

Vitrages à isolation thermique renforcée

par **Laurent JORET**

*Ingénieur de l'École de Physique et Chimie Industrielles de Paris (ESPCI)
Doctorat de Chimie de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
Ingénieur responsable du Groupe CVD à Saint-Gobain Recherche*

et **Anne PROST**

*Ancienne Élève de l'École Polytechnique
Docteur en Physique des Solides*

1. Pourquoi des vitrages à isolation thermique renforcée ?	C 3 635 - 2
1.1 Modes de transfert de la chaleur.....	— 2
1.2 Rayonnement du corps noir	— 3
1.3 Rayonnement ambiant.....	— 3
1.4 Comportement du verre nu vis-à-vis du rayonnement ambiant	— 4
2. Évaluation du transfert de la chaleur.....	— 4
2.1 Mesure d'émissivité	— 4
2.2 Coefficients de transfert de la chaleur	— 4
3. Quels vitrages pour l'isolation thermique renforcée ?	— 5
3.1 Verre nu	— 5
3.2 Double vitrage.....	— 5
3.3 Double vitrage à couche	— 6
4. Couches minces métalliques : modèle de Drude	— 7
4.1 Quelques notions de conduction électrique.....	— 7
4.2 Modèle de Drude	— 7
5. Couches minces métalliques à base d'argent	— 8
5.1 Couches métalliques transparentes.....	— 8
5.2 Méthodes de dépôt de couches minces métalliques	— 9
5.3 Caractéristiques des traitements à l'argent à basse émissivité.....	— 9
6. Couches minces à base d'oxydes transparents conducteurs	— 9
6.1 Oxydes transparents conducteurs	— 10
6.2 Méthodes de dépôt des couches d'oxydes semi-conducteurs.....	— 10
6.3 Caractéristiques des traitements à base de $\text{SnO}_2\text{:F}$ à basse émissivité..	— 11
7. Applications des vitrages à basse émissivité	— 11
7.1 Double vitrage et isolation.....	— 11
7.2 Autres applications des couches transparentes conductrices.....	— 12
Pour en savoir plus.....	Doc. C 3 635

Dans les habitations et les bâtiments du secteur tertiaire, les parois vitrées ne sont plus simplement destinées à assurer l'entrée de la lumière naturelle ; outre la transparence lumineuse, elles présentent un certain nombre de propriétés telles que l'isolation thermique ou acoustique, le contrôle solaire, un caractère antireflet...

Une volonté de plus en plus franche se fait jour de limiter la consommation d'énergie, d'une part par souci d'économie, d'autre part afin de réduire les émissions atmosphériques (dioxyde de carbone CO_2 , oxydes d'azote NO_x , dioxyde de soufre SO_2 ...), avec pour motivations la réduction de l'effet de serre et la pro-

tection de la couche d'ozone. Dans ce cadre, le gouvernement allemand qui a souhaité réduire les émissions de CO_2 de 25 % entre 1987 et 2005 a ainsi promulgué une ordonnance visant à limiter l'énergie nécessaire au chauffage des bâtiments. Ces dispositions ont amplifié le développement de vitrages isolants plus efficaces que les doubles vitrages classiques : les doubles vitrages à isolation thermique renforcée présentant, sur une de leurs faces, une couche mince transparente dans le visible mais fortement réfléchissante dans l'infrarouge thermique, c'est-à-dire à faible émissivité.

L'utilisation de ces couches minces à faible émissivité s'explique par les propriétés physiques – électriques – des matériaux déposés sous cette forme. Le choix des verriers s'est orienté vers des matériaux à comportement métallique qui ont la propriété de réfléchir le rayonnement thermique. Deux gammes de matériaux ont été retenues : d'une part, des couches minces métalliques à base d'argent déposées en épaisseur très fine, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, d'autre part, des couches minces à base d'oxydes transparents conducteurs plus épaisses, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Dans les deux cas, les méthodes de dépôt ainsi que les caractéristiques des couches sont décrites.

Pour conclure, nous donnerons d'autres exemples d'applications de substrats de verre revêtus de couches minces conductrices que les vitrages à isolation thermique renforcée.

Notations et symboles		
Symbole	Unité	Définition
C_p	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	capacité thermique massique du fluide à pression constante
K ou U	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	coefficient de transfert thermique
m_v	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	masse volumique
N	cm^{-3}	densité de porteurs de charges
R_{\square}	Ω	résistance par carré
T		transmission
θ	K	température absolue
β	K^{-1}	coefficient de dilatation du fluide à température ambiante
ε		émissivité
φ, φ_m	$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$	flux énergétique (par unité de longueur d'onde $d\lambda$)
λ, λ_m	m	longueur d'onde
μ	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	mobilité
η	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	viscosité du milieu
ρ	$\Omega \cdot \text{cm}$	résistivité
Λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	coefficient de conduction thermique
Φ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	flux énergétique total
c	$3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse de la lumière
e	$1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	charge de l'électron
h	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	constante de Planck
k	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	constante de Boltzmann
ε_0	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$	permittivité du vide
σ	$5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$	constante de Stefan-Boltzmann

1. Pourquoi des vitrages à isolation thermique renforcée ?

Comme il a été précisé dans l'introduction, la limitation des déperditions de chaleur hors des bâtiments constitue un souci de plus en plus constant. Il s'agit de limiter cette déperdition à travers les murs mais également au travers des parois vitrées. Pour cela, l'analyse des modes de transfert de la chaleur permet de définir le vitrage isolant le plus efficace.

1.1 Modes de transfert de la chaleur

Les déperditions calorifiques au travers d'un vitrage s'effectuent de façon classique comme la transmission de la chaleur : par convection, conduction et rayonnement.

1.1.1 Transfert par conduction

Au niveau macroscopique, ce transfert s'effectue sans transport de matière ; au niveau microscopique, il est fondé sur les transferts d'énergie provenant des collisions des différents constituants du milieu entre eux (collisions des électrons d'un métal, vibrations des réseaux d'atomes, chocs de molécules...). Dans un milieu immobile (liquide, gaz ou solide), la chaleur se transmet d'une surface isotherme à une autre, de température inférieure, proportionnellement à l'écart de température, à l'élément de surface considéré, au temps et inversement proportionnellement à l'épaisseur mesurée. Le transfert par conduction est régi par le coefficient de conduction thermique Λ du milieu dans lequel il se produit.

1.1.2 Transfert par convection

À la différence de la conduction, le transfert par convection s'opère par transport de matière. Ainsi, la convection spontanée dans un fluide est-elle provoquée par des variations de masse

volumique liées aux différences de température. Le transfert par convection naturelle est régi par le coefficient de conduction thermique Λ , le coefficient de dilatation du fluide à température ambiante β , la viscosité du milieu η , la masse volumique m_v et la capacité thermique massique du fluide à pression constante C_p dans lequel il se produit.

1.1.3 Transfert par rayonnement

Le transfert par rayonnement fait intervenir l'émission et la réception d'ondes électromagnétiques qui se propagent sans transport de matière.

Considérons un corps quelconque, non fluorescent, soumis à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ . Le corps transmet une partie de ce rayonnement [coefficient de transmission $T(\lambda)$], en réfléchit une partie [coefficient de réflexion $R(\lambda)$] et en absorbe une partie (coefficient d'absorption $A(\lambda)$). On a alors :

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1$$

Parmi les différents types de rayonnement, on retiendra particulièrement le rayonnement du corps noir qui intervient largement dans les phénomènes de transfert thermique.

1.2 Rayonnement du corps noir

1.2.1 Corps noir

Le corps noir est un objet théorique modèle qui tire son nom du fait qu'il absorbe complètement l'énergie rayonnante qu'il reçoit. Pour toutes les longueurs d'onde λ , on a donc $A(\lambda) = 1$.

Le corps noir peut être représenté schématiquement par une enceinte vide constituée d'un corps isotherme dont la paroi est imperméable à la chaleur et qui contient un petit orifice par lequel s'échappe le rayonnement que l'on peut ainsi mesurer. Lorsque les parois de l'enceinte sont portées à la température θ , il s'établit un équilibre thermodynamique parfait entre celles-ci et l'intérieur de l'enceinte. Cet équilibre se traduit par l'émission par ces parois d'un rayonnement électromagnétique purement thermique. En d'autres termes, l'énergie rayonnée par le corps doit être empruntée totalement à sa chaleur propre et l'énergie de rayonnement absorbée se transforme intégralement en chaleur. Ce rayonnement d'équilibre thermique est appelé rayonnement de corps noir et a pour caractéristiques d'être homogène, isotrope et non polarisé.

Le rayonnement du corps noir, qui n'est fonction que de la température, suit un certain nombre de lois :

a) Loi de rayonnement de Planck : sur l'intervalle de longueur d'onde $[\lambda, \lambda + d\lambda]$, le flux énergétique émis par le corps noir vers l'hémisphère qui l'entoure est donné par :

$$\varphi(\lambda, \theta) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 [\exp(hc/k\theta\lambda) - 1]}$$

b) Loi de Wien : pour chaque température, il existe dans le rayonnement du corps noir une longueur d'onde pour laquelle le flux rayonné est maximal. Cette longueur d'onde est inversement proportionnelle à la température d'émission θ et est donnée par :

$$\lambda_m \theta = b$$

avec $b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$.

Le flux énergétique rayonné $\varphi_m(\theta)$ pour la longueur d'onde λ_m est proportionnel à θ^5 :

$$\varphi_m(\theta) = B\theta^5$$

avec $B = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-5}$.

c) Loi de Stefan-Boltzmann : si l'on note Φ le flux total surfacique rayonné vers un demi espace extérieur par une surface de corps noir, on a :

$$\Phi = \sigma \theta^4$$

avec σ constante de Stefan-Boltzmann définie par :

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}$$

et égale à :

$$\sigma = 5,7 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

À la température ordinaire (10 °C ou 283 K), un objet se rapprochant d'un corps noir, par exemple une surface noire mate, émet un rayonnement situé dans l'infrarouge lointain (autour de 13 μm), ce qui explique qu'il apparaisse noir. Le rayonnement solaire correspond à un spectre d'émission d'un corps noir à la température de 6 500 K (température de rayonnement du soleil). Enfin, un corps noir commence à émettre dans le domaine visible pour des températures $\theta \approx 1\,000 \text{ K}$ (par exemple, les braises d'un feu ou un fer chauffé au rouge).

1.2.2 Rayonnement d'un corps quelconque - notion d'émissivité

À température égale, un corps quelconque non noir, c'est-à-dire qui n'absorbe pas tout le rayonnement qu'il reçoit, rayonne moins que le corps noir. Cette proposition découle de la loi de Kirchhoff. Considérons un corps quelconque placé dans une enceinte portée à la température d'équilibre θ ; pour chaque longueur d'onde λ , le corps absorbe une partie $A(\lambda)$ du rayonnement $E(\lambda)$ qu'il reçoit et émet un rayonnement propre $E^*(\lambda)$. On peut alors démontrer la loi de Kirchhoff qui s'énonce de la façon suivante :

$$\frac{E^*(\lambda)}{E(\lambda)} = A(\lambda)$$

soit :

$$E^*(\lambda) = A(\lambda) \times E(\lambda)$$

Ainsi, le corps émet pour chaque longueur d'onde un rayonnement égal au rayonnement émis par un corps noir porté à la même température multiplié par le facteur d'absorption $A(\lambda)$ du corps considéré. Ce coefficient multiplicatif est appelé pouvoir émissif ou émissivité ; il est communément noté $\varepsilon(\lambda)$.

Le rayonnement, dit ambiant, découle totalement du phénomène de corps noir.

1.3 Rayonnement ambiant

Le rayonnement ambiant, auquel sont soumis les êtres, objets, habitations, et en particulier les parois vitrées, peut être décrit comme la somme de deux contributions :

— le **rayonnement solaire** qui correspond aux longueurs d'onde comprises entre 280 et 2 500 nm et qui est séparé en trois domaines : l'ultraviolet (280 à 380 nm), le visible (380 à 780 nm correspondant à l'intervalle de sensibilité de l'œil humain) et l'infrarouge solaire (780 à 2 500 nm). Il s'apparente au rayonnement de corps noir du soleil à la température de 6 500 K ;

— le **rayonnement thermique ambiant** qui correspond au rayonnement de corps noir des objets qui nous entourent, maintenus à une température proche de 300 K. Il est situé à des longueurs d'onde allant de 3 à 50 μm .

1.4 Comportement du verre nu vis-à-vis du rayonnement ambiant

Si le verre est transparent dans le domaine visible du spectre solaire ($T_{vis} = 90\%$ pour un verre silicosodocalcique de 4 mm d'épaisseur), il devient totalement opaque dans le domaine de l'infrarouge thermique : pour $\lambda > 4,5 \mu\text{m}$, la transmission spéculaire est nulle c'est-à-dire $T_n(\lambda) = 0$; par ailleurs, la réflexion d'une feuille de verre est faible ($< 10\%$) dans le domaine spectral s'étendant de 0,3 à 50 μm .

Les radiations absorbées par la feuille de verre portée à la température de la pièce, sont alors réémises selon une loi de corps noir. Le verre ne constitue donc qu'une barrière faible au rayonnement et se comporte comme un corps noir quasi parfait.

Dans le cas d'une paroi de verre simple, les pertes par conduction et par convection sont largement supérieures aux pertes par rayonnement. Pour limiter les pertes thermiques associées aux différents modes de transfert de la chaleur, il est nécessaire d'avoir recours à des vitrages plus évolués que la simple feuille de verre : les doubles vitrages ou encore les doubles vitrages à couches.

2. Évaluation du transfert de la chaleur

2.1 Mesure d'émissivité

La mesure d'émissivité découle de la loi de Kirchhoff et permet de déterminer le pouvoir rayonnant d'un corps quelconque. Il suffit, en effet, de mesurer ou de déterminer théoriquement le coefficient d'absorption $A(\lambda)$.

Pour les longueurs d'onde du rayonnement thermique (infrarouge de 3 à 50 μm), le coefficient d'absorption d'un corps peut être mesuré grâce à un spectromètre infrarouge. Comme nous l'avons vu précédemment, le verre est opaque pour les longueurs d'onde supérieures à 4,5 μm ($T(\lambda) = 0$). Nous avons donc dans ce cas :

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda)$$

La valeur d'émissivité la plus communément utilisée en Europe est l'émissivité normale ε_n . Elle correspond à l'émissivité mesurée dans la direction normale à la surface. Pour les produits verriers, elle est obtenue à partir de la courbe spectrale de réflexion en incidence normale, en appliquant la méthode suivante : le facteur de réflexion suivant la normale R_n , pour une température de 283 K, est déterminé à partir des facteurs spectraux de réflexion $R_n(\lambda_i)$ pour trente longueurs d'onde ($i = 1$ à 30). Ces longueurs d'ondes sont sélectionnées suivant la norme ISO 10292 ou suivant la norme européenne prEN 673 (inspirée de la norme précédente) qui sont deux normes concernant l'isolation thermique des vitrages et qui donnent les règles de calcul pour la détermination du coefficient thermique, K ou U , des vitrages en régime stationnaire (cf. § 2.2.1).

Ces longueurs d'onde sont plus particulièrement prises dans le domaine de 9 à 13 μm , où se situe le maximum d'émission de corps noir pour une température de 10 °C. On définit R_n comme la moyenne arithmétique de ces facteurs spectraux de réflexion :

$$R_n = \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} R_n(\lambda_i)$$

L'émissivité à incidence normale, ou émissivité normale ε_n est alors donnée par : $\varepsilon_n = 1 - R_n$. Par exemple, pour une paroi de verre nu : $\varepsilon_n = 0,88$.

On définit également l'émissivité hémisphérique, usuellement utilisée aux États-Unis, obtenue en intégrant les valeurs d'émissivité sur l'angle solide 2π . Elle représente donc la quantité totale

d'émission d'une surface dans toutes les directions d'un demi-espace. L'émissivité hémisphérique est, pour les faibles émissivités, supérieure de 20 à 30 % à l'émissivité normale.

On définit enfin l'émissivité corrigée ε_c , appelée également émissivité effective, intermédiaire entre l'émissivité normale et l'émissivité hémisphérique ; elle est obtenue en multipliant l'émissivité normale par un facteur correctif donné pour certaines valeurs de l'émissivité normale et interpolé pour les valeurs intermédiaires.

Exemple : $\varepsilon_c/\varepsilon_n = 1,22$ pour $\varepsilon_n = 0,03$

et $\varepsilon_c/\varepsilon_n = 0,94$ pour $\varepsilon_n = 0,89$ (cf. norme prEN 673).

Les transferts de chaleur à travers les parois vitrées peuvent se calculer comme nous le décrivons ci-dessous. Ils sont alors exprimés grâce aux coefficients normalisés qui sont définis.

2.2 Coefficients de transfert de la chaleur

2.2.1 Coefficient de transfert thermique K ou U

On définit K ou U le coefficient de transmission thermique à travers une paroi vitrée. Il désigne la quantité de chaleur traversant la paroi, en régime stationnaire, par unité de surface et pour une différence de température unitaire entre les ambiances situées de part et d'autre des faces du vitrage, sans tenir compte des effets de bords. La paroi vitrée peut être constituée d'un simple vitrage ou d'un vitrage multiple (le plus généralement double). Dans la pratique, la paroi vitrée est insérée dans une menuiserie (bois, PVC ou métal) et il faut également tenir compte du coefficient de transfert thermique de celle-ci. Ces coefficients sont données par les règles Th-K77 qui sont des règles de calcul des caractéristiques thermiques utiles des parois de construction.

Ce coefficient peut être déterminé par une mesure (cf. norme ISO 10292) mais il est plus couramment calculé en suivant la norme prEN 673 explicitée ci-après. De façon normalisée, les hypothèses retenues pour les calculs sont une température moyenne des vitrages de 283 K et une différence de température de 15 K entre les faces externes du vitrage.

Le coefficient de transmission thermique est donné par la formule :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_t} + \frac{1}{h_i}$$

où les différents coefficients sont définis par :

■ **h_e : coefficient d'échange thermique superficiel extérieur** (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) qui est fonction de la vitesse du vent v près du vitrage. Il est obtenu par la formule approximative :

$$h_e = 10 + 4,1v$$

avec v ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) vitesse du vent.

La valeur normalisée de h_e est égale à $23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette valeur considère une surface extérieure de verre nue et ne tient pas compte de l'amélioration de l'émissivité d'une face extérieure du vitrage.

■ **h_i : coefficient d'échange thermique superficiel intérieur** (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) : il est calculé par la formule :

$$h_i = h_r + h_c$$

avec h_r conductance radiative qui est normalisée à $4,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les surfaces de verre ordinaire ; si la face interne du vitrage présente une émissivité inférieure à celle du verre, alors la conductance radiative est donnée par : $h_r = 4,4 \varepsilon_c / 0,837$ où ε_c est l'émissivité corrigée de la surface. Cette formule

n'est valable que si la surface de verre conserve son caractère faiblement émissif et notamment si elle reste propre, sans trace de condensation. L'émissivité corrigée de la surface de verre nue est égale à 0,837,

h_c conductance convective qui est normalisée à $3,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la convection libre. Cependant, cette valeur se trouvera modifiée dans le cas où un courant d'air circule le long de la surface

Pour des surfaces de verre verticales et soumises à la convection libre, on a donc :

$$h_i = h_r + h_c = 8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

■ h_t : **conductance thermique totale du vitrage** qui dépend de la nature et de l'épaisseur des lames de gaz contenues dans le vitrage, de l'émissivité de chacune de ses faces internes, de la résistivité thermique et de l'épaisseur des différents matériaux qui le composent. La conductance thermique h_t peut être calculée par la formule :

$$\frac{1}{h_t} = \sum_1^N \frac{1}{h_{sj}} + \sum_1^M d_j r_j$$

● h_{sj} est la conductance thermique de chaque lame de gaz définie par :

$$h_{sj} = h_{gj} + h_{rj},$$

avec :

— h_{rj} conductance radiative donnée par :

$$h_{rj} = 4\sigma \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)^{-1} \theta_m^3$$

où θ_m est la température moyenne de la lame de gaz et ε_1 et ε_2 les émissivités corrigées de chaque surface en vis-à-vis ;

— h_{gj} convecto-conductance du gaz donnée par :

$$h_{gj} = Nu \frac{\lambda}{s}$$

où Nu est le nombre de Nusselt et s la distance entre les deux feuilles de verre. Un calcul plus détaillé figure dans la norme prEN 673.

● N est le nombre de lames de gaz.

● d_j est l'épaisseur de chaque feuille de verre ou d'autre matériau.

● r_j est la résistivité thermique de chaque matériau, égale à 1 pour le verre.

● M est le nombre de feuilles de matériau.

2.2.2 Facteur solaire FS

La paroi vitrée est généralement transparente au rayonnement solaire qui constitue donc une source d'énergie gratuite. Pour des vitrages bien exposés, ces apports limitent fortement les dépenses énergétiques de chauffage, mais ils peuvent entraîner des surchauffes l'été (effet de serre).

Le facteur solaire FS est égal au rapport de l'énergie rentrant dans le local et de l'énergie solaire incidente. Il s'agit donc de la somme du flux transmis directement à travers le vitrage et du flux absorbé puis réémis vers l'intérieur par le vitrage. En suivant la norme ISO 9050 ou la norme européenne prEN 410 (inspirée de la norme précédente) qui sont deux normes permettant de déterminer les caractéristiques lumineuses et solaires des vitrages, nous pouvons calculer le facteur solaire à partir d'une distribution énergétique normalisée du spectre solaire, appelée Parry Moon Masse 2, et du coefficient K du vitrage.

Tableau 1 – Exemples de valeurs du facteur solaire de quelques vitrages commercialisés par la société Saint-Gobain Glass

Paroi vitrée	Facteur Solaire
Simple vitrage d'épaisseur 4 mm - SGG Planilux®	0,87
Double vitrage, épaisseur du verre 4 mm, lame d'air 12 mm	0,76
Double vitrage de contrôle solaire - SGG Cool Lite SKN®	0,33
Simple vitrage teinté d'épaisseur 6 mm - SGG Parsol®	0,56

Le tableau 1 donne des exemples de facteur solaire pour quelques vitrages.

3. Quels vitrages pour l'isolation thermique renforcée ?

3.1 Verre nu

Pour une feuille de verre silicosodocalcique classique de 4 mm d'épaisseur, appelé encore verre float car produit sur une ligne de fabrication utilisant la technologie float consistant à couler le verre sur un bain d'étain liquide, le coefficient K de transfert thermique est égal à $5,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Les pertes thermiques sont essentiellement dues à la convection de la paroi externe du vitrage. Dans ce cas, pour une température extérieure de -10°C et pour une température intérieure de $+20^\circ\text{C}$, la température de la paroi intérieure du verre est égale à $-2,3^\circ\text{C}$.

3.2 Double vitrage

Un double vitrage est composé de deux feuilles de verre séparées par une lame de gaz de nature et d'épaisseur choisies. Il est usuellement décrit par une séquence « X/d/Y gaz » où :

- X et Y correspondent aux épaisseurs des deux lames de verre ;
- d correspond à l'épaisseur de la lame de gaz ;
- « gaz » correspond à la nature de gaz choisie.

Exemple : un double vitrage simple composé de deux feuilles de verre de 4 mm d'épaisseur et d'une lame d'air de 12 mm sera décrit par la séquence : « 4/12/4 air ».

La désignation des faces d'un vitrage se fait ainsi : conventionnellement, les faces d'un vitrage sont désignées à partir de l'extérieur du bâtiment. Un double vitrage comporte quatre faces dont la face 1 est à l'extérieur du bâtiment, la face 4 à l'intérieur du bâtiment et les faces 2 et 3 à l'intérieur du double vitrage (figure 1).

L'adoption d'un double vitrage permet de réduire les pertes par conduction. Pour cela, le gaz utilisé le plus efficace présentera une conductivité λ thermique faible comme l'argon ($\lambda = 1,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 20°C) ou le krypton ($\lambda = 0,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 20°C), ainsi qu'une forte viscosité afin de limiter les phénomènes de convection dans la lame de gaz. Le gaz utilisé très majoritairement est l'air. La conductance thermique de la lame de gaz diminue pour une épaisseur de gaz

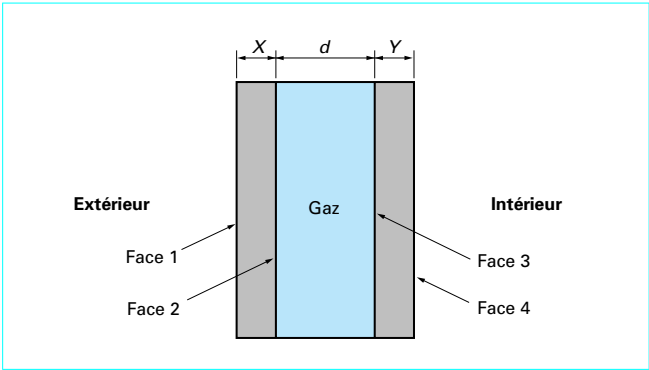


Figure 1 – Double vitrage « X/d/Y gaz »

croissante jusqu'à l'apparition de la convection (tableau 2). Au-delà de cette épaisseur à laquelle la convection apparaît, le coefficient K augmente et l'efficacité, en terme d'isolation thermique, du vitrage diminue.

Pour un double vitrage simple, le coefficient K est égal à $K = 2,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Dans ce cas, pour une température extérieure de -10°C et pour une température intérieure de $+20^\circ\text{C}$, la température de la paroi intérieure du vitrage est égale à $+9^\circ\text{C}$. L'utilisation de vitrages isolants permet donc, en augmentant la température de leur face intérieure, de diminuer la sensation de froid à leur proximité et de réduire la condensation.

Dans le cas d'un double vitrage ordinaire (deux feuilles de 4 mm d'épaisseur de verre séparées par une lame d'air de 12 mm d'épaisseur), les pertes thermiques sont alors dues pour 70 % au rayonnement et pour 30 % à la conduction et à la convection.

3.3 Double vitrage à couche

À température égale, les transferts par rayonnement peuvent être réduits en diminuant l'émissivité d'au moins une des faces du vitrage. On diminue ainsi la contribution h_r au coefficient de transfert thermique K du vitrage. Le moyen pratique de diminuer l'émissivité est d'appliquer sur la surface choisie une couche de matériau peu émissif. En effet, en vertu des propriétés du verre nu, la transmission de l'empilement verre + couche sera nulle dans l'infrarouge thermique et on aura, en incidence normale :

$$R_n(\lambda) + A_n(\lambda) = 1$$

soit :
$$\epsilon_n(\lambda) = 1 - R_n(\lambda)$$

Les pertes radiatives peuvent donc être limitées en appliquant sur le verre une couche transparente dans le visible mais fortement réfléchissante dans l'infrarouge thermique c'est-à-dire à faible émissivité.

L'efficacité de ce revêtement sera fonction de sa position dans le double vitrage. En effet, on peut réduire l'émissivité :

- d'une face située à l'intérieur du double vitrage et, dans ce cas, on diminue la valeur de h_{ri} conductance radiative de l'intérieur du vitrage (cf. § 2.2.1) ; ce terme est symétrique par rapport aux faces internes 2 et 3 du vitrage. Le coefficient K aura donc une valeur identique, que la couche soit placée en face 2 ou en face 3 ;
- de la face du vitrage située à l'intérieur de la pièce et, dans ce cas, on diminue la valeur de h_r conductance thermique radiative.

Tableau 2 – Épaisseur de gaz optimale donnant un coefficient K minimal			
Nature du gaz	Air	Argon (Ar)	Krypton (Kr)
Épaisseur optimale (mm)	15,6	14,7	10,1

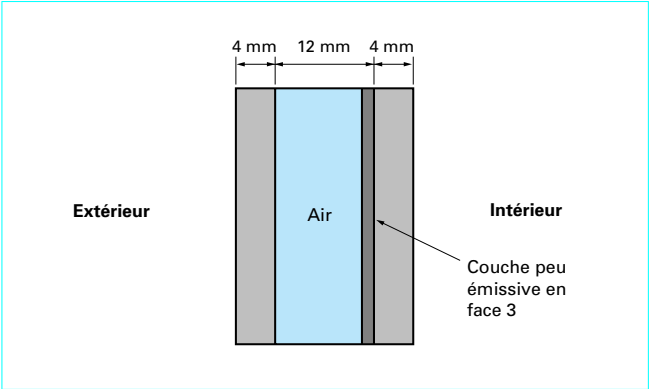


Figure 2 – Double vitrage à couche « 4/12/4 air face 3 » pour une isolation thermique renforcée

Tableau 3 – Coefficient K pour un double vitrage 4/12/4 air en fonction de la position d'une couche peu émissive (usuellement, la couche est placée en face 3 voire en face 2)			
Émissivité	K (face 1) (W · m ⁻² · K ⁻¹)	K (face 2 ou 3) (W · m ⁻² · K ⁻¹)	K (face 4) (W · m ⁻² · K ⁻¹)
0,15	2,9	1,9	2,2
0,05	2,9	1,7	2,1

Un double vitrage à couches est usuellement décrit par une séquence identique à celle d'un double vitrage à laquelle on adjoint la position de la couche ; par exemple, un double vitrage simple composé de deux feuilles de verre de 4 mm d'épaisseur et d'une lame d'air de 12 mm et comprenant une couche déposée sur la face 3 sera décrit par la séquence : « 4/12/4 air face 3 » (figure 2).

Pour un double vitrage « 4/12/4 air » comprenant une couche d'émissivité 0,15 en face 3, le coefficient K est égal à $K = 1,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (tableau 3). Dans ce cas, pour une température extérieure de -10°C et pour une température intérieure de $+20^\circ\text{C}$, la température de la paroi intérieure du vitrage est égale à $+12,6^\circ\text{C}$.

Il se trouve que les matériaux conducteurs électriques présentent la propriété de réfléchir le rayonnement pour toutes les longueurs d'onde supérieures à une longueur d'onde caractéristique dont la valeur dépend des propriétés de conduction du matériau. Ainsi, les métaux (aluminium, argent...) sont déjà réfléchissants dans le domaine visible du spectre solaire ce qui leur confère leur aspect de miroir.

- Deux types de matériaux conducteurs sont couramment utilisés :
- les métaux nobles, conducteurs par excellence, tel l'argent ;
 - les oxydes transparents dans le domaine visible du spectre solaire et rendus conducteurs par l'ajout d'un dopant, tels l'oxyde

d'indium dopé à l'étain [In₂O₃:Sn ou ITO (*indium tin oxide*)], l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) ou plus couramment l'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO₂:F).

Les vitrages munis de couches à basse émissivité, ou encore vitrages à isolation thermique renforcée, étant utilisés essentiellement dans les habitations résidentielles et les immeubles du secteur tertiaire, une transmission lumineuse élevée dans le domaine visible du spectre solaire est absolument nécessaire. Or les couches conductrices associent un caractère absorbant dans le domaine visible du spectre solaire à leur caractère réfléchissant. Un bon compromis entre transparence lumineuse et faible absorption dans l'infrarouge peut être obtenu en appliquant des couches peu émissives minces (on appelle usuellement couche mince tout revêtement d'épaisseur inférieure à 1 µm).

Leur épaisseur sera donc limitée afin de conserver une transmission lumineuse élevée : quelques nanomètres pour un métal et quelques centaines de nanomètres pour un oxyde transparent conducteur.

4. Couches minces métalliques : modèle de Drude

Dans une approche simplifiée, mais néanmoins correcte, les couches minces à caractère métallique peuvent être décrites par le modèle de Drude.

Ce modèle repose sur une approximation de la physique classique, celle de l'électron libre. Il permet de relier les propriétés optiques des matériaux à leurs propriétés électriques. Dans un premier temps, les grandeurs caractéristiques décrivant les propriétés électriques vont être introduites.

4.1 Quelques notions de conduction électrique

Un métal est caractérisé par l'existence d'électrons délocalisés ou libres, c'est-à-dire qui ne sont pas liés à un atome. Ces électrons forment le nuage électronique du matériau et peuvent être mis en mouvement par l'application d'un champ électrique.

On définit N la concentration de porteurs de charges, ou concentration d'électrons, qui correspond à la densité de ces électrons libres par unité de volume. On définit également la mobilité μ des électrons qui correspond à la vitesse moyenne des porteurs quand ils sont soumis à un potentiel électrique. Cette dernière sera d'autant plus élevée que le nombre de collisions qu'ils subiront, sur les défauts du matériau par exemple, sera faible.

La résistivité ρ est définie par :

$$\rho = \frac{1}{Ne\mu}$$

avec e valeur absolue de la charge de l'électron.

Cette résistivité peut être reliée à la résistance par carré R_{\square} de la couche par :

$$\rho = R_{\square}d$$

avec d épaisseur de la couche.

Elle est égale à l'inverse de la conductivité électrique. La résistance par carré de la couche correspond à la résistance surfacique électrique de la couche. Contrairement à la résistivité, il ne s'agit pas d'une grandeur volumique car elle dépend de l'épaisseur du film considéré.

■ **Mesure des grandeurs électriques** : la résistance par carré R_{\square} peut être mesurée par la technique du « quatre pointes » : une tension est imposée entre deux points conductrices appliquées sur la couche et l'intensité du courant est mesurée entre deux autres points. Lorsqu'une géométrie particulière est respectée pour la disposition des pointes (équidistantes sur une ligne ou formant les sommets d'un carré), la résistance par carré de la couche peut être obtenue en tenant compte d'un facteur géométrique correctif facilement calculable. À partir des valeurs de la résistance par carré et de l'épaisseur de la couche, on peut calculer la résistivité du film.

Les autres grandeurs électriques, mobilité des électrons et nombre de porteurs, sont obtenues par une mesure d'effet Hall, généralement effectuée dans la configuration de van der Pauw.

4.2 Modèle de Drude

4.2.1 Principe du modèle

Le modèle de Drude est un modèle classique, datant du début du siècle, fondé sur l'approximation de l'électron libre. Dans cette approche, le matériau est séparé en deux parties :

— un ensemble d'atomes susceptibles de libérer chacun un ou plusieurs électrons qui ne sont plus que faiblement liés à l'atome (les électrons de valence) ;

— l'ensemble de ces électrons, qui n'agissent pas entre eux et qui forment un nuage soumis au potentiel positif créé par les ions. Ces électrons sont en quelque sorte piégés dans une boîte mais libres à l'intérieur de celle-ci. Ils sont donc décrits sous la forme d'un gaz de porteurs libres.

Quand on applique au matériau décrit précédemment un champ électromagnétique \vec{E} , il se produit un déplacement d'électrons suivant l'équation du mouvement :

$$m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E}$$

avec m^* masse effective de l'électron,

$q = -e$ charge de l'électron.

On obtient alors l'expression de la vitesse :

$$v(t) = \frac{q|\vec{E}|}{m^*}t$$

Dans ce modèle, la vitesse augmenterait de façon infinie avec le temps, ce qui est physiquement absurde puisqu'aucun corps de masse non nulle ne peut atteindre la vitesse de la lumière ! Pour résoudre cette difficulté, on introduit la notion de collisions subies par les électrons, par exemple avec les ions du cristal, et qui font retomber leur vitesse à 0 ; ces collisions interviennent à la fréquence $1/\tau$ où τ est le temps de relaxation des électrons. Ce temps τ correspond donc au temps moyen qui s'écoule entre deux chocs. Cette description revient également à définir une force de frottement s'opposant au mouvement des électrons. L'introduction du temps de relaxation permet de calculer les valeurs de résistivité et de mobilité des porteurs :

$$\rho = \frac{m^*}{Ne^2\tau}$$

et :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

4.2.2 Propriétés optiques

Si l'on décrit simplement la lumière par un champ électromagnétique du type $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$ avec $E_x = E_0 \cos(\omega t)$, l'équation du mouvement de l'électron s'écrit :

$$m\ddot{x} = -\frac{m\dot{x}}{\tau} - eE_x$$

où x est la position de l'électron le long de l'axe des x .

En utilisant les équations de Maxwell qui décrivent la propagation d'une onde dans un milieu donné, on cherche pour x une solution de la forme : $x = x_0 \cos(\omega t)$.

Dans le modèle de Drude, trois grandeurs permettent de décrire entièrement le comportement des électrons libres :

- ε_∞ : la constante diélectrique optique ;
- λ_p : la longueur d'onde plasma, qui est reliée à la pulsation plasma ω_p par :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$$

ω_p étant relié à N par :

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 m^*}$$

avec ε_0 permittivité du vide.

La longueur d'onde plasma correspond à la longueur d'onde pour laquelle il est possible d'exciter collectivement les électrons libres du matériau en les faisant osciller longitudinalement ;

- λ_τ : la longueur d'onde de relaxation reliée au temps de relaxation τ par :

$$\lambda_\tau = c\tau$$

La longueur d'onde de relaxation dépend des différentes collisions auxquelles sont soumis les électrons dans la boîte.

Le comportement optique du matériau métallique est lié aux valeurs des trois grandeurs du modèle, et en particulier à la longueur d'onde plasma.

Les parties réelle et imaginaire de l'indice optique, n et k , se déduisent de façon classique des relations de dispersion de la fonction diélectrique complexe et peuvent s'exprimer à partir des trois grandeurs du modèle :

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} \right)$$

$$\varepsilon'' = 2nk = \frac{\varepsilon_\infty}{\omega\tau} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}}$$

Si l'on considère une onde monochromatique de longueur d'onde λ arrivant sur un matériau conducteur :

- pour $\lambda > \lambda_p$, l'onde est réfléchiée ;
- pour $\lambda = \lambda_p$, l'onde est absorbée (longueur d'onde résonante) ;
- pour $\lambda < \lambda_p$, l'onde est transmise.

La longueur d'onde plasma peut être modifiée en agissant sur les caractéristiques électriques du matériau. Ainsi, il est possible de définir un matériau transparent en-deçà d'une certaine longueur d'onde et réfléchissant au-delà de cette longueur d'onde.

Par exemple, si la densité de porteurs N augmente, la longueur d'onde plasma se trouve déplacée vers les courtes longueurs d'onde et le matériau pourra être transparent dans le visible et réfléchissant dans le proche infrarouge (figure 3).

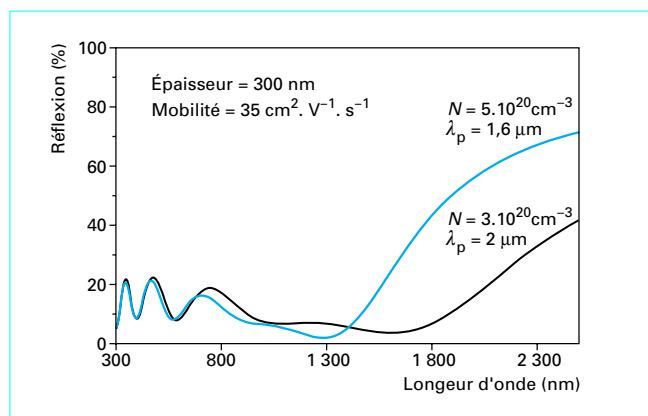


Figure 3 – Influence de la densité de porteurs de charge sur la longueur d'onde plasma

4.2.3 Relations entre l'absorption lumineuse, l'émissivité et les caractéristiques du modèle de Drude

L'émissivité, l'absorption lumineuse et la valeur de la réflexion infrarouge sont reliées à l'épaisseur de la couche mince, à la mobilité des porteurs μ et au nombre de porteurs N par les relations de proportionnalité suivantes :

$$\varepsilon_\infty \propto \frac{1}{N\mu d}$$

et :

$$A_L \propto \frac{Nd}{\mu}$$

Dans la région infrarouge, la réflexion est donnée par [1] :

$$R = 1 - \frac{4\varepsilon_0 c}{e} \frac{1}{Nd\mu}$$

De bonnes performances d'isolation exigent une valeur d'émissivité la plus faible possible mais également les meilleures propriétés de transmission lumineuse. Si un nombre de porteurs N élevé est favorable à une émissivité faible, il est défavorable en ce qui concerne l'absorption lumineuse. Il s'agit donc d'établir un compromis entre absorption lumineuse et émissivité.

Deux types de matériaux peuvent être envisagés :

- des couches minces métalliques absorbantes ou réfléchissantes dans le domaine visible ;
- des couches minces d'oxydes transparents conducteurs dopés dont la longueur d'onde plasma est située entre 1 et 5 μm de façon à rester transparents dans le domaine visible.

5. Couches minces métalliques à base d'argent

5.1 Couches métalliques transparentes

Les matériaux métalliques ont généralement des longueurs d'onde plasma situées dans l'ultraviolet, du fait notamment de leur nombre de porteurs très élevé (pour l'argent, $\lambda_p = 140 \text{ nm}$ et pour l'aluminium, $\lambda_p = 90 \text{ nm}$). Ces matériaux déposés en couche mince sont donc essentiellement réfléchissants et absorbants dans le

domaine visible. Afin de conserver la transparence lumineuse, il faut alors se limiter à de fines épaisseurs (de 10 à 15 nm). Les métaux susceptibles d'être utilisés sont l'argent, l'aluminium, le cuivre, l'or ou encore l'étain.

Les meilleures performances de basse émissivité correspondent à la résistivité la plus faible possible, qui peut être obtenue grâce à une valeur de mobilité des électrons élevée. Une bonne cristallisation de la couche métallique tend à augmenter la mobilité des électrons. En effet, elle est associée à l'absence de défauts et à un bon ordre local des atomes du réseau cristallin.

Dans les faits, l'argent est le métal employé du fait de son caractère bas-émissif performant et d'un certain nombre de propriétés favorables qui seront développées par la suite.

5.2 Méthodes de dépôt de couches minces métalliques

Les couches métalliques entrant dans la fabrication des vitrages à basse émissivité ne sont pas déposées directement sur la ligne de fabrication du verre, la ligne float, mais sur des lignes de dépôt sous-vide spécialement adaptées.

5.2.1 Évaporation

Il s'agit de la méthode de dépôt la plus ancienne. L'évaporation sous différentes formes, sous-vide ou réactive, a permis, en utilisant des cibles métalliques, de déposer des films métalliques.

Les paramètres de dépôt sont :

- le taux d'évaporation de la cible ;
- la température du substrat ;
- la distance de la source au substrat.

Cependant, la technique de l'évaporation ne permet pas, aujourd'hui, d'obtenir des dépôts suffisamment homogènes sur des substrats de grande taille (typiquement $6 \times 3,2 \text{ m}^2$). Elle n'est donc pas mise en œuvre dans l'industrie verrière pour les applications architecturales.

5.2.2 Pulvérisation

La pulvérisation est actuellement la technique la plus employée pour déposer des couches minces de métaux sur des substrats de grande taille.

On recense plusieurs types de pulvérisation : en courant continu ou alternatif, magnétron ou assistée par un faisceau d'ions...

Dans tous les cas, il s'agit d'accélérer les ions d'un plasma, de l'argon par exemple, créé dans un vide primaire, vers une cible maintenue à un potentiel négatif (il s'agit de la cathode du système). La cible est constituée du métal à déposer. Les ions positifs du plasma bombardent la cible dont les atomes sont évaporés dans toutes les directions, et en particulier vers la surface du verre où ils se condensent pour former le film.

Des dépôts homogènes sur substrats de grande taille ont pu être obtenus grâce à la technique magnétron : des aimants sont placés derrière les cathodes et créent un champ magnétique qui confine les électrons secondaires émis par la cible. On obtient ainsi un renforcement de la densité du plasma à proximité de la cible, ce qui augmente la vitesse de dépôt.

Les lignes de dépôts sont constituées de plusieurs sas de pompage qui permettent de faire descendre la pression à des niveaux suffisamment bas (quelques 10^{-4} mbar) permettant de créer un plasma. Ces sas sont suivis de différentes zones de dépôt. Une

Tableau 4 – Exemple de propriétés d'empilement du type verre/SnO₂/argent/SnO₂

Transmission lumineuse T_L (%)	Réflexion lumineuse R_L (%)	Émissivité normale ϵ_n
83	4	0,08

ligne de production, encore appelée *cloche*, permet de traiter des surfaces allant jusqu'à sept millions de mètres carrés par an.

Une grande quantité de matériaux peut être déposée par pulvérisation, en particulier des oxydes. On peut ainsi composer des matériaux multicouches sur des lignes comprenant un grand nombre de cibles.

5.3 Caractéristiques des traitements à l'argent à basse émissivité

L'argent est le métal communément employé dans les empilements à basse émissivité. Ses avantages sont multiples :

- bonne mouillabilité par rapport aux autres métaux ; une bonne mouillabilité est caractérisée par le fait que l'argent nappe bien la surface, en formant ainsi une couche sans trous ni îlots ;
- faible absorption dans le domaine visible ;
- indices optiques favorables à un traitement antireflet limitant ou supprimant l'aspect de miroir de l'empilement.

La structure classique d'un empilement à basse émissivité à base d'argent est le suivant : verre/SnO₂/Ag/SnO₂. L'épaisseur de la couche de métal se situe juste au-dessus de la limite de coalescence du film d'argent, typiquement autour des 10 nm. La réflexion du film métallique seul est alors élevée. Le choix des deux oxydes peut être fait de telle sorte qu'ils aient un effet antireflet pour le film d'argent.

Le tableau 4 donne un exemple de propriétés d'empilement du type verre/SnO₂/Ag/SnO₂.

Les multicouches métalliques ne peuvent être utilisées qu'à l'intérieur d'un double vitrage : en effet, ces films sont relativement sensibles à l'humidité et aux agressions mécaniques (fragilité à la rayure). Le stockage et le transport de ces produits doivent donc être particulièrement soignés : emballage des volumes contenant un élément dessiccateur.

6. Couches minces à base d'oxydes transparents conducteurs

Plusieurs oxydes métalliques sont transparents dans le domaine visible du spectre solaire ($T_L \approx 85\%$ voire 90%). Déposés en couches minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, ils sont connus et utilisés depuis plus de cinquante ans. Ils ont la propriété d'être particulièrement stables, durs et adhérents à de nombreux substrats. Cette propriété est due à leur structure électronique : les électrons sont répartis dans la bande de valence, ensemble de niveaux d'énergie liés. Si on leur communique suffisamment d'énergie, ils ont la possibilité de passer dans la bande de conduction, ensemble de niveaux d'énergie supérieure, et de participer à la conduction électrique : ce sont des électrons libres

au sens du modèle de Drude. Il existe pour ces oxydes un domaine d'énergie, appelé **bande interdite**, que les électrons ne peuvent pas occuper.

La largeur de la bande interdite des oxydes transparents est l'énergie minimale qui doit être communiquée à un électron pour que celui-ci passe d'un état situé dans la bande de valence à un état situé dans la bande de conduction de l'oxyde. Pour les oxydes transparents, cette largeur de bande interdite est située dans le proche ultraviolet. C'est le cas de l'oxyde d'étain SnO_2 ($E_g = 3,5 \text{ eV}$), de l'oxyde d'indium In_2O_3 ($E_g = 3,75 \text{ eV}$) ou encore de l'oxyde de zinc ZnO ($E_g = 3,3 \text{ eV}$). L'énergie nécessaire à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction, peut être apportée entre autres, par des photons. Pour toutes les longueurs d'onde supérieures à celle correspondant à la bande interdite, le matériau est transparent ; le gap des oxydes cités précédemment étant situé dans l'ultraviolet, ils sont donc transparents dans le domaine visible du spectre solaire. À la température ambiante, ces matériaux sont alors des semi-conducteurs isolants électriques.

6.1 Oxydes transparents conducteurs

Les oxydes transparents peuvent être rendus conducteurs grâce à la substitution dans leur réseau cristallin d'atomes métalliques ou d'atomes d'oxygène par un atome susceptible de libérer un ou plusieurs électrons de conduction. Ces oxydes conservent toutefois leur caractère transparent dans le visible ; en effet, leurs propriétés électriques sont telles qu'ils peuvent être assimilés à des matériaux métalliques et que leur comportement peut être décrit par le modèle de Drude. Dans ce cadre, la fréquence plasma est située dans l'infrarouge.

Les oxydes dopés les plus usuellement utilisés sont l'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'antimoine ($\text{SnO}_2:\text{F}$ ou $\text{SnO}_2:\text{Sb}$), l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) ou encore l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$).

6.2 Méthodes de dépôt des couches d'oxydes semi-conducteurs

6.2.1 Pulvérisation sous vide

La plupart des oxydes semi-conducteurs, à l'exception de certains d'entre eux comme $\text{SnO}_2:\text{F}$, peuvent être déposés par les mêmes techniques de dépôt sous vide que les couches métalliques. Dans le cas des oxydes, on peut utiliser deux méthodes de pulvérisation.

■ **Pulvérisation réactive à partir de cibles métalliques** : le plasma est alors formé à partir d'un mélange d'argon et d'oxygène, d'azote et d'oxygène ou d'oxygène seul. De l'hydrogène peut éventuellement être présent afin de réduire de façon contrôlée la cible ou le film.

Les films déposés sont généralement amorphes, en particulier lorsque le substrat se trouve à la température ordinaire. Des couches cristallisées peuvent être obtenues en chauffant le substrat, typiquement à une température de 300°C , ou encore en faisant subir aux oxydes un traitement thermique post-dépôt.

■ **Pulvérisation à partir de cibles d'oxydes** : le recours aux cibles d'oxydes entraîne l'amélioration du contrôle de la stœchiométrie du film. En revanche, il est nécessaire de disposer de cibles homogènes en concentration, l'espèce dopante devant, par exemple, être répartie uniformément dans la cible, sous risque d'obtenir une attaque préférentielle de certaines zones.

6.2.2 Techniques pyrolytiques

Ces techniques sont couramment utilisées directement sur la ligne de fabrication du verre. À la différence des techniques mises en œuvre sous vide, elles permettent de déposer tous les oxydes transparents conducteurs largement utilisés actuellement.

Elles présentent un certain nombre de points communs :

- obtention d'une couche à partir de précurseurs, organométalliques ou non, mis en contact avec une surface de verre chaud (température de 400 à 700°C) défilant sous l'instrument de dépôt la plupart du temps ;
- maîtrise de la température du substrat pour obtenir les propriétés et l'uniformité d'épaisseur de la couche souhaitées ;
- réduction au maximum de toutes les réactions n'ayant pas lieu au contact du verre ; en effet, ces dernières peuvent être sources de défauts dans et sur la couche ;
- détermination et contrôle de l'atmosphère de pyrolyse ;
- nécessité de capter et de traiter les effluents de la réaction (neutralisation, recyclage...).

Les instruments de dépôt correspondant à ces différentes techniques sont généralement intégrés sur la ligne de production de verre plat ; ils profitent ainsi de l'apport de chaleur « gratuit » fourni par le verre.

Les couches obtenues par pyrolyse sont caractérisées par une très bonne résistance aux agressions mécaniques et climatiques.

On distingue trois types de technique de dépôt par pyrolyse.

■ Pyrolyse de poudre

Cette technique permet d'obtenir des couches épaisses grâce à une vitesse de dépôt élevée, de l'ordre de $1 \mu\text{m/s}$. Elle consiste à projeter sur la surface de verre chaud, par un jet de gaz vecteur, une poudre de précurseurs organométalliques ou un mélange de poudres, de granulométrie définie, généralement inférieure à $100 \mu\text{m}$. Le gaz employé peut être inerte, l'azote, ou bien réactif, l'air... Sous l'action de la chaleur cédée par le verre, la poudre se décompose libérant les atomes qui vont participer à la croissance de la couche.

Les grains de poudre intacts ou partiellement décomposés sont aspirés en fin de zone de dépôt afin d'éviter qu'ils ne se déposent sur la couche et créent des défauts optiques visibles (diffusion de la lumière en surface, irrégularités de couleurs).

■ **Exemple** : une couche d'oxyde d'étain peut être obtenue en pulvérisant sur le verre de la poudre de dibutyl-oxyde d'étain [2].

■ Pyrolyse de liquide

Dans le cas de la pyrolyse de liquide, les précurseurs chimiques sont mis en contact avec le verre sous forme de solution liquide. La pulvérisation de ce liquide sur le substrat peut avoir lieu sous air ou sous atmosphère contrôlée. Les précurseurs sont appliqués sur le verre sous forme de spray (système de pistoletage, taille des gouttes : quelques dizaines de micromètres) ou bien sous forme de brouillard (atomiseur, taille des gouttes : quelques micromètres - technique « Pyrosol »). Les gaz vecteurs peuvent être de différente nature suivant la couche déposée : air, argon, azote...

La solution pulvérisée contient :

- un ou plusieurs précurseurs liquides suivant la nature de la couche déposée ;
- un solvant qui n'apporte pas de composant nécessaire à la croissance de la couche et qui s'évapore au contact du verre chaud.

Comme pour la pyrolyse de poudre, le dépôt est généralement effectué à l'endroit où le ruban de verre quitte l'enceinte du bain d'étain, pour pénétrer dans l'étenderie de recuisson.

Exemple :

- Par pyrolyse de liquide, les couches d'oxyde d'étain dopé au fluor peuvent être obtenues à partir d'une solution contenant [3] :
 - une solution hydratée de tétrachlorure d'étain $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 - NH_4F ou HF comme précurseur de fluor ;
 - de l'éthanol comme solvant.
- Par le procédé « Pyrosol », le dépôt de couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor peut être réalisé à partir de [4] :
 - dichlorure d'étain hydraté $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 - NH_4F .

■ CVD ou dépôt chimique en phase vapeur

La technique de CVD ou dépôt chimique en phase vapeur consiste à faire réagir, sur substrat de verre chaud, des vapeurs de précurseurs organométalliques et différents gaz réactifs. Les vapeurs sont véhiculées par un gaz vecteur. Elles sont généralement obtenues à partir d'un précurseur liquide par :

- bullage d'un gaz vecteur dans le précurseur liquide ;
- évaporation.

La plupart du temps, les précurseurs sont des fluides (liquides ou gaz) à la température ambiante et plus rarement des solides. Ils doivent présenter une pression de vapeur suffisamment élevée à une température relativement basse.

Exemple : dans le cas de l'oxyde d'indium dopé à l'étain, le précurseur d'indium peut être un chélate d'indium et le précurseur d'étain du DBTA (*dibutyl tin acetate*) [5].

Dans le cas de l'oxyde d'étain dopé, le précurseur d'étain peut être le tétraméthyl-étain [6].

6.3 Caractéristiques des traitements à base de $\text{SnO}_2\text{:F}$ à basse émissivité

La couche à basse émissivité de tous les produits bas émissifs pyrolysés architecturaux commercialisés actuellement par les verriers, est composée d'oxyde d'étain dopé au fluor.

Les produits pyrolysés à basse émissivité sont généralement composés d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor, accompagnée, si nécessaire, d'autres couches à usage « optique ».

6.3.1 Pourquoi $\text{SnO}_2\text{:F}$?

L'oxyde d'étain dopé au fluor est préféré aux autres matériaux en raison :

- de ses performances optiques et électriques relativement bonnes ;
- de son faible coût.

En effet, même si l'oxyde d'indium dopé à l'étain présente des performances optiques et de basse émissivité meilleures, le coût élevé et très fluctuant de l'indium a, jusqu'à présent, freiné son utilisation massive pour les applications de grande surface.

6.3.2 Structure de l'empilement

La conductivité électrique de l'oxyde d'étain dopé au fluor est nettement moins élevée que celle de l'argent ; pour obtenir des

valeurs d'émissivité intéressantes, il est nécessaire de déposer une couche d'épaisseur largement supérieure à celle de la couche d'argent, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Or, pour de telles épaisseurs, les couches déposées sur verre présentent une couleur en réflexion très marquée : celle-ci est due aux interférences constructives existant, en incidence normale, pour certaines longueurs d'onde de la lumière suivant :

$$n\ell = (2k+1)\frac{\lambda}{4}$$

- avec
- n partie réelle de l'indice optique,
 - k entier positif,
 - ℓ épaisseur de la couche,
 - λ longueur d'onde de la lumière.

Tolérée lors des premiers développements des couches pyrolysées à basse émissivité, cette couleur marquée en réflexion n'est plus souhaitée.

Pour pallier cet inconvénient, des produits comprenant deux couches ont été développés. Une première couche, appelée sous-couche, a pour fonction de réduire au maximum la couleur en réflexion de l'empilement verre/sous-couche/couche $\text{SnO}_2\text{:F}$. Pour cela, l'indice optique et l'épaisseur de la sous-couche doivent être choisis de façon appropriée. Les produits ainsi obtenus sont colorimétriquement très « neutres » au sens où la couleur en réflexion est peu marquée.

7. Applications des vitrages à basse émissivité

Il existe une grande variété d'applications pour les vitrages à basse émissivité du fait de leur transmission lumineuse élevée et de leur faible résistance par carré.

Les performances de ces films peuvent être comparées entre elles par un facteur de mérite qui peut être, par exemple, selon la définition de Haacke [7] :

$$\Phi = T^{10}/R_{\square}$$

où R_{\square} est la résistance par carré et T la transmission lumineuse intégrée sur le domaine visible. Ainsi, pour un matériau donné, le mérite ne sera fonction que de l'épaisseur.

7.1 Double vitrage et isolation

Si l'on considère la somme de la dépense énergétique nécessaire à la fabrication et de celle nécessaire au chauffage, trois mois suffisent pour qu'un vitrage à isolation thermique renforcée rembourse le surplus des dépenses énergétiques qui ont été nécessaires à sa fabrication par les économies d'énergie résultant de son utilisation.

Insérés dans un double vitrage, les films à basse émissivité permettent de réduire considérablement les pertes thermiques dues au rayonnement.

Ils sont généralement placés en face 2 ou 3 du double vitrage suivant la valeur du facteur solaire recherchée : un facteur solaire élevé correspond à une couche déposée en face 3 tandis qu'un facteur solaire plus faible sera obtenu en plaçant la couche en face 2. Un facteur solaire bas est recherché dans les zones géographiques où la période estivale est particulièrement chaude, cela permet de limiter les apports calorifiques solaires par les vitrages.

Par exemple, pour un film à base d'argent d'émissivité normale 0,08 et d'émissivité effective 0,09, nous obtenons les valeurs $FS_{\text{face2}} = 0,57$ et $FS_{\text{face3}} = 0,67$.

Les couches à basse émissivité pyrolysées dont la longueur d'onde plasma est généralement proche de $1,5 \mu\text{m}$ présentent un facteur solaire élevé ; le facteur solaire de ces surfaces pourrait être diminué si la longueur d'onde plasma était proche de $0,7 \mu\text{m}$: dans ce cas, seule l'énergie provenant du rayonnement visible pénétrerait dans la pièce tandis que le rayonnement infrarouge solaire serait réfléchi par le vitrage vers l'extérieur de la pièce.

L'isolation apportée par les surfaces à basse émissivité ne se limite pas aux pièces de bureau ou d'habitation. On a recours à ces couches dans le cadre des miroirs à chaleur, par exemple dans le cas d'une lampe conventionnelle à filament de tungstène. Le rayonnement du filament chauffé par effet Joule se décompose en 90 % de rayonnement thermique et 10 % de rayonnement visible. Le fait d'appliquer une couche à basse émissivité sur la paroi intérieure de la lampe permet la réduction de la puissance consommée pour chauffer le filament et l'obtention d'une lumière « plus froide ».

7.2 Autres applications des couches transparentes conductrices

7.2.1 Vitrages chauffants

Les couches conductrices soumises à une tension dissipent de la chaleur par effet Joule. La puissance dissipée P par une surface

dépend de la tension appliquée V , de la résistance par carré R_{\square} et de la géométrie de la surface :

$$P = V^2/r$$

avec $r = R_{\square} h/L$ suivant la position des bus-bars d'alimentation électrique (h hauteur et L largeur de la surface) ;

h/L facteur de forme de la surface.

Exemple : soit une surface de hauteur $h = 0,5 \text{ m}$ et de largeur $L = 1 \text{ m}$ revêtue d'une couche conductrice de résistance par carré $R_{\square} = 20 \Omega$. Si l'on soumet cette surface à une tension de 220 V , la puissance dissipée sera égale à $4\,840 \text{ W}$. Dans le cas des pare-brise d'automobile chauffants, la puissance nécessaire au dégivrage en quelques minutes d'une surface recouverte de $0,2 \text{ mm}$ de glace à -10°C est égale environ à $1\,000 \text{ W}$.

Cette propriété est utilisée aussi bien dans les fenêtres chauffantes de type parieto-dynamiques que sur les pare-brise d'avions.

7.2.2 Électrodes transparentes

Les oxydes transparents et conducteurs, notamment ITO et $\text{SnO}_2:\text{F}$, sont utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans différents types de cellules solaires.

Ces deux matériaux $\text{SnO}_2:\text{F}$ et ITO ont également de nombreuses applications dans les dispositifs optoélectroniques, en particulier les dispositifs électrochromes, les diodes à faible émission de lumière et les dispositifs à cristaux liquides.

Les couches conductrices transparentes rentrent dans la fabrication des écrans tactiles, des couches antistatiques (élimination des charges grâce au caractère conducteur de la couche) et des nouveaux écrans plats à plasma.