts. Les durées de vie sur des wafers FZ (1 à 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) sont de 800 $\mu\text{s}$  avant recuit et 300 $\mu\text{s}$  après recuit. Nous chercherons à comprendre cette évolution qui n'est pas liée à une mauvaise interface entre le dépôt et le wafer comme le montre la photo TEM de la figure 18. Pour cela les charges présentes dans le a-SiNHx après recuit seront évaluées en particulier par la méthode de l'onde thermique dans le cadre d'une collaboration avec Olivier Fruchier de l'équipe ELIAUS de PROMES. Des cellules réalisées à INES confirment que la passivation de volume et de surface n'est pas suffisante. Le manque de conformité du dépôt sur une surface texturée explique aussi l'écart de 1 point observés entre les cellules réalisées sur un lot apparié avec un a-SiNx:H déposé à basse pression à INES et à pression atmosphérique à PROMES.

Outre l'étude de passivation, les perspectives comprennent une étude de la cinétique chimique dans la phase gaz pour d'une part limiter les gradients de composition chimique dans l'épais-

seur du dépôt et d'autre part favoriser les réactions secondaires conduisant à du SiN. En effet la comparaison de la chimie des couches basse et haute pression montre qu'à la pression atmosphérique la proportion de SiH et NH est plus forte alors qu'il y a moins de SiN ce qui peut s'analyser comme une plus faible contribution de la chimie secondaire. L'excitation du plasma sera un paramètre important : la fréquence d'excitation change très fortement l'énergie et la densité des électrons phénomènes dont les conséquences seront étudiées. Une excitation nanoimpulsionnelle sera aussi testée dans le cadre d'une collaboration avec Christophe Laux (EM2C, Paris) ainsi que la modulation du plasma pour chercher à améliorer l'uniformité du dépôt. Le flux de photons UV relié à la formation d'excimer Ar<sub>2</sub> dans un plasma d'Ar peut dégrader la cellule. Pour éliminer cette possible contribution, l'azote sera envisagé comme gaz vecteur avec la nouvelle forme d'excitation mise au point au LAPLACE qui permet d'accroître la puissance et la stabilité des décharges homogènes dans ce gaz. Une source liquide a aussi été installée sur le réacteur afin de réaliser des SiNOCH sans silane et d'utiliser des précurseurs moins réactifs qui devraient conduire à des dépôts plus conformes.

## 6. ASPECT MULTI-ÉCHELLE : DE LA THERMOMÉCANIQUE VERS LE PHOTOVOLTAÏQUE

Permanents: S.E. Grillo, K. Djessas, H. Glénat, E. Hernandez

Non permanents : D. Mohamed Said, H. Mahdhi, R. Mendil.

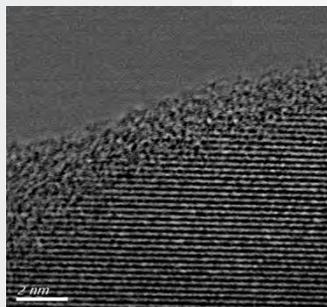


Figure 19 : Image STEM du 'troisième corps' révélant la présence de particules lubrifiantes graphitiques.

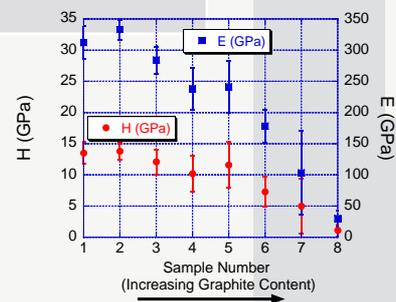


Figure 20 : Variation des propriétés mécaniques en fonction du taux en graphite.

Le but principal de cette activité est de clarifier la relation existante entre la structure des matériaux à l'échelle nanométrique et leurs propriétés macroscopiques (thermomécaniques, tribologiques et, plus récemment, photovoltaïques).

Un premier projet dans ce domaine a porté sur la compréhension du mécanisme tribologique pour des composés à base de WCCoCr utilisés pour des applications aéronautiques, dans le but de relier leur comportement mécanique macroscopique à la structure du 'troisième corps' observée à l'échelle nanométrique, ainsi qu'à la chimie des surfaces en contact.

Les couches WCCoCr sont constituées par des particules de WC incorporées dans une matrice métallique CoCr et sont élaborées par HP-HVOF (High Pressure-High Velocity Oxi-Fuel). Des

particules de matériaux lubrifiants (graphite, H-BN) ont été ajoutées à des taux différents, afin d'améliorer leurs propriétés tribologiques. Suite à un projet ANR qui a porté sur la caractérisation mécanique de ces matériaux, nous avons poussé nos recherches plus loin en effectuant une série de tests de caractérisation microstructurale et chimique afin de comprendre les processus tribologiques à un niveau plus fondamental. Ceci a été facilité par l'utilisation de technique de caractérisation de pointe, aussi dans le cadre d'une collaboration avec l'Université Paris XI d'Orsay. Par exemple, l'utilisation du STEM (scanning transmission electron microscope) couplée avec l'EELS (electron energy loss spectroscopy) a permis de comprendre sous quelles conditions les particules graphitiques présentes dans les couches sont dégagées à l'interface de contact et participent ainsi à un processus de autolubrification (Figure 19). Ceci a permis d'optimiser la quantité de graphite présente dans la couche, notamment en évitant qu'une quantité excessive dégrade les propriétés mécaniques (Fig. 20).

En parallèle, une deuxième classe de matériaux est actuellement étudiée à PROMES avec une démarche analogue, celle des alliages à base de Zn-chalcogénures :  $ZnS_xSe_{1-x}$  en couches minces nanostructurées. Le matériau source est une poudre de grains nanométriques synthétisée par voie solvo-thermale ou hydrothermale à l'université de Gabès avec laquelle de fortes collaborations sont en cours sur ce sujet. Les couches sont déposées par rf-magnetron sputtering à PROMES.

Ces composés sont des candidats potentiels pour des applications mécaniques et très prometteurs dans les domaines optoélectronique et photovoltaïque, notamment dans les cellules solaires à base de CIGS. Leur vieillissement est en partie dû à l'endommagement mécanique causé par la propagation de défauts, conduisant ainsi à une usure rapide du composé (application mécanique) et à une chute du rendement de conversion (application photovoltaïque). Ainsi une simulation adéquate par nanoindentation est réalisée dans le but de comprendre les mécanismes de propagation des défauts et d'optimiser le composé le mieux adapter aux applications souhaitées.

Par ailleurs, dans des études préliminaires sur des Zn-chalcogénures ( $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $Zn_{1-x}Be_xTe$ ) élaborés au New York City College nous avons démontré comment leurs propriétés mécaniques sont améliorées en augmentant le caractère covalent des liaisons interatomiques. Nous avons également découvert un phénomène de percolation dans la variation de leurs propriétés mécaniques macroscopiques en fonction de leur chimie, et relié ces résultats à la raideur des liaisons inter-atomiques individuelles sondées par spectroscopie Raman.

Axe 1 : Matériaux et Conditions extrêmes

PHOTOVOLTAÏQUE, PLASMAS, COUCHES MINCES

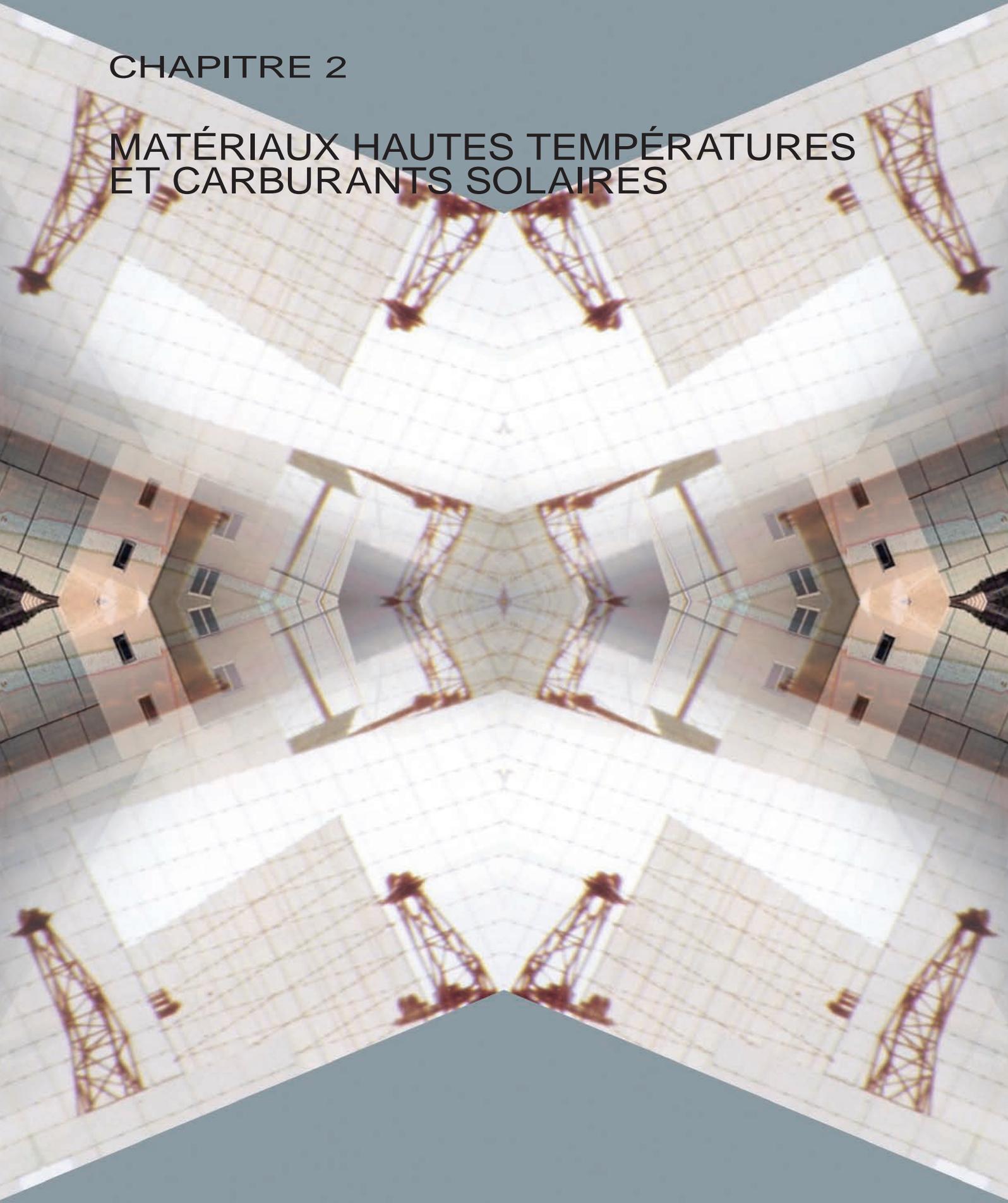
- 1- Conversion photovoltaïque sous forte concentration
- 2- Cellules photovoltaïques CIGS nano- et micro-structurées
- 3- Sources plasmas à la pression atmosphérique et réacteur pour le dépôt en continue sur cellules photovoltaïques
- 4- Nouvelles solutions plasma pour la passivation et l'antireflet de cellules silicium cristallin : Procédés plasma basse pression sans silane
- 5- Nouvelles solutions plasma pour la passivation et l'antireflet de cellules silicium: a-SiNx :H déposé en continue, par plasmas à la pression atmosphériques
- 6- Aspect multi-échelle : de la thermomécanique vers le photovoltaïque

Participants	1	Permanents: A. Dollet, A. Perona Non permanents: A. Vossier, L. Pujol
	2	Permanents: K. Djessas, E. Hernandez, H. Glénat, E. Hernandez, D. Gorand Non permanents: I. Bouchama, K. Medjnoun, D. Mohamed Said, A. Ben Marai, H. Mahdhi, R. Mendil.
	3	Permanents: F. Massines, E. Hernandez Non permanents : R. Bazinette, T Gaudy, S. Pouliquen, J. Vallade
	4	Permanents: L. Thomas, S. Quoizola, F. Massines, E. Hernandez Non permanents: J. Almeida, I. Bousquet, A. Soum-Glaude
	5	Permanents: F. Massines, S. Quoizola, E. Hernandez Non permanents : P. Lecouvreur, H. Nizard, J. Vallade, D. Graves (Pr invité U. Berkeley), G. Laroche (Pr invité, U de Laval, Québec)
	6	Permanents: S.E. Grillo, K. Djessas, H. Glénat, E. Hernandez Non permanents : D. Mohamed Said, H. Mahdhi, R. Mendil.

collaborations	1	T. Talbert, M. Caussanel, D. Gachon (PROMES, Equipe Eliaus) Y. Cuminal (IES Montpellier), B. Garnier (LTN Nantes) V. Aimez, O. Arenas, R. Ares (Université de Sherbrooke) J. Barrau, D. Chemisana, J.I. Rosell (Université de Lleida)
	2	J. L. Gauffier, B. Viallet, S. REYJAL, INSA de Toulouse. M. S. Belkaid, Université de Tizi-Ouzou, Algérie. S. Alaya, Z. Ben Ayadi, L. El Mir, H. Mahdhi, R. Mendil, A. Ben Marai, Université de Gabès, Tunisie. A. Bouloufa, A. Zegadi, I. Bouchama, F. Djahli, Université de Sétif, Algérie. A. A. Ramadan, Université de Djibouti, Djibouti. H. Chehouani, O. Abounachit, Université de Cady Ayyad Marrakech, Maroc.
	3	A. Toutant (PROMES) N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, H. Caquineau (LAPLACE, Toulouse) J. Paillol (SIAME, Pau) C. Laux (EM2C, Centrale Paris) N. Sadeghi (LSP Grenoble)
	4	E. Tomasella, A. Bousquet (ICCF, Clermont-Ferrand)
	5	E. Beche R. Mona, M. Pirot, CEA INES
	6	. S. Alaya, Z. Ben Ayadi, L. El Mir, H. Mahdhi, R. Mendhil, A. Ben Marai, Université de Gabès, Tunisie. LPS/CNRS, Orsay. CSNSM/CNRS, Orsay.
contrats	1	Projet PIE CNRS «FORCO-PV « Projet ADEME «CESAR»
	2	Programme AVEROES
	3	Convention ADEME SiNPA ANR blanc PREPA ANR International avec le Canada DBDBD
	4	FUI/Région Languedoc Roussillon/OSEO : projet PRESINOL Région Languedoc Roussillon ARPE
	5	Convention ADEME SiNPA Bourse de thèse ADEME - Air Liquide
	6	
Publications (voir bibliographie)		8, 31, 32, 33, 34, 43, 50, 51, 52, 55, 58, 64, 71, 102, 126, 131, 145, 156. Brevets : 168, 172

## CHAPITRE 2

# MATÉRIAUX HAUTES TEMPÉRATURES ET CARBURANTS SOLAIRES



## MATÉRIAUX HAUTES TEMPÉRATURES ET CARBURANTS SOLAIRES

L'équipe « Matériaux Hautes Températures et Carburants Solaires » développe des recherches selon trois voies : l'élaboration de nanomatériaux par voie solaire SPVD (Solar Physical Vapor Deposition), la caractérisation physico-chimique de matériaux ultra-réfractaires dans des conditions extrêmes de température, sous environnement contrôlé (chimie, pression réduite...) et, dans le cadre général de la conversion de l'énergie solaire, la production de vecteurs énergétiques par des procédés propres et innovants. L'ensemble de ces thématiques utilise en grande partie les fours solaires qui permettent de simuler des conditions extrêmes de température, sous atmosphère contrôlée, environnements rencontrés dans l'utilisation de certains matériaux dans des domaines tels que l'espace et l'énergie. Les recherches permettent ainsi de qualifier ces matériaux et, en particulier, les propriétés et interactions de surface dans des milieux fortement réactifs tels que les plasmas hors-équilibre ou des milieux fortement ionisés. Les applications visées concernent les matériaux des parois des futurs réacteurs nucléaires de fission (Génération IV), ceux des futurs récepteurs solaires de centrale à tour et les matériaux de protection (boucliers thermiques) de sondes solaires (Solar Probe Plus, PHOIBOS) et de véhicules spatiaux réutilisables (IXV). Ces recherches nécessitent le développement de moyens d'essai originaux et de méthodes performantes de mesure des températures (pyroréfectométrie) et des propriétés de surface des matériaux étudiés.

Les recherches développées dans la thématique « Matériaux Hautes Températures » s'intéressent d'une part, à l'étude - numérique et expérimentale - du comportement physique et chimique de matériaux portés à de très hautes températures (2500 K) dans un environnement gazeux spécifique (plasma d'air, de CO<sub>2</sub> ou d'hydrogène, flux d'ions d'énergie moyenne (keV), gaz neutres, rayonnement VUV...) et à l'étude de l'effet synergétique dû au couplage de ces contraintes sur les matériaux, et d'autre part, à la mesure in situ de très hautes températures et des propriétés thermo-radiatives des matériaux dans ces environnements sévères. Les recherches concernent aussi l'élaboration de nanomatériaux par voie solaire - oxydes dopés ou carbures - afin d'obtenir des propriétés intéressantes (photo-catalyse, luminescence, applications médicales pour les oxydes ; dureté, résistance à la corrosion, pour les carbures).

Dans la thématique « Carburants Solaires », les travaux de recherche concernent la production de combustibles synthétiques (H<sub>2</sub>, syngas, carburants de synthèses) à partir de l'énergie solaire concentrée par des procédés thermo-chimiques sans émission de gaz à effet de serre. L'approche proposée a par exemple pour objectif le développement et la caractérisation complète de cycles thermo-chimiques innovants à base d'oxydes permettant la production de CO et H<sub>2</sub> à partir de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et de l'énergie solaire. Cette approche permet une diminution importante de la température de dissociation des molécules par la mise en œuvre d'un procédé redox cyclique. De plus, des procédés solaires permettant la valorisation et la conversion des émissions de CO<sub>2</sub> en combustibles sont également développés. Les domaines à étudier concernent la synthèse des matériaux actifs, ainsi que la caractérisation complète de la réactivité des systèmes chimiques par des études thermodynamiques et expérimentales, l'étude expérimentale/modélisation de réacteurs solaires, et l'analyse/optimisation des procédés associés pouvant être couplés à une centrale solaire.

L'ensemble des thématiques de recherche de l'équipe MHTCS est donc orienté vers l'élaboration et l'optimisation de matériaux pour leurs propriétés d'usage, en conditions très sévères, par la caractérisation, la modélisation et la prédiction à différentes échelles (matériau, réacteur, procédé).

Les verrous technologiques concernent la maîtrise des mesures in situ dans des réacteurs à haute température et contraintes couplées, le contrôle de la réactivité dans des environnements sévères, l'évaluation de la durée de vie des matériaux (sondes spatiales, récepteurs solaires...) et l'optimisation de procédés pour la production à grande échelle de matériaux à haute valeur ajoutée et de vecteurs énergétiques.

## 1- RÉACTIVITÉ DE MATÉRIAUX CÉRAMIQUES UHTC SOUS AIR À HAUTE TEMPÉRATURE POUR FUTURS RÉCEPTEURS SOLAIRES

Permanents : L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, G. Libaude, E. Bêche

Collaboration : D. Sciti, L. Silvestroni (ISTEC-CNR, Italie)

Le développement des techniques de frittage permet d'élaborer des échantillons massifs de carbure de zirconium (ZrC) et d'hafnium (HfC) possédant d'excellentes propriétés mécaniques à très haute température ( $T > 2000$  K), qui pourraient en faire des candidats pour des applications sous conditions extrêmes. Ces céramiques ultra-haute température (UHTC) pourraient permettre de concevoir des récepteurs de centrale solaire à concentration capables de travailler à plus haute température que les récepteurs actuels en alliage métallique ou en carbure de silicium, et ces matériaux seraient donc susceptibles d'apporter une rupture technologique en améliorant le rendement de la conversion énergie solaire incidente - puissance électrique délivrée. Le principal verrou à surmonter est la faible résistance à la corrosion de ces carbures sous air. La formation d'oxyde pourrait être ralentie par l'incorporation de silicium, la silice étant un oxyde connu pour son rôle protecteur ralentissant la diffusion d'oxygène.

Cette action est menée en collaboration avec le laboratoire ISTEC-CNR de Faenza, Italie. Les matériaux étudiés sont des céramiques composites élaborées par l'ISTEC : ZrC/30%vol.MoSi<sub>2</sub>, ZrC/30%vol.TaSi<sub>2</sub>, HfC/30%vol.MoSi<sub>2</sub>. Les échantillons avec additif MoSi<sub>2</sub> ont été élaborés par frittage naturel à 2220 K, ceux avec additif TaSi<sub>2</sub> par frittage sous une charge de 30 MPa à 1970 K. Les essais d'oxydation à haute température ont été effectués sur le réacteur REHPTS, présenté sur la figure 1. Des échantillons de chaque composition ont été oxydés pendant 20 minutes à une température constante comprise entre 1800 et 2200 K. Le réacteur est ouvert, laissant librement circuler de l'air à la pression atmosphérique de 87 kPa. Les expériences ont été filmées, la figure 2 montre des captures d'image au bout de 15 minutes d'oxydation à 2000 K. On remarque sur la figure 1-2 l'impact de la composition du matériau sur sa tenue à l'oxydation. L'oxyde qui se forme sur le HfC/MoSi<sub>2</sub> se fragmente. L'oxyde liquide à la surface du ZrC/MoSi<sub>2</sub> forme des bulles, tandis que celui recouvrant l'échantillon de ZrC/TaSi<sub>2</sub> se déforme moins. Des analyses complémentaires par MEB couplée à de l'EDS ont mis en évidence des différences de composition dans les oxydes formés, expliquant ces différences de comportement. Si l'oxyde formé sur ZrC/MoSi<sub>2</sub> est essentiellement constituée de zircone ZrO<sub>2</sub> et de silice SiO<sub>2</sub>, l'oxyde formé sur ZrC/TaSi<sub>2</sub> est principalement un oxyde mixte TaZr<sub>2.75</sub>O<sub>8</sub>. Après oxydation, la présence de HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et de HfSiO<sub>4</sub> a été remarquée à la surface des échantillons de HfC/MoSi<sub>2</sub>. Il ressort de cette première étude que l'emploi de l'ajout de frittage TaSi<sub>2</sub> permet de limiter l'endommagement du matériau à très haute température, mais le principal inconvénient de l'utilisation de cet additif est une plus grande fragilité du matériau par rapport à ceux élaboré avec l'additif MoSi<sub>2</sub>. Cette étude va être poursuivie sur différentes compositions plus faibles en additif et une plage plus large en température, en particulier en explorant des températures plus basses (1400-1600 K) et plus proches de l'application « récepteur solaire ».

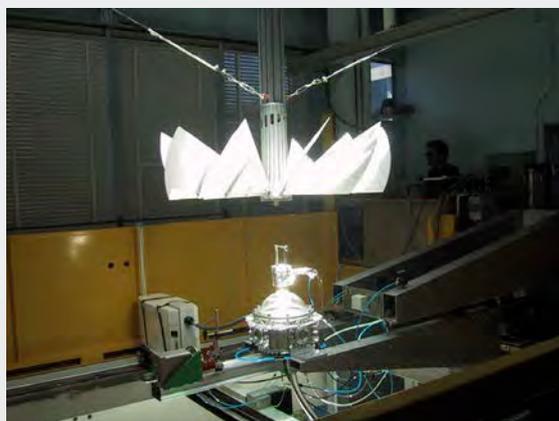


Figure 1 : Réacteur REHPTS au foyer du four solaire de 5 kW



Figure 2 : Captures vidéo au bout de 15 min. d'oxydation à 2000 K sous air des échantillons de différentes compositions

## 2- OXYDATION ACTIVE DE COMPOSITES SiC/SiC SOUS HÉLIUM IMPUR POUR LE RNR-GAZ (GEN IV)

Permanents : M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, G. Libaude, E. Bêche

Non permanent : K. Dawi

Collaboration : F. Audubert (CEA Cadarache)

Les céramiques composites SiC/SiC sont envisagées pour le gainage du combustible nucléaire dans les futurs réacteurs de 4<sup>e</sup> génération. Une interphase de pyrocarbone permet de séparer les fibres de la matrice. Pour éviter toute consommation de cette interphase, le composite est revêtu d'une couche de SiC cubique (b-SiC).

L'objectif de cette étude est la détermination du comportement à l'oxydation de tels matériaux composites dans les conditions des réacteurs à neutrons rapides à caloporteur gaz (RNR-gaz), c'est-à-dire sous hélium avec une faible teneur résiduelle en oxygène (2 ou 20 ppm), dans des gammes de températures allant du fonctionnement nominal (1100 à 1500 K) aux hypothèses d'accident (jusqu'à 2300 K). Un composite SiC élaboré par Snecma Propulsion Solide (récemment Herakles, France) a été testé sur le réacteur solaire REHPTS. Les expériences ont été réalisées sous hélium à une pression totale de  $10^5$  Pa, la pression partielle en oxygène était de 0,2 ou 2 Pa.

La figure 3 montre la variation de la vitesse de perte de masse en fonction de la température. L'oxydation passive avec formation d'une couche solide protectrice de  $\text{SiO}_2$  a lieu en-dessous de 1600 K dans ces conditions. Au delà, l'oxydation est active, avec formation de SiO gazeux et attaque continue du matériau, avec des pentes de plus en plus fortes quand la température augmente. Une première rupture de pente a lieu à 1970 K, que la pression partielle en oxygène soit de 0,2 ou de 2 Pa. Les images MEB en section transverse montre une décohésion entre le revêtement b-SiC et le composite au-delà de cette température, l'oxygène peut donc diffuser plus rapidement à l'intérieur du matériau et attaquer l'interphase en pyrocarbone. La deuxième rupture de pente a lieu à 2070 K ( $p_{\text{O}_2}=0.2$  Pa) ou 2170 K ( $p_{\text{O}_2}=2$  Pa). Les calculs thermodynamiques ont mis en évidence la stabilité d'espèces gazeuses résultant de la sublimation du SiC (Si,  $\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{SiC}_2$ ), au-delà de ces températures pour chaque pression partielle. Les pertes supplémentaires de matière par sublimation expliquent cet accroissement de la perte de masse du matériau. Les images MEB de la figure 4 montrent une forte dégradation de la surface qui augmente avec la température avec création de fissures (b) et grossissement des grains de SiC accompagné d'une forte porosité (c).

Cette étude a été menée avec le soutien du CEA Cadarache et s'est arrêtée fin 2010 en raison des ré-orientations stratégiques vis-à-vis de la 4<sup>e</sup> génération (choix des systèmes à sodium liquide et renoncement temporaire à la filière gaz).

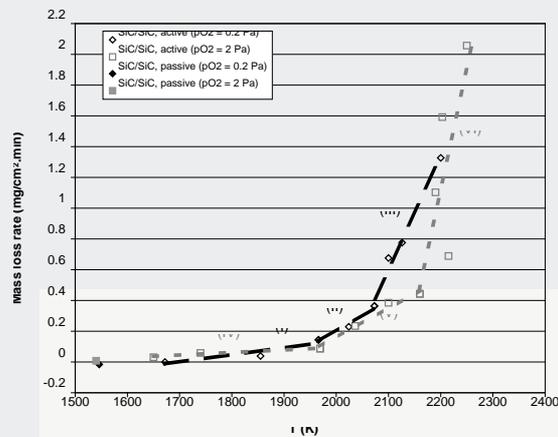
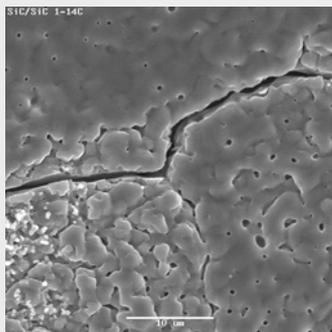
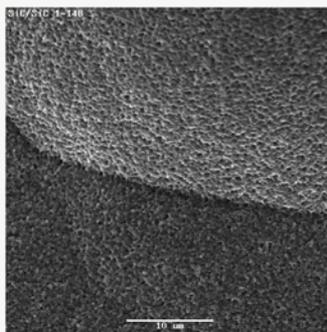


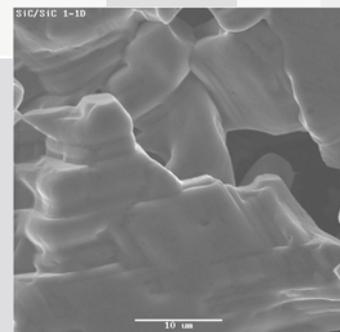
Figure 3 : Variation de la vitesse de perte de masse du composite SiC/SiC en fonction de la température pour deux pressions partielles en oxygène



(a)



(b)



(c)

Figure 4 : Image MEB des surfaces oxydées du composite SiC/SiC sous hélium à  $p_{O_2}=2Pa$  et  $T=1750 K$  (a),  $2170 K$  (b) et  $2260 K$  (c) (échelle 10 μm)

### 3- COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE ET PROPRIÉTÉS THERMO-RADIATIVES DE MATÉRIAUX CARBONÉS ET MÉTALLIQUES SOUS ENVIRONNEMENT EXTRÊME (MISSIONS SOLAR PROBE PLUS ET PHOIBOS)

Permanents : M. Balat-Pichelin, J.L. Sans, G. Libaude, D. Pérarnau

Non permanents : E. Brodu, J. Eck

Collaboration : J. Kasper (SAO, Univ. Harvard)

La mission Solar Probe Plus (SPP, NASA) sera la première mission d'approche de la couronne solaire de façon à comprendre le chauffage de la couronne solaire, celle-ci étant beaucoup plus chaude (20 000K) que le soleil (6000 K) et l'accélération des vents solaires, répondant à deux questions fondamentales de la physique solaire. Pendant sa mission SPP fera 24 orbites sur une durée de 7 ans dont 3 orbites au périhélie de 9,5 rayons solaires (Rs) et un total de 961 heures passé à une distance inférieure à 20 Rs. Cette trajectoire permettra ainsi d'observer et d'analyser la couronne et les vents solaires lors de différentes phases du cycle solaire. Le choix des matériaux du bouclier thermique et de certaines parties des instruments embarqués dans la sonde est de la plus grande importance compte tenu de l'environnement hostile près du soleil (hautes températures, bombardement de protons, rayonnement VUV).

Parallèlement, au niveau européen, une mission de sonde solaire est également envisagée et a été proposée à l'ESA dans le cadre du programme Cosmic Vision. La mission PHOIBOS (Probing Heliospheric Origins with an Inner Boundary Observing Spacecraft) reprend les mêmes objectifs scientifiques que l'ancienne mission Solar Probe (SP, NASA) mais propose, à l'aide d'une géométrie et d'une orbite différentes, une solution alternative d'y répondre. Concernant la sonde, elle s'appuie sur la géométrie et l'instrumentation de Solar Probe telle qu'elles ont été définies par l'équipe scientifique (STDT) réunie par la NASA.

Nous avons donc étudié d'une part les matériaux destinés au bouclier thermique (composites C/C revêtus ou non de BN pyrolytique) et d'autre part, ceux destinés aux instruments SWEAP (W, W/25Re, Re..) et FIELDS (Nb, Ti..) pour lesquels une collaboration a été établie entre la NASA et le CNES, notre laboratoire, le Smithsonian Astrophysical Observatory de l'Université d'Harvard et le Space Sciences Laboratory de l'Université de Berkeley. Ces études comportent de la modélisation de l'interaction ion/matière à l'aide des codes TRIM et TRIDYN, des calculs thermodynamiques à l'aide du code GEMINI et des expérimentations sur le réacteur MEDIASE implanté au four solaire de 1 MW (Fig. 5).

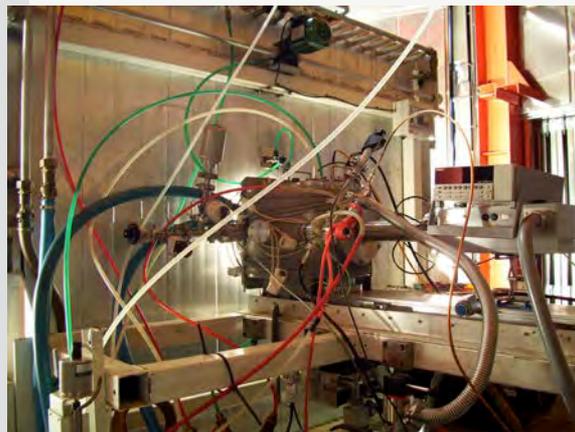


Figure 5 : Réacteur MEDIASE au foyer du four solaire de 1 MW comportant un canon à ions, une source VUV de forte puissance, un spectromètre de masse à source ouverte, une microbalance à quartz et un pyruréflectomètre.

Le logiciel TRIM a permis d'évaluer l'impact de chacun des ions, hydrogène et hélium, et ce en fonction de leur énergie d'incidence respective, caractéristique des différents types de vents solaires (lent ou rapide). Les phénomènes tels que la pulvérisation du carbone, l'implantation ou encore la rétrodiffusion des ions incidents ont été pris en compte et comparés. Le logiciel TRIDYN a permis quant à lui d'évaluer de manière plus précise l'interaction entre les vents solaires et le carbone constituant le bouclier. En effet, il est possible de simuler un faisceau constitué de plusieurs ions et de différentes énergies. Le logiciel GEMINI a été utilisé pour évaluer la formation d'hydrocarbures susceptibles de se produire entre l'hydrogène des vents solaires et le carbone du bouclier thermique. La figure 6 présente le taux de pulvérisation du carbone en fonction de la nature et de la composition des vents solaires. On constate que le paramètre le plus influent est la masse de la particule incidente. En effet, c'est avec un bombardement d'ions hélium que les taux calculés sont les plus importants.

D'autre part, une énergie d'incidence plus élevée n'est pas synonyme d'un taux de pulvérisation supérieur. Ceci peut s'expliquer par le fait que les cascades de collisions engendrées pénètrent plus profondément dans le matériau et la distance moyenne que doivent parcourir les particules pour atteindre la surface est alors plus grande : dans ce cas, leur énergie s'avère insuffisante pour leur permettre de franchir la barrière de potentiel de surface du matériau.

D'autre part, un parallèle entre les taux de pulvérisation des vents solaires (95 % H et 5 % He), et ceux constatés pour l'hydrogène seul dans les mêmes conditions peut être établi au regard de leurs valeurs voisines. Ceci nous a conduit lors des expérimentations à utiliser uniquement un bombardement de protons.

Expérimentalement, le comportement de composites C/C différents par leur méthode d'élaboration et/ou leur traitement thermique final a été étudié à haute température avec ou sans rayonnement VUV couplé. Un exemple de résultat est présenté sur la figure 7 pour le composite SEPH qui émet plus d'espèces gazeuses à haute température en présence de rayonnement VUV, ceci entraînant une possible pollution des mesures faites par les instruments embarqués.

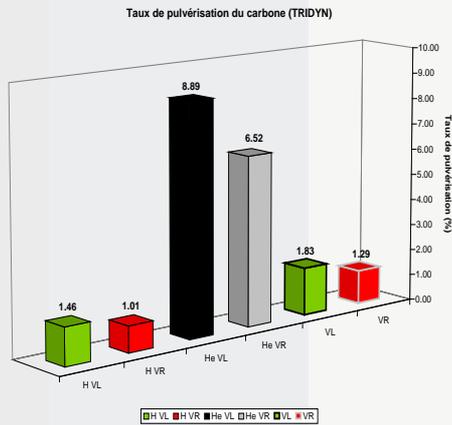


Figure 6 : Taux de pulvérisation du carbone par les ions hydrogène (H) et/ou hélium (He) en fonction de leur appartenance aux vents solaires lent (VL) ou rapide (VR).

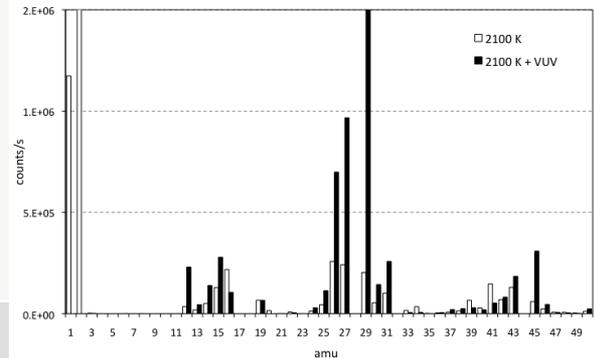


Figure 7 : Spectre de masse du composite C/C SEPH à 2100 K avec (noir) et sans (blanc) rayonnement VUV.

Après l'étude du comportement physico-chimique de ces matériaux carbonés, des caractérisations micro-structurales par MEB, DRX, Raman, XPS sont effectuées ainsi que la mesure des propriétés thermo-radiatives dont le rapport  $a_s/e_T$  qui conditionne l'équilibre thermique du bouclier. De la même façon, pour les instruments embarqués faisant face au soleil, une large gamme de métaux (W, Re, W/25Re, Nb, Ta, Ti, Mo) a été étudiée avec les mêmes objectifs: étude du comportement physico-chimique sous contraintes couplées (hautes températures et bombardement de protons) et mesure des propriétés thermo-radiatives. L'émissivité totale hémisphérique (0.6-40  $\mu\text{m}$ ) et l'absorptivité solaire (0.6-2.8  $\mu\text{m}$ ) ont été mesurées pour différentes compositions et états de surface en fonction de la température jusqu'à 2500 K. Plusieurs cycles de température ont été cumulés sur un même échantillon pour observer l'effet du vieillissement et de la modification éventuelle du matériau sur les propriétés thermo-radiatives.

En complément des analyses in situ, des mesures ex situ avant et après traitement ont été menées par MEB, DRX, BRDF et profilométrie. Les valeurs de l'absorptivité solaire  $\alpha_s$  et de l'émissivité totale hémisphérique  $e_T$  des différents métaux sont notablement réduites par l'ajout du bombardement de protons par comparaison avec ceux uniquement exposés à haute température, ceci s'expliquant par le décapage et l'effet de lissage de la surface dû au bombardement ionique. Par contre, le rapport  $a_s/e_T$  décroît quand la température augmente puis tend vers une valeur asymptotique (Fig. 8).

Ces études se poursuivent pour un composite C/C revêtu de BN pyrolytique et pour d'autres métaux réfractaires envisagés pour les instruments.

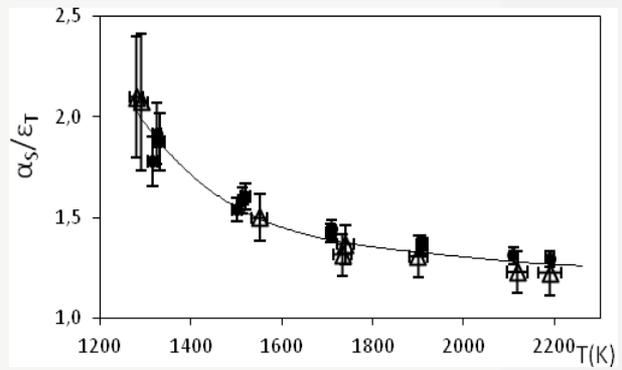
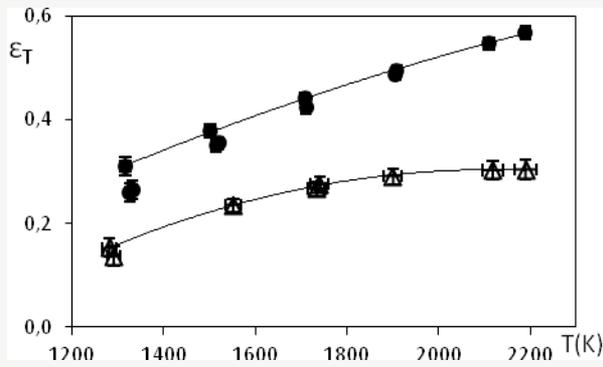


Figure 8 : Evolution de l'émissivité totale hémisphérique ( $\epsilon_T$ ) et du rapport absorptivité solaire ( $\alpha_s$ ) sur  $\epsilon_T$  en fonction de la température pour l'alliage W-25%Re (cercles pleins : haute température seule ; triangles creux : haute température + ions)

#### 4- CATALYSE HÉTÉROGÈNE À HAUTE TEMPÉRATURE DANS UN PLASMA DE CO<sub>2</sub> – SIMULATION D'UNE ENTRÉE MARTIENNE

Permanents : M. Balat-Pichelin, G. Libaude

Non permanent : J. Iacono

Collaboration : P. Boubert (CORIA, Rouen), A. Vesel & M. Mozetic (JSI, Ljubljana, Slovénie)

Lors de la rentrée d'un engin spatial dans l'atmosphère martienne, le CO<sub>2</sub> - gaz majoritaire - en interaction avec la paroi de l'engin se trouve fortement comprimé par une onde de choc, ce qui engendre une augmentation conséquente de sa température et sa transformation en plasma. Ces phénomènes rendent la phase de rentrée particulièrement délicate, le matériau constituant la paroi pouvant être modifié par oxydation et sa température augmentée à cause de sa catalycité éventuelle.

Dans le cadre de protections thermiques céramiques à base SiC, deux phénomènes sont à prendre en compte : l'oxydation et la catalycité. La connaissance de ces phénomènes et leur quantification dans des modèles est indispensable aux ingénieurs pour dimensionner la trajectoire et les protections thermiques permettant de supporter ces conditions extrêmes durant la rentrée. Concernant l'oxydation, une limite d'utilisation du matériau est définie par le seuil de passage en oxydation active. Cette limite doit donc être déterminée pour le matériau envisagé. Quant à la catalycité, la recombinaison des atomes d'oxygène et des molécules de CO doit être étudiée car elle conduit à une élévation de température des matériaux de protection thermique.



Figure 9 : Réacteur solaire MESOX au foyer du four solaire de 5 kW et image du plasma de  $\text{CO}_2$

Le Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation (MESOX) (Figure 9) développé au laboratoire permet d'étudier les matériaux envisagés pour les boucliers thermiques dans des conditions représentatives de la rentrée atmosphérique (haute température, plasma hors équilibre chimique et thermique). Un des intérêts du MESOX est le découplage de la thermique et de la chimie : le matériau n'est pas chauffé majoritairement par le plasma mais par le rayonnement solaire concentré ; le plasma peut être de composition constante (densité d'espèces neutres, degré de dissociation) et la température très différente (de 900 à 2500 K). Au cours de la période 2010-2012, nous avons focalisé nos recherches sur deux points :

- La modélisation du réacteur MESOX à l'aide du code ANSYS-FLUENT afin de connaître l'écoulement plasma, le taux de dissociation, la densité d'espèces neutres qui seront comparés à des mesures expérimentales
- La mesure expérimentale du coefficient de recombinaison à la surface de différents échantillons céramiques.

La modélisation du réacteur MESOX est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, la modélisation est faite en l'absence d'échantillon. Une collaboration avec le VKI (Von Karman Institute, Belgique) nous a permis d'avoir les propriétés physiques du plasma (stœchiométrie, viscosité, conductivité...) en fonction de la température, pour une pression donnée. Le choix du modèle réactionnel pour le milieu plasma s'est finalement porté sur un modèle utilisé par le CNES dans ces simulations. En effet, il existe peu de modèle dans la littérature pour modéliser un plasma de  $\text{CO}_2$  et les deux principaux modèles (Park et Mc Kenzie) sous-estiment la température du plasma et donc la concentration en oxygène atomique. Néanmoins, la concentration en oxygène atomique, dans la zone où doit se trouver l'échantillon, bien que plus élevée avec le modèle du CNES ( $7.10^{21}$  atomes/ $\text{m}^3$ ) (Figure 10) est supérieure à la concentration mesurée dans le réacteur ( $10^{20}$  atomes/ $\text{m}^3$ ) par sonde catalytique à fibres optiques (en collaboration avec le Josef Stefan Institute, Slovénie). Cet écart peut être en partie dû à la valeur de la catalycité de la sonde de nickel utilisée lors de la mesure expérimentale. Dans un deuxième temps, nous avons donc entrepris la modélisation du réacteur en présence d'un échantillon. Cette partie est en cours d'avancement, le principal défi étant de déterminer l'adsorption sur la surface car celle-ci est fortement dépendante des conditions d'utilisation (température et pression).

La partie expérimentale se présente elle aussi en deux parties : la caractérisation du milieu plasma  $\text{CO}_2$  (composition et température) par, respectivement, sonde catalytique et spectroscopie optique d'émission. Cette caractérisation s'effectue en collaboration avec le CORIA Rouen pour la mesure de la température du gaz. Des mesures spectrales des bandes de la molécule CO conduisent à la détermination de la température rotationnelle par comparaison avec des spectres calculés, la température du gaz étant une valeur indispensable car elle intervient dans le calcul

du coefficient de recombinaison. D'autre part, la mesure du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique et/ou du CO sur différents matériaux (SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) a été entreprise. Les profils expérimentaux de concentration relative en oxygène atomique obtenus montrent une catalycité de ces matériaux (décroissance de la concentration en oxygène atomique près de la surface). Néanmoins, il reste indispensable pour obtenir des valeurs précises de ce coefficient de recombinaison de connaître la température du gaz.

Les perspectives d'étude sont, pour la simulation numérique, de compléter le modèle avec échantillon, plus précisément en prenant en compte les réactions de surface qui peuvent avoir lieu (adsorption, réaction chimique, désorption...). Du côté expérimental, une campagne de mesure du profil de la température du gaz au-dessus de l'échantillon va être menée. Des mesures sur d'autres matériaux sont aussi prévues, avec notamment le nickel afin de connaître sa catalycité, ce matériau étant utilisé dans la sonde catalytique à fibre optique servant à mesurer la densité d'espèces atomiques dans le plasma.

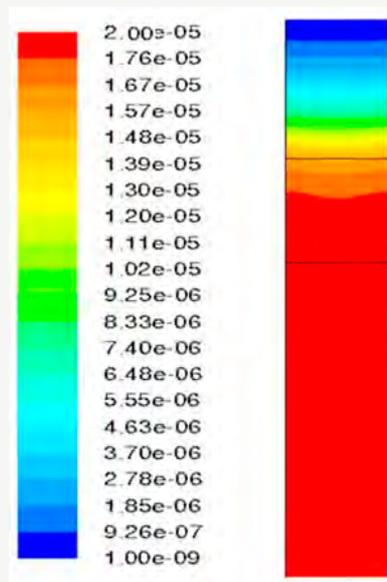


Figure 10 : Profil de densité en oxygène atomique (kmol/m<sup>3</sup>) – modèle CNES

## 5 - ELABORATION DE NANOPOUDRES PAR SPVD - CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS

Permanents : C. Monty, G. Péraudeau

Collaboration : A. Duzynska, L. Grigorjeva, C. Martinez Boubeta

La SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) est un procédé qui permet d'élaborer des poudres dont les grains ont des dimensions nanométriques (<100nm). Elle consiste dans le réacteur solaire Hélio-tron (facteur de concentration solaire maximum de l'ordre de 16000, puissance maximum de l'ordre de 2kW) à collecter vapeurs ou/et fumées émises par un matériau placé au foyer du concentrateur solaire parabolique, à l'aide d'un doigt froid ou/et par piégeage sur un filtre céramique nanoporeux (fig. 11).

Des composés binaires tels que  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3-6</sub> ou ternaires tels que Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O, Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O, Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-6</sub> ont été obtenus, mais aussi des métaux simples tels

que Fe, Zn ou Al souvent associés à des oxydes (Zn et ZnO) ou des mélanges de nanophasés telles que  $Zn_{1-x}Bi_xO + (Bi_{1-y}Zn_y)_2O_{3-z}$ . Selon les compositions recherchées pour les nanophasés, on doit déterminer les conditions expérimentales ad hoc pour les obtenir (pressions d'air ou d'argon, flux solaire, composition des cibles). Les propriétés étudiées s'avèrent généralement différentes de celles que l'on connaît pour ces matériaux, elles peuvent être exaltées ou inhibées ou des propriétés nouvelles peuvent apparaître. La caractérisation de ces nanopoudres est essentiellement faite en utilisant la diffraction des rayons X et la Microscopie Electronique en Transmission ou à Balayage. En outre, des méthodes d'analyse complémentaires sont quelquefois utilisées (XPS, EDX, Raman) mais c'est le plus souvent à travers l'étude des propriétés que l'on appréhende le mieux la spécificité de ces nanomatériaux de dimension 0D. Quelques exemples récents illustrent ce propos.



Figure 11 : Réacteur solaire Héliotron utilisé pour élaborer des nanopoudres par SPVD.

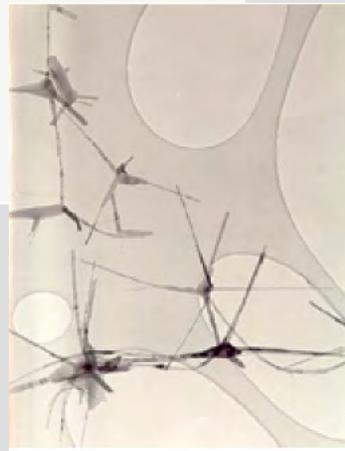


Figure 12 : Nanophasés de ZnO tétrapodiques obtenues par SPVD (les aiguilles ont un diamètre d'environ 40 nm).

### 5.1 ZnO, $Zn_{1-x}Al_xO$

La SPVD est une très bonne méthode d'élaboration de nanophasés de ZnO car cet oxyde se sublime en formant des fumées denses dès que les cibles atteignent des températures de l'ordre de 600°C. Avec les réacteurs héliotrons, ces températures peuvent être atteintes avec des flux solaires incidents de l'ordre de 500 W/m<sup>2</sup>. La figure 12 montre l'aspect des nanophasés obtenues. Ces nanophasés de morphologie tétrapodique ont des propriétés photo-catalytiques supérieures à celles des nanophasés de TiO<sub>2</sub>. Les propriétés de luminescence de nanophasés de ZnO préparées par SPVD ont été étudiées à 11 K en fonction de la pression jusqu'à des pressions de l'ordre de 20 GPa. Ces expériences récentes (fig. 13) permettent d'apprécier l'influence de la taille et des défauts sur la structure électronique et l'état de contrainte de ces nanocristaux (taille moyenne : 65nm). Des études de l'influence du dopage de ZnO par Al ont été faites. Un résultat remarquable a été obtenu sur des nanophasés de  $Zn_{1-x}Al_xO$  produites par SPVD : une luminescence intense dans le bleu (3.27 eV) a été mise en évidence. Ces nanopoudres étaient issues de cibles de ZnO contenant plus de 9% at. de Al et préparées par plasma.

### 5.2 TiO<sub>2</sub>

Les nanophasés de TiO<sub>2</sub> obtenues par SPVD sont en phase rutile ou en phase anatase suivant la pression d'air au sein du réacteur. La phase rutile est la plus stable à basse température, les nanophasés d'anatase sont donc dans un état métastable. Ceci peut être le résultat de la pression induite par la courbure de la surface des nanoparticules (F= 30 à 40 nm) ou, plus vraisemblablement, du fait que le flux d'air entraînant les nanoparticules provoque une trempe d'autant plus efficace que ce flux est élevé.

### 5.3 Nanoparticules de Fe ou de Ni enrobées de MgO

Des nanophases de Fe enrobé de MgO ont été préparées par SPVD. Ces nanoparticules biocompatibles présentent un grand intérêt pour des applications médicales telles que imagerie ou hyperthermie localisée. Ces nanocomposites complexes rappellent les études faites antérieurement sur des nanoparticules de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  préparées par SPVD.

Les études décrites ici ont été effectuées dans le cadre des programmes européens SOLFACE et SFERA, en collaboration avec plusieurs équipes étrangères. Plusieurs pistes ont été ouvertes par les résultats obtenus, citons à titre d'exemple :

- Nouvelles études de photo-catalyse sur les nanophases SPVD de ZnO et de  $\text{TiO}_2$  pur ou dopé (Zr)
- Nouvelles études de photoluminescence sur des nanophases de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  produites par SPVD (effet de la pression...) et sur des nanophases de composés plus classiques ( $\text{ZrO}_2$  dopé Er,...)
- Elaboration de nanoparticules de Fe, FeO et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour l'élimination de Cr de certains effluents (fig. 14).

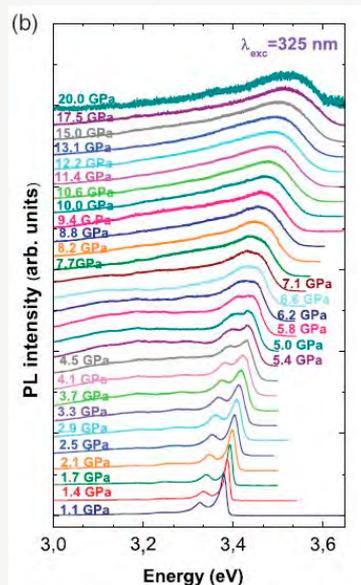


Figure 13 : Spectres de photoluminescence de nanophases de ZnO en fonction de la pression.

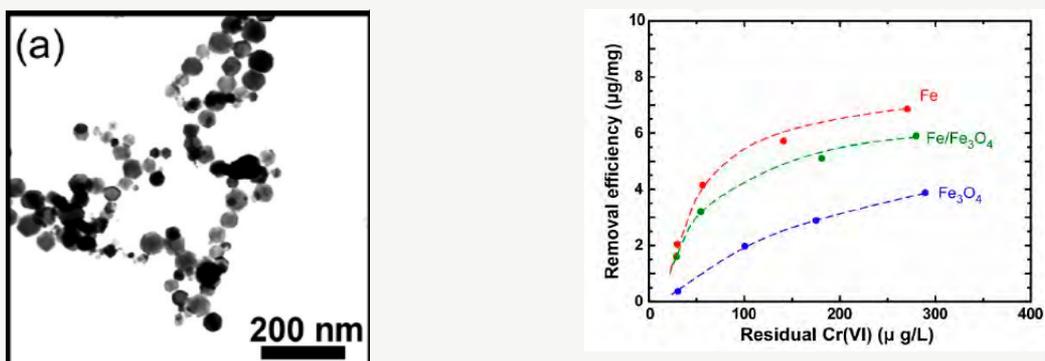


Figure 14 : Nanophases de Fe élaborées par SPVD et efficacité d'élimination du Cr(VI) comparée à l'efficacité d'autres nanophases préparées par le même procédé SPVD.

## 6- INFLUENCE DE FILTRES COLORÉS SUR L'ÉLABORATION PAR VOIE SOLAIRE DE CARBO-NITRURES

Permanent : G. Péraudeau,

Collaborations : N. Shohoji, L. Guerra Rosa

Depuis plusieurs années les nitrures, carbures et carbonitrures des métaux de transition du groupe d ont été l'objet d'une attention grandissante en raison de leurs propriétés chimiques et physiques : une grande dureté, une bonne stabilité thermique, une excellente résistance à l'usure et à la corrosion, et une conductivité électrique relativement élevée, ce qui en fait de bons candidats pour des applications en électronique, pour la réalisation de revêtements durs ou bien encore dans le domaine médical. Dans ce travail, la synthèse de carbo-nitrures a été testée sous azote à 2000°C pour Ti (élément IVB), V, Nb, Ta (éléments VB) et Mo, W (éléments VIB). Les échantillons de forme cylindrique (diamètre 10 mm, épaisseur 4 mm) étaient préparés par pression à froid uni-axiale de poudres métalliques (400 MPa). Ils ont été traités par rayonnement solaire concentré fourni par un four solaire de 2 kW à axe vertical constitué d'un miroir plan, d'un atténuateur à persiennes, d'un concentrateur parabolique et d'un porte-échantillon réfrigéré placé dans une enceinte en Pyrex. Des filtres colorés étaient intercalés entre l'atténuateur et le concentrateur parabolique.

Un pyromètre optique (HEITRONICS modèle KT15, monochrome à 5 mm) était placé au centre du concentrateur et permettait d'observer la température de surface de l'échantillon. Deux types de porte-échantillon ont été utilisés. Dispositif A : l'échantillon était placé dans un creuset de graphite fermé par un couvercle lui aussi en graphite, le rayonnement solaire était alors concentré au centre de ce couvercle et la température était mesurée au même endroit. Dispositif B : l'échantillon était placé dans un creuset de graphite sans couvercle, le rayonnement était focalisé sur l'échantillon et la température était mesurée sur le bord du creuset, elle était alors estimée inférieure de 300 K à celle de l'échantillon. Quatre séries de traitements ont été réalisées : groupe I en utilisant le dispositif A ; groupe II en utilisant le dispositif B ; groupe III en utilisant le dispositif B et un filtre coloré bleu 'sky blue' qui coupe plus de 60% des radiations entre 500 et 700 nm et groupe IV en utilisant le dispositif B et un filtre coloré jaune 'medium yellow' qui coupe plus de 80% des radiations au dessous de 475 nm. La figure 15 illustre l'utilisation de ces filtres.

### 6. 1 Résultats obtenus pour les métaux de transition IVB et VB (Ti, V, Nb, Ta)

Les phases présentes après les différents traitements ont été identifiées par DRX (dans la suite, fcc = cubique face centrée) :

Groupe I (dispositif A avec couvercle en graphite) : fcc Ti(C,N) ; fcc V(C,N) ; fcc Nb(C,N) et fcc Ta(C,N)

Groupe II (dispositif B sans couvercle en graphite) : fcc Ti(C,N) ; fcc V(C,N) ; quadratique  $NB_4(C,N)_3$ , hexagonal  $Ta_2(C,N)$  + fcc Ta(C,N)

Groupe III (dispositif B avec le filtre bleu) : fcc TiN ; fcc VN ; quadratique  $NB_4N_3$  ; fcc TaN + hexagonal  $Ta_2(C,N)$

Groupe IV (Dispositif B avec le filtre jaune) : fcc Ti(C,N) ; quadratique  $NB_4(C,N)_3$  ; hexagonal  $Ta_2(C,N)$  + fcc Ta(C,N).

Dans le cas du titane l'observation visuelle des échantillons confirme l'efficacité du filtre bleu (fig. 16). Il est bien connu que fcc TiN et fcc TiC forment une solution solide continue, que la couleur de TiN est semblable à celle de l'or et que celle des carbo-nitrures  $Ti(C_xN_{1-x})$  fonce lorsque x augmente. L'observation de nos échantillons montre que leur couleur évolue du doré au noir dans l'ordre : groupe III > groupe II > groupe IV > groupe I. La microstructure de la surface des échantillons directement exposée au rayonnement solaire a été examinée par Microscopie Electronique à Balayage. Elle évolue lors de l'insertion de filtres colorés, même lorsque la DRX ne détecte aucun effet.

## 6. 2 Résultats obtenus pour les métaux de transition VIB (Mo, W)

Les phases présentes après les différents traitements ont été identifiées par DRX :

Groupe I (dispositif A avec couvercle en graphite) :  $\beta\text{Mo}_2\text{C}$  ;  $\text{W}_2\text{C}$  + WC

Groupe II (dispositif B sans couvercle en graphite) :  $\beta\text{Mo}_2\text{C}$  (+ Mo) ; W +  $\text{W}_2\text{C}$  (+ WC)

Groupe III (dispositif B avec le filtre bleu) : Mo ; W.

Pour aucune des conditions expérimentales testées, les spectres de DRX ne font apparaître de phase de type nitrure ou carbo-nitrure. Les résultats les plus remarquables sont ceux obtenus avec le filtre bleu (groupe III) qui montrent que les échantillons sont restés métalliques et qu'aucune trace de carburation n'apparaît.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme SFERA en collaboration avec une équipe portugaise composée de personnes du LNEG (Laboratorio Nacional de Energia e Geologia) et de l'USTL (Universidade Técnica de Lisboa).



Figure 15 : Aspect du réacteur avec les filtres colorés (filtres bleu ciel et jaune)

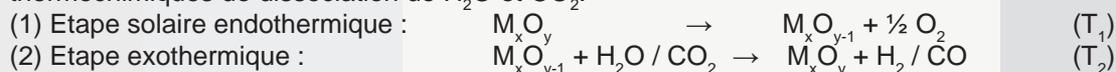
Figure 16 : Photos des échantillons de la série Titane (R7 dispositif A sans filtre, R15 dispositif B sans filtre, R21 dispositif B avec le filtre bleu ciel et R29 dispositif B avec le filtre jaune).

## 7- SYNTHÈSE DE CARBURANTS SOLAIRES À PARTIR DE L'EAU ET DU DIOXYDE DE CARBONE PAR CYCLES THERMOCHIMIQUES

Permanents : S. Abanades, G. Flamant

Non permanents : M. Chambon, S. Rodat, A. Le Gal, G. Lévêque

La production d'hydrogène et de carburants de synthèse (syngas, carburants liquides) par énergie solaire concentrée sans émission de CO<sub>2</sub> constitue un enjeu stratégique dans la lutte contre le réchauffement climatique et la recherche de vecteurs énergétiques durables. L'étude concerne le développement de procédés thermochimiques solaires innovants permettant la synthèse de combustibles par cycles thermochimiques de dissociation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.



Ce procédé utilise des systèmes redox à base d'oxydes métalliques permettant de produire H<sub>2</sub>/CO et O<sub>2</sub> séparément en deux étapes distinctes (ce qui écarte le risque de recombinaison) et à un niveau de température modéré. Le 'syngas' ainsi produit peut alors servir comme précurseur gazeux pour la synthèse d'hydrocarbures liquides, ce qui constitue également un moyen de stockage de H<sub>2</sub>. De plus, la conversion de l'eau et du CO<sub>2</sub> en vecteurs d'énergie permet le stockage à long terme et le transport de l'énergie solaire. L'objectif des travaux est le développement et la mise au point des procédés thermochimiques redox pour la production de carburants solaires. Les domaines étudiés concernent la validation expérimentale des schémas réactionnels et l'analyse cinétique de chaque étape, le développement et la caractérisation de nouveaux réacteurs et matériaux, la modélisation et l'optimisation des réacteurs. La finalité de l'étude est de mettre au point des cycles thermochimiques innovants, de développer les récepteurs/réacteurs solaires appropriés (conception, expérimentation et modélisation) et d'étudier la mise en œuvre des cycles à l'échelle du procédé.

Des études thermodynamiques et expérimentales ont été effectuées sur les systèmes réactionnels. La faisabilité de plusieurs cycles de production d'hydrogène et de monoxyde de carbone a été démontrée (ZnO/Zn, SnO<sub>2</sub>/SnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO, CeO<sub>2</sub>/CeO<sub>2-δ</sub> cycles aux oxydes mixtes à base de cérium). Les recherches concernant les systèmes aux oxydes volatils (ZnO et SnO<sub>2</sub>) ont porté sur l'étude cinétique des réactions et des conditions permettant de réduire la recombinaison des produits avec O<sub>2</sub> lors de leur refroidissement. L'étape de dissociation de ZnO et SnO<sub>2</sub> à haute température par voie solaire a été étudiée dans un dispositif dédié sous atmosphère contrôlée. Ce dispositif a permis de caractériser la réaction inverse de recombinaison de Zn et SnO avec O<sub>2</sub> et de déterminer les paramètres cinétiques à l'aide d'une méthode inverse originale associant un modèle de réacteur aux résultats de caractérisation chimique des poudres.

En assimilant la zone de recombinaison à un réacteur piston non isotherme, un bilan matière sur O<sub>2</sub> permet après intégration de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction (n = 1,4 et E<sub>a</sub> = 32±3 kJ/mol pour Zn). Les réactions à haute température ont ensuite été étudiées dans des réacteurs solaires afin de synthétiser les phases réduites réactives vis-à-vis de la vapeur d'eau ou du CO<sub>2</sub>. Ainsi, des travaux expérimentaux et théoriques concernant le développement et la mise au point des réacteurs chimiques ont été menés afin d'évaluer leurs performances (rendements chimique et énergétique).

Des prototypes de réacteurs solaires continus de 1 kW ont été construits afin d'étudier la réduction des oxydes et de tester des concepts de réacteurs en vue d'une extrapolation à plus grande échelle (10 - 50 kW). Un premier concept de réacteur muni d'une cavité rotative avec injection de solide (ZnO) dans la zone haute température a été qualifié en fonctionnement continu. Un nouveau réacteur solaire optimisé a ensuite été conçu permettant de mesurer plusieurs de ses paramètres opératoires au cours du temps (températures, teneur de O<sub>2</sub> en sortie de réacteur, Fig. 17), ce qui a permis de produire des nanopoudres solaires de Zn ou SnO (matériaux actifs) en quantités significatives pour l'étape exothermique.

Les poudres sont formées d'agglomérats de nanoparticules (10 - 50 nm) ayant une grande surface spécifique (20 - 60 m<sup>2</sup>/g). Ce réacteur à axe vertical est muni d'une cavité (1 kW absorbé) et les oxydes sont introduits sous forme de pastilles compactes par le fond de la cavité pour effectuer la réaction à plus de 1600°C et à pression réduite (environ 20 kPa). Ce réacteur est également utilisé pour déterminer les cinétiques de dissociation de ZnO et SnO<sub>2</sub> à haute température par couplage avec un modèle et identification des paramètres cinétiques par comparaison avec les données expérimentales. Sur le plan théorique, les travaux ont donc porté sur la modélisation du réacteur en intégrant les phénomènes de transferts couplés, le rayonnement et la réaction chimique.

D'autre part, la réaction de dissociation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> à l'aide des poudres réactives synthétisées par voie solaire a été étudiée en thermobalance et dans un réacteur à lit fixe afin de mettre en évidence l'influence de la température et de la teneur en H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> sur les cinétiques des réactions. Des conversions quasi totales des poudres ont été obtenues (Fig. 18), ce qui démontre que les matériaux synthétisés par voie solaire sont très réactifs pour la dissociation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Des énergies d'activation de 43 et 88 kJ/mol et des ordres de réaction par rapport à CO<sub>2</sub> de 0,82 et 0,96 ont été déterminés pour Zn et SnO, respectivement. En parallèle, une étude sur le système Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO a également été menée : la wüstite synthétisée par voie solaire est plus réactive que la wüstite commerciale en raison de la présence accrue de défauts stœchiométriques.

La conversion finale du solide augmente lorsque la température augmente ou la taille des particules diminue. Une conversion de 93% pour la réaction FeO+CO<sub>2</sub> est mesurée à 800°C (tailles de particules comprises entre 30 et 80 μm). Les travaux à effectuer concernent la caractérisation des cinétiques des réactions solide/gaz à haute température et l'étude de la production directe de 'syngas' par dissociation simultanée de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

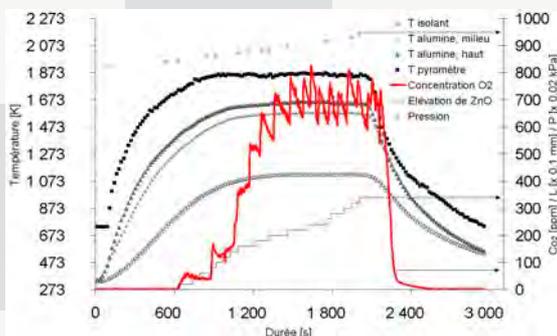


Figure 17. Mesures des températures et de la concentration de O<sub>2</sub> en sortie de filtre pour un test de dissociation solaire de ZnO durant une élévation progressive de la colonne de pastilles.

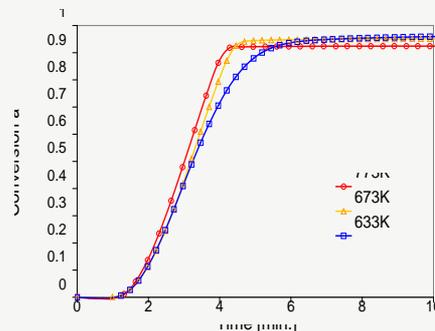


Figure 18. Evolution de la conversion chimique durant la réduction de CO<sub>2</sub> par Zn au cours d'analyses TG isothermes (fraction molaire CO<sub>2</sub> : y<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 50%).

Un autre axe de recherche développé concerne les cycles aux oxydes mixtes du type ferrite (M<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) et cérine dopée (M<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>). L'emploi d'oxydes mixtes permet d'abaisser la température de réduction en dessous de 1400°C, tout en gardant une bonne réactivité du sous-oxyde réduit avec l'eau dans le domaine 500 - 1000°C (production d'hydrogène).

Les recherches menées dans ce domaine concernent l'optimisation de la réactivité des matériaux en modifiant leur composition et morphologie, et la mise en œuvre dans un procédé, ce qui nécessite leur mise en forme et leur intégration dans un réacteur solaire. Ces oxydes mixtes peuvent par exemple être supportés sur des matrices céramiques absorbant le rayonnement (mousses céramiques poreuses) et fixés dans le réacteur, donnant la possibilité de réaliser les 2 réactions du cycle sur un support fixe dans le même réacteur.

Des travaux préliminaires effectués sur les systèmes ferrites ont montré une bonne réactivité

pour la production de  $H_2$ , en particulier  $NiFe_2O_4$ , mais une désactivation du matériau a été observée au cours des cycles. L'objectif a ensuite été d'identifier des oxydes mixtes binaires (ou ternaires) à base de cérium envisageables pour la dissociation de  $H_2O$  et  $CO_2$  et des méthodes de synthèse associées. Les travaux concernent l'élaboration de différents échantillons d'oxydes mixtes (oxydes de cérium dopés avec d'autres composés tels que Zr, Ta, La, Gd, Sm, Y, Ti) et la caractérisation de leur réactivité. Ces composés ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés redox en phase solide intéressantes et de leur meilleure stabilité thermique par rapport aux ferrites. Des poudres à base de cérium dopée (comme les solutions solides de cérium-zircone,  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ) ont été synthétisées suivant différentes méthodes par chimie douce et leur réactivité sur plusieurs cycles successifs de réduction à haute température et dissociation de  $H_2O$  ou  $CO_2$  a été démontrée.

Les méthodes de synthèse envisagées doivent permettre d'élaborer des matériaux nanophasés possédant une microstructure qui limite le frittage lors de l'étape de réduction, et faciliter l'élaboration de sols pour l'imprégnation de monolithes poreux. Les expériences ont consisté à évaluer la réactivité des cériques dopées (par exemple  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  dopé ou non avec un 3<sup>ème</sup> élément comme Y, Gd, Sm ou La) en fonction de la proportion de métal M et de la température (Fig. 19). Des tests de cyclage ont été effectués par analyse thermogravimétrique afin de quantifier les pertes et gains en oxygène du matériau lors de plusieurs étapes successives de réduction à haute température et d'oxydation avec  $H_2O$  et  $CO_2$ . Une augmentation de la teneur en Zr (jusqu'à 50%) favorise la réduction du matériau (taux de réduction augmentant de 5% pour  $CeO_2$  à 28% pour 50%-Zr) et la morphologie des poudres joue un rôle important dans l'étape de dissociation de  $H_2O$  ou  $CO_2$ . Le rapport  $H_2/O_2$  pour la poudre 50%-Zr préparée par co-précipitation des hydroxydes est égal à 1,98 pour le 1<sup>er</sup> cycle et 1,16 pour le 2<sup>nd</sup> cycle, tandis que les autres poudres, 10%-Zr et 25%-Zr, ne présentent pas de perte de réactivité. Des énergies d'activation de 221 et 51 kJ/mol ont été estimées pour les réactions de réduction et d'hydrolyse, respectivement. La poudre synthétisée par méthode Pechini présente la meilleure production de  $H_2/CO$  et la meilleure stabilité thermique (432 et 241  $\mu\text{mol/g}$  de  $H_2$  et CO produits avec 25%-Zr).

Par ailleurs, un réacteur solaire intégrant des supports céramiques poreux jouant le rôle de récepteur solaire volumique a été conçu, construit et modélisé. Cette modélisation qui couple l'écoulement, les transferts radiatifs et les réactions dans le milieu poreux vise à prévoir l'influence des paramètres d'entrée (débit de gaz, flux solaire incident, porosité, longueur de poreux...) sur la température du solide (récepteur poreux) et du fluide (gaz vecteur). Une collaboration a été mise en place avec RHODIA sur cette famille de cycles et concerne l'étude de nouvelles compositions d'oxydes complexes de terre rare pour la production de  $H_2$  et leur intégration dans un réacteur solaire.

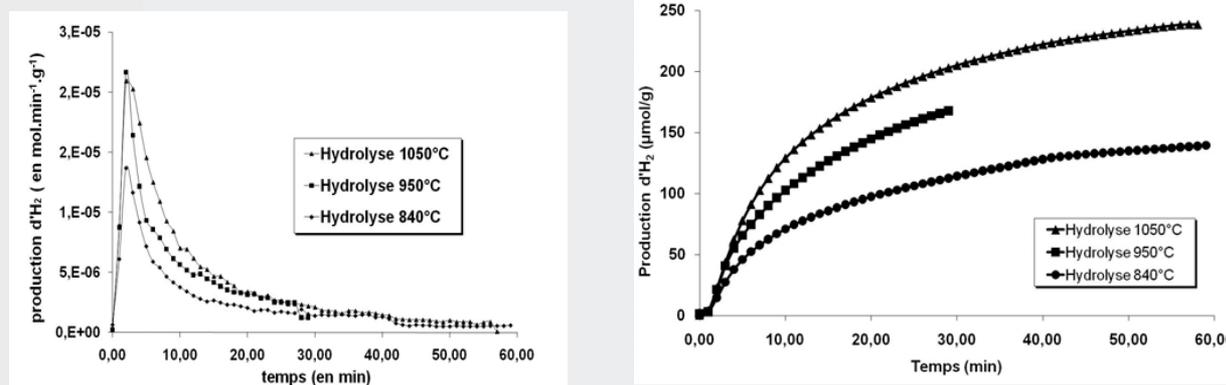


Figure 19 : Quantité d'hydrogène produit avec  $Zr_{0,25}Ce_{0,75}O_2$  préalablement réduit (vitesse de réaction à gauche et quantité cumulée à droite).

## 8- LA PYRORÉFLECTOMÉTRIE BICOLORE : DÉVELOPPEMENTS, VALIDATIONS, APPLICATIONS

Permanent : D. Hernandez

Non permanent : R. Gilblas

Collaboration : T. Sentenac (EMAC, Albi), D. De Souza (CEMHTI, Orléans)

Initiés au début des années 2000, les études sur les méthodes pyrорéfectométriques bicolores ont atteint aujourd'hui un stade mature qui fait de cette technique une alternative de progrès dans le domaine de la pyrométrie optique. Nous survolons ici des résultats obtenus dans le cadre de leur extension à la mesure de champs de températures vraies à l'aide d'une caméra travaillant dans le proche infrarouge (détecteur InGaAs).

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de l'ANR R3T (Real Time True Temperature) en collaboration avec l'Institut Clément Ader de l'Ecole des Mines d'Albi et ont fait l'objet d'une soutenance de thèse en octobre 2012.

Mesure de champs de température selon la technique pyrорéfectométrique : la thermoréfectométrie. Rappelons tout d'abord que la pyrорéfectométrie bicolore s'appuie sur l'hypothèse d'une même indicatrice de réflexion pour deux longueurs d'onde voisines  $\lambda_r$  et  $\lambda_b$  et l'introduction d'un paramètre, dénommé facteur de diffusion  $\eta_d$  (1), égal pour ces deux longueurs d'onde :

$$\eta_d(T) = \rho_{\lambda_r}^{\wedge}(T, \lambda_r) / \rho^{\vee}(T, \lambda_r) = \rho_{\lambda_b}^{\wedge}(T, \lambda_b) / \rho^{\vee}(T, \lambda_b) \quad (1)$$

\*avec  $\rho^{\wedge}$  et  $\rho^{\vee}$  respectivement réflectivités hémisphérique et bidirectionnelle.

En exprimant la luminance monochromatique  $L$  d'un corps opaque à la température  $T$  en fonction de celle du corps noir  $L^o$  et en mesurant sa température de luminance  $T_L$  et sa réflectivité bidirectionnelle  $\rho^{\vee}$  on obtient un système de deux équations (2) et (2') à deux inconnues qui permet de déterminer sa température réelle  $T$  :

$$L(T, \lambda_r) = L^o(T_r, \lambda_r) = (1 - \pi \eta_d(T) \rho^{\vee}(T, \lambda_r)) L^o(T, \lambda_r) \quad (2)$$

$$L(T, \lambda_b) = L^o(T_b, \lambda_b) = (1 - \pi \eta_d(T) \rho^{\vee}(T, \lambda_b)) L^o(T, \lambda_b) \quad (2')$$

Si les études conduites au laboratoire ont largement validé la méthode, les dispositifs ne permettent qu'une mesure ponctuelle. Or, aujourd'hui les caméras équipées de détecteurs matriciels sont largement utilisées afin, non seulement de déterminer les températures de surface mais de plus pour en connaître instantanément les gradients thermiques sur de larges plages.

Ce type de contrôle souffre d'un handicap patent : la non connaissance de l'émissivité 'in situ', qui ne permet pas de connaître la température réelle du matériau observé, mais de plus peut induire des cartographies thermiques erronées si ses propriétés thermo-radiatives sont hétérogènes.

Les travaux conduits dans le cadre de l'ANR R3T ont permis notamment :

- une critique de l'invariance du facteur de diffusion qui a mis en évidence son évolution en fonction des bandes d'absorption du matériau (Fig. 20) sans introduire d'erreur rédhibitoire,
- une analyse de l'influence des directions d'observation de chaque pixel du détecteur de la caméra qui n'affectent pas la détermination de la température réelle,

- la réalisation d'un prototype et le développement de logiciels : le thermoréfectomètre (Fig. 21),
- la mise à l'épreuve avec succès de la méthode et des systèmes en conditions laboratoire et quasi industrielle sur un large panel de matériaux.

En conclusion, la méthode et les systèmes ont été clairement validés. Le thermoréfectomètre devient le premier système capable de déterminer des champs de températures vraies sans connaissance au préalable de l'émissivité.

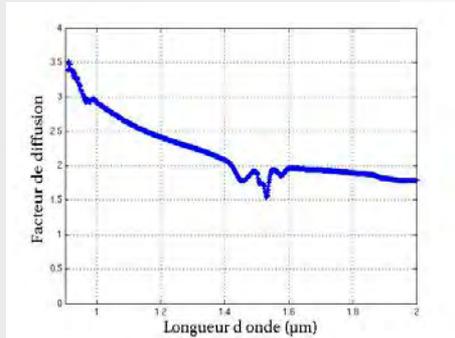


Figure 20 : Facteur de diffusion d'un échantillon d' $\text{Er}_2\text{O}_3$

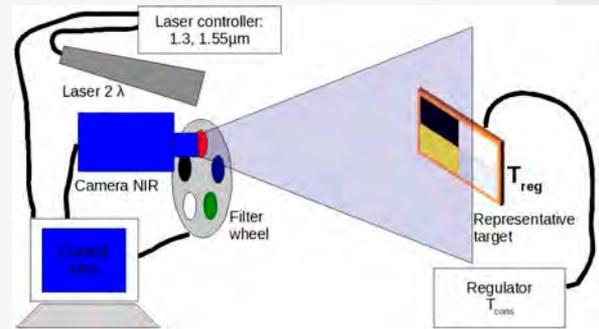


Figure 21 : Schéma du thermoréfectomètre

MATERIAUX HAUTES TEMPERATURES ET CARBURANTS SOLAIRES

1. Réactivité de matériaux céramiques UHTC sous air à haute température pour futurs récepteurs solaires
2. Oxydation active de composites SiC/SiC sous hélium impur pour le RNR-gaz (Gen IV)
3. Comportement physico-chimique et propriétés thermo-radiatives de matériaux carbonés et métalliques sous environnement extrême (missions Solar Probe Plus et PHOIBOS)
4. Catalyse hétérogène à haute température dans un plasma de CO<sub>2</sub> – Simulation d'une entrée martienne
5. Elaboration de nanopoudres par SPVD - caractérisation et propriétés
6. Influence de filtres colorés sur l'élaboration par voie solaire de carbo-nitrides
7. Synthèse de carburants solaires à partir de l'eau et du dioxyde de carbone par cycles thermochimiques
8. La pyrorélectométrie bicolore : développements, validations, applications

Participants	1	Permanents : L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, G. Libaude, E. Bêche
	2	Permanents : M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, G. Libaude, E. Bêche Non permanent : K. Dawi
	3	Permanent : M. Balat-Pichelin, J.L. Sans, G. Libaude, D. Pérarnau Non permanent : E. Brodu, J. Eck
	4	Permanents : M. Balat-Pichelin, G. Libaude Non permanent : J. Iacono
	5	Permanents : C. Monty, G. Péraudeau
	6	Permanent : G. Péraudeau
	7	Permanents : S. Abanades, G. Flamant Non permanents : M. Chambon, S. Rodat, A. Le Gal, G. Lévêque
	8	Permanent : D. Hernandez Non permanent : R. Gilblas
Collaborations	1	- D. Sciti, L. Silvestroni (ISTEC-CNR, Faenza, Italie) - D. Alfano (CIRA, Caserta, Italie)
	2	- F. Audubert (CEA/DEN, Cadarache) - A. Maître (SPCTS, Limoges)
	3	- J. Kasper (Smithsonian Astrophysical Observatory, Univ. Harvard, USA) - S. Bale (Space Science Laboratory, Univ. Berkeley, USA) - M. Maksimovic (LESIA, Paris) - P. Echegut (CEMTHI, Orléans) - V. Liedtke (AAC, Austria)

	4	<ul style="list-style-type: none"> <li>- P. Boubert (CORIA, Rouen)</li> <li>- M. Mozetic et A. Vesel (Josef Stefan Institute, Ljubjiana ,Slovénie)</li> <li>- O. Chazot (VKI, Bruxelles)</li> </ul>
	5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- M. Abrudeanu, G. Plaiasu, D. Negrea, V. Rizea (Univ. Pitesti, Roumanie)</li> <li>- L.I. Balcells, C. Boussetta (ICMAB, Espagne)</li> <li>- K. Simeonidis, M. Angelakeris (Aristote Univ., Thessalonique, Grèce)</li> <li>- V. Kandasamy, P. Vilarhino (Aveiro Univ., Portugal)</li> <li>- R.R. Piticescu, A. Motoc, C. Rusti (IMNR, Bucarest, Roumanie)</li> <li>- L. Grigorjeva, K. Smits (Riga Univ., Lettonie)</li> <li>- J. Fidelus (Warsaw Univ. and Unipress, Pologne)</li> <li>- G. Baldinozzi, D. Simeone (CNRS/CEA/Ecole Centrale, Saclay)</li> </ul>
	6	<ul style="list-style-type: none"> <li>- N. Shohoji (USTL , Portugal)</li> <li>- L. Guerra Rosa (LNEG, Portugal)</li> </ul>
	7	<ul style="list-style-type: none"> <li>- V. Harle, T. Le-Mercier, P. Maestro (RHODIA CRTA, Aubervilliers)</li> <li>- N. Bion (IC2MP, Poitiers)</li> <li>- Y. Kameya, H. Otsuka (IHI Corporation, Japon)</li> <li>- H.I. Villafàn-Vidales, H Romero-Paredes, C. Arancibia-Bulnes (UNAM/ UAMI, Mexique)</li> <li>- A. Julbe (IEM, Montpellier) ; J.-C. Jumas (ICG, Montpellier)</li> </ul>
	8	<ul style="list-style-type: none"> <li>- T. Sentenac (EMAC Albi)</li> <li>- D. De Souza (CEMHTI, Orléans)</li> </ul>
Contrats	1	- Snecma Propulsion Solide (CNRS n°058143, 2011)
	2	- GdR PACEN - Matinex 3051 CNRS-CEA-EDF-AREVA, 2009 et 2010
	3	<ul style="list-style-type: none"> <li>- CNES (CNRS n° 92989, 2009 et CNRS n°081628, 2012)</li> <li>- AAC/ESA (CNRS n°043105, 2009 et CNRS n° 080395, 2012)</li> <li>- ESA (CNRS n° 066016, 2011)</li> </ul>
	4	- CNES (CNRS n°062310, 2012)
	7	<ul style="list-style-type: none"> <li>- IHI Corporation (CNRS n°069709, 2011 et CNRS n°080352, 2012)</li> <li>- RHODIA (Contrat collaboration RHODIA/CNRS, Fonds Recherche Chimique, 2011-2012)</li> <li>- ANR JCJC 2009 (ANR-09-JCJC-0004-01, 2009-2012)</li> <li>- Projet exploratoire Energie (AAP PE Energie INSIS, 2012-2013)</li> <li>- Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS (projet SOLCYREDOX, PE10-3.1-1, 2010-2011)</li> <li>- Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS (projet DISCO2, PE09-2-2-3.1, 2009-2010)</li> </ul>
	8	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ANR blanc R3T (2009-2011)</li> <li>- Contrat CEA (CNRS n° V3448.004,2009)</li> <li>- Contrat AREVA (CNRS n°017112,2009)</li> </ul>
Publications (voir bibliographie)		1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 25, 28, 29, 30, 37, 38, 39, 41, 42, 48, 53, 54, 57, 61, 68, 69, 76, 77, 83, 84, 85, 86, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 99, 100, 101, 104, 105, 106, 110, 112, 117, 118, 128, 152, 153, 154, 155. Brevet : 174



CHAPITRE 3

SYSTÈMES DE SPINS  
À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

## SYSTÈMES DE SPIN A L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

Les projets de recherche de l'équipe S2N s'articulent autour de deux axes fortement corrélés :

1. NanoMag : dynamique des nanoclusters magnétiques, effets de surface et d'interactions.
2. NanoConv : étude des propriétés optiques et de transport des systèmes nanostructurés (granulaires ou en couches) pour la conversion de l'énergie électromagnétique.

Ces deux axes sont corrélés par l'étude des effets de taille, de surface/interface et des interactions intra-éléments et inter-éléments sur les propriétés thermodynamiques, magnétiques, et électriques. En particulier, l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière nanostructurée et ses implications au niveau fondamental et applicatif constitue un lien très fort entre les deux axes de recherche. Si le premier axe bénéficie de plusieurs années d'expériences et d'une expertise reconnue au niveau national et international, le deuxième axe constitue une ouverture thématique très récente opérée par l'équipe lors de son intégration à PROMES.

Notre démarche générale procède par étudier les différentes excitations élémentaires intervenant au niveau atomique et leurs interactions afin d'en déduire les propriétés macroscopiques observables par l'expérience. Pour cela, nous développons des techniques macroscopiques et microscopiques de physique statistique, classique et quantique, à l'équilibre et hors équilibre.

### Verrous scientifiques et technologiques

**NanoMag** : Les nanostructures composées de nanoparticules magnétiques suscitent un intérêt grandissant et présentent d'énormes défis à la fois pour la recherche fondamentale et pour les applications pratiques. La raison principale de cet engouement réside dans les propriétés originales liées à la petite taille des éléments, comme la grande capacité de stockage de l'information sur supports magnétiques, le temps extrêmement court du retournement de leur aimantation et les processus ultra-rapides de lecture/écriture. D'un autre côté, la petite taille constitue une difficulté majeure puisque la barrière d'énergie séparant les différentes orientations de l'aimantation baisse avec la taille, ce diminue la stabilité thermique de ces objets. En conséquence, cela réduit la stabilité de l'information stockée et les possibilités d'applications pratiques à température ambiante, comme par exemple l'enregistrement magnétique. Cette difficulté constitue le problème du super-paramagnétisme. Une possibilité de pallier cette difficulté consiste à utiliser des matériaux de plus forte anisotropie. Cependant, cela requiert des champs magnétiques (en particulier en écriture) plus forts, avec l'inconvénient de provoquer, à cette échelle, davantage de bruit et d'échauffement. Ainsi, pour utiliser des particules de très petite taille tout en maintenant des barrières d'énergie élevées et des champs de retournement faibles, plusieurs voies sont explorées comme le retournement assisté par une impulsion laser ou par un champ micro-ondes. Une autre possibilité de retournement est recherchée au niveau intrinsèque des particules. Elle serait due à des processus intervenant au sein de la nanoparticule comme, par exemple, la création des instabilités d'ondes de spin à travers leur couplage avec un champ micro-ondes ou électromagnétique.

Dans ce contexte, l'équipe S2N étudie ces différents mécanismes de retournement de l'aimantation en tenant compte des effets de taille finie et de l'anisotropie de surface, ainsi que des interactions intra- et inter-particules. Nous développons des techniques de calcul multi-échelles nous permettant de décrire des phénomènes physiques qui se produisent à l'échelle de l'atome, de la nanoparticule et de l'assemblée de nanoparticules. Cela nous permet, par ailleurs, de travailler en étroite collaboration avec les expérimentateurs.

**NanoConv** : La plupart des cellules photovoltaïques (CPV) fabriquées aujourd'hui sont à base de silicium cristallin d'une épaisseur entre 180 et 300  $\mu\text{m}$  et leur prix est largement dominé par le coût du matériau et de son traitement. C'est pour cette raison qu'il s'est développé beaucoup d'intérêt pour les CPV en films minces avec des épaisseurs de l'ordre de 1-2  $\mu\text{m}$  qui peuvent être déposés sur des substrats à bas coût, de taille équivalente à celle des modules, comme le verre, le plastique ou l'acier inoxydable. Cette réduction de l'épaisseur des CPV présente plusieurs avantages, selon le matériau utilisé pour leur fabrication. En effet, le prix est plus bas grâce à une plus grande disponibilité du matériau et à une plus grande production. En outre, cela a permis de réaliser des ddp à circuit ouvert plus importantes et une collection de porteurs accrue. Cependant, l'épaisseur de ces couches est souvent plus petite que la longueur d'absorption optique, ce qui réduit le taux d'absorption de ces couches en deçà de celui des couches plus épaisses. De plus, l'indice de réfraction élevé des matériaux sous-jacents provoque beaucoup de pertes à cause de la réflexion de Fresnel au niveau de la surface de la cellule. Comme une plus forte absorption est requise afin d'atteindre une efficacité optimale pour la cellule, l'optimisation des propriétés optiques de la couche mince joue un rôle crucial. Dans ce but, la capture de la lumière par des nanostructures offre une voie très prometteuse. En d'autres termes, la gestion de l'énergie électromagnétique, incluant le pouvoir d'anti-réflexion et de la capture de la lumière, devient cruciale pour atteindre des taux raisonnables de conversion de l'énergie par des CP en couches minces. Pour être efficace, les nanostructures doivent aussi contribuer à augmenter le photo-courant à travers tout le domaine spectral dans lequel le semiconducteur est actif, elles doivent être actives aux différents angles d'incidence de la lumière, elles doivent être compatibles avec les procédures de fabrication de CP et à bas coût, comme elles doivent offrir un vrai progrès en comparaison avec les technologies existantes.

En résumé, la finalité de ces structures de capture de la lumière est, d'une part, de drainer le maximum d'énergie électromagnétique dans le milieu actif et, d'autre part, d'augmenter le chemin optique à l'intérieur de ce milieu. En outre, une nanostructure optimisée pour la capture de la lumière doit non seulement satisfaire à ces deux critères mais aussi y parvenir dans tout le domaine spectral du rayonnement solaire. A ce jour, si la plupart de telles structures a été testée avec succès, une structure optimale reste toujours à réaliser.

L'équipe S2N étudie des systèmes de nanoparticules déposées sur un substrat ou noyées dans une matrice. Par un ajustement des distributions de la taille et de la forme des particules d'un matériau bien choisi, l'assemblée de particules peut constituer un milieu d'un bon pouvoir d'absorption (et de diffusion) d'ondes électromagnétiques. Sous certaines conditions, de telles assemblées peuvent aussi permettre une meilleure sélection spectrale et une augmentation du taux de conversion de l'énergie solaire. Pendant cette phase de conception nous développons la technique des fonctions de Green hors équilibre, bien adaptée à l'étude des phénomènes de transport, et nous essayons de l'étendre aux nanostructures.

# 1 SPECTRE D'EXCITATIONS D'UNE NANOPARTICULE MAGNÉTIQUE : EFFETS DE BORDS/SURFACE

## 1.1 Calculs des interactions et des propriétés microscopique de nanoparticules magnétiques

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet PEPS-PTI (2012-2013) en collaboration avec l'équipe Système Etendu et magnétisme (SEM) du Laboratoire de Chimie et Physique Quantique (LCPQ) de Toulouse

Permanents: responsable, R. Bastardis ; collaboration interne, N. Barros et H. Kachkachi

L'objectif de cette étude est d'estimer et de comprendre le rôle des différentes interactions élémentaires (couplage magnétique, paramètres d'anisotropie) intervenant dans la dynamique de l'aimantation d'une nanoparticule magnétique. Pour cela nous proposons une démarche se basant sur un calcul multi-échelles, allant de l'atome à la nanoparticule.

En effet, dans une première partie, il s'agit de calculer les paramètres physiques pertinents à savoir les constantes d'échange et les paramètres d'anisotropie à l'aide de calculs ab initio explicitement corrélés. Ce travail, en collaboration avec l'équipe Système Etendu et Magnétisme (SEM) du Laboratoire de Chimie et Physique Quantique (LCPQ) de Toulouse dans le cadre d'un projet PEPS-PTI (2012-2013), a pour but d'étudier et tenter de valider les modèles d'anisotropie, notamment l'anisotropie de surface.

Ces paramètres sont ensuite utilisés pour calculer le spectre de magnons. A partir de celui-ci, il est alors possible de remonter aux propriétés macroscopiques de la particule comme l'aimantation (Fig. 1), la susceptibilité et la puissance absorbée. En fonction de la forme de la particule (cubique, sphérique, ellipsoïdale), nous adoptons différentes démarches :

1. une approche analytique pour des systèmes de forme cubique et de structure cristalline donnée (cubique à faces centrées, cubique centrée ou cubique simple) à l'aide de la technique des fonctions de Green qui permet de prendre en compte à la fois la température de manière explicite et un spin arbitraire  $S$ . Elle est donc particulièrement bien adaptée pour étudier des systèmes tels que le cobalt ou le fer, à température finie.
2. une approche numérique pour des systèmes de formes quelconques (cubiques, sphériques ou ellipsoïdales) à partir de la résolution de l'équation de Landau-Lifshitz ou grâce à la technique de Monte Carlo classique (MC).

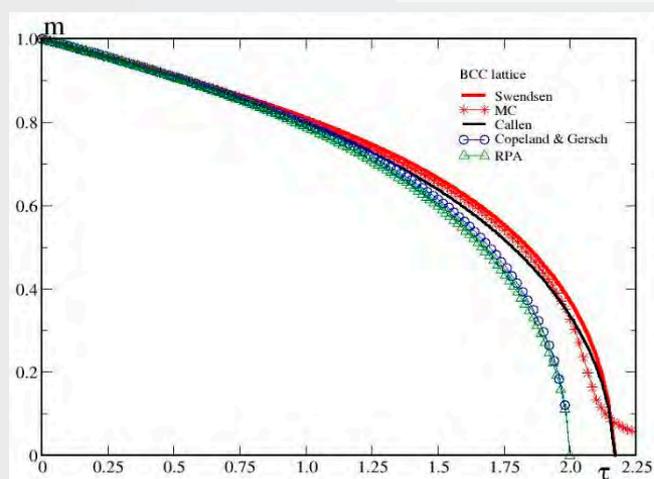


Fig.1 : Comparaison de l'aimantation en fonction de la température (réduite) pour un système cubique centré obtenue par différentes méthodes : analytique à l'aide des fonctions de Green utilisant différents types de découplage des corrélations et numérique (Monte-Carlo classique).

## **1.2 Etude du spectre de magnons d'une nanoparticule isolée**

*Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR Jeunes-Chercheurs MARVEL 2011-2014, en collaboration avec les équipes de G. de Loubens (CEA/Saclay) et V. Dupuis (LI2C, Univ. P&M Curie, Paris).*

Permanents: responsable, R. Bastardis ; collaboration interne, F. Vernay et H. Kachkachi.

Afin de comprendre le rôle de la surface dans les différentes propriétés d'une nanoparticule magnétique, nous développons un programme permettant d'analyser les différents modes du système en fonction des différents sites de la nanoparticule. Grâce à celui-ci, nous pouvons distinguer les différentes contributions dues à la surface, au cœur ou au cœur-surface de la nanoparticule. Ces résultats seront ensuite confrontés aux spectres expérimentaux de magnons obtenus par Microscopie à Force de Résonance Magnétique (MRFM) sur particules isolées (~ 10 nm). Cette technique permet de mesurer la composante longitudinale de l'aimantation et donne donc accès à la densité de magnons excités par le champ micro-ondes.

Une autre application de ce travail consiste à étudier la structure magnétique de nanoparticules d'oxyde de cobalt de forme octaédrique. En effet, des expériences récentes ont montré que même si cette structure présente un ordre antiferromagnétique dans le cœur, sous différentes contraintes, sa surface demeure une structure ferromagnétique. Notre travail consiste à étudier les différents mécanismes responsables de cet état à travers divers paramètres comme les constantes d'échange de cœur ou de surface, les anisotropies de cœur et de surface. Les premiers résultats montrent qu'un ordre ferromagnétique à la surface n'est possible qu'en présence d'une constante d'échange ferromagnétique au niveau de la surface. L'anisotropie locale, bien plus faible que l'échange, n'apporte qu'une légère modification de l'aimantation pour des faibles températures.

## **1.3 Interaction lumière-matière comme moyen de sonder les excitations élémentaires**

Permanents: responsable, F. Vernay.

Depuis la première moitié du vingtième siècle et les travaux de Raman, on sait que l'interaction de la lumière avec la matière permet la caractérisation de cette dernière : en connaissant les propriétés énergétiques du faisceau de lumière incident, et en mesurant l'énergie et la polarisation des photons sortants, on peut sonder les excitations élémentaires que l'on a ainsi produites au sein de l'échantillon. En effet, l'énergie des excitations créées est donnée par la différence d'énergie entre photon sortant et photon incident, ce qui est mesurable par l'expérience. Il reste alors à déterminer le mécanisme microscopique sous-jacent à l'origine de l'excitation ; aux échelles d'énergies pertinentes de la physique des matériaux, plusieurs types d'excitations peuvent intervenir : vibrations du réseau (phonons), excitations magnétiques (magnons) ou de charge.

Attribuer le bon type d'excitation à la bonne différence d'énergie est essentiel si l'on souhaite comprendre les propriétés du matériau étudié. On voit dès lors qu'il est important de pouvoir regarder le problème à travers un cadre théorique minimal de façon à pouvoir produire des spectres théoriques qui seront confrontés aux spectres expérimentaux. Les différents pics du spectre seront alors repérés et caractérisés.

Le développement des lasers dans la seconde moitié du vingtième siècle a fortement contribué à l'amélioration de la résolution en spectroscopie Raman car cette dernière s'effectue avec de la lumière visible.

De nos jours, les nouvelles sources de lumière du type synchrotron ou lasers à électrons libres (FEL) permettent d'avoir des sources cohérentes et stables dans le domaine des rayons X ce

qui contribue à avoir de très bons facteurs de résolution pour les spectroscopies de rayons X. Ainsi, la diffusion de rayons X inélastiques (RIXS) a maintenant une résolution suffisante pour être compatible avec l'étude d'excitations de charge ou d'excitations magnétiques.

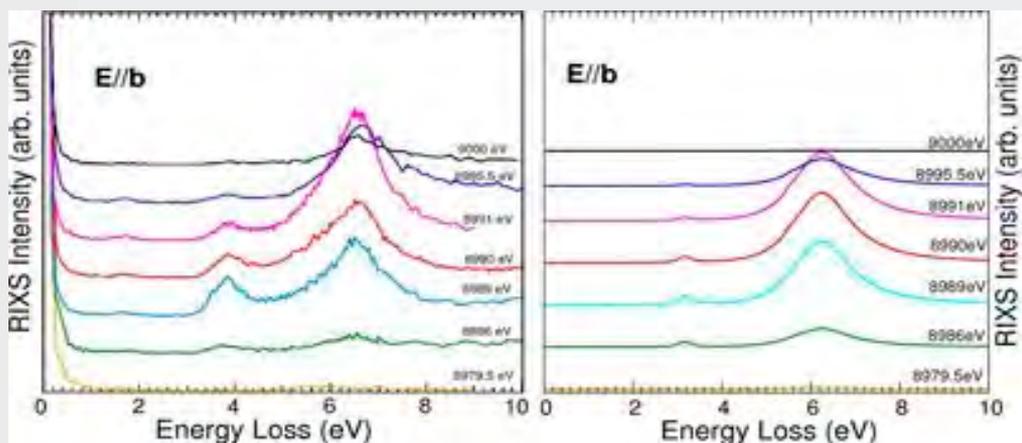


Fig. 2 : comparaison entre spectres de diffusion de rayons X inélastiques (RIXS) expérimentaux (gauche) et prédiction théorique (droite).

De plus, l'un des avantages de la spectroscopie photonique réside dans le fait que le photon se couple naturellement à la charge, et seulement indirectement au spin ; de ce fait, la diffusion inélastique de lumière peut mettre en évidence des ordres magnétiques, mais également des ordres non-magnétiques moins conventionnels.

## 2- DYNAMIQUE DE L'AIMANTATION ET MÉCANISMES DE RETOURNEMENT ASSISTÉ PAR MICRO-ONDES

*Ce travail a été effectué dans le cadre de l'ANR DYSC, en collaboration avec les équipes de V. Dupuis (LPMCN, Lyon) et E. Bonet (Institut Néel, Grenoble) ; thèse de M. Rassam.*

Permanents: responsable, H. Kachkachi ; collaboration interne, N. Barros.

Comme il a été souligné dans l'introduction, afin d'augmenter la capacité des mémoires magnétiques, il est nécessaire de diminuer la taille des nanoaimants utilisés. Ceci conduit à un problème appelé « trilemme » de l'enregistrement magnétique: d'un côté, l'utilisation de matériaux possédant une forte anisotropie permet d'augmenter la barrière d'énergie, ce qui garantit la stabilité thermique de l'information ; en revanche, le retournement nécessite alors l'application d'un champ magnétique intense, difficile à produire et à contrôler.

L'une des réponses à ce « trilemme » est de coupler l'application du champ magnétique avec un chauffage local qui permet de franchir la barrière d'énergie. Cette technique, appelée HAMR (« Heat Assisted Magnetic Recording »), donne déjà lieu à des applications industrielles. Une méthode alternative consiste à ajouter au champ statique appliqué un champ micro-ondes de faible amplitude. En effet, ce dernier permet de fournir l'énergie nécessaire au passage de la barrière et d'induire le retournement (Fig. 3). En 2003, il a été vérifié expérimentalement que l'application d'un champ micro-ondes de faible amplitude permet de diminuer significativement le champ nécessaire au retournement de l'aimantation. Des études ultérieures ont montré que l'effet est plus prononcé à la fréquence propre de précession de l'aimantation (fréquence FMR), et qu'un champ modulé est plus efficace qu'un champ monochromatique.

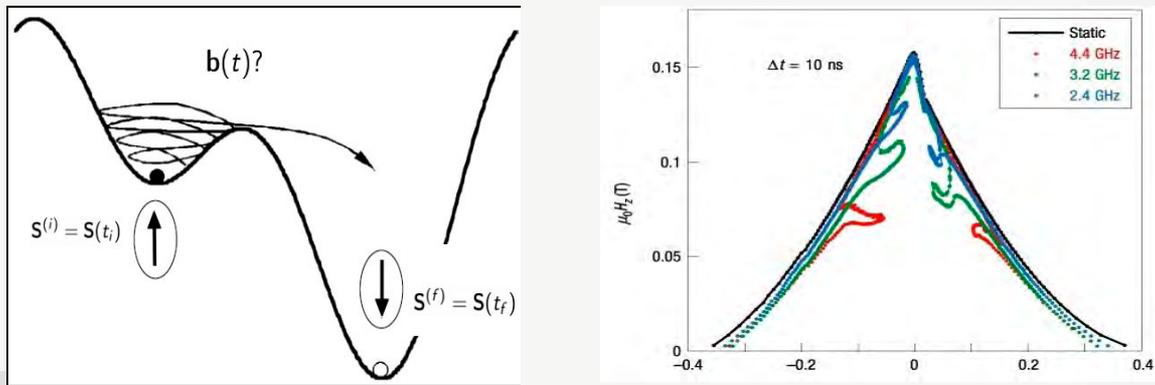


Fig. 3 : Principe du retournement par micro-ondes (gauche) et modification de l'astroïde de Stoner-Wolfarth en présence d'un champ micro-ondes (droite)

L'objectif de nos travaux consiste à comprendre les mécanismes du retournement de l'aimantation par micro-ondes afin d'optimiser la forme du champ à appliquer. Nos recherches s'orientent vers deux directions décrites ci-après.

### 2.1 Etude de la dynamique de l'aimantation d'une nanoparticule sous l'effet d'un champ monochromatique

Dans cette étude, nous nous intéressons aux mécanismes de retournement de l'aimantation. Le magnétisme de la nanoparticule est ici supposé homogène, ce qui permet de la modéliser par un macrospin. Nous avons étudié analytiquement l'effet de la fréquence et de l'amplitude du champ micro-ondes (Fig. 4), ainsi que l'effet de l'amortissement, et tracé l'astroïde de Stoner-Wolfarth en présence d'un champ magnétique radiofréquence, afin de comparer aux résultats expérimentaux. Dans un second temps, la nanoparticule a été traitée au niveau atomique, et les effets de surface, qui deviennent importants pour des particules de faible taille, sont alors pris en compte.

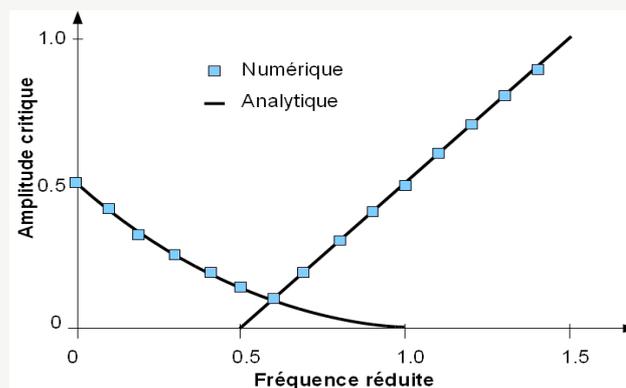


Fig. 4 : Retournement d'un macrospin par un champ monochromatique : amplitude critique permettant le retournement en fonction de la fréquence.

Nous avons ensuite déterminé la forme optimale du champ micro-ondes modulé permettant de retourner l'aimantation d'un nanoaimant tout en minimisant l'énergie injectée. Nous avons proposé

une méthode numérique, basée sur la théorie du contrôle optimal, permettant de déterminer le champ optimal quel que soit le paysage d'énergie potentielle (anisotropie, champ statique appliqué). Dans le cas d'une anisotropie uniaxiale et d'un champ appliqué longitudinalement, nous avons également pu valider les résultats numériques par des calculs analytiques. Selon nos résultats, le champ optimal est modulé en fréquence et en amplitude, et l'énergie injectée est proportionnelle au paramètre d'amortissement et à la barrière d'énergie (Fig. 5). Les perspectives immédiates de cette étude consistent à introduire l'effet de la température et à étendre notre étude à d'autres anisotropies. Ces résultats pourraient également être utilisés pour déterminer expérimentalement le paramètre d'amortissement dans des nanoaimants.

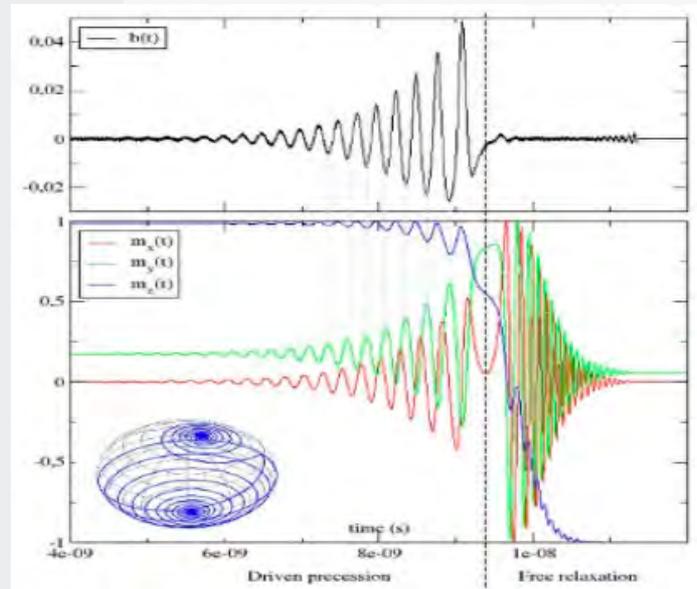


Fig. 5 : Champ micro-ondes optimisé (haut) et trajectoire de l'aimantation (bas).

## 2.2 Retournement assisté par micro-ondes : approches multispins et excitations d'ondes de spin

### 2.2.1 Retournement de l'aimantation d'une nanoparticule par génération d'ondes de spin non linéaires

Dans la recherche de nouveaux mécanismes de retournement de l'aimantation, nous avons récemment montré que l'aimantation d'une nanoparticule magnétique, préparée dans un état initial instable, peut se retourner grâce au transfert de l'énergie du mode uniforme aux modes d'ondes de spins non linéaires. Celles-ci "déstabilisent" le mode uniforme et conduisent au retournement macroscopique de l'aimantation.

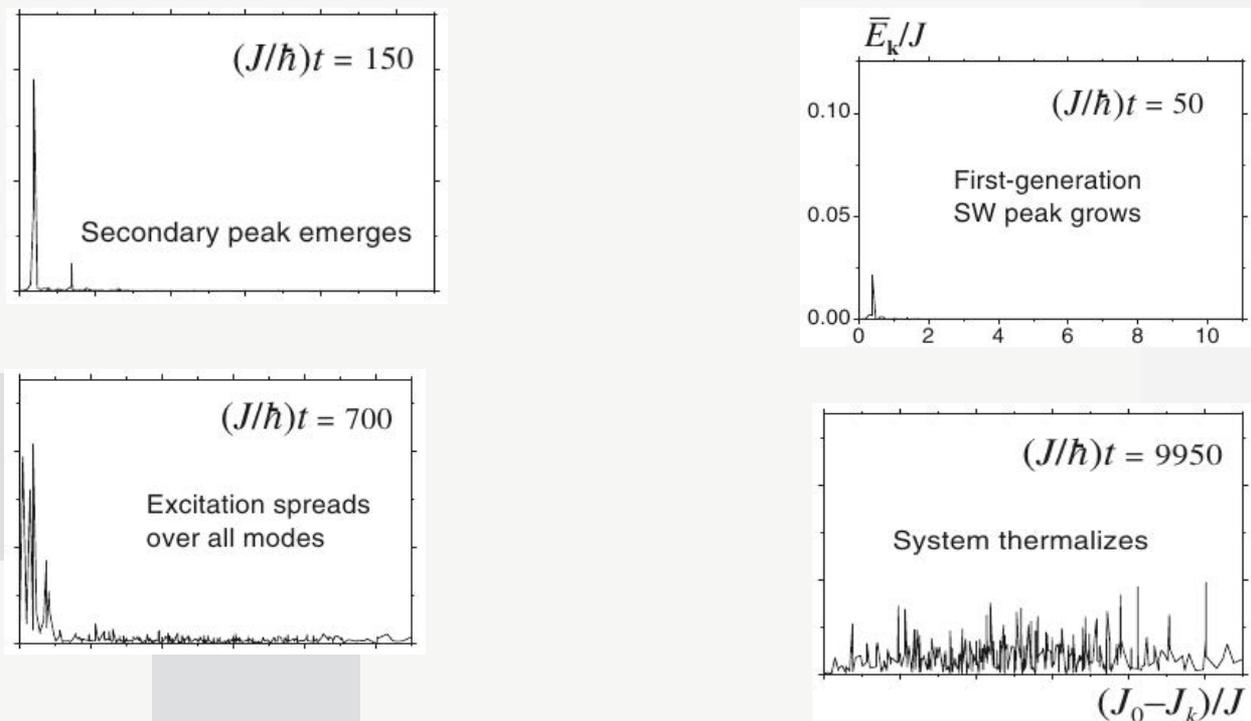


Fig. 6 : Evolution temporelle du spectre d'excitations d'ondes de spin d'une nanoparticule magnétique multispins.

Les graphes ci-dessus (Fig. 6) montrent l'évolution du spectre de magnons ou d'ondes de spin (SW) en fonction du temps. Cette évolution engendre le retournement de l'aimantation. Au passage par l'équateur ( $m_z = 0$ ) les fluctuations transverses s'accroissent, témoignant de la génération d'ondes de spin non linéaires.

### 2.2.2 Retournement de l'aimantation d'une nanoparticule par génération d'ondes de spin non linéaires et couplage avec un champ micro-ondes

Dans ce travail, qui fait partie de la thèse de Mhamed Rassam, nous étudions l'effet d'un champ micro-ondes sur la génération d'ondes de spin non linéaires. Dans ce cas, nous préparons la nanoparticule dans un minimum d'énergie et étudions les conditions pour lesquelles les effets du champ micro-ondes et des ondes de spin sont concomitants. Il est bien connu que le champ micro-ondes ne peut exciter directement que le mode uniforme de la précession, responsable de la résonance ferromagnétique. De plus, nous avons montré dans que les ondes de spin non linéaires se couplent au mode uniforme et le « déstabilisent », ce qui provoque le retournement de l'aimantation. Dans le cas présent, la génération d'ondes de spin non linéaire est assurée par les inhomogénéités spatiales au sein de la nanoparticule, soit à cause des effets de bords/surface soit par introduction d'une faible anisotropie aléatoire, s'ajoutant à l'anisotropie uniaxiale. Le champ micro-ondes se couple alors aux ondes de spin non linéaires de manière indirecte à travers le mode uniforme.

Nous avons ensuite étudié l'effet de la fréquence et de l'amplitude du champ micro-ondes, de la taille de la particule et du couplage d'échange et calculé le cycle d'hystérésis et l'évolution temporelle de l'aimantation nette. Nous avons montré alors que le retournement de l'aimantation se réalise à des champs magnétiques DC plus faibles et s'achève en un temps plus court.

### 2.3 Approche numérique à la dynamique multispins de nanostructures : effet de la température

Permanents: responsable, J.M. Martinez ; collaboration interne, J.L. Déjardin et H. Kachkachi.

Le projet en cours traite de la dynamique des différents moments magnétiques composant une nanostructure magnétique (multicouches, multi-particules, assemblées, etc...). Ce projet a débuté en 2009 en parallèle avec la thèse d'Andrès Franco Galeano (voir section 4). Ce dernier a appliqué à un dimère magnétique une technique semi-analytique basée sur la théorie de Langer à un dimère magnétique. Dans un même temps, nous avons développé une technique consistant à utiliser le paysage d'énergie à N-dimensions contenant les contributions provenant du champ magnétique extérieur, de l'anisotropie magnéto-cristalline attachée à chaque moment magnétique et des différentes interactions (échanges, dipolaires, Dzyalozhinski-Moriya). Une dépendance en température est introduite à travers un champ de Langevin, qui consiste à ajouter au champ effectif un champ stochastique dont l'intensité est directement proportionnelle à la température locale du système. Ceci permet d'obtenir une évolution temporelle des différents moments magnétiques.

La technique de résolution de l'équation différentielle de Landau-Lifshitz-Gilbert-Langevin (LLGL) est numérique. Il est donc possible à partir des différentes dynamiques d'aimantation de calculer certaines observables (cycles d'hystérésis ou temps de relaxation). Nous nous sommes particulièrement intéressés au calcul du temps intégral de la nanostructure. Ce temps intégral ou temps de relaxation est déterminé par évaluation de l'intégrale d'un signal bruité. Afin de déterminer correctement ce signal, celui-ci doit être remplacé par un polynôme de Bernstein. En effet, le but du polynôme de Bernstein est d'éliminer le bruit blanc, ce qui permet de calculer correctement le temps intégral, voir Fig. 7.

Afin de valider les calculs effectués, nous avons comparé les résultats obtenus à ceux de la théorie semi-analytique de Langer. Les comparaisons montrent un accord parfait entre la technique LLGL et la technique de Langer dans le cadre d'une interaction d'échange et d'un système composé de deux moments magnétiques. L'intérêt de cette technique numérique réside dans le fait qu'elle s'adapte facilement à toutes les configurations possibles mais reste extrêmement gourmande en temps de calcul. Les perspectives bien qu'optimistes indiquent qu'une avancée significative du projet doit s'accompagner obligatoirement d'une réduction drastique des temps de calcul. Ce qui ne pourra se faire qu'au prix de nouvelles techniques numériques permettant de redimensionner l'échelle de temps sans briser la chaîne de Markov des variables aléatoires.

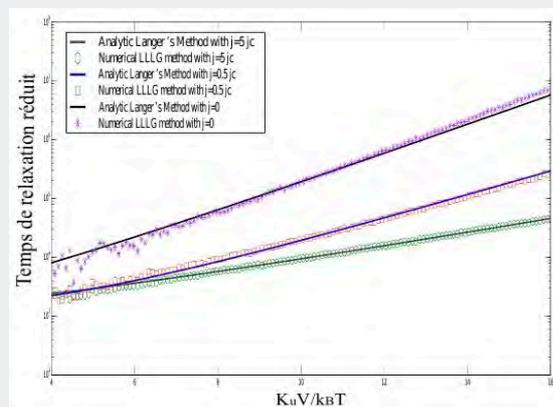


Fig. 7 : Temps de relaxation d'un dimère magnétique couplé par l'interaction d'échange, en fonction de la barrière d'énergie d'anisotropie KV/kBT obtenu avec la méthode numérique LLGL (symboles) et la méthode analytique de Langer (trait continu).

### 3- DYNAMIQUE D'UNE ASSEMBLÉE DE NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES

#### *Interactions dipôle-dipôle dans les assemblées de nanoparticules magnétiques*

*(Ce projet fait l'objet de la thèse de Zein Sabsabi, en collaboration avec Oscar Iglesias de l'Institut de Nanociencia y Nanotecnologia, de l'Université de Barcelone).*

Permanents: responsable, H. Kachkachi ; collaboration interne, F. Vernay.

Du point de vue de la physique fondamentale, il demeure essentiel d'avoir un accès expérimental direct aux propriétés intrinsèques des nanoparticules magnétiques. Une telle caractérisation fournit des informations sur les propriétés de la particule unique telles que : l'échange, l'anisotropie, mais aussi les effets de surface qui deviennent prédominants à l'échelle nanométrique. Pourtant, la plupart des données expérimentales actuelles ne sont pas pertinentes quant aux nanoparticules individuelles mais concernent plutôt des assemblées de nanoaimants, pour lesquelles les effets collectifs ne peuvent plus être négligés. Selon la matrice hôte et la distribution spatiale, différentes interactions inter-particules peuvent avoir des effets dramatiques sur les propriétés magnétiques de l'échantillon ; l'interprétation théorique des données doit impérativement prendre ces effets en compte.

Même si l'interaction dipolaire est habituellement de faible intensité, et de ce fait souvent négligée devant les autres interactions, elle demeure toujours présente dans les systèmes magnétiques. Il est donc important de se poser la question de savoir si l'interaction dipolaire peut entrer en compétition avec les autres interactions et conduire à l'émergence d'effets collectifs non triviaux. Par exemple, dans le cas d'assemblées de nanoparticules ferromagnétiques, l'interaction dipôle-dipôle est en compétition directe avec les interactions intra-particules telles que l'échange et les anisotropies de cœur et de surface. Ainsi, le problème physique peut être retranscrit comme l'étude de l'effet d'un potentiel local entrant en compétition avec des interactions longue portée. Ceci est une question fondamentale qui a été envisagée dans d'autres domaines de la physique de la matière condensée et qui a pu révéler des phases nouvelles et exotiques de la matière. Que ce soit du point de vue expérimental ou théorique, la question des interactions longue portée a été un véritable défi pour divers champs de la physique et en devient un de plus en plus criant pour le domaine plus particulier du nanomagnétisme.

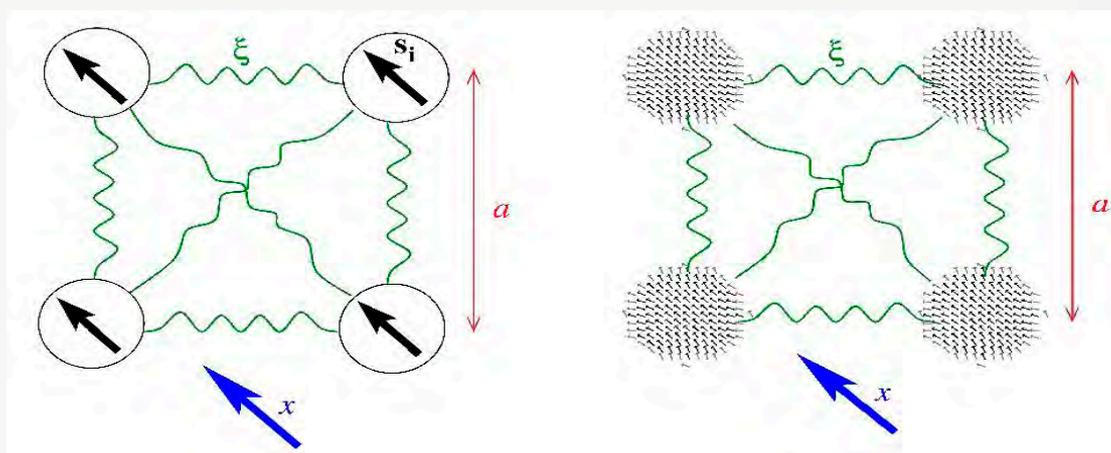


Fig. 8 : Assemblée de nanoparticules magnétiques en interactions dipolaires. A gauche, schéma de l'approximation macrospin effectif. A droite, assemblée de nanoparticules multispins.

Pour le cas particulier des assemblées de nanoparticules magnétiques, deux modèles peuvent être envisagés afin de pouvoir démêler la physique provenant de chaque nanoparticule de celle venant des effets collectifs : soit formulation multi-spins soit un problème de macro-spin effectif.

Pour ce dernier, nous avons montré qu'une nanoparticule formée de plusieurs spins atomiques couplés par un échange ferromagnétique et soumis à des anisotropies de cœur et de surface peut être vue comme un macro-spin baignant dans un potentiel effectif local. A partir de ce modèle effectif, l'interaction dipolaire entre les nanoparticules est prise en compte (Fig.8 gauche) en supposant que les distances inter-particules sont suffisamment importantes pour pouvoir adopter une approche perturbative et calculer des observables physiques. L'approche multi-spins complémentaire est numérique et consiste à prendre en compte chaque spin atomique explicitement au sein de chaque nanoparticule (voir Fig. 8 droite). Les interactions dipôle-dipôle dans les assemblées sont déjà expérimentalement observées [bien que leurs effets restent peu clairs et souvent non quantifiés. Il est donc important de progresser dans la compréhension, au niveau théorique, de ces effets collectifs afin d'être plus précis pour des applications potentielles telles que l'hyperthermie.

## 4- DYNAMIQUE DES MULTICOUCHES MAGNÉTIQUES

### 4.1 Effet du couplage inter-couches dans un dimère magnétique

*(Ce travail fait l'objet de la thèse d'Andres Franco qui sera soutenue le 18 octobre 2012 et bénéficie d'une collaboration avec l'équipe d'expérimentateurs de Niels Keller du GEMaC, Université de Versailles St. Quentin).*

Permanents: responsable, J.L. Déjardin ; collaboration interne, J.M. Martinez et H. Kachkachi.

Cette étude concerne les mécanismes de renversement de l'aimantation d'un dimère magnétique constitué de deux couches minces magnétiques, séparées par une couche non magnétique et couplées par trois types différents d'interactions : interaction d'échange, interaction dipolaire, interaction de Dzyalozhinski-Moriya. Ces divers couplages jouent un rôle important dans la technologie d'enregistrement des données sur les disques durs en raison de leurs influences respectives sur le franchissement des barrières de potentiel permettant le processus de retournement. La dynamique du système est traitée analytiquement à partir de la théorie cinétique de Langer pour un régime d'amortissement variant de valeurs moyennes à des valeurs élevées. En prenant pour axe de la liaison du dimère magnétique le vecteur (axe des  $z$ ) orienté perpendiculairement au plan des deux couches, nous décrivons les modes possibles de renversement et établissons les expressions correspondantes du temps de retournement pour diverses orientations des deux axes d'anisotropie par rapport à la direction de la liaison : anisotropie longitudinale (axes d'anisotropie parallèles à l'axe des  $z$ ), anisotropie transversale (axes d'anisotropie perpendiculaires à l'axe de  $z$ ), anisotropie mixte (un axe d'anisotropie parallèle à l'axe des  $z$ , l'autre perpendiculaire). Les résultats obtenus font apparaître, pour une interaction donnée, des réponses différentes suivant la force du couplage. Ainsi, pour chacune des interactions, on peut observer que le renversement s'effectue en deux étapes pour un couplage faible et en une seule étape pour un couplage fort. D'une manière générale, le renversement est d'autant plus rapide que le couplage est faible et que l'on considère les axes

d'anisotropie transverses, les temps correspondants s'ordonnant comme suit en fonction de la nature de l'interaction (EI=échange, DMI= Dzyalozhinski-Moriya, DDI=dipôle-dipôle) :  $\tau_{EI} < \tau_{DMI} < \tau_{DDI}$  (Fig. 9).

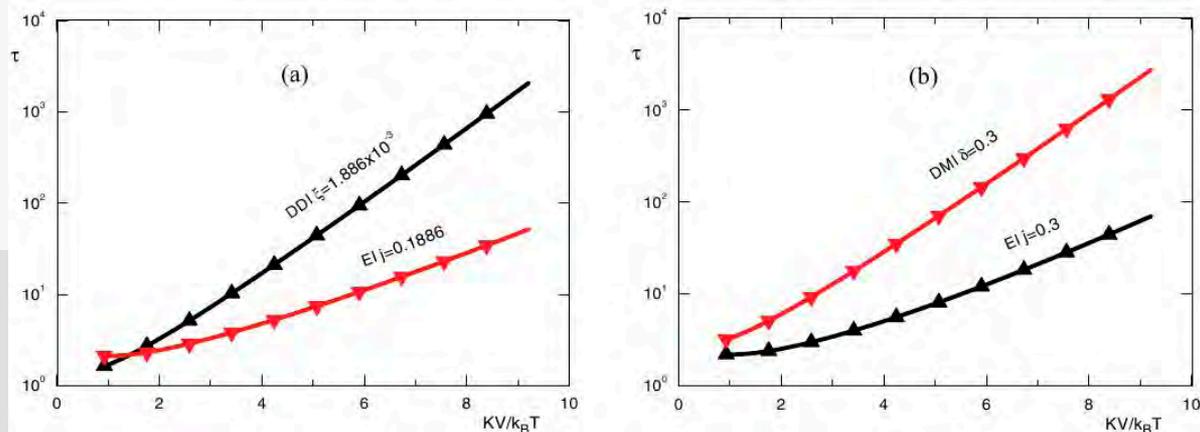


Fig. 9 : Temps de retournement réduit  $\tau$  en fonction de  $\sigma = KV/(k_B T)$  pour les interactions d'échange (EI) et dipolaires (DDI) du dimère magnétique (a), et pour les interactions d'échange (EI) et de Dzyalozhinski-Moriya (DMI) du dimère magnétique (b), en l'absence du champ magnétique et en régime de couplage faible.

Dans un prochain travail, nous nous proposons de considérer des directions quelconques d'axes d'anisotropie en présence d'un champ magnétique afin de pouvoir comparer nos résultats théoriques à ceux obtenus expérimentalement sur des films minces.

#### 4.2 Effet des interactions magnétiques d'échange, dipolaires et de Dzyalozhinski-Moriya à l'interface : approche multicouches

(Ce travail fait également partie de la thèse d'Andres Franco).

Permanents: responsable, H. Kachkachi ; collaboration interne, F. Vernay et J.L. Déjardin.

Un aimant dit d'échange spring (ES), ou en français, « empilement de couches minces renforcé par l'échange », est un système magnétique constitué de deux couches magnétiques, l'une dure et l'autre douce, couplées par une couche non magnétique. Ce type de systèmes permet de combiner la forte anisotropie de la couche dure avec la forte aimantation de la couche douce. L'une des applications très prometteuses de ces systèmes consiste à les utiliser comme des « briques élémentaires » pour construire des réseaux comme supports pour l'enregistrement magnétique de haute densité, assisté par voie thermique.

Nous effectuons des calculs numériques et étudions le comportement à l'équilibre d'un ES pour trois interactions différentes entre les deux couches magnétiques, à savoir les interactions dipolaires, l'interaction d'échange et l'interaction de Dzyalozhinski-Moriya. Deux modèles sont alors étudiés : i) Interface rigide (IRi) où la couche dure est modélisée par un seul moment magnétique macroscopique qui est son moment résultant, orienté selon l'anisotropie forte perpendiculaire à la couche, alors que la couche douce est modélisée par un ensemble de sous-couches atomiques couplées entre elles par l'interaction d'échange propre du matériau sous-jacent. Chacune de ces sous-couches de la couche douce est représentée par son moment magnétique net dépendant du temps. ii) Interface relaxée (IRe) où même la couche dure est

représentée par un empilement de couches atomiques.

Des expressions analytiques du profil de l'aimantation, l'évolution spatiale de l'aimantation de chaque sous-couche en fonction de la coordonnée de l'axe perpendiculaire aux couches, pour un système à IRi avec couplage d'échange à l'interface, ont été obtenues par une solution exacte de l'équation de sine Gordon. Dans notre travail nous avons d'abord construit une approche numérique que nous avons validée en la comparant à la solution analytique exacte. Nous avons ensuite étendu notre modèle au cas de IRe et avons étudié l'effet du champ magnétique appliqué et du couplage à l'interface sur le profil de l'aimantation. Nous avons comparé les résultats pour les trois couplages mentionnés ci-dessus, à savoir l'échange (EI), dipôle-dipôle (DDI) et Dzyaloshinski-Moriya (DMI). Quelques résultats sont présentés sur la figure 10.

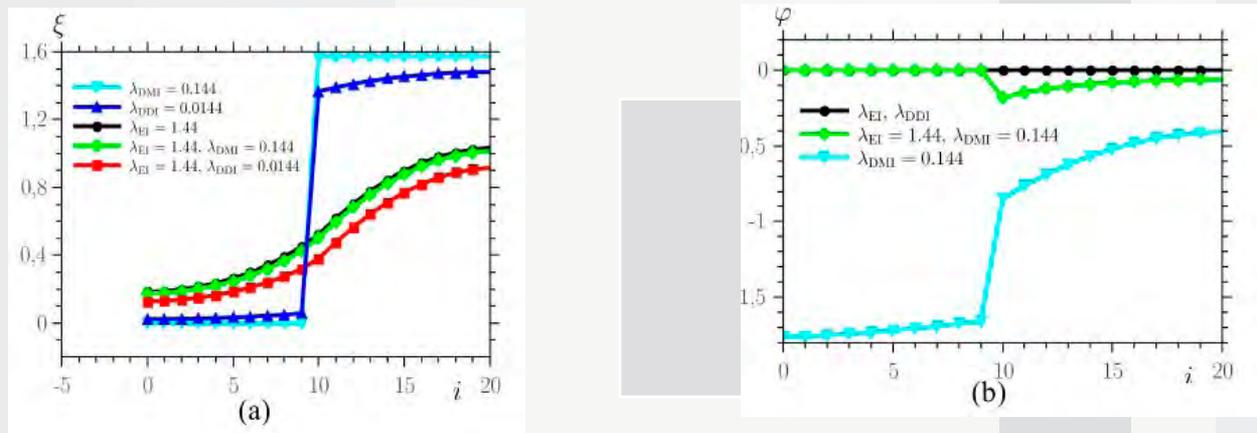


Fig. 10 : Effet des interactions EI, DDI, DMI sur le profil de l'aimantation d'un ES couplé par échange. (a) déviation de l'angle polaire ; (b) déviation de l'angle azimutal. L'axe horizontal indique l'indice de la couche dans l'empilement.

Les résultats obtenus montrent que l'effet le plus marquant provient du couplage d'échange et qu'en y ajoutant les interactions DDI et DMI, on observe une légère (mais non négligeable) déviation polaire ou azimutale du profil de l'aimantation du système. En outre, avec la seule interaction dipolaire à l'interface, nous trouvons que le système s'écarte légèrement des axes d'anisotropie correspondants, alors qu'avec une interaction DMI à l'interface on obtient une déviation azimutale plus forte, ce qui peut s'expliquer par le fait que cette interaction n'est pas limitée par l'interaction d'échange.

Dans un travail futur, nous étendrons le modèle multicouche où chaque sous-couche devient un réseau bi-dimensionnel de spins atomiques et nous étudierons les effets de bords et d'anisotropie de surface sur le profil de l'aimantation et sa dynamique dans un tel système tri-dimensionnel.

### 4.3 Etude résolue en temps d'excitations magnétiques dans des structures multicouches

Permanents: responsable, F. Vernay ; collaboration interne, R. Bastardis et H. Kachkachi.

Au cours des dernières années, les périphériques de stockage magnétique ont pris une place importante dans nos vies modernes et dans ce domaine technologique, sur une courte période deux tendances majeures ont émergé : la miniaturisation et un accès plus rapide. D'un point de vue plus fondamental, ces deux aspects ont ouvert différents champs de recherche scientifique tels que le nanomagnétisme et le retournement magnétique assisté par laser. En ce qui concerne ce dernier point, il a été démontré qu'un échantillon peut être désaimanté par une impulsion laser en quelques centaines de femtosecondes. Plus récemment, il a été montré que l'aimantation peut également être retournée par voie optique. L'objectif principal de ces expériences est de comprendre et d'établir le dispositif capable de transporter une information magnétique de façon contrôlée sur une échelle de temps ultra-courte et sans dissiper trop d'énergie, ce qui serait le cas si l'on utilisait un courant de charge. Il a été montré récemment que dans une structure tri-couches (métal ferromagnétique/métal non-magnétique/métal ferromagnétique), une excitation magnétique créée sur une couche ferromagnétique peut être transférée à l'autre couche ferromagnétique via un courant de spin. Pour autant, l'étude théorique de la propagation et de la dynamique d'excitations magnétiques dans de tels échantillons multicouches n'a pour l'instant pas été menée en détail. En effet, la compréhension, à l'échelle atomique, des mécanismes mis en jeu dans le transport de l'information magnétique à travers les échantillons ne fait que débiter.

En physique de la matière condensée, l'interaction lumière-matière demeure un des outils de base pour étudier les solides : des propriétés structurales (diffraction de rayons X) aux caractéristiques électroniques statiques ou dynamiques, étudiées par des techniques pompe-sonde, la plupart des études peuvent être menées en utilisant les photons comme sonde. Grâce aux avancées récentes dans le développement des sources lasers, on a maintenant atteint une résolution temporelle qui permet de résoudre les phénomènes ayant trait au magnétisme. Ainsi, un dispositif expérimental tel que TRMOKE (Time Resolved Magneto Optical Kerr Effect) peut de nos jours être utilisé afin d'étudier le mécanisme et la propagation de courant de spin au travers de multi-couches magnétiques.

D'un point de vue pratique, on peut donc envisager une expérience pompe-sonde basée sur un dispositif à deux sondes (voir Fig.11), une de chaque côté de l'échantillon. Selon le matériau utilisé pour la couche intermédiaire (ou médiatrice), la physique mise en jeu dans la propagation de l'excitation magnétique devrait être différente ; or, pour optimiser la structure multicouches il est essentiel de déterminer quel processus est dominant et le plus efficace en termes de longueur de pénétration et d'échelle de temps.

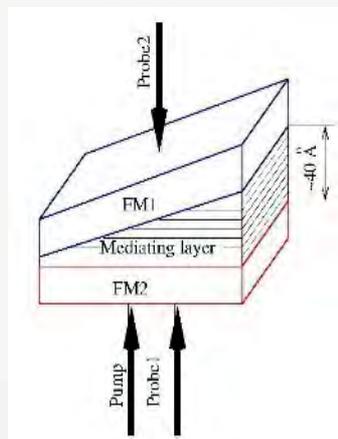


Fig. 11 : Schéma du dispositif.

En ce qui concerne la théorie, des études ont déjà été menées dans des contextes légèrement différents, s'intéressant plus particulièrement à la physique à l'interface. Ces travaux traitent uniquement les processus purement magnétiques pour transporter l'excitation magnétique. Pourtant, il est clair qu'en fonction du matériau médiateur utilisé d'autres canaux de médiation doivent être considérés : il est important de comprendre si d'autres degrés de liberté comme la charge peuvent changer la physique, ou si un modèle effectif ne faisant intervenir que le spin peut toujours être obtenu microscopiquement même si les degrés de liberté spin, charge et orbitale interviennent à première vue.

## 5. NANOSTRUCTURES COMME SUPPORT DE CONVERSION DE L'ÉNERGIE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Permanents: responsable, H. Kachkachi ; collaboration interne, D. Torrent et F. Vernay.

Comme il a été discuté auparavant, l'objectif principal ici est de concevoir une structure en couches composée d'une surface métallique, une couche semiconductrice (SC) électriquement active et une couche constituée de sphères (nanoparticules) isolantes ou métalliques (voir Fig. 12).

La couche nanostructurée agira comme un réseau de diffraction permettant de coupler efficacement la lumière à la couche SC grâce à différents mécanismes de diffraction. Elle est aussi utilisée comme couche anti-réflexion entre l'air et la couche mince SC. En outre, les réseaux de diffraction créent des ondes diffuses qui se propagent dans la couche SC, ce qui contribue à augmenter le chemin optique jusqu'à atteindre la longueur d'absorption optique et à augmenter la probabilité d'absorption de photons.

La surface métallique permet de créer des plasmons de surface (ou des polaritons plasmoniques) qui modifient les ondes guidées de la couche mince et créent un ensemble d'ondes diffuses, ce qui contribue à augmenter le nombre de possibilités de correspondance des vecteurs d'ondes avec le réseau de diffraction.

Cette structure permet donc de réaliser deux mécanismes permettant d'optimiser le couplage entre l'air et la couche mince SC. Le premier consiste en la conception géométrique des réseaux de diffraction afin de réaliser un couplage à large bande de vecteurs d'onde entre les ondes libres et les ondes guidées. Cela va dépendre fortement des modes de la couche mince, dont les propriétés peuvent être contrôlées via les plasmons de surface. L'autre mécanisme consiste en un choix judicieux des éléments de diffusion formant le réseau de diffraction pour pouvoir améliorer le couplage des modes.

Ce projet se focalisera sur l'étude de ce type de nanostructures avec le but d'améliorer l'efficacité des cellules solaires.

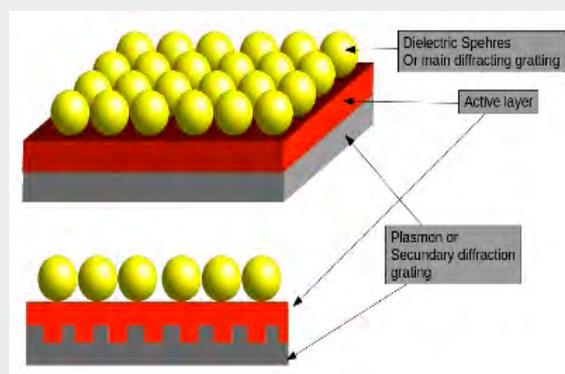


Fig. 12 : Schéma d'une nanostructure comme cellule photovoltaïque.

Si les nanoparticules sont très petites devant la longueur du rayonnement électromagnétique, une approche type champ moyen (homogénéisation) peut être utilisée pour analyser et concevoir d'autres dispositifs plausibles. D. Torrent possède une bonne expérience de cette technique. De plus, l'équipe S2N possède une longue expérience dans l'étude des propriétés de nanoparticules magnétiques. Une telle collaboration, avec des compétences complémentaires, devrait donc permettre de mener à bien ce projet consistant à concevoir et étudier de tels modèles de nanostructures avec la finalité de contribuer à améliorer le rendement de la conversion de l'énergie électromagnétique et, en particulier, solaire.



<p>Axe 1 : Matériaux et Conditions extrêmes</p> <p>SYSTEMES de SPINS à l'ECHELLE NANOMETRIQUE (S2N)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Spectre d'excitations d'une nanoparticule magnétique : effets de bords/surface</li> <li>2. Dynamique de l'aimantation et mécanismes de retournement assisté par micro-ondes</li> <li>3. Dynamique d'une assemblée de nanoparticules magnétiques</li> <li>4. Dynamique des multicouches magnétiques</li> <li>5. Nanostructures comme support de conversion de l'énergie électromagnétique</li> </ol>		
Participants	1	N. Barros , R. Bastardis et H. Kachkachi
	2	N. Barros, H. El Mrabti, J. M. Martinez, H. Kachkachi
	3	Z. Sabsabi, F. Vernay, H. Kachkachi
	4	R. Bastardis, J. L. Déjardin, J. M. Martinez, F. Vernay et H. Kachkachi
	5	N. Barros, F. Vernay et H. Kachkachi
Collaborations	1	<p>SPEC CEA/Saclay : Grégoire de Loubens</p> <p>Lehman College, New York : Dmitry Garanin</p> <p>Laboratoire de Chimie, Physique Quantique (LCPQ), UPS, Toulouse : Nathalie Guihéry</p> <p>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM): Oksana Chubykalo-Fesenko</p> <p>Institut für Physik, Université de Duisburg-Essen : Michael Farle</p> <p>Institut Paul Scherrer (PSI), Villigen, Suisse: Bernard Delley</p>
	2	<p>Institut Louis Néel, Grenoble : Edgar Bonet</p> <p>Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN), Lyon I : Véronique Dupuis</p> <p>Stanford Institute for Materials and Energy Science (SIMES), USA : Thomas P. Devereaux</p>

	3	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Instituto de Nanociencia i Nanotecnologia (I2N), Barcelone : Oscar Iglesias</li> <li>2. Groupe de Physique des Matériaux (GPM), Rouen: Denis Ledue</li> <li>3. Institute of Materials Science, NCSR “Demokritos”, Athènes: Kalliopi Trohidou</li> <li>4. Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets (LPCNO), INSA-Toulouse : Marc Respaud</li> <li>5. Departement de Physique, Univ. de Porto : David Schmool</li> </ol>
	4	<ul style="list-style-type: none"> <li>▲ Groupe d’Etude de la Matière Condensée (GEMaC), Versailles : Niels Keller</li> <li>▲ Departement de Physique, Univ. de Porto : David Schmool</li> </ul>
	5	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Universitat Politècnica de València</li> <li>2. Universitat Jaume I de Castelló, Photovoltaic and Optoelectronic Devices</li> </ol>
Contrats	1	<p>Projet Jeune-Chercheur MARVEL (4ans) : Spectroscopie de force par résonance magnétique d’une nanoparticule magnétique individuelle.</p> <p>Démarrage en janvier 2011.</p>
	2	2 projets PHC : Picasso (O. Iglesias, UB); Pessoa (D. Schmool, Univ. Porto).
Publications (voir bibliographie)		49, 62, 74, 87, 111, 127, 129, 133, 149



## **AXE 2 :**

### **CONVERSION, STOCKAGE ET TRANSPORT DE L'ÉNERGIE**

#### **CHAPITRE 4**

**RAYONNEMENT ET CENTRALES SOLAIRES**

#### **CHAPITRE 5**

**THERMOPHYSIQUE ET ÉCOULEMENTS**

#### **CHAPITRE 6**

**STOCKAGE POUR HÉLIOPROCÉDÉS PHOTOCHEMIQUES  
ET ENERGÉTIQUES**

#### **CHAPITRE 7**

**THERMODYNAMIQUE, ÉNERGÉTIQUE ET SYSTÈMES RÉACTIFS**

#### **CHAPITRE 8**

**ÉLECTRONIQUE, AUTOMATIQUE ET SYSTÈMES**



CHAPITRE 4

RAYONNEMENT ET  
CENTRALES SOLAIRES

## RAYONNEMENT ET CENTRALES SOLAIRES

Caractérisées par leur flexibilité et leur disponibilité apportées par le stockage de chaleur et l'hybridation avec une ressource fossile ou biomasse, les centrales solaires thermodynamiques sont reconnues comme un instrument efficace de lutte contre le changement climatique, dans un contexte de production d'électricité en progression. Le marché mondial de ces centrales est aujourd'hui en plein essor, dominé par l'Espagne (plus de 1000 MW installés) et les USA (plus de 400 MW installés). Les perspectives de croissance de ce marché sont excellentes, avec 10 GW en 2015 et jusqu'à 1000 GW en 2050. L'Afrique méditerranéenne et australe, le Moyen-Orient, l'Inde et la Chine deviendront des acteurs majeurs de la progression de ce marché.

Fruit de 30 ans de travaux de recherche au plan international, la technologie des capteurs cylindro-paraboliques à caloporteur huile et cycle de Rankine à vapeur (température 250°C – 370°C) est la plus utilisée aujourd'hui. L'augmentation du rendement de conversion, la diminution des coûts d'investissement et d'exploitation et l'accroissement de la fiabilité des composants constituent les objectifs principaux des travaux de recherche dans ce domaine. La mise en œuvre industrielle de technologies moins matures émerge aujourd'hui: centrales à tour à génération directe de vapeur ou à sels fondus (550°C), centrales à capteurs linéaires de Fresnel et génération directe de vapeur (300°C – 450°C). Les programmes de recherche et développement actuels portent sur des concepts avancés, à caloporteur gaz à très haute température ( $T > 600^\circ\text{C}$ ).

Clairement orienté vers la préparation de solutions d'avenir à vocation industrielle, le groupe Rayonnement et Centrales Solaires à PROMES inscrit sa stratégie de recherche dans le domaine d'application des centrales solaires thermodynamiques à haut rendement mettant en œuvre des cycles à très haute température : cycles à gaz, cycles combinés, cycles à fluides supercritiques. Les objectifs scientifiques sont l'intensification des transferts dans l'étape de conversion du rayonnement solaire en chaleur, la recherche de nouveaux procédés de conversion par des composants innovants, et la prédiction des performances des systèmes intégrant ces composants. Le développement de récepteurs solaires à air, de forte puissance à haute température, constitue un verrou majeur adressé par le groupe. Il combine en effet les problématiques de taux élevé de concentration optique, de transferts thermiques radiatifs en milieu fluide et solide, de fortes sollicitations thermiques et de vieillissement des matériaux, de complexité de la distribution des fluides et de leurs régimes d'écoulement.

Les compétences du groupe recouvrent un large domaine : optique conventionnelle, transferts par rayonnement, énergétique, simulation numérique. Les problématiques sont traitées à l'échelle des interactions rayonnement-surface/volume, des composants et du système global.

Les actions de recherche effectuées et en cours sur la période 2010-2012 se répartissent en 5 thèmes :

- 1- Récepteurs solaires à haute température pour la conversion de l'énergie solaire en électricité
- 2- Modélisation des systèmes optiques concentrateurs
- 3- Rayonnement et transferts couplés dans les récepteurs et réacteurs solaires
- 4- Analyse de systèmes : intégration de composants et prédiction de performances
- 5- Systèmes hybrides solaire-biomasse/déchet

# 1. RÉCEPTEURS SOLAIRES À HAUTE TEMPÉRATURE POUR LA CONVERSION DE L'ÉNERGIE SOLAIRE EN ÉLECTRICITÉ

Permanents : A. Ferriere, C. Caliot, G. Flamant, Q. Falcoz, P. Neveu, A. Perez.

Non permanents : B. Grange (Doc), D. Bellard (Doc), Q. Li (Doc), D. Verdier (Doc), Z. Wu (Doc), C. Dalet (Post-doc), N. Guerin (CDD), M. Tessonnaud (CDD).

L'augmentation de la température des fluides de transfert au-delà de la limite de 550 °C rencontrée aujourd'hui avec l'utilisation de sels fondus ou de la vapeur surchauffée, est motivée par la mise en œuvre de cycles thermodynamiques à très hauts rendements pour produire de l'électricité : turbines à gaz en mode hybride ( $T > 750$  °C, 12 bar) ou solaire seul ( $T > 1000$  °C, 12 bar), turbines à fluide supercritique ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T > 600$  °C,  $p > 230$  bar).

Pour répondre à cet enjeu, les travaux du laboratoire visent à concevoir et à qualifier expérimentalement des récepteurs solaires à gaz à haute température, refroidis par de l'air à pression atmosphérique ou pressurisé. Une attention particulière est portée à l'étude des phénomènes de transfert et de transport qui gouvernent la production de chaleur à haute température dans ces récepteurs.

## Récepteur à air pressurisé

Le développement d'un récepteur à air pressurisé (6 à 12 bar) capable de fournir une puissance de 4,5 MW<sub>th</sub> à une température supérieure à 750 °C est l'un des principaux objectifs du projet PEGASE conduit par le CNRS/PROMES en partenariat avec EDF et le CEA/LITEN, avec le soutien du MESR et de l'ADEME.

La technologie retenue est celle d'un récepteur surfacique comportant un absorbeur plan modulaire et multi-étagé et une cavité réceptrice refroidie. L'absorbeur met en œuvre une approche dérivée des échangeurs de chaleur compacts, conçue et validée par les travaux antérieurs à PROMES (thèse de Mathieu Vrinat cofinancée CNRS-CEA, 2006-2009). L'optimisation de la géométrie interne de l'absorbeur et des dimensions des tubes munies d'inserts hélicoïdaux a débouché sur la fabrication par le CEA/LITEN d'un module de deuxième génération expérimenté au four solaire du CNRS à Odeillo en 2011 (thèse de David Bellard cofinancée CNRS-CEA, 2009-2012). Avec une température d'entrée d'air de l'ambiante à 550 °C, un débit de 20 g/s à 140 g/s, une pression de 5 à 8 bar et une densité de flux solaire incident de 100 kW/m<sup>2</sup> à 600 kW/m<sup>2</sup>, l'air a été chauffé jusqu'à 800 °C. Le coefficient d'échange global se situe entre 1500 W/m<sup>2</sup>.K et 2000 W/m<sup>2</sup>.K.

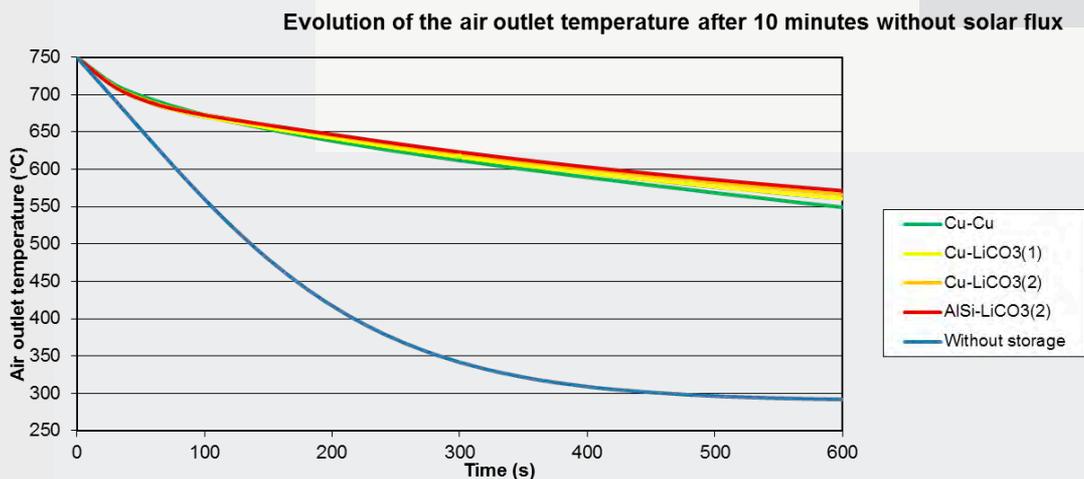


Figure 1. Evolution simulée de la température de l'air en sortie du deuxième étage de l'absorbeur après coupure du flux solaire, avec et sans stockage de protection

Ces travaux ont été complétés par la définition et la conception d'un dispositif de stockage thermique par chaleur latente à haute température destiné à protéger les modules absorbeurs contre les variations brutales de température lors des passages nuageux. Le système proposé met en œuvre des matériaux à changement de phase solide-liquide : Al-Si ( $T_f = 576$  °C) et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

( $T_f=723$  °C) correspondant respectivement aux modules du premier et du second étage de l'absorbeur (voir Figure 1). Un banc expérimental a été conçu pour valider le dimensionnement et la géométrie retenus en vue d'intégrer le stockage aux modules. Ce volet stockage est conduit en collaboration avec le groupe SHPE de PROMES à Perpignan (Q. Falcoz).

L'optimisation de la cavité et de l'absorbeur en relation avec la distribution de flux solaire concentré, l'étude du refroidissement de la cavité, le choix et le dimensionnement des distributeurs et collecteurs d'air ainsi que la circulation de l'air dans les modules ont été effectués dans une approche intégrée débouchant sur la conception d'un récepteur pilote à l'échelle 1/10, soit une puissance de 450 kW (thèse de Benjamin Grange, 2009-2012, CIFRE EDF). Les outils de conception développés à PROMES prédisent un régime optimal de fonctionnement du récepteur pour une puissance solaire incidente comprise entre 460 kW et 580 kW. Le rendement de conversion en chaleur est estimé à 78,4 % (voir figure 2). Ces travaux vont se poursuivre par la validation expérimentale du récepteur pilote sur le site de la centrale à tour de Thémis et de la maquette de stockage de protection à intégrer (thèse de David Verdier, 2012-2015, CIFRE EDF).

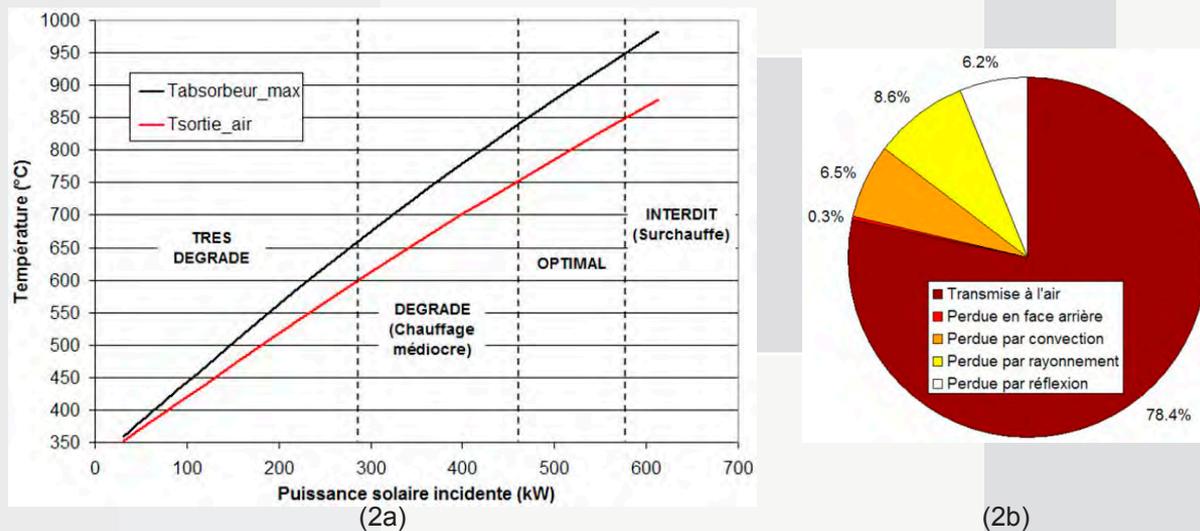


Figure 2. Etude du récepteur pilote à air pressurisé par simulation numérique des transferts thermiques en convection turbulente.

(2a) : Températures de l'air et du récepteur selon la puissance solaire incidente

(2b) : Bilan de puissance dans les conditions nominales (477 kW)

### **Optimisation des transferts dans les récepteurs à air pressurisé par microstructuration interne**

La réduction de la taille et de la température de paroi (pour une température de sortie de l'air donnée) des récepteurs solaires à gaz pressurisé nécessite l'accroissement des coefficients d'échange pariétaux. Par contre l'efficacité thermodynamique d'un système couplant un récepteur solaire et une turbine à gaz diminue lorsque la perte de charge dans le récepteur augmente. En conséquence, l'amélioration des échanges thermiques dans un récepteur solaire à gaz est un problème d'optimisation sous forte contrainte car les techniques d'intensification des transferts sont généralement pénalisantes en termes de pertes de charge.

A partir d'une analyse des technologies mises en œuvre dans échangeurs compacts, nous avons développé une méthode d'optimisation basée sur la minimisation de la génération d'entropie en collaboration avec l'université de Tianjin, Chine (thèse de Q. Li, 2012, cotutelle avec l'université de Tianjin, Chine). Cette approche a permis de concevoir des mini-récepteurs solaires en Inconel (30 mmx30 mm) qui ont été fabriqués par fusion laser de poudres à l'ENISE (St Etienne) dans le cadre d'un projet soutenu par le PIE du CNRS. Ces prototypes ont été testés à l'aide d'un four solaire à axe vertical équipé d'un homogénéiseur de flux dans les

conditions suivantes : densité de flux, 175-450 kW/m<sup>2</sup> ; pression, 2-6 bars ; débit d'air, 0,43-0,86 g/s. Le récepteur présentant les meilleures performances thermiques est représenté sur la figure 3, il est constitué de 10 microcanaux (hauteur 3 mm et largeur 1 mm). L'air est injecté dans les 2 microcanaux centraux et circule selon les directions x et y dans les canaux latéraux (2x4).

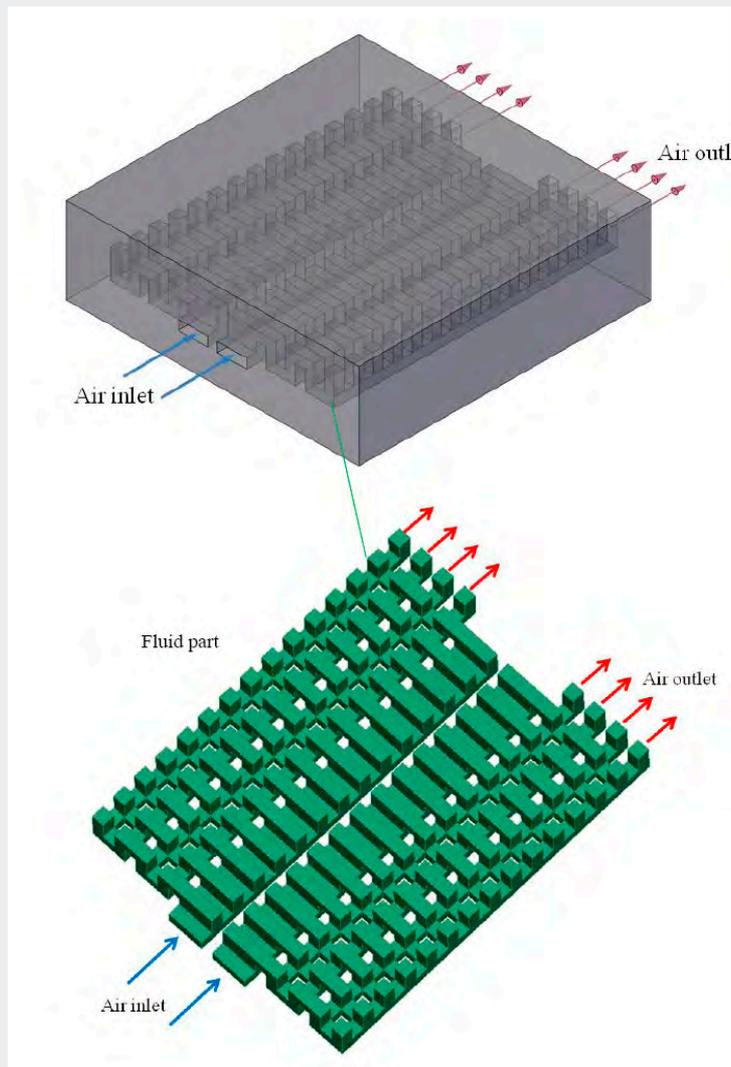


Figure 3. Internal structure of the mini solar receiver.

Les performances du récepteur sont illustrées sur la figure 4. Des élévations de température proches de 300°C ont été mesurées tandis que le coefficient d'échange convectif varie de 1500 W/m<sup>2</sup>.K à 1700 W/m<sup>2</sup>.K. Enfin une simulation numérique complète du récepteur a conduit à des résultats très proches des mesures.

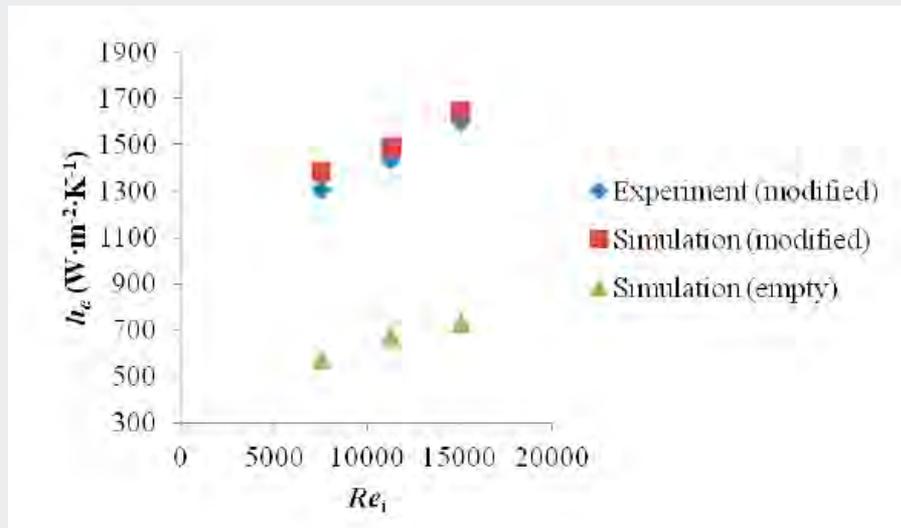


Figure 4. Coefficients d'échange convectif mesurés et simulés dans le récepteur solaire intensifié dont la conception est basée sur le concept des échangeurs compacts.

### **Récepteur volumique à air atmosphérique**

Ces récepteurs volumiques sont étudiés car ils présentent deux principaux avantages : 1) une meilleure efficacité que les récepteurs surfaciques grâce à l'effet volumique (moins de pertes par émission IR) et 2) le fluide caloporteur peut atteindre de haute température ( $>1000^{\circ}C$ ) lorsque l'absorbeur est en céramique (SiC). Les objectifs de cette étude sont : 1) la validation du modèle numérique dédié à la simulation de récepteurs volumiques et 2) une étude de sensibilité aux paramètres du modèle pour mieux identifier leurs effets respectifs. Le modèle développé sera utilisé pour concevoir de nouveaux récepteurs volumiques et il devra être validé par l'expérience. La modélisation des transferts couplés dans les récepteurs volumiques nécessite de connaître les caractéristiques de l'écoulement dans le milieu poreux et les propriétés thermo-physiques et thermo-radiatives de la matrice solide. Pour mieux connaître les caractéristiques de l'écoulement dans l'absorbeur volumique, une étude numérique validée par l'expérience [Thèse Z. Wu, 2011, Collab. IEE CAS Beijing, Chine] a permis de développer une corrélation donnant les perméabilités visqueuse et inertielle du milieu poreux (mousse poreuse réticulée en SiC). Des simulations ont été réalisées pour résoudre l'écoulement à l'intérieur du milieu poreux (Figure 5) en considérant une symétrie de l'écoulement induite par la symétrie de la géométrie (milieu poreux constitué de pores tétraèdriques). En réalisant une variation des paramètres de la géométrie, tailles des pores et porosité, une corrélation a été trouvée qui relie les perméabilités visqueuse et inertielle du modèle de Darcy-Forscheimer à la chute de pression. Un dispositif expérimental de mesure de pertes de charges a été utilisé pour valider cette étude numérique et la corrélation trouvée (Figure 6a). Pour mieux connaître l'influence de la géométrie du milieu poreux sur les transferts de chaleur par convection entre la matrice solide et le fluide caloporteur (air) une étude numérique a été menée qui reprend une démarche similaire à celle décrite précédemment. Une corrélation reliant le nombre de Nusselt volumique du matériau poreux a été trouvée numériquement et permet de calculer le coefficient d'échange volumique conducto-convectif entre le solide et le fluide (Figure 6b). Grâce aux précédentes corrélations, les transferts couplés de chaleur et l'écoulement ont pu être modélisés et simulés. Une étude paramétrique a été menée sur l'influence de la vitesse, de la taille des pores, de la porosité et de la conductivité thermique. La comparaison des résultats expérimentaux et ceux issus de simulations montre une bonne concordance sur le niveau des températures de sortie d'air chaud. L'étude numérique et expérimentale des récepteurs volumiques continue dans le cadre d'un projet ANR-SEED (Optisol, 2012-2015) et d'un projet franco-israélien. Les développements réalisés dans le cadre de l'étude sur les absorbeurs volumiques ont été utilisés pour étudier les

récepteurs-réacteurs volumiques de production d'hydrogène par un cycle thermochimique à deux étapes basé sur des oxydes métalliques mixtes [Post-doc Villafan-Vidales, 2011].

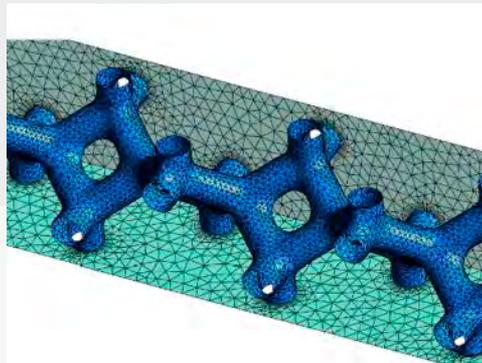
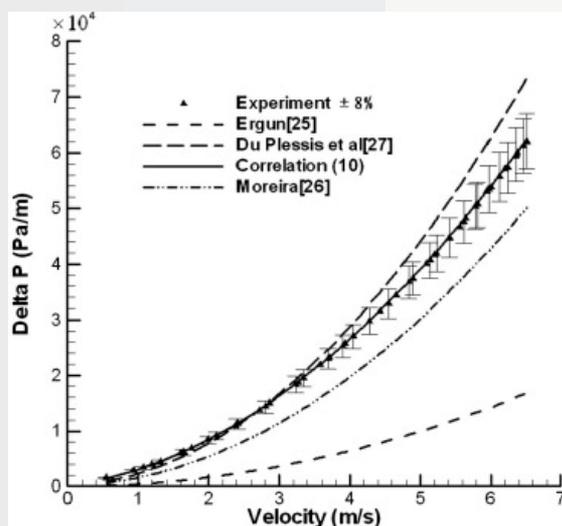
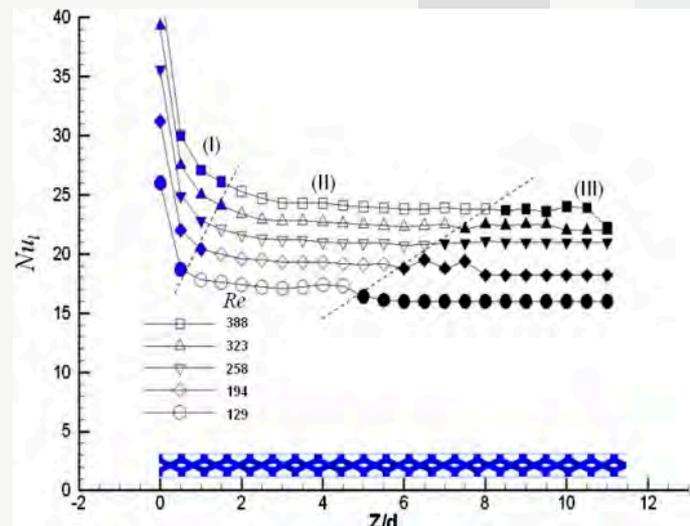


Figure 5. Maillage utilisé pour le fluide et les parois (raffiné près des parois)



(4a)



(4b)

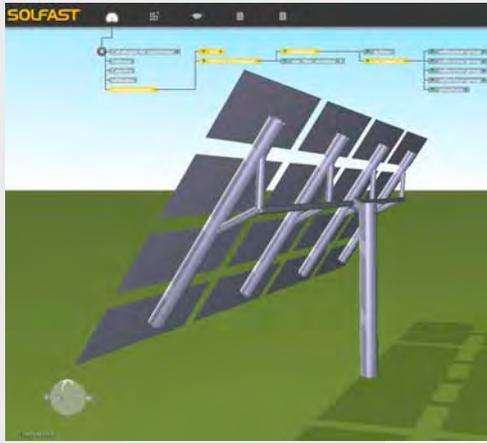
Figure 6. (6a) comparaison entre l'expérience, la corrélation développée et d'autres modèles (taille des pores 1.35mm, porosité 0.85) ; (6b) nombre de Nusselt local volumique dans l'absorbeur: (I) zone affecté par l'entrée, (II) zone de convection stable, (III) zone d'équilibre thermique.

## 2. MODÉLISATION DES SYSTÈMES OPTIQUES CONCENTRATEURS

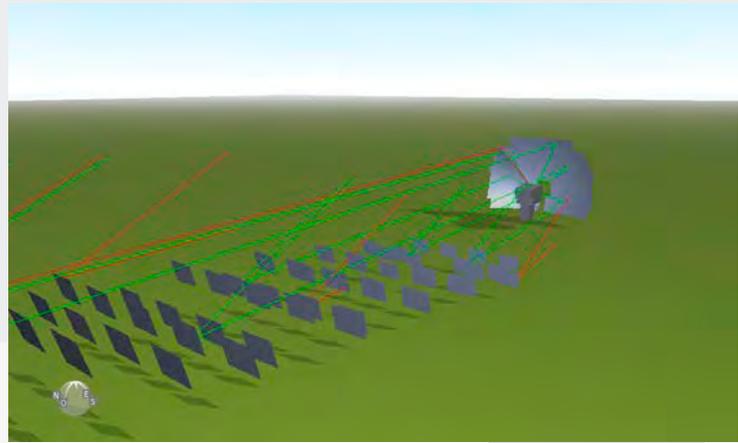
Permanents : C. Caliot, G. Flamant, A. Ferriere, E. Guillot.

Les performances d'une centrale solaire peuvent être optimisées durant la phase de conception mais aussi lors de son fonctionnement en utilisant des outils de prédiction des flux solaires concentrés. Le projet de logiciel SOLFAST-4D (SOLar Facilities Simulation Tool with 4 dimensions) est le fruit d'une collaboration entre PROMES et une société toulousaine, HPC-SA. SOLFAST-4D est un outil de calcul de distribution de flux solaires qui aide à la conception de système de réflexion pour centrale solaire à concentration. De plus, sa rapidité d'exécution lui permettra d'être utilisé pour le contrôle et le pilotage d'héliostats (stratégie de pointage).

SOLFAST-4D est utilisé pour construire des centrales solaires virtuelles comprenant un récepteur, des héliostats et/ou une parabole, une source solaire, etc (voir Figure 7). Pour calculer les cartographies de flux solaires dans l'installation, le logiciel utilise la méthode de Monte-Carlo Suivi de Rayons et toutes les informations données par l'utilisateur qui définissent la géométrie et la réflexion sur les surfaces. De plus, deux modes de fonctionnement sont possibles, le premier mode comprend une interface graphique interactive (comprenant une librairie d'objet, utilité pédagogique) et le second mode fonctionne en Batch (fichiers et langage script, utilisation experte, e.g. intégration annuelle).



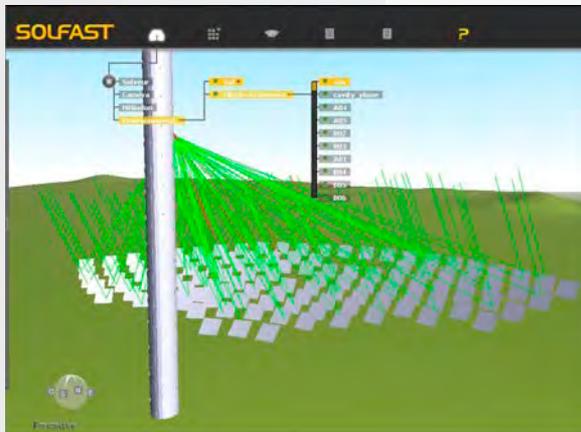
(7a)



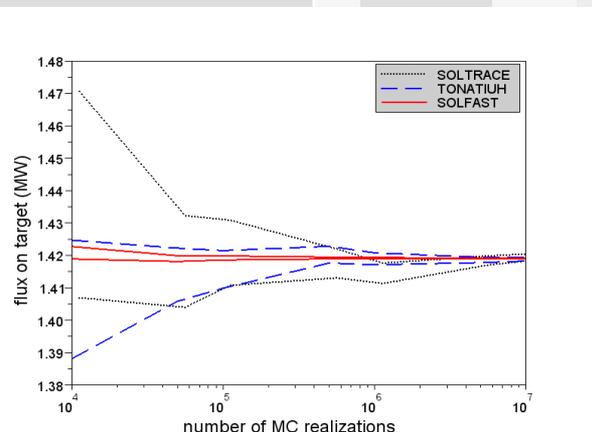
(7b)

Figure 7. Images d'un héliostat comportant un déport (7a) et du Four Solaire de 1 MW d'Odeillo (7b) paramétrés dans SOLFAST-4D.

Cet outil a été validé par comparaison aux logiciels classiques tels que Soltrace et Tonatiuh. Grâce à l'intersecteur mais surtout grâce à l'algorithme de Monte-Carlo utilisé cet outil a démontré sa rapidité et sa précision. Par exemple, une comparaison a été réalisée pour une configuration de type centrale à tour (voir Figure 8a) et le flux moyen incident sur une cible a été calculé avec SOLTRACE, TONATIUH et SOLFAST-4D (Figure 8b). Les résultats représentés sur la figure 8 montrent que SOLFAST-4D donne le même résultat que les autres logiciels lorsque le nombre de tirage augmente. Il présente aussi une meilleure convergence. En effet, pour atteindre un intervalle de confiance de 500W sur la valeur du flux, SOLFAST-4D requiert 1.2 secondes, tandis que TONATIUH prend 241s et SOLTRACE 497s.



(8a)



(8b)

Figure 8. (8a) Images d'héliostat de Thémis réfléchissant des rayons vers une cible et (6b) le flux moyen (+/- l'écart type) incident sur la cible en fonction du nombre de tirage et calculé par SOLTRACE, TONATIUH, et SOLFAST-4D.

### 3. RAYONNEMENT ET TRANSFERTS COUPLÉS DANS LES RÉCEPTEURS ET RÉACTEURS SOLAIRES

Permaments : C. Caliot, G. Flamant, S. Abanades

Non permanents : S. Rodat (Doc)

Le récepteur/réacteur constitue l'élément clé du procédé de conversion thermique/chimique de l'énergie solaire concentrée. Dans l'objectif de développer des procédés solaires, l'étude numérique et expérimentale des nouveaux types de récepteurs et réacteurs solaires est utilisée

de manière complémentaire afin de mettre en évidence les effets des couplages (écoulement, transferts, réaction) sur l'efficacité des procédés. Concernant la modélisation et la simulation, des phénomènes complexes à traiter sont couplés, notre attention porte sur les transferts radiatifs qui deviennent important à haute température.

### Réacteur de production d'hydrogène par craquage du méthane

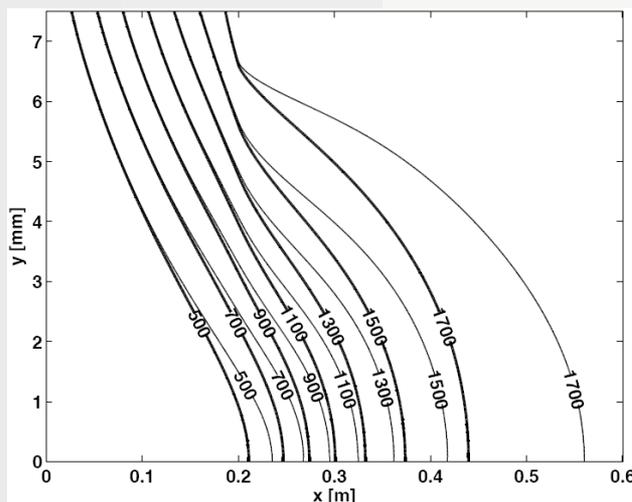
Le rayonnement solaire concentré permet de produire de l'hydrogène renouvelable en utilisant des procédés thermochimiques à haute température. Parmi ces procédés, la décomposition thermique du méthane est une voie possible pour la production d'hydrogène et de noir de carbone sans émission de dioxyde de carbone.

Pour mieux comprendre les phénomènes radiatifs et de transport de particules dans le réacteur de craquage du méthane développé à PROMES [Projet européen SOLHYCARB ; Thèse S. Rodat, 2010], des modèles de transport du rayonnement et de population de particules ont été intégrés dans un code de dynamique des fluides multi-dimensionnel du réacteur. Cette approche permet la résolution des phénomènes d'absorption radiative et de croissance de particules dans le réacteur avec un temps de calcul modéré pour mettre en évidence les couplages entre les transferts radiatifs et la formation/croissance des particules de noir de carbone. La géométrie du réacteur est axisymétrique (Figure 9), et elle est utilisée pour simuler un réacteur tubulaire composant le réacteur multitubulaire de 50 KW développé à PROMES.

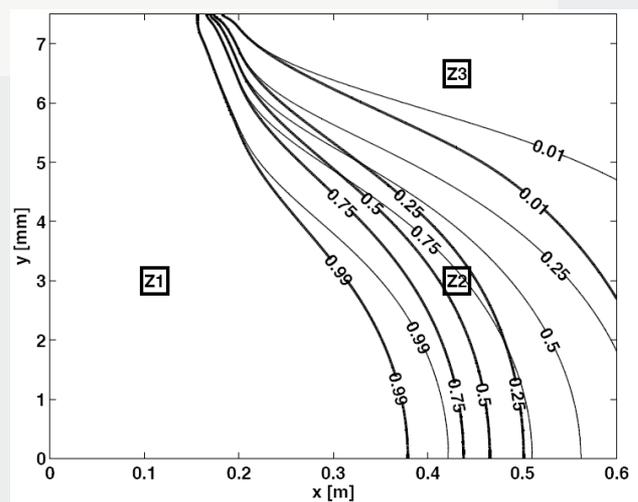
Les résultats des simulations pour un écoulement laminaire montrent l'existence de trois zones distinctes (Figures 10a et 10b), la zone de préchauffage (Z1), la zone de réaction (Z2), et la zone de post-réaction (Z3). Les résultats permettent une compréhension détaillée des phénomènes d'absorption radiative et de croissance de particules dans chaque zone et de leur influence sur l'étendue des zones dans le tube. En particulier, l'absorption de rayonnement a pour effet de déplacer vers l'amont la zone de réaction (Z2), par ailleurs la distribution de tailles de particules varie significativement le long du tube à cause de l'écoulement laminaire. Ce type d'information est utile pour l'optimisation future du réacteur de craquage et justifie l'approche multidimensionnelle adoptée.



Figure 9. Distribution de température de l'écoulement dans le réacteur tubulaire de décomposition du méthane.



(10a) Flow temperature



(10b) Scaled methane mole fraction

Figure 10. (10a) isocontours des températures de l'écoulement, (10b) isocontours de la fraction molaire en méthane adimensionnée. Les courbes épaisses et fines représentent, respectivement, les résultats obtenus avec et sans rayonnement.

## Récepteur CO<sub>2</sub> supercritique

Les cycles de Brayton qui utilisent le dioxyde de carbone supercritique (s-CO<sub>2</sub>) comme fluide de travail présentent de nombreux intérêts. Fonctionnant à haute pression (20MPa), le s-CO<sub>2</sub> possède une densité élevée qui permet de réduire le poids, le volume et la masse thermique du système de conversion. La conception du cycle est aussi simplifiée et le bloc d'alimentation est moins complexe que ceux des cycles Rankine.

Plusieurs configurations d'intégration du cycle Brayton s-CO<sub>2</sub> sont possibles, et l'une d'entre elles consiste à utiliser le s-CO<sub>2</sub> comme fluide caloporteur (et aussi comme fluide de travail). Pour cette configuration, une étude vise à déterminer des corrélations en nombre de Nusselt pour des écoulements internes tubulaires. La première partie de cette étude concerne les effets du couplage entre les transferts radiatifs et l'écoulement dans la conduite (Figure 11). Un modèle bidimensionnel a été développé qui prend en compte les propriétés thermophysiques du CO<sub>2</sub> en phase gaz et supercritique, ainsi que ses propriétés radiatives. Un des premiers résultats concerne l'influence du rayonnement sur les transferts de chaleur dans la conduite. Les figures 12a et 12b présentent, respectivement, les profils de températures simulés pour deux pressions du fluide (0.1MPa et 5MPa) avec et sans rayonnement. A mesure que la pression augmente, l'effet du rayonnement diminue devant les effets conducto-convectifs. La suite de ce travail consistera à obtenir des corrélations utiles au calcul des transferts de chaleur dans les échangeurs à CO<sub>2</sub> supercritique.

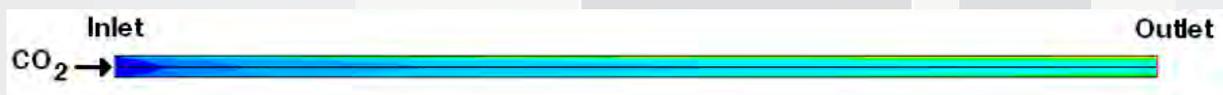
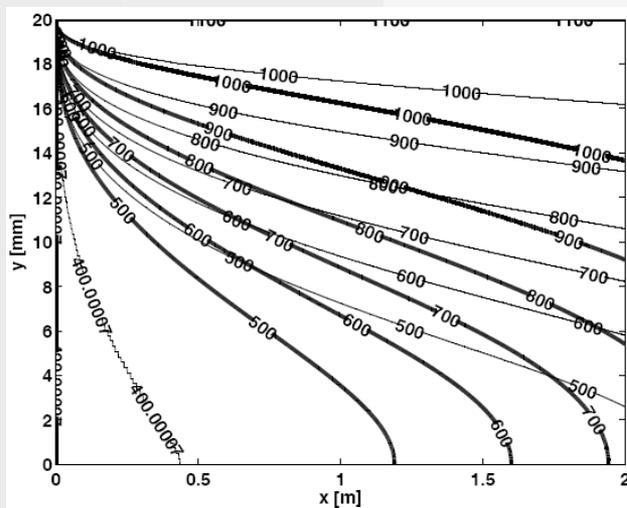
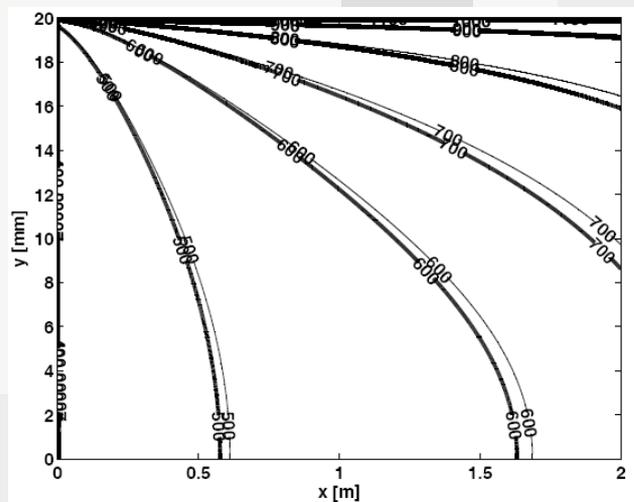


Figure 11. Représentation du tube contenant le CO<sub>2</sub> : champ axisymétrique de températures.



(12a) 0.1 MPa



(12b) 5 MPa

Figure 12. Isocontours des températures de l'écoulement pour différentes pressions de travail, (12a) 0.1 MPa, (12b) 5 MPa, vitesse d'entrée de 1m/s. Les courbes épaisses et fines représentent, respectivement, les résultats obtenus avec et sans rayonnement.

## 4. ANALYSE DE SYSTÈMES : INTÉGRATION DE COMPOSANTS ET PRÉDICTION DE PERFORMANCES

Permanents : A. Ferriere, Q. Falcoz.

Non permanents : C Dalet (Post-doc).

L'analyse de systèmes a été appliquée au cas des centrales solaires à tour avec cycle à gaz (post-doc de Corinne Dalet, CNRS, 2010-2012). L'approche proposée met en œuvre un modèle qui intègre les composants d'une centrale à tour à turbine à gaz en mode hybride, avec l'objectif de simuler son exploitation en régime quasi-stationnaire. L'analyse des interactions entre les composants permet de déterminer l'architecture la mieux adaptée aux objectifs de production électrique et de rendement de conversion solaire. Le dimensionnement des composants (puissance du champ et du récepteur solaire, capacité de stockage, gamme de température de l'air à l'entrée de la chambre de combustion) repose sur la simulation à l'échelle d'une journée dans les conditions nominales. Enfin, les performances de production et de rendement annuels sont estimées en simulant l'exploitation sur une année et un site de référence.

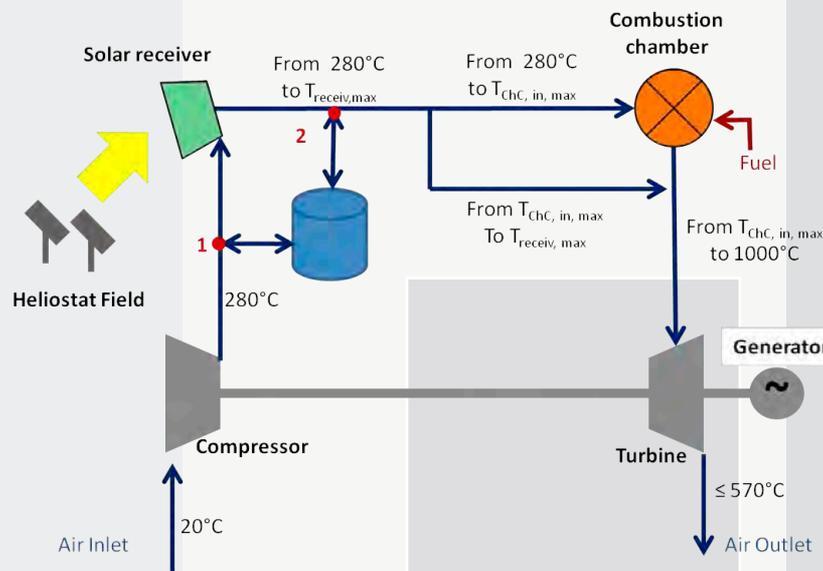
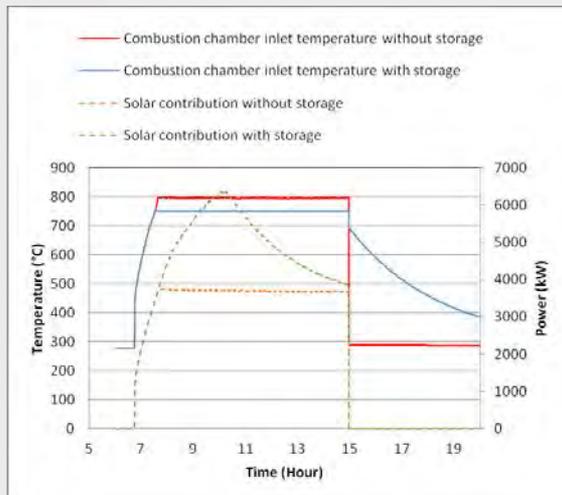
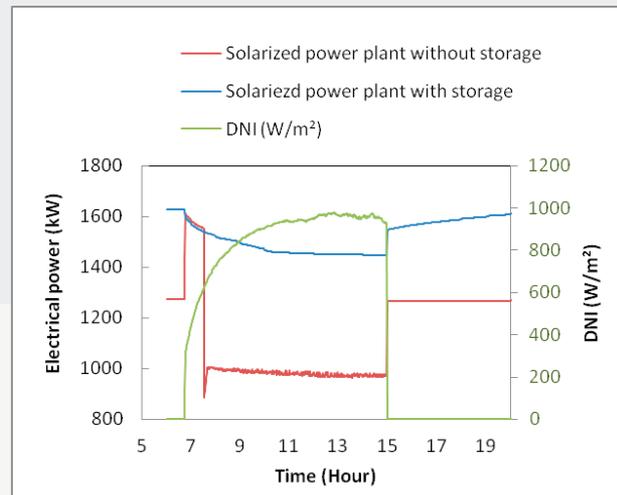


Figure 13. Architecture d'une centrale solaire à turbine à gaz hybride

Cette approche a permis d'évaluer l'influence de l'intégration d'un stockage à haute température sur les performances d'une centrale optimisée en mode hybride (Figure 13). Dans l'exemple illustré ici (figure 14), la plage de fonctionnement stable de la chambre de combustion est 400 °C – 750 °C (température d'entrée) et la gamme de température de sortie du récepteur solaire est 280 °C - 800 °C, alors que la température nominale d'entrée turbine est de 1000 °C. Dans le cas de figure sans stockage, la chambre de combustion est by-passée lorsque la température de sortie du récepteur solaire dépasse 750°C. A l'inverse, lorsque la température en sortie du récepteur solaire chute en-dessous de 400 °C (ensoleillement faible), la température de sortie de la chambre de combustion est limitée par le débit maximum de carburant autorisé pour garantir une combustion stable. Dans ces deux modes de fonctionnement dégradés, la puissance électrique et le rendement de cycle sont diminués. Le stockage permet de conserver un régime de fonctionnement proche de l'optimum dans ces deux situations. Dans une large gamme d'ensoleillement et sans dépasser 750°C, le récepteur fournit un excédent de puissance qui est stocké. A l'inverse, sous faible ensoleillement, le stockage restitue de la puissance de sorte que la température à l'entrée de la chambre de combustion demeure supérieure à 400 °C. La turbine fonctionne en mode hybride et la ressource solaire est exploitée au mieux. La température nominale en entrée turbine (1000 °C) est toujours atteinte et la production électrique est stabilisée.



(14a)



(14b)

Figure 14. Evolution des paramètres (a) et de la production électrique (b) d'une centrale solaire à turbine à gaz hybride avec et sans stockage pour un jour réel.

## 5. SYSTÈMES HYBRIDES SOLAIRE-BIOMASSE/DÉCHET

Permanents : D. Gauthier, G Flamant, Q. Falcoz.

Non permanents : J. Sora (Doc), A. Reyes Urrutia (Doc).

L'utilisation conjointe de l'énergie solaire concentrée et de la biomasse (ou des déchets) permet de concevoir des procédés de production d'électricité ou de combustibles entièrement renouvelables ou à très faible émission de  $\text{CO}_2$ . Deux approches sont envisagées : (1) valorisation de la biomasse (des déchets) par traitement thermique solaire ; (2) hybridation de centrales solaires avec la biomasse (les déchets). La voie (1) est abordée en collaboration avec le laboratoire RAPSODEE (EMAC, Albi) et avec l'Australie (Professeur H. Wu, Perth) ; la voie (2) fait l'objet d'une collaboration avec l'Argentine (Professeur G. Mazza). Ce nouveau thème met à profil l'acquis de l'équipe dans le domaine de la simulation de la combustion des déchets organiques contenant des métaux lourds, en effet la biomasse et les déchets mobilisables pour les procédés hybrides peuvent être pollués par des métaux.

### Modèle CFD de la cinétique de combustion d'une particule carbonée

Un modèle CFD 2D local de combustion d'une particule carbonée (biomasse, déchet ...) incluant la vaporisation de métaux lourds a été développé. Ce modèle inclut la pyrolyse, la combustion des volatils et la combustion du charbon résiduel, et intègre dans le processus de combustion une expression de la cinétique de vaporisation d'un métal. Les phénomènes hétérogènes (combustion du charbon résiduel et vaporisation du métal lourd) ont été pris en compte par une extension au code FLUENT sous forme d'UDFs (user-defined functions). Les équations ont été résolues à l'aide du logiciel de CFD FLUENT12.1.4, qui met en œuvre la discrétisation aux volumes finis. Bien que cette simulation soit en 2D, la longueur de la particule cylindrique a été prise comme axe Z afin de prendre en compte le volume de la particule. Le logiciel résout numériquement l'équation de Navier-Stokes, l'équation de conservation de masse, l'équation d'énergie locale et l'équation de transfert d'énergie radiative dans le fluide et dans la particule poreuse.

La Figure 15 montre les gradients de température dans la particule ainsi que la décroissance de la taille de particule à différents temps pour les températures limites du domaine considéré (923 et 1073K). Comme attendu, le diamètre de particule décroît plus vite lorsque la température augmente. Les résultats montrent que le temps de consommation complète de la particule est légèrement différent à 923 et 1073K (respectivement 174s et 170s). Cette différence est due à la diffusion, qui contrôle les phénomènes et qui induit la réaction hétérogène non catalytique à la surface de la particule.

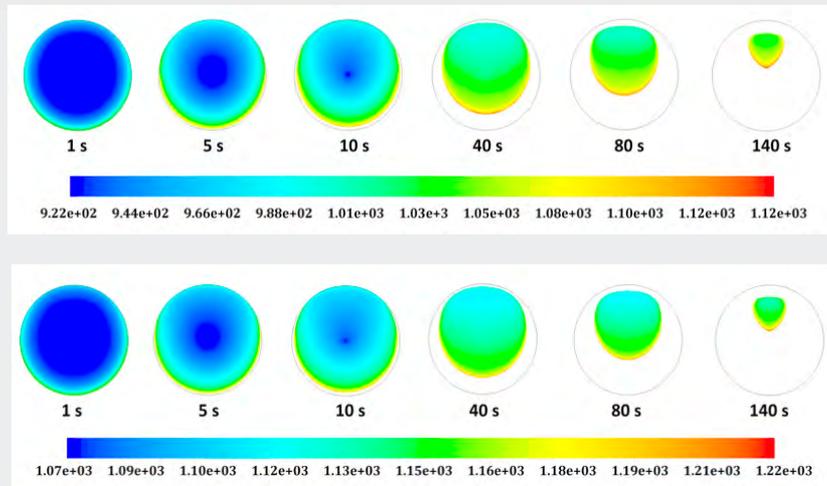


Figure 15. Profils transitoires de température dans la particule à 923K (sup) et à 1073K (inf)

La Figure 16 compare, pour différentes températures, les profils temporels de la concentration en Cd dans la particule en combustion avec les profils expérimentaux obtenus par le groupe au cours du travail de thèse de Q. Falcoz (2008). La comparaison est très satisfaisante, et les résultats montrent à quel point la température affecte la vaporisation du métal.

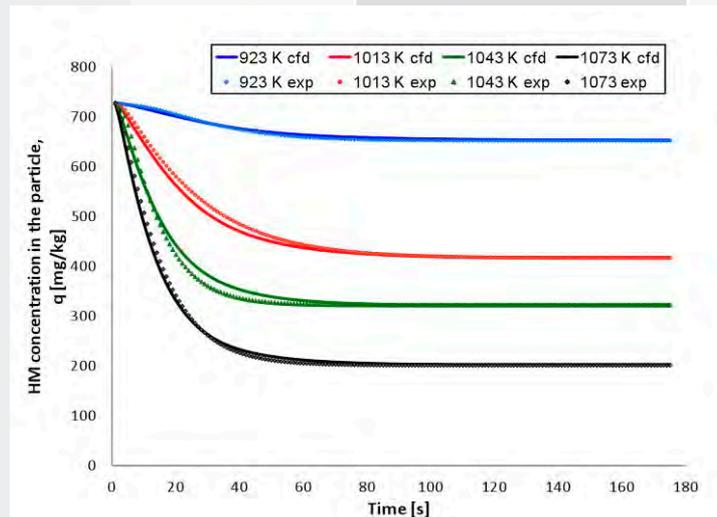


Figure 16. Comparaison entre les profils de concentration en Cd dans la phase solide prédit (modèle CFD) et expérimental, dans le domaine de température 923 K à 1073 K.

Ce modèle CFD est en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que le modèle de particule non isotherme développé précédemment pour l'incinération en lit fluidisé, qui combinait un modèle de combustion asymptotique pour décrire la combustion du solide carboné et un modèle à cœur rétrécissant pour prendre en compte la vaporisation du métal lourd.

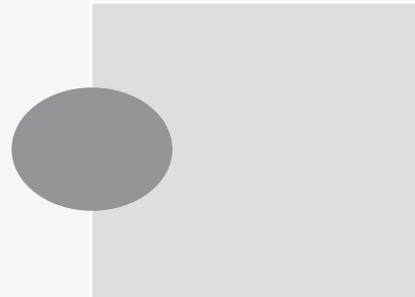
Axe 2 : Conversion, stockage et transport de l'énergie

RAYONNEMENT ET CENTRALES SOLAIRE

1. Récepteurs solaires à haute température pour la conversion de l'énergie solaire en électricité
2. Modélisation des systèmes optiques concentrateurs
3. Rayonnement et transferts couplés dans les récepteurs et réacteurs solaires
4. Analyse de systèmes : intégration de composants et prédiction de performances
5. Systèmes hybrides solaire-biomasse/déchet

Participants	1	Permanents : A. Ferriere, C. Caliot, G. Flamant, Q. Falcoz, P. Neveu, A. Perez. Non permanents : B. Grange (Doc), D. Bellard (Doc), Q. Li (Doc), D. Verdier (Doc), Z. Wu (Doc), C. Dalet (Post-doc), N. Guerin (CDD), M. Tessonnaud (CDD).
	2	Permanents : C. Caliot, G. Flamant, A. Ferriere, E. Guillot.
	3	Permanents : C. Caliot, G. Flamant, S. Abanades Non permanents : S. Rodat
	4	Permanents : A. Ferriere, Q. Falcoz. Non permanents : C Dalet (Post-doc).
	5	Permanents : D. Gauthier, G Flamant, Q. Falcoz. Non permanents : J. Sora (Doc).
Collaborations	1	- CEA LITEN - LTN, Nantes (L. Luo, B. Rousseau) - ENISE, St Etienne - Université de Tel Aviv, Israël (Prof. A. Kribus) - Key laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System of Chinese Academy of Sciences, Institute of electrical engineering, Beijing, 100190, China (Prof. Z. Wang) - State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, China (Prof X. Yuan)
	2	-HPC-SA -RAPSODEE (EMAC)
	3	-EM2C (ECP, Paris) -RAPSODEE (EMAC, Albi) -GDR ACCORT
	4	
	5	- Instituto Multidisciplinario de Investigación y Desarrollo de la Patagonia Norte, IDEPA (CONICET-UNCo), Neuquen, Argentine (Prof. G Mazza). - Department of Chemical Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Faculty of Science and Engineering Curtin University, Perth, Australia (Prof. H. Wu) - South China Technical University, School of Electrical Power, Guangzhou, China (Prof. J. Lu) -RAPSODEE (EMAC, Albi)

Contrats	1	EDF R&D ADEME Solar EuroMed ANR OPTISOL (SEED) MAE, Coopération Franco-Israélien (P2R ISRAEL 2012, PROJET N° 28098XA)
	2	SFERA, EC Project FP7 (2009-2013)
	3	SOLHYCARB, EC project FP7 (2006-2010)
Publications (voir bibliographie)	2, 4, 9, 10, 17, 20, 21, 22, 24, 28, 29, 40, 53, 65, 69, 70, 83, 84, 85, 93, 95, 96, 116, 125, 136, 137. Brevets : 169, 170, 173, 174, 175.	





CHAPITRE 5

THERMOPHYSIQUE ET ÉCOULEMENTS

# THERMOPHYSIQUE ET ÉCOULEMENTS

L'objectif de cette équipe de recherche est l'optimisation des transferts de chaleur au sein des récepteurs solaires hautes températures et le développement de connaissances liées au vieillissement de matériaux soumis à haut flux thermique.

L'optimisation de ces récepteurs solaires passe par l'amélioration des échanges thermiques avec le fluide de travail (notamment de l'air) et par la réduction des pertes de charge lors de son passage dans le récepteur. La performance des récepteurs est fortement liée à leur architecture interne, siège des échanges thermiques gaz/solide. Par ailleurs, les récepteurs solaires subissent des agressions thermiques violentes et cycliques. Ils utilisent, soit des matériaux métalliques, soit des céramiques. Les conditions extrêmes dans lesquelles ils fonctionnent sont responsables de la dégradation prématurée de leurs capacités thermiques et mécaniques. En particulier, leur capacité à absorber de façon optimale l'énergie solaire, pour la transmettre au fluide de travail, se trouve affectée.

## 1 ECOULEMENTS ET TRANSFERTS

Permanents : G. Olalde, A. Toutant, F. Bataille, M. Daumas

Non permanents : F. Aulery, A. Colleoni S. Cordillet, X. Daguert, S. Ouajdi, P. Vilamajo, G. Baud

Les travaux de la thématique « écoulements et transferts » traitent de l'intensification des transferts de chaleur au sein de systèmes solaires. Les principaux enjeux scientifiques sont :

- comprendre comment les forts gradients thermiques modifient la structure de l'écoulement (turbulent et fortement anisotherme),
- définir et évaluer la géométrie, notamment pariétale, des systèmes afin d'obtenir les meilleurs rendements énergétiques,
- étudier le potentiel des matériaux pour répondre au mieux aux spécifications de température et de pression du procédé.

Ces enjeux nécessitent une stratégie d'étude multi échelles, utilisant différents niveaux de description physique.

La figure 1 représente cette stratégie multi échelles, de la recherche en amont jusqu'à l'application

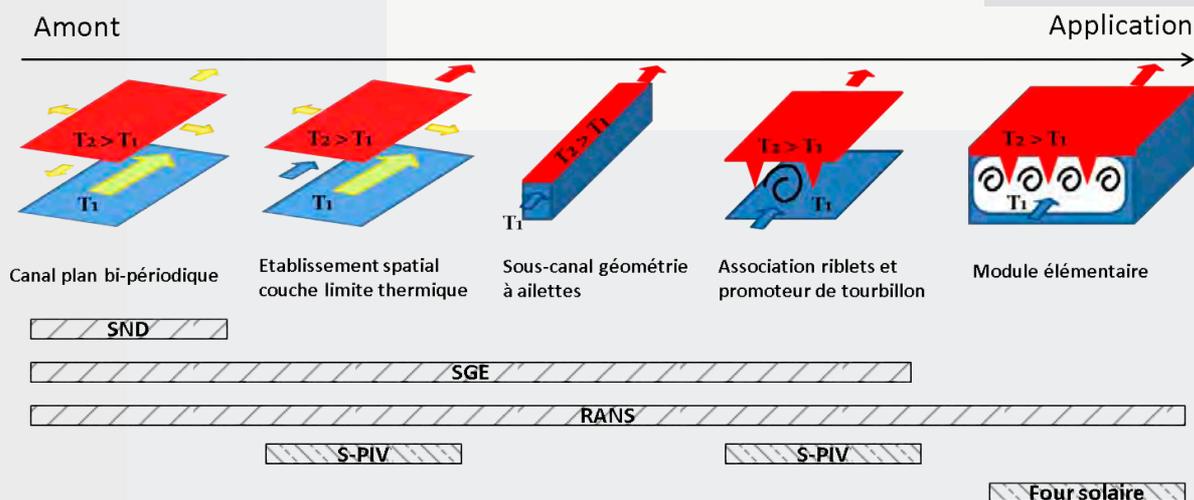


Figure 1 : Principales géométries d'études pour l'intensification des transferts de chaleur

La force de cette stratégie réside dans l'étude de niveaux de description intermédiaire qui permettent de faire des ponts entre les études amont et l'application finale.

Ces niveaux permettent également de dissocier les effets des différents paramètres : gradient de température, établissement spatial, présence de paroi, géométrie complexe, interaction fluide/structure. Ainsi, une meilleure compréhension des couplages complexes entre la turbulence et les forts gradients thermiques nécessite des simulations fines où toutes les échelles de l'écoulement sont explicitement résolues. On utilise alors des simulations numériques directes (SND) ou des simulations des grandes échelles (SGE) associées à des moyens de diagnostic optique par nappe laser « S-PIV » (Stéréo Particle Image Velocimetry) dans une soufflerie (MEETIC) dédiée à ces types d'écoulement (figure 2).

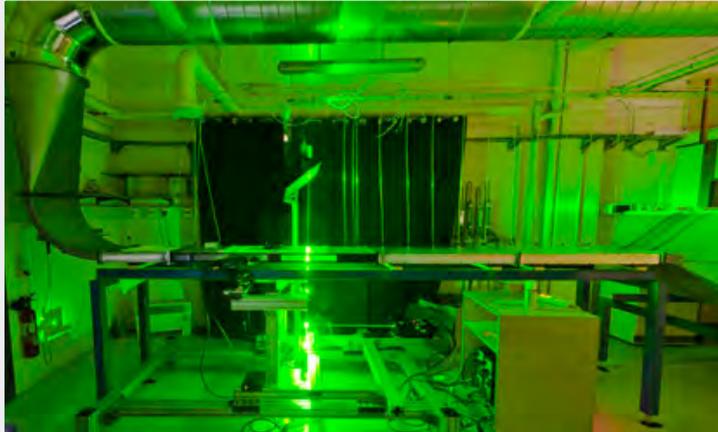


Figure 2 : Soufflerie 'MEETIC' pour l'étude d'écoulements turbulents par Stereo PIV.

Toutefois, la recherche d'une géométrie optimisée de récepteur nécessite une étude paramétrique, c'est à dire de nombreuses simulations. On utilise alors des modèles statistiques (RANS pour Reynolds Average Navier-Stokes). Ces modèles fournissent moins d'informations, mais sont numériquement beaucoup plus économiques. Les géométries sélectionnées sont alors revues avec des simulations numériques fines (SND ou/et SGE) associées à des moyens de diagnostic optique (S-PIV) en soufflerie. Lorsqu'une géométrie innovante est identifiée, on utilise alors le motif de base pour concevoir un module d'échangeur élémentaire. Cette étape s'appuie sur des modèles RANS et des expérimentations au four solaire de 1 MW du laboratoire à Odeillo. Les études les plus fines (SND, SGE et S-PIV) renseignent les études plus globales (RANS et expérimentations solaires). Enfin, il est important d'insister sur la complémentarité des moyens numériques et expérimentaux mis en œuvre permettant une validation de qualité pour les simulations. En effet, seuls les moyens expérimentaux garantissent la validité des résultats obtenus. Les actions de la thématique se partagent en deux volets : développement de moyens numériques et expérimentaux, et études physiques.

### **1.1 Développement de moyens numériques et expérimentaux**

Concernant les moyens numériques, nous avons amélioré l'algorithme de résolution des équations à faible nombre de Mach de Trio\_U (logiciel développé par le CEA). La précision du schéma en temps et du schéma de convection a été augmentée. Ainsi, le couplage entre la vitesse et la température est pris en compte de façon encore plus fine. Nous avons également réalisé des développements importants pour le post-traitement afin d'étudier, dans le domaine spectral, chacun des termes de l'équation de l'énergie cinétique turbulente.

Un objectif à long terme est de doter le laboratoire PROMES d'un code de calcul capable de simuler des écoulements turbulents fortement anisothermes. Dans des travaux préliminaires, nous avons choisi de développer une méthode LBM (Lattice Boltzmann Method) sur GPU (processeur graphique). Le verrou scientifique réside dans le caractère fortement anisotherme de l'écoulement.



Figure 3. Test d'un module en céramique au foyer du concentrateur de 1MW

Par ailleurs, un développement important sur les techniques des connectiques céramique-métal fonctionnant à haute température et sous pression a été mené.

## 1.2 Etudes physiques

Avec le logiciel Trio\_U, nous avons réalisé une simulation numérique directe de référence d'un écoulement turbulent soumis à un fort gradient de température. Le maillage utilisé contient 470 millions de points. Le calcul a été effectué en parallèle avec 4096 cœurs au CINES. A notre connaissance, il s'agit de la simulation la plus précise jamais réalisée sur ce type d'écoulement. A partir des données générées, nous avons mis en évidence des phénomènes de couplages entre la thermique et la dynamique. Nous avons par exemple montré que, soumis à un fort gradient de température, les profils de vitesse s'éloignent des lois classiques. Nous avons également retrouvé ce résultat en simulation des grandes échelles de l'établissement spatial d'une couche limite thermique.

Concernant la « géométrie à ailettes », nous avons montré que les simulations de types RANS et LES donnent des résultats comparables. En revanche, on constate que les résultats obtenus avec des corrélations sont relativement éloignés. Cela s'explique sans doute par la non-validité de ces corrélations lorsque l'écoulement est soumis à un fort gradient de température.

Dans le domaine de la structuration des surfaces, des modèles statistiques RANS (Reynolds Average Navier Stokes) pour une convergence rapide des résultats ont permis de balayer un grand nombre de combinaisons actuators-riblets. Notamment, des riblets de formes arrondies, triangulaires, rectangulaires, ellipsoïdales, dissymétriques ont été simulés. Ces nombreuses simulations ont permis de définir une géométrie performante.

Afin de s'assurer des performances prédites par le modèle RANS, deux validations ont été entreprises: une comparaison avec une simulation de grandes échelles (LES) ainsi qu'une comparaison expérimentale à l'aide du diagnostic optique SPIV (Stereo Particle Image Velocimetry). Malgré certaines différences, les premiers résultats montrent que le classement des différentes géométries en fonction de leur performance, obtenu à partir de simulation de type RANS, est bon.

Les expériences conduites (figure 3) au four de 1MW du laboratoire sur des modules en carbure de silicium, ont montré qu'ils étaient tout à fait adaptés à la réalisation de récepteurs solaires à très haute température et sous pression.

Ces expériences ont également validé la géométrie optimisée à partir de simulations numériques. En effet, les températures de sortie de l'air et les rendements des modules pilotes de plusieurs dizaines de kilowatts sont excellents.

## 2 THERMOPHYSIQUE ET MATÉRIAUX

Permanents : B. Claudet, O. Faugerox, G. Olalde

Non permanents : A. Boubault

Les matériaux utilisés dans la conversion thermodynamique solaire, en particulier ceux composant les récepteurs solaires, subissent des agressions thermiques intenses et cycliques. Ces conditions extrêmes de fonctionnement peuvent entraîner une dégradation prématurée de leurs performances thermiques et mécaniques, notamment leur capacité à absorber de façon optimale le rayonnement solaire concentré pour le transformer en chaleur transmise au fluide de travail. Bien que les conséquences sur l'efficacité d'une centrale solaire soient importantes, des travaux approfondis sur le vieillissement de ces matériaux sont quasi inexistantes.

Les objectifs poursuivis dans cette action s'orientent :

- vers l'identification des principaux paramètres responsables du vieillissement à l'aide de codes de simulation. Cette approche permet la définition et l'analyse des indicateurs représentatifs des agressions thermiques, afin de mieux comprendre le comportement des matériaux sous différentes conditions d'agression,
- vers le développement de moyens expérimentaux à source solaire concentrée pour le vieillissement accéléré de matériaux, associés à des méthodes de diagnostic des propriétés thermiques de surface et dans la masse.

Le matériau sélectionné dans le cadre de cette action est d'Inconel 625 recouvert d'une couche de peinture noire, absorbante dans le spectre solaire (Pyromark 2500). Ce matériau est utilisé dans la plupart des récepteurs solaires métalliques fonctionnant à des températures supérieures à 500°C

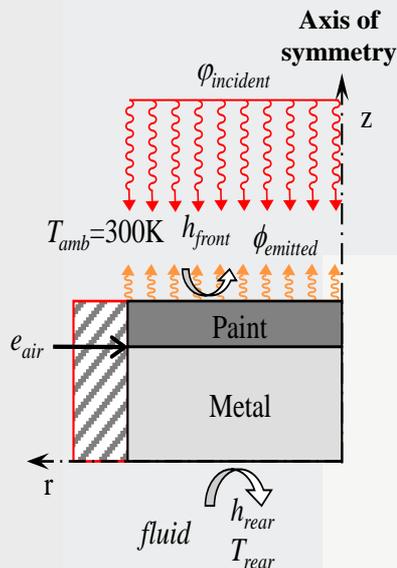
### 2.1 Modélisation des agressions thermiques

Un modèle 2D axisymétrique a été développé pour décrire les transferts thermiques dans le matériau (plaque plane, figure 4). Différents indicateurs décrivant son état thermique ont été sélectionnés : température au centre de la face avant, gradient thermique axial entre la face avant et la face arrière, gradient thermique axial à l'interface peinture/métal au centre de l'échantillon, et enfin, gradient thermique radial entre le centre et le bord de l'échantillon. Ces quatre indicateurs sont dépendants des paramètres du modèle et des conditions aux limites.

A partir de ce modèle, trois études de sensibilité ont été menées.

La première concerne le régime stationnaire. Elle permet de sélectionner la configuration de conditions aux limites qui conduit aux contraintes les plus importantes dans le matériau, afin d'accélérer le processus de vieillissement. Pour les différentes configurations envisagées, les valeurs des indicateurs thermiques sont calculées par le modèle pour différentes valeurs des coefficients de convection, de la densité du flux incident, de la température de la face arrière et de l'épaisseur de la lame d'air entre le métal et la peinture. L'influence de chacun de ces paramètres sur les indicateurs est analysée séparément.

La configuration optimale est celle qui prend en compte des échanges en face arrière, les faces latérales étant isolées (figure 4).



Une seconde étude de sensibilité, toujours en régime stationnaire, permet de sélectionner les propriétés du matériau qui ont la plus forte influence sur les valeurs des indicateurs et qu'il faudra donc suivre pour évaluer le vieillissement du matériau. Il s'agit de l'absorptivité, de l'émissivité, de la conductivité thermique et de la résistance de contact peinture/métal

La troisième étude de sensibilité est développée en régime variable, pour définir les paramètres caractéristiques des cycles radiatifs auxquels le matériau devra être soumis en vue d'accélérer son vieillissement. Un nouvel indicateur est pris en compte : le gradient de température temporel au centre de la face avant, qui permet de caractériser le choc thermique subi par le matériau.

Figure 4. Conditions aux limites pour la configuration choisie



## 2.2 Moyens expérimentaux pour l'étude du vieillissement

Figure 5 : Dispositif expérimental solaire 'SAAF'

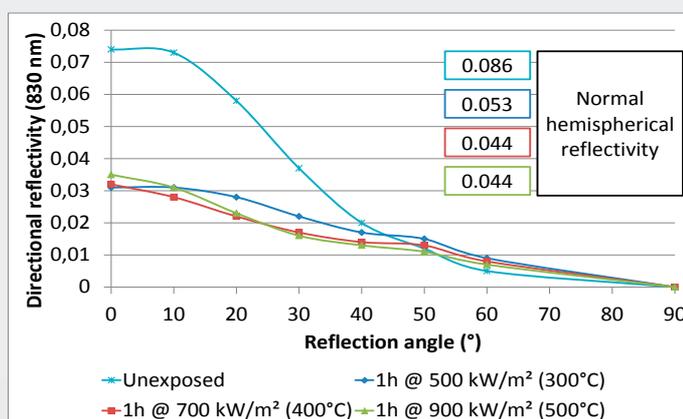


Figure 6. Mesure de la réflectivité directionnelle pour des échantillons ayant subi différents cycles radiatifs

A partir des conclusions de ces différentes études de sensibilité, le dispositif expérimental SAAF (Solar Accelerated Aging Facility) a été développé et mis en place au foyer d'un four solaire parabolique de 2 kW (figure 5), pour soumettre les échantillons à des cycles radiatifs afin d'accélérer leur vieillissement.

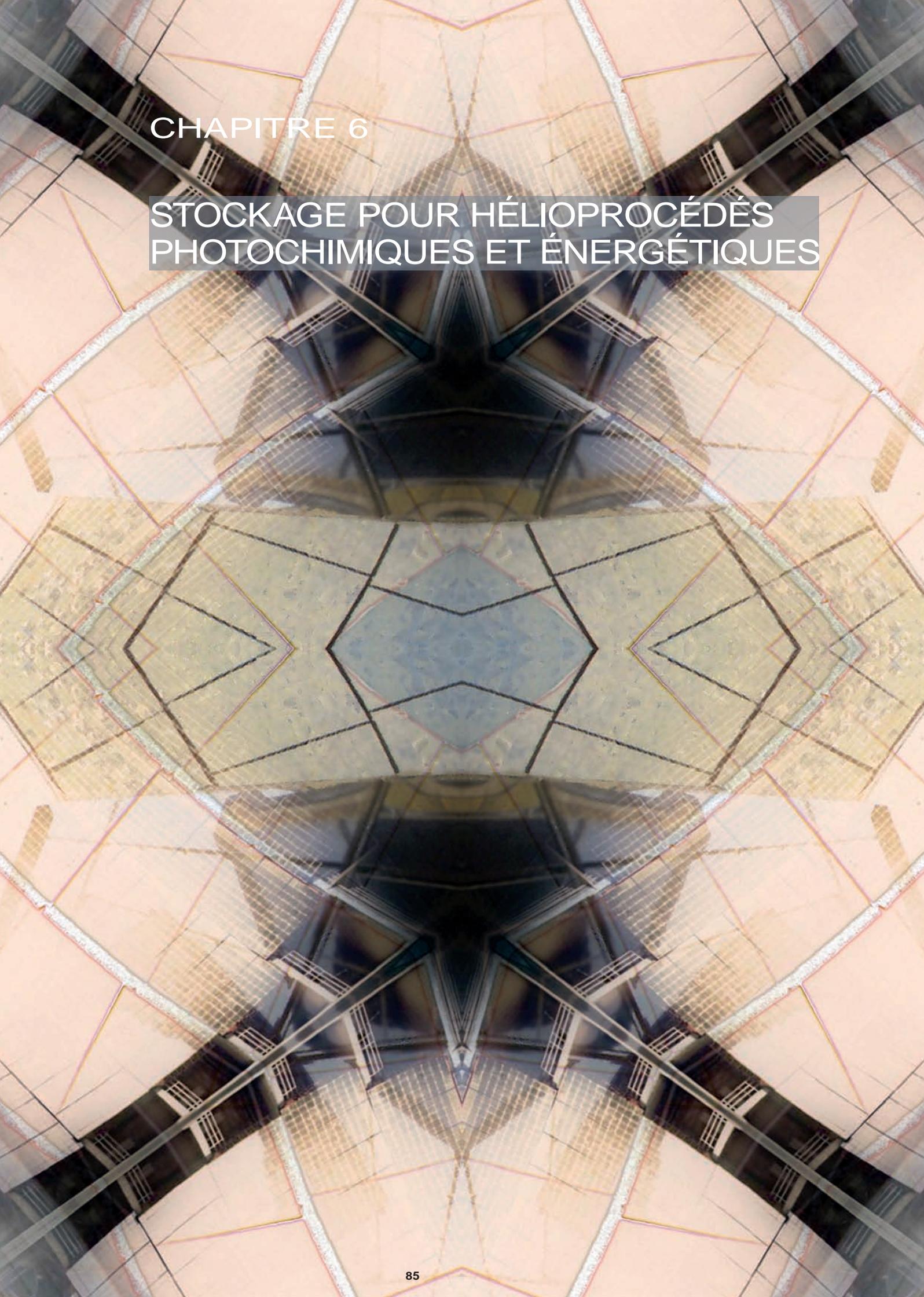
Les cycles retenus sont des créneaux, le flux moyen, l'amplitude, la période et le nombre de cycles étant des paramètres ajustables.

Enfin, l'évolution de la réflectivité des échantillons est étudiée à l'aide du réflectomètre à fibres optiques « DISCO » (figure 6).

En parallèle, un banc de méthode flash, installé au four solaire de la DGA et associé à un algorithme de méthodes inverses, permet de suivre l'évolution de la diffusivité de ces mêmes échantillons.

Les résultats obtenus sur nos échantillons vieillis artificiellement à l'aide du dispositif SAAF seront comparés à ceux obtenus sur des matériaux vieillis en conditions réelles, prélevés sur les récepteurs haute température de la plateforme PSA du CIEMAT (Espagne).

<p>Axe 2 : Conversion, stockage et transport de l'énergie</p> <p><b>THERMOPHYSIQUE ET ÉCOULEMENTS</b></p> <p>1. Ecoulements et transferts 2. Thermophysique et matériaux</p>		
Participants	1	<p>Permanents : Gabriel Olalde, Adrien Toutant, Françoise Bataille, Marc Daumas</p> <p>Non permanents : Frédéric Aulery, Arnaud Colléoni, Sophie Cordillet, Xavier Daguenet, S. Ouajdi, P.</p>
	2	<p>Permanents : Bernard Claudet, Olivier Faugeroux, Gabriel Olalde</p> <p>Non permanent : Antoine Boubault</p>
Collaborations	1	LML - UMR - CNRS 8107
	2	DGA-Odeillo
Contrats	1	TACSOL, ANR - PRECODD SICSOL, Contrat TOTAL, partenariat BOOSTEC (MERSEN)
	2	SFERA – JRA - WP 14, Europe Integrating Activity, FP7
Publications (voir bibliographie)	<p>18, 44, 73, 107, 115, 146, 147, 156.</p> <p>Brevet: 173</p>	



CHAPITRE 6

STOCKAGE POUR HÉLIOPROCÉDÉS  
PHOTOCHEMISTIQUES ET ÉNERGÉTIQUES

## STOCKAGE POUR HÉLIOPROCÉDÉS PHOTOCIMIQUES ET ÉNERGETIQUES

Les procédés solaires s'intègrent de manière d'autant plus naturelle dans les filières industrielles qu'ils respectent de la manière la plus proche possible les critères définissant les éco-technologies. Au sens de l'union européenne, celles-ci englobent « les techniques intégrées qui évitent la formation de polluants durant les procédés de production, les techniques en bout de chaîne qui réduisent les rejets dans l'environnement de toute substance polluante générée, mais également les nouveaux matériaux, les procédés de fabrication économes en énergie et en ressources ». Interconnecter l'utilisation de l'énergie solaire avec une démarche de valorisation des déchets apparaît ainsi de fait comme une approche pertinente. Cette démarche est abordée au travers de nos activités de recherche selon deux approches distinctes mais souvent complémentaires. La première consiste à permettre, à partir de l'utilisation directe de la ressource solaire, la valorisation de déchets ou résidus issus de processus de production, de transformation ou d'utilisation, qu'ils s'agissent de matériaux solides, d'effluents liquides ou gazeux. La seconde consiste à offrir à des matériaux recyclés issus de déchets de nouveaux usages au sein de procédés solaires améliorant ainsi leur impact énergétique global. Dans cette dernière perspective, intégrer des moyens de stockage en symbiose avec le principe de la valorisation de déchets, constituent une voie de développement privilégiée. Qu'il s'agisse de stockage d'énergie ou de matière, cette fonctionnalité permet en effet de s'affranchir de la discontinuité de la ressource solaire, de fiabiliser, sécuriser et très souvent améliorer fortement l'efficacité des procédés solaires en minimisant le recours à une énergie fossile de complément.

L'eau avec l'énergie sont les deux matières premières indispensables au développement de la communauté humaine. Pour ces deux très vastes domaines, les procédés solaires apportent des réponses d'ores et déjà efficaces et reconnues (énergie) ou en voie de développement et complémentaires vis-à-vis des technologies existantes (traitement de l'eau). Ils constituent ainsi le cadre applicatif idéal de notre démarche.

Au regard de ces objectifs d'ordre général qui couvrent l'ensemble de l'activité de l'équipe, deux thématiques sont actuellement tout particulièrement étudiées. La première concerne le développement complet d'une filière basée sur la valorisation de matériaux en fin de cycle de vie, et destinée à l'intégration de stockages d'énergie haute température (de 200 à 1000°C) pour centrale électro-solaire et procédés similaires. Les quantités très élevées de tout matériau destiné à cette application qui constitue un enjeu majeur, conduisent en effet à privilégier l'utilisation de matériaux issus du recyclage de déchets, par nature économiquement intéressants et très favorables au bilan en énergie grise. Cette voie est actuellement explorée pour différents types de déchets tels que les isolants amiantés, les cendres volantes de centrales à charbon ou d'incinérateurs de déchets, les laitiers de la sidérurgie, en prenant en compte l'ensemble des contraintes liées à une filière complète de production et d'intégration: inertage par fusion, propriétés thermo-physiques (jusqu'à 1000°C); mise en forme d'échangeurs-stockeurs; modélisation dynamique du comportement thermique du réservoir. La seconde thématique s'inscrit dans le domaine du traitement de l'eau et porte sur l'amélioration de la qualité sanitaire des effluents par minéralisation des polluants organiques et désinfection. Le traitement est basé sur la photochimie solaire et plus particulièrement le principe de la photocatalyse hétérogène activée par rayonnement solaire. Ce procédé d'oxydation avancée offre en effet l'opportunité unique d'améliorer le niveau sanitaire d'effluents pollués par l'activité anthropique à coût énergétique nul. En parfait accord avec les concepts de chimie verte et de développement durable, il trouve de nombreuses applications qui vont du traitement de rejets industriels ou urbains à la réhabilitation de nappes phréatiques. Sur ce domaine les efforts portent tout particulièrement sur le développement de photocatalyseurs supportés et la maîtrise des transferts couplés matière-rayonnement en milieu hétérogène qui conditionnent les performances de photo-réacteurs. La faisabilité et l'efficacité d'un stockage préalable des polluants et bactéries sur adsorbant pour un traitement différé par photocatalyse solaire lorsque la ressource est abondante sont également explorées.

## 1. STOCKAGE HAUTE TEMPÉRATURE SUR DÉCHETS INDUSTRIELS.

Permanents : X. Py, R. Olives, V. Goetz, G. Hernandez,

Non permanents : J. M. Mancaux (CDD Tech.), N. Sadikki (Conv. MEN), A. Meffre (Doc), G. Dejean (Doc), A. Kere (Doc), N. Calvet (Doc).

Divers procédés énergétiques nécessitent l'emploi d'unités de stockage thermique de grandes tailles. Les forts tonnages de matériaux induits impactent fortement l'analyse de cycle de vie de ces procédés. L'équipe SHPE a été à l'origine d'une nouvelle filière basée sur le stockage en chaleur sensible mettant en œuvre des céramiques réfractaires issues du traitement d'inertage de déchets industriels (ANR Solstock). Une dizaine de déchets industriels ont été identifiés et étudiés au laboratoire : les déchets amiantés, les cendres volantes de centrales au charbon, les cendres volantes d'incinérateurs de déchets, les laitiers sidérurgiques... L'optimisation de leur traitement par fusion à 1400°C et de la formation de la céramique réfractaire au cours du refroidissement contrôlé (ANR SESCO) conditionne la production de modules échangeurs/stockeurs à géométrie adaptée au stockage d'énergie pour centrales électrosolaires, mais aussi dans le cas d'autres applications telles que le stockage d'électricité par compression d'air adiabatique (ANR Sacre).

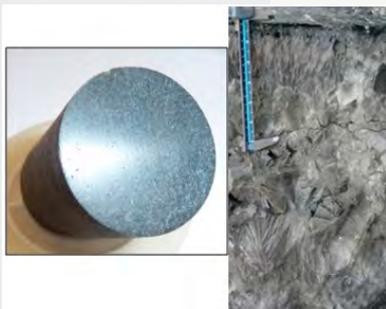


Fig. 1: Céramique réfractaire élaborée à partir de déchets amiantés.



Fig. 2: Vitrification de cendres volantes sous flux solaire concentré. La céramique est obtenue par recuit.

La démarche adoptée consiste en l'élaboration des céramiques (Figures. 1-2), leur caractérisation (DRX, MEB, diffusivité thermique, dilatation thermique, module d'Young...) et la modélisation des phénomènes de transferts et de changement de phase au cours de l'étape de refroidissement. L'étude expérimentale des étapes de refroidissement est menée dans des fours de fusion classiques et dans des fours solaires sous flux concentrés qu'il a fallu mettre au point. La caractérisation par DRX et MEB des matériaux obtenus nous informent sur la composition cristalline (Fig. 3), la taille et la forme des cristaux. La modélisation et la simulation numérique par la méthode des éléments finis du phénomène de solidification sont basées sur le couplage très fort entre les transferts de chaleur et les cinétiques de cristallisation. Les champs de température et de vitesse de cristallisation obtenus par simulation numérique sont ainsi corrélés aux observations MEB et aux caractérisations DRX. La maîtrise de l'étape de refroidissement et de la cinétique de cristallisation nous conduise à la définition et la conception des procédés d'élaboration (fusion, refroidissement contrôlé et mise en forme) des céramiques réfractaires issues de déchets.

Le comportement dynamique de modules de stockage constitués de céramiques réfractaires est simulé sous différentes conditions lors des phases de stockage/déstockage par un modèle thermique. Cet outil numérique permet de déterminer l'efficacité globale du module de stockage en fonction de ses caractéristiques de dimensionnement. La validation du modèle thermique sera effectuée à partir d'expérimentations effectuées sur un banc d'essai en cours de finalisation (Fig. 4).

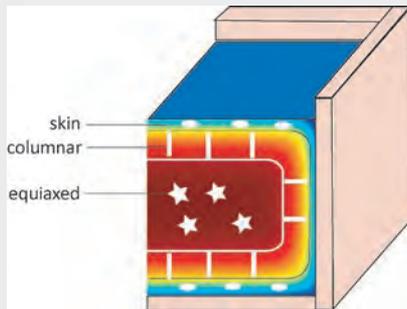


Figure 3 : Corrélation composition cristalline, cinétique de cristallisation et température lors du refroidissement.



Figure 4: Banc d'essai de stockage/déstockage d'énergie sur matériaux recyclés (900-300°C). Vue de la conduite d'air intérieure équipée de mélangeurs statiques et de plaques planes de stockage.

Enfin, la compatibilité physico-chimique de ces céramiques réfractaires avec les fluides de transfert utilisés dans les centrales électro solaires (huile de synthèse, sels fondus) est étudiée (cyclage à haute température puis analyse des phases solides et liquides). Dans le même temps, des simulations sont effectuées à l'échelle « procédé » pour prédire le comportement thermique d'un module de stockage innovant (type thermocline avec garnissage à partir de céramiques réfractaires) associant sels fondus et céramiques réfractaires (projet européen FP7 OPTS). Les performances du stockage (capacité, puissance de restitution) sont étudiées en intégrant les propriétés thermo-physiques du garnissage ainsi que sa structure macroscopique (géométrie, porosité,...)

## 2. STOCKAGE SUR MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE

Permanents : X. Py, Q. Falcoz, R. Olives.

Non permanents : N. Calvet (Doc), G. Papakokkinos (Doc).

Les procédés solaires sont largement tributaires des variations de la ressource, variations prévisibles ou imprévisibles et fortement dynamiques. Ces contraintes imposent l'usage de systèmes de stockages thermiques variés à même de satisfaire des conditions opératoires très différentes (en termes de niveaux de température, de capacité et de puissance). Compte tenu du coût des matériaux à changement de phase liquide-solide (PCM) et des difficultés de mise en œuvre associées, le stockage thermique à chaleur latente est relativement mal adapté au stockage de production qui impose des tonnages très importants. Les fortes capacités de stockage volumique des PCM qui se situent dans une échelle de plusieurs centaines de kWh par unité de volume rendent néanmoins ces matériaux attractifs pour répondre à des problématiques très spécifiques liées notamment au bon fonctionnement des centrales solaires thermiques: la protection des récepteurs solaires des centrales à tour, la protection du bloc électrique vis-à-vis des variations dynamiques du champ solaire, l'écrêtage de l'extraction de chaleur au condenseur en milieu de journée pour réduire les consommations en eau. Les travaux concernent autant l'étude des matériaux PCM que l'intensification de leurs performances (en particulier leur conductivité thermique), le dimensionnement des unités de stockage, l'intégration et la gestion du stockage dans le procédé.

Au-delà de la mesure systématique des capacités de stockage (Fig. 5) qui s'effectue par les techniques classiques de calorimétrie, l'optimisation des propriétés de transferts thermique est essentielle pour ces matériaux destinés à gérer des densités de flux élevées. Une possibilité consiste à développer des composites associant PCM et graphite naturel comme liant thermique. Cette solution efficace qui conduit à obtenir des valeurs de l'ordre de 2 à 10 W/m.K permet (i) d'associer mise en forme et conductivité thermique élevée (Fig. 6-7) lorsque le graphite

est utilisé sous forme expansé (ANR Solstock et Projet Européen Distor) ; (ii) de produire des modules sphériques (Fig. 8) performants en ajoutant le graphite sous forme de paillette au PCM (Prog. Minostock). De manière plus exploratoire des options basées sur le recyclage de métaux conducteurs comme l'aluminium sont aujourd'hui étudiées.

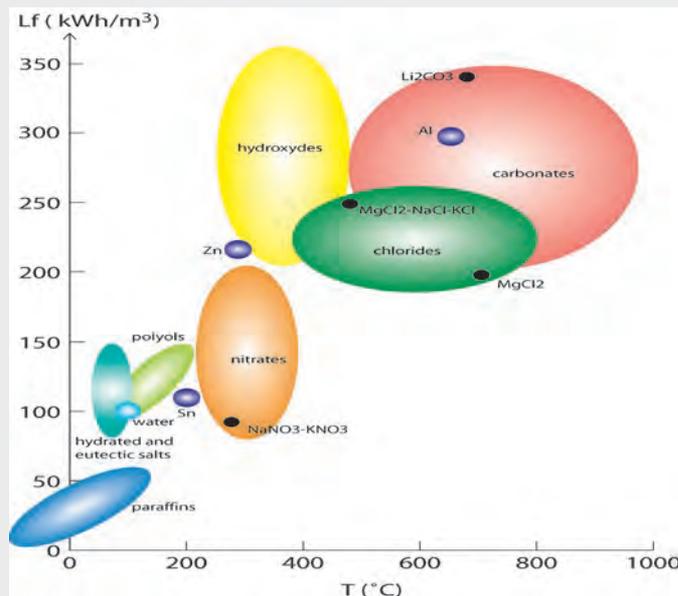


Fig. 5 : Les principales familles de matériaux à changement de phase.



Fig. 6 : Composite PCM/ENG pour la protection des récepteurs solaires (ANR Solstock).

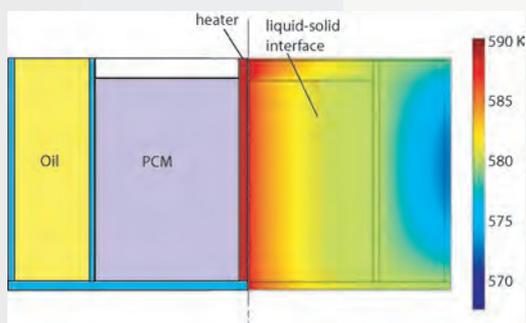


Fig. 7 : Profils de température simulés au cours de la fusion de composite  $NaNO_3$ /GNE dans un montage dédié à l'étude du changement de phase (ANR Solstock).

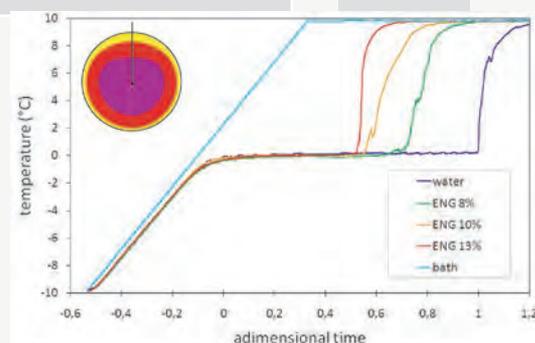


Fig. 8 : Courbes intensification de performances de modules PCM ( $\phi=10$  cm) pour le stockage de froid.

### 3. PROCÉDÉS DURABLES

Permanents : X. Py, R. Olives.

Non permanents : J.M. Mancaux (CDD), A. Jeanjean (Doc), F. Delaleux (Doc).

L'amélioration du bilan énergie des procédés consiste non seulement à accroître les performances en termes de rendement énergétique mais aussi à réduire leurs besoins en énergie primaire, leurs impacts environnementaux ainsi que leurs conflits d'usages potentiels. La dimension « développement durable » de ces procédés peut se décliner de façon illustrative selon quelques exemples d'applications visées telles que les bâtiments basse consommation et l'écoconstruction (Contrat industriel et thèse CIFRE avec Vilmor EnR) ou le refroidissement sec de centrales électrosolaires (projet ANR DryCSP).

La comparaison de l'énergie nécessaire à l'exploitation d'un bâtiment au cours de sa durée de vie avec l'énergie grise, c'est-à-dire l'énergie utilisée lors de la phase de construction, conduit à repenser le bâtiment, entre autres en termes d'isolation et d'inertie thermique. L'intégration de matériaux à forte inertie apportant simultanément une fonctionnalité de structure et une gestion thermique passive peut être réalisée à partir de matériaux céramiques recyclés. L'amélioration de l'analyse de cycle de vie de l'enveloppe et de la structure repose ainsi sur la réduction de l'extraction de nouvelles matières premières. La définition de critères de sélection couplant les propriétés d'usage et l'ACV (Fig. 9) contribue à l'identification pertinente de matériaux. La caractérisation de leurs propriétés thermophysiques apporte les informations nécessaires à la simulation thermique dynamique du bâtiment. Cette dernière permet à son tour d'optimiser leur mode d'intégration. Cette approche est complétée par l'étude d'équipements passifs comme les toitures radiatives de rafraîchissement nocturne et actifs comme les toitures solaires photovoltaïques. Celles-ci sont couplées à du stockage de l'énergie basé sur le vecteur air comprimé permettant une valorisation mécanique, électrique ou thermique à très faible impact environnemental.

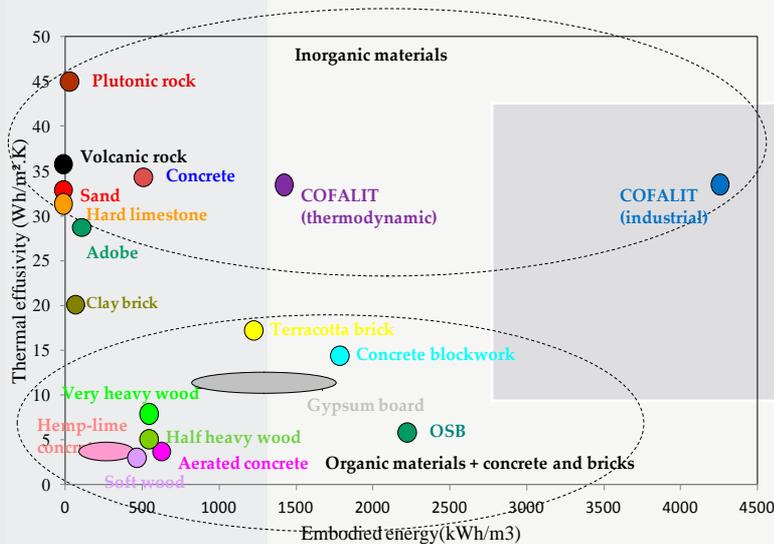


Fig. 9 : Diagramme de sélection de matériaux (effusivité thermique / énergie grise).

Dans les centrales électrosolaires, la réduction de la consommation d'eau nécessaire au refroidissement efficace au condenseur apparaît comme un enjeu majeur quant à leur développement dans les régions à faible ressource en eau. Plusieurs approches reposant sur le refroidissement sec hybridé sont abordées dans l'équipe : stockage thermique déphasé exploitant le refroidissement nocturne ; géothermie de surface bénéficiant de températures de sous-sol stables et basses ; échanges thermiques couplés convectif/radiatif exploitant le champ solaire comme macro-échangeur (ANR DryCSP, Fig. 10).

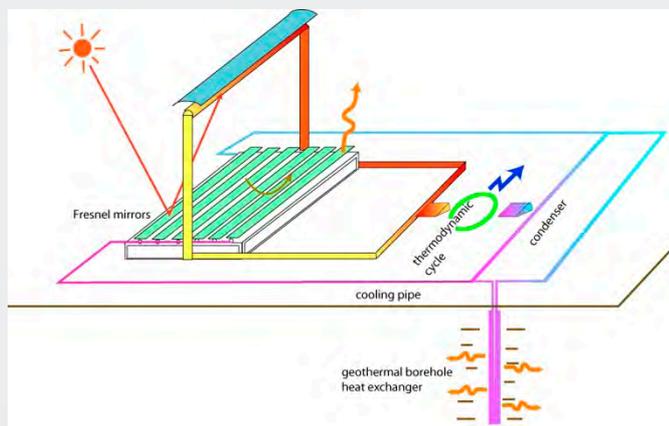


Fig. 10 : Schéma de principe du refroidissement d'une centrale solaire par hybridation entre convection/ échange radiatif/géothermie (ANR DryCSP).

#### 4. MATÉRIAUX PHOTOSENSIBLES POUR HÉLIOPROCÉDÉS

Permanents : G. Plantard, V. Goetz, D. Sacco, J.P. Cambon.

Non permanents : F. Corriea (Doc), K. Elatmani (Doc).

La catalyse hétérogène solaire qui appartient à la famille des procédés d'oxydation avancés est basée sur le principe de production d'espèces radicalaires. Pour produire ces radicaux, la photocatalyse consiste à photo-exciter un oxyde métallique (semi-conducteur) sous rayonnement ultraviolet et/ou visible, en initiant en surface des réactions d'oxydoréductions de types radicalaires. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le catalyseur solide actuellement le plus étudié en raison de ces bonnes performances et de son faible coût. Les catalyseurs sous forme de poudre en suspension développent actuellement les meilleures performances de minéralisation des polluants. Cette propriété est liée à la distribution homogène des particules qui assure une surface d'échange rayonnement-catalyseur-molécules quasi idéale. Par contre, les suspensions posent le problème du post traitement en fin d'opération pour la séparation des phases solides et liquides. Les matériaux supportés répondent à cette contrainte, mais du fait de leur configuration, entraîne une diminution nette de la capacité de traitement des médias photocatalytiques. Notre démarche vise à sélectionner et élaborer des média photocatalytiques macroporeux et à les mettre en forme de manière à optimiser leur capacité à capter le rayonnement incident et UV en particulier. L'élaboration de  $\text{TiO}_2$  supporté doit répondre à plusieurs impératifs qui constituent les enjeux des actions de recherches.

Il est impératif de maîtriser et optimiser les conditions de dépôt du catalyseur à la surface du média en s'appuyant sur des méthodes de type sol-gel. Cette démarche est abordée par un panel de caractérisations : Microscopie Electronique à Balayage associée à une technique d'analyse d'image. Il s'agit d'établir des corrélations entre les propriétés photosensibles des matériaux et leur capacité à produire des radicaux. Dans le cadre de collaborations tissées, la méthode sol-gel a été optimisée (Prog. Averoes) et la réalisation de couche polymérique pour piéger les nanoparticules de catalyseur a été validée (Université de Rouen).

Il est nécessaire d'assurer la photoexcitation la plus efficace du  $\text{TiO}_2$ , en développant une interface catalyseur-rayonnement optimale. Mesurer et maîtriser l'accessibilité de la phase photosensible au rayonnement sont les enjeux premiers à la compréhension des transferts de rayonnement au sein du procédé. Il s'agit de comprendre et d'établir des corrélations entre les propriétés des matériaux et leur capacité à absorber le rayonnement. Pour cela, un banc de mesure des propriétés optiques a été mis en place pour définir les configurations optimales (géométrie, épaisseur, concentration) menant à l'absorption totale du flux incident. Des actions ciblées ont été menées pour établir les corrélations entre, les structures des médias support du catalyseur telles que le nombre de maille ou la densité pour les mousses d'aluminium par exemple (Fig.11), la capacité du média à absorber le flux de photons incident et les performances photocatalytiques du média (Fig. 12). Dans la continuité de ce travail, des matériaux recyclés peu coûteux développant des performances équivalentes aux média de type mousse sont en cours d'évaluation (Fig.13).

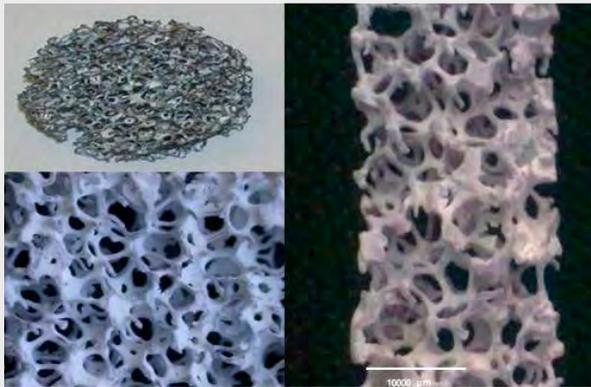


Fig. 11 Photographies de  $\text{TiO}_2$  déposé sur mousse.

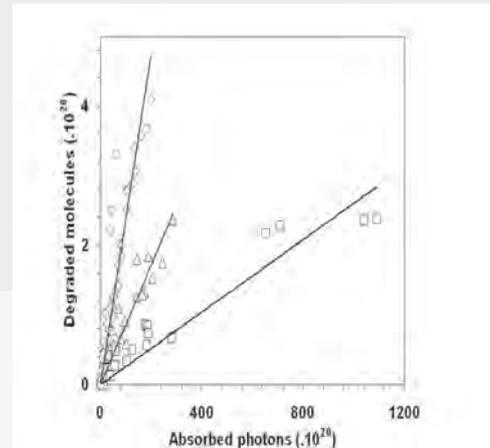


Fig. 12 Rendements photoniques apparents du catalyseur en suspension (◇), du  $\text{TiO}_2$  supporté sur mousse (Δ) et du tissu photocatalytique (□).

Il est essentiel d'élargir le spectre d'absorption du photocatalyseur vers le domaine du visible en vue d'augmenter son efficacité sous rayonnement solaire. Cet aspect est abordé par le biais de collaborations nationale (IMRCP, Projet Trans-Pyrénéen) et internationale (Projet PHC France-Roumanie Brancusi). Il s'agit de proposer des pistes d'optimisation des performances du catalyseur via la modification des propriétés de structure (bande spectrale, gap, cristallinité). Les cinétiques de photo-dégradation et de minéralisation sont déterminées sous rayonnement UV et visible.



Fig. 13 : Photographies de copeaux d'aluminium avec et sans dépôt de  $\text{TiO}_2$

## 5. PROCÉDÉS SOLAIRES DE PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE

Permanents : V. Goetz, G. Plantard, D. Sacco, J.P ; Cambon, T ;

Non permanents : Janin (Doc), F. Corriea (Doc) ; M. Kacem (Doc).

La photocatalyse hétérogène permet un traitement tertiaire d'oxydation avancée via la production de radicaux hydroxyles. Non sélectif, ce procédé est adapté à la minéralisation d'un grand nombre de polluants organiques, mais également à une action de désinfection par destruction des bactéries et/ou virus présents dans les effluents. Ce traitement, qui s'effectue à température et pression ambiante, constitue ainsi une option qui permet d'améliorer globalement le niveau sanitaire d'un effluent en travaillant directement et exclusivement à partir d'énergie solaire via l'activation du photo-catalyseur par la part UV du spectre solaire. Pour la désinfection comme pour la minéralisation de polluant, ces photo-réacteurs polyphasiques sont pilotés par le couplage entre le transfert de matière, le transfert de rayonnement en milieu hétérogène et la cinétique de dégradation ou d'abattements des molécules cibles ou organismes vivants. La maîtrise du fonctionnement de ces procédés passe par la mise en place de modèles et d'outils de simulation qui relèvent du génie des réacteurs et plus particulièrement des photo-réacteurs en tenant compte de l'ensemble des contraintes associées à la ressource solaire.

Pour atteindre cet objectif, la démarche consiste dans un premier temps à effectuer sur une boucle de laboratoire en conditions contrôlées (UV artificielles) des séries d'expérimentations

(régime d'écoulement, concentration, intensité du rayonnement) permettant de valider des modèles cinétiques (Fig. 14). La robustesse de ces modèles est ensuite testée au travers d'expériences effectuées en extérieur sur des bancs solaires (Fig. 15) dans des conditions d'irradiations nécessairement discontinues. A la suite de cette étape, les capacités de traitement sur différentes échelles de temps (mensuelle, annuelle) sont estimées par simulation via l'utilisation de banque données météorologiques. Cette démarche déjà appliquée dans le cas de produits phytosanitaires (contrat industriel CNRS-Résolution) qui constituent une classe de polluants bio-récalcitrant importante est actuellement étendue à la désinfection. Dans ce dernier cas, l'objectif à moyen terme est d'estimer la faisabilité d'un traitement par héliocatalyse pour une réutilisation des eaux usées en sortie de station d'épuration. Sur cette thématique les perspectives sont : se rapprocher de modèles phénoménologiques qui impliquent une connaissance précise des conditions d'irradiation locales dans les milieux hétérogènes (ANR Biosolis); étendre les résultats obtenus sur les suspensions au cas des média de  $TiO_2$  déposé sur support issu du recyclage de déchets ; aller vers une opération de démonstration à petite échelle sur site en travaillant directement à partir d'eau issue d'une station d'épuration.

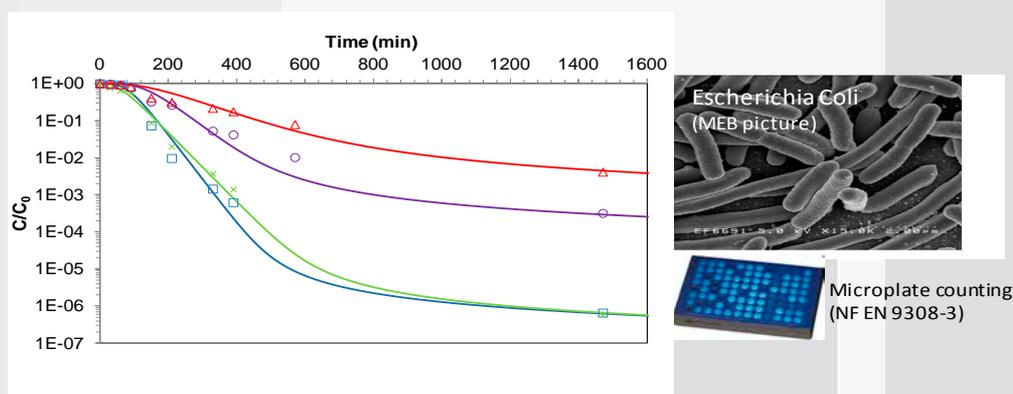


Fig. 14 : Simulations et cinétiques expérimentales d'abattement de Ecoli par une suspension de  $TiO_2$  pour des intensités d'irradiation de 10 à 40  $W_{UV}\cdot m^{-2}$ . Comptage de Ecoli par méthode normalisée sur micro-plaque.

L'hybridation sorption/photocatalyse hétérogène permet via un stockage de matière dans des adsorbants comme les carbones activés d'assurer une continuité du traitement lors des périodes de faible ou de non ensoleillement. Elle permet également d'associer efficacement les fortes capacités de séparation de polluant (ou bactéries) sur colonne d'adsorbant à un traitement différé de la pollution au cours de périodes plus longues par photocatalyse solaire. Ce concept a en partie été validé par la mesure expérimentale d'isothermes d'adsorption/désorption de polluants sur divers types d'adsorbant. L'objectif est à présent de valider le procédé complet en travaillant sur l'enchaînement des phases de saturation puis régénération d'une colonne d'adsorption par minéralisation du polluant. Le domaine applicatif visé concerne la réhabilitation des nappes phréatiques (Thèse Cifre Véolia).

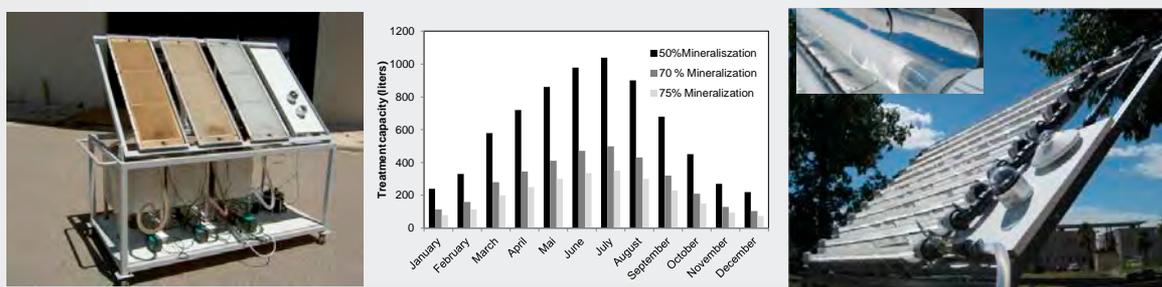


Fig. 15 : Bancs solaires de géométries plane et cylindrique avec un exemple de capacités de traitement mensuelles simulées par unité de surface irradiée dans le cas d'effluents phytosanitaire.

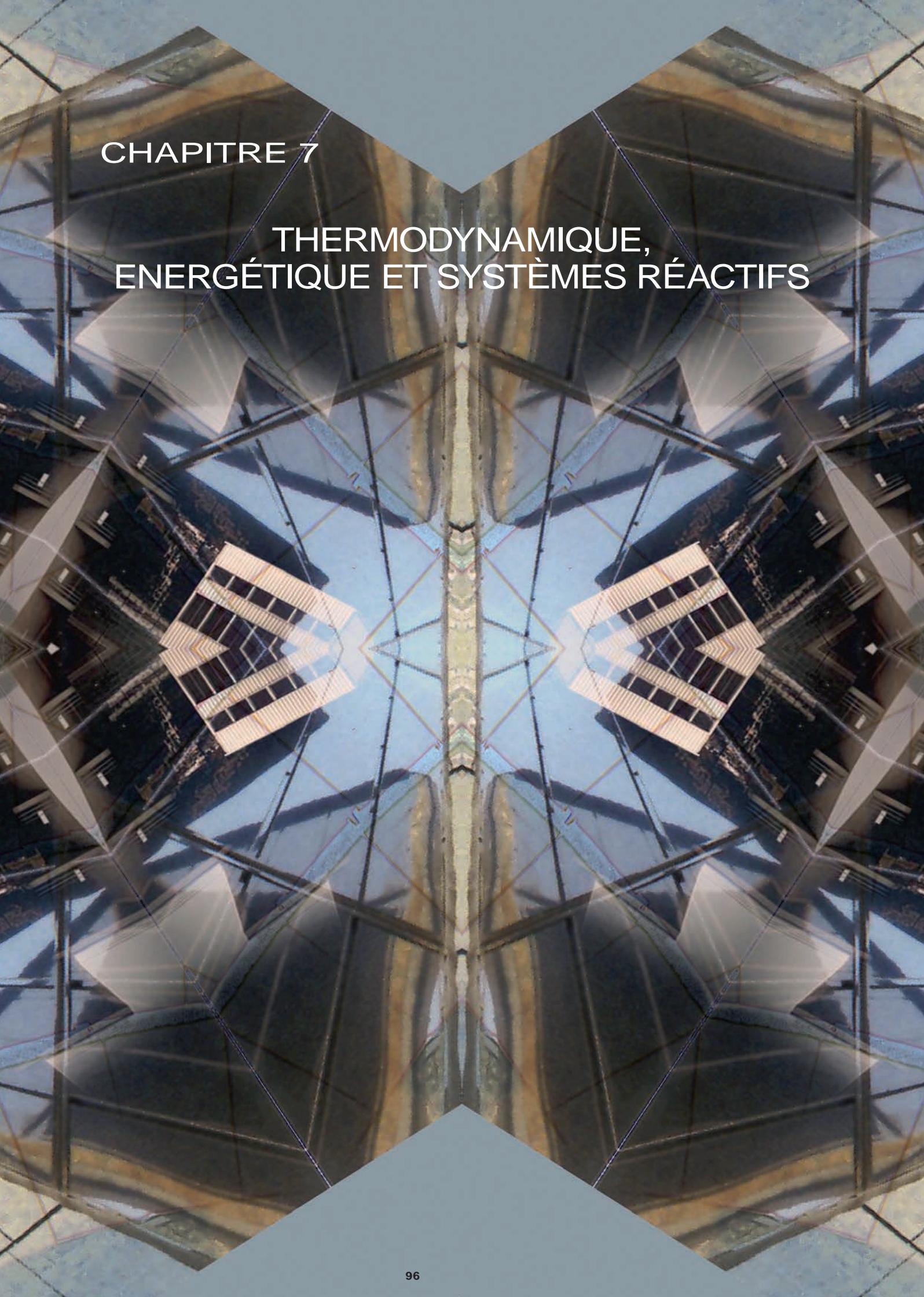
## Axe 2 : Conversion, stockage et transport de l'énergie

### STOCKAGE POUR HÉLIOPROCÉDÉS PHOTOCHIMIQUES ET ÉNERGÉTIQUES

- 1 Stockage haute température sur déchets industriels
- 2 stockage sur matériaux à changement de phase
- 3 Procédés durables
- 4 Matériaux photosensibles pour la photocatalyse
- 5 Procédés solaires de photocatalyse hétérogène

Participants	1	<p>Permanents : X. Py, R. Olives, V. Goetz, G. Hernandez</p> <p>Non permanents : J. M. Mancaux (CDD Tech.), N. Sadiki (Conv. MEN), A. Meffre (Doc), G. Dejean (Doc), A. Kere (Doc), N. Calvet (Doc).</p>
	2	<p>Permanents: X. Py, Q. Falcoz, R. Olives,</p> <p>Non permanents : N. Calvet (Doc), G. Papakokkinos (Doc).</p>
	3	<p>Permanents : X. Py, R. Olives</p> <p>Non permanents : J.M. Mancaux, A. JeanJean (Doc), F. Delaleux (Doc).</p>
	4	<p>Permanents : G. Plantard, V. Goetz, D. Sacco, J.P. Cambon</p> <p>Non permanents : F. Corriea (Doc), K. Elatmani (Doc)</p>
	5	<p>Permanents : V. Goetz, G. Plantard, D. Sacco, J.P. Cambon</p> <p>Non permanents : T. Janin (Doc), F. Corriea , M. Kacem (Doc).</p>
Collaborations	1	CEMHTI (Orléans), GEMH (Limoges), Europlasma, Inertam, EDF, Arcelor-Mittal, Saint-Gobain, Four solaire Mont-Louis
	2	Latep (Pau), Ent. Saunier-Duval (Nantes), PME tecsol.
	3	CEMHTI (Orléans), SPE (Corte), GEMH (Limoges), 2iE (Burkina Faso), Vilmor EnR, EDF, Saint-Gobain, ExoSun, ExoEs.
	4	IMRPC (Toulouse), Université Ibn Zorg (Agadir), LBE (INRA-Narbonne).
	5	IEM (Montpellier), Résolution, GEPEA (Nantes), LGCB (Clermont Ferrand), LBE (INRA-Narbonne), Résolution (Rivesaltes)

Contrats	1	ANR Solstock (Matériaux et Procédés 2008-2011). ANR Sesco (Stock-E) 2009-2013. ANR Sacre (Stock-E) 2010-2014. OPTS (7 <sup>ième</sup> PCRD) 12/2011-2015.
	2	ANR Solstock Projet Européen Distor Prog. Minostock. Saunier-Duval CNRS (Contrats indus), 2006-2009. Projet Euro.Sfera (7 <sup>ième</sup> PCRD) 2009-2013.
	3	ANR Solargeotherm (2008-2011). ANR DryCSP (2012-2016) Vilmor Ener (contrat indus) 2009-2012. Dominguez Ener (contrat indus) 2008-2011.
	4	Resolution-CNRS (Conv. Accueil) 2012.
	5	ANR Biosolis (PNRB) 2007-2011. Résolution-CNRS (Contrats indus) 2008-2011.
Publications (voir bibliographie)		27, 56, 63, 67, 78, 79, 80, 81, 82, 119, 121, 123, 124, 135, 138, 141.  Brevets : 167, 171



CHAPITRE 7

THERMODYNAMIQUE,  
ENERGÉTIQUE ET SYSTÈMES RÉACTIFS

## THERMODYNAMIQUE, ÉNERGÉTIQUE ET SYSTEMES RÉACTIFS

LES OBJECTIFS SCIENTIFIQUES DE L'ÉQUIPE SONT :

- La conception, l'analyse et l'optimisation de procédés énergétiques utilisant la chaleur comme source primaire, et particulièrement d'origine solaire. Les fonctions, éventuellement combinées, de ces procédés sont :
  - o la transformation, c'est-à-dire la production de froid et/ou de chaleur utile avec amplification ;
  - o la conversion chaleur/travail notamment pour une production finale électrique ;
  - o le stockage de chaleur à haute densité énergétique, et restitution contrôlée dans le temps et «sans pertes» ;
  - o le transport de chaleur à longue distance.
- La modélisation des marchés de l'énergie et plus particulièrement les marchés de l'électricité. Les axes prioritaires de ce thème sont :
  - o modélisation des marchés spot/day Ahead (sensibilité du marché aux variations des données, prise en compte et influence des caractéristiques physiques du réseau de distribution)
  - o analyse de l'impact sur ces modèles du stockage de l'énergie par procédés thermochimiques

L'outil commun principal est la modélisation en dynamique et multi-échelle des procédés et réseaux énergétiques.

Les verrous scientifiques portent sur :

- La modélisation à des niveaux d'échelle et de précision pertinents de systèmes hors équilibre et instationnaires faisant intervenir entre leurs composants des transferts d'extensités, masse, chaleur (par conduction, convection ou rayonnement) et travail, souvent couplés via des transformations monovariantes de changement de phase (L/G) ou de réaction solide/gaz. L'intensité de ces couplages et l'importance relative des limitations en transferts de chaleur et de masse dépendent fortement des configurations de transfert dans les composants (distribution des diffuseurs de vapeur et échangeurs de chaleur), des contraintes thermodynamiques (gaz pur ou dilué, pression,...) et aussi, dans le cas des transformateurs thermochimiques, de la mise en œuvre du milieu poreux réactif.
- La modélisation des marchés aboutit à des problèmes complexes (équilibres de Nash généralisés) qu'il faut reformuler de façon pertinente afin de permettre un traitement numérique efficace.

# TRANSFORMATEURS THERMOCHIMIQUES

## 1. CARACTÉRISATION DE COMPOSITES RÉACTIFS

Permanents : S.Mauran, N.Mazet, P.Nevu, D.Stitou

Non permanents : B.Michel, J.Xu, G.Rambaud

La caractérisation des réactifs intervenant dans les transformateurs thermochimiques est une étape clé dans la méthode visant à optimiser ces procédés pour une application donnée. Elle porte d'une part sur des grandeurs thermodynamiques intrinsèques de la réaction solide/gaz, d'autre part sur les propriétés de transfert de chaleur et de masse du solide poreux réactif. Les réactions mises en jeu sont monovariantes, de type ion-dipôle, entre un sel et la vapeur d'eau ou d'ammoniac, par exemple :  $\langle \text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \rangle + 6(\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow \langle \text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rangle$ .

Dans le cadre de trois projets (Clipcool, ESSI et Solaire-Duo), soutenus par l'ANR ou OSEO, les applications visées ont été le rafraîchissement et/ou le chauffage solaire de l'habitat avec une fonction de stockage longue durée. L'énergie solaire thermique basse température (capteurs plans) est utilisée comme source d'énergie. Le choix de la vapeur d'eau comme gaz réactif s'est imposé pour sa non toxicité. Parmi une sélection de sels connus dans la littérature, il a fallu vérifier/déterminer expérimentalement : les stœchiométries de réaction, les températures de fusion de l'hydrate supérieur, les équilibres thermodynamiques P(T) (exemple en Figure 1a).

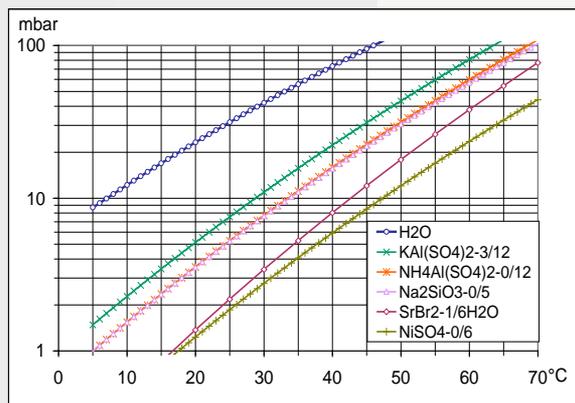


Figure 1a : Équilibres pression / température et stœchiométries de réaction de quelques sels réagissant avec  $\text{H}_2\text{O}$  et à hautes densités énergétiques.

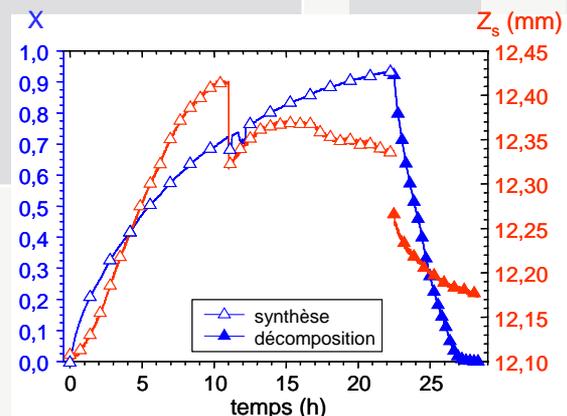


Figure 1b : Réaction  $\text{SrBr}_2 \cdot 1-6\text{H}_2\text{O}$  avec  $T_c=30^\circ\text{C}$ ,  $P_c=21\text{mbars}$ ,  $s_{sw}=0.5\text{bar}$ ,  $D_{ec}=254\text{ kWh/m}^3$ . Taux de réaction X et épaisseur de lit  $Z_s$  en fonction du temps.

La puissance spécifique ( $\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et la densité énergétique ( $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ) du réacteur solide/gaz sont les deux critères de performance principaux ; leurs évolutions en fonction de la mise en œuvre du réactif et du design du réacteur (implantation des échangeurs et diffuseurs) sont généralement antagonistes. L'optimisation du réacteur doit tenir compte de l'importance relative de ces deux critères pour chaque application et requiert une modélisation et une validation expérimentale des cinétiques de transformation du réacteur sous diverses contraintes thermodynamiques ( $T_c$ ,  $P_c$ ), ces cinétiques étant limitées *a priori* par les transferts thermiques et massiques. La figure 1b donne un exemple de cinétique d'hydratation/déshydratation. Le banc expérimental a été instrumenté pour déterminer aux bornes de la réaction (à  $X=0$  ou  $X=1$ ) les conductivités thermiques effectives  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$ , les perméabilités  $k_0$ ,  $k_1$  et le coefficient d'échange à la paroi  $h_{sw}$  avec une contrainte mécanique axiale  $\sigma_{sw}$  constante exercée par la paroi de l'échangeur sur le lit poreux réactif. Un capteur de déplacement a pu mesurer précisément la dilation/contraction axiale du lit en cours de réaction.

Que le gaz réactif ( $H_2O$ ) soit pur ou dilué, la pression de vapeur, respectivement totale ou partielle, est toujours faible (entre 10 et 100mbars) pour les applications visées. De ce fait le transfert de masse à travers le milieu poreux constitue la limitation principale. Un modèle simple, basé sur un front raide de réaction, a été établi dans le cas d'un lit réactif composite (mélange de sel et d'un tiers corps dispersant) traversé par un air humide donné ( $T, \%HR$ ). La perméabilité  $k_1$  de la partie de lit hydratée (à  $X=1$ ) est toujours bien inférieure à celle,  $k_0$ , de la partie déshydratée (à  $X=0$ ) (Figure 2). En effet le lit étant confiné dans un volume fixe, l'hydratation s'accompagne d'une réduction de porosité. Pour étudier et modéliser ces larges variations de perméabilités, différentes mises en œuvre ont été testées expérimentalement ; elles portent sur le choix et la proportion du dispersant, sur la granulométrie initiale du sel et surtout sur la porosité initiale du lit qui conditionne la densité énergétique  $D_{ec}$  du composite (Figure 2). Finalement pour une densité énergétique fixée, qui conditionne largement les perméabilités  $k_0$  et  $k_1$ , l'épaisseur du lit réactif peut alors être définie pour l'obtention de la puissance moyenne voulue du réacteur.

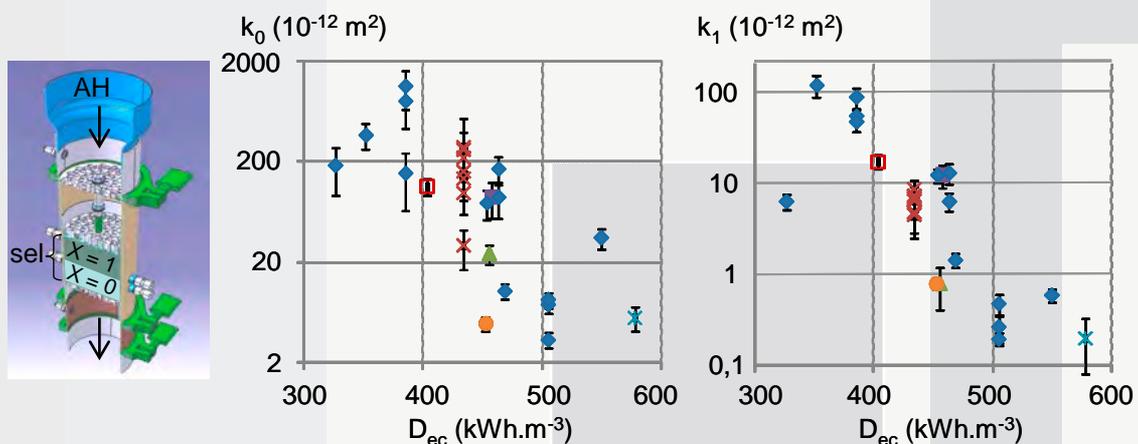


Figure 2: Schéma de la cellule de mesure. Perméabilités  $k_0$  et  $k_1$  fonction de la densité énergétique  $D_{ec}$  d'un lit poreux déshydraté ou hydraté traversé par un air humide.

## 2. RAFRAÎCHISSEMENT SOLAIRE ET LE STOCKAGE INTERSAISONNIER

Permanents : S.Mauran, N.Mazet, P.Nevu, D.Stitou

Non permanents : B.Michel, J.Xu, A. Leconte, G.Boulnois, T. Achard, G.Rambaud, G. Tanguy, B. Sirven, JM.Mancaux

### 2.1 Procédé de rafraîchissement solaire

La recherche menée dans le cadre du projet CLIMSOL-ADEME puis l'ANR-PREBAT ORASOL s'inscrit dans un objectif de valorisation de l'énergie solaire. Elle vise à optimiser les performances d'un pilote représentatif pour l'habitat, de climatisation solaire par procédé thermochimique solide/gaz à partir de capteurs thermiques plans. Le procédé thermochimique repose sur le couplage du changement d'état L/G du réfrigérant  $NH_3$  et d'une réaction chimique entre un solide réactif ( $BaCl_2$ ) et ce réfrigérant. Ce dispositif expérimental (Figure 3a) permet actuellement de rafraîchir une salle de conférence de  $130m^2$  avec une production frigorifique de l'ordre de  $20kWh$  de froid à  $4^\circ C$  à partir de  $20m^2$  de capteurs, soit une puissance de  $5kW$  de froid pendant 4 heures.

Les résultats expérimentaux acquis sur deux périodes d'été (2007 et 2008) conduisent à un rendement de captation de 50% pour les capteurs solaires et un COP du procédé variant de 30 à 40% en production de froid à  $4^\circ C$  (Figure 3b). Une productivité frigorifique de 800 à  $1200 Wh$  de froid/ $m^2_{capteur}/jour$  a ainsi pu être démontrée, signifiant qu'environ 20% de l'énergie solaire incidente peut être directement transformée en froid par un tel dispositif thermochimique.



Figure 3a : Procédé thermochimique  $\text{BaCl}_2/\text{NH}_3$  couplé à 20m<sup>2</sup> de capteurs solaires thermiques plans pour le rafraîchissement solaire.

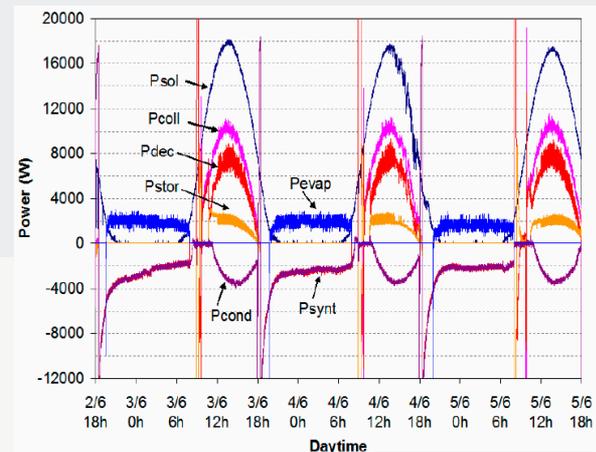


Figure 3b : Evolution typique des puissances sur le procédé CLIMSOL : Irradiation solaire ( $P_{\text{sol}}$ ), puissance collectée ( $P_{\text{coll}}$ ), puissances de réaction reçue ( $P_{\text{dec}}$ ) ou dégagée ( $P_{\text{synt}}$ ) par le réacteur; puissance stockée ( $P_{\text{stor}}$ ), de condensation ( $P_{\text{cond}}$ ) et frigorifique produite ( $P_{\text{evap}}$ ).

Dans le cadre du projet ANR ORASOL qui réunissait l'essentiel des laboratoires français impliqués dans la thématique du froid solaire, une modélisation complète du procédé a été développée, couplant la captation solaire, le système thermochimique, la distribution de froid et le dispositif géothermique d'évacuation de chaleur. Elle a permis d'analyser finement le comportement fortement instationnaire de ce procédé (Figure 3b) et de dégager des pistes d'amélioration du choix et de dimensionnement des composants (nouvelle géométrie de réacteur, réduction de la taille du stockage chaud, capteurs solaires plus performants,...), ainsi que des pistes d'optimisation du contrôle/commande du procédé sous sollicitations variables (seuils et différentiels optimaux de déclenchement des phases).

## 2.2 Procédé de stockage intersaisonnier de chaleur solaire

Le stockage d'énergie thermique est un enjeu énergétique et environnemental considérable, en particulier pour la ressource solaire. Il est largement étudié par des voies classiques (sous forme de chaleur sensible ou latente) et plus récemment thermochimique. En effet, les procédés thermochimiques solide/gaz tels que ceux développés à PROMES incluent intrinsèquement la fonction stockage (stockage de potentiel chimique) grâce au stockage séparé des réactifs en jeu dans des réactions renversables, successivement endo puis exothermiques. Il présente deux intérêts majeurs : stockage longue durée car indépendant de pertes thermiques, et forte densité énergétique (en kWh/m<sup>3</sup> de matériau stockeur). Le projet ANR ESSI vise à développer ce potentiel intéressant des procédés thermochimiques, dans l'objectif du stockage intersaisonnier d'énergie solaire pour l'habitat, secteur d'enjeu énergétique considérable. De fortes densités énergétiques sont visées (~ 400 kWh.m<sup>-3</sup> de réactif), ainsi que des puissances compatibles avec la demande de l'habitat choisi (0,2 à 0,8 W.kg<sub>sel</sub><sup>-1</sup>).

Pour des raisons de sécurité dans l'habitat, le gaz réactif est la vapeur d'eau, associé à un hydrate ( $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans cette étude). L'utilisation d'un hydrate permet d'envisager deux modes de fonctionnement: sous vapeur pure ou sous flux d'air humide. Le fonctionnement en vapeur pure, donc à basse pression (de quelques mbar), entraîne de fortes contraintes technologiques, tandis que le fonctionnement en air humide à pression atmosphérique est moins coûteux, mais peut être pénalisé par des transferts de masse encore plus limitants.

Un prototype de réacteur fonctionnant en air humide a ainsi été dimensionné et développé à une taille significative (1/10 de la taille réelle, ~ 500 kg de sel) (figures 4). Sa densité énergétique est

388 kWh/m<sup>3</sup> de sel hydraté, 190 kWh/m<sup>3</sup> de prototype, capacité de stockage: 105 kWh. On notera qu'il n'existe pas à notre connaissance d'expérimentation de stockage thermochimique, de cette taille et dans ce fonctionnement sous air humide. Les expérimentations ont montré des puissances supérieures aux valeurs cibles, mais très sensibles aux conditions opératoires (écart à l'équilibre, figure 5)

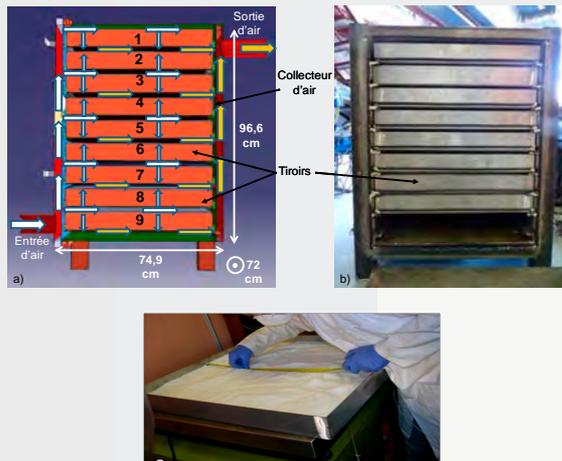


Figure 4 : Prototype de réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide pour le stockage intersaisonnier de chaleur solaire :

- a) Schéma de diffusion de l'air humide - b) intérieur du réacteur, avec empilement des tiroirs - c) tiroir contenant le sel SrBr<sub>2</sub> en vrac

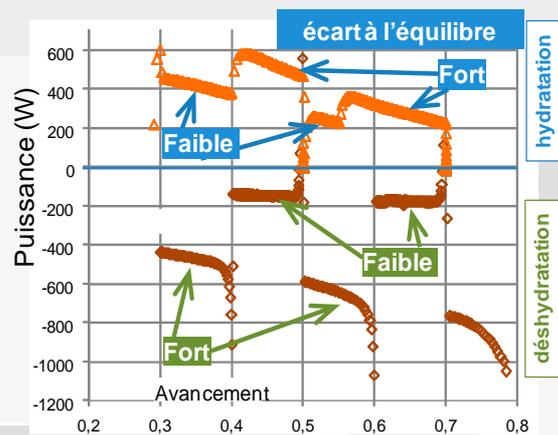


Figure 5 : Puissances thermiques en hydratation (déstockage) et déshydratation du réacteur, pour deux écarts à l'équilibre : (hydratation:  $T_{airhum}=25^{\circ}C, P_{vap}=1000$  ou  $700Pa$ ; déshydratation :  $P_{vap}=2500Pa, T_{airhum}=82$  ou  $62^{\circ}C$ )

Nous avons ainsi démontré la faisabilité du stockage longue durée d'énergie solaire par procédé thermochimique, en montrant qu'il est possible de mettre en œuvre des lits poreux réactifs présentant à la fois une haute densité énergétique et des paramètres de transfert de masse satisfaisants.

### 3. ÉVALUATION COMPARÉE DES PROCÉDÉS DE TRANSPORT D'ÉNERGIE THERMIQUE À DISTANCE

Permanents : N.Mazet, P.Neveu, D.Stitou

Non permanents : J.Vallade, Y.Teillet, J.Feng Li, C.Wang

Les rejets thermiques représentent un gisement de chaleur basse température qui est considérable mais généralement éloigné des utilisateurs potentiels. Le transport de chaleur et/ou de froid sur de longues distances (au-delà de 10 km) est donc un enjeu majeur pour leur valorisation.

Les systèmes impliquant des procédés thermochimiques peuvent être des solutions pertinentes car ils remplacent le transport de chaleur par le transport d'un fluide réactif à température ambiante, donc avec de faibles pertes en ligne. Ce fluide est mis en jeu dans des processus thermochimiques réversibles soit exothermique soit endothermique sur chacun des sites, source et utilisateur. Selon les températures opératoires (déterminées par les réactifs utilisés et la pression), l'effet utile sur le site utilisateur peut être l'effet endo- ou exothermique, donc des productions de froid ou de chaleur sont envisageables pour l'utilisateur.

Ces concepts sont validés. Il s'agit maintenant de les évaluer, et de les comparer aux procédés classiques de transport d'énergie (chaleur sensible par un caloporteur, latente par un coulis, transport d'électricité associé à une PAC) (Figure 6a).

La méthodologie générale développée est basée sur une analyse exergétique permettant une comparaison cohérente quels que soient l'extensité transportée et les processus physico-chimiques envisagés. Pour cela, Les procédés ont été divisés en trois sous systèmes : le site source, le réseau de transport et le site utilisateur. À partir d'hypothèses classiques (coefficients d'échange, efficacité des échangeurs, coefficients de pertes de charge, vitesses d'écoulement ...) on évalue les grandeurs d'état T, P (et x dans le cas de milieu diphasique) en chaque point clé des sous-systèmes et on en déduit les performances exergétiques de chaque sous système, puis du procédé complet de transport.

La figure 6b synthétise les résultats dans le cas 'production de froid': efficacités exergétiques vs. distance source-utilisateur, pour une même utilité (20 MW froid, 8-13°C). Sous les hypothèses utilisées, les procédés basés sur une sorption et le transport de fluides réactifs sont clairement les plus performants. Leur rendement exergétique est de 22 à 38%.

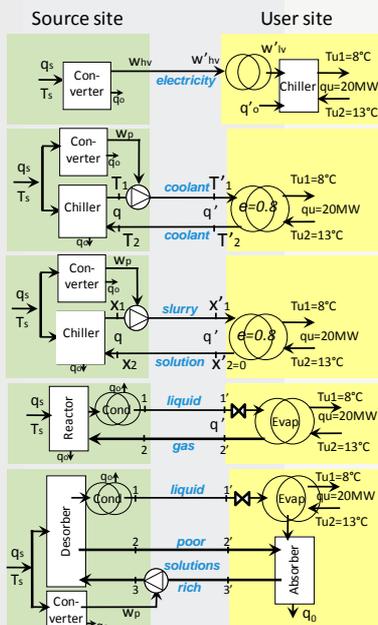


Figure 6a : Systèmes de transport d'énergie (production de froid) impliquant le transport de : a) électricité, b) caloporteur, c) coulis, d) fluide réactif, associé à une sorption solide/gaz e) solutions et condensat, associé à l'absorption liquide/gaz.

Hyp:  $h_{ex, convertisseurs} = 0.4$ ,  $T_o = 35^\circ C$ ,  $T_{sol} = 20^\circ C$ .

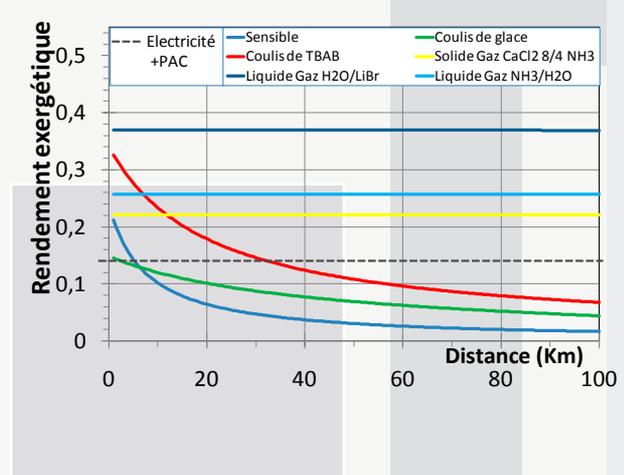


Figure 6b : Rendements exergétiques des 5 procédés étudiés pour le transport d'énergie, à partir d'une même température de source  $T_s = 100^\circ C$ , et pour une même production de froid sur site utilisateur (20 MW,  $T_u = 8/13^\circ C$ ).

Les systèmes basés sur le transport de chaleur sensible ou latente sont plus pertinents que celui transportant l'électricité (produite à partir de la source à  $T_s$ ) pour des distances inférieures à une dizaine de km. Les faibles performances du coulis de glace sont dues à la température de fusion nettement inférieure la demande  $T_u$ . Le coulis de TBAB pallie ce problème.

La destruction d'exergie liée au transport est significativement plus importante dans le transport par chaleur sensible et latente que par fluide réactif. Il faut noter que les procédés à sorption tirent avantage de la différence de pression entre les composants (condenseur et évaporateur en particulier) qui sert de moteur au transport de gaz entre les deux sites, et évite un apport d'énergie mécanique (et explique leur rendement exergétique indépendant de la distance, fig 6.b). Parmi les sorptions, le procédé LiBr/H<sub>2</sub>O est le plus performant exergétiquement. Il est pénalisé en coût par les grands diamètres de tubes requis, supérieurs aux autres sorptions, dus à leurs faibles pressions opératoires

D'autre part, dans le cas de transport et production de chaleur, cette méthodologie a montré que le système à chaleur sensible a un bon rendement exergétique. Pour les procédés à sorption solide/gaz, les destructions d'exergie sont prépondérantes sur le site utilisateur et limitent la pertinence de ce procédé aux très grandes distances.

## 4. APPROCHE CONSTRUCTALE ET RÉACTEURS THERMOCHIMIQUES SOUS ÉNERGIE SOLAIRE CONCENTRÉE

Permanents : N.Mazet, P.Neveu, D. Aussel

Non permanent : S.Tescari

L'approche constructale, initiée par A. BEJAN, permet de définir des configurations de diffusion de divers types de flux, qui optimisent le transfert d'une extensité entre un volume, siège d'une source, et sa frontière. Nous avons développé une extension originale de cette approche constructale pour l'appliquer à des transferts couplés de chaleur et de masse dans les milieux poreux réactifs [Azoumah 2005].

La nouvelle extension de l'approche constructale présentée ici vise l'optimisation de la géométrie d'un réacteur thermochimique sous énergie solaire concentrée. Cette application concerne les procédés de conversion et de stockage de l'énergie solaire concentrée (impliquant des produits à haut contenu énergétique tel que Zn, ou la production d'H<sub>2</sub>), thème central de PROMES. La problématique est la diffusion de l'énergie solaire incidente d'un point localisé à la frontière (la tache focale issue de la concentration) vers un volume à l'intérieur de cette frontière (le milieu réactif). La difficulté majeure se situe dans la prise en compte des transferts radiatifs dans la modélisation et dans le critère thermodynamique d'optimisation. De plus, ces réactions nécessitent une température opératoire minimale T<sub>b</sub>, qui constitue une contrainte supplémentaire.

Cette étude aborde un réacteur élémentaire formé d'un seul cylindre, avec une cavité centrale entourée de réactif. Sa géométrie est définie par un facteur de forme  $f=L/R$  et une fraction de vide  $\Phi$  relative à la cavité (fig. 7a). Le modèle prend en compte les transferts radiatifs dans la cavité et conductifs dans le milieu réactionnel, sous de fortes hypothèses (corps noir, radiation isotrope, conduction unidirectionnelle, régime stationnaire, réaction uniforme). Ainsi, pour une énergie incidente  $I_0$  et un volume de réactif donné  $V_m$  donnés, on détermine la géométrie ( $f_{opt}$ ,  $\Phi_{opt}$ ) optimisant le rendement  $\eta$  du réacteur.

La deuxième étape est l'assemblage de ces réacteurs cavité en parallèle, en une structure nid d'abeille (fig. 7b).

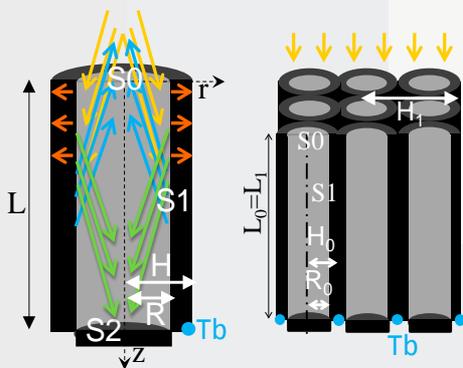


Figure 7 : Configurations de réacteurs thermochimiques sous rayonnement solaire concentré (gris: cavité, noir : réactif). a) réacteur cavité, schématisation des flux radiatifs et conductifs pour le bilan énergétique de la surface S1 de la cavité. b) réacteur nid d'abeille, assemblage de n réacteurs cavité. (Tb : température mini de réaction; le point le plus froid du réactif est fixé à Tb)

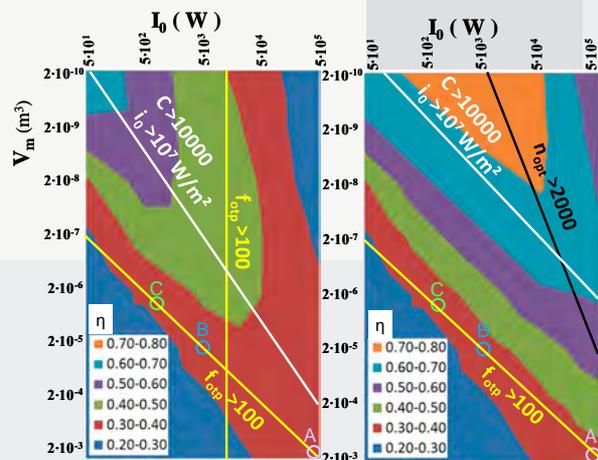


Figure 8 : Rendement des les configurations optimales de réacteur a) monocavité, b) nid d'abeille. Les courbes de niveau correspondent au lieu des points de même rendement de réacteur optimisé, pour différents  $I_0$  et  $V_m$  donnés sur les axes. Les droites représentent les limites de zones irréalistes à exclure : cavité infiniment longue, flux  $I_0$  (W/m2) correspondant à des concentrations solaires irréalistes.

Une démarche similaire conduit aux facteurs de forme optimaux aux deux niveaux d'échelle (cavité élémentaire et assemblage). Les rendements maximum correspondants sont tracés figure 8, en fonction de la puissance incidente et du volume de réactif, pour les deux échelles de construction. On note une amélioration modérée des efficacités avec le réacteur multi-cavités, mais cependant intéressante pour les fortes puissances incidente ou les grands volumes de réactif.

Cette étude a montré que la zone supérieure du réacteur recevait un excédent de rayonnement, augmentant la température de la face supérieure et donc les pertes radiatives. Une solution consiste à concevoir un réacteur cavité à puissance consommée par la réaction variable axialement le long de la cavité, plus cohérent avec le profil de température. Cette variation axiale peut être obtenue soit par une géométrie non cylindrique (conique..) soit un réacteur formé de couches de densité variable, donc de puits de chaleur variable. Ces deux configurations à puits variable conduisent à performances similaires, diminuant les pertes de la face supérieure, et donc augmentant significativement l'efficacité du réacteur : elle est, dans la plupart des cas étudiés, au moins deux fois supérieure à celle d'un réacteur cavité à puits uniforme. Cependant, ces réacteurs à puissance consommée variable ne présentent pas de forme optimale : leur efficacité est d'autant plus grande que  $f$  augmente.

Enfin, cette approche a été intégrée au projet CO2FUEL (coordonné par S. Abanades) qui aborde les réacteurs thermochimiques pour la réduction d'oxydes métalliques. Deux études ont été menées: l'une pour les oxydes volatils (oxyde de zinc) impliquant une réaction en surface (limitation radiative et cinétique), l'autre pour les oxydes non volatils siège d'une réaction en volume (limitation radiative et conductive). Deux types de concentrations correspondant aux équipements de PROMES ont été envisagés (1 kW,  $C=12500$ ; 1MW,  $C=2000$ ). L'ensemble des configurations décrites ci-dessus (mono, multi cavités; densité uniforme, variable ...) ont été étudiées, optimisées et comparées. Cette analyse permet ainsi de déterminer la configuration la plus favorable selon le type de réaction (surface/volume), la concentration utilisée et le volume du réactif. Cette étude permet ainsi d'orienter le choix du réacteur à mettre en œuvre. Par exemple, pour la réaction en volume (oxyde non volatil), le réacteur le plus favorable est la cavité non uniforme à faible puissance (1kW) et le nid d'abeille à forte puissance (1 MW).

## TRANSFORMATION ET CONVERSION THERMO-HYDRAULIQUES

### 5. CYCLES THERMO-HYDRAULIQUES

Permanents : S.Mauran, D.Stitou

Non permanents : M. Martins, H. Semmari

L'échange de travail dans les machines thermo-hydrauliques, motrice ou réceptrice (PAC), s'effectue par l'intermédiaire d'un liquide dit «de transfert», distinct du fluide de travail. Les éléments constitutifs d'un moteur thermo-hydraulique de 1<sup>er</sup> type et le cycle thermodynamique correspondant sont schématisés à la figure 9. Le cycle se rapproche (1<sup>er</sup> type), voire se confond (2<sup>nd</sup> type), avec le cycle de Carnot. Le liquide de transfert oscille alternativement entre les cylindres CT et CT'– d'où le nom de CAPILI, pour Carnot à piston liquide, retenu pour ce nouveau procédé. Les deux étapes isothermes se font par évaporation/condensation du fluide de travail, comme pour un cycle de Rankine, ce qui implique de hauts coefficients de transfert thermique avec les sources et puits de chaleur (à  $T_h$  et  $T_b$ ). Les étapes de détente et de compression peuvent se faire de façon isentropique, même avec un fluide de travail à l'état de mélange liquide/vapeur, ce qui est totalement proscrit pour un cycle classique de Rankine. De ce fait les irréversibilités thermodynamiques sont réduites. Le convertisseur hydraulique/mécanique est une turbine ou un moteur hydraulique (MH dans figure 1a) et donc plus fiable, plus économique et a priori plus performant que les turbines à vapeur des ORC.

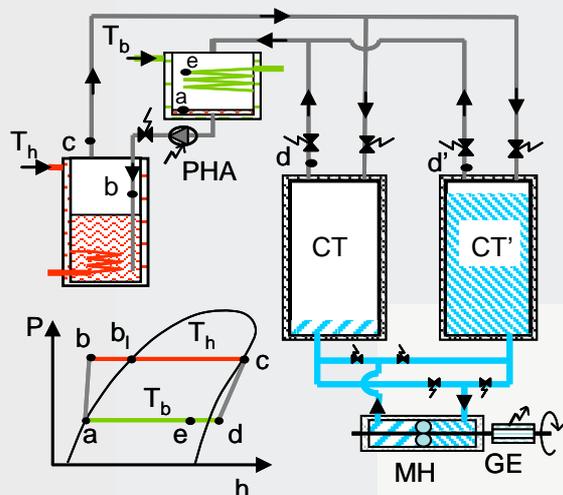


Figure 9a : Cycle thermodynamique (diagramme P vs h) et schéma de principe (Moteur CAPILI 1<sup>er</sup> type) avec cylindres CT et CT' contenant le liquide de transfert (en bleu) et le fluide de travail en partie supérieure.

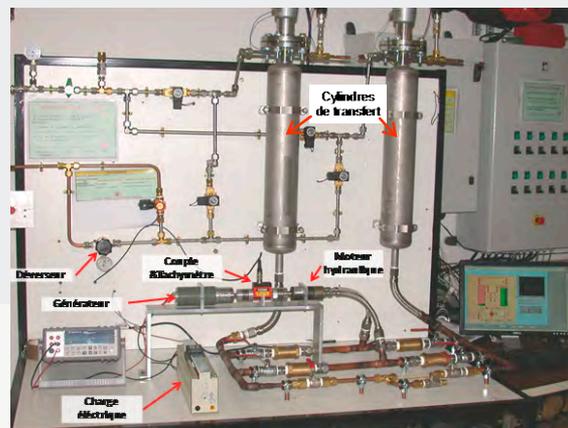


Figure 9b : Maquette de laboratoire de petite puissance (100 W<sub>ei</sub>) d'un moteur CAPILI de 1<sup>er</sup> type avec sa chaîne de conversion (moteur hydraulique/générateur électrique).

Deux applications ont été envisagées : la trigénération pour l'habitat utilisant le solaire thermique basse température comme source primaire d'énergie, ou l'exploitation de l'énergie thermique des mers (ETM). Dans le cadre du projet Deep-Blue financé par l'ADEME, une maquette de laboratoire a été conçue pour étudier le comportement dynamique du convertisseur hydraulique/mécanique, un moteur hydraulique dans ce cas (Figure 9b) compte tenu d'une faible puissance développée de l'ordre de 100 W<sub>ei</sub>. En effet, selon les étapes du cycle, le différentiel de pression qui lui est appliqué est soit constant (étape isotherme, dite ab), soit décroissant (étape isentrope bg) ; ces régimes variables affectent le rendement global de conversion. La modélisation du cycle thermo-hydraulique par systèmes de Gibbs équivalents, validée par les résultats expérimentaux, a permis de bien caractériser les performances du cycle sous diverses contraintes thermodynamiques en prenant en compte l'évolution de la résistance hydraulique du moteur en charge. Ce même type de modélisation a été utilisé pour dimensionner la turbine hydraulique (de type Francis lente) qui serait adaptée pour un prototype de petite centrale thermo-hydraulique ETM de 15 kW<sub>ei</sub> (voir Figure 10a avec détail du cycle de démarrage et des étapes ab et bg des cycles suivants).

La conversion de la chaleur, énergie primaire, en travail n'est pas toujours nécessaire. Par exemple pour une application de chauffage ou de climatisation de l'habitat, la simple transformation de la chaleur haute température (à T<sub>n</sub>) en chaleur utile (à T<sub>m</sub>) avec amplification ou en production de froid (à T<sub>p</sub>) est suffisante. Le concept de transformateur thermo-hydraulique a été simulé et testé expérimentalement; il consiste à transférer directement le travail hydraulique (noté W dans figure 10b) d'une machine motrice à la machine réceptrice PAC. Cette filière – appelée CHV3T, pour compression hydraulique de vapeur trithérme – est plus «rustique» (pas de machine tournante) et n'est pas soumise au rendement de la chaîne de conversion. En revanche, en dépit de variantes plus ou moins sophistiquées (avec des récupérations internes d'énergie), il subsiste des irréversibilités intrinsèques du cycle. La figure 10b représente le comportement dynamique, modélisé par systèmes de Gibbs équivalents, de la variante de transformateur CHV3T-WL pour une application de rafraîchissement solaire de l'habitat (contrat industriel avec soc. Saunier-Duval). Le rendement exergétique du transformateur (COP/COP<sub>Carnot</sub>) est de 40%.

Ces nouveaux procédés, CAPILI et CHV3T, à fort potentiel de développement, ont fait l'objet de dépôts de brevets.

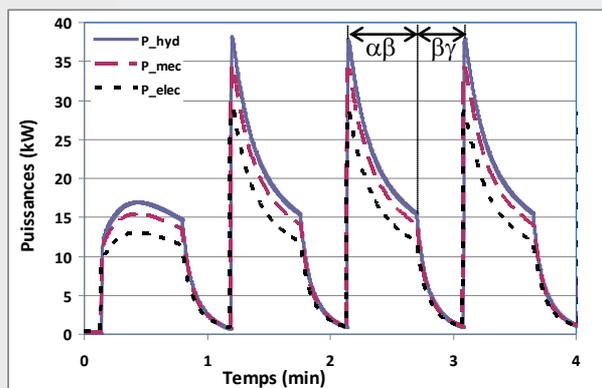


Figure 10a : Modélisation par systèmes de Gibbs équivalents des puissances hydrauliques, mécaniques et électriques délivrées par un moteur thermo-hydraulique de 1<sup>er</sup> type équipé d'une turbine Francis.

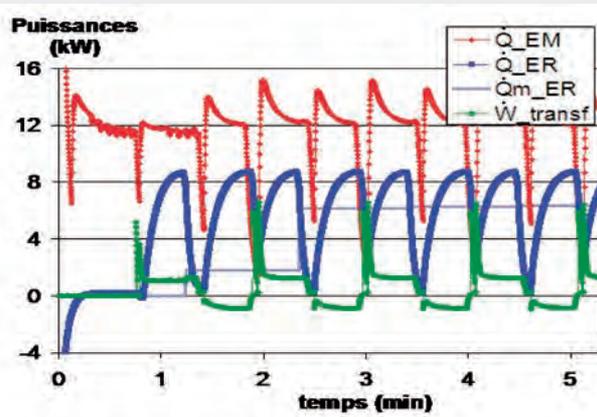


Figure 10b : Puissances thermiques et hydrauliques d'un transformateur CHV3T-WL : valeurs instantanées délivrées par 20m<sup>2</sup> de capteurs solaires plans au générateur de vapeur ( $Q_{EM}$ ), instantanées et moyennes ( $\approx 6$  kW) de production frigorifique à 12°C ( $Q_{ER}$  et  $Q_{m-ER}$ ).

## MARCHÉ DE L'ÉNERGIE

### 6. MODÉLISATION DES MARCHÉS DE L'ÉNERGIE

Permanents : D. Aussel

Non permanents : J. Outrata, M. Pistek, P. Bendotti, T. Simovic, R. Correa, M. Maréchal, M. Cervinka, F. Facchinei, S. Sagratella, A. Mehra, R. Gupta

Avec la dérégulation des marchés de l'énergie, et plus particulièrement des marchés de l'électricité, dans de nombreux pays depuis les années 80, un important besoin de modélisation de ces nouveaux marchés s'est fait ressentir car il est très vite apparu que les modèles classiques de l'économie ne permettaient pas de prendre en compte les spécificités de ces marchés. Dans un système libéralisé, les producteurs et les acheteurs soumettent chaque jour des offres d'achat et vente sur le marché spot et le mécanisme d'ajustement. Le marché spot (EPEX en France et Allemagne) sert de lieu d'échange entre les différents producteurs et consommateurs d'électricité (Figure 11a). Quant au mécanisme d'ajustement, il permet au gestionnaire de réseau (GRT - RTE en France) d'assurer l'équilibre offre / demande. Les offres des producteurs ne sont pas connues de leurs concurrents. Dans le marché spot EPEX, les offres à l'achat et à la vente sont liées par « un mécanisme de couplage » à « prix uniforme » (uniform price auction). Dans le mécanisme d'ajustement français les besoins du GRT sont satisfaits par un mécanisme de couplage « pay as bid ». Deux principales classes de modèles économiques/mathématiques ont été étudiées dans la littérature. Il s'agit des modèles dits SFE (Supply Function Equilibrium) et des modèles dits de type Cournot-Nash. Le besoin en modélisation va encore s'amplifier avec l'extension future du marché EPEX à d'autres pays (marché Nord Pool..).

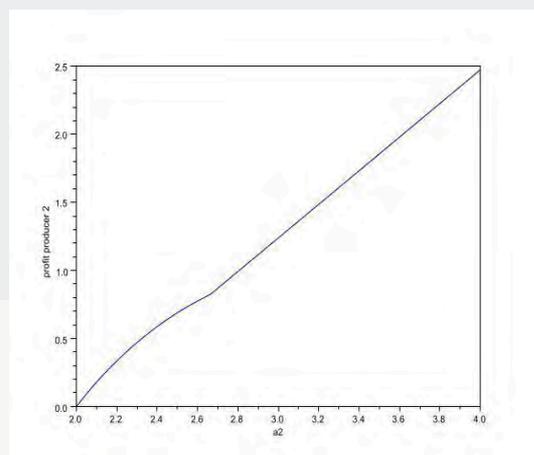
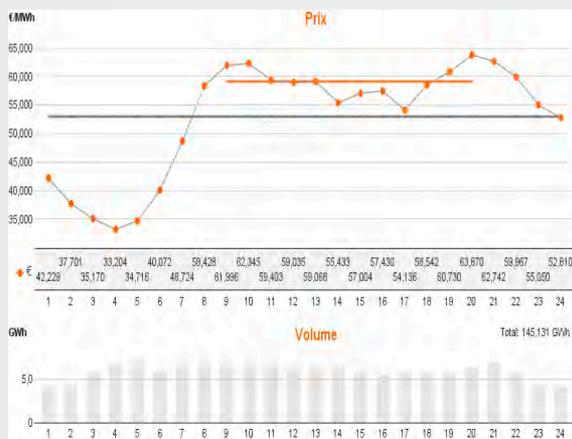


Figure 11a: Prix spot sur le marchés EPEX le 06 septembre 2012. Ce prix est calculé par le régulateur de l'électricité : courbe de prix de vente d'un producteur du marché à partir des enchères des producteurs et des acheteurs. Figure 11b: Modélisation du marché néo-zélandais de l'électricité : courbe de prix de vente d'un producteur en fonction de son enchère. La fonction obtenue est quasiconvexe.

Les modèles de concurrence étudiés allient concepts économiques et outils de mathématiques appliquées. Mais ils sont surtout basés sur des notions récentes de l'analyse variationnelle et de l'optimisation. Les principaux outils mathématiques mis en jeu sont les équilibres de Nash généralisés, les problèmes bi-niveaux et les inéquations variationnelles. Le travail de l'équipe a porté à la fois sur les aspects de modélisation et, en amont, sur des études théoriques spécifiques des problèmes associés à ces modèles, c'est-à-dire les inéquations variationnelles et quasi-variationnelles. Pour ce qui est de la modélisation, nous avons montré l'influence de la prise en compte des pertes thermiques sur les propriétés du marché spot, en particulier en Nouvelle-Zélande (Figure 11b). La construction d'une « gap function » pour un problème d'équilibre de Nash généralisé a été réalisée pour la première fois dans le cadre quasiconvexe. Enfin, en préparation de l'étude de la stabilité du problème du producteur et de l'équilibre complet, une étude poussée de la stabilité des inéquations variationnelles ou quasi-variationnelles a été menée. La sensibilité de la réponse du régulateur aux enchères du producteur est au cœur d'un contrat en cours avec EDF.

Il est important de noter que l'impact de ces études n'est pas seulement financier. En effet une meilleure maîtrise, ou anticipation des évolutions, des processus d'échange d'énergie a une influence sur les décisions de mise en place, ou de dimensionnement, des nouvelles installations énergétiques. C'est en particulier crucial pour l'intégration dynamique des énergies renouvelables et l'implantation des réseaux intelligents (smartgrid). Les outils mathématiques étudiés permettent aussi la modélisation/le dimensionnement de systèmes multi-énergie de production d'électricité pour des réseaux isolés (montagnes, zones désertiques..) ou de systèmes avec stockage.



Axe 2 : Conversion, stockage et transport de l'énergie

THERMODYNAMIQUE, ENERGETIQUE ET SYSTEMES REACTIFS

1. Caractérisation de composites réactifs
2. Rafraîchissement solaire et le stockage intersaisonnier
3. Évaluation comparée des procédés de transport d'énergie thermique à distance
4. Approche constructale et réacteurs thermochimiques sous énergie solaire concentrée
5. Transformation et conversion thermo-hydrauliques
6. Modélisation des marchés de l'énergie

Participants	1	- Permanents : S.Mauran, N.Mazet, P.Neveu, D.Stitou - Non permanents : B.Michel, J.XU, G.Rambaud,
	2	- Permanents : S.Mauran, N.Mazet, P.Neveu, D.Stitou - Non permanents : B.Michel, J.XU, A. Leconte, G.Boulnois, T. Achard, G.Rambaud, G. Tanguy, B. Sirven, JM.Mancaux,
	3	- Permanents : N.Mazet, P.Neveu, D.Stitou - Non permanents : J.Vallade, Y.Teillet, J.Feng LI, C.Wang
	4	- Permanents : N.Mazet, P.Neveu, D. Aussel - Non permanents : S.Tescari
	5	- Permanents : S.Mauran, D.Stitou - Non permanents : M. Martins, H. Semmari,
	6	- Permanent : D. Aussel, - Non permanents : - J. Outrata, M. Pistek - P. Bendotti, T. Simovic - R. Correa, M. Maréchal, M. Cervinka - F. Facchinei, S. Sagratella, A. Mehra, R. Gupta,

Collaborations	1	- universitaires : LOCIE (U.Savoie), LaTEP (Pau), Université Jiao Tong , Shanghai - industrielle : GIORDANO, INES-CEA, LETH-CEA, CLIPSOL, COLDWAY, DOMINGUEZ Energie, MIQRO
	2	- universitaires : LOCIE, LaTEP , LPBS (PIMENT-La Réunion), LIMSI (Orsay), Université de Nottingham (Pr S.Riffat) , Badji Mokhtar-Anaba University, Algérie; Ecole National d’Ingenieurs de Tunis; Institute of Mechanical Engineering, Porto, - industrielles : GIORDANO, INES-LETH-CEA, CLIPSOL, COLDWAY, DOMINGUEZ Energie , MIQRO, CIAT, TECSOL, CIBA Specialty Chemicals UK, Venturi Jet Pumps UK
	3	- universitaires : LOCIE
	4	néant
	5	- universitaires : PIMENT (F. Lucas, La réunion) - industrielles : Saulnier-Duval (groupe Vaillant)
	6	- universitaires : * Académie des Sciences Tchèque, Prague * Centro de Modelamiento Matematico, Santiago, Chili * Indian Institute of Technology (IIT), Delhi, Inde * Université Roma « Sapienza », Rome, Italie - industrielles : EDF, Département R&D, Clamart
Contrats	1	- OSEO PISI “Solaire-Duo”; 07/2008-03/2010 - ANR-StockE “ESSI”; 12/2008 – 11/2012 - ANR-Prebat “Clipcool” 03/2007 – 02/2011; - ARCUS – MAE /Région Languedoc-Roussillon/ Municipalité de Shanghai «Ecologie et développement durable» 10/2006- 04/2011
	2	- OSEO PISI “Solaire-Duo”; 07/208-03/2010 - ANR-StockE “ESSI”; 12/2008 – 11/2012 - ANR-Prebat “Clipcool” 03/2007 – 02/2011; - ANR-Prebat “ORASOL” 04/2007 - 12/ 2010 - EC 6th FP, INCO-CT-2006-032227 «Mediterranean-Aircond» 04/2007 – 07/2010
	3	PIE2-CNRS PR3.3-12 “Valotherm” 05/2007 – 05/2010
	4	ANR-JCJC “CO2FUEL” 09/2009 – 08/2012
	5	- Saunier-Duval / CNRS - 2007-2010 - Ademe “Deep-Blue“ – 2009-2012
	6	Projet IROE de la Fondation PGMO 09/2012 – 08/2014 Sandwich program de l’Ambassade de France à Delhi
Publications (voir bibliographie)		23, 35, 36, 45, 46, 47, 72, 88, 89, 97, 98, 108, 109, 113, 114, 130, 132, 134, 139, 140, 143, 148, 150. Brevet : 166



CHAPITRE 8

ÉLECTRONIQUE, AUTOMATIQUE  
ET SYSTÈMES

## ÉLECTRONIQUE, AUTOMATIQUE ET SYSTÈMES

Les activités de recherche de l'équipe concernent deux grands domaines : la gestion des ressources énergétiques, notamment dans le secteur du bâtiment, et la caractérisation de composants et de matériaux. Le premier de ces deux axes a pour objectif l'instrumentation, la modélisation et la commande des systèmes décentralisés de production et de stockage d'énergie renouvelable, à des fins de diagnostic, de supervision et d'optimisation de leurs performances. Sont développés des modèles physiques, semi-physiques ou de type «boîte noire», en fonction de la complexité des systèmes ainsi que de la disponibilité des données d'exploitation. Les structures de commande proposées sont plurielles, allant de solutions simples et facilement implantables sur site à du contrôle prédictif nécessitant une anticipation fine des comportements à réguler. Des systèmes embarqués de mesure et de commande sont également réalisés. Sont aussi abordées les problématiques se posant à l'interface entre systèmes de production décentralisés et réseau électrique, les réseaux de chaleur et la valorisation de la chaleur fatale issue de processus industriels.

Le deuxième axe concerne l'amélioration des rendements des cellules solaires grâce à la caractérisation des couches de passivation par la méthode de l'onde thermique et à l'optimisation de la structure de cellules fonctionnant sous concentration grâce à la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires. Est également abordé le développement de systèmes de conversion intégrés au silicium («system-in-package»). D'autres activités portent sur la caractérisation thermophysique pour, d'une part, l'étude du vieillissement de matériaux utilisés au sein de centrales solaires et, d'autre part, l'estimation de propriétés de matériaux de construction afin de détecter des défauts de structure non apparents. A ces fins, sont notamment utilisés les outils issus du domaine de l'intelligence artificielle. Enfin, l'équipe aborde la caractérisation de fibres optiques et de résonateurs HBAR soumis à des radiations ionisantes. La caractérisation des fibres est réalisée par la mesure de l'atténuation radio-induite sur une large gamme spectrale.

### GESTION DES RESSOURCES ÉNERGÉTIQUES

#### 1. BÂTIMENTS ET PERFORMANCE ÉNERGÉTIQUE

Permanents : J. Eynard, S. Grieu, M. Polit, T. Talbert, S. Thil, A. Traoré

Non permanents : A. Chabaud, A. Garnier, J. Nou, S. Royer, M. Salvador

##### ***1.1. Régulation de température pour le chauffage de bâtiments***

###### 1.1.1. Contexte et objectifs

Le projet Monitoring THPE, financé par le FUI et qui s'est achevé fin 2009, a porté sur la définition d'indicateurs pour l'évaluation des performances énergétiques de bâtiments mixtes ainsi que sur le développement d'un système complet de monitoring. Au cours de ce projet, a été considéré un bâtiment équipé de deux systèmes de chauffage, le premier exploitant des ressources énergétiques renouvelables et le second des ressources énergétiques fossiles. Une approche avancée de contrôle a été proposée, maximisant l'utilisation de l'énergie renouvelable et pouvant s'adapter à une boucle de régulation de type PID déjà en place au sein d'un bâtiment. L'étude a été menée sur une maquette instrumentée et équipée du système de monitoring spécialement développé pour le projet.

###### 1.1.2. Approche méthodologique

Travailler sur une maquette de bâtiment offre beaucoup de flexibilité concernant le positionnement des capteurs et des sources de chaleur. En premier lieu, et afin de modéliser le système, une campagne de mesures expérimentales a été menée. Un modèle paramétrique non-linéaire a

ainsi été identifié. Deux approches de contrôle ont ensuite été proposées. La première consiste à employer un contrôleur prédictif (MPC) pour piloter le système de chauffage à énergie fossile et pour corriger l'action du PID sur le chauffage à énergie renouvelable (Figure 1). Le contrôleur prédictif exploite des prédictions de la température extérieure, la consigne de température intérieure et la température moyenne à l'intérieur du bâtiment afin d'optimiser les puissances de chauffe, grâce à la minimisation de la consommation d'énergie fossile et au suivi de la consigne de température intérieure. Ce dernier assure le nécessaire confort thermique des occupants.

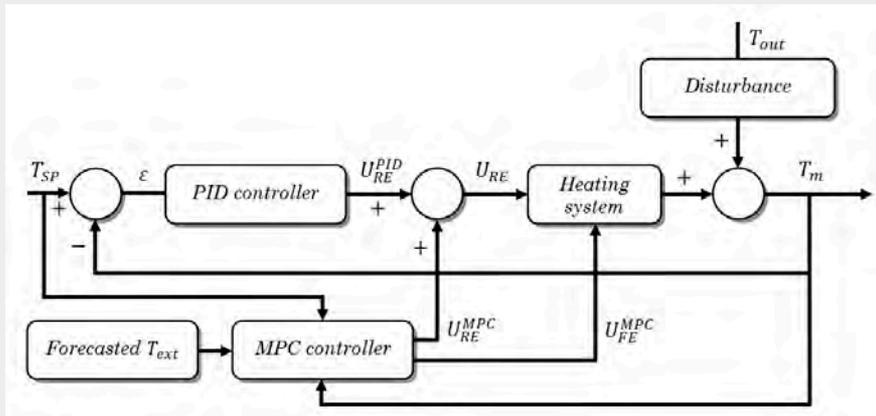


Figure 1. Structure du contrôleur PID-MPC proposé.

La seconde approche proposée s'appuie sur la théorie des ensembles flous (Figure 2). A partir de l'écart entre température intérieure moyenne et consigne, le contrôleur PID détermine la puissance du chauffage à énergie fossile. Deux modules flous ont été développés et optimisés, le premier pour la gestion des ressources renouvelables (par action directe) et le second, via une action correctrice appliquée au PID, pour la gestion des ressources fossiles. Les deux stratégies de contrôle proposées ont été évaluées grâce aux critères suivants : le taux de couverture fossile ( $I_{FE}$ ), le suivi de la consigne de température intérieure ( $I_C$ ), assimilé au confort thermique des occupants et, enfin, un critère global de performance ( $I_p$ ).

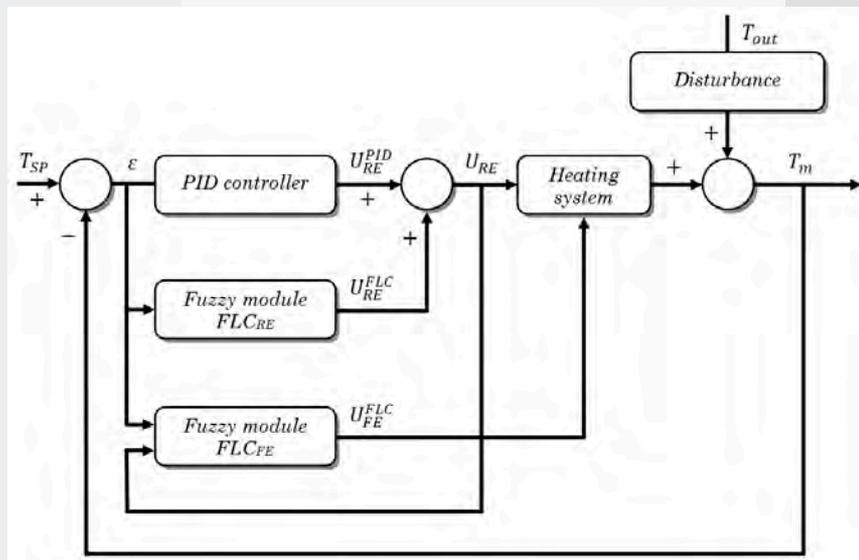


Figure 2. Structure du contrôleur PID-flou proposé.

### 1.1.3. Résultats

Les résultats obtenus ont montré que, quelle que soit l'approche considérée, il était possible d'économiser de l'énergie fossile et d'améliorer le suivi de consigne, par rapport à un PID (Tableau 1). L'approche PID-MPC a produit les meilleurs résultats mais est difficile à implanter,

gourmande en ressources et nécessite un modèle du système à contrôler. L'approche floue, certes moins performante que l'approche prédictive, mais beaucoup plus simple à mettre en œuvre, permet également d'obtenir des gains significatifs et, de par sa souplesse, une adaptation simple à l'usage d'un bâtiment.

Tableau 1. Résultats obtenus en simulation grâce aux stratégies de contrôle (durée : une semaine).

Contrôleur	$I_{FE}$	$I_C$	$I_P$
PID	6,50 %	72,03 %	65,53
PID-MPC	4,94 %	73,63 %	68,70
PID-FLC	5,74 %	72,38 %	66,64

#### 1.1.4. Conclusion et perspectives

Le projet Monitoring THPE a montré l'intérêt des structures de contrôle avancées pour la gestion des ressources énergétiques hybrides. Ces structures seront réutilisées au cours de nouveaux projets portant notamment sur l'optimisation des performances de centrales solaires ou de photobioréacteurs, utilisés pour la production de micro-algues.

### 1.2. Optimisation d'un procédé hybride solaire/géothermie

#### 1.2.1. Contexte et objectifs

Le projet Solargeotherm, financé par l'ANR, est issu d'une collaboration entre le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), la société Dominguez Energie (un spécialiste de la géothermie) et le laboratoire PROMES-CNRS. Il s'est achevé en décembre 2011 et a porté sur la gestion des ressources énergétiques renouvelables pour le chauffage des bâtiments. Ainsi, un bâtiment exploitant deux sources d'énergie afin d'assurer le confort thermique de ses occupants a été étudié. Ce dernier est situé sur la commune de Saint-Pierre-Dels-Forcats. Une pompe à chaleur puise les calories issues du sous-sol afin de les restituer à la maison, équipée d'un plancher chauffant. Un champ solaire de 20 m<sup>2</sup> recharge thermiquement ce sous-sol (Figure 3). L'augmentation de sa température permet d'améliorer le Coefficient de Performance de la PAC (CoP). Les travaux ont notamment permis le développement d'un contrôleur flou minimisant la consommation électrique du système.

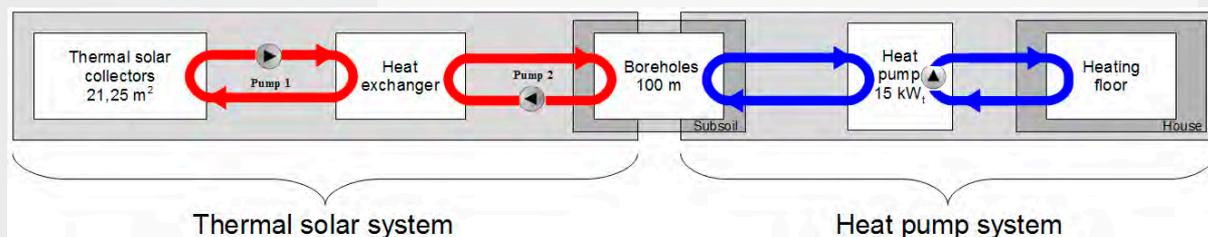


Figure 3. Synoptique du procédé.

#### 1.2.2. Analyse préliminaire et modélisation

Dans un premier temps, et afin de mieux appréhender l'étape de modélisation du procédé hybride étudié, une analyse préliminaire du comportement du système a été menée à partir des campagnes de mesures réalisées in situ. Cette étape a favorisé le développement d'une plateforme de simulation reproduisant fidèlement le comportement de ce système. Une approche modulaire, basée sur la connaissance des sous-systèmes et sur la disponibilité des

données, a été proposée. Des sous-modèles de connaissance et de type entrée/sortie (des boîtes noires), sur la base de systèmes neuro-flous de type ANFIS (Adaptive Neuro Fuzzy Inference Systems) ou Hammerstein-Wiener, ont été développés. Tous les modèles ont été validés grâce aux données expérimentales collectées. Les résultats obtenus ont démontré la pertinence de l'approche de modélisation proposée.

### 1.2.3. Contrôle du procédé et résultats

La plateforme de simulation a permis le développement et le test d'un contrôleur flou de type Mamdani permettant de gérer le stockage (l'injection) et le déstockage (l'extraction) de la chaleur dans le sous-sol. Le choix des variables considérées (la température à l'intérieur du bâtiment, l'irradiation solaire, la durée d'activité des pompes de circulation et de la PAC) (Figure 4), le découpage de leurs univers de discours en sous-ensembles flous, le choix des fonctions d'appartenance et l'écriture de règles floues ont permis la minimisation de la consommation électrique instantanée moyenne ( $P_E$ ) tout en maintenant, voire améliorant, le confort thermique des occupants ( $T_{IN}$ ) (Tableau 2). Au cours de la période considérée (d'une durée de 5 mois), la consigne de température intérieure était fixée à 23°C. Les résultats ainsi obtenus à l'aide du contrôleur flou sont comparés aux résultats fournis par le contrôleur standard interne à la PAC et montrent notamment que les pompes de circulation permettant l'injection de chaleur dans le sous-sol sont sous-utilisées. Une meilleure utilisation de ces dernières (+ 24,5 %) a permis de diminuer l'activité de la pompe à chaleur de 13 %. C'est ce qui explique la diminution de la consommation électrique (-11,5 %).



Figure 4. Structure du contrôleur flou proposé.

Tableau 2. Résultats obtenus grâce au contrôleur flou (durée : 5 mois).

Critère	Contrôleur interne (PAC)	Contrôleur flou
$P_E$	913,42 W	808,53 W
$T_{IN}$	22,52 °C	22,55 °C
Circulateurs ON	27,37 %	34,07 %
PAC ON	22,48 %	19,56 %

### 1.2.4. Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus au cours du projet Solargeotherm ont montré la pertinence du recours à un contrôleur flou de type Mamdani, tenant compte de l'état du sous-sol, pour le stockage et le déstockage d'énergie. L'approche proposée minimise la consommation énergétique du système et assure aux habitants de l'habitat considéré un confort thermique satisfaisant. Des travaux complémentaires sont actuellement en cours afin de préparer une implémentation in situ du contrôleur.

## 1.3. Minimisation de l'impact énergétique de bâtiments sur le réseau électrique

### 1.3.1. Contexte et objectifs

L'exploitation des ressources énergétiques renouvelables impose aujourd'hui au réseau électrique

la gestion de flux bidirectionnels, des sites de production centralisés vers les consommateurs et des consommateurs, devenus aujourd'hui producteurs, vers le réseau. Les travaux entrepris ont ainsi porté, d'une part, sur la modélisation d'habitats individuels et de bâtiments tertiaires et, d'autre part, sur la définition d'un critère permettant de quantifier l'impact énergétique de ces habitats sur le réseau électrique : l'impact énergétique réseau ( $E_{imp}$ ).

### 1.3.2. Approche méthodologique

Le comportement thermique d'habitats individuels et de bâtiments tertiaires équipés de systèmes de production et de stockage d'énergie décentralisés (des panneaux solaires photovoltaïques et thermiques, une éolienne à axe vertical et un ballon d'eau chaude) a été modélisé grâce au logiciel TRNSYS, sur la base du niveau d'isolation. DAYSIM a permis la simulation des besoins en éclairage artificiel. Des scénarios d'occupation basés sur le comportement des occupants et sur la nature de leurs activités, ainsi que des approches floues de régulation des systèmes de chauffage et de ventilation ont complété les modèles thermiques développés. Des données de consommation énergétique prélevées sur plusieurs sites instrumentés et des informations comportementales obtenues auprès des occupants ont permis la validation de ces modèles. Ces derniers ont permis, en simulation, la formulation de l'impact énergétique réseau. Sa minimisation a servi de base au juste dimensionnement des systèmes de production d'énergie renouvelable intégrés au bâti :  $Dim_{Ballon}$  est le volume du ballon d'eau chaude,  $Dim_{th}$  et  $Dim_{PV}$  sont les surfaces respectives (ramenées à des puissances) des panneaux solaires thermiques et PV,  $P_{éolienne}$  étant la puissance de l'éolienne.

### 1.3.3. Résultats

Le juste dimensionnement des systèmes de production et de stockage d'énergie décentralisés a permis de satisfaire une partie des besoins énergétiques des occupants, tout en minimisant l'impact des bâtiments sur le réseau électrique, quel que soit le niveau d'isolation considéré (Tableau 3). Les courbes de charge sont lissées, l'auto-consommation étant favorisée (comparativement à des systèmes standards, dimensionnés selon une logique purement économique).

Tableau 3. Résultats obtenus pour une maison individuelle.

NR : pas d'exploitation de ressources renouvelables, Std : systèmes de production et de stockage d'énergie standards, JD : systèmes de production et de stockage d'énergie justement dimensionnés.

Isolation	RT2005			Années 1980			Aucune		
	NR	Std	JD	NR	Std	JD	NR	Std	JD
$Dim_{Ballon}$ (l)	300	300	500	300	300	500	300	500	500
$Dim_{PV}$ ( $kW_c$ )	0	3,5	4	0	3,5	7	0	3	9
$Dim_{th}$ ( $kW_c$ )	0	8	6	0	18	16	0	30	20
$P_{éolienne}$ ( $kW_c$ )	0	6	3	0	10	1	0	16	1
$E_{imp}$ (-)	18	20	9	28	30	14	55	55	15

### 1.3.4. Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus ont démontré, en simulation, la pertinence de l'approche de dimensionnement proposée. Les travaux à venir concernent notamment la quantification de l'impact énergétique d'un groupe de bâtiments sur le réseau électrique. Enfin, l'approche sera testée sur des bâtiments réels.

## 2. PRODUCTION ET STOCKAGE D'ÉNERGIE

Permanents : J. Eynard, O. Faugeroux, S. Grieu, M. Polit, T. Talbert, F. Thiéry, A. Traoré, A. Ferrière

Non permanents : M. Bressan, R. Chauvin, M. Labidi, A. Salomé, A. Zaher

### 2.1. Optimisation de chaufferies collectives mixtes

#### 2.1.1. Contexte et objectifs

Le projet OptiEnR a permis la collaboration entre le laboratoire PROMES-CNRS et Cylergie, le centre de recherche et de développement du groupe Cofely GDF-Suez. Les travaux entrepris ont porté sur l'optimisation des performances d'une chaufferie collective située à La Rochelle, grâce à l'ajout d'un système d'hydro-stockage piloté par un contrôleur prédictif. La chaufferie, composée d'une bouteille de découplage hydraulique, d'une centrale de cogénération et de deux chaudières, alimente, par l'intermédiaire d'un réseau de chaleur, des habitations et des bâtiments publics en chauffage et en eau chaude sanitaire. Cette chaufferie mixte exploite des ressources renouvelables (du bois) et fossiles (du gaz et du fioul). L'objectif du projet était de limiter le recours aux énergies fossiles.

#### 2.1.2. Approche méthodologique

Le projet s'est organisé autour de cinq tâches. En premier lieu, et suite à plusieurs campagnes de mesures, le site de La Rochelle a pu être modélisé. Eu égard à la complexité de la chaufferie et aux fortes interactions entre sous-systèmes, une approche modulaire a été décidée. Ainsi, des modèles de connaissance, des modèles semi-physiques et, lorsque cela était nécessaire, des boîtes noires ont été développés. Dans un deuxième temps, un outil de prédiction des variables exogènes a été proposé. Cet outil exploite le concept de série temporelle. Il s'appuie sur une analyse multi-résolution par décomposition en ondelettes et sur l'utilisation de réseaux de neurones à apprentissage supervisé. Une étude paramétrique a permis l'optimisation de la topologie des réseaux et des caractéristiques de la décomposition. Par la suite, la faisabilité de l'implantation d'un système de stockage thermique et les différentes possibilités concernant le matériau à utiliser ont été étudiées. Enfin, sur la base des modèles obtenus ainsi que de l'outil de prédiction proposés, un contrôleur prédictif pilotant le système de stockage et influant sur le fonctionnement de la chaudière à bois a été développé (Figure 5).

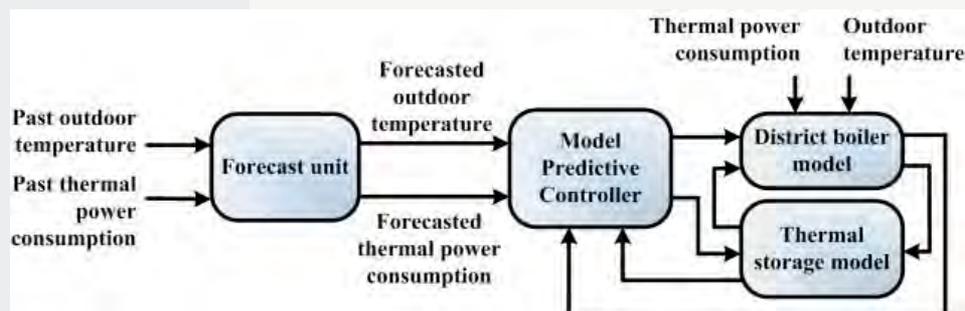


Figure 5. Le projet de recherche OptiEnR.

#### 2.1.3. Contrôle prédictif de la chaufferie et résultats

Le système de stockage choisi est un ballon d'hydro-accumulation cylindrique et vertical, enfoui dans le sol. Le contrôleur prédictif non-linéaire développé fixe le débit d'eau traversant ce système ainsi que la température de consigne de la chaudière bois. Le caractère hybride et fortement non-linéaire du système étudié a imposé d'utiliser un algorithme d'optimisation globale du type «recherche directe par motifs généralisés» pour résoudre, à chaque pas de temps, le

problème d'optimisation visant à minimiser la fonction objectif choisie. Différents critères ont été proposés afin d'évaluer les performances de la chaufferie : le coût économique  $c_1$ , le taux de couverture fossile  $c_2$ , la consommation énergétique  $c_3$  et le taux de  $\text{CO}_2$  rejeté  $c_4$ .  $V_{\text{gaz}}$  est la consommation de gaz. Les résultats obtenus en période hivernale montrent que pour un volume optimal de  $1500 \text{ m}^3$ , les performances sont fortement améliorées par rapport à la configuration initiale (Tableau 4).

Tableau 4. Performances du contrôleur prédictif pour un volume d'hydro-stockage de  $1500 \text{ m}^3$ . Les valeurs de référence sont obtenues sans système de stockage et sans contrôle prédictif.

Critère	Unité	Valeur de référence	MPC
$V_{\text{gaz}}$	$\text{m}^3$	38 001	17 533
$c_1$	k€	61,6	47,1
$c_2$	%	11,6	6.80
$c_3$	MWh	3712	3030
$c_4$	tCO <sub>2</sub>	139	83,3

#### 2.1.4. Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus en simulation ont montré l'intérêt d'un système de stockage thermique associé à une commande prédictive pour optimiser les performances d'une chaufferie collective mixte. Lorsque la demande est forte, le déstockage de l'énergie renouvelable produite lors de creux de consommation, permet de limiter le recours au gaz ou au fioul. Par conséquent, le taux de couverture fossile, les émissions de  $\text{CO}_2$  et le cout économique sont réduits de façon significative. Les travaux entrepris se poursuivent avec l'objectif de généraliser l'approche proposée à plusieurs chaufferies exploitées par le groupe Cofely GDF-Suez, en vue de l'implantation sur site de la solution.

## 2.2. Contrôle de la distribution de densité de flux sur un récepteur solaire

### 2.2.1. Contexte et objectifs

La durée de vie des composants est un des freins technologiques au développement des centrales solaires à tour. Le récepteur solaire est ainsi particulièrement affecté. En effet, des densités de flux variables et non homogènes provoquent de fortes contraintes en raison des températures élevées, des chocs thermiques et des gradients de température. Ces contraintes affectent la durée de vie de cet élément clé. Le travail entrepris a donc porté sur le développement d'une approche, en boucle ouverte, de contrôle de la distribution de la densité de flux sur le récepteur afin de l'homogénéiser et ainsi d'augmenter les rendements. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet Pégase, en collaboration avec le groupe Rayonnement et Centrales Solaires de PROMES (A. Ferriere). L'approche proposée a été validée sur le site de Thémis à Targassonne.

### 2.2.2. Approche méthodologique

Dans un premier temps, le logiciel de lancé de rayons Soltrace a permis la caractérisation optique de chaque groupe d'héliostats. Par la suite, l'outil de simulation numérique HFCAL a été utilisé pour le calcul des distributions de densité de flux sur le récepteur. Le modèle obtenu a été validé grâce à des distributions mesurées sur site au cours d'une nuit de pleine lune. Il a également été comparé, avec succès, au modèle obtenu grâce à Soltrace. Enfin, une stratégie de point de visée améliorée permettant de contrôler en temps réel, et avec une efficacité accrue, la répartition du flux solaire sur le récepteur, de la façon la plus homogène possible, a été proposée. Son optimisation s'appuie sur la sélection d'un ensemble de points

de visée et sur la mise en œuvre de l’algorithmique méta-heuristique TABU afin de choisir le meilleur point, à chaque itération du processus et pour chaque héliostat. Cette optimisation permet la minimisation de la propagation de la densité de flux sur le récepteur et la maximisation de la puissance réfléchie par le champ solaire et interceptée.

### 2.2.3. Résultats

La distribution de la densité de flux sur le récepteur est sensiblement aplatie lorsque la stratégie de point de visée optimisée est utilisée. Avec un débordement supplémentaire de 10 % seulement, la densité de flux maximum est diminuée de 43 %. Le nombre de points de visée n’a que peu d’importance, à condition que la répartition sur le récepteur soit uniforme et que ces derniers couvrent l’ensemble de la zone. Les tests effectués avec 25 points de visée répartis sur une ouverture carrée de 2 m par 2 m ont permis de très bons résultats. Le pic de densité de flux a été réduit de 2.525 à 1.677 soleils (Figure 6). Enfin, plus l’ouverture est grande, plus la stratégie de point de visée est efficace. Enfin, cette ouverture ne doit pas être inférieure à la taille minimale du faisceau concentré car, dans ce cas, les pertes par débordement augmentent de façon considérable, rendant la stratégie inefficace.

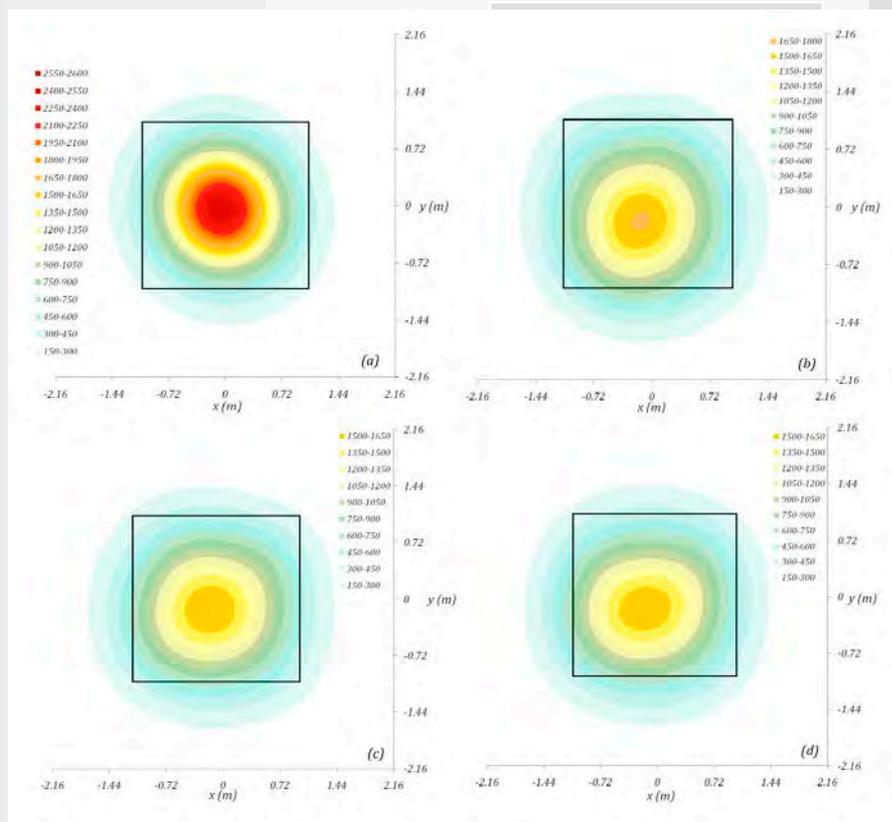


Figure 6. Résultats obtenus avec la stratégie de point de visée optimisée. (a) Pas de stratégie. (b), (c) et (d) Stratégie optimisée avec 25, 49 et 169 points de visée, respectivement.

### 2.2.4. Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus démontrent la pertinence de la stratégie de point de visée optimisée. Cette dernière sera maintenant validée grâce à des densités de flux mesurées en temps réel. Par la suite, la stratégie proposée pourra être intégrée à un outil de contrôle du champ solaire.

## 2.3. Prédiction de l’irradiation solaire et contrôle supervisé de capteurs solaires

### 2.3.1. Contexte et objectifs

Les travaux entrepris concernent le développement d'un outil «intelligent» pour l'optimisation, en fonction de l'état du ciel, des rendements des récepteurs solaires. A cette fin, un prototype expérimental a été installé sur l'un des bâtiments du campus de l'Université de Perpignan Via Domitia. Sont utilisées comme seules données, des images satellitaires (disponibles en ligne) en vue de rendre l'approche proposée accessible.

### 2.3.2. Approche méthodologique

L'utilisation de la logique floue comme outil de modélisation et de contrôle a permis d'exploiter efficacement deux types de connaissance : l'évolution dans le temps du paramètre irradiation solaire grâce à l'exploitation d'images fournies par les satellites géostationnaires Météosat et la connaissance des différents phénomènes météorologiques influant sur ce paramètre. L'approche méthodologique choisie pour mener à bien ce travail est basée sur l'estimation puis la prédiction à court terme de la grandeur considérée, les informations obtenues permettant le contrôle des récepteurs solaires.

### 2.3.3. Estimation et prédiction de l'irradiation solaire

L'estimation de l'irradiation solaire est basée sur l'optimisation, grâce à la logique floue et à sa faculté à exploiter la connaissance experte, de la méthode GISTEL, une méthode de traitement d'image qui a été retenue de par son accessibilité et sa portabilité spatio-temporelle. L'application de cette version optimisée a permis d'affiner les estimations, quel que soit le type de ciel. Pour la prédiction de l'irradiation solaire, l'algorithme proposé s'appuie sur une méthode de détection du mouvement des masses nuageuses au sein d'une série d'images. Cette méthode permet la «recherche du meilleur candidat». Pour des horizons de prédiction fixés à 2 heures, les résultats obtenus sont très satisfaisants.

### 2.3.4. Stratégie de contrôle et résultats

L'objectif final des travaux est la mise en place d'une stratégie de contrôle, optimisant les rendements des capteurs solaires. Ainsi, a été analysée l'influence de l'ennuage sur l'irradiation solaire. Il en résulte que sous un ciel totalement nuageux, pour lequel l'irradiation solaire diffuse est la plus importante, le capteur est plus efficace en position horizontale, tandis que le mode «poursuite» sied bien à un ciel totalement dégagé. Pour un ciel partiellement couvert (cas intermédiaire), la prise en compte des estimations et des prédictions de l'irradiation solaire, via un système d'inférence flou, permet de décider du mode d'orientation à adopter. L'application de la stratégie proposée en simulation puis sur site et la comparaison avec les deux modes d'orientation traditionnels (la position horizontale et la poursuite aveugle) met en avant des gains en puissance allant jusqu'à 31 % sous ciel clair et jusqu'à 24 % sous ciel couvert, comme l'indique le Tableau 5.

Tableau 5. Résultats obtenus grâce à la stratégie de contrôle proposée (août 2011).

Etat du ciel	Nombre de jours	Gain par rapport à position horizontale	Gain par rapport au mode poursuite
Clair	15	31 %	0 %
Partiellement couvert	4	16 %	8 %
Couvert	3	0 %	24 %

### 2.3.5. Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'optimiser les performances des capteurs solaires grâce à la stratégie de contrôle proposée. Les travaux entrepris se poursuivent avec l'objectif, dans un premier temps, d'augmenter, autant que possible, les horizons de prédiction de l'irradiation solaire afin d'affiner la stratégie de contrôle proposée et, dans un deuxième temps, d'implanter les algorithmes sur des cartes électroniques et ainsi de proposer des systèmes embarqués.

## CARACTÉRISATION DE COMPOSANTS ET DE MATÉRIAUX

### 3. CARACTÉRISATION DE DIÉLECTRIQUES POUR APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES

Permanents: H. Duval, O. Fruchier, D. Gachon, T. Talbert

#### 3.1 Enjeux scientifiques et objectifs

Les matériaux diélectriques ont un impact majeur sur le rendement des cellules photovoltaïques. C'est pourquoi il est capital de les perfectionner. Ainsi, l'équipe ELIAUS travaille à la caractérisation des charges d'espace présentes dans ce type de matériaux. Sont étudiées des couches minces de carbonitride de silicium amorphe hydrogéné ( $a\text{-SiC(N):H}$ ) conçues au laboratoire PROMES-CNRS par l'équipe « Photovoltaïque, Plasmas, Couches Minces » et déposées sur des cellules de silicium. Ces couches diélectriques doivent jouer le rôle de couche antireflet (avec un certain indice de réfraction) et doivent posséder des propriétés de passivation, pour une quantité de charges donnée, soit en réduisant la densité d'état d'interface, neutralisant ainsi chimiquement les liaisons pendantes, soit en repoussant les porteurs (électrons ou trous) loin de la surface par effet de champ. L'enjeu est donc de connaître, avec la plus grande précision possible, la quantité, le type et la localisation dans le volume ou à l'interface des charges présentes dans les diélectriques conçus au laboratoire.

#### 3.2 Approche méthodologique

Est utilisée la Méthode de l'Onde Thermique (MOT), méthode non destructive qui a la particularité de déceler des charges dans un volume et dont le principe consiste à mesurer et à analyser un courant capacitif engendré par la propagation d'une onde de température au sein du matériau à caractériser. Ainsi, cette méthode permet de déterminer la répartition de la charge dans une structure isolante en faisant varier les charges d'influence aux électrodes à l'aide d'un stimulus de température, un changement de température sur une face de l'isolant créant une onde thermique qui provoque un léger déplacement, par rapport aux électrodes, de la charge piégée dans le matériau. Ce courant, appelé courant d'onde thermique, dépend de la position de la charge piégée dans l'isolant. Il est mesuré grâce à un amplificateur de courant et est collecté par un micro-ordinateur muni d'une carte d'acquisition. Pour effectuer l'étude, il est nécessaire de déposer une électrode métallique sur la couche diélectrique, une structure Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS) est ainsi obtenue (Figure 7). Les résultats produits par la MOT sont confrontés à des mesures C-V.

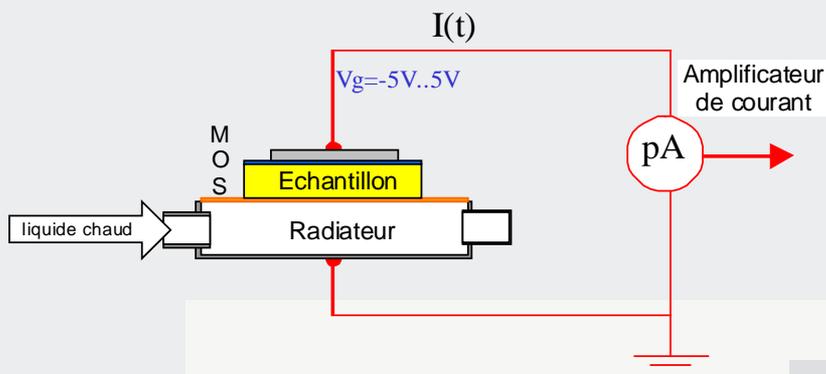


Figure 7. La méthode de l'onde thermique appliquée à une structure MIS.

### 3.3 Résultats

Les résultats obtenus démontrent l'applicabilité de la méthode aux matériaux diélectriques. Des couches de 70 nm d'épaisseur de SiCN déposées par PECVD au laboratoire ont en effet été caractérisées avec succès. La méthode a permis de quantifier et d'identifier les charges présentes dans le volume (Figure 8).

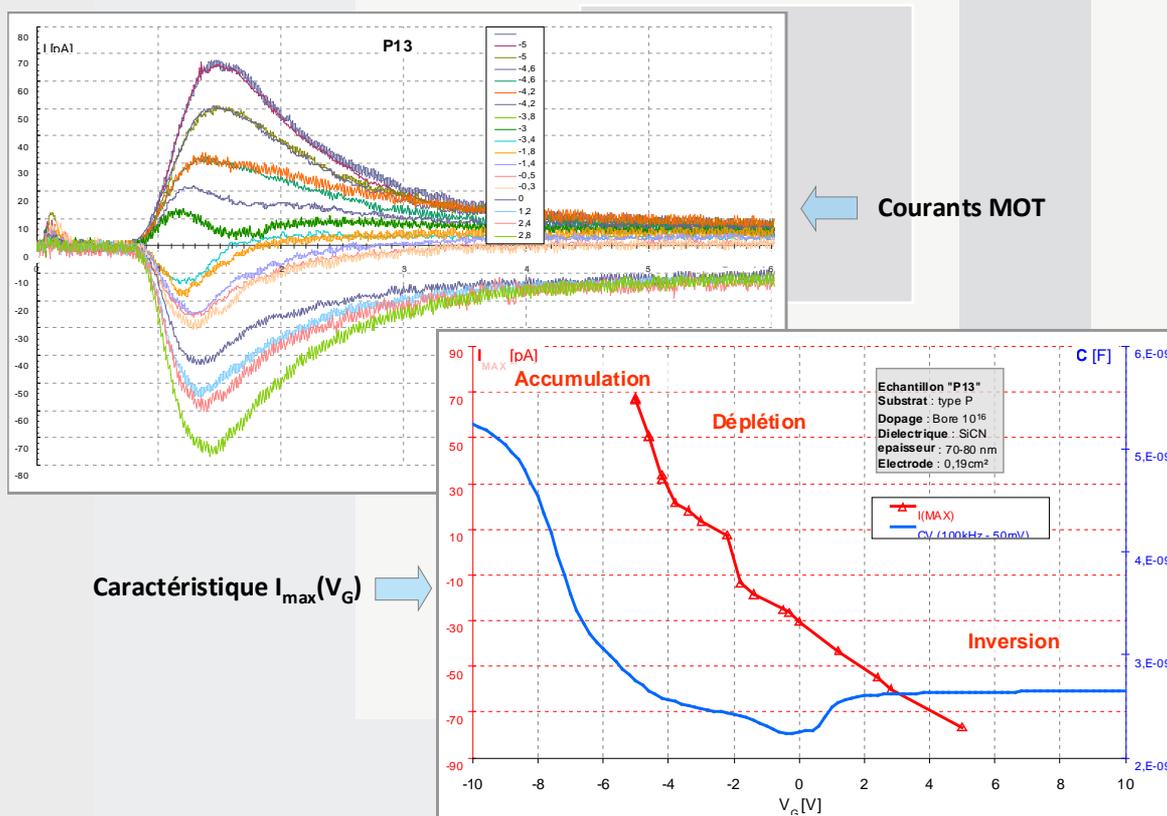


Figure 8. Mesures expérimentales obtenues pour un dépôt diélectrique PECVD SiCN de 70 nm d'épaisseur.

### 3.4 Conclusion et perspectives

La méthode de l'onde thermique présente une sensibilité suffisante qui devrait permettre de déterminer la distribution des charges présentes dans les diélectriques fins. Couplée avec une caractérisation physicochimique des matériaux déposés et des plasmas utilisés, il sera à terme possible de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la présence de charges d'espace dans les dépôts et d'améliorer les propriétés passivantes de ces couches minces.

## 4. ANALYSE DE LA TENUE DE COMPOSANTS AUX RADIATIONS

Permanents : H. Duval, M. Caussanel, O. Fruchier, D. Gachon, S. Grieu, S. Thil

Cette action concerne deux familles de composants à base de matériaux isolants, les fibres optiques d'une part, et les résonateurs piézoélectriques d'autre part. La finalité de ces études est l'utilisation de ces dispositifs dans des environnements radiatifs (espace, centrales nucléaires, physique des hautes énergies, fond des océans). Il est ainsi nécessaire de comprendre les mécanismes de dégradation et l'évolution de leurs caractéristiques lorsqu'ils sont soumis à une irradiation.

### 4.1 Fibres optiques

#### 4.1.1 Enjeux scientifiques et objectifs

Depuis une dizaine d'années, les composants optoélectroniques sont progressivement introduits au sein des systèmes spatiaux. Ils présentent en effet des avantages indéniables par rapport à des équivalents purement électroniques : une grande bande passante ( $> 100$  GHz), un poids réduit et une insensibilité électromagnétique. Dans l'espace, tous les dispositifs embarqués affrontent un environnement très contraignant, en particulier du point de vue des radiations (essentiellement des électrons et des protons). Ainsi, une longue collaboration entre l'équipe ELIAUS et le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) a pour objectif d'étudier la dégradation des fibres optiques soumises à des rayonnements ionisants.

#### 4.1.2 Résultats

Un banc de mesure a été développé afin de caractériser la réponse aux radiations des fibres (monomodes, multimodes, à maintien de polarisation et dopées aux terres rares). Il permet de mesurer l'Atténuation Induite par les Radiations (ARI) dans la fibre en fonction de la longueur d'onde sur une gamme spectrale allant de 400 à 1550 nm. Une dizaine de fibres commerciales ont ainsi pu être caractérisées sous rayonnement gamma avec, pour chacune d'entre elles, plusieurs conditions d'irradiations en termes de dose et de débit de dose. A titre d'exemple, la Figure 9 présente l'ARI de deux fibres multimodes. A une longueur d'onde donnée, une ARI nulle signifie que la dégradation était inexistante ou trop faible pour être mesurée ; une ARI absente indique que la dégradation excédait la dynamique de la mesure. La fibre A est une fibre durcie qui présente des atténuations en deçà de la plupart des autres fibres non durcies. La fibre B offre une réponse très particulière aux radiations. Ce matériau est devenu très absorbant dans les bandes 900-1000 nm et 1200-1550 nm. Par contre, il reste transparent dans les bandes 700-900 nm et 1000-1200 nm malgré une dose déposée de 50 krad.

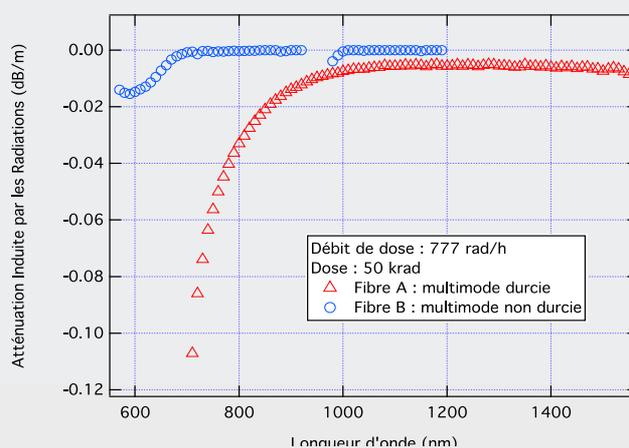


Figure 9. Atténuation induite par les radiations de deux fibres multimodes (A : durcie, B : non durcie).

### 4.1.3 Conclusion et perspectives

Le banc de mesure fait l'objet de perfectionnements réguliers et la prochaine amélioration prévoit des modifications lourdes afin de permettre la caractérisation des fibres pendant leur irradiation. Les mesures obtenues sont rassemblées dans une base de données en ligne qui aura une double utilisation. D'une part, le CNES l'utilisera pour sélectionner la fibre optique la plus appropriée pour une application spatiale visée. D'autre part, PROMES-CNRS s'en servira pour réaliser une modélisation de la réponse aux radiations d'une fibre à partir des outils de l'identification des systèmes.

### **4.2 Résonateurs piézoélectriques**

Les composants HBAR (High-overtone Bulk Acoustic Resonator) sont proches des composants FBAR (Film Bulk Acoustic Resonator) mais se différencient par l'ajout d'une cavité résonante. Ces nouveaux dispositifs présentent un réel intérêt pour la conception d'oscillateurs UHF et micro-ondes à faible bruit. Avec l'appui financier d'un BQR, deux campagnes de caractérisation sous irradiation X et gamma ont été menées sur des composants fabriqués par l'institut Femto-ST. Malgré une dose déposée de 11 Mrad, l'irradiation X n'a pas permis de détecter des variations de fréquence de résonance ou d'amplitude. Les mesures effectuées sous rayonnement gamma ont par contre montré des variations de fréquence et une diminution de l'amplitude de la résonance inversement proportionnelles à la dose. Ces premiers essais sur des composants innovants ont démontré la nécessité de poursuivre ces études. Des recherches de financements sont en cours.

## **5. CARACTÉRISATION THERMOPHYSIQUE DE MATÉRIAUX**

Permanents : B. Claudet, O. Faugeroux, S. Grieu, A. Traoré

### 5.1 Contexte

L'équipe ELIAUS s'intéresse depuis de nombreuses années à l'estimation de propriétés thermophysiques de matériaux. Cette estimation s'effectue classiquement par méthode inverse, en comparant des valeurs théoriques d'une grandeur dépendant des propriétés cherchées, fournies par un modèle de comportement, et des valeurs expérimentales de cette même grandeur. Dans le cadre de différents contrats avec la Division Matériaux et Technologies (DMT) de la Direction Générale de l'Armement (DGA), l'équipe s'est dotée de deux bancs expérimentaux, l'un fonctionnant en régime impulsionnel et l'autre en régime périodique. Une collaboration avec le laboratoire GRESPI de l'Université de Reims Champagne-Ardenne permet aujourd'hui de compléter le panel des méthodes expérimentales disponibles en y ajoutant un dispositif de radiométrie photothermique en régime aléatoire, particulièrement adapté pour l'étude de matériaux fragiles. A partir de la réponse du matériau à une excitation aléatoire, il est possible de reconstruire sa réponse impulsionnelle, d'en déduire par convolution la réponse à une excitation quelconque et également d'estimer certaines propriétés du matériau (diffusivité, résistance thermique de contact...).

### 5.2 Objectifs

L'objectif poursuivi consiste à utiliser des outils de l'intelligence artificielle, comme les réseaux de neurones artificiels ou les systèmes neuro-flous, pour reconstruire la réponse impulsionnelle ou pour estimer directement les propriétés recherchées en s'affranchissant de la phase de reconstruction de cette réponse. Ces outils, principalement utilisés pour la modélisation et la commande de systèmes non linéaires, présentent en effet des caractéristiques qui leur sont propres (la faculté d'apprendre à partir d'exemples, la capacité de généralisation, la souplesse pour les réseaux de neurones ; l'approche linguistique et le traitement de notions vagues et

approximatives pour la logique floue) et qui sont exploitables pour la caractérisation de matériaux. Le champ applicatif concerne les matériaux de construction, la finalité étant de développer une méthode non destructive de diagnostic permettant de localiser et de caractériser des défauts de structure dans un bâtiment (fissure non émergente, délamination, présence d'humidité).

### 5.3. Résultats

Trois algorithmes ont été développés et comparés : le premier s'appuie sur un réseau récurrent de Elman pour reconstruire la réponse impulsionnelle puis sur une méthode inverse pour estimer la diffusivité thermique ; le second utilise un Perceptron multicouche pour effectuer directement cette estimation ; enfin, un système d'inférence neuro-flou adaptatif (ANFIS) permet également d'estimer directement la diffusivité. Les trois algorithmes ont été testés sur trois matériaux de construction : brique, plâtre et granit. Dans les trois cas, la diffusivité thermique estimée est très proche de la valeur théorique attendue (Tableau 6). Les deux dernières méthodes sont particulièrement intéressantes, puisqu'elles ne nécessitent pas de reconstruire la réponse impulsionnelle et ne font pas appel aux techniques inverses, complexes à mettre en œuvre, gourmandes en temps de calcul et qui nécessitent une adaptation délicate selon la nature et le comportement thermique du matériau à caractériser.

Tableau 6. Estimation de la diffusivité thermique (erreur relative en %).

Matériau	Approche neuro-inverse	Approche neuronale	Approche neuro-floue
Brique	10,4	6,2	2,9
Plâtre	15,7	6,7	4,5
Granit	<1	4,5	1,1

### 5.4. Conclusion et perspectives

Actuellement, l'estimation de la diffusivité est ponctuelle. Dans l'optique de localiser et d'identifier des défauts de structure dans un bâtiment pour contribuer à l'évaluation de son efficacité énergétique, il est nécessaire de caractériser une surface de grande dimension en une seule fois. A partir d'une cartographie de propriétés thermophysiques (diffusivité, effusivité, etc.), il sera possible de localiser et de caractériser des défauts de structure (nature, profondeur) Ces défauts peuvent être la conséquence d'erreurs de conception d'un bâtiment, auquel cas ils existent depuis sa livraison, ou de son vieillissement naturel. Caractériser ces défauts permet, d'une part, de les corriger, ce qui favorise l'efficacité énergétique du bâtiment et, d'autre part, de faciliter son éventuelle réhabilitation s'il est ancien. En suivant l'évolution des propriétés dans le temps, il est également possible d'anticiper une détérioration des qualités d'isolation des matériaux, voire une altération de la structure du bâtiment qui pourrait nuire à son exploitation.

Axe 2 : Conversion, stockage et transport de l'énergie

ÉLECTRONIQUE, AUTOMATIQUE ET SYSTÈMES

1. Bâtiments et performance énergétique
2. Production et stockage d'énergie
3. Caractérisation de diélectriques pour applications photovoltaïques
4. Analyse de la tenue de composants aux radiations
5. Caractérisation thermophysique de matériaux

Participants	1	Permanents : J. Eynard, S. Grieu, M. Polit, T. Talbert, S. Thil, A. Traoré Non permanents : A. Chabaud, A. Garnier, J. Nou, S. Royer, M. Salvador
	2	Permanents : J. Eynard, O. Faugeroux, S. Grieu, M. Polit, T. Talbert, F. Thiéry, A. Traoré, A. Ferrière Non permanents : M. Bressan, R. Chauvin, M. Labidi, A. Salomé, A. Zaher
	3	Permanents : H. Duval, O. Fruchier, D. Gachon, T. Talbert
	4	Permanents : H. Duval, M. Caussanel, O. Fruchier, D. Gachon, S. Grieu, S. Thil
	5	Permanents : B. Claudet, O. Faugeroux, S. Grieu, A. Traoré
Collaborations	1	Apex BP Solar, Pyrescom, Cofely GDF-Suez, IBM, EDF, RTE, ENOLEO Energie, Coronis (collaborations industrielles) ; CSTB, LAAS-CNRS, LIRMM (collaborations académiques)
	2	Cylergie, Cofely GDF-Suez, Weiss France, Viessmann (collaborations industrielles) ; ISE Univ. de Genève (collaborations académiques)
	3	IES (collaborations académiques)
	4	EDF (collaborations industrielles) ; CNES, LPMC (collaborations académiques)
	5	GRESPI, DGA (collaborations académiques)
Contrats	1	Monitoring THPE (FUI), Solargeotherm (ANR), RIDER (FUI/OSEO), BatNRJ (CIFRE Pyrescom/PROMES), PRIMERGI (OSEO)
	2	OptiEnR 1 & 2 (CIFRE Cylergie/PROMES)
	3	FOCAL (CNES/PROMES), DROID (ANR)
Publications (voir bibliographie)		19, 26, 59, 60, 66, 75, 115, 120, 144.

# Bibliographie

## Bibliography

PUBLICATIONS DANS DES REVUES INTERNATIONALES	
PAPERS IN INTERNATIONAL JOURNALS	
2010.....	P 127
2011.....	P 129
2012.....	P 132
CONTRIBUTION À DES OUVRAGES (CHAPITRES DE LIVRE	
BOOK CHAPTERS.....	
	P 135
BREVETS .PATENTS (2009 2012).....	
	P 136
CONFÉRENCES INVITÉES. INVITED LECTURES (2010 2012).....	
	P 136
PRIX .AWARDS.....	
	P 138
COMMUNICATIONS (AVEC ACTES ET COMITÉ DE LECTURE)	
CONFERENCE PROCEEDINGS .....	
	P 138
INTERNATIONALES.....	
	P 138
NATIONALES.....	
	P 144
COMMUNICATIONS (SANS ACTES)	
PARTICIPATION TO CONFERENCES.....	
	P 145
ORGANISATION DE MANIFESTATIONS	
ORGANIZATION OF CONFERENCES.....	
	P 146

## Publications dans des revues internationales

### PAPERS IN INTERNATIONAL JOURNALS

#### 2010

- 1) ABANADES S., CHAMBON M. *CO<sub>2</sub> dissociation and upgrading from 2-step solar thermochemical processes based on ZnO/Zn and SnO<sub>2</sub>/SnO redox pairs*. Energy & Fuels, 24(12), pp. 6667-6674, 2010.
- 2) ABANADES S., LEGAL A., CORDIER A., PERAUDEAU G., FLAMANT G., JULBE A. *Investigation of reactive cerium-based oxides for H<sub>2</sub> production by thermochemical 2-step water-splitting*. Journal of Materials Science, 45(15), pp. 4163-4173, 2010.
- 3) ALFANO D., SCATTEIA L., MONTEVERDE F., BECHE E., BALAT-PICHELIN M. *Microstructural characterization of ZrB<sub>2</sub>-SiC based UHTC tested in the MESOX plasma facility*. Journal of the European Ceramic Society, 30, pp. 2345-2355, 2010.
- 4) ASTHANA A., FALCOZ Q., SESSIECQ P., PATISSON F. *Modeling kinetics of Cd, Pb and Zn vaporization during municipal solid waste bed incineration*. Ind. Eng. Res., 46(16), pp. 7605-7609, 2010.
- 5) BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M., VESEL A. *Recombination of atomic oxygen on sintered zirconia at high temperature in non-equilibrium air plasma*. Materials Chemistry & Physics, 123(1), pp. 40-46, 2010.
- 6) BALAT-PICHELIN M., BECHE E. *Atomic oxygen recombination on the ODS PM 1000 at high temperature under air plasma*. Applied Surface Science, 256, pp. 4906-4914, 2010.
- 7) BALAT-PICHELIN M., CHARPENTIER L., AUDUBERT F. *High temperature oxidation of SiC under helium with low oxygen partial pressure*. ECS Transactions, High Temperature and materials Chemistry, 8, 25(25), pp. 123-131, 2010.
- 8) BEN AYADI Z., EL MIR L., EL GHOUL J., DJESSAS K., ALAYA S. *Structural and optical properties of calcium-doped zinc oxide. Sputtered from nanopowder target materials*. International Journal nanoelectronics and materials, vol. 3, pp. 87-97, 2010.
- 9) CHAMBON M., ABANADES S., FLAMANT G. *Solar thermal reduction of ZnO and SnO<sub>2</sub>: characterization of the recombination reaction with O<sub>2</sub>*. Chemical Engineering Science, 65, pp. 3671-3680, 2010.
- 10) CHAMBON M., ABANADES S., FLAMANT G. *Design of a lab-scale rotary cavity-type solar reactor for continuous thermal reduction of volatile oxides under reduces pressure*. ASME Journal of Solar Energy Engineering, 132, (2) p. 021006, 2010.
- 11) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., AUDUBERT F. *High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen. Part 1 : Sintered  $\alpha$ -SiC*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, pp. 2653-2660, 2010.
- 12) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., GLENAT H., BECHE E., LABORDE E., AUDUBERT F. *High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen. Part 2 : CVD  $\beta$ -SiC*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, pp. 2661-2670, 2010.
- 13) CHINPA W., QUEMENER D., BÊCHE E., JIRARATANANON R., DERATANI A. *Preparation of poly(etherimide) based ultrafiltration membrane with low fouling property by surface modification with poly (ethylene glycol)*. J. Membrane Science, 36, pp. 89-97, 2010.
- 14) DRENIK A., TOMELJAK A., MOZETIC M., VESEL A., BABIC D., BALAT-PICHELIN M. *Behaviour of neutral hydrogen atom density in the presence of a sample holder in a plasma reactor*. Vacuum, 84(1), pp.90-93, 2010.
- 15) ECK J., BALAT-PICHELIN M. *Study of carbon erosion under ion bombardment at high temperature. Application to the thermal protection system of Solar Probe+*. Vacuum, 85(3), pp. 380-389, 2010.
- 16) ECK J., SANS J.L. BALAT-PICHELIN M. *Combined effect of high temperature and VUV radiation on C/C composites*. ECS Transactions, High Temperature and materials Chemistry, 8, 25(25), pp. 111-121, 2010.
- 17) FALCOZ Q., GAUTHIER D., ABANADES S., PATISSON F, FLAMANT G. *A general kinetic law for heavy metal vaporization during municipal waste incineration*. Process Safety & Environmental Protection, 88, pp. 125-130, 2010.
- 18) FOURNIER C., MICHARD M., BATAILLE F. *Experimental investigations of an internal flow generated by porous*

*injection*. Journal of Applied Mechanics, vol. 77, pp. 1-7, 2010.

- 19) GILARD O., CAUSSANEL M., DUVAL H., QUADRI G., REYNAUD F. *New Model for Assessing Dose, Dose rate and Temperature Sensitivity of Radiation-Induced Absorption in Glasses*. Journal of Applied Physics, vol. 108, 093115-1, 2010.
- 20) LIU J., FALCOZ Q., GAUTHIER D., FLAMANT G., ZHENG C.Z. *Volatilization behavior of Cd and Zn based on continuous emission measurement of flue gas from laboratory-scale coal combustion*. Chemosphere, 80, pp. 241-247, 2010.
- 21) LIU J., LIU X., GAUTHIER D., ABANADES S., FLAMANT G. *Kinetics of heavy metal vaporization from coal in a fluidized bed by an inverse model*. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, vol. 5 (2), pp. 266-273, 2010.
- 22) MAAG G., RODAT S., FLAMANT G., STEINFELD A. *Heat transfer model and scale-up of an entrained-flow solar reactor for the thermal decomposition of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 35, pp. 13232-13241, 2010.
- 23) MAZET N., LUO L., STITOU D., BERTHIAUD J. *Feasibility of long-distance transport of thermal energy using solid sorption processes*. International Journal of Energy Research, vol 34 (8), pp. 673-687, 2010.
- 24) MAZZA G., FALCOZ Q., SORIA J., GAUTHIER D., FLAMANT G. *Non-isothermal particle modeling of municipal solid waste combustion with heavy metal vaporization*. Combustion & Flame, 157, pp 2306-2317, 2010.
- 25) MICHAILIDIS N., STERGIUDI F., OMAR H., PAVLIDOU E., TSIPAS DN., ALBANAKIS C., MISSIRLIS D., GRANIER B. *Microstructural caractérisation of oxide morphologies on Ni and Inconel foams exposed to concentrated solar radiation*. Journal of alloys and compounds, vol. 496, Issue 1-2, pp. 644-649, 2010.
- 26) PARIS B., EYNARD J., GRIEU S., TALBERT T., POLIT M. *Heating controls for energy management in buildings*. Energy and Buildings, vol. 42, Issue 10, pp. 1908-1917, 2010.
- 27) PLANTARD G., GOETZ V., PY X. *A direct method for porous particle density characterization applied to activated carbons*. Elsevier, Advanced Powder Technology, 21, pp. 592-598, 2010.
- 28) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. *Experimental evaluation of indirect heating tubular reactors for solar methane pyrolysis*. International Journal of Chemical reactor Engineering, IJCRE, vol. 8, A25, 2010.
- 29) RODAT S., ABANADES S., SANS J.L., FLAMANT G. *A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting*. International Journal of Hydrogen Energy, 35(15), pp. 7748-7758, 2010.
- 30) SADIKI N., HENNET L., FLORIAN F., VAILLS Y., MASSIOT D., COUTURES J.P. *Cristallisation et approches structurales des verres aluminosilicatés de terres rares*. J. Matériaux et Techniques, 98, pp. 409-421, 2010.
- 31) SARRA-BOURNET C., GHERARDI N., LAROCHE G., MASSINES F. *Formation of nanoparticles and nanorods in a  $N_2$ - $C_2H_4$ - $H_2$  atmospheric pressure dielectric barrier Townsend discharge*. Thin solid film, 518 (17), pp. 4828-4834, 2010.
- 32) SARRA-BOURNET C., VALLIERES K., GHERARDI N., TURGEON S., MASSINES F., LAROCHE G. *Deposition of fonctionnal polymer thin films using atmospheric pressure plasma for biomedical applications. Endothelialization of vascular prostheses*. Advanced materials Research, vols. 89-91, pp. 479-484, 2010.
- 33) SARRA-BOURNET C., GHERARDI N., GLENAT H., LAROCHE G., MASSINES F. *Effect of  $C_2H_4/N_2$  ratio in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge on the plasma deposition of hydrogenated amorphous carbon-nitride Films (A-C/N :H)*. Plasma Chem. Plasma Processes, vol.30, Issue 2, pp. 213-239, 2010.
- 34) SOUM-GLAUDE A., RAMBAUD G., GRILLO S., THOMAS L. *Investigation of the tribological behavior and its relationship to the microstructure and mechanical properties of a-SiC:H films elaborated by low frequency plasma assisted chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, vol. 519, Issue 4, pp. 1266-1271, December 1, 2010.
- 35) TESCARI S., NEVEU P., MAZET N. *Thermochemical Solar Reactor: Simplified Method For The Geometrical Optimization At Given Incident Flux*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, vol. 8, 24, 2010.
- 36) TESCARI S., MAZET N., NEVEU P. *Constructal method to optimize solar thermochemical reactor design*. Solar Energy, vol. 84, 1, pp.1555-1566, 2010.
- 37) VESEL A., MOZETIC M., PANJAN P., HAUPTMAN N., KLANJSEK-GUNDE M., BALAT-PICHELIN M. *Etching of carbon-tungsten composite with oxygen plasma*. Surface & Coating Technology, 204(9-10), pp. 1503-1508, 2010.

- 38) VESEL A., DRENIK A., ZAPLOTNIK R., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Reduction of thin oxide films on tungsten substrate with highly reactive cold hydrogen plasma*. Surface & interface Analysis, 42(6-7), pp. 1168-1171, 2010.
- 39) VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Hydrogen atom density in a solar plasma reactor*. Vacuum, 84(7), pp. 969-974, 2010.
- 40) WU Z., CALIOT C., BAI F., FLAMANT G., WANG Z., ZHANG J., TIAN C. *Experimental and numerical studies of the pressure drop in ceramic foams for volumetric solar receiver applications*. Applied Energy, 87, pp. 504-513, 2010.

## **2011**

- 41) ABANADES S. *Hydrogen production technologies from solar thermal energy, Green*. The International Journal of Sustainable Energy Conversion and Storage, 1(2), pp. 209-220. DOI 10.1515/GREEN.2011.017, 2011.
- 42) ABANADES S., VILLAFÁN-VIDALES H.I. *CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O conversion to solar fuels via two-step solar thermochemical looping using iron oxide redox pair*. Chemical Engineering Journal, 175, 368-375. DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.124, 2011.
- 43) AISSAOUI O., MEHDAOUI S., BECHIRI L., BENABDESLEM M., BENSLIM N., AMARA A., OTMANI A., DJESSAS K., PORTIER X. *Study of polycrystalline bulk CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>*. Journal of Luminescence, Volume 131, Issue 1, pp. 109-113, 2011.
- 44) AULERY F., BAUX Y., TOUTANT A., BATAILLE F. *Thermal boundary condition influence on bi-periodic channel flow with high thermal gradient*. Machine Dynamics Research, vol. 35, pp. 19-29, 2011.
- 45) AUSSEL D., COTRINA J. *Semicontinuity of the solution map of quasivariational inequalities*. J. Global. Optim, vol. 50, Number 1, pp. 93-105, 2011.
- 46) AUSSEL D., CORREA R. MARECHAL M. *Gap Functions for Quasivariational Inequalities and Generalized Nash Equilibrium Problems*. J. Optim. Theory Appl., Vol. 151, n° 3, pp. 474-488, 2011.
- 47) AUSSEL D., DUTTA J. *On gap functions for multivalued stampanchia variational inequalities*. J. Optim. Theory Appl., vol. 149, pp. 513-527, 2011.
- 48) BALAT-PICHELIN M., VESEL A., MOZETIC M. *Microwave discharge as an effective tool for surface treatment of small samples*. IEEE Transactions on Plasma Science, Images in Plasma Science, 39 (11), pp. 2064-2065, 2011.
- 49) BARROS N., RASSAM M., JIRARI H., KACHKACHI H. *Optimal switching of a nanomagnet assisted by microwaves*. Phys. Rev., B83, 144418, 2011.
- 50) BEN AYADI Z., EL MIR L., DJESSAS K. ALAYA S. *Effect of substrate temperature on the properties of Al-doped ZnO films sputtered from aerogel nanopowders for solar cells applications*. Thin Solid Films, vol. 519, Issue 21, pp. 7572-7574, 2011.
- 51) BOUCHAMA I., DJESSAS K., DJAHLI F., BOULOUFFA A. *Simulation approach for studying the performances of original superstrate CIGS thin films solar cells*. Thin Solid Films, vol. 519, Issue 21, pp. 7280-7283, 2011.
- 52) BOUZNIT Y., BEGGAH Y., DJESSAS K. *RF magnetron sputtering of ZnO and Al-doped ZnO films from ceramic and nanopowder targets: a comparative study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 61, Number 2, pp. 449-454, 2011.
- 53) CHAMBON M., ABANADES S., FLAMANT G. *Thermal dissociation of compressed ZnO and SnO<sub>2</sub> powders in a moving-front solar thermochemical reactor*. AIChE Journal, vol. 57, Issue 8, pp. 2264-2273, 2011.
- 54) CHARPENTIER L., DAWI K., ECK J., PIERRAT B., SANS J.L., BALAT-PICHELIN M. *Concentrated solar energy to study high temperature materials for space and energy*. Journal of Solar Energy Engineering, 133(3), 031005 (8 pages), 2011.
- 55) CHEMISANA D., VOSSIER A., PUJOL L., PERONA A., DOLLET A. *Characterization of Fresnel lens optical performances using an opal diffuser*. Energy Conversion and Management, 52, pp. 658-663, 2011.
- 56) CORREIA F., GOETZ V., PLANTARD G., SACCO D. *A model for solar photocatalytic mineralization*. Journal of Solar Energy Engineering, 133, 031002, 5 pages, 2011.

- 57) DEL CAMPO L., DE SOUSA MENESES D., BLINA., ROUSSEAU B., VERON E., BALAT-PICHELIN M., ECHE-GUT P. *High-temperature radiative properties of an yttria-stabilized hafnia ceramic*. Journal of the American Ceramic Society, 94(6), pp. 1859-1864, 2011.
- 58) EL MIR, F. GHRIBI, M. HAJIRI, Z. BEN AYADI, DJESSAS K., M. CUBUKCU, H.J. VON BARDELEBEN. *Multi-functional ZnO:V thin films deposited by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target material*. Thin Solid Films, vol. 519, Issue 17, pp. 5787-5791, June 30, 2011.
- 59) EYNARD J., GRIEU S., POLIT M. *Modular approach for modeling a multi-energy district boiler*. Applied Mathematical Modelling, vol. 35, (8), pp. 3926-3957, 2011.
- 60) EYNARD J., GRIEU S., POLIT M. *Wavelet-based multi-resolution analysis and artificial neural networks for forecasting temperature and thermal power consumption*. Engineering Applications of Artificial Intelligence, vol. 24 (3), pp. 501-516, 2011.
- 61) ECK J., SANS J.L., BALAT-PICHELIN M. *Experimental study of carbon materials behavior under high temperature and VUV radiation: application to Solar Probe+ heat shield*. Applied Surface Science, 257 (8), pp. 3196-
- 62) FRANCO A.J., MARTINEZ J.M., DÉJARDIN J.L., KACHKACHI H. *Dynamics of a magnetic dimer with exchange, dipolar, and Dzyalozhinski-Moriya interaction*. Physical Review, B84, 134423, 2011.
- 63) GOETZ V., LE BORGNE F., PRUVOST J., PLANTARD G., LEGRAND J. *A generic temperature model for solar photobioreactors*. Chemical Engineering Journal, 175, pp. 443-449, 2011.
- 64) GHRIBI F., EL MIR L., DAHMAN H., BEN AYADI Z., DJESSAS K., ALAYA S. *Characterization of CuInS<sub>2</sub> thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering from nanoparticles synthesized by solvothermal route*. Sensor Letters 9, pp. 2186-2189, 2011.
- 65) GRANGE B., FERRIERE A., BELLARD D., VRINAT M., COUTURIER R., PRA F., FAN Y. *Thermal performances of a high temperature air solar absorber based on compact heat exchanger technology*. ASME, Journal of Solar Energy Engineering, vol. 133, ISSN 0199-6231, 2011.
- 66) GRIEU S., FAUGEROUX O., TRAORÉ A., CLAUDET B., BODNAR J.L. *Artificial intelligence tools and inverse methods for estimating the thermal diffusivity of building materials*. Energy and Buildings 43 (2-3) pp. 543-554, 2011.
- 67) HAILLOT D., GOETZ V., PY X., BENABDELKARIM M. *High performance storage composite for the enhancement of solar domestic hot water systems. Part 1: Storage material investigation*. Solar Energy, 85, pp.1021-1027, 2011.
- 68) LE GAL A., ABANADES S. *Catalytic investigation of ceria-zirconia solid solutions for solar hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 36(8), pp. 4739-4748, 2011.
- 69) LE GAL A., ABANADES S., FLAMANT G. *CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O splitting for thermochemical production of solar fuels using non-stoichiometric ceria and ceria/zirconia solid solutions*. Energy and Fuels, vol. 25, Issue 10, pp.4836-4845, 2011.
- 70) LI Q., FLAMANT G., YUAN X., NEVEU P., LUO L. *Compact heat exchangers: A review and future applications for a new generation of high temperature solar receivers*. Renewable & Sustainable Energy Review, vol. 15, Issue 9, pp. 4855-4875, 2011.
- 71) MAHDHI H., BEN AYADI Z., EL MIR L., DJESSAS K., ALAYA S. *Elaboration and characterization of Ca doped ZnO films prepared by rf-magnetron sputtering at room temperature*. Sensor Letters 9, pp. 2150-2153, 2011.
- 72) MARTINS M., MAURAN S., STITOU D. *A new thermo-hydraulic process for solar cooling*. Energy, available online 21/06/2011, ref. doi:10.1016/j.energy.2011.05.030, 2011.
- 73) MATHELIN L., BATAILLE F. *Bluff body wake stability enhancement by mean of non-isothermal blowing*. Machine Dynamics Research, vol. 35, pp. 106-123, 2011.
- 74) MICHAUD F., VERNAY F., MILA F. *Theory of inelastic light scattering in spin-1 systems: Resonant regimes and detection of quadrupolar order*. Phys. Rev., B84, 184424, 2011.
- 75) PARIS B., EYNARD J., GRIEU S., POLIT M. *Hybrid PID-fuzzy control scheme for managing energy resources in buildings*. Applied Soft Computing, 11 (8), pp. 5068-5080, 2011.
- 76) PERAUDEAU G., ALMEIDA COSTA OLIVEIRA F., GUERRA ROSA L., GRANIER B., CRUZ FERNANDES J., MAGALHAESAND T., SHOHOJI N. *Influence of color filter on reaction products from Mo and W heated to*

- 2000°C by concentrated solar beam in  $N_2$  environment in a solar furnace at PROMES-CNRS. *Materials Transactions*, vol. 52, n° 11, pp. 2083-2090, 2011.
- 77) PIERRAT B., BALAT-PICHELIN M., SILVESTRONI L., SCITI D. *High temperature oxidation of ZrC-20%MoSi<sub>2</sub> in air for future solar receivers*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, pp. 2228-2237, 2011.
  - 78) PLANTARD G., GOETZ V. and D. SACCO D. *TiO<sub>2</sub>-coated Foams as a medium for solar catalysis*. *Materials research Bulletin*, 46, 2, pp. 231-234, 2011.
  - 79) PLANTARD G., CORREIA F., GOETZ V. *Kinetic and efficiency of TiO<sub>2</sub>-coated foam and tissue and a suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2,4-Diclorophenol*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 222 (1), pp. 111-116, 2011.
  - 80) PLANTARD G., GOETZ V., CORREIA F., CAMBON J.P. *Importance of a medium's structure on photocatalysis : using TiO<sub>2</sub>-coated foams*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, pp. 2437-2442, 2011.
  - 81) PRUVOST J., CORNET J.F., GOETZ V., LEGRAND J. *Modeling dynamic functioning of rectangular photobioreactors in solar conditions*. *AIChE Journal*, 57 (7) pp.1947-1960, 2011.
  - 82) PY X., CALVET N., OLIVES R., MEFFRE A., ECHEGUT P., BESSADA C., VERON E., ORY S. *Recycled material for sensible heat based thermal energy storage to be used in concentrated solar thermal power plants*. *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 133, pp. 1-8, 2011.
  - 83) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. *Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype*. *Solar Energy*, 85 (4), pp. 645-652, 2011.
  - 84) RODAT S., ABANADES S., GRIVEI E., PATRIANAKOS G., ZYGOGIANNI A., KONSTANDOPOULOS A.G., FLAMANT G. *Characterisation of carbon blacks produced by solar thermal dissociation of methane*. *Carbon*, 49(9), pp. 3084-3091, 2011.
  - 85) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. *Methane decarbonization in indirect heating solar reactors fo 20 and 50 kW for CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen and carbon black*. *Journal of Solar Energy Engineering, ASME*, vol. 133, Issue 3, p. 031001, 2011.
  - 86) SHOHOJI N., ALMEIDA COSTA OLIVEIRA F., GUERA ROSA L., PERAUDEAU G., GRANIER B., MAGALHAES T., CRUZ FERNANDES J. *Reactions of  $ti$ ,  $V$ ,  $Ta$  with  $N_2$  gas at 2000°C under concentrated solar beam in a solar furnace at PROMES-CNRS*. *Materials Transactions*, vol. 52, n° 4, pp. 719-727, 2011.
  - 87) TERCENIO T., BASTARDIS R., SUAUD N., MAYNAU D., BONVOISIN J., MALRIEUJ.P., CALZADOC.J., GUIHÉRY N. *Physical analysis of the through-ligand long-distance magnetic coupling: spin-polarization versus Anderson mechanism*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 12314, 2011.
  - 88) TESCARI S., MAZET N., NEVEU P. *Constructal theory through thermodynamics of irreversible processes framework*. *Energy Conversion and Management*, 52, pp. 3176–3188, 2011.
  - 89) TESCARI S., MAZET N., NEVEU P., ABANADES S. *Optimization model for solar thermochemical reactor: efficiency increase by a non-uniform heat sink distribution*. *ASME Journal of Solar Energy Engineering*, 133 (3), 031011. doi:10.1115/1.4004271, 2011.
  - 90) VESEL A., MOZETIC M., PANJAN P., HAUPTMAN N., KLANJSEK-GUNDE M., BALAT-PICHELIN M. *Interaction of hydrogen plasma with carbon-tungsten composite layer*. *Nuclear Engineering & Design*, 241, pp. 1255-1260, 2011.
  - 91) VESEL A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Absorption of microwave power in nitrogen plasma at moderately low pressure*. *Journal of Microelectronics, Electronic Components and Materials, Informacije MIDEM*, 41 (1) pp. 18-21, 2011.
  - 92) VESEL A., MOZETIC M., DRENIK A., BALAT-PICHELIN M. *Dissociation of CO<sub>2</sub> molecules in microwave plasma*. *Chemical Physics*, 382, pp. 127-131, 2011.
  - 93) VILLAFÁN-VIDALES H.I., ABANADES S., CALIOT C., ROMERO-PAREDES H. *Heat transfer simulation in a thermochemical reactor based on a volumetric porous solar receiver*. *Applied Thermal Engineering*, 2011, vol. 31 (16), pp.3377–3386, 2011.
  - 94) VILLAFÁN-VIDALES H.I., ARANCIBIA-BULNES C.A., ABANADES S., RIVEROS-ROSAS D., ROMERO-PAREDES H. *Monte Carlo heat transfer modeling of a particle-cloud solar reactor for SnO<sub>2</sub> thermal reduction*. *ASME Journal of Solar Energy Engineering*, 133(4), 041009 (8 pages). doi:10.1115/1.4004550, 2011.

- 95) WU Z., CALIOT C., FLAMANT G., WANG Z. *Numerical study of convective heat transfer between air flow and ceramic foam to optimize volumetric solar air receiver performances*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 54, pp. 1527-1537, 2011.
- 96) WU Z., CALIOT C., FLAMANT G., WANG Z. *Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers*. Solar Energy, vol. 85, Issue 9, pp. 2374-2385, 2011.
- 97) YAMAGUEU D., AZOUMAH Y., PY X. *Experimental and economical study of sustainable electricity generation by solar PV/diesel hybrid systems without storage for off grid areas*. WIT Transactions on Ecology and the Environment, 143, pp. 37-49, 2011.
- 98) YAMEGUEU D., AZOUMAH Y., PY X., ZONGO N. *Experimental study of electricity generation by solar PV/diesel hybrid systems without battery storage for off-grid areas*. Renewable Energy, 36, pp. 1780-1787, 2011

## **2012**

- 99) ABANADES S. *CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O reduction by solar thermochemical looping using SnO<sub>2</sub>/SnO redox reactions: thermogravimetric analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(10), pp. 8223-8231, 2012.
- 100) ABANADES S. *Thermogravimetry analysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O reduction from solar nanosized Zn powder for thermochemical fuel production*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(2), pp. 741-750. DOI: 10.1021/ie202518k, 2012.
- 101) ABANADES S., VILLAFAN-VIDALES H.I. *CO<sub>2</sub> valorization based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO thermochemical redox reactions using concentrated solar energy*. International Journal of Energy Research, In Press. DOI: 10.1002/er.1953, 2012.
- 102) ABOUNACHIT O., CHEHOUANI H., DJESSAS K. *Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of CuGa<sub>0.3</sub>In<sub>0.7</sub>Se<sub>2</sub> thin films using close spaced vapor transport technique*. Thin Solid Films, vol.520, Issue 15, pp. 4841-4848, 2012.
- 103) ALMEIDA J., LIANG D., GUILLOT E. *Improvement in solar-pumped Nd:YAG laser beam brightness*. Optics & Laser Technology, 44, pp. 2115-2119, 2012.
- 104) ALMEIDA COSTA OLIVEIRA F., GUERRA ROSA L., PERAUDEAU G., GRANIER B., CRUZ FERNANDES J., MAGALHAES T., SHOHOJI N. *Crystal grain morphology evolution over Ti, Nb and Ta surface heated in N<sub>2</sub> gas environment to 2000°C by filtered concentrated solar beam in a solar furnace at PROMES-CNRS*. Materials Transactions, vol. 53, n°3, pp. 537-545, 2012.
- 105) ANAND M., CRAWFORD I.A., BALAT-PICHELIN M., ABANADES S., VAN WESTRENNEN W., PERAUDEAU G., JAUMANN R., SEBOLDT W. *A brief review of chemical and mineralogical resources on the Moon and likely initial In Situ Resource Utilization (ISRU) applications. Planetary and Space Science, Microscopic and Macroscopic analysis for TPS SiC material under Earth and Mars reentry conditions*, International Journal of Aerodynamics, 2(2-4), pp. 152-192, 2012.
- 106) ANAND M., CRAWFORD I.A., BALAT-PICHELIN M., ABANADES S., VAN WESTRENNEN W., PERAUDEAU G., JAUMANN R., SEBOLDT W. *A brief review of chemical and mineralogical resources on the Moon and likely initial In Situ Resource Utilization (ISRU) applications*. Planetary and Space Science, 74, pp. 42-48, 2012.
- 107) AULERY F., TOUTANT A., MONOD R., BRILLANT G., BATAILLE F. *Numerical simulations of sodium mixing in a T-junction*. Applied Thermal Engineering, vol. 37, pp. 38-43, 2012.
- 108) AYACHI F., BOULAWZ KSAYER E., NEVEU P. *Exergy assessment of recovery solutions from dry and moist gas available at medium temperature*. Energies 2012, 5, pp. 718-730, 2012.
- 109) AZOUMAH Y., BIEUPOUDE P., NEVEU P. *Optimal design of tree-shaped water distribution network using structural approach: T-shaped and Y-shaped architectures optimization and comparison*. Int. Commun. Heat Mass Transf., vol. 39, Issue 2, pp. 182-189, February 2012.
- 110) BALAT-PICHELIN M., ECK J., SANS J.L. *Thermal radiative properties of carbon materials under high temperature and vacuum ultra-violet (VUV) radiation for the heat shield of the Solar Probe Plus mission*. Appl. Surf. Sci., 258, pp. 2829-2835, 2012.
- 111) BASTARDIS R., ATXITIA U., CHUBYKALO-FESENKO O., KACHKACHI H. *Unified decoupling scheme for exchange and anisotropy contributions and temperature-dependent spectral properties of anisotropic spin systems*, Phys. Rev. B., 86, 094415, 2012.

- 112) BECHE E., PERAUDEAU G., FLAUD V., PERARNAU D. *A XPS investigation of  $(La_2O_3)_{1-x}(CeO_2)_{2x}(ZrO_2)_2$  compounds elaborated by solar energy*. Surface and Interface Analysis, 44, pp. 1045-1050, 2012.
- 113) BIEUPOUDE P., AZOUMAH Y., NEVEU P. *Optimization of drinking water distribution networks: computer-based methods and constructal design*. Computers Computers, Environment and Urban Systems, vol. 36, Issue 5, pp. 434-444, September 2012.
- 114) BIEUPOUDÉ P., AZOUMAH Y., NEVEU P. *Constructal tree-shaped water distribution networks by an environmental approach*. Int. J. of Design & Nature and Ecodynamics, vol. 7, n°1, pp. 74–92, 2012.
- 115) BOUBAULT A., CLAUDET B., FAUGEROUX O., OLALDE G., SERRA J-J. *A numerical thermal approach to study the accelerated aging of a solar absorber material*. Solar Energy, 86, pp. 3153-3167, 2012.
- 116) CALIOT C., PATRIANAKOS G., KOSTOGLU M., KONSTANDOPOULOS A., FLAMANT G. *Two-Dimensional Model of Methane Thermal Decomposition Reactor with Radiative Heat Transfer and Carbon Particle Growth*. AIChE Journal, 58(8), pp. 2545–2556, 2012.
- 117) CHARPENTIER L., DAWI K., BALAT-PICHELIN M., BECHE E., AUDUBERT F. *Chemical degradation of SiC/SiC composite for the cladding of Gas-cooled Fast Reactor in case of severe accident scenarios*. Corrosion Science, 59, pp.127-135, 2012.
- 118) DAWI K., BALAT-PICHELIN M., CHARPENTIER L., AUDUBERT F. *High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen – Part 3: bSiC-SiC/PyC/SiC*. J. Europ. Ceram. Soc., 32, pp. 485-494, 2012.
- 119) DELALEUX F., PY X., OLIVES R., DOMINGUEZ A. *Enhancement of geothermal borehole heat exchangers performances by improvement of bentonite grouts conductivity*. Applied Thermal Engineering, 33-34, pp. 92-99, 2012.
- 120) EYNARD J., GRIEU S., POLIT P. *Predictive control and thermal energy storage for optimizing a multi-energy district boiler*. Journal of Process Control, vol. 22, Issue 7, pp. 1246-1255, 2012.
- 121) FAIK A., GUILLOT S., LAMBERT J., VERON E., ORY S., BESSADA C., ETCHEGUT P., PY X. *Thermal storage material from inertized wastes : Evolution of structural and radiative properties with temperature*. Solar Energy, 86, pp. 139-146, 2012.
- 122) GHADDAB B., SANCHEZ J.B., MAVON C., PAILLET M., PARRET R., ZAHAB A.A., BANTIGNIES J.L. FLAUD V., BECHE E., BERGER F. *Detection of  $O_3$  and  $NH_3$  using hybrid tin dioxide/carbon nanotubes sensors: Influence of materials and processing on sensor's sensitivity*. Sens. Actuators B, 170, pp. 67-74, 2012.
- 123) GUILLOT S., FAIK A., RAKHMATULLIN A., LAMBERT J., VERON E., ECHEGUT P., BESSADA C., CALVET N., PY X. *Corrosion effects between molten salts and thermal storage material for concentrated solar power plants*. Applied Energy, 94, pp. 174-181, 2012.
- 124) HAILLOT D., NEPVEU F., GOETZ, V., PY. X., BENABDELKARIM M. *High performance storage composite for the enhancement of solar domestic hot water systems. Part 2: Numerical System Analysis*. Solar Energy, 86, pp. 64-77, 2012.
- 125) JU X., WANG Z., FLAMANT G., LI P., ZHAO W. *Numerical analysis and optimization of a spectrum splitting concentration photovoltaic-thermoelectric system*. Solar Energy, vol. 86, Issue 6, pp. 1941-1954, 2012.
- 126) LAROCHE G. VALLADE J. BAZINETTE R., VAN NIJNATTEN P. HERNANDEZ E., HERNANDEZ G., MASSINES F. *FTIR absorption spectroscopy characterization of gaseous atmospheric plasmas with 2 mm spatial resolution*. Review of Scientific Instruments, vol. 83, Issue 10, pp.103508 - 103508-7, 2012.
- 127) LEDUE D., PATTE R., KACHKACHI H. *Dynamical Susceptibility of Weakly Interacting Ferromagnetic Nanoclusters*. J. Nanoscience and Nanotechnology, 12, 1, 2012.
- 128) LE GAL A., ABANADES S. *Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(25), pp. 13516-13523, 2012.
- 129) MARGARIS G., TROHIDOU K., KACHKACHI H. *Surface effects on the magnetic behavior of nanoparticle assemblies*. Phys. Rev. B 85, 024419, 2012.
- 130) MARTINS M., MAURAN S., STITOU D., NEVEU P. *A New Thermo-hydraulic Process for Solar Cooling*". Energy, vol. 41 (1), pp. 104-112, May 2012.
- 131) MASSINES F., SARRA-BOURNET C., FANELLI F., NAUDE N., GHERARDI N. *Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology : status and challenges for thin film deposition*. Plasma Processes and Poly-

mers, Vol.9, Issue 11-12, pp. 1041-1073, December 2012.

- 132) MAURAN S., MARTINS M., STITOU D., SEMMARI H. *A novel process for engines or heat pumps based on thermal-hydraulic conversion*. Applied Thermal Engineering, 37, pp. 249-257, 2012.
- 133) MICHAUD F., VERNAY F., MANMANA S.R. and MILA F. *Antiferromagnetic Spin-S Chains with Exactly Dimerized Ground States*. Phys. Rev. Lett. 108, 127202, 2012.
- 134) MICHEL B., MAZET N., MAURAN S., STITOU D., XU J. *Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: characterization and modeling of a high-density reactive bed*. Energy, vol. 47 (1), pp. 553-563, nov. 2012.
- 135) NAVARRO M.E., MARTINEZ M., GIL A., FERNANDEZ A.I., CABEZA L.F., OLIVES R., PY X. *Selection and characterization of recycled materials for sensible thermal energy storage*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 107, pp. 131-135, 2012.
- 136) NZIHOU A., FLAMANT G., STANMORE B. *Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy - A review*. Energy, vol. 42, Issue 1, pp. 121-131, 2012.
- 137) PITZ-PAAL R., AMIN A., BETTZUGE M.O., EAMES P., FLAMANT G., FABRIZI F., HOLMES J., KRIBUS A., VAN DER LAAN H., LOPEZ C., NOVO F.G., PAPAGIANNAKOPOULOS P., PIHL E., SMITH P., WAGNER H.J. *Concentrating solar power in Europe, the Middle East and North Africa: A review of development issues and potential to 2015*. ASME Journal of Solar Energy Engineering, vol. 134, Issue 2, p. 024501, 2012.
- 138) PLANTARD G., GOETZ V. *Experimental and numerical studies of a solar photocatalytic process in a dynamic mode applied to three catalyst media*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 62, pp. 129-136, 2012.
- 139) PLANTARD G., JANIN T., GOETZ V., BROSILLON S. *Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: efficiency of industrial photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, vol.115-116, pp. 38-44, 2012.
- 140) PONS M., ANIES G., BOUDEHENN F., BOURDOUKAN P., CASTAING-LASVIGNOTTES J., EVOLA G., LE DENN A., LE PIERRÈS N., MARC O., MAZET N., STITOU D., LUCAS F. *Performance comparison of six solar-powered air-conditioners operated in five places*. Energy, Vol. 46, pp. 471-483, oct.2012.
- 141) PRUVOST J., CORNET J.F., GOETZ V., LEGRAND J. *Theoretical investigation of biomass productivities achievable in solar rectangular photobioreactors for the cyanobacterium *Astrosphaera platensis**. Biotechnology Progress, vol. 28(3), pp. 699-714, 2012.
- 142) REINHOLDT M., ILIE A., ROUALDÈS S., FRUGIER J., SCHIEDA M., COUTANCEAU C., MARTEMIANOV S., FLAUD V., BECHE E., DURAND J. *Commercial membranes modified by plasma polymer deposition as solid electrolytes for potential application in solid alkaline fuel cells*. Membranes, 2, pp. 529-552, 2012.
- 143) REVELLIN R., LIPS S., NEVEU P., BONJOUR J. *A comprehensive non-equilibrium thermodynamic analysis applied to a vapor-liquid two-phase flow of a pure fluid*. International Journal of Multiphase Flow, vol. 42, pp. 184-193, 2012.
- 144) SALVADOR M., GRIEU S. *Methodology for the design of energy production and storage systems in buildings: minimization of the energy impact on the electricity grid*. Energy and Buildings, vol. 47, pp. 659-673, 2012.
- 145) SEBBAR Et.Es, GHERARDI N., MASSINES F. *Effects of  $N_2O$  and  $O_2$  addition to nitrogen Townsend Dielectric Barrier Discharges at atmospheric pressure on the absolute ground state atomic nitrogen density*. J. Phys. D: Appl. Phys, 46, p. 015202, 2013.
- 146) SERRA S., TOUTANT A., BATAILLE F. *Thermal Large Eddy Simulation in a very simplified geometry of a solar receiver*. Heat Transfer Engineering, vol. 33 (6), pp.505-524, 2012.
- 147) SERRA S., TOUTANT A., BATAILLE F., ZHOU Y. *High-temperature gradient effect on a turbulent channel flow using thermal large-eddy simulation in physical and spectral spaces*. Journal of Turbulence, vol13, n°49, pp. 1-25, 2012.
- 148) STITOU D., MAZET N., MAURAN S. *Experimental investigation of a solid/gas thermochemical storage process for solar air-conditioning*. Energy, 41, 1, pp. 261-270, 2012.
- 149) ULDRY A., VERNAY F., DELLEY B. *Systematic computation of crystal-field multiplets for x-ray spectroscopies*. Phys. Rev. B 85, 125133, 2012.
- 150) VALLADE J., MAZET N., NEVEU P., STITOU D. *Comparative Assessment of Processes for the Transportation*

- of *Thermal Energy Over Long Distances*. International Journal of Thermodynamics (IJoT), 15 (3), pp. 177-185, 2012.
- 151) VALLADE J., POULIQUEN S., LECOUVREUR P., BAZINETTE R., HERNANDEZ E., QUOIZOLA S., MASSINES F. *a-SiNx:H Antireflective And Passivation Layer Deposited By Atmospheric Pressure Plasma*. Energie Procedia, vol. 27, pp. 365-371, 2012.
- 152) VERANT J.L., PERRON N., BALAT-PICHELIN M., CHAZOT O., KOLESNIKOV A., SAKHAROV V., GERASIMOVA O., OMALY P. *Microscopic and macroscopic analysis for TPS SiC material under Earth and Mars reentry conditions*. International Journal of Aerodynamics, 2(2-4), pp. 152-192, 2012.
- 153) VESEL A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Interaction of highly dissociated low pressure hydrogen plasma with W-C thin film deposits*. Thin Solid Films, 520, pp. 2916-2921, 2012.
- 154) VESEL A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Phase transformation in tungsten carbide-cobalt composite during high temperature treatment in microwave hydrogen plasma*. Ceramics International, 38 (8), pp. 6107-6113, 2012.
- 155) VESELA., ZAPLOTNIK R., IACONO J., BALAT-PICHELIN M., MOZETIC M. *A catalytic sensor for measurement of radical density in CO<sub>2</sub> plasmas*. Sensors, 12, pp. 16168-16181, 2012.
- 156) VOSSIER A., CHEMISANA D., FLAMANT G., DOLLET A. *Very high fluxes for Concentrating Photovoltaics: considerations from simple experiments and modeling*. Renewable Energy, vol. 38, Issue 1, pp. 31-39, 2012.

## **Contribution à des ouvrages (chapitres de livre, ...) BOOK CHAPTERS.**

### **Editions Internationales**

- 157) ABANADES S. *Solar thermochemical hydrogen production, In: High Temperature Processes in Chemical Engineering*. Maximilian Lackner (editor), ProcessEng Engineering GmbH, Vienna, ISBN: 978-3-902655-09-7, pp. 115-154, 2010.
- 158) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., DOLLET A. *PACVD of a-Si:C:H hard coatings: From plasma study to tribological application*. Chapitre de l'ouvrage "Cold Plasma for Thin Film Deposition: Processes, Characterizations and Applications", Research Signpost Ed., pp. 115-148, 2010.
- 159) MASSINES F., GHERARDI N. *Atmospheric pressure Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition using dielectric barrier discharges*. Recent Progress in Thin Film: Deposition and Characterization, Research Signpost Ed., pp. 1-37, 2010.
- 160) DEJARDIN J.L. *Anomalous diffusion in dielectric relaxation of polyelectrolytes*. Atomic and molecular non linear optics : theory, experiment and Computation. A homage to the pioneering work of Stanislaw Kielich (1925-1993). Eds G. Maroulis, T. Bancewicz, B. Champagne and A.D. Buckingham, IOS Press, pp. 88-93, 2011.
- 161) FLAMANT G. *Concentrating solar power : its potential contribution to a sustainable energy future*. EASAC Policy Report (European Academies Science Advisory Council), nov. 2011, ISBN : 978-3-8047-2944-5. Ouvrage collectif, rédaction du chapitre 3 (CSP technologies and their development) et contribution au chapitre 5 (Economics), 2011.
- 162) BIEUPOUDE P., AZOUMAH Y., NEVEU P. *Constructal optimization of T-shaped water distribution networks, Constructal Law and the Unifying Principle of Design*. Springer, Chapter 7, ISBN 978-1-4614-5048-1. 286 Pages, 2012.
- 163) CAGNON B., PY X. Chapter : *Carbonization kinetics of various lignocellulosic precursors*. In lignin : properties and applications in Biotechnology and Bioenergy. ISBN-10 : 1611229073, ISBN-13 : 978-1611229073, Ryan J. Paterson Editor, Nova Science Pub. Inc, March 30, 2012.

### **Editions Nationales**

- 164) MASSINES F. Préface du livre «*Interactions Plasma-Surface : Modèles, Diagnostics et Procédés*» Edité dans le cadre de la mission des ressources et compétences technologiques, 2011.
- 165) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., DOLLET A., BADIE J.M., PICARD C., CAPELLÈRE J., RAMBAUD G. «*Interaction ion/surface en PACVD basse fréquence du TMS*». Chapitre de l'ouvrage «*Plasma froids* » des

## **Brevets (2009-2012)** .PATENTS

- 166) MAURAN S., STITOU D., MAZET N., NEVEU P. *Installation pour la production de froid/et ou de chaleur (CHV3T)*. Demande de brevet CNRS n° 0901398, 25 mars 2009.
- 167) CORNET J.F., GOETZ V., PLANTARD G., GARCIA R., LAFON P., F. JOYARD F. *Photobioréacteur solaire à dilution contrôlée du flux en volume*. INPI, 03256-02, 2010.
- 168) DESCAMPS P., LEEMPOEL P., KAISER V., GAUDY T., MASSINES F. *Low process gas usage atmospheric plasma jet for fast deposition rate of thin films on insulating or conductive substrats*, ID2020198, Dow Corning et le CNRS, déposé le 19 novembre 2010.
- 169) FERRIERE A., COUTURIER R., PRA F., TOCHON P., VIDOTTO F. *Absorbeur pour récepteur solaire et récepteur solaire comportant au moins un tel absorbeur*. Brevet CEA/CNRS n°10 54660 du 11/06/2010.
- 170) FERRIERE A., COUTURIER R., PRA F., TOCHON P., VIDOTTO F. *Récepteur solaire modulaire et centrale solaire comportant au moins un tel récepteur*. Brevet CEA/CNRS n°10 54658 du 11/06/2010.
- 171) GOETZ V., PRUVOST J., LEGRAND J., PLANTARD G. *Dispositif de contrôle de la température de photobioréacteur*. Solaire à éclairage direct. Brevet français, INPI, n° 1057285, 2010. Ext. Int. PCT/EP2011/065874, 2011.
- 172) MASSINES F., GAUDY T., TOUTANT A., DESCAMPS P., LEEMPOEL V. *Plasma treatment of substrates*. Kaiser, dépôt n° EP10305808.7 du 21 juillet 2010 par Dow Corning et le CNRS.
- 173) OLALDE G., FLAMANT G., TOUTANT A., FOUCAUT J-M, COUDERT S. *Récepteur surfacique solaire modulaire texturé fonctionnant à haute température*. Brevet français N° 0957204 (14 octobre 2009). Extension PCT, N° WO 2011/045301 A2, 21 avril 2011.
- 174) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. *Système solaire permettant de reproduire l'effet d'une flamme*. Brevet français n° 1000108104, 4 avril 2011.
- 175) FLAMANT G., HEMATI M. *Dispositif collecteur d'énergie solaire*. Brevet français N° 1058565 (20 octobre 2010). Extension PCTn° WO 2012/052661 A2., 26 avril 2012.

## **Conférences invitées (2010-2012)** INVITED LECTURES

### Congrès Internationaux

#### **2010**

- 176) FLAMANT G. *Production d'hydrogène par thermochimie solaire : avancées récentes*. Conférence plénière, Gilles Flamant, Int. Conf. on Hydrogen Energy (ICHE'10), Hamamet, Tunisie, 9 mai 2010.

#### **2011**

- 177) BATAILLE F., TOUTANT A. *Effect of high temperature gradient on the flow characteristics inside a solar receiver*. 19th French-Polish Seminarium in Mechanics, France, mai 2011.
- 178) MASSINES F. *Atmospheric pressure PECVD for photovoltaic applications*. EMRS 2011 spring meeting, Nice, France, 8-12 mai 2011.
- 179) MASSINES F. *Atmospheric pressure plasmas for solar cells processing*. ISPC 20, 20<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry, Philadelphie, USA, 24-29 juillet 2011.
- 180) MASSINES F. *Corona and dielectric barrier discharges*. 16<sup>th</sup> European Summer School "Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications, Bad Honnef, Germany, October 8-13, 2011.
- 181) MATHELIN L., BATAILLE F., ZHOU Y. *Direct interaction approximation for Rayleigh-Taylor instability induced turbulent flows*. AIAA Conference, Hawaii, juin 2011.
- 182) AUSSEL D. *Models for electricity markets : with or without production bounds*, Brescia, Italie, march 2012.
- 183) AUSSEL D. *Qualitative analysis of day-ahead electricity market*. Workshop on Opimization and Related Topics. Lima, Pérou, novembre 2011.

## **2012**

- 184) CAGNON B., PY X. Chapter: *Carbonization Kinetics of Various Lignocellulosic Precursors*, in "Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy". ISBN-10: 1611229073, ISBN-13: 978-1611229073, Ryan J. Paterson Editor, Nova Science Pub. Inc, March 30, 2012.
- 185) FLAMANT G. *Fuels from the sun; how solar energy may boost chemistry sustainability*. Plenary, Kuwait conference of Chemistry (KCC2012), Kuwait City, 14-17 avril 2012.
- 186) NEVEU P. *Le principe d'équivalence thermodynamique appliquée à l'optimisation des procédés*. CIFEM 2012, Colloque International Francophone de thermique et mécanique, Pleinière, Ouagadougou, Burkina- Faso, 3 mai 2012.

## **Congrès nationaux**

- 187) MASSINES F. *Procédé plasmas pour les cellules c-Si*. Journées Plasmas photovoltaïque, Saint-Cyprien, 8 et 9 novembre 2010.
- 188) MASSINES F. *Les enjeux actuels de l'approche couplée expérience modélisation en plasmas froids*. ECOMOD, Ecole de modélisation du réseau plasmas froids, Aspet, 15-17 novembre 2010.
- 189) BATAILLE F., A. TOUTANT. *Simulations numériques d'écoulements turbulents soumis à de forts gradients de température. Cas des récepteurs solaires*. Congrès CFM, Besançon, août 2011.
- 190) FLAMANT G. *Solar Chemistry, photons and heat for a sustainable chemistry*. Colloque Tomorrow ... towards a selected chemistry, 20-21 Octobre 2011, ENS Lyon.

## **Autres Conférences invitées**

- 191) FLAMANT G. *Solar Chemistry, future routes for a sustainable chemistry*. Kekule Cyclus XIII (Visions for a sustainable future), Université d'Anvers, Belgique, 23 février 2010.
- 192) BATAILLE F., TOUTANT A., SERRA S., ZHOU Y. *Influence of the heat transfers on turbulence spectra*. NIA-NASA CFD Conference- Futures directions in CFD research, Hampton, VA, USA, 6-8 août 2012.
- 193) FLAMANT G. *Progress in concentrated solar thermal power and fuels*. Master-class-days in energy and related issues, Eindhoven University of Technology, 8 mars 2012.
- 194) FLAMANT G. *Concentrated solar thermal energy, from lab research to industrial application*. Conférence à l'Institut ICARE, (invitation MAE), Wuhan, Chine, 25 mai 2012.

## **Séminaires invités (2010-2012)**

- 195) FLAMANT G. *Solaire concentré et traitement des solides*. Journées CNRS-Lafarge, Campus G. Mégis, 23 mars 2010.
- 196) FLAMANT G. *Solar chemistry goes to pilot scale – Example of methane cracking*. Invitation ETH Zurich, Suisse, A. Steinfeld, 10 septembre 2010.
- 197) TOUTANT A., MATHIEU B., BATAILLE F. *Statistiques de la turbulence dans un canal soumis à un fort gradient de température*. Grands Challenges GENCI-CINES, Montpellier, octobre 2010.
- 198) FLAMANT G. *Solaire concentré*. Conférence donnée à l'Académie des Sciences, Commission de la Prospective, Paris, 26 avril 2011.
- 199) FLAMANT G. *Solaire concentré : état de l'art et positionnement de la France*. Journée d'étude du Syndicat des Energies Renouvelables (SER), Paris, 7 juillet 2011.
- 200) FLAMANT G., FERRIÈRE A. *Centrales solaires hybrides, conversion thermodynamique vers une production électrique durable*. Séminaire de l'Institut Royal d'Etudes Stratégiques (IRES), Rabat, Maroc, 16 décembre 2011.
- 201) TOUTANT A., BATAILLE F. *Simulation numérique directe d'un écoulement turbulent fortement anisotherme*. Journée de la SFT, Paris, mars 2011.
- 202) FLAMANT G. *Solaire concentré, état des connaissances et perspectives*. Rencontre France-Pays Andins sur les énergies renouvelables, (invitation MAE), Lima, Pérou, 1-2 mars 2012.

- 203) KACHKACHI H. *Dynamics of nanomagnets : isolated or assembled*. Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets, INSA-Toulouse, 2 février 2012.

## **Prix**

- 204) PY X. Lauréat 2011 du Prix des Techniques Innovantes Pour l'Environnement Pollutec-ADEME.

## **Communications (avec actes et comité de lecture) CONFERENCE PROCEEDINGS**

### Internationales

#### **2010**

- 1) AULERY F., TOUTANT A., MONOD R., BRILLANT G & BATAILLE F. *Numerical simulations of thermal fatigue due to turbulent fluctuations in a mixing tee*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Concentrating Solar Power Symposium, 8p, Perpignan, France, September 21-24, 2010.
- 2) BALBBAKI D., TOUTANT A. & BATAILLE F. *Modeling and simulation of turbulent non-isothermal two-phase flow*. International Conference of Multiphase Flows, 8 p., Washington, DC, 2010.
- 3) BALAT-PICHELIN M., BECHE E., MONTEVERDE F., SCATTEIA L., ALFANO D. *Ultra-High Temperature Ceramics for hypersonic entry of slender-shaped advanced space vehicles*. 7<sup>th</sup> International Planetary Probe Workshop 2010 IPPW-7, Barcelone, Espagne, 14-18 juin 2010.
- 4) BÊCHE E., PERARNAU D., PERAUDEAU G., SADIKI N., COUTURES J.P. *An XPS study of Zr 3d<sub>3/2,5/2</sub>, La 3d<sub>3/2,5/2</sub> spectra collected for (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>2x</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> compounds (0 ≤ x ≤ 1) melted in air (2 kW solar furnace)*. ELSPEC 2010, 4<sup>ème</sup> Conférence Francophone sur les Spectroscopies d'Electrons, Fès, Maroc, 3 mai-6 mai 2010.
- 5) BÊCHE E., PERARNAU D., SIBIEUDE F., PERAUDEAU G., SADIKI N., COUTURES J.P. *A microstructural study of (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>2x</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> compounds (0 ≤ x ≤ 1) elaborated by solar energy*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Concentrating Solar Power Symposium, Perpignan, France, September 21-24, 2010.
- 6) BIEUPOUDÉ P., AZOUMAH Y., NEVEU P. *Environmental optimization of tree-shaped water distribution network*. 5th International Conference on Design and Nature, Pisa, Italia, 28-30 June 2010.
- 7) BELA H., GHRIBI F., BEN AYADI Z., DJESSAS K., GAUFFIER J.L., EL MIR L. *Study of ITO thin film deposited by rf-magnetron sputtering at room temperature from nanopowder target material*. EMRS (European Materials Research Society), Strasbourg, France, June 8-10, 2010.
- 8) BOULOUBA A., DJESSAS K. *Photoacoustic spectroscopy of Cu(GaIn)Se<sub>2</sub> thin films solar cells applications*. E-MRS (European Materials Research Society), Strasbourg, France, June 8-10, 2010.
- 9) BOULOUBA A., DJESSAS K., ZEGADI A. *In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layers no polluting for thin films solar cells under basic CIGS grown by physical vapor transport*. First meeting Franco-Syrian on renewables energies, Damassus, Syria, Oct. 24-28, 2010.
- 10) CALIOT C., FLAMANT G. *Radiative transfer modeling by a reverse Monte Carlo method in a high temperature ceramic foam submitted to concentrated solar radiation*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Concentrating Solar Power Symposium, Perpignan, France, September 21-24, 2010.
- 11) CAUSSANEL M., FRUCHIER O., DUVAL H., LEYLAVERGNE J., REYNAUD F., GILARD O., QUADRI G. *Tooling the Selection of an Optical Fiber from its Radiation Sensitivity*. ISROS (International Symposium On Reliability Of Optoelectronics For Space), pp. 153-156, April 28-30, 2010.
- 12) CHAMBON M., ABANADES S., FLAMANT G. *A lab-scale solar reactor for thermal dissociation of compressed ZnO and SnO<sub>2</sub> powders as part of two-step thermochemical cycles*. 16<sup>th</sup> International SolarPACES Symposium, SolarPACES, Perpignan, France, September 21-24, 2010.
- 13) CHARPENTIER L., DAWI K., ECK J., SANS J.L., PIERRAT B., BALAT-PICHELIN M. *Concentrated solar energy to study high temperature materials for space and energy*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Conference, Perpignan, France, September 21-24, 2010.
- 14) CHINPA W., DERATANI A., QUEMENER D., BÊCHE E., JIRARATANANON R. *Facile aqueous PEGylation of ultrafiltration poly(etherimide) membrane to enhance the anti-fouling property*. International membrane Science and Technology Conference, AMS6/IMSTEC10, Sydney, Australia, November 22-26, 2010.
- 15) COJOCARU A., QUOIZOLA S., MASSINES F., THOMAS L. *Properties of silicon carbide a-SiC(N):H layers*

deposited with liquid organosilicon precursor on silicon solar cells. 25<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, Spain, pp. 2101-2106, September 6-10, 2010.

16) CORREIA, F., GOETZ, V., PLANTARD, G., SACCO, D. *A model for solar photocatalytic mineralization*, 16<sup>th</sup> International Solar Paces Symposium, Perpignan, France, September 21-24, 2010.

17) DAGUENET-FRICK X., TOUTANT A., SEGUI C., BATAILLE F. & OLALDE G. *Numerical investigation of an original concept of ceramic High temperature pressurized-air solar receiver*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Concentrating Solar Power Symposium, 8p., Perpignan, France, September 21-24, 2010.

18) ECK J., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L. *Solar Probe + mission: VUV radiation coupled to high temperatures on carbon/carbon composites*. 7<sup>th</sup> International Planetary Probe Workshop 2010 IPPW-7, Barcelone, Espagne, 14-18 juin 2010.

19) FALCOZ Q., LIU J., GAUTHIER D., FLAMANT G., ABANADES S. *Heavy metal vaporization in fluidized bed combustion of solid waste and coal*. FLUIDIZATION XIII, Ed. S.D. KIM, Y. KANG, J.K. LEE, Y.C. SEO, Engineering Conferences International, N.Y., pp 559-566, Gyeongju, KOREA, 16-20 May 2010.

20) FLAMANT G, GORBUNOV N. *Plasma photo-electric conversion of concentrated solar radiation*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Symposium, Perpignan, France, September 21-24, 2010.

21) FLAUD V., BECHE E., PERARNAU D., CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M. *An XPS investigation: oxidation of CVD-bSiC under helium with 100 Pa oxygen partial pressure*. 4<sup>e</sup> Conférence sur les Spectroscopies d'Electrons, ELSPEC 2010, Fès, Maroc, 3-6 mai 2010.

22) FRANCO A.F., DÉJARDIN J.L., KACHKACHI H. *Effect of the dipolar inter-action on the relaxation rate of a magnetic dimer using Langer's approach*. In: IEEE Magnetics Society Summer School 2010, August 16-20, 2010.

23) DJESSAS K., BOUCHAMA I., MOHAMED SAID D., BEN AYADI Z., EL MIR L., GHRIBI F. *Studies on the properties of In-doped ZnO films sputtered from aerogel nanopowder target for solar cells applications*. MADICA), Tabarka, Tunisie, 20-22 octobre 2010.

24) LE GAL A., ABANADES S., FLAMANT G. *Development of mixed-metal oxides for thermochemical hydrogen production from solar water-splitting*. 18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, WHEC 18, Essen, Germany, May 16-21, 2010.

25) LE GAL A, ABANADES S, FLAMANT G. *Soft chemical synthesis and activity testing of mixed metal oxides for solar hydrogen production*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Concentrating Solar Power Symposium, Perpignan, France, September 21-24, 2010.

26) LI Q, FLAMANT G, YUAN X, NEVEU P, LUO L. *Research on compact heat exchangers for a new generation of high temperature solar receivers, a review*. IMECE ASME conference, Vancouver, 12-15 Nov. 2010.

27) MARTINS M., MAURAN S., STITOU D. *Rafraîchissement solaire par un nouveau procédé de transformateur thermo-hydraulique*, Proc. SFT 2010, Conf. Soc. Française de Thermique, 25-28 mai 2010, Le Touquet, France, paper 159, CDROM, 2010.

28) MARTINS M., S. MAURAN, D. STITOU. *A new Thermal-Hydraulic Process for Solar Cooling*. Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 305, CDROM, 2010.

29) MARTIN M., S. MAURAN, D. STITOU. *A New Thermo-hydraulic Process for Solar Cooling*, Proc. ASME – ATI –UIT 2010, Int. Conf. on Thermal and Environmental Issues in Energy Systems, may 16-19, 2010, Sorrento, Italy, pp 753-758, 2010.

30) MAURAN S., D. STITOU, M. MARTINS. *High efficient engine or heat pump based on thermal hydraulic conversion*, Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 330, CDROM, 2010.

31) MAURAN S., D. STITOU, M. MARTINS. *A New Thermo-hydraulic Process for Efficient Energy Conversion*, Proc. ASME – ATI –UIT 2010, Int. Conf. on Thermal and Environmental Issues in Energy Systems, 16-19 may 2010, Sorrento, Italy, pp 387-390, 2010.

32) MAZET N., NEVEU P., STITOU D. *Comparative assessment of processes for the transportation of thermal energy over long distances*. ASME-ATI-UIT 2010, Conference on Thermal and Environmental Issues in Energy Systems, Sorrento, Italy, 16 -19 May, 2010.

- 33) MAZET N., D. STITOU, NEVEU P. *Comparative thermodynamic assessment of processes for the transportation of thermal energy over long distances*, Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, Suisse, Paper 442, CDR0M, June 2010.
- 34) MAZZA G., FALCOZ Q., SORIA J., GAUTHIER D., FLAMANT G. *Non-isothermal particle combustion model taking into account the heavy metal vaporization: application to municipal solid waste incineration*. ICHMET 2010, Gdansk, POLAND, September 19-23, 2010.
- 35) MESSOUS A., BOULOUPA A., DJESSAS K., ZEGADI A. *Characterisation of CuGaTe<sub>2</sub> thin films grown by CSVT for photovoltaic applications*. 1<sup>st</sup> meeting Franco-Syrian on renewables energies, Damassus, Syria, Oct. 24-28, 2010.
- 36) NEVEU P., TESCARI S., MAZET N. *Combined constructal and exergy analysis for optimal design of devices involving coupled irreversible processes*. ASME-ATI-UIT 2010, Conference on Thermal and Environmental Issues in Energy Systems, Sorrento, Italy, 16 -19 May, 2010.
- 37) POULIQUEN S., LECOUVREUR P., QUOIZOLA S., MASSINES F. *Growth mechanisms of hydrogenated silicon nitride deposited by atmospheric pressure plasma*. 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, Spain, September 2010.
- 38) QUOIZOLA S., LECOUVREUR P., POULIQUEN S., BRUYERE D., GLENAT H., BAZINETTE R., MASSINES F. *Morphology of hydrogenated silicon nitride deposited by atmospheric pressure plasma*. Proc. of the 25th European PhotoVoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, September 2010.
- 39) REYES A., FALCOZ Q., ZAMBON M., GAUTHIER D., FLAMANT G., MAZZA G. *Incineración de residuos urbanos en lecho fluidizado. Evaluación de la velocidad de desprendimiento de metales pesados mediante modelos fenomenológicos y fluidodinámica computacional*. VI congreso Argentino de Ingeniería Química, CAIQ 2010, Mar del Plata, ARGENTINA, September 26-29, 2010.
- 40) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. *Hydrogen production from natural gas thermal cracking: design and test of a pilot-scale solar chemical reactor*. 18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, WHEC 18, , Essen, Germany, May 16-21, 2010.
- 41) RODAT S, ABANADES S, FLAMANT G. *Methane decarbonization in indirect heating solar reactors (10-50 kW) for CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen and carbon black*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Concentrating Solar Power Symposium, Perpignan, France, September 21-24, 2010.
- 42) STITOU D., MAZET N., MAURAN S. *Experimental investigation of a Solid/Gas thermochemical storage process for solar air-conditioning*, Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 284, CDR0M, 2010.
- 43) STITOU D., MAURAN S., MARTINS M. *Optimal Temperature of Solar Collectors at Maximal Exergy Output, Temp. Optimale Collecteur solaire* , Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 281, CDR0M, 2010.
- 44) TESCARI S., MAZET N., NEVEU P. *Concentrated solar thermochemical reactor: efficiency increase by non uniform heat sink distribution*. 16<sup>th</sup> International Solar Paces Concentrating Solar Power Symposium, Perpignan, France, September 21-24, 2010.
- 45) THOMAS L., BOUSQUET I., SOUM-GLAUDE A., BOURGUÈRE A.L., GLÉNAT H. *Potentiality of Oxygen doped a-SiC:H PACVD films for space tribological applications*. PSE 2010, Garmish-Partenkirchen, p 97, 13-17 septembre 2010.
- 46) TRAN V.G., GRIEU S., POLIT M., TRAN Q.T. *Energy management for the "Perpignan Méditerranée" agglomeration community*. 23<sup>th</sup> International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems ECOS<sup>2010</sup>, Lausanne, Switzerland, June 14-17, 2010.
- 47) TRAN V.G., GRIEU S., POLIT M., TRAN Q.T., TRAORE A. *Hourly meteorological parameters and electric load forecasting*. 1<sup>st</sup> European Energy Conference E2C 2010, Barcelona, Spain, April 20-23, 2010.
- 48) TRAN V.G., GRIEU S., POLIT M., TRAN Q.T. *Optimal sizing and cost analysis of hybrid power generation systems: a Mediterranean case study*. 1<sup>st</sup> European Energy Conference E2C 2010, Barcelona, Spain, April 20-23, 2010.
- 49) VESEL A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M., ZAPLOTNIK R. *Erosion of W-C composite in hydrogen plasma at temperatures above 1000 K*. International Conference on Nuclear Energy for New Europe 2010, Portoroz,

## 2011

- 50) ABANADES S., VILLAFAN-VIDALES H.I. *Thermochemical CO<sub>2</sub> splitting based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO redox reactions using concentrated solar energy*. 11<sup>th</sup> International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Dijon, France, June 27-30, 2011.
- 51) ABOUNACHIT O., CHEHOUANI H., DJESSAS K. *Modeling and experimental investigation of the close-spaced vapor transport process for the growth of CuGa<sub>0.3</sub>In<sub>0.7</sub>Se<sub>2</sub> thin films*. International Meeting on Materials for Electronic Applications –IMMEA 2011, Agadir, Maroc, 14-16 Sept. 2011.
- 52) ANAND M., CARPENTER J., BALAT-PICHELIN M., BRUNO C., CRAWFORD I., EKE V., JAUMANN R., LANGE C., VAN WESTRENNEN W. *Exploration and evaluation of lunar volatiles as potential resource within the ESA Lunar Lander context. 'A wet versus dry Moon'*, Houston, TX, 13-15 June 2011.
- 53) AULERY F., TOUTANT A., MONOD R., BRILLANT G., BATAILLE F. *LES/RANS differences in numerical simulation of thermal fatigue in a mixing tee*. Colloque MFHT4, Besançon, France, 2011.
- 54) BARROS N., RASSAM M., KACHKACHI H. *Optimal Switching of a Nanomagnet Assisted by a Microwave Field*. Nanospain 2011, Bilbao, Espagne, 11-14 avril 2011.
- 55) BAZINETTE R., SUBILEAU R., J. VALLADE J., PAILLOL J., POULIQUEN S., MASSINES F. *Effect of frequency excitation on a homogeneous dielectric barrier discharge in Ar/NH<sub>3</sub> at atmospheric pressure*. ISPC 20, Philadelphie, USA, July 24-29, 2011.
- 56) BECHE E., PERAUDEAU G., FLAUD V., WERNER A., PERARNAU D. *A XPS study of (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>2x</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> compounds (0 ≤ x ≤ 1) elaborated by solar energy*. 14<sup>th</sup> ECASIA'11, Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Cardiff, Wales, UK, September 4-10, pp 83-84, 2011.
- 57) BOUBAULT A., CLAUDET B., FAUGEROUX O., OLALDE G., SERRA J.-J. *Study of the thermal behavior of an absorber material submitted to high solar flux to perform accelerated aging tests*. Proc. of SolarPACES 2011, Granada, Spain, September 20-23, 2011.
- 58) BOUCHAMA I., DJESSAS K., BOULOOUFA A., GAUFFIER J.L., CHEHOUANI H. *CIGS thin films grown by rf-magnetron sputtering for solar cells*. First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-1), Marrakech, Maroc, November 21-25, 2011
- 59) BOULOOUFA A., DJESSAS K. *Effect of RF power on the properties of ZnO:Al thin films prepared by rf-magnetron sputtering for solar cells applications*. International Science and Technology Conference (ISTEC 2011), 515 p. 267, Istanbul, Turkey, 2011.
- 60) BOULOOUFA A., KHALED F., LASLEDJ M., KROUR S. *Performances of p-Si/ZnO:Al based solar cell by computer simulation*. The Third International renewable Energy Congress, Hammamet, Tunisia, Dec. 20-22, 2011.
- 61) BOUSQUET I., QUOIZOLA S., THOMAS L. *a-SiCN:H microwave PACVD thin films for silicon solar cells*. 18<sup>th</sup> Int. Colloquium on Plasma Processes, Nantes, France, p. 154, July 5-8, 2011.
- 62) BOUSQUET I., QUOIZOLA S., HERNANDEZ E., THOMAS L. *Interest of VHF plasma, liquid precursors and SiC(N,O):H thin films for crystalline silicon solar cells*. 26<sup>th</sup> EUPVSEC, Hamburg, Germany, pp. 2154-2160, 2011.
- 63) CALIOT C., FLAMANT G. *Numerical study of the influence of radiation in a CO<sub>2</sub> turbulent pipe flow at high pressure*. Proc of SolarPACES 2011, Granada, Spain, September 20-23, 2011.
- 64) CHARPENTIER, L. PIERRAT B., SCITI D., BALAT-PICHELIN M. *New ultra-high temperature ceramics for future solar absorbers of CSP plant*. E-MRS Conference on Energy, 11Z : Materials needs for concentrated solar energy conversion, Nice, France, May 9-13, 2011.
- 65) EYNARD J., GRIEU S., POLIT M. *Optimal control of a multi-energy district boiler*. 18<sup>th</sup> International World Congress of the International Federation of Automatic Control IFAC 2011, Milano, Italy, August 28-September 2, 2011.
- 66) FLAUD V., BECHE E., PERARNAU D., ESVAN J., CHARPENTIER, L. M. BALAT-PICHELIN M. *XPS and AES investigations of the oxidation for CVD β-SiC under helium*. 14<sup>th</sup> ECASIA'11, Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Cardiff, Wales, UK, September 4-10, pp 192, 2011.
- 67) FRANCO A.F., MARTINEZ J.M., DÉJARDIN J.L., KACHKACHI H. *Dynamics of a Magnetic Dimer: Interac-*

tions effects. In: *Nanospain*, Conference 2011, April 11-14, 2011.

68) GAUDY T., IACONO J., TOUTANT A., MASSINES F., DESCAMPS P., LEEMPOEL P. *Role of containment in the development of a helium plasma at atmospheric pressure*. ISPC 20, Philadelphie, USA, July 24-29, 2011.

69) GOETZ V., JANIN T., PLANTARD G., BROSILLON S. *Water detoxification with solar photocatalysis and adsorption*. CESEP'11, Vichy, France, 25-29 septembre 2011.

70) JEANJEAN A., OLIVÈS, R., PYL, VILA E. *Comparison of Materials for Thermal Energy Storage in Low-Energy Buildings*. ISES Solar World Congress, Kassel, Germany, August 28 - September 2, 2011.

71) MASSINES F., LECOUVREUR P., POULIQUEN S., QUOIZOLA S. *Atmospheric pressure plasmas, a solution for on-line solar cells processing*. Photovoltaic technical conference- thin film and advanced solutions 2011, Aix en Provence, 25-27 Mars 2011.

72) MICHEL B., MAZET N., NEVEU P., MAURAN S., MANCAUX J.M., STITOU D. *Stockage thermo-chimique intersaisonnier : caractérisation des transferts de masse au sein d'un sel réactif*, Proc. SFT 2011, Conf. Soc. Française de Thermique, 24-27 mai 2011, Perpignan, France, paper 225, CDROM, 2011.

73) PARIS B., EYNARD J., SALVADOR M., GRIEU S. *Fuzzy logic as a useful tool for managing resources in multi-energy buildings*. 7<sup>th</sup> Conference of the European Society for Fuzzy Logic and Technology EUSFLAT 2011, Aix-les-Bains, France, July 18-22, 2011.

74) PLANTARD G., GOETZ V., CAMBON J.P. *Efficiency of the media in a photocatalytic process*. Journées européennes de la photocatalyse, Bordeaux, France, 29-30 septembre, 2011.

75) REYES A., GALEAZZI F., ZAMBON M., FLAMANT G., GAUTHIER D., MAZZA G. *Estudio de la pérdida de carga y de la transferencia de calor en un lecho fluidizado burbujeante mediante la utilización de fluidodinámica computacional (CFD)*. Congreso ENIEF 2011, Rosario, ARGENTINA, November 1-4 (2011), Mecánica Computacional, vol. 30, pp. 1669-1687, 2011.

76) SALVADOR M., GRIEU S. *Evaluation and minimization of the energy impact of typical European buildings on the electricity grid: a simulation case study*. 12<sup>th</sup> International Building Performance Simulation Association Conference and Exhibition BS 2011, Sydney, Australia, November 14-16, 2011.

77) SILVA J.A., GAUTHIER M., COJOCARU A., HODY H., OLIVIER C., SEMMACHE B., QUOIZOLA S., HERNANDEZ E., THOMAS L., LEMITI M., MASSINES F. *Improving the front passivation of n-type solar cells using an organosilicon precursor*. Proc. of the 26th European PhotoVoltaic Solar Energy Conference, Hambourg, Germany, September 2011.

78) VESEL A., MOZETIC M., PANJAN P., DRENIK A., BALAT-PICHELIN M., ZAPLOTNIK R. *Removal of hydrogenated carbon from W-C deposits by microwave oxygen plasma*. International Conference on Nuclear Energy for New Europe 2011, Bovec, Slovénie, 12-15 Sept. 2011.

79) VESEL A., MOZETIC M., PANJAN P., BALAT-PICHELIN M. *Removal of carbon deposits with oxygen atoms*. 15<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials, ICFRM-15, Charleston, South Carolina, 16-22 Oct. 2011.

80) VILLAFAN-VIDALES H.I., ABANADES S., LE GALA. *CO<sub>2</sub>-splitting via 2-step thermochemical cycles by using a volumetric porous solar receiver*. 11<sup>th</sup> International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Dijon, France, June 27-30, 2011.

81) WU Z., CALIOT C., FLAMANT G., WANG Z. *The thermal cycling test of the ceramic foams for using in volumetric solar air receiver*. SolarPACES 2011, Granada, Spain, September 20-23, 2011.

82) AYACHI F., MAZET N., NEVEU P., BOULAWZ E., ZOUGHAIB A., CARDON G. *Exergy Assessment of Recovery Solutions from Dry and Moist Gas Available at Medium Temperature*. ECOS 2011 - 24<sup>th</sup> Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems Novi, Sad, Serbia, pp.3831-3841, 4-7 July 2011.

## **2012**

83) ANAND M., BALAT-PICHELIN M., BRUNO C., CARPENTER J., CRAWFORD I., EKE V., JAUMANN R., SEEBOLDT W., VAN WESTRENNEN W. *Chemical and mineralogical resources at the lunar poles. Scientific Preparations for Lunar Exploration, ESA/ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, Feb. 6-7, 2012.*

84) AYACHI F., BOULAWZ E., MAZET N., NEVEU P., ZOUGHAIB A., CARDON G. *ORC system performances for medium grade heat recovery*. HPC 2012, Heat Powered Cycles Conference 2012, The Netherlands, paper

HPC310, 9 to 12 September 2012.

85) BALAT-PICHELIN M., ABANADES S., PERAUDEAU G. *Oxygen generation from solar thermal reduction of mineralogical resources for lunar applications*. 86) BÊCHE E., PERARNAU D., PERAUDEAU G., SADIKI N., COUTURES J.P. *Chemical environments and final states of la, Ce, Zr in LCZ oxides elaborated by solar energy*. ELSPEC 2012, 5<sup>ème</sup> Conférence Francophone sur les Spectroscopies d'Electrons, Louvain-la-Neuve, Belgique, 22-25 mai 2012.

87) BOUBAULT A., CLAUDET B., FAUGEROUX O., OLALDE G. *Study of the accelerated aging of a two-layer material used in high concentration solar receivers*. Proc. of WREF 2012, Denver, USA, May 13-17, 2012.

88) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M. *Very high temperature oxidation of SiC in Ar-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmosphere*. 8<sup>th</sup> International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, HTCPM'8, Les Embiez, France, May 20-25, 2012.

89) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., DAWI K., AUDUBERT F. *High temperature behavior of SiC/PyC/SiC composite in helium for the Gas-cooled Fast Reactor*. 8<sup>th</sup> International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, HTCPM'8, Les Embiez, France, May 20-25, 2012.

90) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M. *High temperature oxidation of carbides UHTC in air*. 8<sup>th</sup> International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, HTCPM'8, Les Embiez, France, May 20-25, 2012.

91) FRANCO A.F., MARTINEZ J.M., DÉJARDIN J.L., KACHKACHI H. *Effects of interaction on the dynamics of a magnetic dimer*, In: Joint European Magnetic Symposia, JEMS 2012, September 9-14, 2012.

92) KERE A., PY X., OLIVES R., GOETZ V., SADIKI N., MERCIER-ALLART E. *High temperature energy storage material from vitrified coal-fired power plant Fly-Ash*. Innostock 2012, Lleida, Spain, 16-18 mai 2012.

93) KERE A., DEJEAN G., SADIKI N., OLIVES R., GOETZ V., PY X., MERCIER-ALLART E. *Vitrified industrial wastes as thermal energy storage materials for high temperature applications*. Int. Conf. on Eng. For Waste and Biomass Valorisation, Porto, 10-13 septembre 2012.

94) LE BELGUET A., JEANNE T., JOURNEAU C., BATAILLE F. *A new analysis of the large scale fuel-sodium interaction in the FARO-TERMOS experiment with the SIMMER-III code*. International Youth Nuclear Congress 2012, Charlotte, NC, USA, August 5-11, 2012.

95) MASSINES F., VALLADE J., BAZINETTE R. *Atmospheric pressure PECVD, a new method for antireflective and Passivation coating on Si Solar cell*. Third Photovoltaic Technical Conference, PVTC, Thin film & advanced silicon solutions, Aix en Provence, France, 6<sup>th</sup>-8<sup>th</sup> of june, 2012.

96) MERCATELLI L., SANI E., FONTANI D., FRANCINI F., JAFRANCESCO D., SANSONI P., SANS J.L., BECHE E., SCITI D. *Ultra-high temperature ceramics solar receivers*. 18th SolarPACES, Solar Power and Chemical Energy Systems Conference, Marrakech, Morocco, September 11 - 14, 2012.

97) MONOD R., BRILLANT G., TOUTANT A., BATAILLE F. *Large Eddy Simulation of a turbulent periodic channel with conjugate heat transfer at low Prandtl number*. Eurotherm 2012, Poitiers, 4-6 septembre 2012.

98) PLANTARD G., GOETZ.V. *Apparent quantum yield of photocatalytic media in a solar process: effect of the radiation*. International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, Antalya, April 23-26, 2012.

99) SILVA J.A., BOUSQUET I., SQUOIZOLA S., HERNANDEZ E., MASSINES F., THOMAS L. *Comparison between SiCN:H Antireflective and Passivation Films Deposited from Organosilicon Decomposition with Low and Microwave Frequencies*. PECVD, Proc. 27<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Francfort, Allemagne, September 24-28, 2012.

100) SORIA J., ZAMBON M., RODRIGUEZ R., UDAQUIOLA S., GAUTHIER D., FLAMANT G., MAZZA G. *Simulación por CFD de la combustión de residuos sólidos urbanos en lechos fluidizados*. Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP 2012), TCAm17, pp 1-8, ISBN 978-987-575-196-4, Mendoza, Argentina, March 28-30, 2012.

101) SOUM-GLAUDE A., BOUSQUET I., THOMAS L., PERONAA., FLAMANT G., LE MAOULT Y. *Potentiality of SiCNH films in high temperature solar selective coatings*. 18th SolarPACES, Solar Power and Chemical Energy Systems Conference, Marrakech, Morocco, September 11 - 14, 2012.

102) THOMAS L., BOUSQUET I., SILVA J.A., QUOIZOLA S., HERNANDEZ E. *a-SiCNH PACVD films grown from TMS/NH<sub>3</sub> mixtures for silicon PV cells*. 13<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 10-14, 2012.

103) VALLADE J., POULIQUEN S., LECOUVREUR P., QUOIZOLA S., MASSINES F. *Sinx:H antireflective and passivation layer made by Atmospheric pressure plasma*. SILICON PV, Leuven, Belgique, 3<sup>rd</sup> -5<sup>th</sup> of April, 2012.

104) VERNAY F., SABSABI Z., IGLESIAS O., KACHKACHI H. Train2 SUDOE Workshop on Nanomagnetism and Spintronics, San Sebastian, Spain, Feb. 2012.

105) VILLAFÁN-VIDALES H.I., ARANCIBIA-BULNES C.A., ROMERO-PAREDES H., ABANADES S., RIVEROS-ROSAS D. *Radiative study of a directly-irradiated vertical solar cavity reactor*. Proceedings of the ASME 2012 6<sup>th</sup> International Conference on Energy Sustainability & 10<sup>th</sup> Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, ESFuelCell2012, San Diego, California, USA, July 23-26, 2012.

## Nationales

### 2010

106) BALAT-PICHELIN M., BECHE E., MONTEVERDE F. *Recombinaison catalytique d'atomes d'oxygène sur des céramiques UHTC à haute température*. Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010.

107) BAUX Y., TOUTANT A. & BATAILLE F. *Influence de la condition aux limites thermiques sur un écoulement turbulent en canal plan bipériodique* ». Congrès Français de Thermique, 6 p., Le Touquet, mai 2010.

108) ECK J., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L. *Effet conjugué des hautes températures et du rayonnement VUV sur des matériaux composites Carbone/Carbone*. Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010.

109) FALCOZ Q., LIU J., GAUTHIER D., FLAMANT G., ABANADES S. *Heavy metal vaporization in fluidized bed coal combustion*. Third annual meeting of the Sino-French Laboratory for Sustainable Energy, Odeillo-Perpignan, France, May 31-June 1, 2010.

110) DAWI K., CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., AUDUBERT F. *Comportement de céramiques SiC en situation accidentelle pour le RNR-gaz*. Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010.

111) JANIN, T., GOETZ V., PLANTARD G., SACCO, D. *Minéralisation de pesticides par photocatalyse hétérogène solaire*. 40<sup>ième</sup> Congrès Scientifique du Groupe Français des Pesticides. Banyuls Sur Mer, 26-28 Mai 2010.

112) MARTINS M., S. MAURAN, D. STITOU. *Rafraichissement solaire par un nouveau procédé de transformateur thermo-hydraulique*. Proc. SFT 2010, Conf. Société Thermique Française, Le Touquet, France, paper 159, CDROM, 25-28 mai 2010.

113) PARIS B., GRIEU S. *Approche floue pour la régulation de température : intégration de l'usage d'un bâtiment*. Conférence IBPSA France 2010, Moret-sur-Loing, France, 9-10 novembre 2010.

114) PLANTARD G., GOETZ V., SACCO D. *Les mousses supports de TiO<sub>2</sub> en photocatalyse*. Matériaux 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010.

115) SALVADOR M., GRIEU S., POLIT M. *Evaluation de l'impact énergétique d'un bâtiment prenant en compte son interaction avec le réseau électrique*. Conférence IBPSA France 2010, Moret-sur-Loing, France, 9-10 novembre 2010.

116) SERRA S., TOUTANT A. & BATAILLE F. . Congrès Français de Thermique, 6 p., Le Touquet, mai 2010.

### 2011

117) ABANADES S. *Dissociation thermo-chimique et recyclage du CO<sub>2</sub> en combustible solaire*. Colloque Energie 2011, Montpellier, France, 28-30 mars 2011.

118) BALAT-PICHELIN M., CHARPENTIER L., ECK J., DAWI K., PIERRAT B. *Etude de matériaux sous contraintes couplées (hautes températures, ions, VUV, plasma...)*. Journées SF2M section Ouest, La Rochelle, France, 29 Mars 2011.

119) BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M., BEDRA L. *Recombinaison catalytique de l'oxygène atomique sur des matériaux céramiques à très haute température*. 42<sup>èmes</sup> Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène (JECH 42), La Rochelle, France, 30-31 Mars 2011.

120) BOUBAULT A., CLAUDET B., FAUGEROUX O., OLALDE G., SERRA J-J. *Comportement ther-*

*mique d'un matériau bicouche soumis à haut flux radiatif*, Congrès SFT 2011, Perpignan, 24-27 mai 2011.

121) CALIOT C, FLAMANT G. *Modélisation d'un réacteur de craquage du méthane : étude du couplage entre transfert radiatif et croissance de particules*. Congrès SFT 2011, Perpignan, 24-27 mai 2011.

122) EYNARD J., GRIEU S., POLIT M. *Contrôle prédictif d'une chaufferie collective multi-énergie : un cas d'étude*. Journées Doctorales / Journées Nationales MACS JD-JN-MACS 11, Marseille, France, 9-10 juin 2011.

123) FAUGEROUX O., GRIEU S., TRAORE A., CLAUDET B., BODNAR J.L. *Outils de l'intelligence artificielle et méthode inverse pour l'estimation de propriétés thermiques de matériaux de construction*. Congrès annuel de la Société Française de Thermique SFT 11, Perpignan, France, 24-27 mai 2011.

124) JANIN T., GOETZ V., PLANTARD G., BROSILLON S. *Traitement de produits phytosanitaires par photocatalyse hétérogène solaire*. SFGP 2011, Lille, 29 novembre-1<sup>er</sup> décembre 2011.

125) JEANJEAN A., OLIVÈS R., PY X., VILA E. *Comparaison de matériaux pour le stockage de chaleur/froid dans l'habitat*. Congrès SFT 2011, Perpignan, 24-27 mai 2011.

126) MAZET N., STITOU D., LE PIERRES N., LUO L. *Thermochemical processes for the transportation of thermal energy over long distances*. EURO THERM, Bordeaux, November 16-18, 2011.

127) MICHEL B., MAZET N., NEVEU P., MAURAN S., MANCAUX JM, STITOU D. *Stockage thermo-chimique inter saisonnier : caractérisation des transferts de masse au sein d'un sel réactif*. Congrès Français de Thermique : solaire et thermique, SFT2011, Perpignan, France, 24-27 mai 2011.

128) PRUVOST J., CORNET J.F., GOETZ V., LEGRAND J. *Modélisation de la productivité et du comportement thermique des photobioréacteurs solaires*. SFGP 2011, Lille, 29 novembre-1<sup>er</sup> décembre 2011.

129) SALVADOR M., PARIS B., GRIEU S. *Dimensionnement d'une masse thermique pour la réduction des pics de consommation énergétique : influence géo-climatique*. Congrès annuel de la Société Française de Thermique SFT 11, Perpignan, France, 24-27 mai 2011.

130) SALVADOR M., PARIS B, GRIEU S. *Dimensionnement des systèmes de production d'électricité et de stockage pour la minimisation de l'impact énergétique de bâtiments*. Journées Doctorales / Journées Nationales MACS JD-JN-MACS 11, Marseille, France, 9-10 juin 2011.

131) SORIA J., ZAMBON M., RODRIGUEZ R., UDAQUIOLA S., GAUTHIER D., FLAMANT G., MAZZA G. *CFD Modeling of char particle combustion in a Fluidized Bed*. 13<sup>ème</sup> Congrès Français de Génie des Procédés, Lille, FRANCE, 29 Nov- 01 Déc., 2011.

132) TRAN V.G., GRIEU S., TRAN Q.T., TRAN H.L. *Optimal sizing of multi-energy power systems: a case study for the Perpignan Méditerranée agglomeration community*. 1<sup>st</sup> Vietnam Conference on Control and Automation VCCA-2011, Hanoi, Vietnam, November 25-26, 2011.

133) VILLAFÁN-VIDALES H.I., ABANADES S., CALIOT C., ROMERO-PAREDES H. *Transferts de chaleur dans un réacteur thermo-chimique solaire muni d'un récepteur volumique poreux*. Congrès SFT 2011, Perpignan, France, 24-27 Mai, 2011.

## **2012**

134) BOUBAULT A., CLAUDET B., FAUGEROUX O., OLALDE G., SERRA J-J. *Etude du comportement thermique d'un matériau bicouche soumis à haut flux solaire concentré - Définition de tests de vieillissement accéléré*. Congrès SFT 2012, Bordeaux, 29 mai-1<sup>er</sup> juin 2012.

135) CHABAUD A., GRIEU S. *Gestion multicritère des ressources énergétiques à l'échelle d'un habitat : une étude de cas*. Journées AUGC-IBPSA France 2012, Chambéry, France, 6-8 juin 2012.

136) ELATMANI K., PLANTARD G., GOETZ V., AICHOU A. *Médias photocatalytiques innovants pour une dépollution par voie solaire : application au traitement du pyriméthanil*. 42<sup>e</sup> congrès scientifique du Groupe Français des Pesticides, Poitiers, 30 mai-1<sup>er</sup> juin 2012.

## **Communications** (sans actes) PARTICIPATION TO CONFERENCES

### **Internationales**

137) CAUSSANEL M., GILARD O., QUADRI G. *Characterization, modeling and storage of radiation in-*

duced attenuation within optical fibers, CNES/ESA presentation days, ESTEC/ESA, The Netherlands, 28 and 29 March 2011.

### Nationales

138) BALAT-PICHELIN M., MAITRE A., AUDUBERT F., CHARPENTIER L., DAWI K. *Etude du comportement à l'oxydation à haute température de SiC et SiC/SiCf*. Journées Plénières du GDR MATINEX, Aix-en-Provence, 13-14 Janvier 2010.

139) AULERY F., TOUTANT A., MONOD R., BRILLANG F., BATAILLE F. *Simulation des grandes échelles du faïençage thermique dans un Té de mélange*. Congrès Français de Thermique, 6p., Perpignan, 24-27 mai 2011.

140) BOUBAULT A., CLAUDET B., FAUGEROUX O., OLALDE G. *Etude du vieillissement accéléré des matériaux pour l'évaluation de leur durée de vie*. Journées de la Fédération de Recherche sur l'Energie Solaire (FedEsol), Lyon, 4-5 avril 2011.

141) TOUTANT A., BATAILLE F. *Statistiques de la turbulence dans un canal soumis à un fort gradient de température*. Congrès Français de Thermique, 6p., Perpignan, 24-27 mai 2011.

### **Organisation de manifestations (congrès, colloques, séminaires, ateliers)**

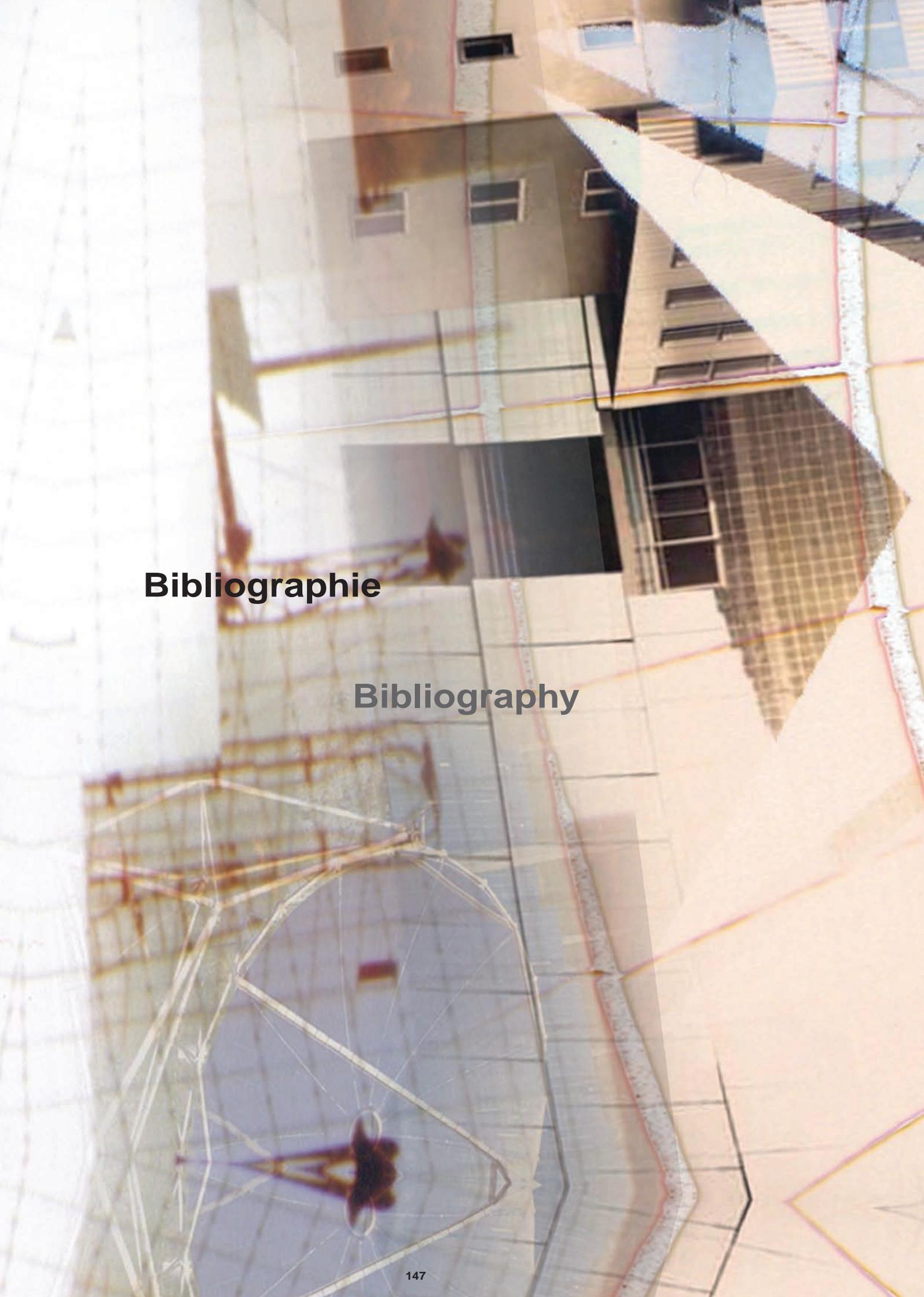
#### **Organization of conferences**

142) FLAMANT G. Organisation de la Conférence Internationale SOLAR PACES 2010, 21 au 24 septembre 2010, Perpignan.

143) MASSINES F. Organisation des Journées Plasmas Froids Photovoltaïques, Saint Cyprien, 8 et 9 novembre 2010.

144) BATAILLE F. Organisation du Congrès Français de Thermique 2011, 24 au 27 mai 2011, Perpignan.

145) VERNAY F. Organisation du colloque international : *Dynamics of nanomagnets assemblies*, Perpignan, Novembre 7-8, 2011.



**Bibliographie**

**Bibliography**

2010  
2011  
2012



**PROMES**

LABORATOIRE  
Procédés, Matériaux  
et Energie Solaire

Processes Materials  
and Solar Energy  
LABORATORY

.UPR 8521 du CNRS,  
conventionnée  
avec l'Université de Perpignan.



Site d'Odeillo: 7 rue du Four Solaire  
66 120 Odeillo-Font-Romeu  
Tel.33(0) 468 307 700  
Fax: 33 (0) 468 307 799  
.....@promes.cnrs.fr

Site de Perpignan: Tecnosud Rambla  
de la Thermodynamique  
66 100 Perpignan  
Tel.33 (0) 468 682 222  
Fax.33 (0) 468 682 213  
.....@univ-perp.fr

[www.promes.cnrs.fr](http://www.promes.cnrs.fr)



RAPPORT SCII  
TIFIQUE - SCIE  
TIFIC REPORT  
RAPPORT SCII  
TIFIQUE - SCIE  
TIFIC REPORT .  
RAPPORT SCII  
TIFIQUE - SCIE  
TIFIC REPORT .  
RAPPORT SCII  
TIFIQUE - SCIE  
TIFIC REPORT  
.RAPPORT SCI  
TIFIQUE - SCIE  
TIFIC REPORT  
.RAPPORT SCIENT  
FIQUE - SCIENTIFI  
REPORT  
.RAPPORT  
SCIENTIFIQ  
- SCIENTIFIC  
REPORT .RAPP  
SCIENTIFIQUE  
SCIENTIFIC REPC  
RAPPORT SCII  
TIFIQUE - SCIE

# CONTENT

**Introduction** p 3,4

**Research Domain 1:**  
**Materials and extreme conditions**.....p 5

- Photovoltaics, Plasmas, Thin Films.....p 6
- High Temperature Materials and Solar Fuels.....p 20
- Nanoscale Spin Systems .....p 39

**Research Domain 2:**  
**Transformation, storage and transport of energy**.....p 53

- Radiation and Solar Power Plants.....p 54
- Thermophysics and Fluid Flow.....p 68
- Storage for Photochemical and Energetic Solar Processes.....p 74
- Thermodynamics, Energetics and Reactive Systems.....p 83
- Electronics, Automatic Control and Systems.....p 96

**Bibliography**....p 126

2010-2011-2012

Scientific Report

## INTRODUCTION

PROMES is a Research Unit of CNRS (UPR 8521) belonging to the Institute for Engineering and Systems Sciences (INSIS) under contract with the University of Perpignan (UPVD). The laboratory is located in three sites: Odeillo-Font Romeu (Solar Furnace facilities), Targasonne (Central receiver facility) and Perpignan, Tecnosud site. CNRS and UPVD have created the IN'SOL Unit devoted to solar innovations that is supported by PROMES in Tecnosud.

PROMES is the leader of the laboratory of excellence SOLSTICE ((Solar Energy: Science, Technology and Innovation for Energy Conversion) whose partners are: University of Perpignan, CNRS, University of Montpellier 2 (IES laboratory) and Albi School of Mines (RAPSODEE laboratory). It also leads the equipment of excellence SOCRATE.

Gilles Flamant and Laurent Thomas are respectively the Director and the Deputy Director of PROMES. The laboratory staff includes 160 persons (among which 90 permanent staff) from CNRS and UPVD working together on a common subject, solar energy development at all levels. PROMES is then naturally a founding member of the CNRS research federation on solar energy, FEDESOL that is managed by a laboratory member.

PROMES is organized in 8 research groups and 5 departments. The main research fields are “materials under extreme conditions” and “conversion, storage and transport of solar energy” as shown in Figure 1.

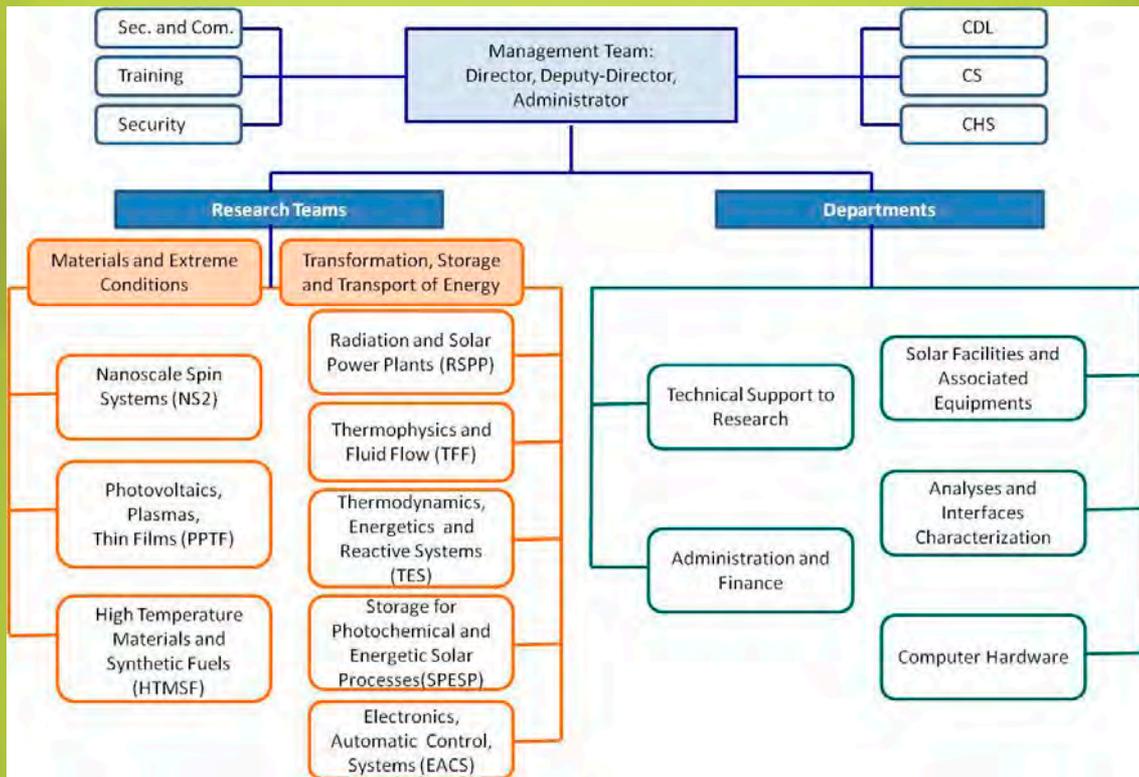


Figure 1. Structure of PROMES laboratory

One of the original missions of PROMES is to develop researches with the large scale concentrating facilities of CNRS in Font Romeu (particularly solar furnaces) and of “Pyrénées Orientales” Council in Targasonne (Themis central receiver plant). These researches may be carried up to the demonstrator level as done for the PEGASE project. Moreover, the laboratory is in charge of the development of the National Platform on concentrated solar energy thanks to the “equipment of excellence” SOCRATE project (Concentrated solar energy, advanced researches and energy technologies).

PROMES’ professors, assistant-professors, researchers and engineers are deeply involved in training at the University of Perpignan. They especially manage the Doctoral School “Energy and Environment” (ED

305), and Master degrees in the fields of “Solar Energy” and “Electronics, Automatic Control and Computer Science”, “Solar thermal Energy” (a Specialty of the EUREC European master); and the “Renewable Energy Department” of PolyTech’Montpellier at Perpignan (Engineer degree).

At the regional level, PROMES is the key laboratory of the DERBI Cluster (Development of Renewable Energy for Building and Industry) and participates to the Cluster management.

Thanks to the European project SFERA (Solar Facilities for the European Research Area) PROMES unique solar facilities are open for access to European research teams. Moreover, the laboratory is a member of the EU-SOLARIS European project that aims at defining a new EU large scale solar concentrating facility (as a network) in the frame of the ESFRI initiative. The laboratory is also an active member of EERA-CSP (European Energy Research Alliance-Concentrated Solar Power) and of SolarPACES (Solar Power And Chemical Energy Systems), an Annex of the International Energy Agency (IEA).

PROMES composition and its scientific scopes have significantly changed during the last two years because of the integration of two new teams: EACS in 2010 and NS2 in 2011. EACS team (Electronics, Automatic Control and Systems) develops researches in the fields of electronic device characterization and of control and supervision of solar systems (and more generally renewable energy systems). On the contrary, NS2 team (Nanoscale Spin Systems) addresses scientific questions at nanoscale and particularly solar photons absorption and conversion. Finally, the domain covered by PROMES researches deals with a very wide scale spectrum that are all pertinent for defining new research directions for solar energy valorization. These scales are illustrated in Figure 2.

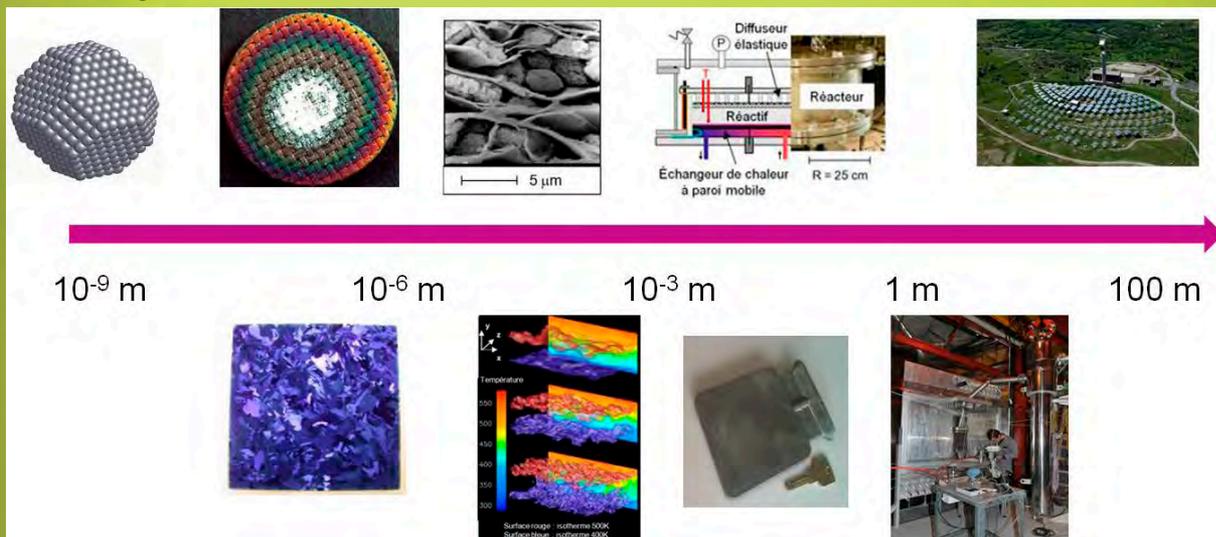


Figure 2. The various scales of PROMES research topics

New research actions are starting at the nanometer scale on the interaction between photons and nanoparticles (NS2 team) in close relation with researches on anti-reflective coatings, PV thin films and multilayer selective coatings (PPRF team). At a slightly bigger scale, one can integrate the works on physical-chemical resistance of materials under extreme environment lead by HTMSF team. Researches on turbulent convection (TFF team), combined heat and mass transfers in thermochemical reactors (TES and HTMSF teams) and solar material ageing (TFF team) develop micro-scale approaches. The meso-scale is the pertinent level for describing components and situations such as high temperature storage elements obtained from mineral wastes thermal treatments (SPESP team), micro solar absorbers and radiation heat transfer problems (RSPP team), deposited photocatalysts (SPESP team), concentrating PV systems (PPRF team), electronic devices (EACS) ... Solar receivers and reactors address the macro-scale (PPRF, HTMSF, RSPP, TFF, TES, and SPESP). Finally the scale corresponding to the complete system is studied by RSPP and EACS.

This report summarizes the scientific results for the 3-year period, 2010-2012, research team by research team. Enjoy the reading.

Gilles Flamant

Director of PROMES-CNRS

# RESEARCH DOMAIN 1:

**MATERIALS AND EXTREME CONDITIONS**

## CHAPTER 1

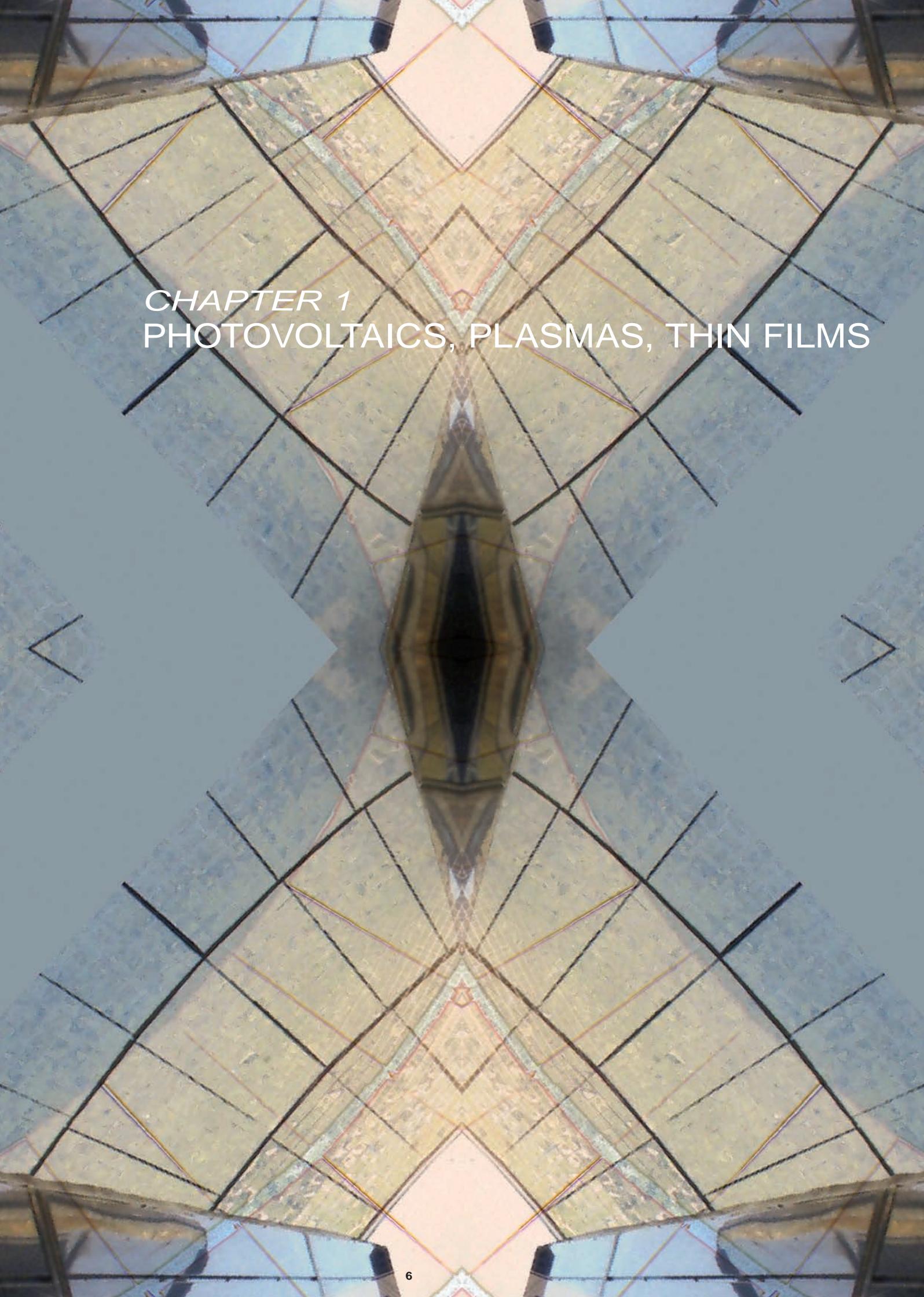
PHOTOVOLTAICS, PLASMAS, THIN FILMS

## CHAPTER 2

HIGH TEMPERATURE MATERIALS AND SOLAR FUELS

## CHAPTER 3

NANOSCALE SPIN SYSTEMS



*CHAPTER 1*  
PHOTOVOLTAICS, PLASMAS, THIN FILMS

## PHOTOVOLTAICS, PLASMAS, THIN FILMS

Over the past two years, the team's activities have been focused on photovoltaic ranging from thin layers, cells and systems including development of new deposition processes. All of these studies exploit resources or expertise of the laboratory. They address 3 different photovoltaic technologies: concentrated photovoltaic, CIGS thin films and crystalline silicon.

The multi-junction cells based on III-V semiconductor are considered under very high concentration ( $\gg 1000$  suns) seeking in particular to remove bottlenecks related to the cell/heat sink system or to optimize the concentrator/cell system. The goal for CIGS cells is the study and the synthesis of micro / nano structured thin films using low cost methods suitable for the production of solar cells in superstrate configuration. This approach essentially allows avoiding the polluting CdS buffer layer. The team also leverages its strong experience in Plasmas Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD) processes, gained from the study of materials for thermomechanical applications and from atmospheric pressure PACVD, to find new materials and new plasma processes adapted to the crystalline silicon-based solar cells. Vacuum PACVD and silane are extensively used in the industry of silicon-based solar cells. We seek to eliminate these two elements in order to achieve passivation and antireflective layers. The vacuum free solution is based on atmospheric pressure in-line processes and the silane free solution is based on organosilicon molecules as thin film precursors. A common feature of all the team activities is to use nano-structured materials and to conduct multi-scale analysis to link the local properties to the final properties.

Thus, the activities of the whole team stand out in six topics:

- 1- Concentrated Photovoltaic (CPV).
- 2- CIGS Solar Cells: nano-micro-structured materials.
- 3- Atmospheric pressure plasma sources and reactors for in-line solar cell thin film coatings.
  - New plasmas solutions for crystalline silicon solar cell passivation and antireflection
- 4- Silane free low-pressure plasma processes,
- 5-a-SiN x: H in-line coating by atmospheric pressure PACVD.
- 6 - Multiscale analysis from thermomechanical to photovoltaic.

# 1 HIGH CONCENTRATION PHOTOVOLTAICS

Permanent personnel: A. Dollet, A. Peronas

Temporary personnel: A. Vossier, L. Pujol

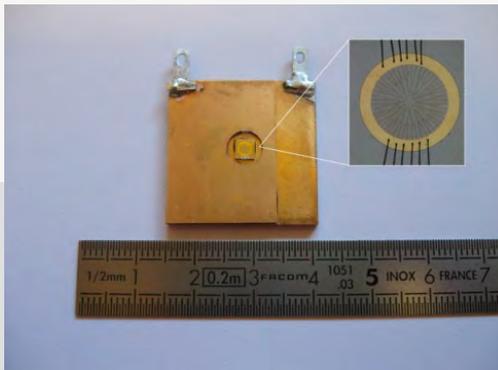


Figure 1 : GaSb cell mounted on Copper carrier (prepared at IES Montpellier), tested under sunlight concentrated up to 2500 suns at PROMES

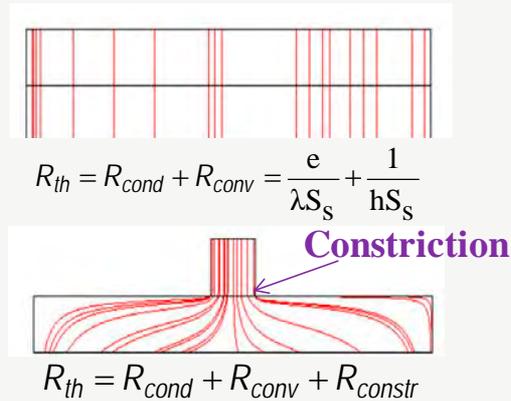


Figure 2 : Illustration of constriction of heat flow lines resulting from an abrupt change in the heat spreader cross section (bottom figure)

As 43.5% record efficiency is currently obtained with a triple-junction cell, Concentrating Photovoltaics (CPV) is by far the most efficient photovoltaic technology; however, it is still more expensive than the 2 main other competing technologies (silicon and thin films). CPV market is only starting to develop and the cost reduction perspectives are huge; many PV specialists agree that CPV will be one of the dominant solar technologies by 10 to 20 years. Nevertheless, major innovations are still mandatory in order to decrease the electricity costs and further increase performances and reliability of current CPV systems operating around 500 suns. Thus, the use of much higher solar radiation concentration ratios (i.e.  $\gg 1000$  suns) opens interesting perspectives for reducing electricity costs since the intensity of electrical current produced by the high efficiency PV cell (whose cost is a few tens of thousands € per square meter) is proportional to the absorbed solar flux.

Our research mainly focuses on the behavior of multi-junction solar cells under very high solar radiation concentration and on the study and optimization of CPV systems under high concentration. In our previous works conducted in the framework of the FORCO-PV project supported by CNRS, we have shown that III-V multijunction solar cells designed to operate at a few hundred suns could work at ten times higher concentration ratios. Indeed, despite the observed decrease in efficiency (mainly resulting from resistive losses), the electrical power delivered by the solar cells increases far beyond the concentration corresponding to their peak efficiency. In our recent works, we were interested in solar cells and cell carriers better suited for very high concentrations. With this aim, our partner IES Montpellier prepared a very first GaSb-based solar cell for high concentration (fig. 1). In spite of the low conversion efficiencies measured on the first samples, the solar cells prepared at IES already proved their ability to withstand concentrations greater than 2500 suns. GaSb-GaAs tandem structures - theoretically much more efficient - have just been manufactured and will be soon tested under high concentration at PROMES. In cooperation with University of Sherbrooke (UMI CNRS LN2), our studies also focused on Quantum dots triple-junction solar cells, the efficiency of which may theoretically exceed 40%. Epitaxial growth of III-V semiconductor junctions is performed by Canadian company Cyrium but all remaining steps (including manufacturing of cell carriers) are performed in Sherbrooke University. One of the main goals is the development of more efficient cell carriers, from a thermal and mechanical point of view, providing minimum thermal resistance while also

insuring the required electrical insulation function. In this case, the key components for study and investigation are the heat spreader itself (generally Direct Bond Copper) and the welding of the cell on the carrier. Thermal optimization of the carrier layout turns out to be difficult because of the heat flow lines deviation resulting from the abrupt change in the thermal conductor cross section (constriction phenomenon, fig. 2). One of the first bottleneck to overcome in order to conduct such a study consists in accurately measuring the temperature of the cell under illumination and, if possible, to perform a mapping of the solar cell & heat spreader temperatures. Direct measurement of temperature using for instance an IR camera cannot be carried out when the cell is exposed to concentrated light and similarly a simple measurement by means of a thermocouple located either close to the cell or at the rear front of the spreader does not provide a sufficiently representative measure of the actual junction temperature. The junction temperature increase can be evaluated by measuring the open-circuit voltage at given concentration ratio but this measurement requires previous calibration of the solar cell and remains vitiated by substantial uncertainties. The first way to access the cell temperature under concentrated sunlight - which was considered with University of Sherbrooke - consists in preparing a dummy cell made of a brass core covered with high temperature absorbing paint and in which a resistance temperature detector was buried (fig.3). A second temperature detector was placed close to the cell in order to simply record the temperature at a representative location on the heat spreader. The thickness and thermal conductivity of this device were selected so as to provide a temperature equal to (within less than one degree) the junction temperature that would be obtained with a real triple-junction Ge-based cell in rigorously similar solar flux conditions.

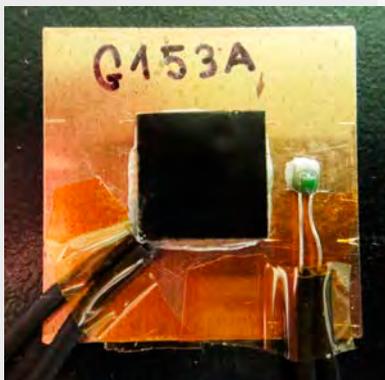


Figure 3: Dummy cell (on Cu) with 2 resistance temperature detectors allowing temperature measurement under concentrated sunlight

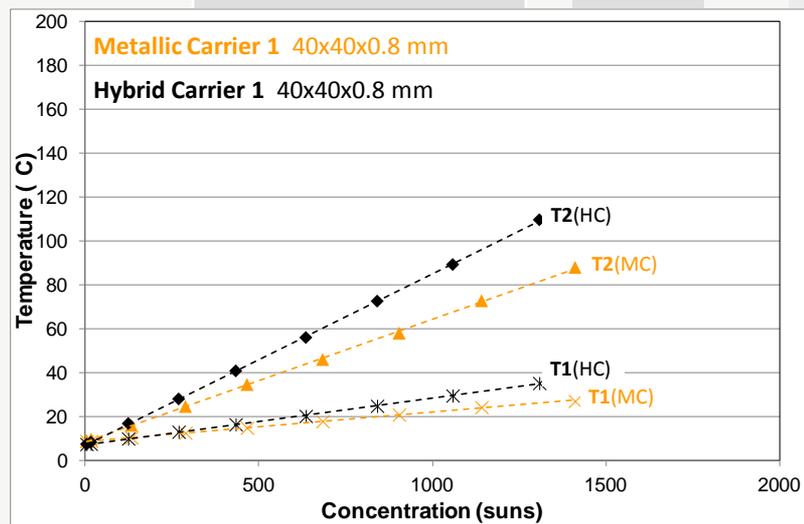


Figure 4: Comparison of temperatures measured at the center of the cell (T2) and close to the cell (T1) for 2 different receivers (cell+cell carrier) of similar size but different structure (metal or metal+insulator)

The measurements performed allowed to quantify the importance of the spreader design on the cooling device efficiency and also the key importance of materials choice and quality of cell welding which may generate a more or less important thermal contact resistance in the whole assembly. Other methods currently under development will allow us to simultaneously measure the thermal and photovoltaic characteristics of the solar cell under concentrated sunlight, by means of a solar cell comprising thermocouples integrated inside the device at its manufacturing stage (cooperation with IES Montpellier) or subsequently integrated by the back of the heat sink according to a procedure adapted to minimize the disruption induced (cooperation LTN Nantes).

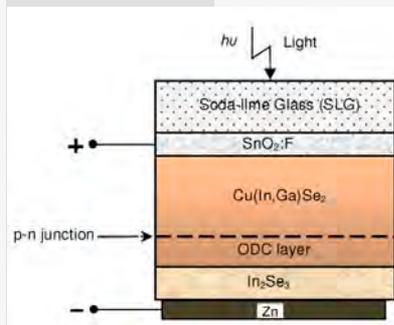
New topics of investigation are:

- comparing methods for characterizing solar cells under intense continuous or flash light irradiation (collaboration with University of Sherbrooke and University of Ottawa) and charge carrier lifetime measurements (collaboration with Eliaus team)
- optimizing durability of solar cells/receivers under intense solar fluxes including the development of accelerated ageing tests (collaboration with IMS Bordeaux), in the framework of a project supported by ADEME involving Heliotrop, a French company which aims at developing commercial CPV systems operating above 1000 suns.

## 2 CIGS SOLAR CELLS: NANO-MICRO-STRUCTURED

Permanent personnel: K. Djessas, E. Hernandez, H. Glénat, E. Hernandez, D. Gorand

Temporary personnel: I. Bouchama, K. Medjnoun, D. Mohamed Said, A. Ben Marai, H. Mahdhi, R. Mendil.



**Figure 5:** Superstrat structure CIGS based, fully implemented in PROMES.



**Figure 6:** Rf-magnetron sputtering process allowing making nanostructured thin films.

Large scale deployment of PV cells necessitates on the one hand reducing the cost of “solar watt” by improving conversion efficiencies and, on the other hand, synthesizing non-polluting materials, on large surfaces, by implementing low cost elaboration techniques. Recent developments in thin films area showed the emergence of materials such as chalcopyrite Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS) compounds for which the usual structures like Al / ZnO: Al / ZnO / CdS / Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>/Mo/glass reaches 20% efficiencies in the laboratory, but with heavy equipment and the use of the polluting CdS.

This state-of-the-art justifies our research activity concerning CIGS solar cells: the development and study of micro- and/or nano- structured low cost photovoltaic structure, without polluting materials. This structure is essentially a superstrate configuration of Zn/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> /Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>: F / glass type (Figure 5), with a ODC layer (Ordered Defects Compounds) at the interface In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub> created by copper and indium interdiffusion. Its elaboration is original, because it is based on one or two simple and inexpensive processes for thin film deposition on inexpensive substrates (glass) of relatively large dimensions. Moreover, the bulk CIGS compounds are synthesized in the laboratory using the technique of programmed slow cooling of the melt.

A deposition processes is developed in the laboratory according to the principle of chemical vapor transport at short distance CSVT (Close-Spaced Vapor Transport), for the deposition of thin films CIGS absorbers microstructured onto conductive substrates. A theoretical study on the thermochemistry of the system is performed to determine the predominant reactions that

govern the transport. This research is realized in collaboration with Cady Ayyad University in Marrakech-Morocco and the University of Setif, Algeria. A second deposition process uses rf-magnetron sputtering to form the p-n junction and finalize the cell (Figure 6). The target consists of compacted nano powders previously synthesized by solvothermal, hydrothermal and Sol Gel routes. This process is intended to include the development of nanostructured thin film CIS (CuInS<sub>2</sub>) and CIGS absorbers, buffer layers based on III-VI compounds: In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Zn (S, Se), and transparent conductive oxides (TCO): ZnO doped with various metals. This work is partly performed in collaboration with INSA, University of Tizi-Ouzou, Algeria and the University of Gabès, Tunisia.

A detailed study is performed in order to determine the electrical, optical and structural properties of the obtained samples. The intrinsic and extrinsic parameters of the produced materials are measured. Finally, a systematic study of the developed solar cells is carried out to optimize and identify the heterostructure giving the best PV performances.

In the near future, we intend to develop a nanostructured solar cell based on CIGS, CIS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Zn (S,Se), ZnO and 3d transition metals doped ZnO compounds.

### 3 ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA SOURCES AND REACTORS FOR IN-LINE SOLAR CELL THIN FILM COATINGS

Permanent personnel: F. Massines, E. Hernandez

Temporary personnel: S. Pouliquen, T Gaudy, R. Bazinette

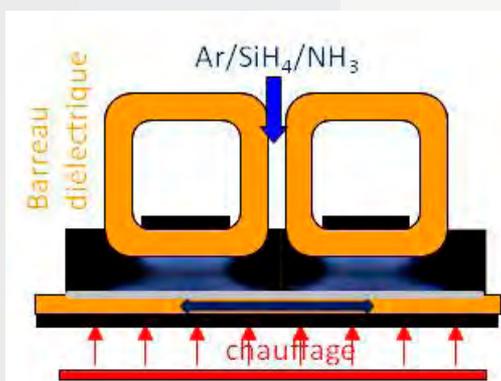


Figure 7: Photography of the homogeneous atmospheric pressure plasma in the solar cell direct coating configuration. Deposit size is defined by the barrels length and the substrate holder movement

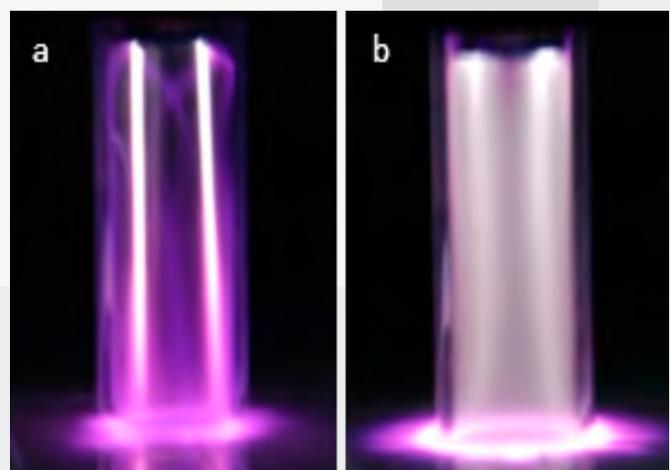


Figure 8: Photography of helium confined plasma jets impinging the substrate studied for post discharge coating. Discharge and gas flow regimes are closely linked

a) laminar gas flow b) turbulent gas flow.

The objective of this activity is to develop and explore new sources of atmospheric pressure plasmas and new reactor configurations suitable for, in-line, thin film coating on photovoltaic cell. It may be passivating and antireflective coatings for crystalline silicon cell or silicon layers for flexible or third generation cells. Eliminating the vacuum step inherent to the current processes will maximize the production rate. In addition, the combination of linear plasma and

moving substrate will remove solar cell size limitation. Cold plasma should be as homogeneous as possible to get dense homogeneous coating. This is a relevant challenge at atmospheric pressure because the mean free path of electrons is less than one micrometer and discharges are growing in nanoseconds in micrometer channels. Two alternatives are in competition: (i) direct plasma solutions in which the substrate directly interacts with the plasma which must be perfectly homogeneous (ii) post-discharge solutions, or plasma jet, less restrictive in terms of plasma homogeneity but also less effective due to the separation of plasma and deposition zones. These two solutions are investigated in PROMES respectively in the PhD theses of Pouliquen Sylvain and Thomas Gaudy. The aim is to determine, plasma physics, transition mechanisms between the different regimes, the nature, energy and density of created species, the correlation between these gas species and the properties of the deposit and the coupling between the gas flow and the discharge. The approach consists in a simultaneous study of the plasma and the thin film.

The plasma jet has been studied in the frame of a CIFRE project with Dow Corning (Thesis Thomas Gaudy). A pilot plant has been studied and optimized. It is based on a confined double helium jet impacting the substrate. A tip connected to high voltage initiates discharge in each stream and a dielectric covering the substrate holder stops it. The strong interaction between the plasma development and the gas flow was shown on the basis of results of the gas flow numerical modeling and electrical and optical characterization of the plasma. As shown in Figure 8 laminar flow leads to two discharge filaments when a turbulent flow leads to diffuse plasma. This observation has been explained by the confinement of the helium jet by air entering at the bottom of the tube when the flow is laminar. One consequence is the initiation of the positive discharge by of "plasma bullets" propagation at the interface between air and helium. Conditions controlling the discharge rate were elucidated and from the understanding of reactor operation has emerged a new configuration that was optimized according to conditions getting the diffuse regime and the transfer of reactive species to the surface. With this system homogeneous deposits are made by moving the plasma jet. Dense thin films were made from organosilicon vapor. However, it has not been possible to eliminate all the carbon to obtain a silicon oxide without forming powders which illustrates the limitation of plasma jets.

For direct deposit, the plasma source and the associated reactor are fully developed in PROMES within the ANR project involving PREPA PROMES, EM2C Ecole Centrale Paris, the LGE of Pau and Toulouse LAPLACE and ADEME project involving Air SiNPA liquid, CEA INES and LAPLACE laboratory. We have chosen a plane/plane dielectric barrier discharge (DBD) configuration with homogeneous linear plasma whose length can easily be increased (Figure 7). The discharge was studied in the Penning mixture  $\text{Ar}/\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  suitable for antireflective and passivating layers of silicon. The comparison of electrical and optical characteristics (Figure 9 et 10) (especially the absorption measurements of argon metastable density performed with N. Sadeghi, LSP Grenoble) and fluid modeling conducted in LAPLACE shows that for a low-frequency excitation, the discharge is a subnormal glow discharge, density of electrons and metastable is a few  $10^{10}/\text{cm}^3$ ,  $\text{NH}_3^+$  ion is dominant and the dominant flow to the cathode is that of photons emitted by the molecule  $\text{Ar}_2$ . J. Paillol (LGE of Pau) and his team have made the "impedance matching transformers" that allows beginning a study of the plasma between 50 kHz and 9 MHz. Increasing the excitation frequency and to a lower level the distance between the electrodes change the discharge from sub-luminescent to Townsend regime before reaching the radiofrequency regime. The study of these schemes will continue. A repetitive nano-pulsed excitation will also be investigated in collaboration with Ch. Laux (EM2C, Paris). With LAPLACE, a square current source increasing the power of homogeneous DBD in nitrogen will be assessed. In a scientific community where each laboratory tends to study only one mode of plasma excitation, this panel of sources associated with the experience gained in 20 years on the homogeneous DBD will help us to understand the influence of plasma excitation on the properties of deposits.

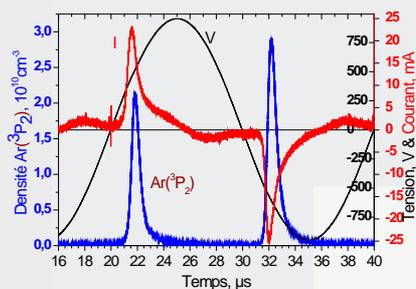


Figure 9: Density of Ar metastable, amplitude of the current and voltage versus time for a sub-luminescent DBD in Ar/NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>

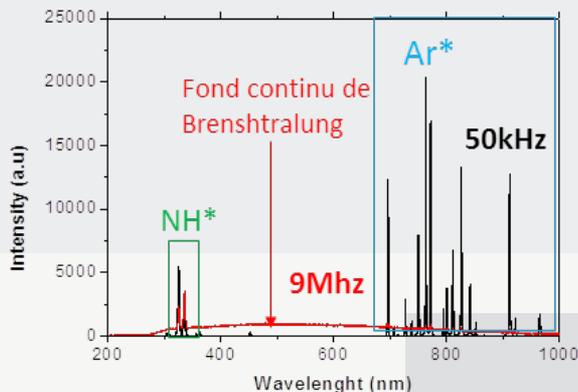


Figure 10: Comparison of emission spectra of low- and radio-frequency DBD showing a strong variation of (i) electron density at the origin of the continuum (ii) electron energy shown by the ratio of Ar\* and \*NH<sub>3</sub> emissions.

The consequences of specific conditions related to the deposit on solar cells are analyzed. The addition of the silicon substrate in the reactor increases the secondary electrons emission and changes the DBD capacitance which increases the gas ionization. For the plasma jet, the best solution to keep a system consistent with the application is to quench the discharge by adding oxygen or nitrogen. At low frequency the homogeneous plane/plane DBD compensates the largest number of secondary electrons by lower energy electrons whereas under radio frequency the sensitivity to surface properties decreases since the contribution of secondary emission is very limited. Frequency increase is a solution to remove plasma instabilities induced by the edge cells. Heating the substrate induces a temperature gradient of about 200°C over 1mm decreasing the gas density close to the substrate and thus increasing ionization level. When the heated surface is anode the discharge is similar to a Townsend one, when it is the cathode the discharge is a glow one. The advantage is that in all the cases the energy is transferred close to the substrate supporting the transfer of reactive species on the surface.

The deposition rate must be optimized. It is limited by the power of the homogeneous discharge, and to a lesser extent when the substrate is heated, by the diffusion of reactive species. We have shown that the radio frequency discharge is 10 times more powerful and the deposition rate reaches 10 Å / s for dense a-SiNx: H. Moreover, in collaboration with Adrien Toutant, we seek to use gas turbulence to increase the efficiency of precursor consumption. This activity should culminate in the development of a reactor capable of processing a 156x156mm<sup>2</sup> cell.

To assess the potential of AP-PECVD for photovoltaics is a necessary first step. However, to impose a new process it is preferable to open the door to new materials. Consistent with the international dynamics, we seek to further exploit the potential of plasma at atmospheric pressure. In the international ANR project with Canada, DBDBD, involving the Laplace and PROMES laboratories in France and INRS and Montreal University in Canada, the precursors used are not only gases or vapors but also solids. Nano-powders in suspension in a liquid will be introduced into the plasma to produce nanocomposites. The first step is to control the transport of particles, their dispersion and their interface with the plasma polymerized matrix. Two co-supervised thesis start in the frame of DBDBD.

## 4 NEW PLASMA SOLUTIONS FOR CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS PASSIVATION AND ANTIREFLECTION: SILANE FREE LOW PRESSURE PLASMA PROCESSES

Permanent personnel: L. Thomas, S. Quozola, F. Massines, E. Hernandez

Temporary personnel: J. Almeida, I. Bousquet, A. Soum-Glaude

PV electricity production forecasts indicate that 65% of the market will still be covered by crystalline silicon (c-Si) cells in 2020. This prediction should be achieved by reducing production costs associated with the emergence of new technological solutions. Nowadays, standard anti-reflective (ARC) and passivating SiN:H coatings are classically grown in industry using low-frequency (LF) or radio-frequency (RF) PACVD processes in SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> low pressure mixtures (growth rates  $R_g \ll 1$  nm/s). High density microwave plasmas appear then as an alternative to reduce production costs as they allow high growth rates ( $R_g \gg 1$  nm/s). Moreover, when decomposed in plasma, liquid precursors can be convenient to replace classical dangerous SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> gases, and can help to limit cost effective safety systems. Such coupling can be employed to grow dielectric hydrogenated silicon carbide, oxycarbides and oxinitride derivatives. Interest of these SiC(N,O):H coatings is related to the possibility to conveniently vary refractive index ( $n$ ) in a large domain and to look at c-Si passivating properties for PV applications by controlling atomic contents in the deposited thin films. A dual (microwave/LF) PACVD reactor where microwave excitation (2.45 GHz) is used to sustain the plasma, in which the substrate holder can be biased ( $V_{dc}$ ) with a LF generator (50 kHz), is employed to decompose Ar and/or NH<sub>3</sub> mixtures containing stable organosilicon precursors (TMS=tetramethylsilane and TMCTS=tetramethyl-tetracyclosiloxane), and grow a-SiC(N,O):H based thin films on silicon wafers. Such plasma configuration is interesting because of independency of volume plasma source and surface ion bombardment during growth. Results obtained using this configuration are compared to those performed in a more classical semi-industrial LF one (figure 11). Our studies aim at developing, i) introduction of secure liquid siliconized precursors to replace silane in Low Frequency (LF) classical PACVD, and ii) both replacement of silane and deposition process by ultra high frequency (UHF) plasma (microwave), then make comparisons, and finally iii) obtain both large range of optical index including the classical one of SiNH<sub>x</sub> ( $n=2,1$  for a thickness of 75 nm) and good passivation properties (200-250 microseconds for polycrystalline silicon cells).

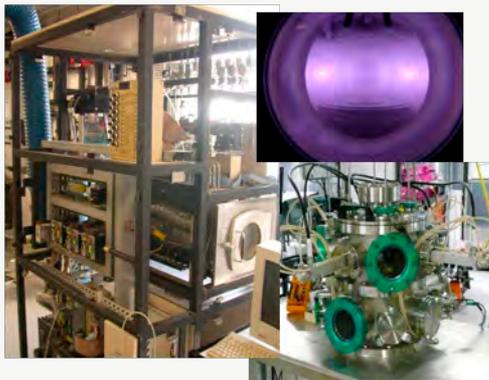


Figure 11: LF (left) and UHF (right) PACVD reactors

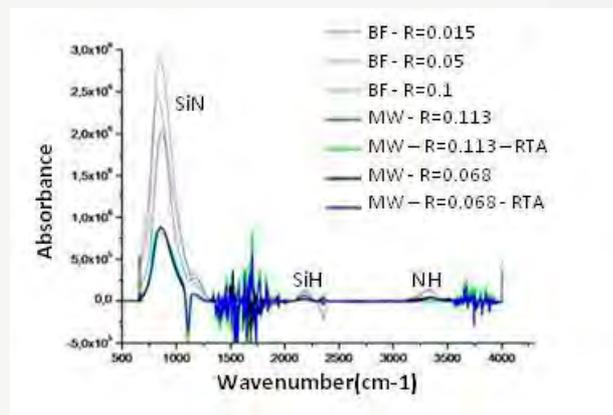


Figure 12: a-SiCN:H FTIR spectra : comparison of coating realized with low frequency (BF) and microwave (MW) PACVD for different TMS/NH<sub>3</sub> ratios before or after rapid thermal annealing (RTA)-.

A-SiCO:H films are obtained in Ar/TMS/TMCTS discharges where O content can be managed by %TMS/%TMCTS gases ratio in Argon or Vdc and temperature variations, respectively

through Si-O and Si-O-Si bonds addition or selective sputtering of the growing surface, as indicated by SRIM simulations, FTIR and EDS measurements. Large variations of  $n$  are obtained: in that case, it ranges from 1.7 to 2.15 (at  $\lambda = 634$  nm). A-SiCN:H are grown varying TMS/NH<sub>3</sub> ratios (R) in argon plasmas.

As revealed by deconvolution analysis of materials FTIR spectra (figure 12), UHF PACVD of TMS/Ar/NH<sub>3</sub> leads to films varying from “silicon nitride-like” materials that are close to SiNH<sub>x</sub> industrial reference and TMS/NH<sub>3</sub> LF coatings, obtained at low %TMS/%NH<sub>3</sub> ( $R = \%TMS/\%NH_3 < 0.5$  : SiN/SiNH band increase, NH<sub>x</sub> band varying from R-NH to R-NH<sub>2</sub>, and SiH bonds from HSi-Si to HSi-N), to “carbide-like” ones at high gas ratio (increase of Si-C and Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si, high CH/NH rate, HSi-C<sub>3</sub> environments respectively). At low R, refractive index is decreased as SiNH and NH<sub>x</sub> FTIR bands are paradoxically enhanced under ion bombardment. Such hydrogenation of the material could be attributed to the production of energetic secondary electrons ( $T_e$  up to 14 eV measured by Langmuir probe) from the biased surface that improve ionization of NH<sub>x</sub> to produce NH<sub>x</sub><sup>+</sup> gaseous species consequently participating to film formation. Carbon rich nitride and oxides, grown respectively at high TMS/NH<sub>3</sub> (Ar/TMS/NH<sub>3</sub> plasmas) and low TMCTS/TMS (Ar/TMCTS/TMS discharges) gas ratios, are obtained through crosslinking and sp<sup>3</sup> bonds enhancement by help of ion bombardment which leads to film densification and/or (H, Si) selective sputtering. For those coatings,  $n$  can raise values up to 2.3. As a comparison, most of coatings obtained in LF process are “nitride-like” materials. This is consistent to the fact that they are obtained with pretty low %TMS/%NH<sub>3</sub> gas ratios and same surface temperatures ( $R < 0.2$ ) and corresponds to optical index  $n$  varying from 1.95 to 2.24. Finally, in the whole range of experiments (process choice and experimental parameters range),  $n$  refractive index close to 2-2.15, that is suitable for antireflective coatings for c-Si solar cells (ARC), can be easily obtained.

Langmuir probe (LP) analysis used for electron densities measurements ( $n_e$ ) and comparison between microwave and LF PECVD plasmas lead to high  $n_e$  (few 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>) for microwave plasma, whereas  $n_e$  ranges between 10<sup>8</sup> and 10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup> for low frequency process. For UHF plasma, those electron densities result in high growth rates  $R_g$  that are ranging from 0.2-2.1 nm/s for Ar/TMS/TMCTS mixture to 0.2–4.8 nm/s when TMS is added to Ar/NH<sub>3</sub> plasma, in comparison to 0.1-0.3 nm/s obtained in our LF semi-industrial laboratory process.

In the end, passivating properties are investigated by quasi steady state (QSS-) and microwave ( $\mu$ -) photoconductance decay. They are determined before and after rapid thermal annealing to simulate the firing step of screen printing metallization. At the moment, minority carrier lifetime has been measured for a-SiCN:H films grown in LF PACVD process on FZ 2” Si wafers : 300  $\mu$ s is currently attained and such coatings have also been grown on 3” square multicrystalline n-type Si cells. Significant stability is maintained after rapid thermal annealing (figures 13 and 14). Values have to be compared to those obtained in UHF plasma process.



Figure 13: LF PACVD a-SiCNH film coated on a polycrystalline Si square wafer

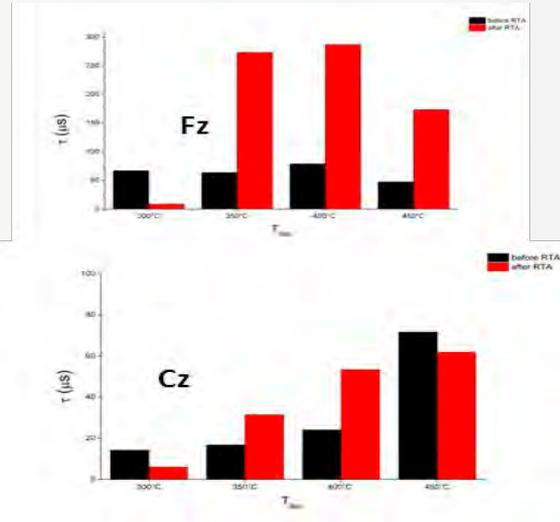


Figure 14 : Minority carriers lifetime measured before (black) and after RTA annealing (red) on LF SiCN:H coated Fz and Cz silicon wafers (evolution versus elaboration temperature)

## 5 NEW PLASMA SOLUTIONS FOR CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS PASSIVATION AND ANTIREFLECTION: a-SiN<sub>x</sub>:H IN-LINE COATING BY ATMOSPHERIC PRESSURE PACVD

Permanent personnel: F. Massines, S. Quoizola, E. Hernandez

Temporary personnel: D. Graves (Pr invité U. Berkeley), G. Laroche (Pr invité, U de Laval, Québec), P. Lecouvreur, H. Nizard, J. Vallade

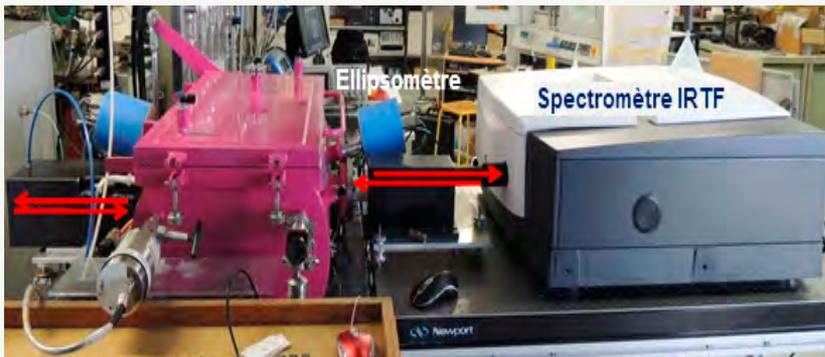


Figure 15: Atmospheric pressure plasma deposition reactor connected to an infrared spectrometer to analyze the plasma chemical composition as a function of the position and an ellipsometer for measuring the thickness and optical properties of the layer without reactor opening.



Figure 16: Photography of a 5x5 cm<sup>2</sup> solar cell with an AP-PECVD antireflective and passivating coating.

Our first attempt to show the feasibility of atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition (AP-PECVD) on solar cells consists in depositing a-SiN<sub>x</sub>:H on crystalline silicon cells. The scientific objective is to understand the mechanisms that connect the input

parameters of the process, the characteristics of the plasma, the structure and chemistry of the thin film and its optical and passivation properties. For the latter we have relied heavily on the comparison between the standard layer deposited at low pressure by INES and the atmospheric pressure one also made from  $\text{SiH}_4$  and  $\text{NH}_3$ . This study was conducted as part of the ADEME SiNPA project that involves Air Liquide, INES and LAPLACE. It continues with a thesis co-financed by ADEME and Air Liquide.

Deposits are made by direct plasma with the configuration shown in Figure 7. They are uniform on substrate moved in the plasma. An initial study showed a systematic difference between results obtained at low pressure and atmospheric pressure (black and red curve, Figure 17). This was explained (thesis Paul Lecouvreur) by a greater Si/N ratio at PA inducing a higher absorption of the layer for a same refractive index. This difference is a consequence of the in-line configuration. It has been associated with (i) a nano-porosity connected to the passage of the sample outside the plasma zones shown by TEM photographs and an extensive analysis of the ellipsometric measurements related to the modeling of the layers optical properties (ii) the chemistry gradient through the sample thickness due to the evolution of the chemical composition related to the reactant evolution as a function of the residence time in the plasma. This understanding has resulted in finding solutions to improve the properties of a-SiNx:H made at atmospheric pressure. Gas flow modeling (in collaboration with Adrien Toutant, team TE) revealed the presence of gas recirculations in the outlet (Figure 17). The addition of deflectors removed these recirculations and leads to denser layers (green curve in Figure 17) showing that the products formed outside the plasma zone can also be integrated into the layer as it travels in these areas. This gradient has been studied on static samples showing a strong variation at the plasma entrance. This variation is related to the difference in settling time flows of species containing nitrogen and silicon. Indeed, in the mixture  $\text{Ar}/\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3^+$  ions are dominant at low frequency and their travel time is of the order of microseconds while the time scale of  $\text{SiH}_x$  diffusion is in milliseconds. Extend the electrodes has increased the length of the zone where chemistry is stabilized. These reactor modifications allowed obtaining antireflection layers comparable to low pressure one (Figure 17). To better study the chemical kinetics as a function of gas residence time, the reactor has been equipped with a gas infrared spectrometer. The completed system quantifies 2ppm of  $\text{SiH}_4$  and 42ppm of  $\text{NH}_3$  from with a spatial resolution of 2mm. This arrangement has been settled in collaboration with Prof. Gaétan Laroche of Laval University in Quebec.

The study of surface passivation is underway. QSSPC and  $\mu\text{PCD}$  measurements of minority carriers' lifetime are performed in PROMES before and after contact annealing simulation. They had shown the importance of surface contamination both in the deposition reactor and in the annealing oven. For FZ wafer (from 1 to 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) lifetimes of the 800 $\mu\text{s}$  and 300 $\mu\text{s}$  have been measured respectively before and after annealing. We will try to understand this behavior which is not related to poor interface between the deposit and the wafer as shown in the TEM picture in Figure 18.  $\text{SiN}_x$  fixed charges will be assessed in particular by the method of the thermal wave through collaboration with Olivier Fruchier, from ELIAUS-PROMES team. Cells were performed at INES, the yield is lower by one point compared to that obtained with the a-SiNx:H deposited at low pressure. This difference is explained by the lack of deposit conformity on a textured surface and the too weak volume and surface passivation.

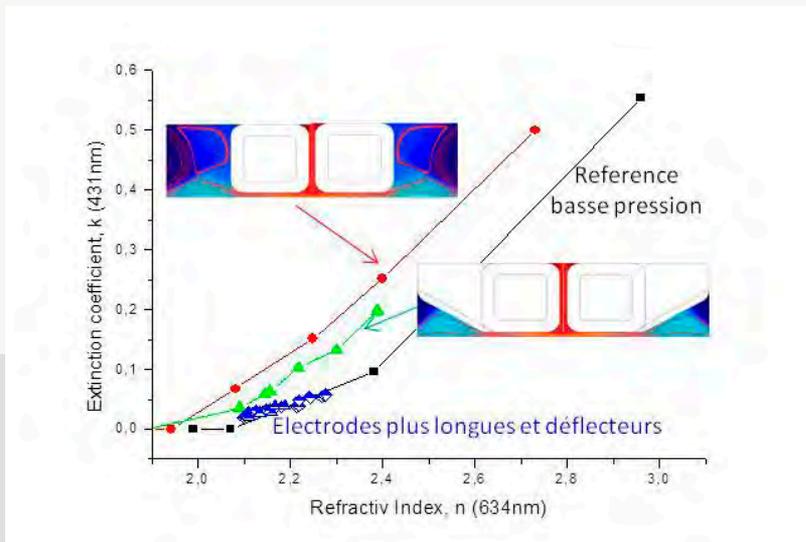


Figure 17: Evolution of a-SiNx:H absorption as a function of the refractive index for low pressure reference and atmospheric pressure coating made with different reactor configurations: . in red, the initial configuration with gas recirculation at the barrel outlet, in green with deflectors avoiding recirculation, in blue with larger electrodes.

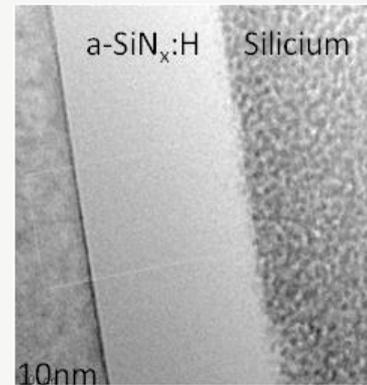


Figure 18: TEM photography of a coating after thermal annealing showing interface quality and the coating density

In the future in addition to studying the passivation we will seek to study the chemical kinetics in the gas phase with IRTF absorption and UV-Vis emission and in the thin film. The aim will be reducing the chemical composition gradients in the thickness of the deposit and secondly promote secondary chemistry leading to SiN. The plasma excitation is an important parameter. It changes very strongly the energy and the density of electron which initiate the chemistry. Repetitive nano-pulsed excitation will also be tested as well as plasma modulation. The UV photon flux linked to the formation of excimer Ar<sub>2</sub> in Ar plasma can degrade the cell. To eliminate this possible contribution, nitrogen will be considered as a carrier gas with the square current excitation developed in LAPLACE that allows to increase the power and stability of homogeneous discharges in this gas. A liquid source has also been installed on the reactor in order to achieve SiNOCH without silane and to improve coating conformity on texturised surface thanks to the lower reactivity.

## 6 MULTISCALE STUDIES: FROM MECHANICAL TO PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Permanent personnel: S.E. Grillo, K. Djessas, H. Glénat, E. Hernandez

Temporary personnel: D. Mohamed Said, H. Mahdhi, R. Mendil.

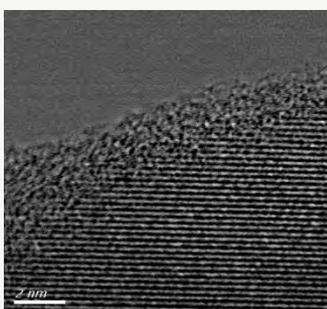


Figure 19: STEM image of the wear debris showing the presence of graphitic particles producing a self-lubricating process.

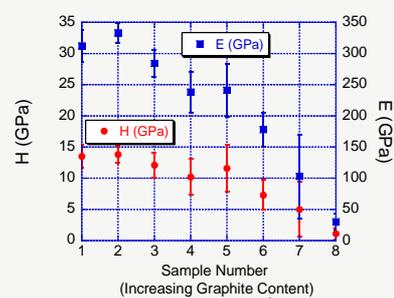


Figure 20: Variation of the mechanical properties as a function of graphite content.

The main purpose of this activity is to clarify the relationship between the nano-structure of materials and their macroscopic properties (tribological, thermo-mechanical and, more recently, photovoltaic).

One of our projects in this field deals with the tribological properties of WCCoCr composites employed in aeronautical applications. Our aim is to understand the macroscopical mechanical behaviour in terms of the 'third body' nanostructure and of the chemistry of the surfaces in contact.

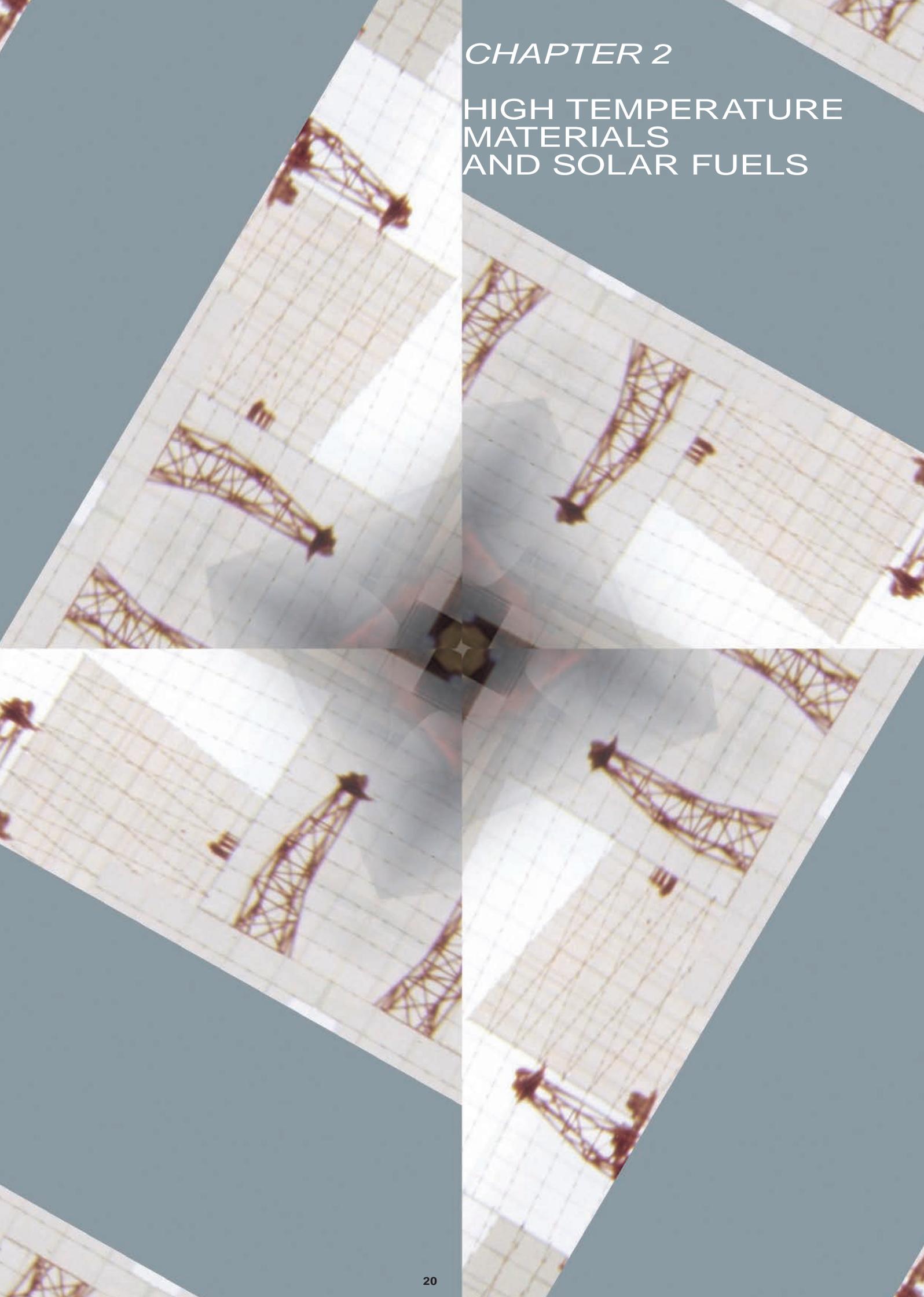
The coatings are constituted of WC particles incorporated into a CoCr matrix and are synthesised by HP-HVOF (High Pressure-High Velocity Oxi-Fuel). Lubricating particles (such as graphite and h-BN) were added into the coatings in different quantities with the aim of improving their tribological properties. A first project, financed by the French National Research Agency, dealt chiefly with the mechanical and tribological characterisation of these materials at a macroscopic level. We have then pushed our researches further by carrying out a series of microstructural and chemical characterisation studies, with the aim of understanding the tribological processes at a more fundamental level. This was made possible also by the employment of cutting edge characterisation techniques, some of which were used within a collaboration with Paris XI University. For example, the use of STEM (scanning transmission electron microscope) coupled with EELS (electron energy loss spectroscopy) allowed us to understand under which conditions the graphitic particles are released at the contact interface, and thus give rise to a self-lubricating process.(Figure 19). This enabled us to determine the optimal graphite content in the coatings and to avoid degradation of other mechanical properties caused by excessive quantities (Fig. 20).

A similar approach is currently used in the study of a second class of materials: that of the Zn-chalcogenides alloys ( $ZnS_xSe_{1-x}$ ) in the form of nanostructured thin films. The source material is a powder of nanometric grain size, synthesised by solvothermal or hydrothermal methods at the University of Gabes, with which we have a strong collaboration in this field. The coatings are deposited by rf-magnetron sputtering at PROMES. These composites are potential candidates for mechanical applications and are very promising materials for optoelectronic and photovoltaic applications, particularly for CIGS based solar cells. Their aging is partly due to mechanical degradation caused by defects propagation, thus leading to wear (in tribological applications) and a decrease in efficiency in energy conversion (in photovoltaic applications). A suitable simulation by nanoindentation is thus being carried out in order to understand the defect propagation mechanism and to optimise the composite for its different applications.

In this context, preliminary studies on Zn-chalcogenides ( $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $Zn_{1-x}Be_xTe$ ) synthesised at New York City College have allowed us to show how their mechanical properties are directly enhanced by an increase in the covalent character of the bonds. We have also discovered a percolation phenomenon in the variation of their macroscopic mechanical properties as a function of their chemical composition, and related this to the strength of individual inter-atomic bonds, which we probed using Raman spectroscopy.

## CHAPTER 2

# HIGH TEMPERATURE MATERIALS AND SOLAR FUELS



## HIGH TEMPERATURE MATERIALS AND SOLAR FUELS

The team “High Temperature Materials and Solar Fuels” develops research in three ways: the development of nanomaterials by solar processes SPVD (Solar Physical Vapor Deposition), the physico-chemical characterization of ultra-refractory materials in extreme conditions of temperature in controlled environment (chemical, reduced pressure ...) and in the general framework of the conversion of solar energy, the production of energy carriers by clean and innovative processes. All these themes largely used solar furnaces to simulate extreme conditions of temperature, controlled atmosphere environments encountered in the use of some materials in fields such as space and energy. Research can thus qualify these materials and, in particular, the properties and surface interactions in highly reactive plasmas such as non-equilibrium environments or highly ionized. The applications concern the wall materials of the future fission reactors (Generation IV), the future solar receivers of next solar power plants and the protective materials (heat shields) of solar probes (Solar Probe Plus, PHOIBOS) and reusable space vehicles (IXV). This research requires the development of original reactors and efficient methods of temperature measurement (pyroreflectometry) and surface properties of the studied materials.

Research conducted in the topic “High Temperature Materials” interests on the one hand, the study - numerical and experimental – of the physical and chemical behavior of materials brought to very high temperatures (2500 K) in gaseous specific environments (air plasma, CO<sub>2</sub> or hydrogen ion flux at low energy (keV), inert gas, VUV ...) and to study the synergistic effect due to the coupling of these constraints on the materials, and on the other hand, the in situ measurement of high temperatures and thermal radiative properties of the materials in these harsh environments. Research also involves the elaboration of nanomaterials by solar processes - doped oxides or carbides - to obtain interesting properties (photo-catalysis, luminescence, medical applications for oxides; hardness, corrosion resistance, for carbides).

In the topic “Solar Fuels” research relates to the production of synthetic fuels (H<sub>2</sub>, syngas, synthetic fuel) from concentrated solar energy through thermochemical processes without emitting greenhouse gases. The proposed approach aims for example the development and the full characterization of innovative thermochemical cycles based on oxides for the production of CO and H<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and solar energy. This approach allows a significant decrease of the temperature of dissociation of molecules by the implementation of a cyclic redox process. In addition, processes for solar recovery and conversion of CO<sub>2</sub> into fuels are also being developed. The fields to study are relative to the synthesis of active materials, as well as the complete characterization of the reactivity of chemical systems by thermodynamic and experimental studies, the experimental/modeling study of solar reactors, and the analysis/optimization of processes that can be coupled to a solar power plant.

All the topics of the research team MHTCS are oriented towards the development and the optimization of materials properties for use in harsh conditions, the characterization, modeling and prediction at different scales (material, reactor, process). The technological breakthroughs concern the control of in situ measurements in high temperature reactors and coupled constraints, the reactivity control in harsh environments, the evaluation of the lifetime of materials (space probes, solar receivers ...) and the process optimization for large-scale production of high-value materials and energy carriers.

# 1 HIGH TEMPERATURE REACTIVITY OF UHTC MATERIALS IN AIR FOR FUTURE SOLAR RECEIVERS

Permanent personnel: L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, G. Libaude, E. Bêche

Collaboration: D. Sciti, L. Silvestroni (ISTEC-CNR, Italie)

The development of sintering techniques enables the elaboration of massive samples of zirconium and hafnium carbides (ZrC, HfC) with excellent mechanical properties at very high temperature ( $T > 2000$  K) that make them applicable to extreme conditions. These ultra-high temperature ceramics (UHTC) could be used for the conception of the future receivers of concentration solar power plants, able to work at higher temperature than the current ones made of metallic alloys or silicon carbide, and these materials would therefore provoke a technological advancement by improving the efficiency of the conversion incident solar energy - delivered electrical power. The main bottleneck to overcome is the poor resistance to corrosion of these materials in air. Oxide growth rate may be decreased by the incorporation of silicon, silica being known as a protective oxide reducing the oxygen diffusion. This action is led through collaboration with ISTEC-CNR laboratory from Faenza, Italy. Studied materials are composite ceramics elaborated at ISTEC: ZrC/30%vol.MoSi<sub>2</sub>, ZrC/30%vol.TaSi<sub>2</sub> and HfC/30%vol.MoSi<sub>2</sub>. The samples with MoSi<sub>2</sub> additive have been elaborated using pressureless sintering at 2220 K, those with TaSi<sub>2</sub> additive using hot pressing under 30 MPa at 1970 K. The experiments have been carried out on the REHPTS reactor, presented on figure 1. Samples of each composition have been oxidized during 20 minutes at a constant temperature in the range 1800 - 2200 K. The reactor is open, allowing a free circulation of air under an atmospheric pressure of 87 kPa. Experiments have been filmed; figure 2 presents some video captures after 15 minutes oxidation at 2000 K. We observe on figure 1-2 the impact of the material composition on its resistance toward oxidation. The oxide layer formed on HfC/MoSi<sub>2</sub> breaks. The liquid oxide at the surface of ZrC/MoSi<sub>2</sub> forms bubbles, whereas the one covering the ZrC/TaSi<sub>2</sub> is less deforming. Complementary analyses using SEM coupled with EDS have evidenced some differences in the composition of the oxide layers, which could explain these different behaviors. Whereas the oxide grown on ZrC/MoSi<sub>2</sub> mainly involves zirconia ZrO<sub>2</sub> and silica SiO<sub>2</sub>, the oxide formed on ZrC/TaSi<sub>2</sub> is mainly the mixed phase TaZr<sub>2.75</sub>O<sub>8</sub>. After oxidation, the presence of HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and HfSiO<sub>4</sub> has been noticed at the surface of HfC/MoSi<sub>2</sub> samples. This work evidenced that the use of the TaSi<sub>2</sub> additive could limit the damage of the material at very high temperature, but the main drawback is that materials elaborated with such additive are more fragile than the ones elaborated with MoSi<sub>2</sub> additive. This study is in progress with different compositions with lower content of additive and on a larger temperature range, including particularly lower temperatures (1400 - 1600 K) closer to the «solar receiver» application.

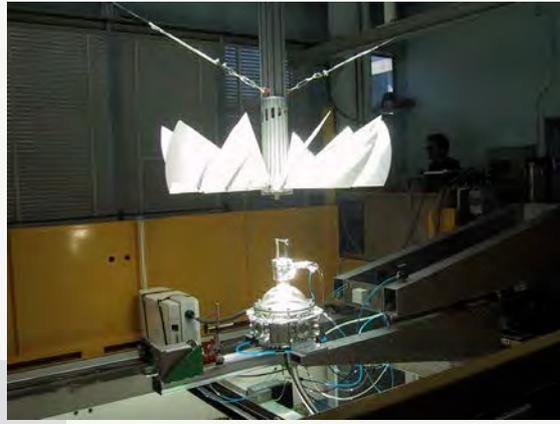


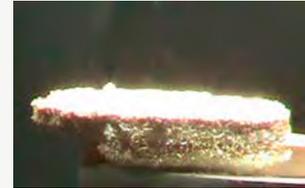
Figure 1: REHPTS reactor at the focus of the 5 kW solar furnace



ZrC-MoSi<sub>2</sub>



ZrC-TaSi<sub>2</sub>



HfC-MoSi<sub>2</sub>

Figure 2: Video captures after 15 min. oxidation at 2000 K in air of samples with different compositions

## 2 ACTIVE OXIDATION OF SiC/SiC COMPOSITE IN IMPURE HELIUM FOR THE GFR (GEN IV)

Permanent personnel: M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, G. Libaude, E. Bêche

Temporary personnel: K. Dawi

Collaboration: F. Audubert (CEA Cadarache)

SiC/SiC ceramic composites are planned for the cladding of the nuclear fuel in the future 4<sup>th</sup> generation systems. A pyrocarbon interphase enables to separate the fibers from the matrix. To avoid any consumption of this interphase, the composite is coated with a layer of cubic SiC (β-SiC). This study aims at determining the oxidation behavior of such composites in the conditions of the fast-neutrons reactors with gas coolant (GFR), i.e. in helium with residual oxygen content (2 or 20 ppm), in a temperature range going from nominal working conditions (1100 to 1500 K) up to accidents (up to 2300 K).

ASiC/SiC composite manufactured by Snecma Propulsion Solide (now Herakles, France) has been tested on the solar reactor REHPTS. The experiments were carried out in helium at a total pressure of 10<sup>5</sup> Pa, oxygen partial pressure being either 0.2 or 2 Pa. Figure 3 presents the variation of the mass loss rate versus temperature. Passive oxidation with the formation of a protective solid SiO<sub>2</sub> layer occurs below 1600 K in these conditions. Beyond this temperature, the oxidation is active with the formation of gaseous SiO and continuous attack of the material, with higher slope when the temperature increases. A first change in the slope occurs at 1970 K, the oxygen partial pressure being either 0.2 or 2 Pa. SEM cross-section images have shown that there is a debonding between the β-SiC coating and the composite at high temperature, oxygen may therefore diffuse faster inside the material and attack the pyrocarbon interphase. The second change in the slope occurs either at 2070 K (pO<sub>2</sub>=0.2Pa) or 2170 K (pO<sub>2</sub>=2Pa).

Thermodynamic calculations evidenced the stability of gaseous species resulting from the SiC sublimation ( $\text{Si}$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{SiC}_2$ ) beyond these temperatures for both the partial pressures. Supplementary mass losses due to the sublimation may therefore explain this increase in the material mass loss rate. SEM images of figure 4 show a sharp damage of the surface that increases with temperature with creation of cracks (b) and grain growth of SiC along with a high porosity (c). This study has been led thanks to the support of the CEA Cadarache and was stopped by end of 2010 due to the new strategic orientations towards 4<sup>th</sup> generation (choice of the liquid sodium systems and temporal renouncement toward the development of gas systems).

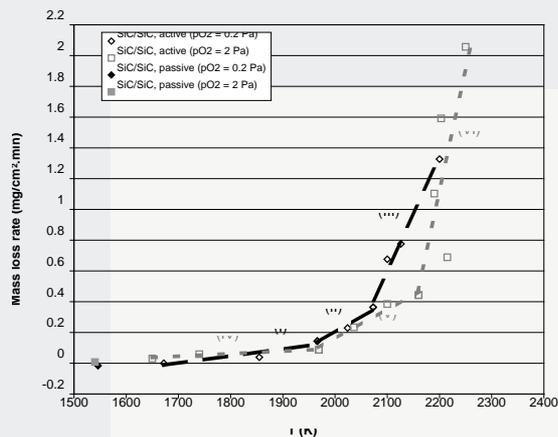
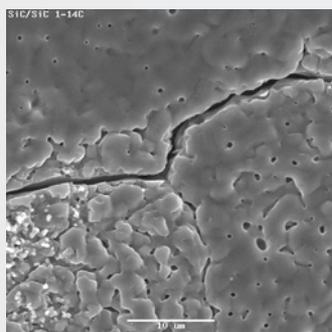
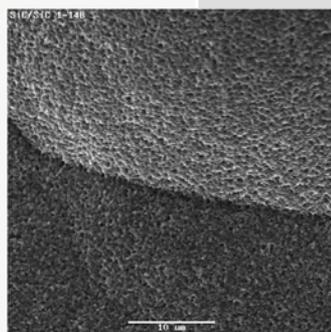


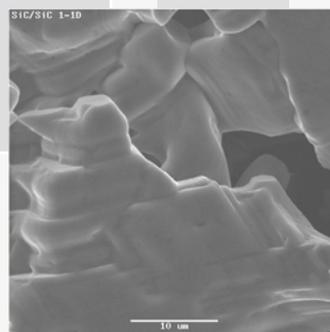
Figure 3: Variation of the mass loss rate of SiC/SiC composite according to the temperature and to two oxygen partial pressures



(a)



(b)



(c)

Figure 4 : SEM images of the oxidized surfaces of the SiC/SiC composite in helium at  $p\text{O}_2=2\text{Pa}$  and  $T=1750\text{ K}$  (a),  $2170\text{ K}$  (b) and  $2260\text{ K}$  (c) (scale bar  $10\ \mu\text{m}$ )

### 3 PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOR AND THERMO-RADIATIVE PROPERTIES OF CARBON MATERIALS AND METALS UNDER EXTREME ENVIRONMENT (SOLAR PROBE PLUS AND PHOIBOS MISSIONS)

Permanent personnel: M. Balat-Pichelin, J.L. Sans, G. Libaude, D. Pérarnau

Temporary personnel: E. Brodu, J. Eck

Collaboration: J. Kasper (SAO, Univ. Harvard)

The Solar Probe Plus (SPP, NASA) mission will be the first approach of the solar corona in order to understand the heating of the solar corona, the latter being much warmer ( $20\ 000\text{ K}$ ) than the sun ( $6000\text{ K}$ ) and the acceleration of the solar winds, answering two fundamental questions of solar physics. During its mission SPP will perform 24 orbits over a period of 7 years including

3 orbits with a perihelion distance of 9.5 solar radii (Rs) and a total of 961 hours spent at a distance less than 20 Rs.

Thus this trajectory will allow to observe and to analyze the corona and the solar winds at different phases of the solar cycle. The choice of the materials of the heat shield and parts of on-board instruments is of the utmost importance given the hostile environment near the Sun (high temperature, proton bombardment, VUV radiation). Meanwhile, at the European level, a solar probe mission is also planned and was proposed by ESA in the Cosmic Vision program. The PHOIBOS (Probing Heliospheric Origins with Inner Boundary Observing Spacecraft) mission uses the same scientific goals as the old mission Solar Probe (SP, NASA), but proposes different probe geometry and orbit, one alternative solution to answer. About the probe, it is based on geometry and instrumentation of Solar Probe as they were defined by the scientific team (STDT) appointed by NASA.

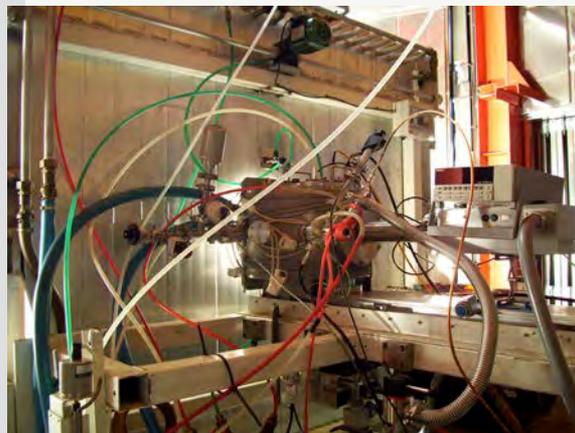


Figure 5: MEDIASE reactor at the focus of the 1 MW solar furnace with an ion gun, a high-power VUV source, an open source mass spectrometer, a quartz-crystal microbalance and a pyroreflectometer.

We therefore examined on the one hand, the materials for the heat shield (C/C composites coated or not by pyrolytic BN) and on the other hand, those for the instruments SWEAP (W, W/25Re, Re) and FIELDS (Nb, Ti ...) where a collaboration was established between NASA and CNES, our laboratory, the Smithsonian Astrophysical Observatory at Harvard University and the Space Sciences Laboratory at UC Berkeley. These studies include the modeling of the ion/material interaction using TRIM and TRIDYN codes, thermodynamic calculations using GEMINI code and experiments on the reactor MEDIASE implemented at 1 MW solar furnace (Fig. 5). TRIM software was used to assess the impact of each of the ions, hydrogen and helium, and depending on their respective impact energy, characteristic of different types of solar wind (fast or slow). Phenomena such as sputtering of carbon, implantation or backscattering of the incident ions were considered and compared.

The TRIDYN software has enabled meanwhile to evaluate more precisely the interaction between the solar wind and carbon constituting the shield. Indeed, it is possible to simulate an ion beam of different ions and different energies. GEMINI software was used to evaluate the formation of hydrocarbons that may occur between the hydrogen ions of the solar wind and the carbon of the heat shield. Figure 6 shows the sputtering yield of carbon depending on the nature and composition of the solar wind. It is found that the most influential parameter is the mass of the incident particle. Indeed, it is with a helium ion bombardment that the calculated rates are greatest. On the other hand, a higher incidence of energy does not mean a higher sputtering rate. This can be explained by the fact that the collision cascades generated penetrate deeper into the material and the average distance that the particles must travel to reach the surface

becomes higher: in this case, their energy is insufficient to cross the potential barrier of the material surface. On the other hand, a parallel between the sputtering rate of the solar wind (95% and 5% H He), and those determined for hydrogen alone under the same conditions can be established with respect to their neighboring values. This led us to use in experiments only proton bombardment.

Experimentally, the behavior of C/C composites differing by their preparation method and/or their final heat treatment was studied at high temperature with and without VUV radiation coupled. An example of result is shown in Figure 7 for the composite SEPH which emits more gaseous species at high temperature in presence of VUV radiation, this leading to a possible pollution for the measurements made by the onboard instruments.

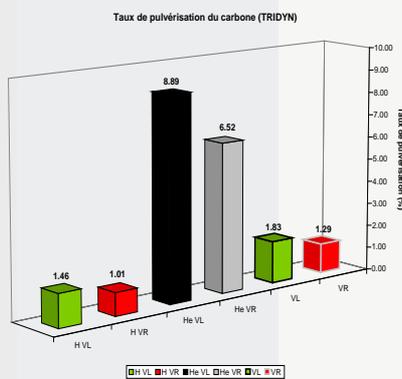


Figure 6: Sputtering yield of carbon by hydrogen ions (H) and/or helium (He) based on their contribution in slow (VL) or fast (VR) solar wind.

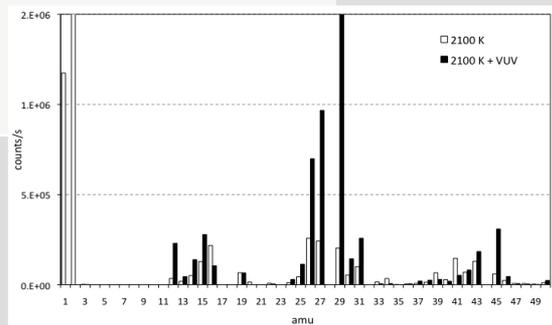


Figure 7: Mass spectrum of the C/C composite SEPH with (black) and without (white) VUV radiation.

After studying the physico-chemical behavior of these carbon materials, micro-structural characterization by SEM, XRD, Raman, XPS are performed and the measurement of thermo-radiative properties among them the  $a_s/e_T$  ratio which determines the heat balance of the shield. Similarly, for the onboard instruments facing the sun, a wide range of metals (W, Re, W/25Re, Nb, Ta, Ti, Mo) was investigated with the same objectives: study of the physico-chemical behavior with coupled constraints (high temperatures and proton bombardment) and measurement of the thermo-radiative properties. The total hemispherical emissivity (0.6-40 mm) and the solar absorptivity (0.6-2.8 mm) were measured for different compositions and surface states as a function of temperature up to 2500 K. Several temperature cycles were accumulated on a single sample to observe the effect of aging and the possible modification of the material on the thermo-radiative properties. In addition to the in situ analyses, ex situ characterization before and after treatment were carried out by SEM, XRD, BRDF and roughness measurement. The values of the solar absorptivity  $a_s$  and total hemispherical emissivity  $e_T$  of different metals are significantly reduced by the addition of proton bombardment compared with those only exposed to high temperature, this being due to etching and smoothing of the surface due to ion bombardment. By cons, the  $a_s/e_T$  ratio decreases with increasing temperature and tends towards an asymptotic value (Fig. 8).

These studies are in progress for a C/C composite coated by pyrolytic BN and other refractory

metals considered for the onboard instruments.

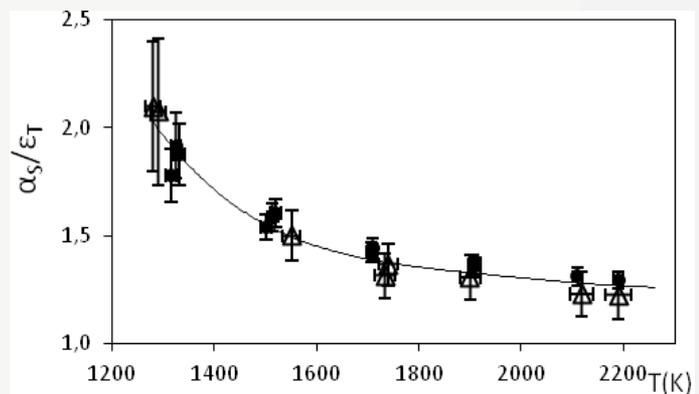
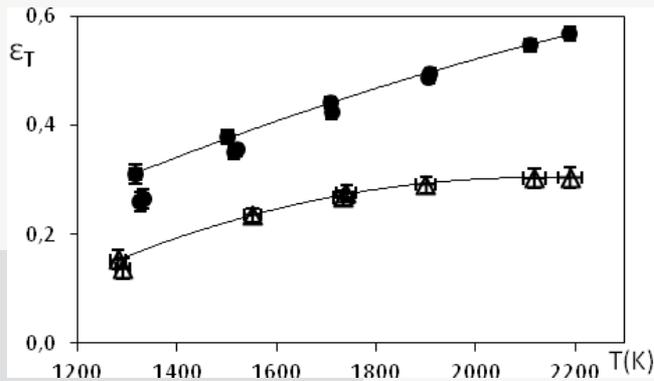


Figure 8: Evolution of the total hemispherical emissivity ( $\epsilon_T$ ) and of the ratio of the solar absorptivity ( $\alpha_s$ ) to  $\epsilon_T$  versus temperature for the W-25%Re alloy (filled circles: high temperature only ; open triangles : high temperature + ions).

#### 4 HETEROGENEOUS CATALYSIS AT HIGH TEMPERATURE IN A CO<sub>2</sub> PLASMA - SIMULATION OF A MARTIAN ENTRY

Permanent personnel: M. Balat-Pichelin, G. Libaude

Temporary personnel: J. Iacono

Collaboration: P. Boubert (CORIA, Rouen), A. Vesel & M. Mozetic (JSI, Ljubljana, Slovenia)

During the reentry of a spacecraft in the Martian atmosphere, the CO<sub>2</sub> - main gas - in interaction with the vehicle wall is highly compressed by a shock wave, causing a consequent increase of its temperature and its transformation into plasma. These phenomena make the reentry phase particularly delicate, the material of the vehicle wall can be modified by oxidation and temperature increased because of its potential catalycity. For thermal protection ceramics as SiC, two phenomena are to be considered: oxidation and catalycity. Knowledge of these phenomena and their quantification in models is essential for engineers to size the trajectory and thermal

protection system to withstand extreme conditions during re-entry. For oxidation, a limit of the use of the material is defined by the pass in active oxidation. This limit must be determined for the chosen material. As for the catalycity, the recombination of oxygen atoms and CO molecules must be studied because it leads to an increase in temperature of thermal protection materials.

The solar reactor (MESOX) (Figure 9) developed in our laboratory allows to study the materials considered for the heat shield in conditions representative of re-entry (high temperature, plasma in chemical and thermal non-equilibrium ).

One of the advantages of the MESOX set-up is the decoupling of heat and chemistry: the material is not heated by the plasma but mainly by the concentrated solar radiation, the plasma can be of constant composition (density of neutral species, degree of dissociation) and the temperature significantly different (from 900 to 2500 K). During 2010-2012, we focused our research on two points:

- The modeling of the reactor MESOX using ANSYS-FLUENT code to know the plasma flow, the rate of dissociation, the density of neutral species to be compared with experimental measurements
- The experimental measurement of the heterogeneous recombination coefficient at the surface of different ceramics.

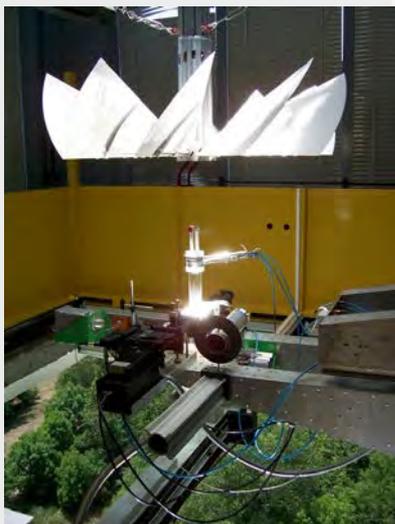


Figure 9 : MESOX solar reactor at the focus of the 5 kW solar furnace and image of the CO<sub>2</sub> plasma

The modeling of the reactor MESOX is performed in two steps. Initially, the modeling is done in the absence of sample. Collaboration with the VKI (Von Karman Institute, Belgium) allowed us to have the physical properties of the plasma (stoichiometry, viscosity, conductivity ...) depending on the temperature, for a given pressure. The choice of the reaction model for the plasma has finally settled on a model developed by CNES in these simulations. Indeed, there are few models in the literature to model a CO<sub>2</sub> plasma and the two main models (Park and McKenzie) underestimate the plasma temperature and thus the concentration of atomic oxygen. However, the concentration of atomic oxygen in the area where the sample must be, although higher with the CNES model ( $7.10^{21}$  atoms/m<sup>3</sup>) (Figure 10) is greater than the measured concentration in the reactor ( $10^{20}$  atoms/m<sup>3</sup>) using catalytic fiber optic probe (collaboration with the Josef Stefan Institute, Slovenia). This discrepancy may be partly due to the value of the nickel probe catalycity used in the experimental measurement. In a second step, we have undertaken the modeling of the reactor in presence of a sample. This section is under progress, the main challenge being to determine the adsorption on the surface because it is highly dependent on operating conditions (temperature and pressure). The experimental part is also seen in two parts: the characterization of the CO<sub>2</sub> plasma (composition and temperature), respectively using catalytic probe technique and optical emission

spectroscopy. This characterization is done in collaboration with CORIA Rouen for measuring the gas temperature. Spectral measurements of the CO bands lead to the determination of the rotational temperature by comparison with calculated spectra, the gas temperature being an essential value for the calculation of the recombination coefficient. On the other hand, the evaluation of the recombination coefficient of atomic oxygen and/or CO on different materials (SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was performed. The experimental profiles of the relative concentration of atomic oxygen obtained show a catalycity of these materials (decrease of the concentration of atomic oxygen near the surface). Nevertheless, it is essential to obtain accurate values of the recombination coefficient to know the gas temperature.

Prospects are, for the numerical simulation, the new modelling with sample, specifically taking into account surface reactions that can occur (adsorption, chemical reaction, desorption ...). On the experimental side, a measurement of the temperature profile of the gas above the sample will be conducted. Measurements on other materials are also considered, including nickel in order to know its catalycity, this material being used in fiber optic catalytic probe for measuring the density of atomic species in the plasma.

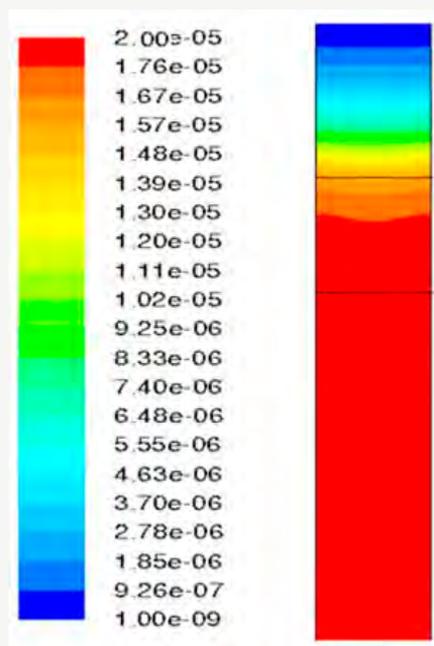


Figure 10: Density of atomic oxygen (kmol/m<sup>3</sup>) – CNES model

## 5 PREPARATION OF NANOPOWDERS BY SPVD - CHARACTERIZATION AND PROPERTIES

Permanent personnel: C. Monty, G. Péraudeau

Collaboration: A. Duzynska, L. Grigorjeva, C. Martinez Boubeta

The SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) process is a way to prepare powders with nanometric grains (<100nm). It is developed in the solar reactor Heliotron (maximum solar concentration about 16000, maximum energy around 2 kW) where vapors and/or smokes emitted by a material placed at the focus of a solar parabolic concentrator are collected by a cold finger or/and trapped on a nanoporous ceramic filter (fig. 11). Binary compounds such as,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3-6</sub> or ternaries such as Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O, Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O, Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-6</sub> have

been obtained, and also simple metals such as Fe, Zn or Al often associated to oxides (Zn et ZnO) or nanophases mixtures such as  $Zn_{1-x}Bi_xO + (Bi_{1-y}Zn_y)_2O_{3-z}$ . Depending on the aimed compositions for the nanophases, it is necessary to find ad hoc experimental conditions (air or argon pressure, solar flux, target composition). The studied properties appear generally different from those known for these materials, they can be increased or decreased or new properties can appear. The characterization of these nanopowders is mainly performed using X-Ray Diffraction diagrams and Scanning or Transmission Electron Microscopy. Complementary analysis methods are sometimes used (XPS, EDX, Raman...). Nevertheless, it is more often through the study of their properties that comes out the specificity of these 0D-nanomaterials. Some recent examples will enlighten this point of view.



Figure 11: Solar reactor Heliotron used to prepare nanopowders by SPVD.

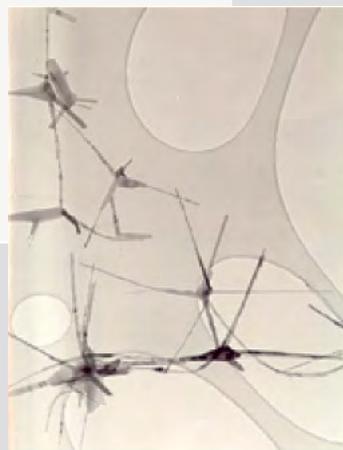


Figure 12: ZnO tetrapodic nanophases obtained by SPVD (the spikes diameter is around 40 nm).

### 5-1 ZnO, $Zn_{1-x}Al_xO$

SPVD is a very attractive method to prepare ZnO nanophases because this oxide sublimates producing dense smokes while the targets reach a temperature of the order of 600°C. With the Heliotron reactor, these temperatures can be reached when the incident solar flux is of the order of 500 W/m<sup>2</sup>. Figure 12 shows ZnO nanophases obtained by SPVD. They have a tetrapodic morphology and have better photocatalytic properties than TiO<sub>2</sub> nanophases. The luminescence properties of ZnO nanophases prepared by SPVD have been recently studied at 11 K as a function of pressure below 20 GPa (fig. 13). The results lead to estimate the influence of the size (< 65 nm) and of the defects on the electronic structure and on the internal stress in these nanocrystals. Studies of the influence of doping by Al on ZnO luminescence have been performed. A remarkable result has been obtained on  $Zn_{1-x}Al_xO$  SPVD nanophases: an intense blue luminescence (3.27 eV) has been evidenced on nanopowders prepared from ZnO targets prepared by plasma and containing 9% at. Al.

### 5.1 TiO<sub>2</sub>

The TiO<sub>2</sub> nanophases prepared by SPVD are in the rutile phase or in the anatase phase depending on the air pressure in the reactor. The rutile phase is the more stable at low temperature, the anatase nanophases are then in a metastable state. That could be due to the pressure induced by the surface curvature of the nanoparticles ( $\varphi = 30$  to 40 nm) or from the fact that the air flow that brings the particles is quenching them faster when the flow is larger.

### 5.2 MgO embeded Fe or Ni nanoparticles

MgO embedded Fe or Ni nanoparticles have been prepared by SPVD. These nanocomposites are bio-compatible and are of great interest for medical applications such as imaging or localized hyperthermia. These studies remind those performed on  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in earlier researches using SPVD.

The studies were performed in the frame of SOLFACE and SFERA European programs, in connection with several foreign teams. Several ways are now open, examples can be mentioned:

- New studies on photocatalytic properties of pure or doped (Zr) ZnO and  $\text{TiO}_2$  SPVD nanophases,
- New photoluminescence studies of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  SPVD nanophases (pressure effect...) and on more classical compounds ( $\text{ZrO}_2$  doped with Er,...),
- Preparation of Fe, FeO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles to eliminate Cr from effluents (fig. 14).

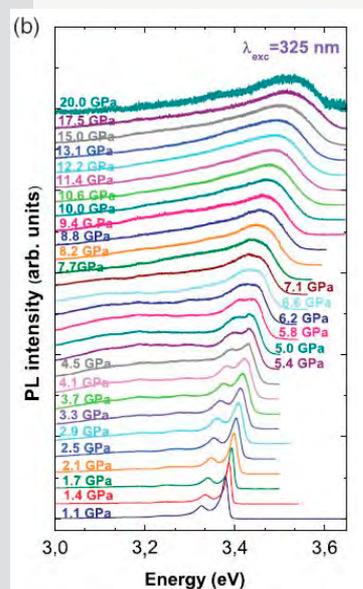


Figure 13: Photoluminescence spectra as a function of pressure for ZnO nanophases prepared by SPVD.

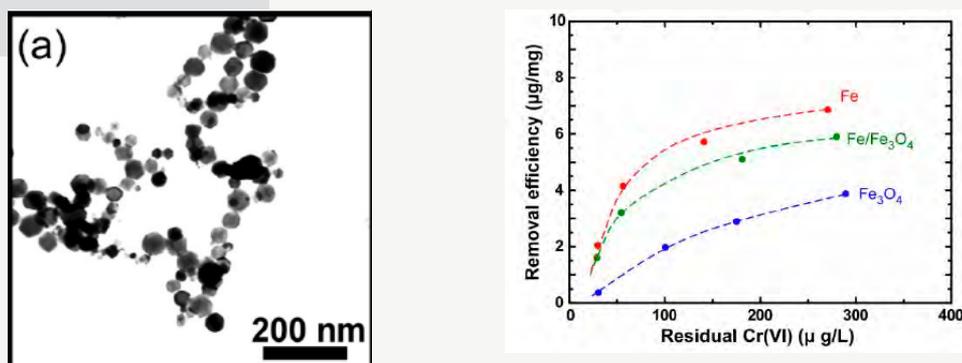


Figure 14: Fe nanophases prepared by SPVD (TEM) and Cr(VI) removal efficiency compared to other nanophases prepared by the same SPVD process.

## 6 SYNTHESIS OF CARBO-NITRIDE PHASES USING FILTERED CONCENTRATED SOLAR BEAM

Permanent personnel: G. Péraudeau,

Collaborations : N. Shohoji, L. Guerra Rosa

In recent years, nitrides as well as carbides and carbo-nitrides, of d-group transition metals have received increasing attention owing to their chemical and physical properties such as high hardness, good thermal stability, superior wear resistance, excellent corrosion resistance and relatively high electrical conductivity making them suitable for microelectronic applications, hard coating and medical devices. In the present work, carbo-nitrides synthesis was attempted with target temperature set at 2000°C under N<sub>2</sub> gas environment for Ti (IVB element), V, Nb, Ta (VB elements) and Mo, W (VIB elements). The samples tested, with disc shape of diameter 10 mm and thickness 4 mm, were prepared by uniaxially pressing of the metal powders at 400 MPa at ambient temperature. They were heated by concentrated solar beam delivered by a vertical axis 2 kW solar furnace consisting of a flat-surface mirror, a louvered shutter, a parabolic concentrator and a cooled sample-holder set in a Pyrex glass reaction chamber. The color filters were inserted between the louvered shutter and the parabolic concentrator. An optical pyrometer (HEITRONICS infra-red pyrometer model KT15, single color at 5mm wavelength) set at the center of the parabolic concentrator has allowed measuring the sample surface temperature. Two types of sample-holders have been used. Set-up A: the sample is placed in a graphite crucible covered by a 2 mm thick graphite disc lid. The focal spot of the pyrometer was adjusted at the center of the graphite lid top surface exactly as the hot spot of the solar furnace. Set-up B: the sample was placed in a graphite crucible without lid; the hot spot of the solar furnace was adjusted on the surface of the sample while the temperature was measured over the edge surface of the crucible. This zone was outside the hot spot of the solar beam and its temperature was about 300 K lower than that of the sample. Four sets of treatments were performed: group I using the set-up A, group II using the set-up B, group III using the set-up B and a 'sky blue' color filter that cuts more than 60% of the wavelengths between 500 and 700 nm and group IV using the set-up B and a 'medium yellow' color filter that cuts more than 80% of the wavelengths below 475 nm. Figure 15 illustrates the use of these filters.

### **6-1 Main results for the transition metals IVB and VB (Ti, V, Nb, Ta)**

All samples were examined by XRD for phase identification (after fcc means face centered cubic):

Group I (set-up A with graphite lid): fcc Ti(C,N) ; fcc V(C,N) ; fcc Nb(C,N) ; fcc Ta(C,N)

Group II (set-up B without graphite lid): fcc Ti(C,N) ; fcc V(C,N) ; tetragonal Nb<sub>4</sub>(C,N)<sub>3</sub> ; hexagonal Ta<sub>2</sub>(C,N) + fcc Ta(C,N)

Group III (set-up B with blue filter): fcc TiN ; fcc VN ; tetragonal Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> ; fcc TaN + hexagonal Ta<sub>2</sub>(C,N)

Group IV (set-up B with yellow filter): fcc Ti(C,N) ; tetragonal Nb<sub>4</sub>(C,N)<sub>3</sub> ; hexagonal Ta<sub>2</sub>(C,N) + fcc Ta(C,N)

For Ti specimens, blue sky filter efficiency was confirmed by visual inspection for color of reaction products (fig. 16). It is well known that fcc TiN and fcc TiC are fully miscible to form carbo-nitride with fcc structure and that the color and luster of TiN are practically comparable to

those of gold but the color of Ti(C,N) tends to blacken with increasing C content. Observation showed that the color of our samples tended to fade from golden to black in the order of: group III > group II > group IV > group I. The microstructure at the sample surface exposed directly to the concentrated solar beam was inspected by Scanning Electron Microscopy. The surface morphology of obtained carbo-nitrides varied with the inserted color filter even when XRD characterization of phases did not show any distinctive effect.

### 6-2 Main results for the transition metals VIB (Mo, W)

All samples were examined by XRD for phase identification:

Group I (set-up A with graphite lid):  $\beta\text{Mo}_2\text{C}$ ;  $\text{W}_2\text{C}$  + WC

Group II (set-up B without graphite lid):  $\beta\text{Mo}_2\text{C}$  (+ Mo); W +  $\text{W}_2\text{C}$  (+ WC)

Group III (set-up B with blue filter): Mo; W

The acquired XRD patterns showed no evidence of formation of nitride or carbo-nitride phases under any condition examined. The most remarkable aspect is the results obtained with the inserted 'sky blue' filter showing that the samples remained metallic and that no carbide or carbo-nitride was synthesized.

This work was performed under the auspices of the SFERA program in collaboration with researchers from LNEG (Laboratorio Nacional de Energia e Geologia) and USTL (Universidade Técnica de Lisboa).

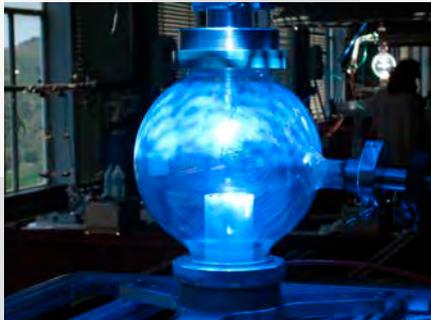


Figure 15: Reactor appearance during experiments (Sky blue and Medium yellow filters)



Figure 16: Photos of the samples of the Titanium series (R7 set-up A no filter, R15 set-up B no filter, R21 set-up B Blue sky filter and R29 set-up B Medium yellow filter)

## 7 SOLAR FUELS SYNTHESIS FROM WATER AND CARBON DIOXIDE USING THERMOCHEMICAL CYCLES

Permanent Personnel: S. Abanades, G. Flamant

Temporary Personnel: M. Chambon, A. Le Gal, G. Lévêque

The production of hydrogen and synthetic fuels (syngas, liquid fuels) from concentrated solar energy is of major interest for the mitigation of climate change and the development of sustainable energy carriers. The study aims at developing innovative solar thermochemical processes for fuels synthesis via H<sub>2</sub>O- and CO<sub>2</sub>-splitting cycles.



This process makes use of redox systems based on metal oxides for producing H<sub>2</sub>/CO and O<sub>2</sub> separately in two distinct steps (thus avoiding their recombination) at moderate temperature. The produced 'syngas' can then serve as the precursor gas for the synthesis of hydrocarbon liquid fuels, thus enabling H<sub>2</sub> storage. Moreover, the conversion of water and CO<sub>2</sub> into fuels from sunlight is a means of long-term storage and transport of solar energy. The objectives of the study are the development and the implementation of thermochemical redox systems for solar thermal fuel production. The involved research fields are the experimental validation of the reaction routes and the kinetic analyses of each step, the development and characterization of novel reactors and materials, the modelling and optimisation of chemical reactors. Ultimately, the research aims to propose innovative thermochemical cycles, to devise appropriate solar receivers/reactors (design, experimental testing, modelling), and to analyze suitable large-scale solar processes.

Thermodynamic and experimental studies have been performed on the reactive chemical systems. The feasibility of several cycles for H<sub>2</sub> and CO production has been demonstrated (ZnO/Zn, SnO<sub>2</sub>/SnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO, CeO<sub>2</sub>/CeO<sub>2-δ</sub> mixed ceria-based oxides). The research concerning volatile oxide systems (ZnO and SnO<sub>2</sub>) was related to the kinetic investigation of reaction steps and the determination of operating conditions for reducing products recombination with O<sub>2</sub> during cooling. The ZnO and SnO<sub>2</sub> solar dissociation step at high temperature was studied in a dedicated device under controlled atmosphere. This device was used to characterize the inverse recombination reaction of Zn and SnO with O<sub>2</sub> and to determine the kinetic parameters thanks to an inverse method that combines a reactor model with the results of powders characterization. Assuming a non-isothermal plug-flow reactor model for the recombination zone, an integrated mass balance on O<sub>2</sub> allowed determining the kinetic parameters of the reaction ( $n = 1.4$  and  $E_a = 32 \pm 3$  kJ/mol for Zn). The high-temperature reactions were then studied in solar reactors in order to synthesize the reduced species reactive with water or CO<sub>2</sub>. Experimental and theoretical studies have been carried out to develop chemical reactors and evaluate their performances (chemical and energy efficiencies). Solar reactor prototypes operating continuously at 1 kW-scale have been manufactured to study the oxides reduction and to test reactor concepts suitable for scaling-up (10 - 50 kW). A first solar reactor featuring a rotary cavity with particle injection (ZnO) in the high-temperature zone was qualified in continuous operation mode. A novel optimized solar reactor was then designed enabling the temporal measurement of several operating parameters (temperatures, O<sub>2</sub> concentration at the reactor outlet, Fig. 17), and the synthesis of significant amounts of solar Zn and SnO nanopowders (active materials) for the exothermal step.

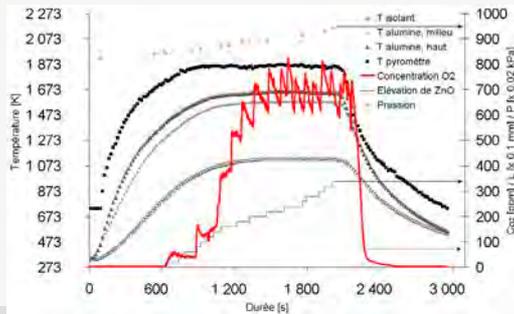


Figure 17: Temperatures and outlet O<sub>2</sub> concentration measurements in the solar reactor during ZnO dissociation.

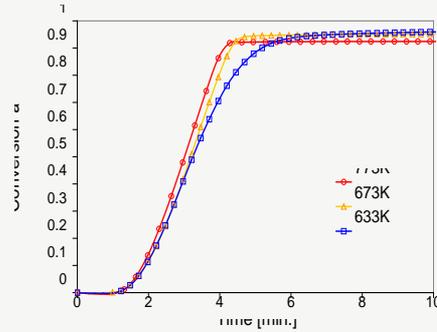


Figure 18: Reaction extents versus time for CO<sub>2</sub> reduction with Zn during isothermal TG runs (CO<sub>2</sub> mole fraction:  $y_{CO_2} = 50\%$ ).

These powders are composed of agglomerates of nanoparticles (10 - 50 nm) with a high specific surface area (20 - 60 m<sup>2</sup>/g). This vertical-axis cavity-type solar reactor (1 kW of power absorbed) effects the reaction above 1600°C at reduced pressure (about 20 kPa) with the compressed oxide reactant injected at the cavity base. This reactor was also used to determine the kinetics of the ZnO and SnO<sub>2</sub> dissociation reactions by fitting reaction models with experimental data. The theoretical work was thus focused on a reactor model coupling transport phenomena, radiation, and chemical reaction. In addition, the reaction of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> dissociation using the reactive solar-produced Zn and SnO-rich powders was studied in a thermobalance and a fixed-bed reactor to show the influence of temperature and H<sub>2</sub>O or CO<sub>2</sub> concentration on the reaction kinetics. Almost complete particle conversions were measured (Fig. 18) which proves that the synthesized materials are highly reactive with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. Activation energies of 43 and 88 kJ/mol and CO<sub>2</sub> reaction orders of 0.82 and 0.96 were obtained for Zn and SnO, respectively. A similar study on the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO system was also performed: solar-produced wüstite containing stoichiometric defects was more reactive than commercial wüstite powder. The final conversion was improved when increasing the temperature or decreasing the particle size. A final conversion of 93% was measured at 800°C for the FeO+CO<sub>2</sub> reaction (particle size between 30 and 80 μm). The next work will be devoted to the characterization of the solid/gas reaction systems at high temperature and the direct production of 'syngas' from H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> splitting.

Another developed research topic concerns the cycles based on mixed oxides such as ferrite (M<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) and doped ceria (M<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>). The use of mixed oxides allows decreasing the temperature of the reduction reaction below 1400°C, while maintaining the reactivity of the non-stoichiometric oxide with water in the range of 500 - 1000°C (hydrogen production). The developed research topics are the optimization of the materials reactivity by modifying their composition and morphology, and their utilization in a solar process, which requires suitable shaping and integration in a solar reactor. These mixed oxides can be supported on inert ceramic structures (porous foams) used as fixed solar absorbers to realize both cycle steps in the same reactor. Preliminary studies on the ferrite systems have shown proper reactivity during H<sub>2</sub> production, in particular NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, but material deactivation was observed during cycling. The objective was then to identify binary (or ternary) ceria-based oxides that can be considered for the splitting of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, and the associated synthesis methods. The tasks concerned the synthesis of different mixed oxide samples (ceria doped with compounds such as Zr, Ta, La, Gd, Sm, Y, Ti) and their reactivity characterization. These ceria-based compounds were selected because of their attractive solid-state redox properties and their better thermal stability compared to ferrites. Powders based on doped ceria (such as ceria-zirconia solid solutions, Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) were synthesized according to different soft chemistry methods and their reactivity during successive

cycles was demonstrated. The considered synthesis methods should be able to produce nano-materials with a suitable microstructure to minimize sintering during thermal reduction, while enabling their coating on inert ceramic supports. The influence of the doping metal M and of the temperature on doped ceria activity (for example  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  doped or not with a third element as Y, Gd, Sm or La) was studied (Fig. 19). Cycling experiments were carried out by thermogravimetry analysis to quantify the oxygen released or reincorporated during successive cycling steps with  $H_2O$  and  $CO_2$ . Increasing the Zr content (up to 50%) favored the material reduction (increase of reduction yield from 5% for  $CeO_2$  to 28% for 50%-Zr) and the powders morphology played an important role in the  $H_2O$  or  $CO_2$  splitting step. The  $H_2/O_2$  ratio for the 50%-Zr powder prepared by co-precipitation of hydroxides was 1.98 during the 1<sup>st</sup> cycle and 1.16 during the 2<sup>nd</sup> cycle, whereas the other powders, 10%-Zr and 25%-Zr, did not show any reactivity losses. Activation energies of 221 and 51 kJ/mol were estimated for the reduction and hydrolysis reactions, respectively. The powder synthesized via the Pechini method showed the highest  $H_2/CO$  production and the best thermal stability (432 and 241  $\mu\text{mol/g}$  of  $H_2$  and CO produced with 25%-Zr). A solar reactor integrating porous ceramic supports as solar volumetric absorbers was designed and modeled. This modeling that couples fluid flow, radiative transfers and reactions in the porous medium, aimed at predicting the influence of the input parameters (gas flow-rate, incident solar flux, porosity, length of the porous medium...) on the temperature of the solid (porous receiver) and of the fluid (carrier gas). Collaboration with RHODIA on this category of cycles has been implemented, which focuses on the investigation of novel compositions of rare earth oxides for  $H_2$  production and their integration in a solar reactor.

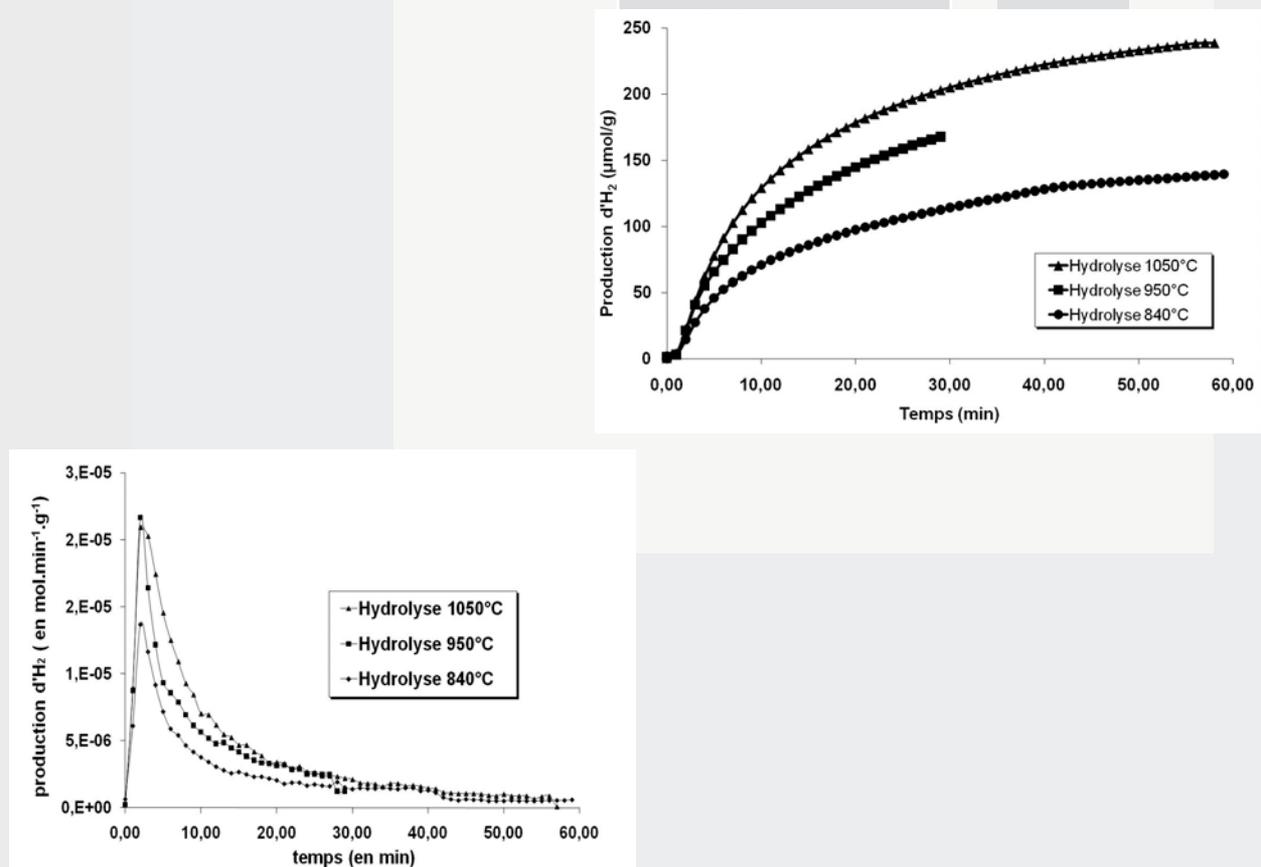


Figure 19: Amount of hydrogen produced from previously reduced  $Zr_{0.25}Ce_{0.75}O_2$  (left: production rate, right: cumulative amount produced).

## 8 TWO-COLORS PYROREFLECTOMETRY: IMPROVEMENTS, VALIDATIONS, APPLICATIONS

Permanent personnel: D. Hernandez

Temporary personnel: R. Gilblas

Collaboration: T. Sentenac (EMAC, Albi), D. De Souza (CEMHTI, Orléans)

Started at the beginning of the years 2000, the studies and the development of pyroreflectometric systems are now a way of progress for optical pyrometry. Here, we overview results obtained in the purpose to extend the method for temperature field measurements in the near infrared (InGaAs detector). These studies have been conducted in the frame of R3T (Real Time True Temperature) ANR program in collaboration with the "Institut Clément Ader" of the Ecole des Mines d'Albi and they are the matter of a doctoral thesis.

Temperature field measurements: the thermorelectometry

First of all, let us remind the fundamental assumption of the method: the same angular reflection distribution for two near wavelengths  $\lambda_r$  and  $\lambda_b$  and the definition of a parameter, called diffusion factor  $\eta_d$  (1), equal for these two wavelengths:

$$\eta_d(T) = \rho_{\lambda_r}^{h_n}(T, \lambda_r) / \rho_{\lambda_r}^{h_b}(T, \lambda_r) = \rho_{\lambda_b}^{h_n}(T, \lambda_b) / \rho_{\lambda_b}^{h_b}(T, \lambda_b) \quad (1)$$

with  $\rho^{h_n}$  et  $\rho^{h_b}$  respectively hemispherical and bidirectional reflectivities.

Expressing the monochromatic intensity  $I$  of an opaque body at the temperature  $T$  as a function of the black body one  $I^o$  and measuring its radiance temperature  $T_R$  and its bidirectional reflectivity  $\rho^{h_b}$  we obtain a system of equations (2) and (2') which allows the determination of its real temperature  $T$ :

$$I(T, \lambda_r) = I^o(T_r, \lambda_r) = (1 - \pi \eta_d(T) \rho_{\lambda_r}^{h_b}(T, \lambda_r)) I^o(T, \lambda_r) \quad (2)$$

$$I(T, \lambda_b) = I^o(T_b, \lambda_b) = (1 - \pi \eta_d(T) \rho_{\lambda_b}^{h_b}(T, \lambda_b)) I^o(T, \lambda_b) \quad (2')$$

The studies developed at the laboratory have successfully validated the two colors method but the system is operating only for one-point measurements. Today, the thermal cameras equipped with matrix detectors are commonly used not only to determine surface temperatures but more

to learn instantly thermal gradients over wide ranges. When the emissivities are unknown, this kind of control gives only the radiance temperatures and the observed gradients are false when the thermo-radiative properties of the materials are heterogeneous.

In the frame of the R3T ANR program, significant works have been conducted:

- a critique of the diffusion factor invariance with the wavelength that has shown some evolution related to the absorption spectral bands (Fig. 20) leading to a minimal error on T determination,
- an analysis of the direction of observation for each pixel of the camera detector shows that the true temperature determination is not affected by the angle variation,
- the prototype has been successfully constructed. It is called the thermoreflectometer (Fig. 21).
- the tests of the method and the systems in lab and industrial conditions on several materials give satisfactory results.

In conclusion, the method and the systems have been clearly validated. The thermoreflectometer appears as the first apparatus able to determine the true temperature fields on opaque materials when the emissivity is unknown for in situ and on line conditions.

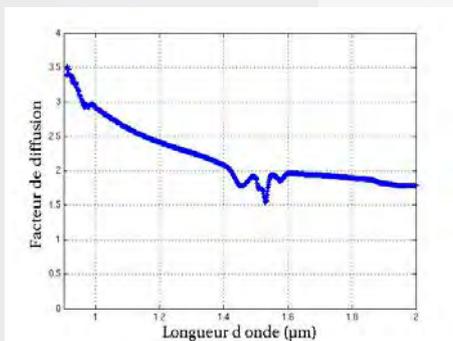


Figure 20: Diffuse factor for an erbium oxide  $Er_2O_3$  sample.

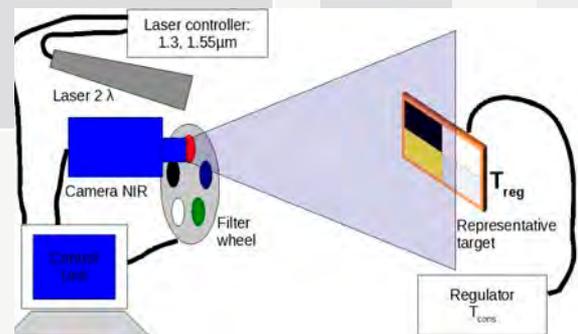


Figure 21: Scheme of the thermoreflectometer



*CHAPTER 3*  
NANOSCALE SPIN SYSTEMS

## NANOSCALE SPIN SYSTEMS

The research projects of S2N are organized in two strongly correlated topics:

1. NanoMag : dynamics of magnetic nanoclusters, effects of surfaces and interactions.
2. NanoConv : investigation of optical and transport properties of nanostructured systems in view of optimal electromagnetic energy conversion.

These topics are correlated through the common study of the effects of (nanoscaled) size, surface/interface, and intra- and inter-particle interactions on the thermodynamical, magnetic and electrical properties. In particular, our interest in the interaction between light and nanostructures and the developments it entails in fundamental physics and applications bridges the two topics in an ever widening manner. The first topic is a full-fledged activity driven from a long-standing experience with an upshot that is now acknowledged both in France and abroad. On the other hand, the second topic is rather young as it started only last year when the S2N group joined the laboratory PROMES, but is developing at a fairly swift pace.

Our general approach starts with the investigation of elementary (quasi-)particles/excitations and their interactions and builds on to infer macroscopic properties observed by experiments. For this purpose, a great deal of our task consists in developing microscopic and macroscopic (analytical and numerical) techniques of (classical and quantum-mechanical) statistical physics, at equilibrium and out of equilibrium.

### Technological and scientific challenges

**NanoMag:** Nanostructures of fine magnetic clusters offer tremendous challenges both in the area of fundamental science and practical applications. The main reasons for this impetus are the novel features related with their small size, such as the possibility of high density storage, short-time switching and fast read-write processes. On the other hand, the small size is a drawback in many respects. The energy barrier in these systems is too low to ensure a reasonable stability, in a given energy minimum that is necessary for practical applications at room temperature, e.g. magnetic recording. This is the problem of super-paramagnetism. A possible way out would be to use materials with higher anisotropy thus ensuring higher energy barriers. The problem then with this solution is that high values of the writing (or switching) fields are required. However, it is still unclear how to devise such high fields operating on the scale of nanoclusters while avoiding the ensuing noise and heating. As such, in order to keep the size small, the energy barrier high, and the switching field small, other routes are explored such as laser or microwave assisted switching. Another possibility is sought within the nano-elements and is offered by nonlinear spin-wave instabilities and their coupling to a microwave or electromagnetic field.

S2N has been investigating these routes and mechanisms of magnetization switching by taking account of the acute finite-size and surface effects, together with intra- and inter-cluster interactions. We have developed and are investigating the appropriate methods and techniques based on a multi-scale approach that are capable of encompassing the physical phenomena ranging from the atom, to the cluster, and to the assembly of clusters. This allows us to work in close connection with experiments.

**NanoConv:** At present, most of the solar cells fabricated are based on crystalline silicon with thicknesses between 180 and 300  $\mu\text{m}$ , and most of the price of solar cells is due to the costs of silicon materials and processing. For this reason, there is a great interest in thin film solar cells, with film thicknesses in the range of 1-2  $\mu\text{m}$  that can be deposited on cheap module-sized substrates such as glass, plastic or stainless steel. This reduction in solar cell thickness has many potential benefits depending on the material used for its fabrication, including decreased costs owing to materials availability, increased manufacturing throughput, increased open circuit

voltages, and improved carrier collection. However, the thickness of these layers is usually smaller than the optical absorption length, making the absorption efficiency of these layers much smaller than that of thicker cells. Furthermore, the high refractive index of the materials composing these cells causes strong losses due to Fresnel reflection at the surface of the cell. As high absorption is required to achieve optimal cell efficiency, optical management of the thin cell is becoming a key issue and light trapping using nanostructures offers one route in this regard. In other words, electromagnetic energy management including anti-reflection and light trapping properties is vital for the achievement of reasonable energy conversion efficiency in thin film solar cells. In order to be effective nanostructures must enhance photo-current across the entire spectral range where the semiconductor is active, be effective at multiple angles of incidence, must be compatible with solar cell fabrication processes, low-cost, and offer significant improvements beyond that achievable with existing technologies. The main goal of such light-trapping structures is, on one hand, to funnel as much electromagnetic energy as possible into the active medium, and on the other, to increase the length of the optical path inside it. An optimal light-trapping nanostructure should not only accomplish these two objectives but, also, make them work in the full wavelength range of the solar spectra. Today, most of these structures have been proven to work, but the optimal structure has still to be devised.

S2N is investigating systems of nanoclusters deposited on a substrate or embedded in a matrix. Upon tuning the distributions of size and shape of the clusters with appropriate underlying material (semiconducting or metallic) the assembly can be turned into a good absorber (and also scatterer) of electromagnetic waves. Under specific conditions such assemblies can also play an important role in the spectral selection and in the enhancement of the solar energy conversion rate.

# 1. EXCITATIONS SPECTRUM OF A MAGNETIC NANOPARTICLE : BOUNDARY/SURFACE EFFECTS

## 1.1 Computing the couplings parameters using *ab initio* calculations

Permanent personnel: R. Bastardis., N. Barros and H. Kachkachi

The goal of this study is to investigate the role of the various microscopic interactions (magnetic coupling, anisotropy parameters) involved in the dynamics of the magnetization of a magnetic nanoparticle. For this, we propose an approach based on a multi-scale calculation, ranging from the atom to the nanoparticle.

The first task part is devoted to the calculation of the physical parameters, i.e, the exchange couplings and anisotropy parameters, using explicitly correlated *ab initio* methods. This work, in collaboration with the group *Système Etendus et Magnétisme*, laboratoire de chimie et physique quantique de Toulouse (French project PEPS-PTI 2012-2013), aims to study and attempt to assess the validity of the anisotropy models, especially that of surface anisotropy.

Using these parameters, we compute analytically and numerically the excitations spectrum taking into account the local environment inside the particle, including intrinsic properties (crystal structure, anisotropy and microscopic interactions). From the spectrum we can infer all properties of the magnetic systems, such as the magnetization, susceptibility or absorbed power. Depending on the system studied (cubic lattice or spherical particles), we adopt the following methods:

1. An analytical approach for box-shaped systems of a given crystal structure (simple cubic, face-centered cubic, etc.) based on the technique of Green's functions. The latter allows us to take explicit account of temperature and to deal with arbitrary spin and is thus specially adapted to various materials such as iron and cobalt.
2. A numerical approach for round-shaped (spherical or ellipsoidal) systems based on the solution of the Landau-Lifshitz equation or classical Monte Carlo simulations.

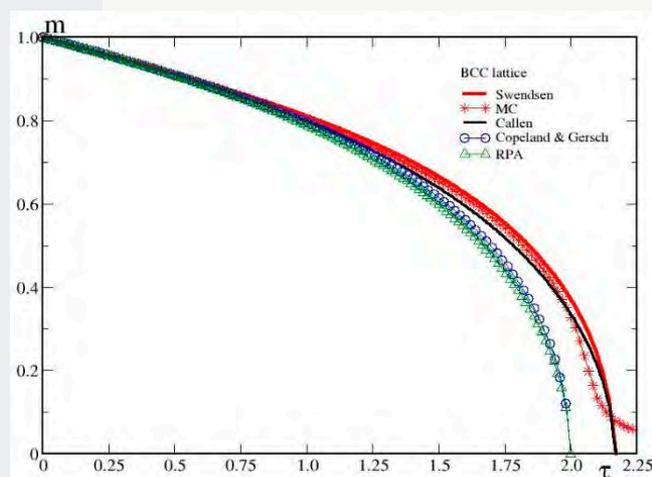


Figure.1: Magnetization against temperature as obtained by the technique of Green's function with various decoupling schemes for the spin-spin correlations and classical Monte Carlo simulations.

## 1.2 Magnons spectrum of an isolated nanoparticle

Permanent personnel: R. Bastardis, F. Vernay and H. Kachkachi

To understand the surface effects in magnetic nanoparticles, we develop a program to analyze the spin waves modes in the nanoparticles. With this program, we can distinguish the contributions from the core and surface of the nanoparticle. Within the framework of the French program, ANR Jeunes Chercheurs MARVEL, our theoretically obtained spectra will be compared to the results of the challenging experimental measurements (Magnetic Resonance Force Microscopy, MRFM) that will be performed on individual nanoparticles of 10 nm in diameter. This technique renders the longitudinal component of the magnetization and thus gives access to the magnons density excited by the microwave field.

Another application of these developments is the study and understanding of the magnetic structure of cobalt oxide nano-octahedra. Indeed, recent experiments showed that this structure presents an antiferromagnetic order in the core and a ferromagnetic order on the surface. Our task is then to investigate the various mechanisms responsible for these two magnetic states through various parameters such as exchange couplings and surface/core anisotropies. The first results show that a ferromagnetic order at the surface is only possible in the presence of a ferromagnetic exchange constant on the surface. The local anisotropy only slightly affects the magnetization for low temperatures.

### ***1.3 Light-matter interaction as a means to probe magnetic excitations***

Permanent personnel: F. Vernay

Since the first half of the 20th century and the seminal work of Raman we know that the interaction between light and matter provides us with a valuable means for characterizing the latter. Indeed, knowing the characteristics of the incoming light beam and measuring the energy and polarization of the outgoing photons, one can probe the elementary excitations that have thus been generated in the sample. Indeed, the energy of the excitations is the difference of the energies of the incoming and outgoing photons, and this can be determined by experiments. It remains then to identify and understand the underlying mechanisms at the origin of such excitations.

At the energy scales relevant to solid state physics, various elementary excitations may be involved, such as those corresponding to lattice vibrations (phonons), magnetic excitations (magnons) or charge excitations. Attributing the right type of excitation to a given energy difference constitutes an important task that is a prerequisite for a fair understanding of the electronic and magnetic properties of the sample.

As such, it is crucial to be able to tackle the problem with the help of a simple theoretical formalism in order to produce theoretical spectra and compare them to experiments; the different peaks of the spectra are then identified and characterized.

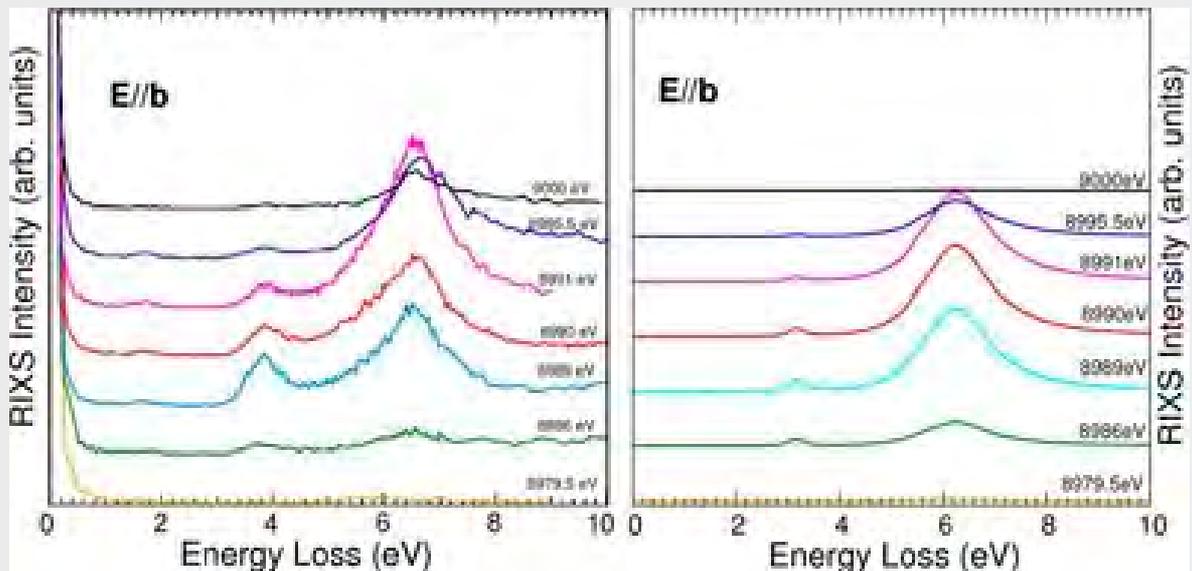


Figure.2: Comparison of experimental Resonant Inelastic X-ray Scattering spectra (left) and theoretical prediction (right).

The development of lasers in the second half of the 20th century was at the origin of a constant increase in resolving power for Raman spectroscopy which is essentially performed with visible light. Nowadays, new light sources such as synchrotron light sources or Free Electron Lasers (FEL) provide us with coherent and stable sources in the X-ray regime. This makes it possible, with Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS), to have the resolving power of X-ray spectroscopy appropriate for investigating elementary excitations such as magnetic and charge excitations. Besides, one of the advantages of inelastic light scattering resides in the fact that light couples directly to the charge, thus only indirectly to the spin, and can therefore detect non-magnetic ordering.

## 2. MAGNETIZATION DYNAMICS AND SWITCHING MECHANISMS

Permanent personnel: H. Kachkachi and N. Barros

As discussed in the introduction, in order to increase the density of magnetic storage media, it is necessary to reduce the size of the nanodots. This leads to a problem known as the “trilemma” of magnetic recording: on one hand, using materials with strong anisotropy increases the energy barrier, which ensures the thermal stability of information; however, the switching then requires the application of intense magnetic fields, which are difficult to produce and control.

One answer to this “trilemma” is to couple the application of magnetic field with a local heating, which allows crossing the energy barrier. This technique, called HAMR (“Heat Assisted Magnetic Recording”), already gives rise to industrial applications. An alternative method is to add to the static field a low intensity microwave field. Indeed, the latter provides the energy necessary for the crossing of the barrier and induces the reversal (Fig. 3).

In 2003, it was verified experimentally that the addition of a microwave field of low amplitude significantly reduces the switching field. Subsequent studies have shown that the effect is more pronounced at the precession frequency of the magnetization (FMR frequency), and a modulated field is more effective than a monochromatic field.

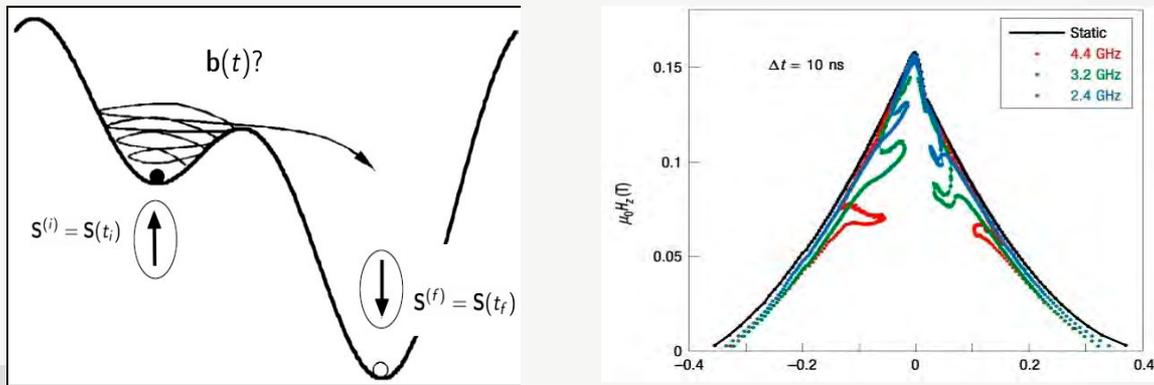


Fig. 3: Principle of microwave assisted switching (left) and modification of the Stoner-Wolfarth astroid in presence of a microwave field (right).

The aim of our work is to understand the mechanisms of microwave assisted switching and to optimize the shape of the microwave field to apply. Our research is organized into two topics:

### 2.1 Magnetization dynamics in the presence of a monochromatic field

In this study, we focus on the mechanisms of magnetization switching. In a first step, the magnetism of the nanoparticle was assumed to be homogeneous, which allows us to model it by a macrospin. We investigated the effect of the frequency and amplitude of the microwave field, and of damping. We calculated the Stoner-Wolfarth astroid in the presence of magnetic field, and compared it with the experimental results. In a second step, the nanoparticle was treated at the atomic level, and surface effects, which become important for small particles, were considered. We showed that the creation of spin waves inside the nanomagnet can induce the switching of the magnetization. This study has been the topic of M. Rassam's PhD thesis (2009-2012).

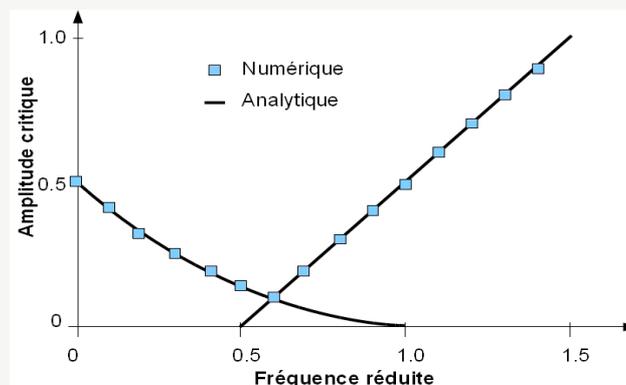


Fig. 4: Switching of a macrospin a by a monochromatic field (left) and switching by spin waves (right).

### Optimization of the microwave field

In this study, we determined the optimal shape of the microwave field allowing switching the magnetization of a nanomagnet while minimizing the injected energy. We proposed a numerical method based on optimal control theory, which allows determining the optimal microwave field for any potential energy surface (anisotropy, applied static field). In the case of a uniaxial anisotropy and a longitudinally applied field, we were also able to validate the numerical results by analytical calculations. According to our results, the optimal field is modulated both in

frequency and amplitude, and the injected energy is proportional to the damping parameter and the energy barrier. The immediate prospects for this study are to introduce the effect of temperature and to extend our study to other anisotropies. These results could also be used to probe experimentally the damping parameter in real nanomagnets

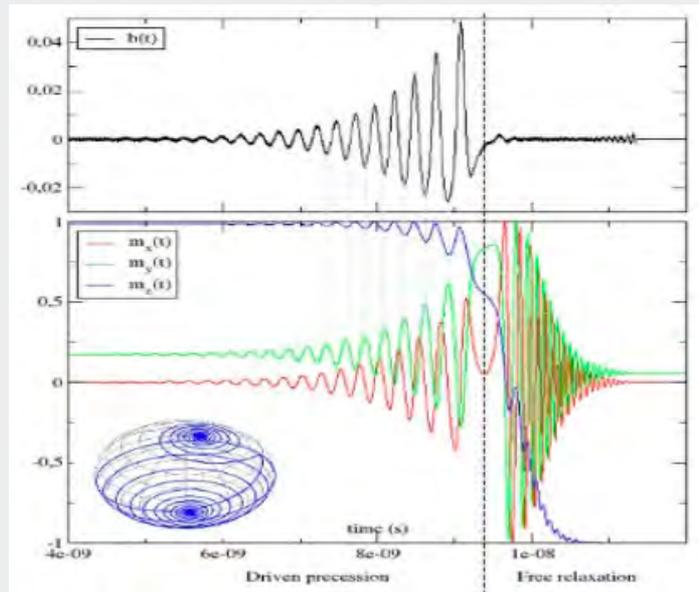


Figure. 5: Optimized microwave field (top) and trajectory of the magnetization (down)

## 2.2 Magnetization switching in a nanoparticle via generation of nonlinear spinwaves, in the atomic approach

In a quest for new switching mechanisms, we have addressed the question as to whether there exists an intrinsic process through which a nanomagnet may reverse the direction of its magnetization. Accordingly, we have recently shown that a nanomagnet, initially prepared in an unstable state, may switch by a process in which the energy of the uniform mode is transferred into nonlinear spin waves.

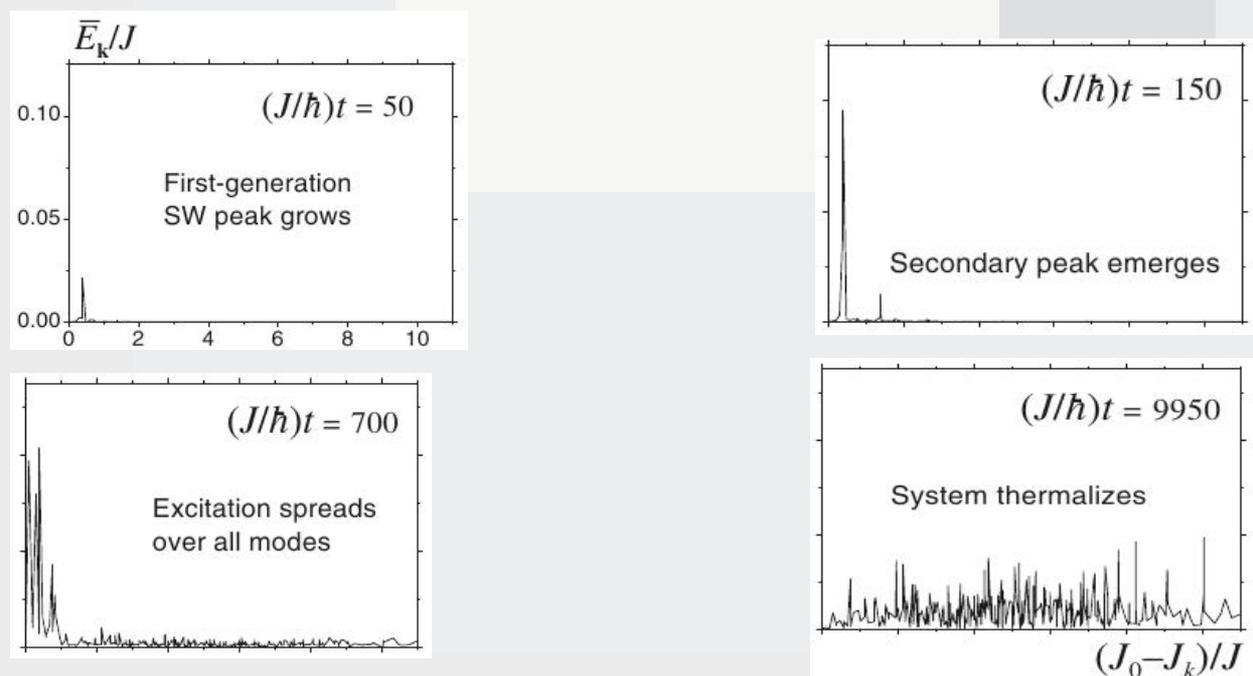


Figure. 6: These graphs show the evolution in time of the magnon spectrum.

The plots in Fig. 6 show the time evolution of the magnon spectrum of a box-shaped nanoparticle. It is seen that this time evolution leads to the (macroscopic) reversal of the magnetization. At the equator ( $m_z = 0$ ) the transverse fluctuations are very strong witnessing the generation of many nonlinear high-frequency spin waves.

In the presence of a microwave field, a work that is part of M. Rassam's PhD thesis, we study the effect of the latter on the generation of nonlinear spin waves. In the present case, we prepare the nanoparticle in a minimum of energy and we investigate the conditions under which the microwave field and spin waves have concomitant effects. It is well known that a microwave field couples only to the uniform mode of FMR resonance. On the other hand, we have shown that nonlinear spin waves couple to the uniform mode and « destabilize » it thus leading to magnetization reversal. In the present situation the generation of nonlinear spin waves is triggered by spatial inhomogeneities within the particle, caused by boundary/surface effects or by introducing a rather weak random (local) anisotropy on top of the uniaxial anisotropy. Therefore, the microwave field couples to the nonlinear spin waves in an indirect way through the uniform mode.

We then studied the effects of the microwave field frequency and amplitude, the particle's size, and exchange coupling. We have computed the hysteresis cycle and the time evolution of the net magnetization. We showed that the magnetization reversal is achieved with smaller DC magnetic fields than the Stoner-Wohlfarth switching fields, and in shorter times.

### ***2.3 Numerical approach to the magnetization dynamics of many-spin clusters***

Permanent personnel: J. M. Martinez, J. L. Déjardin and H. Kachkachi

The current project deals with the dynamics of many-spin nanostructures (multilayers, nanoparticle assemblies, etc.). This project began in 2009 in parallel with the PhD thesis of Andres Franco Galeano whose work partly applied a technique based on semi-analytical theory of Langer to a magnetic dimer. At the same time, we have developed a technique using the N-dimensional landscape of the energy containing the contributions from the external magnetic field, the magneto-crystalline anisotropy attached to each magnetic moment and the various interactions (exchange, dipolar, Dzyalozhinski-Moriya). An effective field deduced from the energy landscape is used in a Landau-Lifshitz-Gilbert-Langevin equation (LLGL) to determine the time evolution of the individual magnetic moments. A temperature dependence is introduced through a Langevin's field which is a stochastic field whose intensity is directly proportional to the local temperature of the system. This gives a time evolution of the different magnetic moments.

The technique for solving the differential equation LLGL is numerical and uses a Runge-Kutta's scheme. It is therefore possible from the different dynamics to calculate many observables such as the hysteresis loops and relaxation time. We are particularly interested in calculating the time integral of the nanostructure. However, this integral-time or relaxation time is determined by evaluating the integral of a noisy signal. In order to properly evaluate this integral, the signal must be replaced by a Bernstein polynomial. Indeed, using the Bernstein polynomial we manage to eliminate the white noise. This allows us then to properly compute the integral time.

To check our results, we compared them with those of the (semi-)analytical Langer's theory leading to a perfect agreement in the case of an exchange-coupled magnetic dimer (Fig. 7). This numerical technique is rather promising since it easily adapts to all possible configurations but it is, however, extremely time consuming. The optimistic outlook hints at a significant progress of the project, if a way is found to drastically reduce the CPU time. An interesting way out is to resize the time scale without breaking the Markov's chain of random variables.

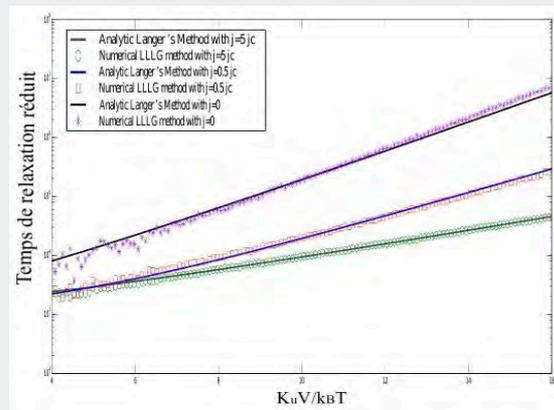


Figure. 7: Relaxation time of an exchange-coupled magnetic dimer, as a function of the reduced energy barrier  $KV/kBT$ , as obtained with the numerical method LLLG (symbols) and analytical approach of Langer (continuous lines).

### 3. DYNAMICS OF AN INTERACTING ASSEMBLY OF MAGNETIC NANOPARTICLES DIPOLE-DIPOLE INTERACTION IN ASSEMBLIES OF NANOMAGNETS

Permanent personnel: H. Kachkachi and F. Vernay

From a fundamental point of view, it remains crucial to gain experimental access to single-particle intrinsic properties of nanomagnets. Such a characterization provides information on single-particle quantities like exchange, anisotropy but also on surface effects that become predominant at the nanoscale. Yet, most of the current experimental data are not relevant to individual particles but rather to assemblies of nanomagnets where collective effects can no longer be neglected. Depending on the hosting matrix and on the spatial distribution several different inter-particle interactions may have dramatic effects on the magnetic properties of the sample and the theoretical interpretation of the data must take them into account.

Even if it is usually small in magnitude, dipole-dipole interaction is always present in magnetic systems. The relevant issue is then whether it can compete with other interactions and lead to the emergence of non trivial collective effects. For instance, in assemblies of ferromagnetic nanoparticles dipole-dipole interaction is in direct competition with intra-particle interaction such as exchange and (core and surface) anisotropy. Hence, the physical problem can be rephrased as the investigation of the effect of a local potential versus a long-range interaction. This is a fundamental question at the heart of modern condensed matter physics and its investigation in many other contexts has revealed novel and exotic phases of matter.

From both experimental and theoretical standpoints the issue of long-range interactions has been quite challenging over the last decades in many areas of physics and turns out to be more and more so in the specific field of nanomagnetism.

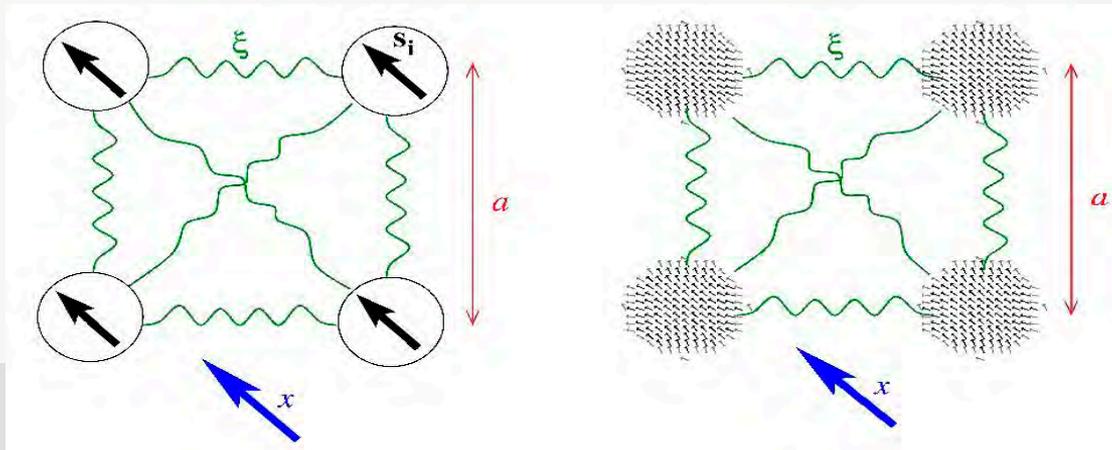


Figure.8: Assembly of interacting magnetic nanoparticles. Left: effective macrospin approach. Right: Many-spin particle approach.

For the specific case of nanomagnets assemblies two models can be investigated in order to disentangle the physics coming from intrinsic properties of a single nanoparticle and properties coming from collective effects: a multi-spin problem and an effective one-spin problem. Concerning the latter, we have shown that a ferromagnetic nanoparticle consisting in many spins coupled together with ferromagnetic exchange and submitted to core and surface anisotropies can be described as if it was a single macro-spin within an effective local potential. Starting from this effective single-spin model, the dipolar interaction between each nanoparticle can then be plugged in (see Fig.8 left), assuming that the inter-particle distance is large enough then be adopted to compute physical observables. This approach has to be compared with a numerical multi-spin description of the problem (Fig.8 right) where the atomic spins within each nanoparticles are explicitly taken into account. The interplay between particles is already experimentally seen although its effect remains unclear and is not quantified. In order to be more accurate in potential application such as hyperthermia, it is important to develop a theoretical understanding of the collective effects due to dipole-dipole interaction in assemblies of nanomagnets.

## 4. DYNAMICS OF MULTILAYERED MAGNETIC SYSTEMS

### 4.1 Effect of interlayer coupling in a magnetic dimer

Permanent personnel: J. L. Déjardin, J. M. Martinez and H. Kachkachi

Our study is related to the mechanisms of the magnetic reversal of a magnetic dimer (MD), consisting of two thin magnetic layers separated by a nonmagnetic spacer and coupled by either the exchange, dipole-dipole, or Dzyalozhinski-Moriya interaction. Such couplings are of paramount importance in magnetic recording technology insofar as they affect energy barriers which they have to circumvent during the switching process. The dynamics of the system is treated analytically using the Langer's kinetic theory valid in the regime of intermediate-to-high damping. By taking the  $z$  direction (perpendicular to the plane of the two layers) as the MD bond axis, we describe all the possible switching modes and establish corresponding expressions for the switching rate. To accomplish this, we consider three orientations of the two anisotropy axes with respect to the bond axis, namely the longitudinal anisotropy (both anisotropy axes parallel to the MD axis), the transverse anisotropy (anisotropy axes perpendicular to the MD bond), and the mixed anisotropy (one anisotropy axis parallel and the other perpendicular to the

bond). For a given interaction, the results show different responses according to the coupling strength. Hence, for each of these interactions, one can observe that switching is achieved in a two step procedure for a weak coupling and only one step for a strong coupling. More generally, we find that the weaker is the coupling the faster the switching, and the more so for transverse anisotropy axes. The corresponding switching times (Fig. 9), as functions of the interaction ( $EI$ =exchange,  $DMI$ = Dzyalozhinski-Moriya,  $DDI$ =dipole-dipole), are ordered as follows:  $\tau_{EI} < \tau_{DMI} < \tau_{DDI}$ .

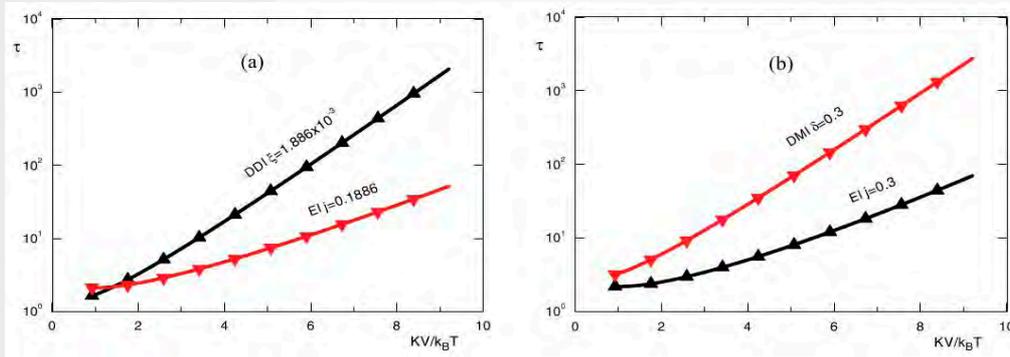


Figure.9: Reduced switching time  $\tau$  versus  $\sigma = KV / (kB T)$  for (a)  $EI$  and  $DDI$ , and (b) for  $EI$ - $DMI$ , in the absence of the magnetic and in the weak-coupling regime.

In a subsequent work, we intend to consider the general situation with arbitrary direction for the anisotropy axes and applied field with the aim to compare with experiments on thin films.

#### 4.2 Effect of interlayer coupling in a multilayered system: many-spin approach

Permanent personnel: H. Kachkachi, F. Vernay and J. L. Déjardin

An exchange spring is an exchange-coupled magnetic bilayer, consisting of a hard and a soft magnetic material, each with limiting thicknesses to induce transversal anisotropy relative to each other. In magnetic recording technologies, these structures are used as building blocks in ultrahigh density magnetic media.

We performed numerical calculations of the equilibrium behavior of an exchange spring when the interaction at the interface varies, which can be exchange, either dipolar or Dzyaloshinsky-Moriya. Two different models are used : First, the hard magnetic layer is modeled as a single fixed magnetic moment along the direction of its anisotropy (out-of the layer plane), and the soft magnetic layer is modeled as a stack of exchange-coupled multilayers, each with a magnetic moment that can vary in time, in what we call Rigid Interface (Ril). We then extended the exchange-coupled multilayer model to the hard layer and we call it Relaxed Interface (Rel). After a favorable comparison between our numerical results and analytics, we extended the model to Rel and studied the effect on the magnetization profile of the applied field and different kinds of interface interactions. Finally, we compared the different effects of the interactions for typical values of the  $EI$ ,  $DDI$  and  $DMI$ .

We found that the exchange coupling shows the strongest effect, and when included, the dipolar and Dzyaloshinskii-Moriya interactions induce a slight (but non negligible) deviation in either the

polar or the azimuthal magnetization profile of the system. Moreover, with only dipolar interaction at the interface, we find that the system deviates only slightly from the respective anisotropy axes, due to its weak nature, while only Dzyaloshinsky-Moriya interaction at the interface induces a high azimuthal deviation, as it is not further limited by the exchange interaction (Fig. 10). In a future work, the multilayer model will be expanded to a multispin 3D lattice, and both the dynamic and static behavior of the system will be studied.

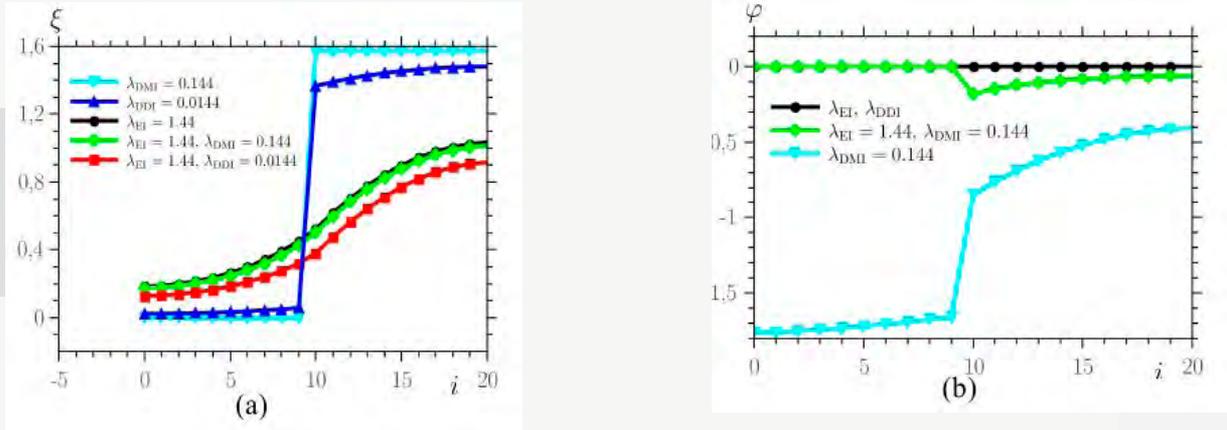


Figure.10: (a) Polar angle deviation (b) Azimuthal angle deviation. Effect of EI, DDI and DMI (x Direction) on the magnetic profile of a exchange spring.

### 4.3 Light-matter interaction: Time-resolved investigation of magnetic excitations in multilayer samples

Permanent personnel: F. Vernay, R. Bastardis and H. Kachkachi

During the last few decades, magnetic storage devices have been at the heart of our modern lives and over this short period of time two major trends have emerged: miniaturization and faster access. From a more fundamental point of view, these two pathways have opened various fields for scientific investigation such as nanomagnetism and light-induced magnetic switching. Concerning the latter, it has been demonstrated that a sample can be demagnetized by an optical laser pulse within a few hundred femtoseconds. More recently, it has been shown that the magnetization can even be optically reversed.

The general goal of all these experiments remains to understand and design a device capable of carrying magnetic information in a controlled way on a short timescale or without dissipating too much energy as it would be the case with a charge current. It was shown recently that in a three-layer sample (Ferromagnetic-metal/Non-magnetic-metal/Ferromagnetic-metal) the magnetic excitation of one magnetic layer can be transferred to the second magnetic layer via a pure spin-current. Yet, so far the propagation and dynamics of magnetic excitations through these samples have not been deeply investigated experimentally or theoretically. Indeed, the fundamental understanding at the atomic level of the mechanism at play in the transport of magnetic information through the samples remains at its early stage.

In condensed matter physics, the interaction between light and matter remains one of the fundamental tools to investigate solids: from structural properties (X-ray diffraction) to static electronic characteristics or dynamical magnetic ones, investigated by pump-probe techniques, most of the investigations can be achieved using photons as a probe. Owing to the recent advances in the development of laser sources one has reached a time resolution that makes it possible to optically manipulate the magnetic order. Hence, a time-resolved setup (TRMOKE) can nowadays be used to investigate the mechanism and propagation of a spin current through a multilayer sample.

From a practical point of view, we can imagine the design of a pump-probe experiment with two probes (see Fig.11): one on either side of the sample to avoid overlap of the beams. This two-probe design should enabling one to have a direct access to the propagation time from one magnetic layer to the other. Depending on the mediating layer the physics involved in the propagation should be different: in order to optimized the multilayer structure it is then essential to assess which process is dominant and more efficient in terms of penetration depth and timescale.

From the theoretical point of view, a few investigations have already been done in a slightly different context, looking mainly at the physics at the interface. It was shown, within an sd model that a spin accumulation at the interface can be converted into magnons in the adjacent insulating magnetic layer. This work describes a purely magnetic channel to mediate the magnetic excitation. Yet, depending on the material used for the spacer one has to consider different channels or physical processes: it is essential to understand whether and how the charge degrees of freedom can change the physics (via electron-electron scattering for instance), or whether an effective spin-only model can always be microscopically derived even if different degrees of freedom like charge, orbital and spin degrees are involved.

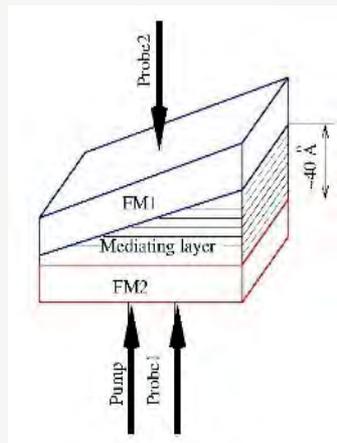


Figure. 11: Sketch of the sample and experimental setup

## 5. NANOSTRUCTURES AS PROMISING MEDIA FOR EFFICIENT ELECTROMAGNETIC ENERGY CONVERSION

Permanent personnel: H. Kachkachi, D. Torrent and F. Vernay

As was been discussed earlier, the main objective is to devise a sandwich composed of a corrugated surface, an active semi-conducting layer, and a layer of dielectric/metallic spheres (see figure 12).

The layer of spherical nanoparticles will act as a diffraction grating that act to efficiently couple light to the active medium by different diffraction mechanisms and is used as a reflection free adapter between air and the active thin film. Diffraction gratings also create diffracted waves that propagate obliquely through the active medium and this increases the optical path which should reach the optical absorption length. The waves diffracted by the gratings are then confined within the thin film and this enhances the probability of photons absorption.

The corrugated metallic surface sustains surface plasmons (or surface plasmonic polaritons) which modify the guided waves of the thin film and creates a set of diffracted waves that may enhance the possibility of wavenumber matching with the main diffraction grating.

This structure offers therefore two mechanisms to optimize the coupling between free air and the thin film. The first consists in the geometrical design of the two diffraction gratings to accomplish a broadband wavenumber coupling between free waves and guided waves. This will strongly

depend on the modes of the thin film, which can now be engineered by the plasmonic surface. The other mechanism will consist in the proper choice of the scattering elements forming the diffraction gratings to enhance the coupling between modes.

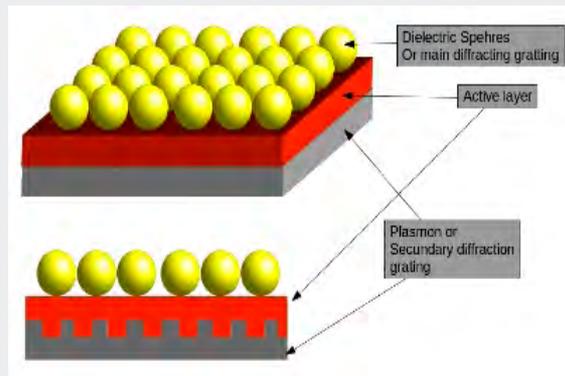


Fig. 12: Schematic view of the general nanostructured solar cell.

If the nanoparticles are much smaller than the wavelength of the electromagnetic radiation, a homogenization approach is the most suitable technique to analyze and design possible devices. D. Torrent has a wide experience in the design of specific devices based on a homogenization theory, and the S2N group has a large experience in nanomagnetism. Thus, collaboration with the combined skills should come up with a better model for the future possible device.

## **RESEARCH DOMAIN 2:**

**TRANSFORMATION, STORAGE AND TRANSPORT OF ENERGY**

### **CHAPTER 4**

**RADIATION AND SOLAR POWER PLANTS**

### **CHAPTER 5**

**THERMOPHYSICS AND FLUID FLOW**

### **CHAPTER 6**

**STORAGE FOR PHOTOCHEMICAL AND ENERGETIC SOLAR PROCESSES**

### **CHAPTER 7**

**THERMODYNAMICS, ENERGETICS AND REACTIVE SYSTEMS**

### **CHAPTER 8**

**ELECTRONICS, AUTOMATIC CONTROL AND SYSTEMS**



*CHAPTER 4*  
RADIATION AND SOLAR POWER PLANTS

## RADIATION AND CONCENTRATED SOLAR POWER PLANTS

The research group « Radiation and CSP plants » contributes to the preparation of solutions for the future in the industry sector. The strategy is centered in the field of solar thermal electricity generation systems with high efficiency implementing very high temperature cycles: gas cycles, combined cycles, supercritical fluids cycles. The scientific objectives are the heat transfer enhancing in the step of conversion of solar radiation into heat, the research of new methods of conversion through innovative components, and the prediction of the performances of systems integrating these components.

The development of air-cooled solar receivers operating at high power and high temperatures is a major scientific challenge addressed by the group. It combines various issues of high rates of optical concentration, of radiant heat transfer in fluid and solid medium, of high thermal stresses and aging of materials, of complexity of fluid distribution and fluid flow regimes.

The skills of the group cover a broad area: conventional optics, radiation, turbulent convection, high-temperature materials and fluids, numerical simulation. The issues are addressed at the scales of interactions between radiation and surface/volume, of the components, and of the global system.

The research activities carried out and currently running on the period 2010-2012 cover 5 topics:

- 1- High temperature solar receivers for the conversion of solar energy into electricity
- 2- Modeling of concentrating optical systems
- 3- Radiation and coupled heat transfers in solar receivers and reactors
- 4- System analysis: integration of components and prediction of performance
- 5- Hybrid systems solar-biomass/wastes

## 1. HIGH TEMPERATURE SOLAR RECEIVERS FOR THE CONVERSION OF SOLAR ENERGY INTO ELECTRICITY

Permanent personnel: A. Ferriere, C. Caliot, G. Flamant, Q. Falcoz, P. Neveu, A. Perez.

Temporary personnel: B. Grange (Doc), D. Bellard (Doc), Q. Li (Doc), D. Verdier (Doc), Z. Wu (Doc), C. Dalet (Post-doc), N. Guerin (CDD), M. Tessonnaud (CDD).

The increase of the temperature of heat transfer fluids beyond the limit of 550 °C encountered today with the use of molten salts or superheated steam, is motivated by the implementation of cycles to produce electricity with very high efficiency: gas turbines in hybrid mode ( $T > 750$  °C, 12 bar) or in solar-only mode ( $T > 1000$  °C, 12 bar), supercritical turbines ( $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T > 600$  °C,  $p > 230$  bar).

To meet this challenge, the works of the laboratory aim at designing and experimentally qualifying high temperature atmospheric or pressurized air-cooled solar receivers. Particular attention is paid to the study of the transfer and transport mechanisms that govern the production of heat at high temperature in these receivers.

### *Pressurized air solar receiver*

The development of a pressurized air solar receiver (6 to 12 bar) capable of providing a power of 4.5 MWth at a temperature above 750 °C is one of the main objectives of the PEGASE project led by the CNRS/PROMES in partnership with EDF and the CEA/LITEN, with the support of the MESR and ADEME.

The selected technology is based on a surface receiver featuring a modular and multi-stage flat absorber and a cooled cavity. The absorber is implementing an approach derived from the compact heat exchangers technology, designed and validated by previous research works (Mathieu Vrinat doctoral thesis, CNRS-CEA, 2006-2009).

The optimization of the internal geometry of the absorber and of the dimensions of tubes with helicoidal inserts resulted in manufacturing by CEA/LITEN a second generation module which was tested in the solar furnace of the CNRS at Odeillo in 2011 (David Bellard doctoral thesis, CNRS-CEA, 2009-2012). In the test loop the air inlet temperature varies from room temperature to 550 °C, the mass flowrate from 20 g/s to 140 g/s, the pressure from 5 to 8 bar and the density of incident solar flux from 100 kW/m<sup>2</sup> to 600 kW/m<sup>2</sup>. In these conditions, the air is heated up to 800 °C and the overall heat transfer coefficient ranges between 1500 W/m<sup>2</sup>.K and 2000 W/m<sup>2</sup>.K.

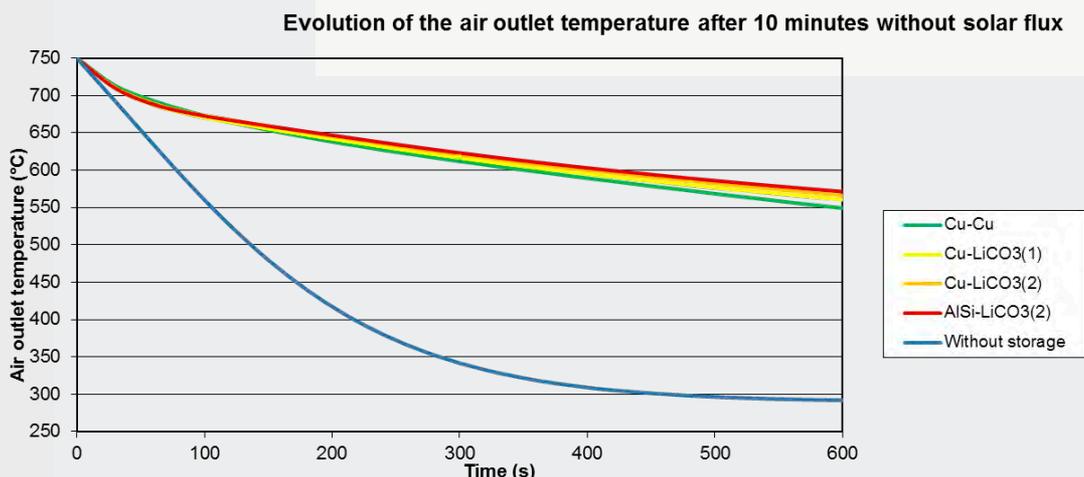


Figure 1. Evolution of the air outlet temperature for stage 2 of the absorber when the solar irradiation is cut out, with and without storage

These works were completed by the definition and the design of a thermal storage system by latent heat at high temperature, in order to protect absorber modules against sudden temperature

variations under cloud covering. The proposed system implements solid-liquid phase change materials: Al-Si ( $T_f = 576\text{ °C}$ ) and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $T_f = 723\text{ °C}$ ) corresponding respectively to the modules of the first and of the second stage of the absorber (see Figure 1). An experimental bench was designed to validate the sizing and the geometry selected to integrate the storage system in the absorber modules. This part of the program is conducted in collaboration with the SHPE group of PROMES in Perpignan (Q. Falcoz). The optimization of the cavity and of the absorber in relation with the distribution of concentrated solar flux, the study of the cooling of the cavity, the design and the sizing of fluid distributors and collectors as well as air streamlines in the modules were conducted in an integrated approach. This led to the design of a pilot receiver at 1/10 scale, featuring a power of 450 kW (Benjamin Grange doctoral thesis, 2009-2012, CIFRE EDF). Design tools developed at PROMES predict an optimal range of operation conditions of the receiver for an incident solar power between 460 kW and 580 kW. Heat conversion efficiency is estimated at 78.4% (see figure 2). This work will continue by the experimental validation of the pilot scale receiver on the site of the solar tower Themis and of the integrated storage protection module (David Verdier doctoral thesis, 2012-2015, CIFRE EDF).

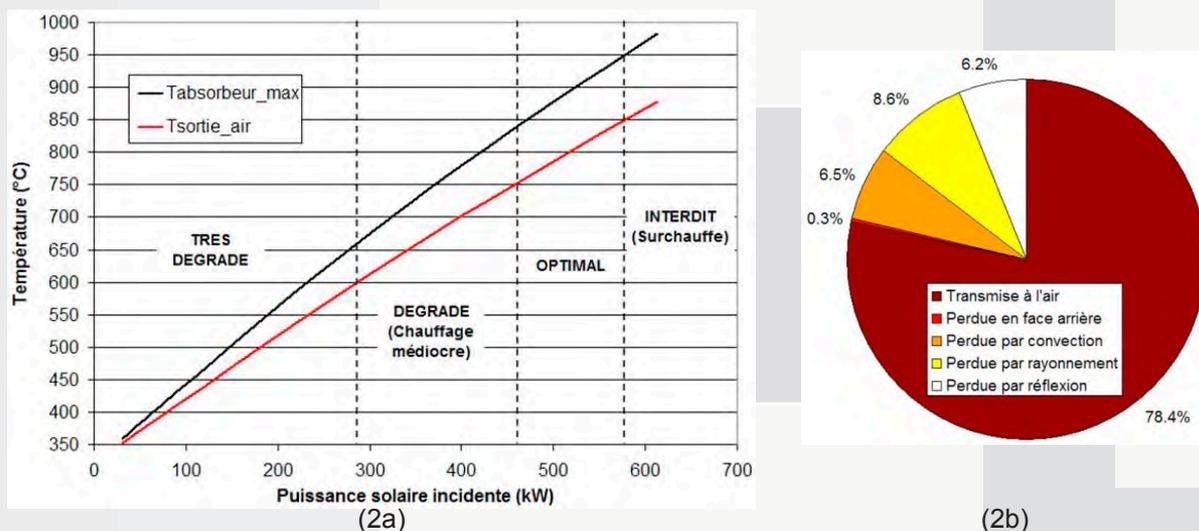


Figure 2. Study of the pilot pressurized air solar receiver through numerical simulation of heat transfer in turbulent convection regime.

(2a): Air and receiver temperature versus incident solar power

(2b): Power balance at design conditions (477 kW)

### **Optimization of heat transfers in pressurized air solar receivers by internal microstructure patterns**

Reducing the size and the wall temperature of pressurized gas solar receivers (for a given output air temperature) requires to increase the wall exchange coefficients. However the thermodynamic efficiency of a system coupling a solar receiver and a steam turbine decreases when the pressure drop in the receiver increases. Accordingly, the improvement of heat exchange performances in a gas-cooled solar receiver is a strongly constrained optimization problem because transfers intensification techniques are generally disadvantageous in terms of pressure drop.

On the basis of the analysis of the technologies implemented in compact heat exchangers, we have developed an optimization method based on the minimization of the generation of entropy in collaboration with Tianjin University, China (Q. Li doctoral thesis, 2012, CNRS-Tianjin University, China). This approach yielded to design solar mini-receivers in Inconel (30 mm x 30 mm) that were manufactured by laser melted powders at ENISE (St Etienne) in a project supported by the PIE of CNRS.

These prototypes were tested in a vertical axis solar furnace equipped with a flux homogenizer,

under the following conditions: density flow, 175 - 450 kW/m<sup>2</sup>; pressure, 2-6 bar; air mass flowrate, 0.43 - 0.86 g/s. The receiver with the best thermal performance is shown in figure 3. It consists of 10 micro-channels (height 3 mm and width 1 mm). Air is injected into the 2 central micro-channels and moves according to the directions x and y in the lateral channels (2 x 4).

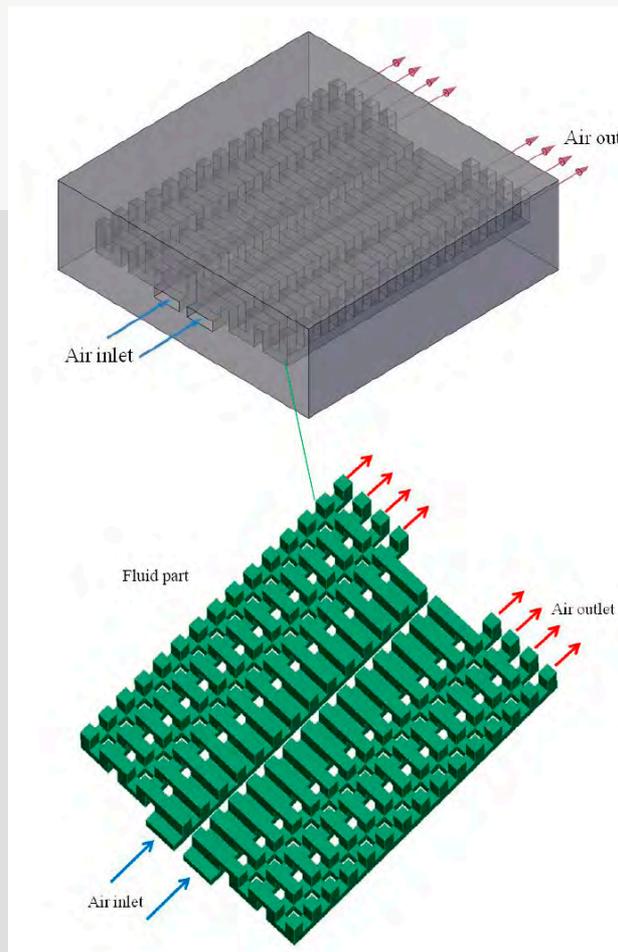


Figure 3. Internal structure of the mini solar receiver.

The performances of the receiver are illustrated in figure 4. Temperature elevation of about 300 °C has been measured while the convection exchange coefficient varies from 1500 W/m<sup>2</sup>.K to 1700 W/m<sup>2</sup>.K. The results obtained by a complete simulation of the receiver quite well fitted the measurement (see fig. 4).

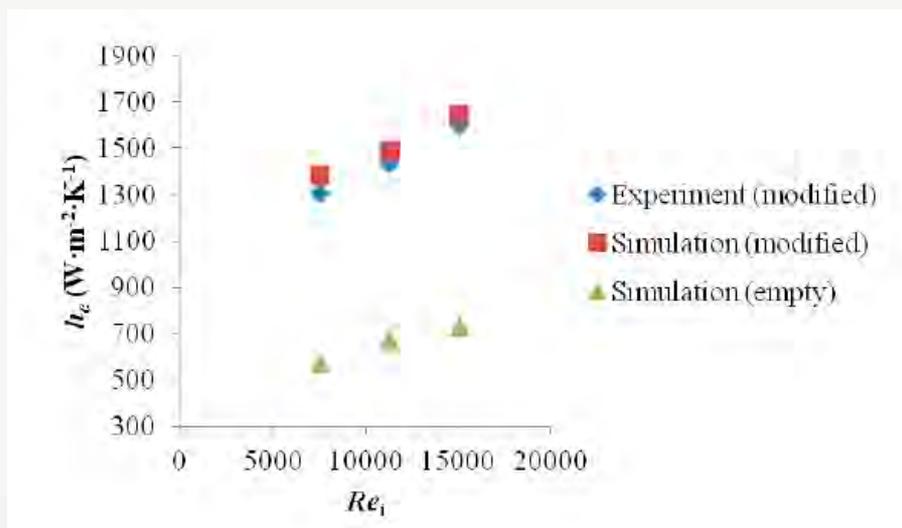


Figure 4. Measured and simulated convective heat transfer coefficients in the intensified solar receiver based on micro-channel heat exchanger concept.

### ***Atmospheric air volumetric receivers***

These volumetric receivers are studied because they offer two major advantages: 1) greater efficiency than the surface receivers due to the volume effect (low losses by IR emission) and 2) the heat transfer fluid can reach high temperatures ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) when the absorber is in ceramic (SiC). The objectives of this study are: 1) the validation of the numerical model dedicated to the simulation of volumetric receivers and 2) a study of sensitivity to the parameters of the model to better identify their respective effects. The model must be experimentally validated. It will be used to design new volumetric receivers.

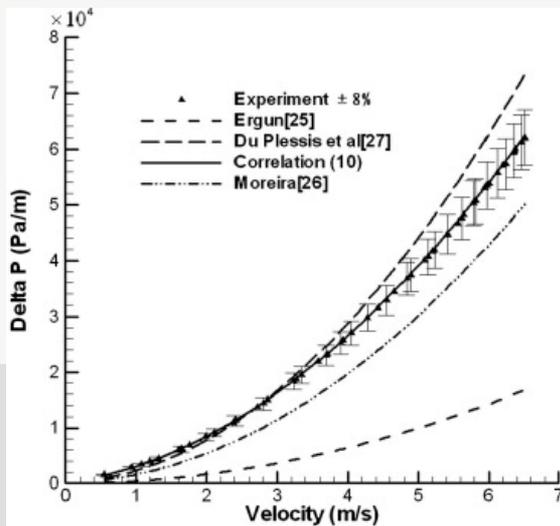
Modeling coupled heat transfers in volumetric receivers needs to know the characteristics of the flow in the porous medium and the thermo-physical and thermo-radiatives properties of the solid matrix. To learn more about the characteristics of the flow in the volumetric absorber, a numerical simulation established a correlation giving the viscous and inertial permeability of the porous medium (reticulate porous foam in SiC). This study was validated by the experience [Z. Wu doctoral thesis, 2011, collab. IEE CAS Beijing, China]. Simulations were conducted to resolve the flow in the porous medium (Figure 5) considering symmetry of flow induced by the symmetry of the geometry (tetrakaidecaedrical pores).

By changing the parameters of the geometry -sizes of pores and porosity-, a correlation was found linking the viscous and inertial permeability given by the Darcy-Forscheimer model to the pressure drop. An experimental device for measuring the pressure drop was used to validate the numerical study and the correlation (Figure 6). To learn more about the influence of the geometry of the porous medium on the heat transfer by convection between the solid matrix and the heat transfer fluid (air), a numerical study was conducted according to an approach similar to that described above. A correlation giving the volumetric Nusselt number of the porous medium was established numerically. This enables to calculate the volumetric conduction-convection exchange coefficient between the solid and the fluid (Figure 6b).

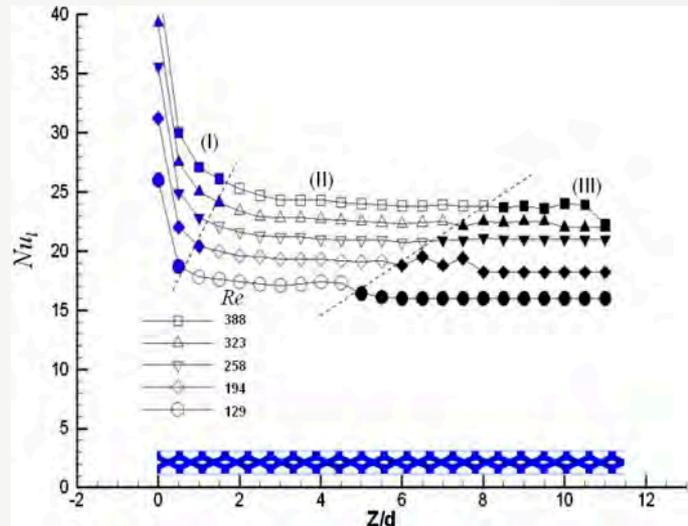
Using these correlations, coupled heat transfer and fluid flow have been modeled and simulated. The influence of air velocity, size of pores, porosity and thermal conductivity was studied. Experimental and simulated results agree regarding the hot air output temperature. Numerical and experimental volumetric receiver study continues in an ANR-SEED research project (Optisol, 2012-2015) and in a France-Israel project. The progress made in the study on volumetric absorbers was profitable to study the volumetric solar reactors for hydrogen production by a two-step thermochemical cycle based on mixed metal oxides [Villafan-Vidales post-doctoral work, 2011].



Figure 5. Wall and fluid meshes used (refined near wall)



(6a)



(6b)

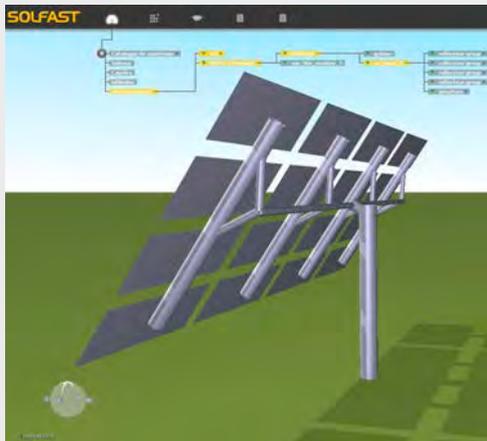
Figure 6. (6a) Comparison between the experiment, the correlation found and other models (mean cell size 1.35mm, porosity 0.85), (6b) the local Nusselt number distribution along the flow direction: (I) boundary affected region, (II) stable convective region, (III) thermal equilibrium region.

## 2. MODELING OF CONCENTRATING OPTICAL SYSTEMS

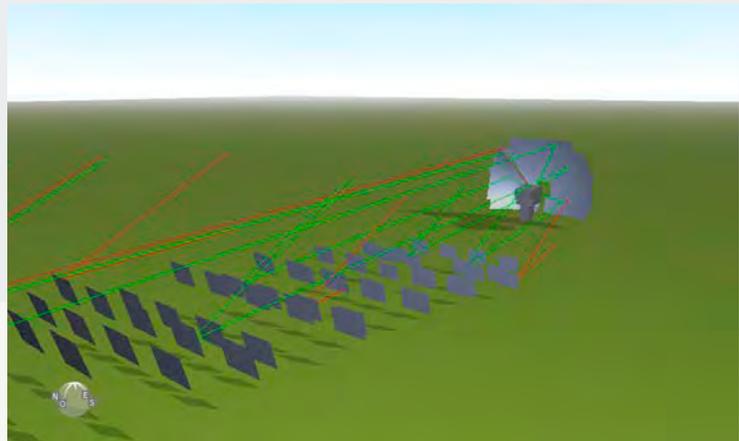
Permanent personnel: C. Caliot, G. Flamant, A. Ferriere, E. Guillot.

The performances of a solar thermal power plant are optimized in the design step. Optical performance is also optimized during operation using concentrated solar flux prediction tools. The project of software SOLFAST-4D (SOLar Facilities Simulation Tool with 4 Dimensions) is the fruit of a collaboration program between PROMES and a company in Toulouse, HPC – S.A. SOLFAST-4D is a solar flux distribution calculation tool that assists the designer of solar concentration systems using reflective mirrors. In addition, its fast computation allows to be used for the control and the tracking of heliostats (aiming point strategy).

SOLFAST-4D is used to design virtual solar power plants featuring a solar source, heliostats field and/or a parabolic dish, a receiver (see Figure 7). To calculate solar flux maps in the installation, the software uses the Monte Carlo method with ray-tracing, as well as all information provided by the user that defines the geometry and the reflection on the surfaces. In addition, two modes of operation are possible, the first mode includes an interactive graphic user interface (including an object library, useful for training purposes) and the second mode works in batch (files and script language, expert utilization e.g. annual integration).



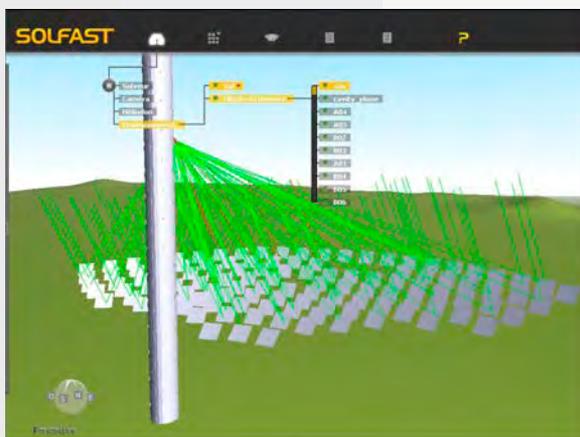
(7a)



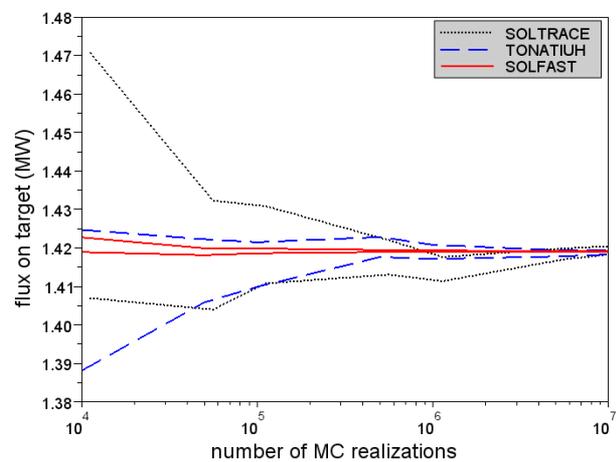
(7b)

Figure 7. Snapshot of a heliostat with an offset (7a) and the Odeillo's 1 MW Solar Furnace (7b) parameterized in SOLFAST-4D.

This tool has been validated by comparison with conventional software such as Soltrace and Tonatiuh. It has demonstrated its speed and its accuracy, due to the intersection computer and mainly to Monte-Carlo algorithm. For example, a comparison was made for a configuration of tower (see Figure 8-a). The average incident flux on a target was calculated with SOLTRACE, TONATIUH and SOLFAST-4D. The results plotted in figure 8-b show that SOLFAST-4D gives the same result as the other software when the number of Monte-Carlo realizations increases. It also offers a better convergence. Indeed, to achieve a confidence interval of 500 W for the value of the flux, SOLFAST-4D takes 1.2 s, while TONATIUH and SOLTRACE take respectively 241 s and 497 s.



(8a)



(8b)

Figure 8. (8a) Snapshot of Themis' heliostat field reflecting rays to target and (8b) the average flux (+/- the standard deviation) incident on the target versus the number of sampling, computed by SOLTRACE, TONATIUH and SOLFAST-4D.

### 3. RADIATION AND COUPLED TRANSFERS IN SOLAR RECEIVERS AND REACTORS

Permanent personnel: C. Caliot, G. Flamant, S. Abanades

Temporary personnel: S. Rodat (Doc)

The receiver/reactor is the key element of concentrated solar thermal/chemical conversion process. In order to develop solar processes, numerical and experimental study of solar reactors and new types of receivers is used in a complementary way to highlight the effects of couplings (flow, transfers, reaction) on the efficiency of the processes. Complex and coupled phenomena are considered to achieve modeling and simulation works. Our attention focusses on radiation transfers that become important at high temperature.

**Solar reactor for the synthesis of hydrogen by thermal cracking of methane.**

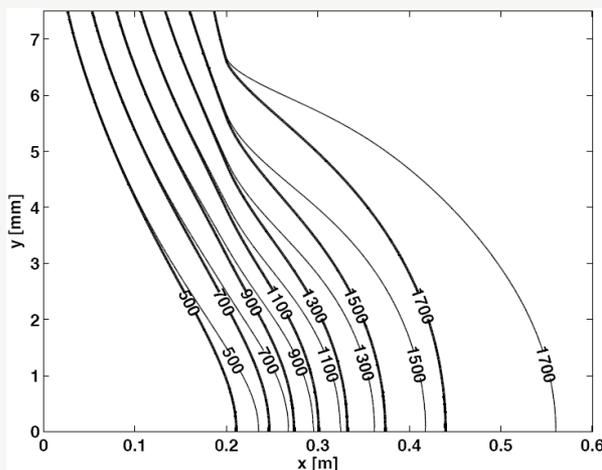
Concentrated solar radiation enables to produce renewable hydrogen by using high-temperature thermochemical processes. Among these processes, solar thermal decomposition of methane is a possible pathway for the production of hydrogen and of carbon blacks without emission of carbon dioxide.

To better understand the radiation and particle transport phenomena in the reactor developed at PROMES for the cracking of methane [European project SOLHYCARB; S. Rodat doctoral thesis, 2010], models of population of particles and of radiation transport have been integrated into a multidimensional fluid dynamic code of the reactor. This approach allows the resolution of the phenomena of the radiation absorption and of growth of particles in the reactor with a moderate computing time. It highlights the couplings between the radiation transfers and the nucleation/growth of carbon black particles. The geometry of the reactor is axisymmetric (Figure 9). It is used to simulate a single tubular component that features in the 50 kW multi-tubes reactor developed at PROMES.

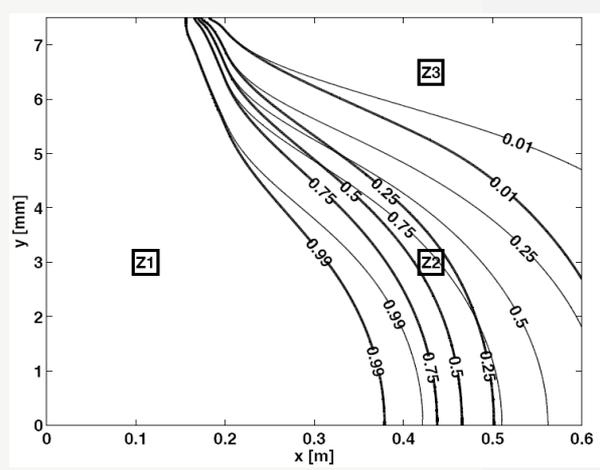
The results of the simulations for laminar flow show the existence of three distinct areas (Figures 10a and 10b), the preheating zone (Z1), the reaction zone (Z2), and the post-reaction zone (Z3). The results provide a detailed understanding of the phenomena of the radiation absorption and of growth of particles in each area and their influence on the extent of the areas in the tube. In particular, the absorption of radiation has the effect to move upstream the reaction zone (Z2). On another hand the distribution of size of particles varies significantly down the tube because of the laminar flow. This type of information is useful for future optimization of cracking reactor and justifies the multidimensional approach adopted.



Figure 9. Contour plot of flow temperature in the tubular reactor for methane decomposition.



(10a) Flow temperature



(10b) Scaled methane mole fraction

Figure 10. (10a) isocontours of flow temperature and (10b) isocontours of scaled methane mole fraction ( $X_{CH_4}/X_{CH_4}(x=0)$ ). The thick and thin lines depict, respectively, results with and without radiation transport.

### Supercritical CO<sub>2</sub> receiver

Brayton cycles that use the supercritical carbon dioxide (s-CO<sub>2</sub>) as working fluid have many advantages. Running at high pressure (20 MPa), s-CO<sub>2</sub> has a high density which reduces the weight, volume and the thermal mass of the conversion system. The cycle design is also simplified and the power block is less complex than those of Rankine cycles. Several configurations are possible for the integration of the s-CO<sub>2</sub> Brayton cycle. One of them consists of using the s-CO<sub>2</sub> as heat transfer fluid and as working fluid also. In this configuration, our work aims at determining correlations for Nusselt number for tubular internal flows.

The first part of this study concerns the effects of coupling radiation transfer and flow in the tube (Figure 11). A two-dimensional model was developed which takes into account the thermo-physical and radiative properties of the CO<sub>2</sub> in gas phase and of supercritical CO<sub>2</sub>. Early results show the influence of radiation on the heat transfer in the pipe. Temperature profiles computed with and without radiation transport for two values of pressure (0.1 MPa and 5 MPa) are plotted on figures 12a and 12b respectively. With increasing pressure, the effect of radiation vanishes compared to conduction-convection effects. The continuation of this work will aim at obtaining correlations useful for the simulation of heat transfer in heat exchangers with supercritical CO<sub>2</sub>.

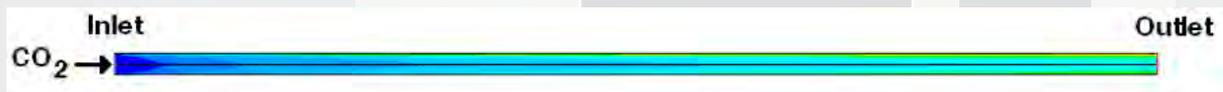


Figure 11. Sketch of the pipe: axisymmetric temperature field of the CO<sub>2</sub> flow

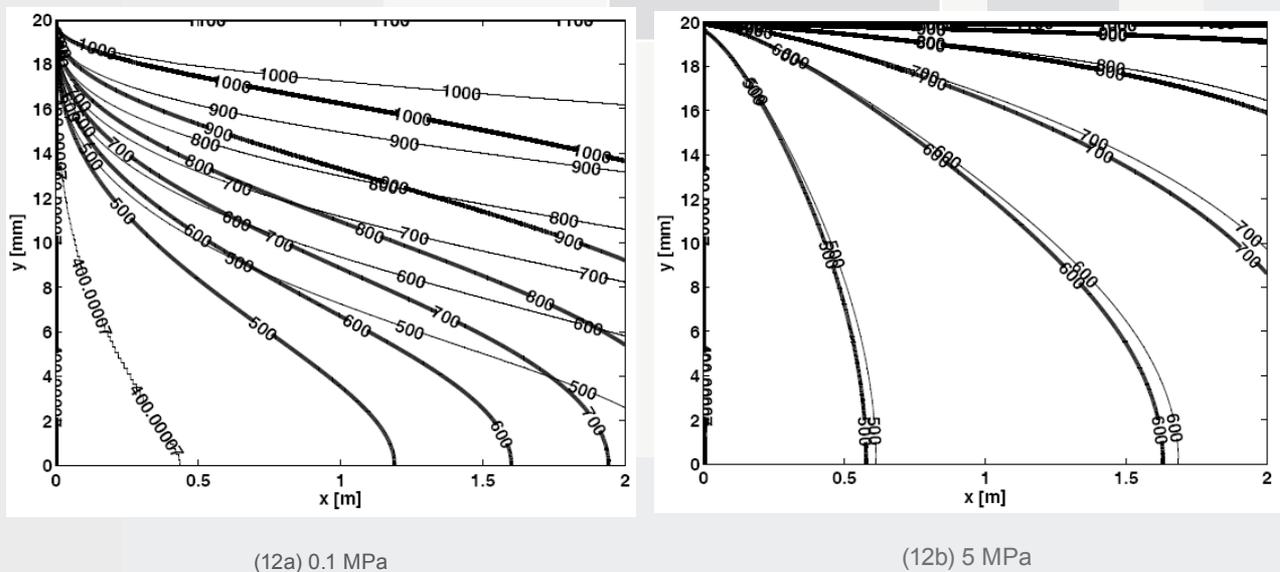


Figure 12. Isocontours of temperature in the pipe for simulations at different operating pressures, (9b) 0.1 MPa, (9c) 5 MPa, with 1 m/s CO<sub>2</sub> inlet velocity. The thick and thin lines depict, respectively, results with and without radiation transport.

## 4. SYSTEM ANALYSIS: INTEGRATION OF COMPONENTS AND PREDICTION OF PERFORMANCE

Permanent personnel: A. Ferriere, Q. Falcoz.

Temporary personnel: C Dalet (Post-doc).

Systems analysis has been applied in the case of solar tower system using gas cycle (Corinne

Dalet post-doctoral work, CNRS, 2010-2012). The proposed approach implements a model that integrates the components of a solar hybrid gas turbine, with the objective to simulate its operation in quasi-static regime. The analysis of the interactions between components enables to determine the architecture which is best suited to the objectives of electrical production and of solar conversion performance. The sizing of the components (power of the field and of the solar receiver, storage capacity, range of temperature of the air entering in the combustion chamber) is based on the daily simulation in design conditions. Finally, the annual energy production and efficiency are estimated by simulating the operation during a year in a reference site.

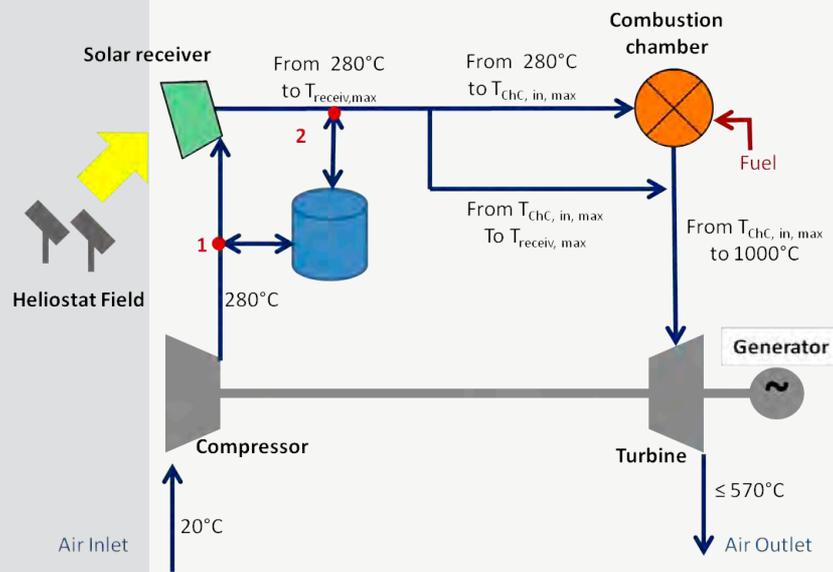


Figure 13. Sketch of a hybrid gas-turbine system

This approach permits to assess the influence of the integration of a storage at high temperature on the performance of a plant optimized in hybrid mode (Figure 13). In the example shown here (figure 14), the range of stable operation of the combustion chamber is 400 °C - 750 °C (inlet temperature) and the range of temperature at the outlet of the solar receiver is 280 °C - 800 °C, while the design turbine inlet temperature is 1000 °C. In the case of figure without storage, the combustion chamber is by-passed when the air temperature at the output of the solar receiver exceeds 750 °C. Conversely, when the temperature in the solar receiver drops below 400 °C (low solar irradiation), the temperature at the exit of the combustion chamber is limited by the maximum fuel flow allowed for a stable combustion. In these two degraded modes of operation, the power and performance of cycle are reduced. The storage allows for keeping a mode of operation close to the optimum in both situations. For a great range of solar irradiation and a temperature below 750 °C, the solar receiver provides an excess of power which is stored. On the opposite, with low solar irradiation, power is recovered from the storage so that the temperature at the inlet of the combustion chamber is maintained over 400 °C. The turbine is operated in hybrid mode and the solar resource is exploited at best. The design turbine inlet temperature (1000 °C) is always reached and electricity production is stabilized.

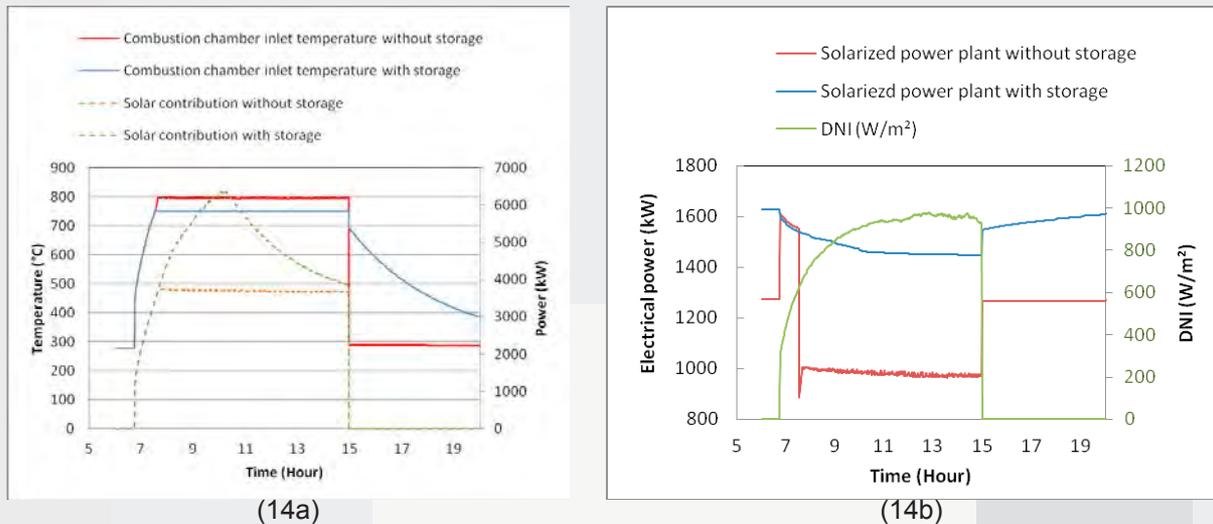


Figure 14. Evolution of parameters (14a) and electrical production (14b) of a hybrid gas-turbine system with and without storage for a real day.

## 5. HYBRID SYSTEMS SOLAR-BIOMASS/WASTES

Permanent personnel: D. Gauthier, G Flamant, Q. Falcoz.

Temporary personnel: J. Sora (Doc), A. Reyes Urrutia (Doc).

Combined use of concentrated solar energy and biomass (or wastes) open new opportunities for developing electricity or fuel production processes that are completely renewable or with low CO<sub>2</sub> emission. Two main approaches are developed: (1) biomass and waste up-grading using solar thermal energy and (2) hybridization between solar thermal and biomass power plants. Route 1 is developed in collaboration with RAPSODEE laboratory (Prof. A. Nzihou, EMAC, Albi) and Curtin University, Perth, Australia (Prof. H. Wu), and route 2 in collaboration with Argentina (Prof. G. Mazza). The development of this new topic is based on the well established skills of the research team on the combustion of heavy metal-containing wastes and biomass.

### *Local CFD Kinetic Model of Carbonaceous particle combustion*

A 2-D local CFD model for simulating carbonaceous (biomass, waste...) particle combustion including heavy metal vaporization was developed. This model includes pyrolysis, volatiles' combustion and residual carbon combustion and integrates a kinetic expression of HM vaporization into the combustion process. The heterogeneous processes (residual carbon combustion and heavy metal vaporization) were incorporated as an extension to FLUENT code in the form of user-defined functions (UDFs). The equations were solved using the CFD software FLUENT 12.1.4, which uses the finite volume discretization method. Although it is a 2-D simulation, the dimension in the Z-axis was set as the particle's length in order to account for its volume. The software solves numerically the Navier-Stokes equation, the species mass transport equation, the local energy equation and the radiation heat transfer equation in the fluid and in the porous particle.

Figure 15 illustrates the temperature gradients inside the particle along with the decrement of the particle size at different simulation times for the limits of the temperature range studied (923 and 1073K). Logically, the higher the temperature, the faster the waste particle shrinks. Results show that the time to completely burn the particle out at 923 and 1073K are slightly different (174s vs 170s). This comes from the diffusion control of both processes, thus provoking the non-catalytic heterogeneous reaction at the particle surface.

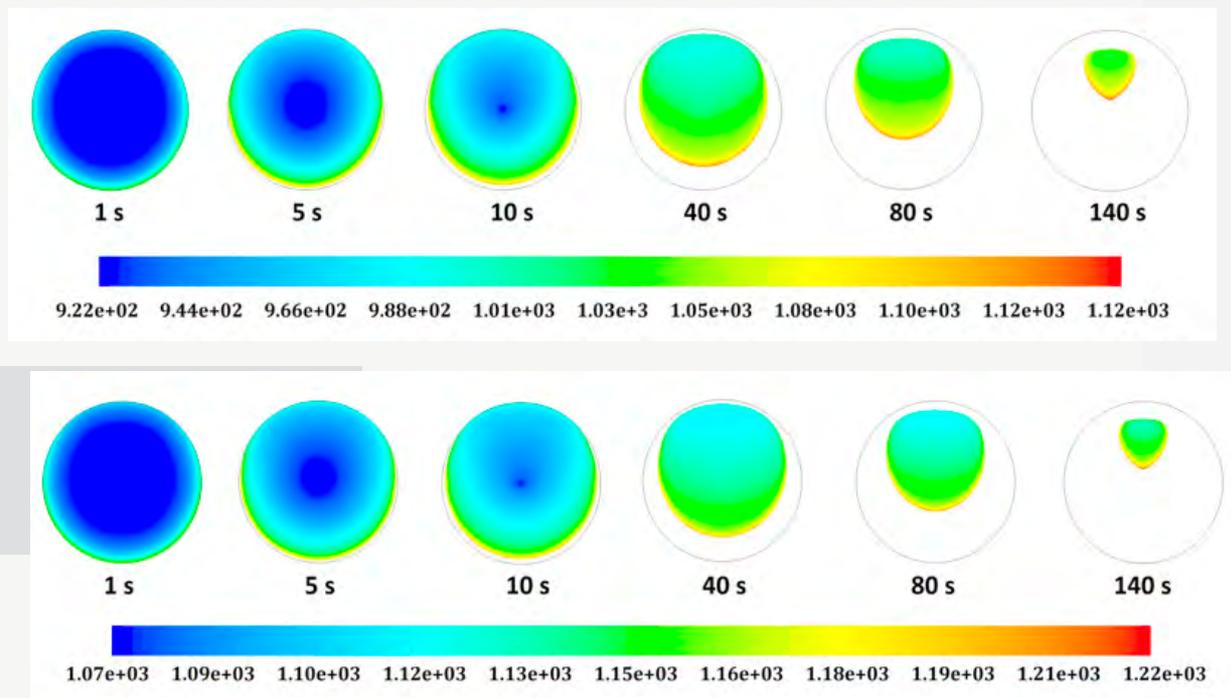


Figure 15. Transient particle temperature profiles at 923K (1-a) and 1073K (1-b)

Figure 16 compares, for different temperatures, the predicted temporal profiles of Cd concentration in the burning waste particle with experimental profiles that were obtained in the group in the frame of Falcoz's thesis. The comparison is very satisfactory, and results show how significantly temperature affects the metal vaporization: the higher the operative bed temperature  $T_b$ , the lower the Cd residual quantity in the particle.

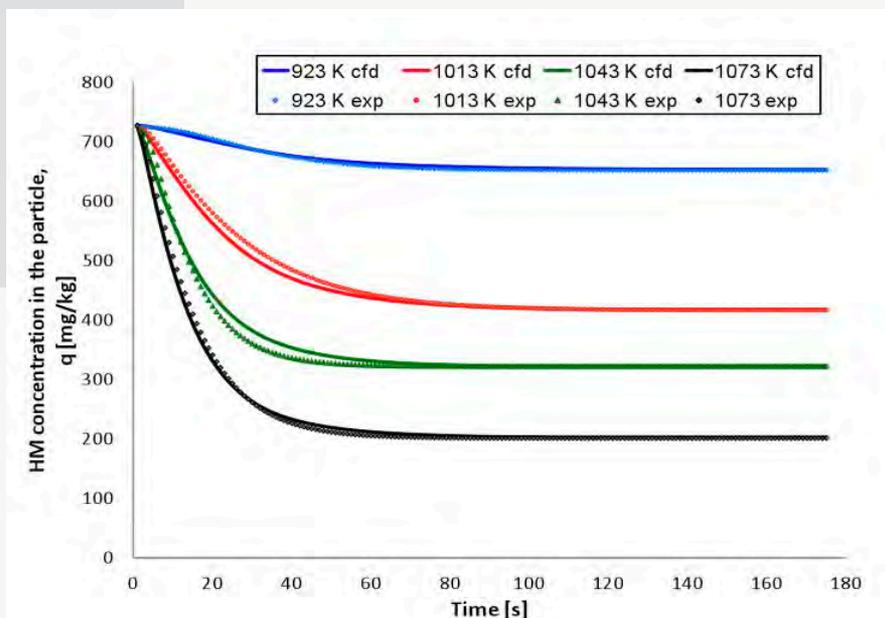


Figure 16. Comparison between the predicted (CFD model) and the experimental Cd concentration profiles in the solid phase, for temperature range 923 K to 1073 K.

This CFD model fits better experimental results than the previously developed non-isothermal particulate model for fluid bed incineration, and combining an asymptotic-combustion model for carbonaceous-solid combustion and a shrinking-core model to describe the HM vaporization phenomenon. The system was numerically solved in FORTRAN, and yet gave very good fits.



*CHAPTER 5*  
THERMOPHYSICS AND FLUID FLOW

## THERMOPHYSICS AND FLUID FLOW

The objective of the research team is the optimization of the heat transfers within high temperature solar receivers and the development of knowledge related to the material ageing subjected to high heat flux.

The optimization of pressurized-air solar receivers needs the improvement of heat exchange with the working fluid and the reduction of its pressure losses inside the receiver. The performance of the receivers is strongly related to their internal architecture, which governs heat exchanges between solid and gas.

In addition, the solar receivers are subjected to violent and cyclic thermal aggressions. Although they are mainly composed of high resistant materials like metal refractory alloys or ceramics, their mechanical and thermal performances may be prematurely impaired due to the extreme operating conditions. More particularly, their ability to efficiently absorb the solar energy in order to transmit it to the working fluid can really be damaged.

### 1 FLUID FLOW AND HEAT TRANSFER

Permanent personnel: G. Olalde, A. Toutant, F. Bataille, M. Daumas

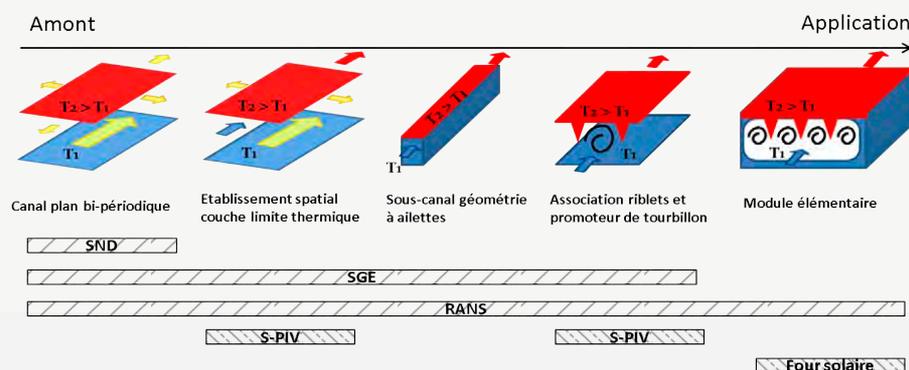
Temporary personnel: F. Aulery, A. Colleoni S. Cordillet, X. Daguert, S. Ouajdi, P. Vilamajo, G. Baud

Work on the topic “fluid flow and heat transfers” addresses the enhancement of heat transfer in solar absorbers. The main scientific issues are:

- to understand how high thermal gradients alter the structure of the flow (turbulent and highly non-isothermal)
- to identify and evaluate the geometry, particularly the parietal geometry of the systems, in order to achieve the best energy efficiency,
- to study the potential of materials to better respond to the levels of temperature and pressure of the process.

These challenges require a multi-scale approach strategy, using different levels of physical description. Figure 1 shows the multi-scale strategy, from preliminary research to the application. The strength of this strategy is based on the study of intermediate levels of description that can involve bridges between the preliminary studies and the final application.

Figure 1: Main studied geometries for heat transfer intensification.



These levels also allow separating the effects of different parameters: temperature gradient, spatial setting, presence of wall, complex geometry, fluid/structure interaction. Thereby, a better understanding of the complex couplings between turbulence and strong thermal gradients requires fine simulations where all the scales of the flow are explicitly solved. Direct numerical simulations (DNS) and large eddy simulations (LES) associated with optical diagnostic facilities by laser sheet “S-VIP” (Stereo Particle Image Velocimetry) in a wind tunnel (MEETIC) are developed for this objective (Figure 2).

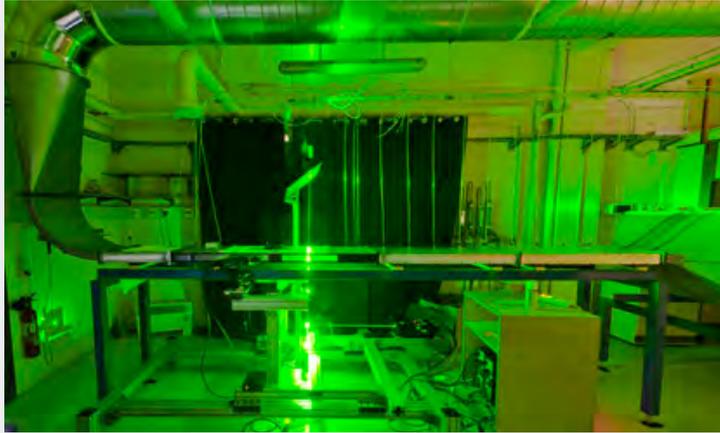


Figure 2: ‘MEETIC’ wind tunnel dedicated to studies of turbulent flows with Stereo PIV.

However, the research for the optimized geometry of the receiver requires a parametric study, i.e. extensive simulations. They are performed using statistical models (RANS Reynolds Average for Navier-Stokes). These models provide less information, but are numerically much more economical. The selected geometries are then re-examined with precise numerical simulations (DNS and / or LES) combined with optical diagnostics means (S-PIV) in a wind tunnel. When an innovative design/geometry is identified, we use the basic pattern to design an elementary exchanger module. This step is based on RANS models and experiments with the 1 MW solar furnace of the PROMES laboratory at Odeillo. The most precise studies (DNS, LES and S-PIV) give inputs to the more general studies (RANS and solar experiments). Finally, it is important to emphasize the complementarity of experimental and numerical means implemented for validation of quality simulations. Indeed, only the experimental means guarantee the validity of the results. Works on the topic are divided into two components: Development of numerical and experimental means, and Physical studies.

### **1.1 Development of numerical and experimental means**

Regarding numerical means we improved the algorithm for solving low Mach number equations in Trio\_U (software developed by the CEA). The accuracy of the time scheme and the convection scheme has been improved. Thus, the coupling between the velocity and the temperature is taken into account in an even more detailed way. We have also made significant developments for post-processing the results to study, in the spectral domain, each term of the equation of the turbulent kinetic energy.

A long-term goal is to provide to PROMES laboratory a computer code able to simulate turbulent flows that are strongly non-isothermal. In preliminary work, we chose to develop a LBM method (Lattice Boltzmann Method) on a GPU (graphic processor).

Regarding the experimental methods, the wind tunnel with a channel plan and open stream “MEETIC” (Test facility of turbulent flows for heat transfer intensification), developed in collaboration with the Laboratory of Mechanics of Lille (LML) was instrumented and characterized. It is now equipped with a radiation-heated wall for studying non-isothermal flows. Optical diagnostics (S-PIV) allow obtaining the flow characteristics (velocity average fields, fluctuations, Reynolds tensor and kinetic energy).

For the pilot experiments the 1000 kW solar furnace of the laboratory was used, various scale models in SiC of 30 kW have been tested that lead to simulation codes improvement. In addition, an important development in the techniques of ceramic-metal connectors operating at high temperature and pressure has been conducted.

### 1.2 Physical studies

With the Trio\_U software, we performed a direct numerical simulation reference of a turbulent flow subjected to a high temperature gradient. The mesh used contains 470 million points. The calculation was performed in parallel with 4096 cores. To our knowledge, this is the most accurate simulation ever done on this type of flow. We have highlighted coupling phenomena between the thermal and dynamic properties from the data generated,. For example, we showed that, subject to strong temperature gradient, velocity profiles move away from the classical laws. We also found that result in large eddy simulation of the spatial establishment of a thermal boundary layer.

Regarding the “geometry with fins”, we have shown that the RANS and LES simulations give comparable results. However, we note that the results obtained with correlations are relatively different. This is probably due to the non-validity of these correlations when the flow is subjected to a high temperature gradient.

Statistical models RANS (Reynolds Average Navier Stokes) for rapid convergence of the results allowed scanning a large number of actuator-riblet combinations. In particular, riblets with rounded, triangular, rectangular, ellipsoid, asymmetric shapes were simulated. These numerous simulations have helped to define a high-performance geometry.

In order to establish the performances predicted by the RANS model, two validations were undertaken: a comparison with a large eddy simulation (LES) and a comparison with experiments using the SPIV optical diagnostics (Stereo Particle Image Velocimetry). Despite some differences, the first results show that the classification of different geometries according to their performance, obtained from RANS simulations, is good.



Figure 3. Testing of a ceramic module at the focus of the 1MW solar furnace

Experiments conducted (Figure 3) in the 1MW solar concentrator on silicon carbide modules, showed that they were completely adapted to the realization of solar receivers at high temperature and under pressure.

These experiments also validated the optimized geometry resulting from numerical simulations. Indeed, the outlet temperatures of the air and the yields of the pilot modules (several tens of kilowatts) are excellent.

## 2 THERMOPHYSICS AND MATERIALS

Permanent Personnel: B. Claudet, O. Faugeroux, G. Olalde

Temporary Personnel: A. Boubault

The materials used in CSP (Concentrated Solar Power) components, in particular solar receivers, are subject to intense and cyclic heat stresses. These extreme operating conditions may cause premature degradation of their thermal and mechanical performance, including the ability to optimally absorb the concentrated solar radiation and to transform it into process heat transmitted to the working fluid. Although the impact on the efficiency of a solar power plant is important, work on the aging mechanisms of these materials are very rare and almost non-existent.

The objectives in this action are oriented:

- To identify the main parameters responsible for aging by using simulation codes. This approach allows the definition and analysis of representative indicators of heat stress, in order to understand the behavior of materials under different conditions of aggression,
- To develop experimental methods using a concentrated solar source for the accelerated aging of materials associated with diagnostic methods of surface and bulk thermal properties.

The material selected for this action is Inconel 625 coated with a layer of black paint, absorbent in the solar spectrum (PyroMark 2500). This material is used in most metal solar receivers operating at temperatures above 500 °C

### 2.1 Modeling of heat stress during thermal aggression

A 2D axisymmetric model was developed to describe the heat transfer in the material (flat plate). Various indicators describing its thermal state were selected: temperature at the center of the front face, axial thermal gradient between the front face and the rear face, axial thermal gradient at the interface paint / metal at center of the sample and, finally, radial thermal gradient between the center and the edge of the sample. These four indicators are dependent on the model parameters and boundary conditions.

From this model, three sensitivity studies were conducted. The first takes place at a steady state. It allows selecting the configuration of boundary conditions which leads to the most important constraints in the material, and this to accelerate the aging process. For the different possible configurations, the values of the thermal indicators are calculated by the model for different values of the convection coefficients, the density of the incident flux, the temperature of the rear face and the thickness of the air gap between metal and paint. The influence of each parameter on indicators is analyzed separately.

The optimal configuration is the one which takes into account the exchanges at the rear face, the side faces being insulated (Figure 4).

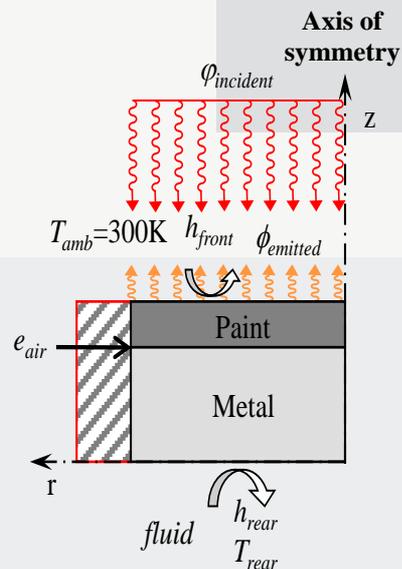


Figure 4. Boundary conditions for the selected configuration

A second sensitivity analysis, always in at steady state, selects the material properties that have the greatest influence on the values of the indicators and that will therefore be used to evaluate

the aging of the material. It deals with the absorptivity, emissivity, thermal conductivity and the paint/metal contact resistance.

The third sensitivity study takes place under at unsteady state to define the characteristic parameters of radiative cycles to which the material must be submitted in order to accelerate its aging. A new indicator is considered: the temporal temperature gradient at the center of the front face, which allows us to characterize the thermal shock incurred by the material.

## 2.2 Experimental means for the study of ageing

From the results of these sensitivity studies, the experimental device SAAF (Solar Accelerated Aging Facility) has been developed and implemented in the focal point of a 2kW parabolic solar concentrator (Figure 5) to expose samples to radiative cycles and accelerate their aging.

Cycles used are slots, the average flux, the amplitude, the period and number of cycles being adjustable parameters.

Finally, the evolution of the reflectivity of the samples is studied using the fiber optic reflectometer DISCO (Figure 6).

In parallel, a device for the diagnostic by flash method, developed at the DGA solar furnace and combined with an inverse method algorithm, give the evolution of the diffusivity of these samples.

The results obtained on our samples that were artificially aged using the SAAF device will be compared to those obtained on materials aged in real conditions and that were taken from the high temperature receivers on the PSA platform of CIEMAT (Spain).



Figure 5. Solar Accelerated Aging Facility

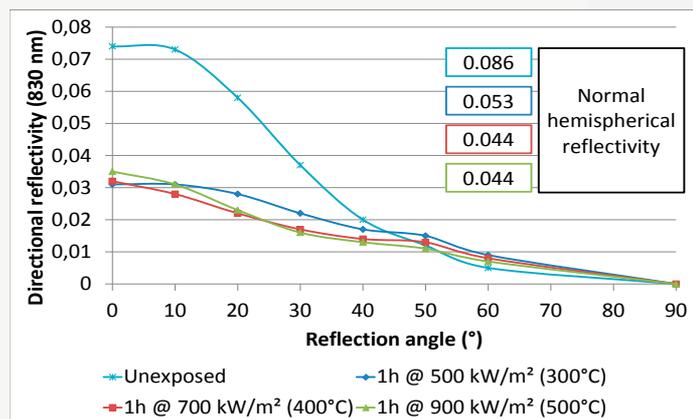
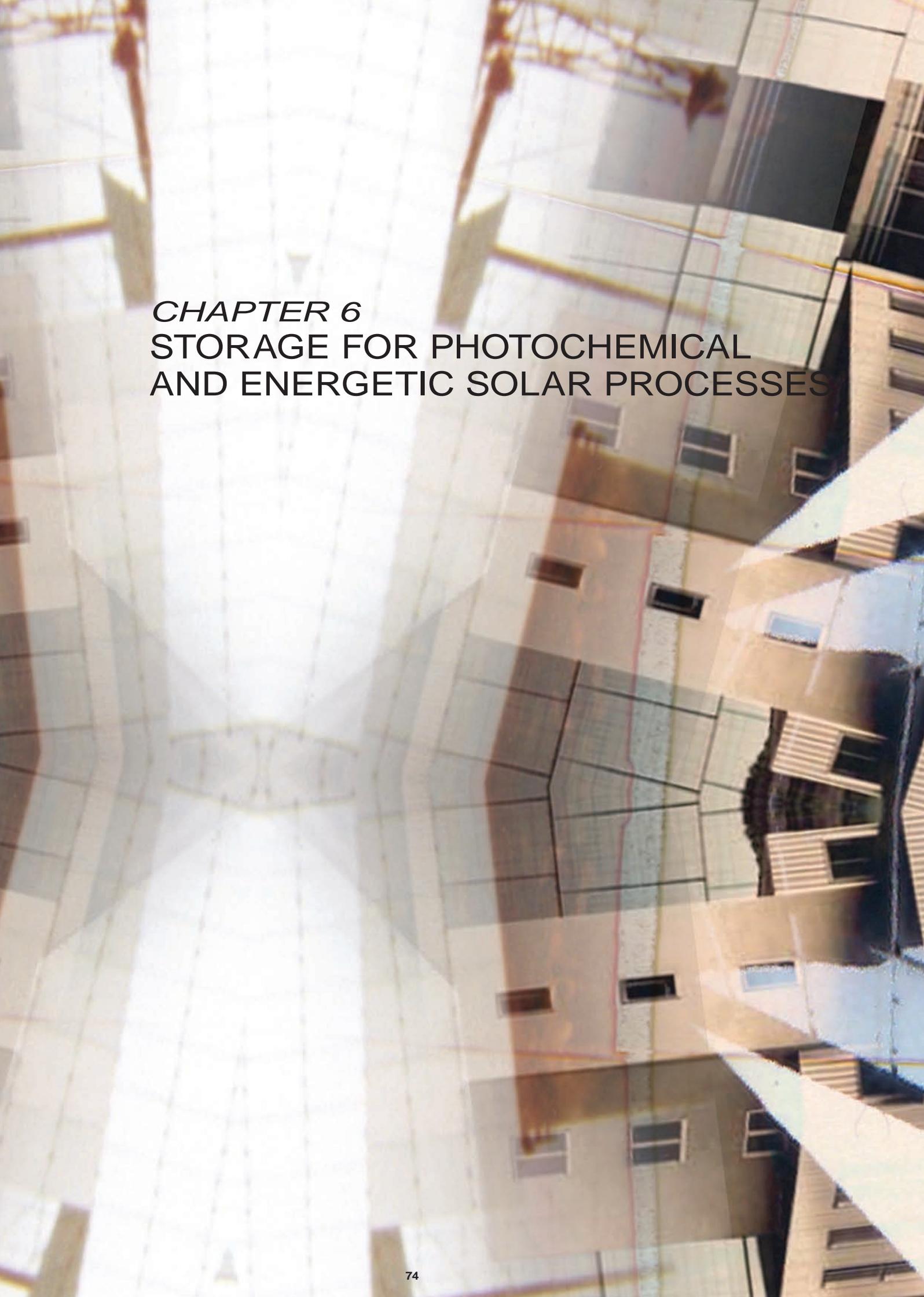


Figure 6. Directional reflectivity measurement for samples submitted to different radiative cycles



*CHAPTER 6*  
STORAGE FOR PHOTOCHEMICAL  
AND ENERGETIC SOLAR PROCESSES

## STORAGE FOR PHOTOCHEMICAL AND ENERGETIC SOLAR PROCESSES

The solar processes are all the more easily integrated in industrial plants when they meet as closely as possible the criteria defining the eco-technologies. Within the meaning of the European Union, these include “integrated technologies that avoid the formation of pollutants during the production process, the end-chain processes that reduce environmental releases of all pollutants, but also new materials and manufacturing processes leading to energy-saving”. Associating the use of solar energy with waste recovery then appears as a relevant approach. This is addressed through our research activities in two distinct but complementary approaches. The first is to allow, from the direct use of solar resource, the recovery of wastes or residues from processes of production, processing or use, whether they are solid, liquid or gaseous effluents. The second is to provide to materials issued from recycled wastes new uses in solar processes, thus improving their overall energy impact. In this latter perspective, integrating storage means in agreement with the principle of waste recovery is a particularly relevant option. Whether storage of energy or matter, this feature makes it possible to overcome the discontinuity of the solar resource, secure the solar process and very often greatly improve its efficiency by minimizing the use of fossil energy.

Water with energy are the two raw materials essential to the development of the human community. For these two very broad areas, the solar processes provide answers already recognized and effective (energy) or in development and complementary to existing technologies (water treatment). They are thus the ideal application framework of our approach.

Within these general objectives that cover the whole activity of the team, two topics are currently particularly studied. The first one corresponds to studies devoted to the development of a complete chain making possible the design of large scale high temperature (from 200 to 1000°C) thermal energy storages for concentrated solar power plants and similar processes. Such storages impose extended needs in corresponding storage material. The developed approach is based on the use of low-cost recycled refractory materials from inertized wastes, highly available and favorable to the whole foot print of the process. This is under current progress for asbestos containing wastes, coal fired power plant fly ash, municipal solid waste incinerator fly ash and metallurgic slags, considering the whole chain: their inertization, thermo-physical properties (up to 1000°C), manufacturing of shaped storage heat exchanger modules, dynamic modeling of the thermal behavior and efficiency of the storage unit. The second topic is in the field of water treatment and is focused on the improvement of the sanitary level of effluent by mineralization of organic pollutants and disinfection. The treatment is based on solar photochemistry and in particular the principle of heterogeneous photocatalysis activated by sunlight. This advanced oxidation process offers the unique opportunity to improve the sanitary level of effluents polluted by human activity at zero energy cost. In perfect agreement with the concepts of green chemistry and sustainable development, it has many applications ranging from industrial or urban waste water treatment to groundwater rehabilitation. For this field, research is particularly focused on the development of supported photocatalysts and the mastering of the coupling between mass-radiation transfers in a heterogeneous environment that controls the performances of the photo-reactors. The feasibility and effectiveness of a preliminary storage of pollutants and/or bacteria on adsorbent for a delayed treatment by solar photocatalysis (when the resource is abundant) is also explored.

## 1. HIGH TEMPERATURE STORAGE WITH INDUSTRIAL WASTES

Permanent Personnel: X. Py, R. Olives, V. Goetz, G. Hernandez

Temporary personnel: J. M. Mancaux (CDD Tech.), N. Sadikki (Conv. MEN), A. Meffre (Doc), G. Dejean (Doc), A. Kere (Doc), N. Calvet.

Various energy processes require the use of large scale thermal storage units. The extended needs in corresponding storage materials impact strongly the life cycle analysis of the plants. SHPE team was at the beginning of a new field based on sensible heat storage with refractory ceramics coming from the treatment of industrial wastes (ANR Solstock). About ten of industrial wastes have been identified and studied in the laboratory: the asbestos wastes, fly ashes from coal, fly ashes from waste incinerators, steel slag... The shaping of heat exchangers/storage modules from these raw materials depends on the optimization of their treatment by melting at 1400 ° C and the formation of refractory ceramic during controlled cooling (ANR SESCO). These modules have to be adapted to concentrated solar power plants and also to other applications such as electricity storage by adiabatic compression of air (ANR SACE).



Fig. 1: Refractory ceramic from asbestos containing wastes.



Fig. 2: Vitrification of fly ash under concentrated solar flux. Ceramic is obtained by annealing.

The adopted approach consists in the development of ceramics (Fig. 1-2), their characterization (XRD, SEM, thermal diffusivity, thermal expansion, Young's modulus ...) and the modeling of heat transfer coupling with phase change during the cooling step. The experimental study of cooling steps is carried out in conventional melting furnaces but also in solar furnaces working under concentrated solar fluxes developed for the study. XRD and SEM characterization provide information on the materials crystalline composition (Fig. 3), the size and shape of crystals. Modeling and numerical simulation by finite element method of the solidification phenomena are based on strong coupling between heat transfer and crystallization kinetics. The fields of temperature and crystallization rate performed by numerical simulations are then correlated with SEM observations and XRD characterizations. The understanding and control of the cooling step and the crystallization kinetics lead us to the definition and design of production processes (fusion, controlled cooling and formatting) of refractory ceramics from wastes.

The dynamic behavior of storage modules made of refractory ceramics is simulated with a thermal model under different conditions during the phases of storage /destorage. This numerical tool makes it possible to determine the overall efficiency of the storage module as a function of its design characteristics. Validation of the thermal model will be performed from experiments conducted on a bench test being finalized (Fig. 4).

Thermal and chemical characterization of different association molten salts/filler materials is investigated (OPTS European project). Different vitrified wastes, identified as potential filler materials, are cycled in presence of molten salt at high temperature. The chemical compatibil-

ity of the couple molten salts/filler materials at high temperature is studied. In the meantime, a simulation tool is developed, in order to predict the performances of an innovative storage tank (thermocline with filler materials) as regards to the nature of filler materials and its geometry. The thermal dynamic behavior of the thermocline tank (storage capacity, discharging power, ...) is investigated and optimized with respect to the thermo physical properties of the filler materials (heat capacity, conductivity,...) and to the structure of the solid phase in the tank (geometry, porosity,...).

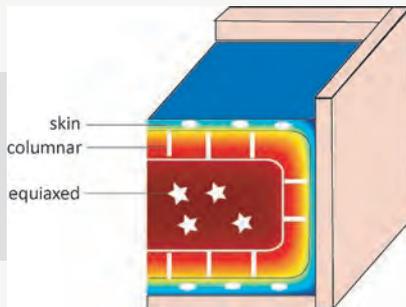


Figure 3: Correlation between crystalline composition, temperature profiles and crystallization kinetics during cooling.



Figure 4: Set up for storage/destorage of energy with recycled wastes (900 –300°C). View of the internal air pipe equipped with static mixers and ceramic plates.

## 2. STORAGE WITH PHASE CHANGE MATERIALS

Permanent Personnel: X. Py, Q. Falcoz, R. Olives.

Temporary personnel: N. Calvet (Doc), G. Papakokkinos (Doc).

The solar processes are widely dependent on the variations of the resource. Such discontinuities are predictable (day/night and seasonal cycles) or unpredictable and highly dynamic (local meteorological conditions). These constraints require the use of thermal energy storages designed to satisfy very different operating conditions in terms of levels of temperatures, capacities and powers. Considering the cost of liquid-solid phase change materials (PCM) and the difficulties of their implementation, the thermal storage with latent heat is not well suited to the storage of production which entails huge quantities. Nevertheless, PCM have strong volumetric storage capacities typically in the range of several hundreds of kWh by unit of volume. This property makes these materials very attractive and likely to satisfy very specific problems linking to the working mode of thermal solar power plants: thermal protection of the solar receivers of tower solar power plants; protection of the electric block towards the dynamic variations of the solar field; heat extraction from the condenser in the middle of the day to reduce the water consumptions. The work concerns as much the study of the PCM materials as the intensification of their performances (in particular their thermal conductivity), the sizing of the units of storage, the integration and the management of the storage in the process.

Beyond the systematic measurement of the storage capacity (Fig. 5) which is made by the classic techniques of calorimetry, the thermal optimization of the transfer properties is essential for these materials intended to manage high heat flow densities. A possibility consists in developing composites associating PCM and natural graphite as thermal binder. This efficient solution leads to obtain values in the range from 2 to 10 W/m.K. It allows: (i) the shaping of highly conductive composite blocks (Fig. 6-7) when expanded natural graphite is added to the PCM (ANR Solstock and European Distor project); (ii) to produce improved spherical nodules industrially used for cooling storage (Fig. 8) when graphite flakes are mixed with the PCM (Prog. Minostock). Some innovative options based on the recycling of conductive metals as aluminum are studied today.

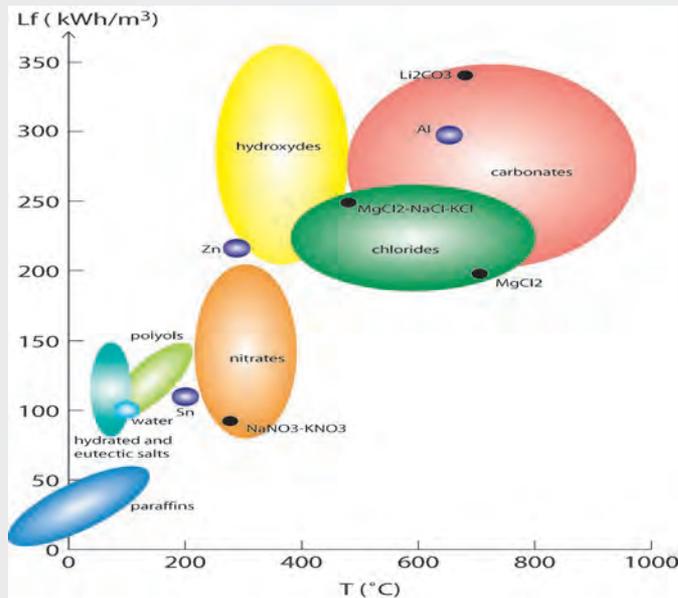


Fig. 5: The main phase change material classes.



Fig. 6: PCM/ENG composite for the thermal protection of solar receiver (ANR Solstock).

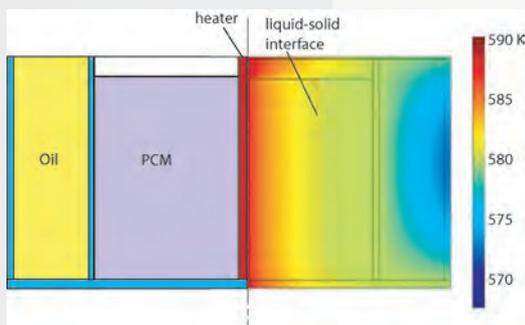


Fig. 7: Simulated temperature profiles during melting of  $\text{NaNO}_3/\text{GNE}$  composites in a set up devoted to phase change studies (ANR Solstock).

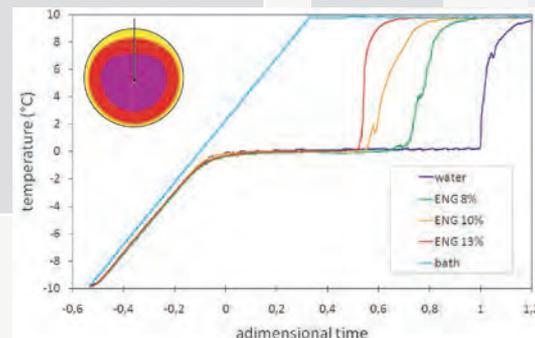


Fig. 8: Performance intensification of PCM spherical nodules ( $\varphi=10$  cm) thanks to graphite flakes for cooling storage.

### 3. SUSTAINABLE PROCESSES

Permanent Personnel: X. Py, R. Olives.

Temporary personnel: J.M. Mancaux, A. JeanJean (Doc), F. Delaleux (Doc).

The improvement of the energy balance of processes consists not only in an increase of the performances in terms of energy efficiency, but also in a decrease of their needs of primary energy, their environmental impacts and also their conflicts of potential uses. The “sustainable development” aspect of these processes can be illustrated according to different kinds of applications such as the energy-saving buildings and the green construction (industrial contract and Cifre thesis with Vilmor EnR) or the dry cooling of solar power plants (ANR DryCSP).

The comparison of the energy necessary for a building during its life cycle with the embodied energy, that is the energy used during the phase of construction, leads to think differently the building, especially in terms of insulation and thermal inertia. The integration of materials with strong inertia bringing simultaneously a structure function and a passive thermal management can be

planned with recycled ceramic materials. The improvement of the life cycle analysis (LCA) of the envelope and the structure is based on the reduction of the extraction of raw materials. The definition of selection criteria coupling the properties of use and the LCA (Fig. 9) contributes to the relevant identification of materials. The characterization of their thermo-physical properties brings the information necessary for the dynamic thermal simulation of the building. This last one allows optimizing their integration in the buildings. This approach is completed by the studies of passive equipments like the night radiative cooling roofs and active ones like the solar photovoltaic roofs. These are coupled with the energy storage based on compressed air allowing a mechanical, electric or thermal valorization with very low environmental impact.

In the solar power plants, the reduction of the water consumption necessary for an efficient cooling of the condenser appears as a major issue for their development in regions with low water resources. Several approaches based on the dry cooling are initiated by the team: de-phased thermal energy storage with night radiative cooling; the surface geothermal taking advantage of the stable and low temperatures of the subsoil; heat exchange coupling convective/ radiative transfers using the solar field as a macro-heat exchanger (ANR DryCSP, Fig. 10).

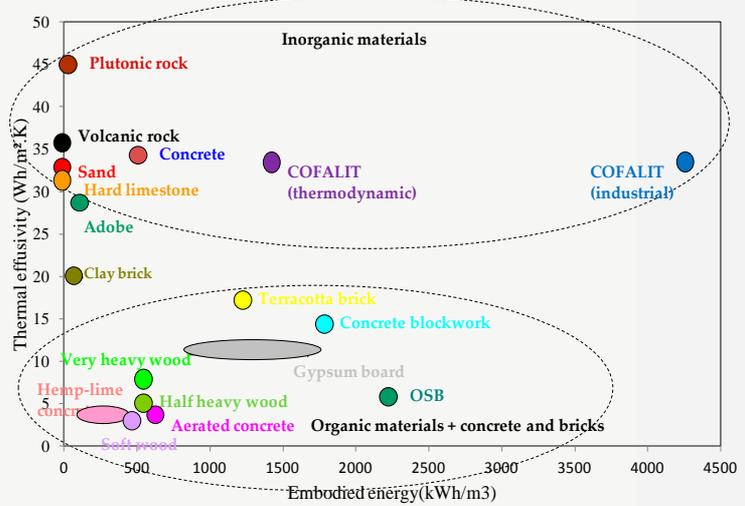


Fig. 9: Materials selection diagram (thermal effusivity / gray energy).

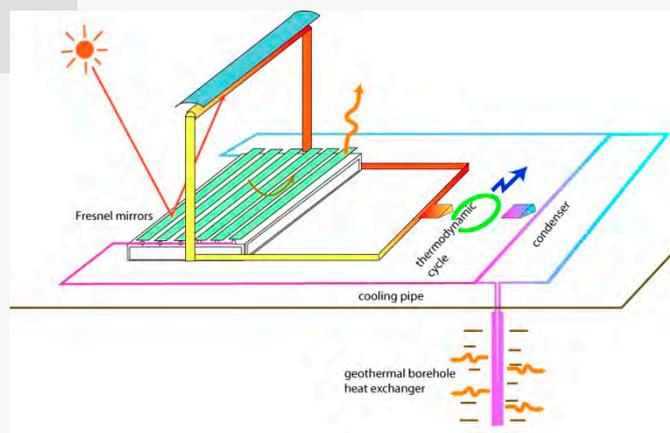


Fig. 10: The principle of a solar power plant dry cooling with hybridation between convection / radiative exchange/ geothermal (ANR DryCSP).

#### 4. PHOTONSENSIBLE MATERIALS FOR HELIOCATALYSIS

Permanent Personnel: G. Plantard, V. Goetz, D. Sacco, J.P. Cambon.

Temporary personnel: F. Corriea (Doc), K. Elatmani (Doc).

Heterogeneous solar photocatalysis belongs to the family of advanced oxidation processes and is based on the principle of production of radical species. These radicals are produced with a photo-activation a metal oxide (semi-conductor) under ultraviolet and/or visible radiation. Oxidation-reduction surface reactions of the radical types are initiated. The titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) is the solid catalyst currently the most studied because of its high performances and low cost. TiO<sub>2</sub> powder in suspension is probably the best option on the kinetics point of view and can be considered as a reference. This is the result of an ideal exchange surface between radiation-catalyst-molecules. The major shortcoming of this implementation is the necessary post treatment separation between the powder and the treated solution. Supported TiO<sub>2</sub> makes possible to overcome this failure but leads generally to a large decrease of the kinetics of mineralization. Our approach is to select and develop photocatalytic macroporous media, to implement them with the objective to maximize their ability to capture the incident radiation and UV in particular. Supported TiO<sub>2</sub> must meet several requirements which are the challenges for this research.

It is imperative to control and optimize the conditions of the catalyst coating on the surface of the medium. It is performed on the basis of sol-gel techniques. This approach is discussed by a panel of characterization: scanning electron microscopy combined with image analysis technique. This is to establish correlations between the material photosensitive properties and their ability to produce radicals. As part of collaborations, the sol-gel method has been optimized (Prog. Averoes) and the realization of polymeric layer to trap catalyst nanoparticles has been validated (University of Rouen).

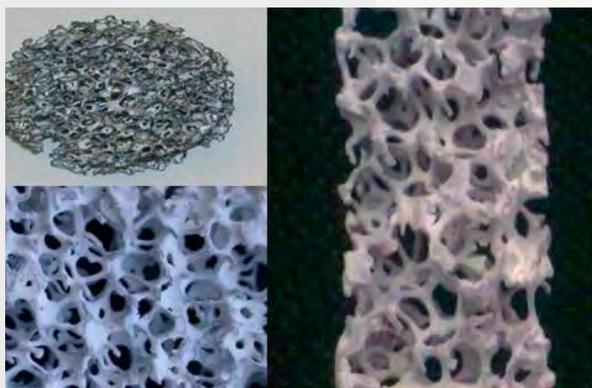


Fig. 11: Pictures of TiO<sub>2</sub> coated foam.

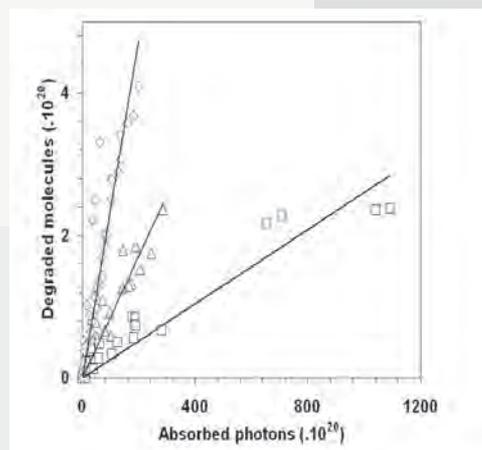


Fig. 12: Apparent quantum yield of catalyst in suspension (◇), a TiO<sub>2</sub> coated foam (Δ) and photocatalytic tissue (□).

It is necessary to ensure the most efficient photo-activation of TiO<sub>2</sub> developing an optimal radiation-catalyst interface. Measure and control the accessibility of the phase sensitive to radiation are the challenge for the understanding of radiation transfer in the process. The objective is to correlate the properties of materials and their ability to absorb radiation. A bench test of

optical properties has been design to define the optimal configurations (geometry, thickness, concentration) leading to the total absorption of the total incident flux. Targeted actions were conducted to establish correlations between the structures of the catalyst support media such as the number of mesh or density for aluminum foams for example (Fig.11), the ability of media to absorb the flow of incident photons, and the photocatalytic performance of the medium (Fig. 12). In continuation of this work, inexpensive recycled materials, developing performance similar to the foam photocatalytic media are being evaluated (Fig. 13).

It is essential to extend the absorption spectrum of the photocatalyst to the visible range to increase its effectiveness under sunlight. This is addressed through national (IMRCP, Project Trans-Pyrenees) and international collaborations (Project HPC-Brancusi). This is to propose ways to optimize catalyst performance via changes in structural properties (spectral band gap, crystallinity). The kinetics of photo-degradation and mineralization are determined under UV and visible radiations.



Fig. 13: Picture of metallic chips with and without coated TiO<sub>2</sub>.

## 5. HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC SOLAR PROCESS

Permanent Personnel: V. Goetz, G. Plantard, D. Sacco, J.P ; Cambon.

Temporary personnel: T. Janin (Doc), F. Corriea (Doc) ; M. Kacem (Doc).

The heterogeneous photocatalysis provides a tertiary treatment that belongs to the advanced oxidation processes. Non-selective, this process is suitable for mineralization of many organic pollutants thanks to the production of hydroxyl radicals. It provides also a disinfectant action by destroying bacteria and/or viruses present in the effluent. This treatment, which takes place at room temperature and pressure, is an option to improve overall sanitary level of an effluent working directly and exclusively with solar energy via the activation of the solid photocatalyst by UV radiation. For disinfection and for the mineralization of pollutant, these multiphase photo-reactors are controlled by the coupling between the mass transfer, the radiation transfer in heterogeneous media and degradation kinetics of target molecules or organisms. Control the working mode of these processes is performed through the establishment of dynamic models and simulation tools. Reactor engineering and more particularly photo-reactors engineering has to take into account all the constraints associated with the use of the solar resource.

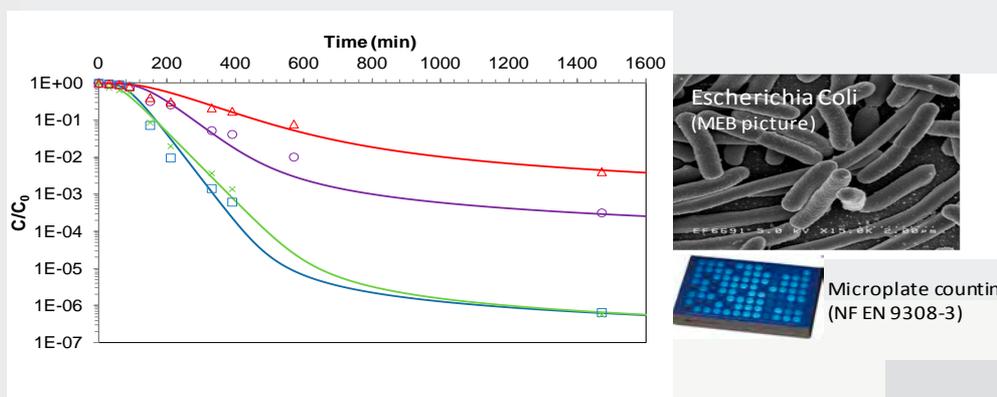


Fig. 14: Simulations and experimental kinetics of E. coli destruction with a TiO<sub>2</sub> suspension under radiation fluxes from 10 to 10 to 40<sub>wuv</sub>.m<sup>-2</sup>. E. coli counting with the normalized micro-plate method.

To achieve this goal, the approach is, in a first step, to perform series of experiments with a laboratory set up under controlled conditions (artificial UV, flow, concentration, radiation intensity) to validate kinetic models (Fig. 14). The robustness of these models is then tested through outdoor experiments with solar bench tests (Fig. 15) under conditions of irradiation necessarily discontinuous. Following this step, the treatment capacities according different time scales (monthly, annual) are estimated by simulation through the use of meteorological data. This approach already applied in the case of pesticides (ind. contract CNRS-Resolution) which are a class of bio-recalcitrant pollutants is being extended to disinfection. In the latter case, the medium-term objective is to estimate the feasibility of a solar catalytic treatment adapted to the re-used (irrigation, watering) of the outlet of the urban waste water treatments. Building phenomenological models that involve a detailed knowledge of local irradiation conditions in heterogeneous media (ANR Biosolis); extension of the results already obtained in the case of TiO<sub>2</sub> suspensions to the case of supported photocatalytic media; designing a small-scale demonstration pilot directly connected to a water treatment process; are the further development of this research action.

Hybridization between sorption and solar heterogeneous photocatalysis allows, thanks the pollutant mass storage in adsorbents such as activated carbons, to design continuous treatment during periods of low or no sunlight. It makes also possible to associate efficiently the high separation capacities of pollutants (or bacteria) with adsorbent columns to a delayed processing of the pollutant over longer periods by solar photocatalysis. This concept was partially validated by the experimental measurement of isothermal adsorption/desorption of pollutants on various types of adsorbent. Now, the objective is to validate the complete process by working on the sequence of phases of saturation and regeneration of an adsorption column by mineralization of the pollutant. The application directly concerns is the rehabilitation of ground-water (Cifre thesis with Veolia).

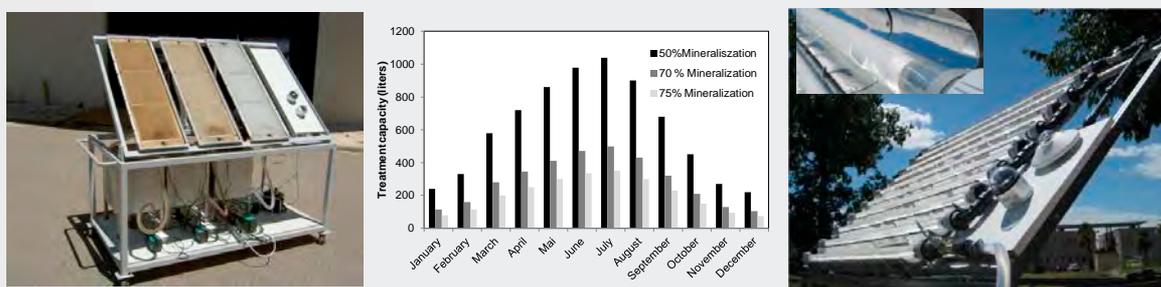
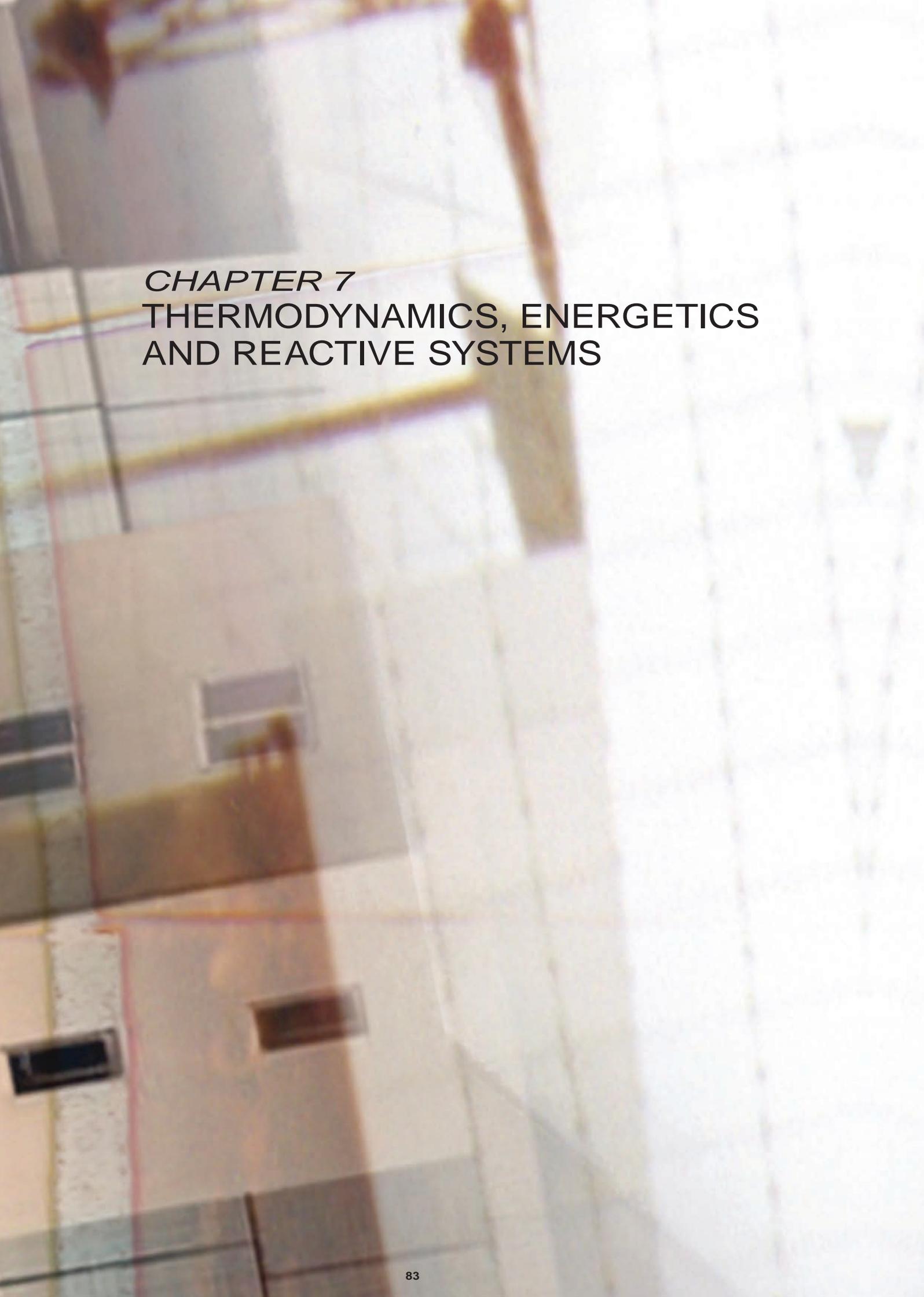


Fig. 15: Solar set-up with flat and cylindrical geometries with an example of monthly treatment capacities simulated per unit of irradiated surface in the case of phytosanitary wastes.

The background of the page is a photograph of a printed circuit board (PCB) with a white grid overlay. The grid lines are thin and light gray, creating a pattern of small squares across the entire page. The PCB itself is a light brown or tan color, with various components and traces visible, though they are somewhat blurred and less distinct due to the grid and the overall soft focus of the image. The text is centered in the upper half of the page.

*CHAPTER 7*  
**THERMODYNAMICS, ENERGETICS  
AND REACTIVE SYSTEMS**

## TEHRMODYNAMICS, ENERGETICS AND REACTIVE SYSTEMS

The scientific objectives of the team are:

- The design, analysis and optimization of energy processes using heat as input source, and particularly solar sources. These processes perform various functionalities that can be coupled, such as:
  - o heat transformation i.e. production cold and/or heat, including heat upgrading
  - o conversion of heat to mechanical power, aiming at electricity production
  - o heat storage at high energy density, “no” heat losses, and controlled heat recovery over time
  - o heat transportation over long distances.
- The modeling of energy markets and more specifically electricity markets. The main topics for this theme are:
  - o modeling of spot / day Ahead markets (sensitivity of the market to data, including the effect of the physical characteristics of distribution networks)
  - o analysis of the impact of energy storage (particularly by means of thermochemical processes) on these models

This whole set of objectives share the dynamic and multi-scale modeling of processes and energy networks as a common tool.

The scientific topics and bottlenecks are:

- o The modeling at various and relevant scales and precision, for processes under unsteady and non-equilibrium working modes. These processes involve transfers of various extensities (mass, heat by conduction, convection or radiation and power) between their components. These transfers are often coupled with transformations such as liquid/gas phase change, or solid/gas reactions. This coupling and the relative weight of heat and mass transfer limitations strongly depend on the design of heat exchangers and mass diffusers within and between components, and of the operating conditions (pure or dilute gas, pressure,...). For thermochemical processes, it also depends on the implementation of the porous reactive material.
- o The modeling of markets leads to complex problems (generalized Nash equilibria) that have to be reformulated in a relevant way to allow and efficient numerical solution process

### THERMOCHEMICAL TRANSFORMATORS

#### 1. CHARACTERIZATION OF REACTIVE COMPOSITES

Permanent personnel: S.Mauran, N.Mazet, P.Neveu, D.Stitou

Temporary Personnel: B.Michel, J.XU, G.Rambaud

The characterization of reagents involved in the thermochemical transformers is a key step in the method to optimize these processes for a given application. This characterization is realized on the one hand about intrinsic thermodynamic properties of solid / gas reaction, on the other hand on the properties of heat and mass transfers of the porous solid reagent. The reactions involved are monovariant, ion-dipole type, and between a salt and steam or ammonia,

for example:  $\langle \text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \rangle + 6 (\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow \langle \text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rangle$ .

In the three projects Clipcool, ESSI and Solar-Duo, supported by the ANR or OSEO, the targeted applications were air conditioning and / or the home heating with a function of a long-term storage and with solar energy at low temperature (flat collector) as heat source. The water vapor as reactive gas is chosen for its non-toxicity. From a selection of salts known in the literature, we have verified or determined experimentally: the stoichiometries of reaction, the melting temperatures of the fully hydrated salt, and the pressure equilibria versus temperature (example in Figure 1a).

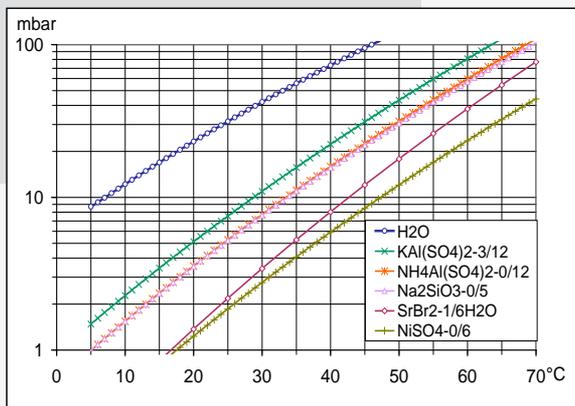


Figure 1a : The pressure / temperature equilibria and stoichiometries of reaction for some salts reacting with  $\text{H}_2\text{O}$  and with high energy densities.

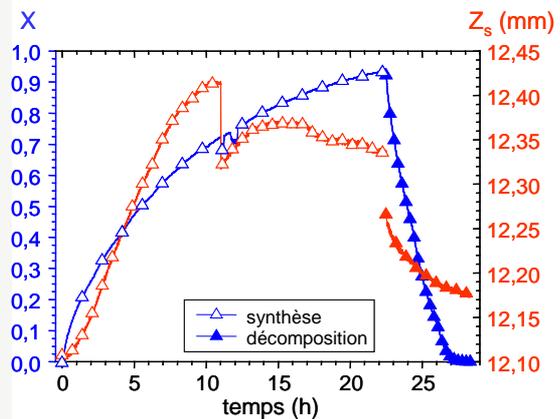


Figure 1b : Reaction  $\text{SrBr}_2 \cdot 1-6\text{H}_2\text{O}$  at  $T_c=30^\circ\text{C}$ ,  $P_c=21\text{mbar}$ ,  $s_{sw}=0.5\text{bar}$ ,  $D_{ec}=254\text{ kWh/m}^3$ . Advancement of reaction (X) and bed thickness  $Z_s$  versus time.

The specific power ( $\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$ ) and energy density ( $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ) of the solid / gas reactor are the two main performance criteria; their evolutions depending on the implementation of the reagent and design of the reactor (location of heat exchangers and gas diffusers) are usually antagonistic. The optimization of the reactor must take into account the relative importance of these two criteria for each application and requires detailed modeling and experimental validation of the kinetics of the reactor under different thermodynamic constraints ( $T_c$ ,  $P_c$ ), knowing that these kinetics are a priori limited by the heat and mass transfers. Figure 1b shows an example of the kinetics of hydration / dehydration. The experimental bench was instrumented to determine, at the boundaries of the reaction ( $X = 0$  or  $X = 1$ ), the effective thermal conductivities  $I_0$ ,  $I_1$ , the permeabilities  $k_0$ ,  $k_1$ , and the exchange coefficient  $h_{sw}$  between wall and salt with a constant axial mechanical stress exerted by the wall of the exchanger on the porous bed reagent. A displacement sensor could accurately measure the axial expansion / contraction of the porous bed during the reaction.

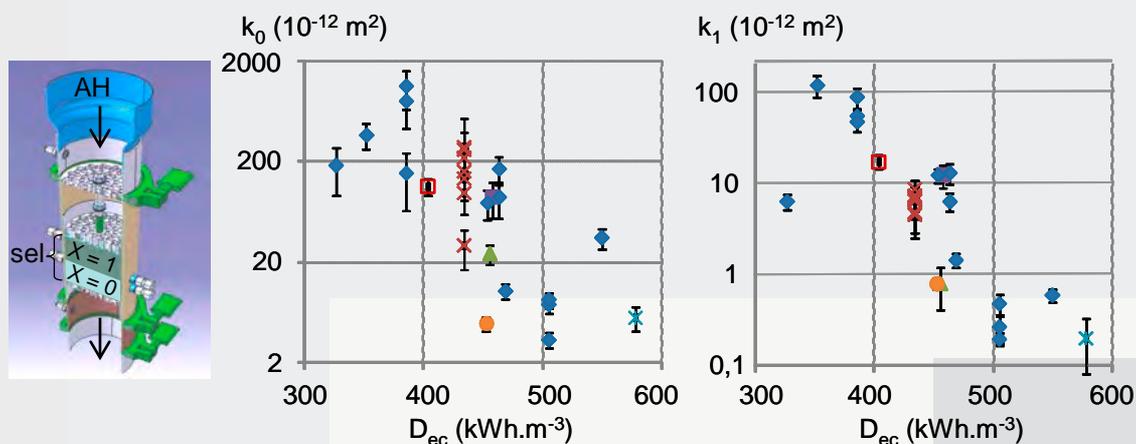


Figure 2: Diagram of the measuring cell. Permeabilities  $k_0$  and  $k_1$  function of the energy density  $D_{ec}$  of a porous bed dehydrated or hydrated traversed by a moist air.

In the two cases where the reactive gas ( $H_2O$ ) is pure or diluted, the vapour pressure, respectively total or partial, is always low (between 10 and 100mbars) for the above mentioned applications. Thus the mass transfer through the porous medium is the main limitation. A simple model based on a sharp front of reaction, was established in the case of a composite reactive bed (mixture of salt and a third body with dispersing effect) through which flows a given moist air ( $T$ , %RH). The permeability  $k_1$  of the portion of hydrated bed (at  $X = 1$ ) is always lower than the permeability  $k_0$  of the dehydrated portion (at  $X = 0$ ) (Figure 2). Indeed, the bed being confined in a fixed volume, hydration is accompanied by a reduction in porosity. To study and model these large variations in permeability, different implementations were tested experimentally ; they relate to the choice and proportion of the dispersant, on the initial particle size of salt and especially on the initial porosity of the bed which determines the energy density  $D_{ec}$  of the composite (Figure 2). Finally for a fixed energy density, which largely determines the permeabilities  $k_0$  and  $k_1$ , the thickness of the reactive bed can then be defined to obtain the desired mean power reactor.

## 2. SOLAR COOLING AND SEASONAL STORAGE

Permanent personnel: S.Mauran, N.Mazet, P.Neveu, D.Stitou

Temporary personnel: B.Michel, J.Xu, A. Leconte, G.Boulnois, T. Achard, G.Rambaud, G. Tanguy, B. Sirven, JM.Mancaux

### 2.1 Solar air-conditioning thermochemical process

The research led in the framework of CLIMSOL (ADEME) and ORASOL (ANR-PREBAT) projects focuses on the valorization of solar energy. Particularly, it aims to optimize the performance of a solar air conditioning pilot representative for habitat applications, consisting of a solid/gas thermochemical sorption process powered at 60-70°C by 20 m<sup>2</sup> of flat plate solar collectors. The thermochemical sorption process is based on the coupling of a liquid/gas phase change of a refrigerant ( $NH_3$ ) and a reversible chemical reaction between a reactive solid ( $BaCl_2$ ) and this refrigerant. The experimental device (Figure 3a) is able to refresh a conference room of 130m<sup>2</sup> and allows a cooling capacity of about 20kWh of cold at 4°C, that is to say it can provide a refrigeration power of 5kW during 4 hours.

An analysis of experimental results collected over two summer periods leads to an averaged efficiency of 50% for the solar collectors and a process COP ranging from 30 to 40%, leading thus to a daily cooling productivity for the thermochemical process of about 0.8 to 1.2 kWh of cold per m<sup>2</sup> of solar collector (Figure 3b), meaning that about 20% of the incident solar energy

can be directly converted into cold by such a thermochemical device. The yearly solar COP of such process is around 18%, which is not far from those obtained (around 22 %) by other more efficient solar cooling sorption processes, e.g. liquid/gas absorption machines.



Figure 3a :  $\text{BaCl}_2/\text{NH}_3$  thermochemical process coupled to  $20\text{m}^2$  of flat plate solar collectors for solar air-conditioning

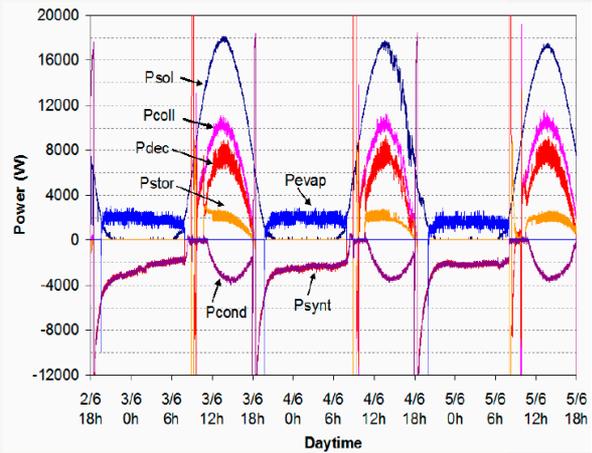


Figure 3b : Typical evolution of the thermal powers obtained on the pilot : solar irradiation, collected power, reaction power supplied to or released by the thermochemical reactor, stored power, condensation power and cold produced power

Within the framework of the ANR project that gathered the main French laboratories involved in the topic of solar cooling, a complete modeling of the process has been developed by taking into account the coupling between the solar collectors, the thermochemical reactor, the hot and cold thermal storage, the in-ground cooling loop and the distribution of chilled water. This modeling has enabled to analyze finely the unsteady behavior of the process under variable operating conditions. This analysis has made possible to identify ways of improvements concerning the choice and the design of the components, and helped us to define new strategies for the control/command of the whole process (better adjustment of the trigger thresholds of the different operating phases).

## 2.2 Thermochemical process for long-term storage of solar heat

Thermal energy storage is a key issue for energy management and environmental considerations, especially for solar resource. It is widely studied using conventional means (sensible or latent heat forms) and more recently using the thermochemical way. Solid/gas thermochemical processes, such as those developed at PROMES laboratory, inherently include the storage function (storage of chemical potential) realized through a separate storage of reagents involved in reversible reactions that are successively endothermic and exothermic. This kind of storage has two major advantages. It enables a long-term storage insofar as heat losses are independent of storage duration, and presents high energy density in  $\text{kWh/m}^3$  of storage material.

The objective of the ANR-ESSI project is to develop the high potential of thermochemical processes, with the aim of developing an inter-seasonal storage of solar energy for the habitat applications, which is a considerable energy challenge. High energy densities are targeted ( $\sim 400 \text{kWh.m}^{-3}$  reactive salt), as well as thermal powers compatible with the needs of the habitat (between  $0.2$  and  $0.8 \text{W.kg}_{\text{salt}}^{-1}$ ).

For safety reasons in habitat, we have focused our study on reactive working pair that involves water vapor as reactive gas and a hydrate salt (the chosen salt is  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  for the study). The use of a hydrate salt enables two operation modes, with either pure steam or moist air.

Operation with pure steam leads to high technological constraints as the system operates under a low pressure of few mbar. Operating with humid air at atmospheric pressure is less costly but may penalize mass transfer in reactive salt bed.

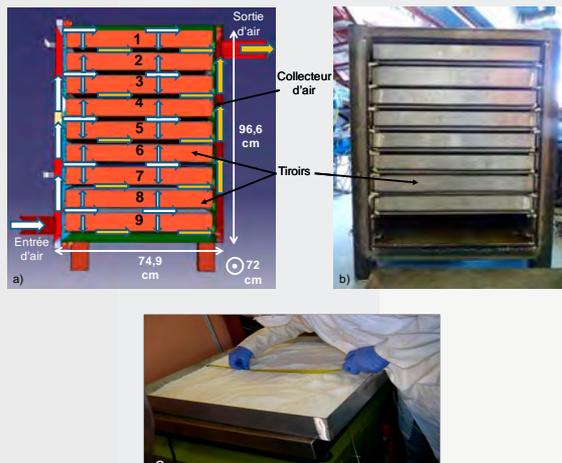


Figure 4 : Prototype of the thermochemical reactor operating with moist air for seasonal solar heat storage applications :

- a) Flow circulation paths of moist air inside the reactor-
- b) Inside view of the reactor with the stack of drawers –
- c) View of a single drawer containing the bulk salt  $\text{SrBr}_2$

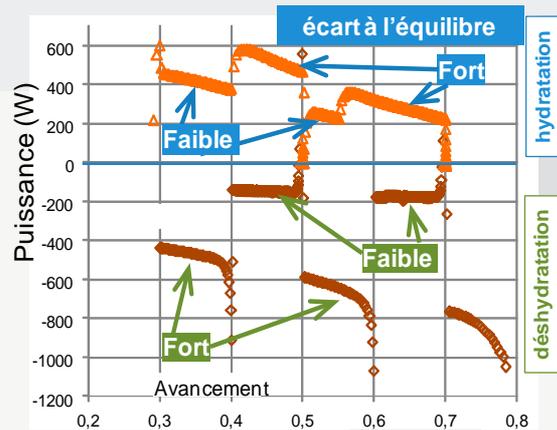


Figure 5 : Evolution of the heat power during hydration and dehydration (storage) for two operating equilibrium drops

A prototype of a thermochemical reactor (Figures 4) operating with moist air has been designed and developed at a significant scale (1/10 of the actual size filled with approximately 500 kg of hydrate salt). There is, so far as the authors know, no experiments that have been carried out on such thermochemical storage, with this significant scale and operating with moist air. The experimental results obtained on the reactor prototype (Figure 5) have shown higher powers to target values, but also very sensitive to operating conditions (equilibrium deviations). In this still in progress project, we have demonstrated the feasibility of long-term storage of solar energy by using thermochemical processes. We have shown that it is possible to implement reactive porous beds with both high energy density and mass transfer parameters satisfactory.

### 3. COMPARATIVE ASSESSMENT OF PROCESSES FOR THE TRANSPORTATION OF THERMAL ENERGY OVER LONG DISTANCES

Permanent personnel: N.Mazet, P.Nevu, D.Stitou

Temporary personnel: J.Vallade, Y.Teillet, J.Feng Li, C.Wang

Industrial waste heat represents a huge amount of thermal energy, which is usually released several tens kilometers away from potential users. The transportation of heat over long distances (over 10 km) represents a real challenge for a better management of the energy resources.

Systems involving thermochemical processes can be relevant for such purpose because they replace the transportation of thermal energy by the transportation of an active fluid (a reactive gas for example) at ambient temperature, thus with weak losses. This fluid is involved in thermochemical processes, either endo or exo-thermal on each site (source and user). According to the reactive salt and operating pressure, the temperature level of the endothermal and exothermal effects can be adapted to the available source and users. Thus these thermochemical systems allow producing either cold or heat on the user site.

Such concepts are validated. The aim is now to evaluate their performances. In order to strengthen this analysis, classical processes (i.e. electricity network coupled with a heat pump, transport by coolant (sensible heat) or slurries (latent heat)) are included in this evaluation (Figure 6a).

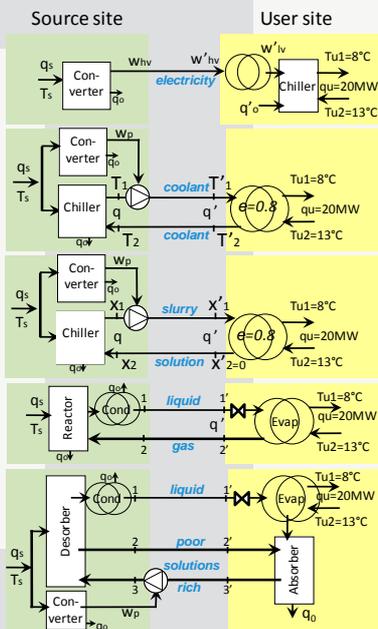


Figure 6a : Systems for thermal energy transportation (cold production) involving the transportation of : a) electricity, b) coolant, c) slurry, d) réactive fluid, coupled with a solid/gas sorption e) solutions et condensate, coupled with liquid/gas absorption.

Hyp:  $h_{ex, convertisseurs} = 0.4$ ,  $T_o = 35^\circ\text{C}$ ,  $T_{sol} = 20^\circ\text{C}$ .

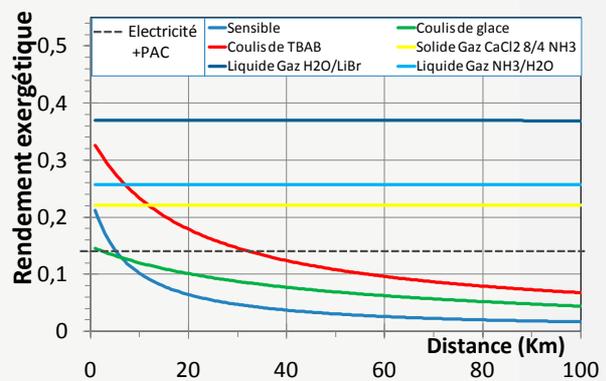


Figure 6b : Exergetic efficiencies for the 5 processes transporting thermal energy, using the same driving source  $T_s=100^\circ\text{C}$ , and providing the same utility (cold production, 20 MW,  $T_u=8/13^\circ\text{C}$ ).

A general method has been developed to assess the performances of all these paths of energy transportation, on the same basis for all the transported extensity. All these processes are divided in three sub-systems: two 'exergy converters' (source and user), coupled to the transportation network. Thanks to usual assumptions (coefficients for heat exchange, pressure drop in pipes, fluid velocity ...), one can estimate the state variables  $T$ ,  $P$ ,  $x$  for diphasic system) in each key point of subsystems. The exergy performances can thus be calculated in each part and for the whole process.

Figure 6b summarizes these exergy efficiencies vs. source-to-user distance, for the same cold utility. This figure demonstrates that thermochemical processes transporting reactive fluids are clearly the most efficient processes. Their exergy efficiency ranges from 22 to 38%.

Systems based on transportation of sensible or latent heat are more relevant than transport of electricity (produced from the same source at  $T_s$ ), for distances lower than about 10 km. The

low performances of ice slurry results from its melting temperature significantly lower than the required one ( $T_u$ ). The TBAB avoids this problem.

The exergy destruction due to the transport is significantly higher for systems based on sensible or latent heat that transporting a reactive fluid. It is worth noting that sorption processes take advantage of a fundamental difference with the other systems: the transportation of the reactive fluid is driven by the existing pressure difference between the condenser and the evaporator, thus, this system can work without any additional pumping expenditure. This is the reason why the exergy efficiency is constant for sorption process on Figure 6b.

Among sorption processes, the LiBr/H<sub>2</sub>O one is the most efficient but it is penalized by the high pipe diameters required for the fluid transportation due to their weak operating pressure. That leads to higher investment costs.

When transport and heat production are concerned, the same methodology shows that systems based on sensible heat have an interesting efficiency, while solid/gas sorption processes are penalized by high exergy destructions on the user site. In that case, sorption process could be relevant only for very large distances.

#### 4. CONSTRUCTAL APPROACH FOR THERMOCHEMICAL REACTORS UNDER CONCENTRATED SOLAR ENERGY

Permanent personnel: N.Mazet, P.Neveu, D. Aussel

Temporary personnel: S.Tescari

The constructal approach developed by A. BEJAN, addresses the design of diffuser configuration and networks for various types of fluids. It aims defining configurations that optimize the transfer of a given extensity from a volume, which includes a source, to its boundary. We have already developed an original extension of this approach to optimize coupled transfers (heat and mass) inside a porous reactive solid [Azoumah 2005].

The new extension of the constructal approach presented here aims optimizing the geometry of a thermochemical reactor under concentrated solar energy. This application relates to processes for conversion and storage of concentrated solar energy (involving products with high energy content such as Zn, or production of H<sub>2</sub>), which is a key topic for PROMES.

Thus this new approach addresses the distribution of the concentrated solar energy from a point located at the boundary (the focal spot) to a volume within the boundary (the reactive medium). Thus, it has to take into account the radiative transfer in the modeling and the thermodynamic criteria for optimization. Moreover, such reactions require a minimum operating temperature  $T_b$ , which is an additional constraint.

The first step of this study deals with an elementary reactor designed as a single cylinder with a central cavity surrounded by the reactive layer (fig.7a). The geometry is defined by a shape factor  $f = L / R$  and a void fraction  $\Phi$  (the part of the cavity). The model takes into account the radiative transfer in the cavity and conductive transfer in the reactive medium. Additional strong assumptions are used (blackbody radiation isotropic unidirectional conduction, steady, uniform reaction). Thus, for a given input energy  $I_0$  and a given reactive volume  $V_m$ , we determine the geometry ( $f_{opt}$ ,  $\Phi_{opt}$ ) that optimize the reactor efficiency  $\eta$ .

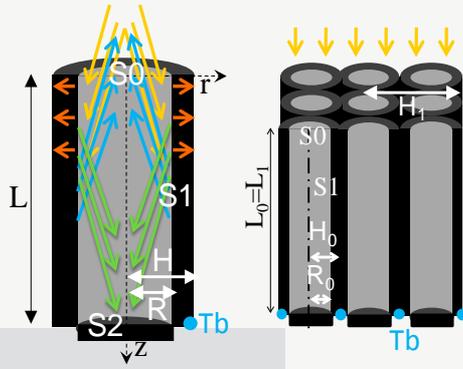


Figure 7: Design of two thermochemical reactors: (grey: cavity; black: reactive material). a) Cavity reactor (color arrows: radiative and conductive heat flow for S1 balance). b) Honeycomb reactor, assembling n cavity reactors. (Tb : minimal temperature for reaction; the coldest point of the reactive material is supposed at Tb)

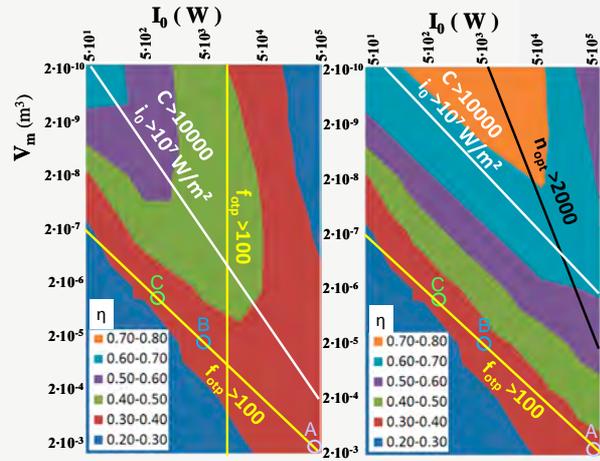


Figure 8: Maximal efficiency for reactors : a) cavity, b) honeycomb). The isovalue lines correspond to reactors having the same efficiency, for  $I_0$  and  $V_m$  values given on the axis. The lines are the limits of realistic reactors (over them, cavity are quite infinitely long ( $f > 100$ ), or the concentrations are impossible).

The second step is the parallel assembling of several cavity reactors, leading to a honeycomb structure (fig.7b). A similar approach leads to the optimal shape factors at both scales (elementary cavity reactor and assembling). The resulting optimal efficiencies are plotted figure 8, as a function of the input energy  $I_0$  and reactive volume  $V_m$ , for the two construction scales. This figure shows that the multi- cavity reactor leads to a moderate improvement in efficiencies, but it is interesting for high input energies and large reactive volumes.

This study showed that the upper zone of the reactor receives an excess of energy, which increases the upper surface temperature and, as a result, the radiative losses.

One solution is to design a cavity reactor whose reaction consumes a variable amount of energy along the cavity axis. This should be more consistent with the temperature profile. This axial variation can be obtained either by a variable diameter of the reactor (conical reactor) or by a reactor made of layers of varying density, leading to varying heat consumption.

These two configurations, with variable heat sink, lead to similar performances, reducing upper surface losses and thus significantly increasing the reactor efficiency: in the range of investigation, the efficiency is at least two times higher than for a uniform heat sink reactor. However, these non-uniform reactors do not have an optimal shape: their effectiveness always increases when  $f$  increases.

Finally, this approach has been used by the CO2FUEL project (coordinated by S. Abanades) that addresses thermochemical reactors for the reduction of metal oxides. Two studies were conducted: one for volatile oxides (zinc oxide), involving a surface reaction (radiative and kinetic limitation), the other for non-volatile oxides leading to a volume reaction (radiative and conductive limitation). Two solar energy concentrators corresponding to PROMES equipments were considered (1 kW,  $C = 12500$ ; 1MW,  $C = 2000$ ). All the reactor configurations (mono or multi cavities; uniform or variable density,...) have been assessed, optimized and compared. This analysis allows selecting the most relevant configuration, depending on the type of reaction (surface/ volume), the solar concentration and the reactive volume. This study allows guiding the choice of reactor to implement. For example, the volume reaction (non-volatile oxide), the non-uniform cavity reactor is more relevant low input energy (1kW) and honeycomb high input energy (1 MW).

# THERMO-HYDRAULIC TRANSFORMATION AND CONVERSION

## 5. THERMO-HYDRAULIC CYCLES

Permanent personnel: S.Mauran, D.Stitou

Temporary personnel: M. Martins, H. Semmari

The exchange of work in a thermo-hydraulic cycle, direct or reverse (Heat Pump), is effected by means of a liquid called “ of transfer”, that is distinct of the working fluid. The components of a thermal hydraulic engine of the first type and the corresponding thermodynamic cycle are diagrammed in Figure 9. The cycle is near (first type) or can be confused (2nd type) with the Carnot cycle. The fluid of transfer oscillates between the CT and CT' cylinders - hence the name “Capili”, for Carnot with liquid piston chosen for this new process. The two isothermal steps are realized by evaporation / condensation of the working fluid, as for the Rankine cycle and hence with high heat transfer coefficients with heat source and heat sink (at  $T_h$  and  $T_b$ ). The steps of expansion and compression can be isentropic even with a working fluid to the state of liquid / vapour mixture, which is totally forbidden for a conventional Rankine cycle. Thus the thermodynamic irreversibilities are reduced. The hydraulic / mechanical converter is a hydraulic turbine or a hydraulic motor (MH in Figure 9a) and therefore more reliable, cheaper and more efficient a priori than steam turbines of ORC

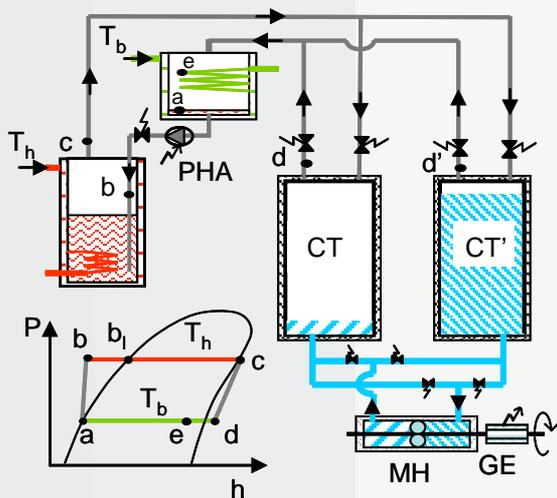


Figure 9a: Thermodynamic cycle (diagram P vs. h) and diagram for the engine CAPILI (first type) with the cylinders CT and CT' containing the liquid of transfer (blue) and the working fluid at the top.

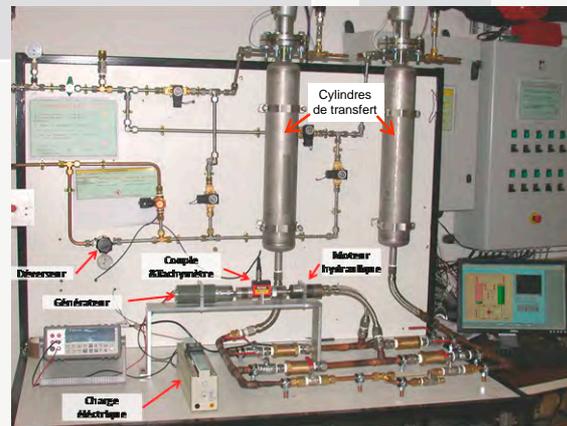


Figure 9b: Laboratory prototype of low power (100 Wel) of engine CAPILI of the first type with its conversion chain (hydraulic motor / generator).

Two applications were considered: the trigeneration (combined cooling, heating and power) for house using the low temperature solar heat as primary energy source, or the ocean thermal energy conversion (OTEC). In the Deep Blue project funded by ADEME, a laboratory prototype was designed to study the dynamic behavior of the converter hydraulic / mechanical, hydraulic motor in this case (Figure 9b) due to the low power output, of the order of 100 Wel. According cycle steps, the differential pressure applied to the hydraulic motor is constant (isothermal step named ab) or decreasing (isentropic step bg); these variable regimes affect the overall efficiency of conversion. The modelling of the thermo-hydraulic cycle by the Gibbs equivalent systems, validated by experimental results, allowed the characterization of its performance under various thermodynamic constraints and taking into account the evolution of the hydraulic resistance of the motor under load. This same type of modelling was used to size the hydraulic turbine

(slow Francis type) that would be suitable for a small prototype plant of thermo-hydraulic OTEC of  $15kW_{el}$  power (see Figure 10a with retail for start cycle and steps ab and bg of subsequent cycles).

The conversion of heat, as primary energy, in work form is not always necessary. For example for an application of heating or cooling of the house, the simple transformation of the high temperature heat (at  $T_h$ ) into useful heat (at  $T_m$ ) with amplification or cold production (at  $T_b$ ) is sufficient. The concept of the thermo-hydraulic transformer has been simulated and tested experimentally, it is based on the direct transfer of the hydraulic power (noted w in Figure 9b) between a first part which plays the role of engine to a second part playing the role of heat pump. This pathway - called CHV3T for Hydraulic Compression of Vapour in 3-Temperature cycle - is more "rustic" (no rotating machine) and is not subject to the efficiency of the conversion chain. However, despite more or less sophisticated variants (with recoveries of internal energy), there remain some intrinsic irreversibility of the cycle. Figure 10b shows the dynamic powers, modelled by the Gibbs equivalent systems, of the variant CHV3T-WL of the thermo-hydraulic transformer for a solar cooling application of house (industrial contract with soc. Saunier-Duval). The exergetic efficiency of the transformer ( $COP / COP_{Carnot}$ ) is 40%.

These new processes, CHV3T and CAPILI, with a high potential development, were the subject of two patents.

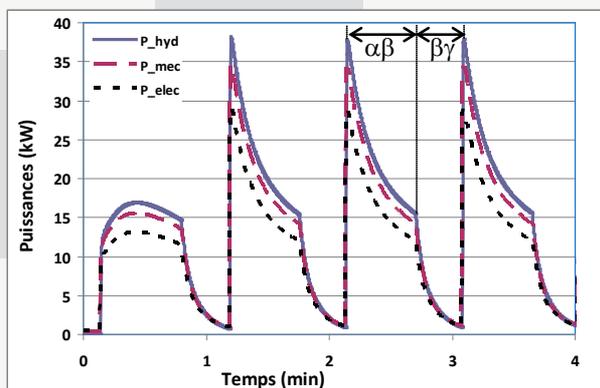


Figure 10a: Modelling by Gibbs equivalent systems of the hydraulic, mechanical and electrical powers delivered by a thermo-hydraulic engine of the first type equipped with a Francis turbine.

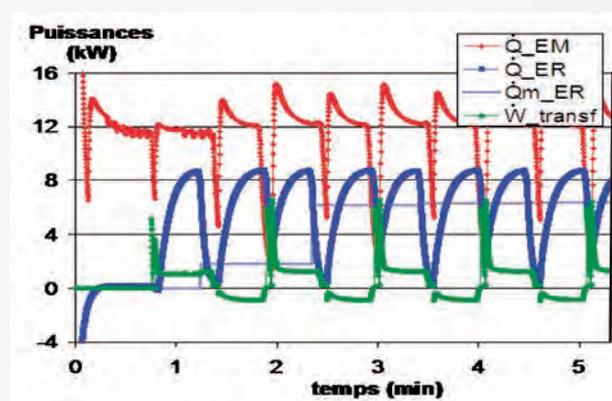


Figure 10b: The thermal and hydraulic powers of a thermo-hydraulic transformer CHV3T-WL: instantaneous values issued by  $20m^2$  of flat solar collectors to the steam generator ( $Q_{EM}$ ), instantaneous and average ( $\approx 6$  kW) cooling power at  $12^\circ C$  ( $Q_{ER}$  and  $Q_{m\_ER}$ ).

# ENERGY MARKET

Permanent personnel: D. Ausseil

Temporary Personnel: J. Outrata, M. Pistek, P. Bendotti, T. Simovic, R. Correa, M. Maréchal, M. Cervinka, F. Facchinei, S. Sagratella, A. Mehra, R. Gupta

## 6. MODELIZATION OF ENERGY MARKETS

With the deregulation of energy markets, particularly the electricity markets, in many countries since the 80s, an important need for modeling these new markets has been felt as it soon became clear that classical models of the economy did not allow to take into account the specificities of these markets. In a liberalized system, producers submit daily offers to buy and sell on the spot market and the adjustment mechanism. The spot market (EPEX in France and Germany) is a place of exchange between producers and consumers of electricity (Figure 11a). As for the adjustment mechanism, it allows the system operator (TSO - RTE in France) to ensure balance between supply and demand. Offers of producers are not known to their competitors. In the EPEX spot market, bids for the purchase and sale are linked by a «coupling mechanism» to «uniform price» (uniform price auction). Adjustment mechanism in the French TSO needs are met by a coupling mechanism «pay as bid». Two main classes of economic models / mathematics were studied in the literature. These are models called SFE (Supply Function Equilibrium) models and so-called Cournot-Nash. The need for modeling will still grow with the future extension of EPEX market to other countries (Nord Pool market ..).

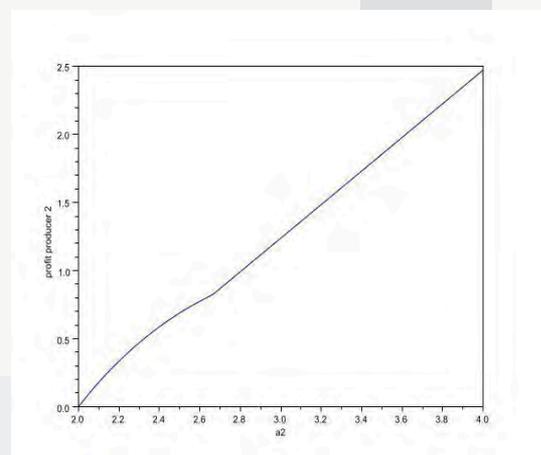
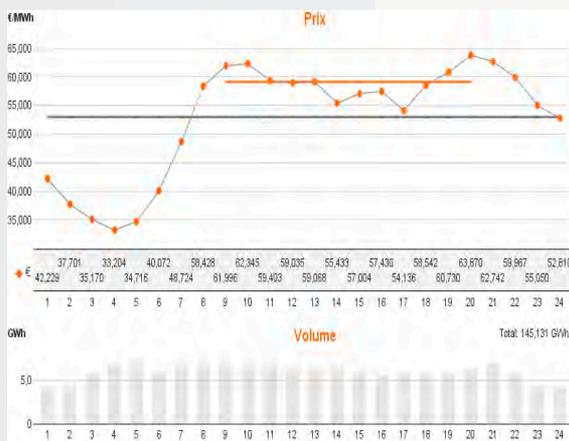
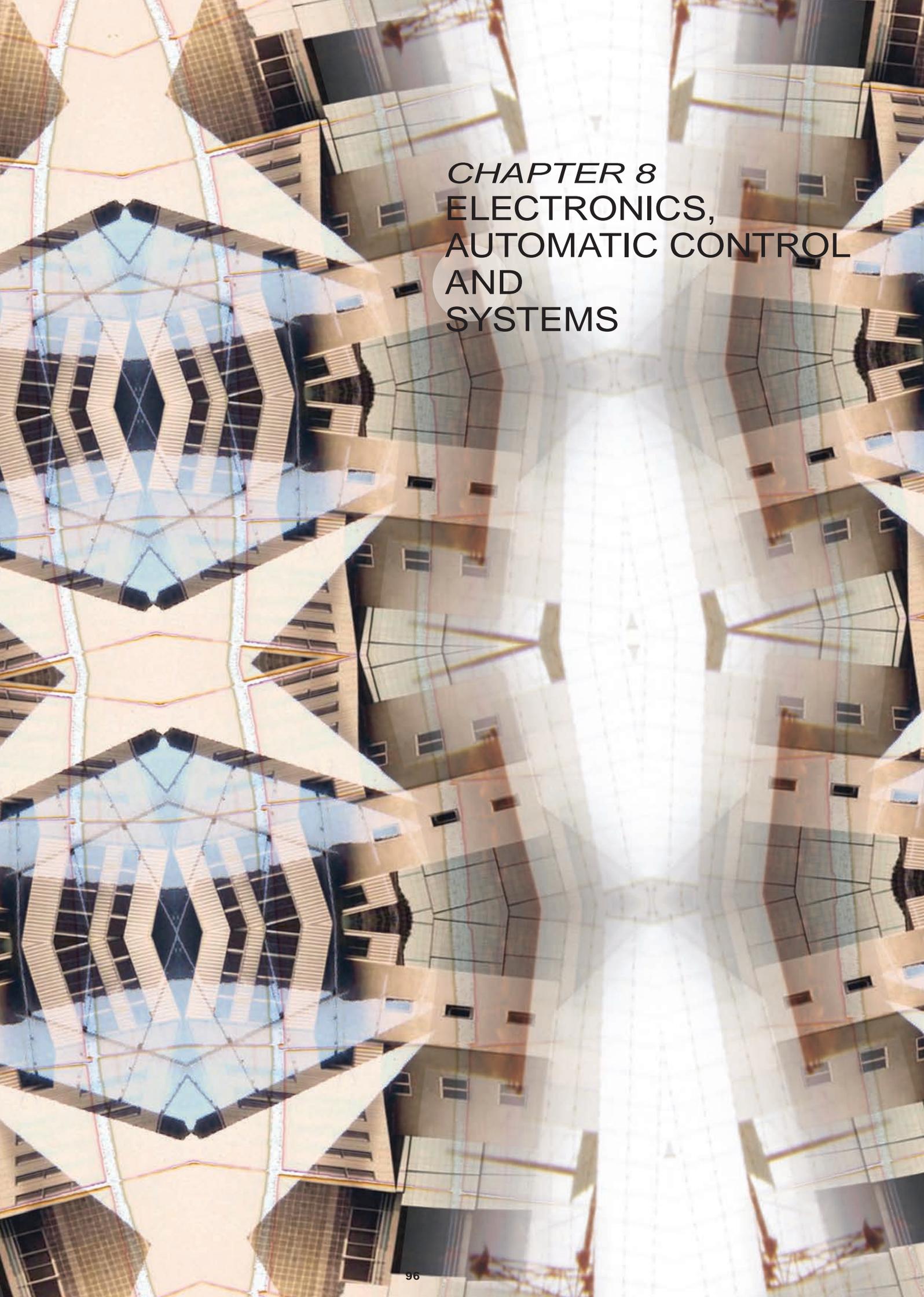


Figure 11a: Spot price on the EPEX market on September 6, 2012. This price is computed by the regulator of the New-Zealand : saling price curve of one producer in market based on the bids of the producers and of the consumers.

Competitive models studied combine economic concepts and tools of applied mathematics. But they are mostly based on recent concepts of variational analysis and optimization. The main mathematical tools involved are the generalized Nash equilibria, bi-level problems and variational inequalities. The team's work has covered both aspects of modeling and, upstream, theoretical studies on specific problems associated with these models, that is to say, variational inequalities and quasi-variational inequalities. In terms of modeling, we showed the influence of the inclusion of heat losses on the transmission lines on the properties of the spot market,

particularly in New Zealand [ref. 1, 8, 9 and 10] (Figure 11b). The construction of a «gap function» for generalized Nash equilibrium problem has been performed for the first time in the quasiconvex setting. Finally, as preliminaries for the investigation of the stability of the producer's problem and of the complete balance, an extensive study of the stability of variational inequalities and quasi-variational inequalities was conducted. The sensitivity of the regulator's response to the producer's offers is at the core of a current contract with EDF.

It is important to note that the impact of these studies is not only financial. Indeed, a better control or anticipating changes of the exchange processes of energy has an influence on the decisions of implementation, or design, for new energy facilities. This is especially crucial for the dynamic integration of renewable energy and implementation of SmartGrid. Studied mathematical tools also allow the modeling / sizing of multi-energy electricity generation plant for isolated networks (mountains, deserts ..) or of production plants with storage.



*CHAPTER 8*  
ELECTRONICS,  
AUTOMATIC CONTROL  
AND  
SYSTEMS

## ELECTRONICS, AUTOMATIC CONTROL AND SYSTEMS

The main research activities of the group concern energy resources management, especially in buildings, as well as components and materials characterization. The first research field focuses on the instrumentation, modelling and control of renewable energy production and storage systems, with the aim of optimizing performance. Depending on both the complexity of the considered systems and how much information is available, physical and semi-physical or input/output (i.e. black-box) models are developed. The proposed control structures range between easy-to-implement ones and predictive control ones, based on the accurate forecasting of the behaviour of the systems to be regulated. In addition, embedded measurement and control systems are designed. The group also investigates heating networks problematic as well as ways to improve the interface between decentralized energy production systems and the electricity grid and fatal heat recovering in industrial processes.

The second research field deals first with both the characterization of passive layers in solar cells using the thermal step method and the structural optimization of cells intended to operate under concentrated light thanks to minority carrier lifetime measurements, with the aim of improving performance. Static converters, using system-in-package technology, are also designed. Other research activities concern the thermophysical characterization of samples with the aim of studying the aging of materials used in concentrated solar power plants as well as estimating properties of building materials. To these ends, artificial intelligence tools are used. Finally, the group is currently working on optic fiber and HBAR resonators characterization under ionizing rays. Optic fiber characterization is carried out by radiation-induced attenuation measurements over a large spectral band.

### ENERGY RESOURCES MANAGEMENT

#### 1. ENERGY PERFORMANCE IN BUILDINGS

Permanent personnel: J. Eynard, S. Grieu, M. Polit, T. Talbert, S. Thil, A. Traoré

Temporary personnel: A. Chabaud, A. Garnier, J. Nou, S. Royer, M. Salvador

##### ***1.1. Heating control schemes for energy management in buildings***

###### 1.1.1. Context and objectives

The Monitoring THPE project, supported by the FUI, ended in late 2009. It focused first on proposing new energy performance indicators for buildings and, secondly, on developing a complete monitoring system based on advanced control approaches. During this project, we considered a multi-energy building with two heating systems: the first one uses renewable energy while the second one uses fossil energy. We proposed an energy strategy favouring renewable energy resources and able to adapt to standard regulation tools (such as PID), sometimes already in use in buildings. To carry out this study, a building mock-up was built and instrumented.

###### 1.1.2. Methodology

Working with a mock-up gives flexibility about sensors and heat sources localization. The lack of thermal inertia favours reactivity and avoids energy waste. Temperature and heat power datasets being needed to model the building mock-up, several tests were carried out. Finally, we identified a non linear parametric model of the system and simulated its behaviour. Two heating control schemes were proposed: first, a PID controller estimates the power of the renewable

energy warmer while a MPC controller, using forecasted sequences of outdoor temperature, the indoor temperature set-point as well as the mean temperature inside the building, computes the power of the fossil energy warmer and adjust, if necessary, the power recommended by the PID structure (Figure 1).

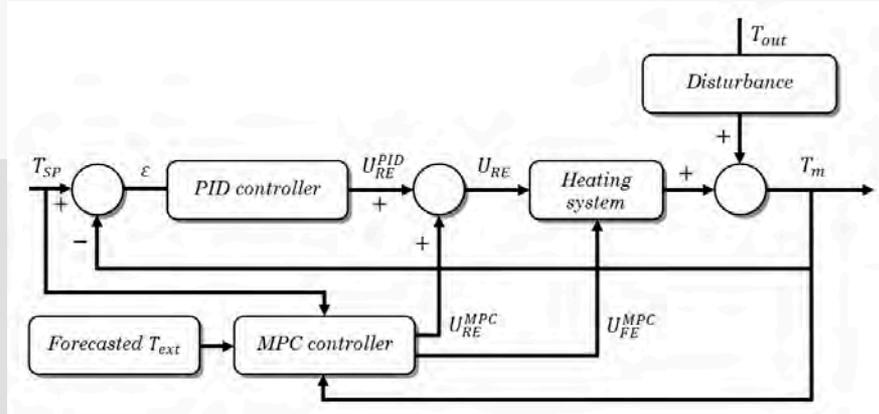


Figure 1. Structure of the proposed PID-MPC controller.

The second control approach we proposed is based on PID and fuzzy controllers (Figure 2). Its structure remains the same as when using model predictive and PID controllers. From the difference between the set-point temperature and the indoor mean temperature, the PID controller estimates the power of the renewable energy warmer while a 1<sup>st</sup> fuzzy module determines if this power needs to be corrected. The 2<sup>nd</sup> fuzzy module evaluates the power of the fossil energy warmer. We proposed three criteria to evaluate these approaches: the fossil energy coverage rate ( $I_{FE}$ ), a comfort criterion based on the tracking of the indoor temperature set-point ( $I_C$ ) and, finally, a performance criterion ( $I_P$ ).

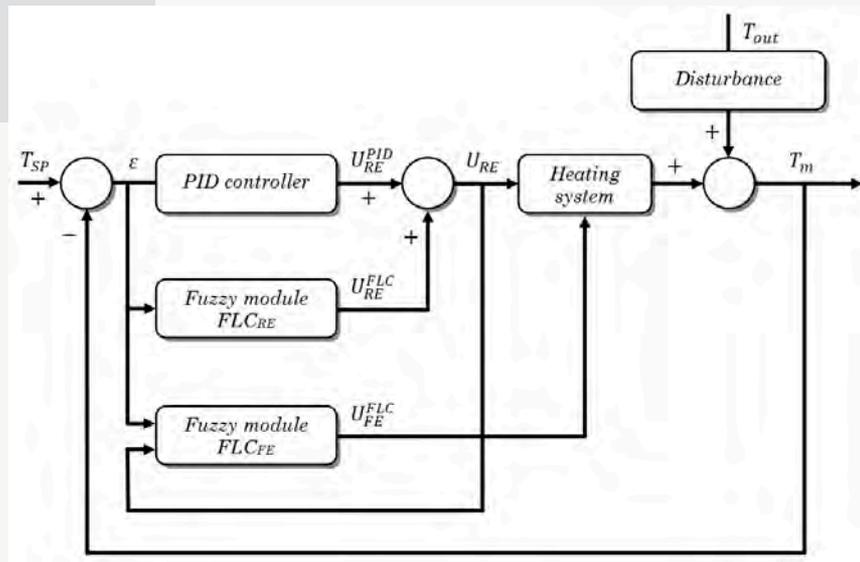


Figure 2. Structure of the proposed PID-fuzzy controller.

### 1.1.3. Results

The simulation results we obtained show that whatever the control approach used, fossil energy consumption is significantly reduced while thermal comfort is preserved (Table 1). The PID-

MPC structure provided the best results but such an approach is hard to implement and requires a very extensive on-line computational effort as well as a good model of the process to be controlled. The PID-fuzzy structure did not provide as good results as the PID-MPC (however better than the PID results) but it is easier to implement and allows adapting the energy strategy to the specific use of a building.

Table 1. Results provided by the two control approaches (for a one-week simulation).

Control structure	$I_{FE}$	$I_C$	$I_P$
PID	6.50 %	72.03 %	65.53
PID-MPC	4.94 %	73.63 %	68.70
PID-Fuzzy	5.74 %	72.38 %	66.64

#### 1.1.4. Conclusion and outlook

The Monitoring THPE project highlighted that advanced control schemes are useful in managing energy resources in multi-energy buildings. Similar control schemes will be used during new project to optimize, for example, solar plants and photobioreactors (used for microalgae production) performance.

### 1.2. Optimization of a solar/geothermal hybrid process

#### 1.2.1. Context and objectives

The Solargeotherm project, supported by the ANR, allowed the BRGM, the Dominguez Energy company (a geothermal energy specialist) and PROMES-CNRS to cooperate. It ended in December 2011 and focused on managing renewable energy resources in buildings. So, a building using a solar/geothermal hybrid process to ensure good thermal comfort and situated in Saint-Pierre-Dels-Forcats was considered. A heat pump extracts heat from the subsoil and delivers it to the house, equipped with a floor heating. A 20 m<sup>2</sup> solar field reloads this subsoil (Figure 3). When its temperature increases, the Coefficient of Performance (COP) of the heat pump is improved. So, the aim of the project was first to model the considered system and, secondly, to develop an efficient control structure allowing minimizing electricity consumption while ensuring thermal comfort.

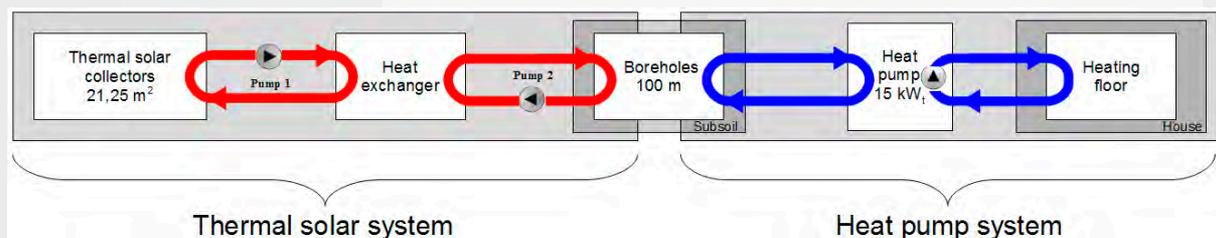


Figure 3. Synoptic of the process.

#### 1.2.2. Preliminary analysis and modelling

First, we carried out a preliminary analysis of the data we collected on site. As a result, we were able to develop a simulation platform allowing to reproduce accurately the behaviour of the considered system. A modular approach has been used. Depending on both the complexity of the sub-systems and how much a priori information was available, physical or black box models (Adaptive Neuro Fuzzy Inference Systems (ANFIS) and Hammerstein-Wiener models) were developed. These models were validated using experimental data. The results we obtained show how the models are accurate.

### 1.2.3. Process control and results

We used the developed models to test a Mamdani-type controller allowing managing efficiently the injection of heat into the subsoil and the extraction of heat from this subsoil. The different variables we considered (indoor and outdoor temperatures, solar radiation, and the activity of both the circulation pumps and the heat pump) (Figure 4), the way we characterized these variables and their respective universes of discourse using fuzzy sets and membership functions and, finally, the appropriate design of fuzzy rules mapping inputs to outputs allowed minimizing electric consumption ( $P_E$ ) while preserving thermal comfort ( $T_{IN}$ ) (Table 2). During the five months we considered in simulation, the indoor temperature set-point was set to 23 °C. The results we obtained using the proposed fuzzy controller were compared to the results given by the inner standard controller of the heat pump. As a key point, one can highlight that the circulation pumps were initially underused. Thanks to the proposed controller, these pumps are now better managed (+24.5 %) allowing to reduce the activity of the heat pump (-13 %) and, as a consequence, electricity consumption (-11.5 %).



Figure 4. Structure of the proposed fuzzy controller.

Table 2. Results provided by the fuzzy controller (for a 5-month simulation).

Criterion	Heat pump controller	Fuzzy controller
$P_E$	913.42 W	808.53 W
$T_{IN}$	22.52 °C	22.55 °C
Circulation pumps ON	27.37 %	34.07 %
Heat pump ON	22.48 %	19.56 %

### 1.2.4. Conclusion and outlook

The results we obtained during the Solargeotherm project show that using a well-designed fuzzy controller and taking into account the state of the subsoil, one can efficiently store and release energy to heat a building equipped with thermal solar collectors and a heat pump. Using the proposed approach, electricity consumption has been reduced while preserving thermal comfort for occupants.

## 1.3. *Minimization of the energy impact of buildings on the electricity grid*

### 1.3.1. Context and objectives

Due to the increasing exploitation of renewable energy resources, the electricity grid will need to enable bidirectional power flows, from centralized production sites to consumers and from consumers, today also producers, to the grid. So, the present work deals first with the modelling of typical residential buildings and factories one can find across Europe and, secondly, on

introducing an indicator allowing to quantify the energy impact of buildings on the electricity grid ( $E_{imp}$ ).

### 1.3.2. Methodology

TRNSYS was used to model the thermal behaviour of single storey houses and industrial buildings equipped with energy production and thermal storage systems (solar thermal and photovoltaic panels, a vertical axis windmill and a domestic hot water tank). User profiles were exploited to highlight the way energy is consumed. DAYSIM allowed simulating artificial lighting. Fuzzy logic was used as a complementary tool to develop occupancy scenarios as well as for ventilation control. We validated the developed models using real energy consumption data and behavioural information provided by occupants. Using these building models, we proposed and tested our energy impact indicator. This impact can be minimized thanks to the right sizing of the above-mentioned systems:  $DHW_{tank}$  is the volume of the tank,  $RESol_{th}$  and  $RESol_{PV}$  are the respective surfaces (related to power) of the solar thermal and PV panels and  $W_{wind}$  is the power of the windmill.

### 1.3.3. Results

Thanks to the right sizing of building energy production and storage systems, one can minimize the energy impact on the electricity grid, whatever the insulation type we considered (RT2005, 80's and no insulation). Energy self-consumption is so favoured and building load curves are smoother than with standard systems (design is only related to profitability) (Table 3).

*Table 3. Results for a single-storey house.*

NR: no exploitation of renewable resources, Std: standard energy production and storage systems, RS: right-sized energy production and storage systems.

Insulation type	RT2005			80's			None		
	NR	Std	RS	NR	Std	RS	NR	Std	RS
DHW <sub>tank</sub> (l)	300	300	500	300	300	500	300	500	500
RESol <sub>PV</sub> (kW <sub>peak</sub> )	0	3.5	4	0	3.5	7	0	3	9
RESol <sub>ther</sub> (kW <sub>peak</sub> )	0	8	6	0	18	16	0	30	20
W <sub>wind</sub> (kW <sub>peak</sub> )	0	6	3	0	10	1	0	16	1
E <sub>imp</sub> (-)	18	20	9	28	30	14	55	55	15

### 1.3.4. Conclusion and outlook

The results we obtained in simulation validate the proposed design approach. Future work will now focus on aggregating all the building models we developed to quantify the energy impact of a district on the electricity grid. Moreover, the proposed approach will be used in instrumented real buildings.

## 2. ENERGY PRODUCTION AND STORAGE

Permanent Personnel: J. Eynard, O. Faugeron, S. Grieu, M. Polit, T. Talbert, F. Thiéry, A. Traoré, A. Ferriere

Temporary personnel: M. Bressan, R. Chauvin, M. Labidi, A. Salomé, A. Zaher

### 2.1. Optimization of multi-energy district boilers

### 2.1.1. Context and objectives

The OptiEnR project allowed engineers and researchers from PROMES and Cylergie, the research and development centre of Cofely GDF-Suez, to work together. The project focused on optimizing the multi-energy district boiler of La Rochelle, adding to the plant a controlled thermal storage tank. The main objective of the project was to reduce fossil energy consumption. The district boiler of La Rochelle is composed of a breaking pressure bottle, a cogeneration plant and two thermal boilers. The first one uses renewable energy (wood). The second one uses fossil energy (gas and fuel). The plant supplies hot water to heat residential and public buildings. Domestic hot water is also produced.

### 2.1.2. Methodology

The project consisted of the following tasks: the first task was to forecast outdoor temperature and the thermal power consumed by the hot water distribution network; the second task focused on modelling the district boiler; the third task dealt with studying the feasibility of adding to the plant a thermal storage unit and finding the most adequate storage material; the fourth task was to model the thermal storage while the fifth task focused on optimizing the boiler performance using a predictive controller (MPC) (Figure 5). The proposed forecast method was based on the concept of time series and used a wavelet-based multi-resolution analysis and artificial neural networks. Because of both the complexity of the district boiler as a whole and the strong interactions between the sub-systems, a modular approach was proposed to model the plant. White, gray and black boxes were used.

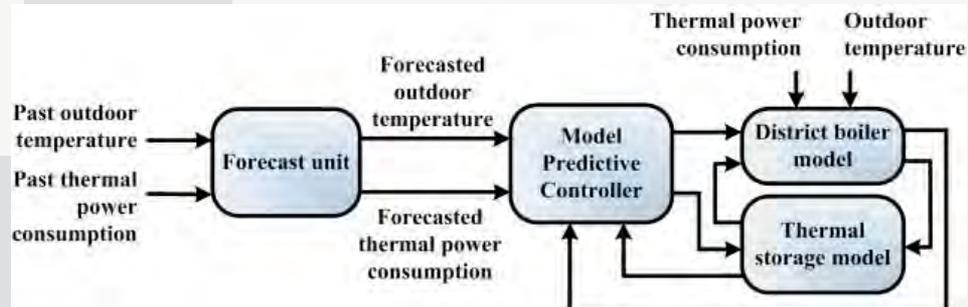


Figure 5. The OptiEnR research project.

### 2.1.3. Predictive control of the district boiler and results

We proposed as storage unit a vertical cylindrical hot water tank, buried in the ground. The predictive controller defines the flow of the water passing through the tank and the wood boiler set-point temperature. The overall model of the district boiler we developed being strongly non-linear, one cannot use solvers with local convergence only. That is why we used a generalized pattern search algorithm to find the global minimum of the objective function. We proposed criteria to evaluate the control approach:  $c_1$  is the economic cost,  $c_2$  deals with the fossil energy coverage rate,  $c_3$  is about energy consumption, and  $c_4$  deals with  $\text{CO}_2$  emissions.  $V_{\text{gas}}$  is about gas consumption. Moreover, we carried out a parametric study about the tank volume. The results we obtained during cold periods highlight that, with a storage tank of  $1500 \text{ m}^3$ , one can improve performance significantly (Table 4).

*Table 4.* Results provided by the predictive controller with a storage tank of 1500 m<sup>3</sup>. Reference values are simulation values obtained without energy storage and predictive control.

Criterion	Reference value	MPC
$V_{\text{gas}}$	38 001 m <sup>3</sup>	17 533 m <sup>3</sup>
$c_1$	61.6 k€	47.1 k€
$c_2$	11.6 %	6.80 %
$c_3$	3712 MWh	3030 MWh
$c_4$	139 tCO <sub>2</sub>	83.3 tCO <sub>2</sub>

#### 2.1.4. Conclusion and outlook

Adding to the district boiler of La Rochelle a storage tank allowed, when demand is high, using the excess of energy produced by the wood boiler during low-demand periods, instead of consuming gas and fuel oil. As a result, the fossil energy coverage rate, CO<sub>2</sub> emissions and functioning cost were significantly reduced. Actual work deals with the generalization of the proposed approach to several district boilers exploited by Cofely GDF-Suez and with implementing in situ this solution.

## 2.2. Control of the flux density distribution on a solar receiver

### 2.2.1. Context and objectives

Components lifetime is one of the main technological bottle-necks in the development of solar tower power plant technology. The receiver, which is submitted to a high and variable concentrated solar flux density, is particularly affected. Indeed, high, variable and non-homogeneous solar fluxes on the receiver result in strong stresses because of high temperatures, thermal shocks as well as temperature gradient. This causes lifetime reduction for this key component. So, this work aimed at developing an open loop approach to control the flux density distribution on the flat plate receiver with the aim of homogenizing this flux distribution and, as a result, increasing performance. This work was done as a part of the PEGASE project, in collaboration with the research group Radiation and CSP plants at PROMES (A. Ferriere). The proposed approach has been validated by an experiment at the Themis solar field (Targassonne, France).

### 2.2.2. Methodology

First, we carried out an optical characterization of each group of heliostats, using the ray-tracing software Soltrace. Then, we used HFCAL, a fast, reliable and accurate numerical simulation tool for computing flux density distributions on the receptor. The HFCAL model we obtained was validated using experimental flux distributions, measured during a full moon night. It was also successfully compared with the Soltrace model. Next, we proposed an Optimized Aiming Point Strategy (OAPS) allowing controlling efficiently and in real time the flux density distribution. This strategy is based on the selection of a set of aiming points on the aperture plane and on the implementation of the generic algorithmic TABU meta-heuristic method which allows attributing iteratively one aiming point at each heliostat. The optimization process allows minimizing the spread of the flux density on the aperture plane as well as maximizing the power reflected by the solar field and intercepted by the aperture.

### 2.2.3. Results

The distribution of the flux density on the aperture plane is significantly flattened when the proposed optimized aiming point strategy is used. With an added spillage of only 10%, the spread of the flux density is decreased by 43%, referred to the spread observed without aiming point strategy. The number of aiming points is of small importance, if their distribution on the aperture plane is uniform and if they cover all the aperture area. The tests we made with 25 aiming points distributed on a 2 m x 2 m square aperture showed very good results. The peak flux density was reduced from 2,525 to 1,677 suns (Figure 6). Finally, it was confirmed that the greater is the aperture, the more efficient is the aiming point strategy. Moreover, the aperture should not be smaller than the minimum size of the concentrated beam. Otherwise, spillage dramatically increases and the aiming point strategy becomes ineffective.

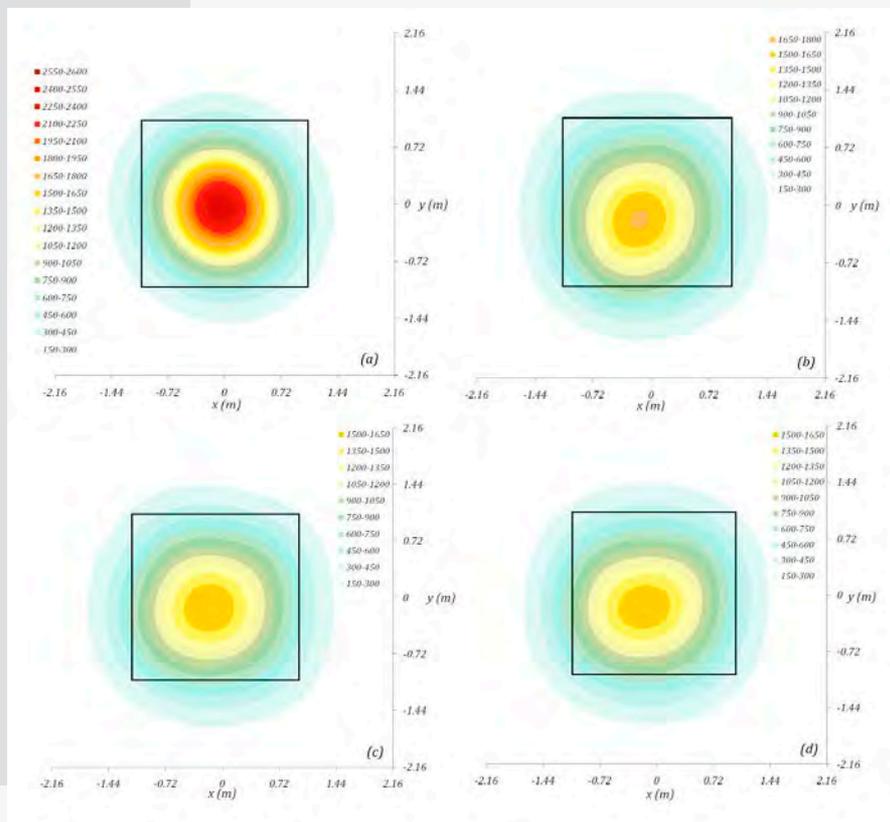


Figure 6. Results obtained with the optimized aiming point strategy. (a) No aiming point strategy. (b), (c) and (d) Optimized aiming point strategy with grids of 25, 49 and 169 points, respectively.

### 2.2.4. Conclusion and outlook

The results show that the optimized aiming point strategy is efficient. Now, it will be validated using a flux density distribution, measured in real-time. Later, this strategy might be implemented into the solar field control software.

## 2.3. *Solar radiation forecasting and supervised control of solar sensors*

### 2.3.1. Context and objectives

The present work focused on developing an “intelligent” tool for optimizing solar sensors performance, taking into account the state of the sky. To that purpose, an experimental prototype has been installed on the roof of a building located at the University of Perpignan campus. Because we wanted the proposed approach to be easy to use, only satellite images (available on line) were used as data base.

### 2.3.2. Methodology

Using fuzzy logic as a modelling/control tool allowed taking advantage of two kinds of knowledge: first, the space-time distribution of solar radiation (given by Météosat images) and, secondly, the way meteorological phenomena impact on such a parameter. The proposed methodology was so based on estimating then forecasting solar radiation and on the use of this information to control solar receptors.

### 2.3.3. Solar radiation estimation and forecasting

Solar radiation has been estimated using an optimized variant of the classical GISTEL method. We used fuzzy logic to improve this well-known image-processing algorithm. Such a method has been chosen because of its simplicity and its space-time portability. Using this optimized algorithm, we improved solar radiation estimation, whatever the state of the sky. Regarding the forecasting process, the proposed approach was based on observing the move of cloud masses in a series of successive images: the “best candidate block search” algorithm. With forecasting horizons of one hour and two hours, the results we obtained were very good.

### 2.3.4. Control strategy and results

As previously mentioned, the final objective of the work was to develop an efficient control strategy to improve solar sensors performance. So, we analyzed the impact of cloud cover on solar radiation. As a result, with a totally cloudy sky, the contribution of diffuse solar radiation is high and solar sensors are more efficient in horizontal position. In opposition, the tracking mode is suitable when the sky is clear. With a partially cloudy sky, a fuzzy inference system based on solar radiation estimations and predictions allowed finding the best orientation for the sensors. Using such a control strategy, one can improve performance up to 31% when the sky is clear and up to 24% with a totally cloudy sky (Table 5).

*Table 5.* Results obtained with the proposed control strategy (august 2011). <sup>1</sup>Reference is performance in horizontal position. <sup>2</sup>Reference is performance in tracking mode.

State of the sky	Days	Performance improvement <sup>1</sup>	Performance improvement <sup>2</sup>
Clear	15	31 %	0 %
Partially cloudy	4	16 %	8 %
Totally cloudy	3	0 %	24 %

### 2.3.5. Conclusion and outlook

The results show that one can improve significantly solar sensors performance with the proposed control strategy. Future work will focus, first, on trying to increase the solar radiation forecasting horizon and, secondly, on implementing the developed algorithms in electronic devices.

## COMPONENTS AND MATERIALS CHARACTERIZATION

### 3. CHARACTERIZATION OF DIELECTRIC MATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS

Permanent personnel: H. Duval, O. Fruchier, D. Gachon, T. Talbert

### 3.1 Scientific issues and objectives

Dielectric materials significantly impact photovoltaic applications performance. That is why it is of paramount interest to improve these materials. So, activities of the ELIAUS group deal with the characterization of space charges in these materials. Indeed, we study thin films of hydrogenated amorphous silicon carbonitride designed in PROMES (Team Photovoltaics, Plasmas, Thin Films) and deposited on silicon photovoltaic cells. These dielectric layers should act as antireflection coating (with a given refractive index) and must have passivation properties, either by reducing the density of interface states, neutralizing the dangling bonds chemically, or by pushing by field effect the carriers (electrons or holes) away from the surface. For the group, the challenge is to know accurately, the amount, type and location in the volume or at the interface of the charges present in dielectric materials.

### 3.2 Methodology

We use the Thermal Step Method (TSM), a non-destructive method which is able to detect charges in a volume and whose principle is to measure and to analyze a capacitive current generated by the propagation of a temperature wave inside the material to be characterized. This method gives the charge distribution in the material. To perform the study, it is necessary to deposit a metal electrode on the dielectric layer to obtain a Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) structure (Figure 7). The results given by the thermal step method are compared with CV measurements.

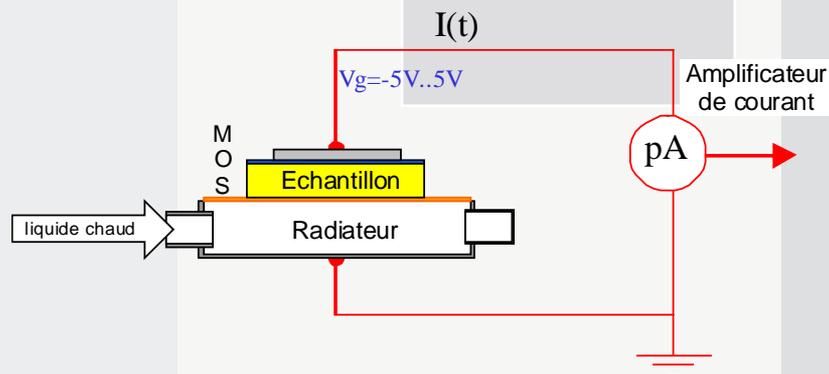


Figure 7. The thermal step method applied to a MIS structure.

### 3.3 Results

The results we obtained prove that the thermal step method can be used with dielectric materials. 70 nm dielectric layers deposited by PECVD SiCN have been successfully characterized. The method allowed quantifying and identifying the charges in the volume (Figure 8).

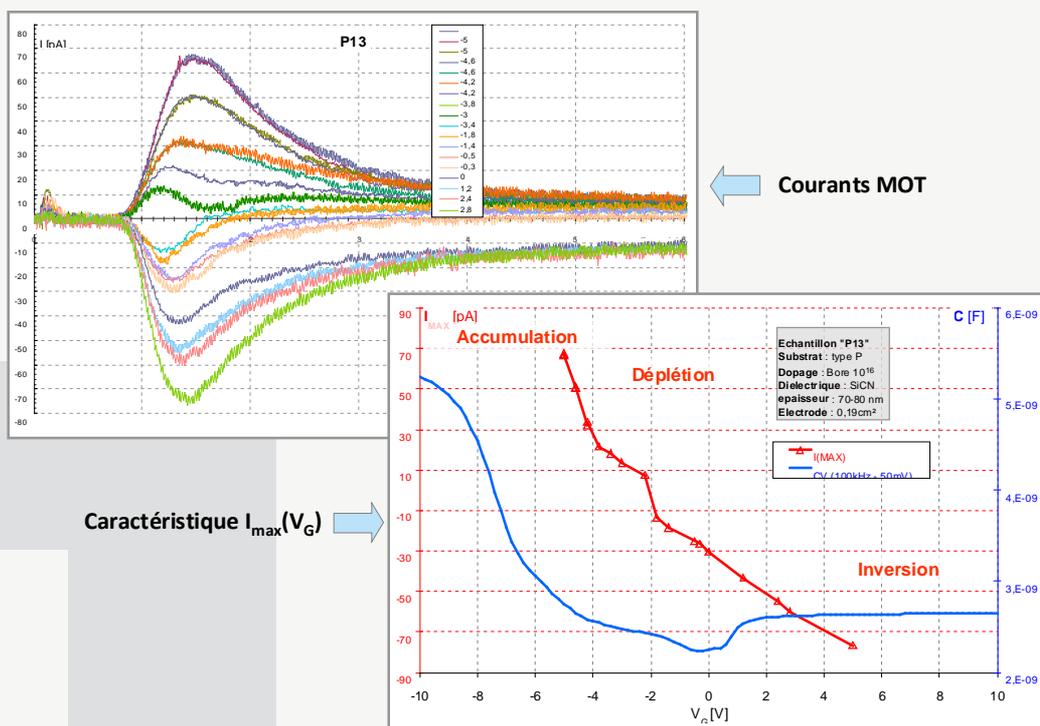


Figure 8. Experimental measurements with a 70 nm dielectric layer deposited by PECVD SiCN.

### 3.4 Conclusion and outlook

The thermal step method has sufficient sensitivity to determine accurately the nature and the distribution of the charges one can find in the passivation layers deposited by plasma. Combined with a physicochemical characterization of the deposited materials and plasmas used, it will be possible to understand better the mechanisms involved in the presence of space charges in deposits and to improve the passivation properties of thin films.

## 4. ANALYSIS OF DEVICE RESPONSE UNDER RADIATION

Permanent personnel: H. Duval, M. Caussanel, O. Fruchier, D. Gachon, S. Grieu, S. Thil

### 4.1 Optical fibers

#### 4.1.1 Scientific stakes and objectives

For a decade, optoelectronic devices become progressively used in space systems. Indeed they exhibit very attractive advantages compared their electronic counterparts: very high bandwidth (> 100 GHz), low weight of optical fiber links, and immunity to electromagnetic perturbation. All components used in space have to face a very harsh environment, especially as far as radiations are concerned (mainly electrons and protons). A long-term collaboration with the French Space Agency aims at studying the fiber optic response to ionizing rays.

#### 4.1.2 Results

A test bench has been developed to characterize under radiation the behaviour of optic fibers (monomode, multimode, polarization maintaining, and rare earth doped). It allows measuring

the Radiation-Induced Attenuation (RIA) of the fiber as a function of wavelength over the 400-1550 nm domain. Ten commercial fibers have been characterized under gamma rays; each fiber reference has been tested with various experimental conditions in terms of dose and dose rate. As an example, Figure 9 presents the RIA of two multimode fibers. At a given wavelength, a null RIA means the degradation was zero or too low to be detected; an absent RIA means the degradation exceeded the test bench dynamic. Fiber A is a rad-hard fiber that shows attenuation lower than most non rad-hard fibers. Fiber B exhibits a particular radiation response. Its material became very absorbing over the bands 900-1000 nm and 1200-1550 nm. However it stayed almost transparent over the bands 700-900 nm and 1000-1200 nm despite a 50 krad cumulated dose.

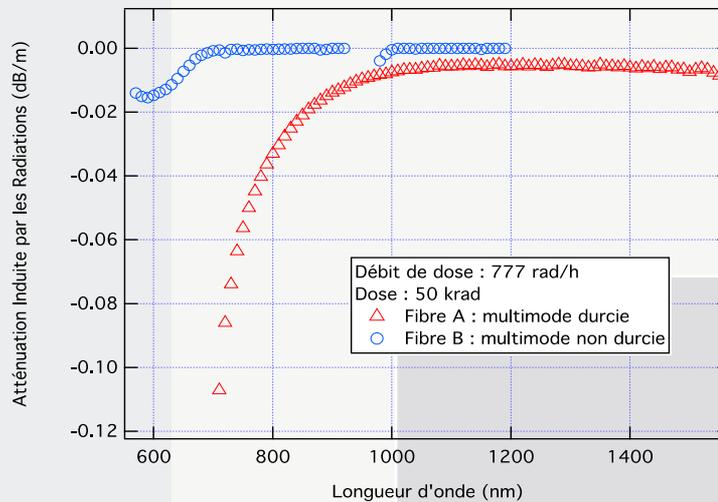


Figure 9. Radiation-induced attenuation of two multimode fibers (A: rad-hard, B: non rad-hard).

#### 4.1.3 Conclusion and outlook

The test bench is regularly updated and the next improvement includes heavy modifications to characterize fibers during their irradiations. All measurements are gathered in an online database whose goal is twofold. First, it will help the French Space Agency to select the right device for a given space mission. Secondly, the ELIAUS group will use it in order to model the radiation response of an optical fiber based on system identification tools.

#### 4.1.4 Piezoelectric resonators

HBAR (High-Overtone Bulk Acoustic Resonators) devices are an approach of FBAR (Film Bulk Acoustic Resonators) devices from which they differ by the addition of a resonant cavity. These new devices offer a real interest for the design of UHF and microwave low noise oscillators. With a BQR financial support, two irradiation and characterization campaigns (X and gamma rays) have been conducted on components manufactured by the Femto-ST Institute. Despite a total dose of 11 Mrad, the X-ray irradiation did not allow to detect any changes in resonance frequencies or magnitude. Gamma radiations induced frequency variations and a decrease in the magnitude of the resonance. This decrease is inversely proportional to the deposited dose. These initial tests on innovative components have demonstrated the need for further studies and research funding are ongoing.

## 5. THERMOPHYSICAL CHARACTERIZATION OF MATERIALS

Permanent personnel: B. Claudet, O. Faugeroux, S. Grieu, A. Traoré

## 5.1 Context

The ELIAUS group activities have dealt with the estimation of thermo-physical properties of materials for many years. This estimation is classically carried out by inverse method, comparing theoretical values of a given parameter depending of the searched properties and experimental values of the same parameter. Thanks to several contracts with the Materials and Technologies Division of the DGA, the group has developed two experimental benches, the first one for impulsional regime and the second one for periodical regime. Today, cooperating with the GRESPI laboratory of Reims, the group has completed the range of the available experimental methods with a setup of photothermal radiometry in random regime. It is particularly suitable for fragile materials. From the material's response to a random excitation, it is possible to rebuild its impulse response, then to obtain by convolution the response to any kind of excitation and also to estimate several thermophysical properties of the studied material (diffusivity, thermal contact resistance, etc.).

## 5.2 Objectives

The main idea of the work is to use tools belonging to the field of artificial intelligence, like artificial neural networks and neuro-fuzzy systems, to rebuild the impulse response or to directly estimate the searched properties without having to rebuild this response. These tools, mainly used for modelling and controlling complex non-linear systems, have some interesting attributes (artificial neural networks can learn from examples and show interesting generalization ability while fuzzy logic can handle uncertain and vague information efficiently) that can be useful in materials characterization. The study deals with building materials, the goal being to develop a non-destructive method allowing to locate and to characterize structural defects in a building (non-emerging cracks, delaminations, humidity).

## 5.3 Results

Three approaches have been proposed: first, an Elman recurrent network is used to rebuild the impulse response of a material and an inverse method allows estimating the thermal diffusivity; the second method uses a multi-layer Perceptron to directly perform this estimation; finally, an Adaptative Network-based Fuzzy Inference System (ANFIS) equally allows estimating directly the thermal diffusivity. The three methods have been tested on three different building materials: brick, plaster and granite. In all cases, the estimated thermal diffusivity is closed to its theoretical value (Table 6). The two last methods are particularly interesting since they do not require to rebuild the impulse response and to use inverse techniques. These techniques are complex to use, they require a large computational time and they need to be adapted according to the thermal behaviour of the studied material.

Table 6. Thermal diffusivity estimation (relative error).

Material	Neuro-inverse approach	Neuronal approach	Neuro-fuzzy approach
Brick	10.4 %	6.2 %	2.9 %
Plaster	15.7 %	6.7 %	4.5 %
Granite	<1 %	4.5 %	1.1 %

#### 5.4 Conclusion and outlook

Currently, we perform a point estimation of the thermal diffusivity. In order to locate and to identify structural defects in buildings, it is necessary to characterize a large surface. From a cartography of thermo-physical properties, it will be possible to locate and to characterize the structural defects (nature, depth). These defects can be the consequence of some errors in the design of a building or the result of its natural ageing. Characterizing these defects allow, on the one hand, to correct them, which improves the energy efficiency of the building, and, on the other hand, to assist its restoration if it is an ancient one. Following the evolution of the properties in time, it is also possible to anticipate a decrease of insulating qualities of the materials, and even a change in the structure of the building which could spoil its exploitation.