

Fonctionnalisation du verre par des empilements de couches minces

17/10/2023 CAES du CNRS
Johann Z. P. Skolski

Qui suis-je?



- **Ingénieur civil des Mines** (2006-2009) – Nancy
Département Matériaux
- **Thèse à l'université de Twente** (2009-2014) – Enschede, Pays-Bas
Interaction laser matière

Ripples / LIPSSs (laser-induced periodic surface structures)

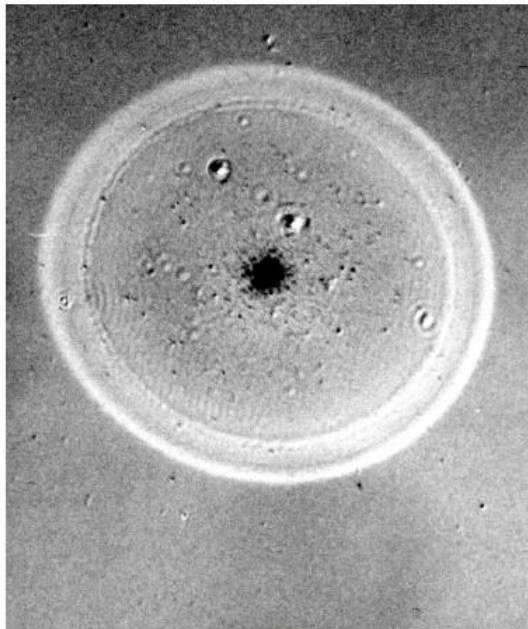


Fig. 2. Nomarski optical micrograph of the silicon sample surface treated with a single laser pulse in air ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 130$ fs, $\Phi_0 = 1.5$ J/cm²). The outermost ring has a diameter of 45 μ m

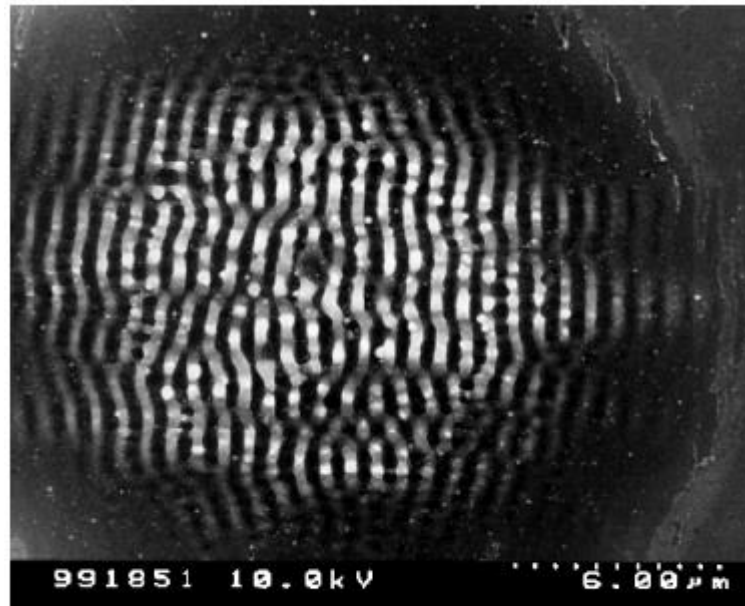
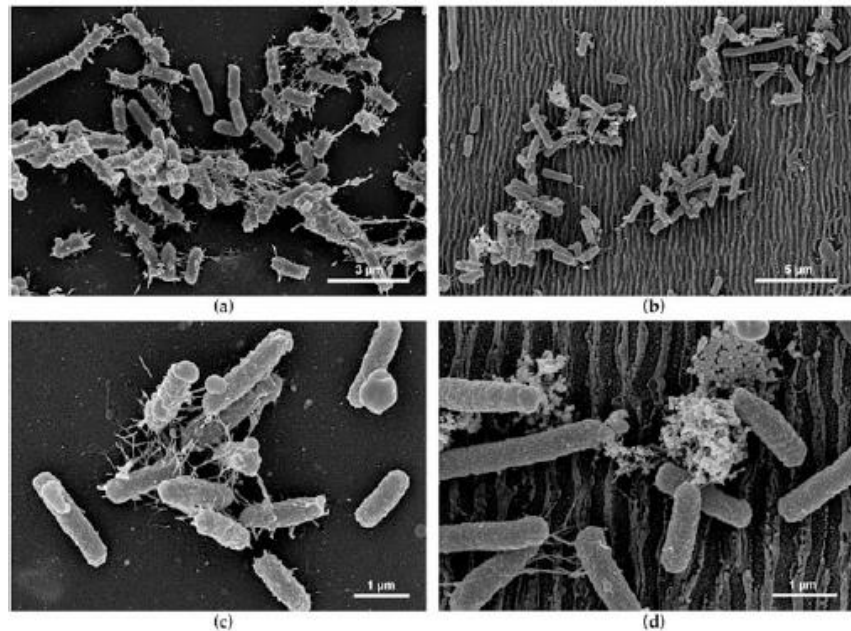
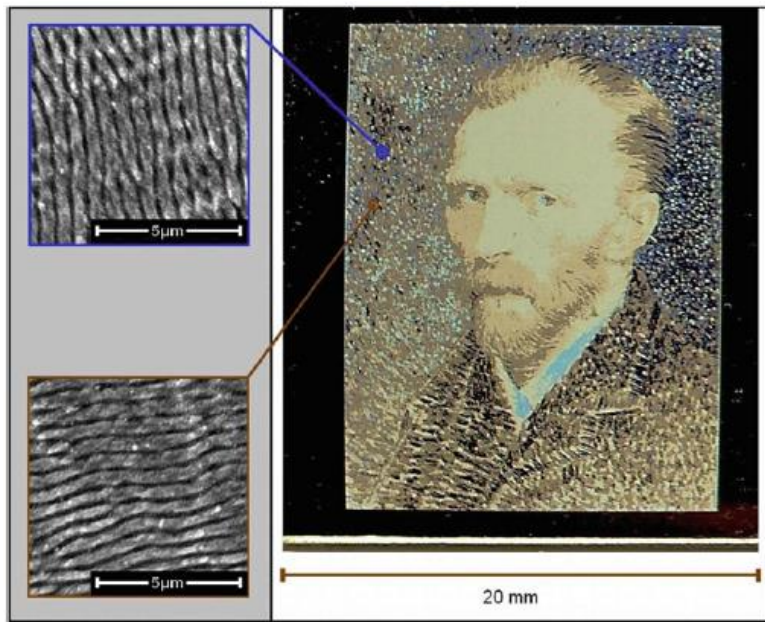


Fig. 8. SEM picture (0°) of damage in silicon generated with Ti:sapphire laser pulses in air ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 130$ fs, $\Phi_0 = 0.42$ J/cm², $N = 5$)

Ripples / LIPSSs (laser-induced periodic surface structures)



Qui suis-je?



- **Ingénieur civil des Mines** (2006-2009) – Nancy
Département Matériaux
- **Thèse à l'université de Twente** (2009-2014) – Enschede, Pays-Bas
Interaction laser matière
- **Ingénieur de recherche** (2015-2017) – SGR Paris (Aubervilliers)
Couches Minces
- **Chef de projet** (2017-2023) – SGR Paris (Aubervilliers)
- **Chef de groupe** (2023-?) – SGR Paris (Aubervilliers)

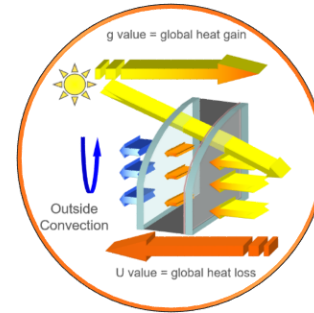
Saint-Gobain
SGR Paris

Vitrages
fonctionnalisés
introduction

Verre plat et
dépôts de
couches minces

Empilements à
base d'Ag

Autres
applications



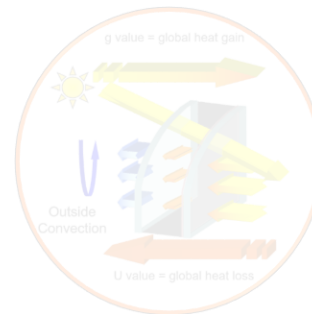
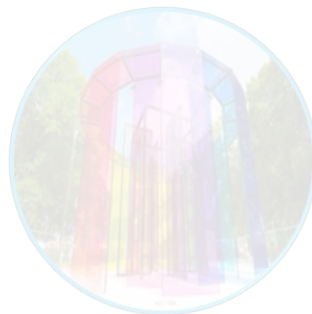
Saint-Gobain
SGR Paris

Vitrages
fonctionnalisés,
introduction

Verre plat et
dépôts de
couches minces

Empilements à
base d'Ag

Autres
applications



Notre mission

Saint-Gobain conçoit, produit et distribue des matériaux et des solutions pensés pour le bien-être de chacun et l'avenir de tous.

Ces matériaux se trouvent partout dans notre vie quotidienne :



Habitat



Transport



Infrastructures



Bâtiments



Santé



Applications industrielles

Ils apportent confort, performance et sécurité, tout en répondant aux défis de la construction durable, de la gestion efficace des ressources et du changement climatique.



Au cœur de nos métiers, l'expertise des matériaux

Une expertise forte dans
la science des matériaux



CONCEVOIR



Des matériaux co-développés
avec nos clients

Des matériaux pour des bâtiments
confortables et durables



PRODUIRE



Des matériaux de pointe
pour des applications
industrielles critiques

Des matériaux distribués grâce à un
maillage géographique étendu et
une logistique performante



DISTRIBUER



Une connaissance fine du
client pour une expérience
digitale personnalisée

Bâtir sur notre capacité d'innovation

Des capacités d'innovation reconnues

8 centres

de R&D transversaux

2 200

personnes au marketing

+ de 100 centres

de développement

3 700

chercheurs

1 produit sur 4

vendu aujourd'hui par Saint-Gobain
n'existait pas il y a 5 ans

+ de 400

brevets déposés chaque année

Un des 100
groupes les plus
innovants au
monde

Derwent
Top 100
Global
Innovator
2020

Clarivate
Analytics



SGR Paris – Quelques chiffres clés

478

salariés

37 ANS

l'âge moyen

26

nationalités représentées

76

brevets déposés avec un inventeur de SGR Paris

39,5 %

de femmes

86 %

des ingénieurs ont une thèse





VERRE

RÉDUCTION DES ÉMISSIONS ET MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE

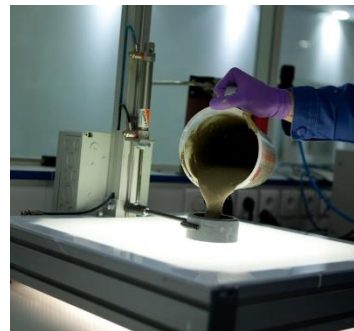
- Produits : verre plat, fibres, vitrocéramique
- Procédés : fusion, formage, fibrage



SURFACES

PERFORMANCE ÉNERGÉTIQUE DES BÂTIMENTS ET ÉNERGIES RENOUVELABLES

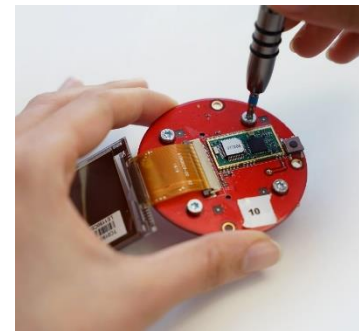
- Produits : verre bâtiment, automobile, éclairage
- Procédés : magnétron et voie liquide



Matériaux de construction haute performance

RÉDUCTION DES COÛTS ET ÉCONOMIE D'ÉNERGIE

- Produits : polymères, plâtre, ciment, mortier, résines, abrasifs, cristaux...
- Procédés : séchage, durcissement, revêtement



HABITAT ET BUILDING SCIENCE

L'APPROCHE MULTI-CONFORT

Acoustique, thermique, visuel, qualité de l'air

- Réalité virtuelle, imagerie numérique
- Capteurs
- Design et sociologie
- Data Science

SGR Paris – Département « Couches Minces »

- Des sujets courts termes : développements de produits, transferts industriels, ...
- Des sujets longs termes : compréhension, thèses, collaborations académiques, ...
- 4 grandes thématiques :



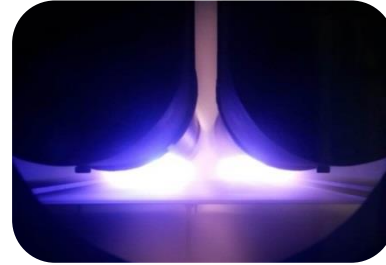
Empilements bas-émissifs

- Empilements mono-Ag
- Techno-briques fondamentale



Systèmes avancés

- Vitrages actifs
- Empilements multi-Ag



Couches extérieures

- Couches pour applications extérieures
- Couches transparentes conductrices



Revêtements par voie liquide

- Procédés dépôts
 - Formulation
- Chimie de surface

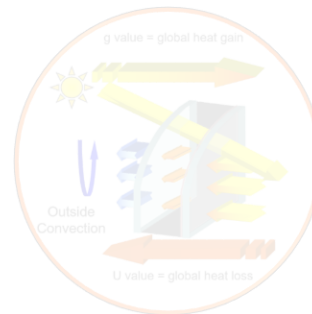
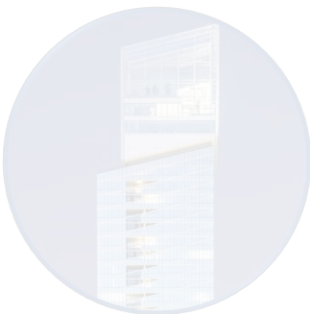
Saint-Gobain
SGR Paris

Vitrages
fonctionnalisés
introduction

Verre plat et
dépôts de
couches minces

Empilements à
base d'Ag

Autres
applications



Vitrages fonctionnalisés – Introduction

Pourquoi ajouter des fonctionnalités au verre ?



- Modifier l'esthétique ;
- Faciliter le nettoyage du verre ;
- Faire des systèmes actifs ;
- Améliorer l'isolation thermique des fenêtres ;
- Améliorer la résistance mécanique ;
- ...

Les bâtiments ont un impact important sur l'environnement...

En France

43%

DE LA
CONSUMMATION
D'ÉNERGIE GLOBALE*



33%

DES ÉMISSIONS DE
GAZ À EFFET DE
SERRE **

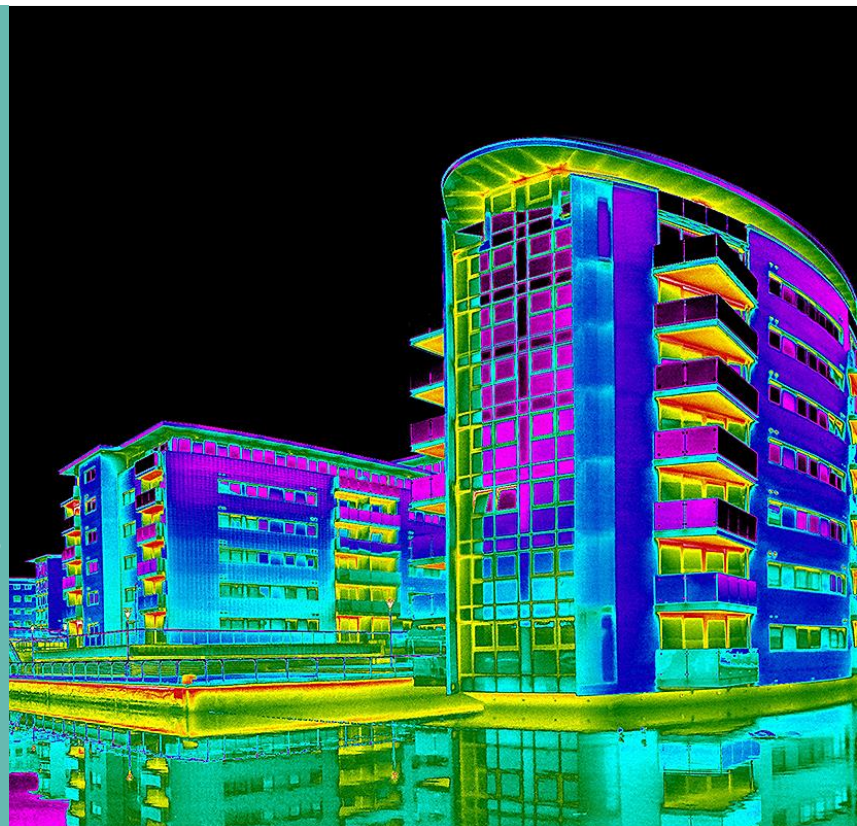
40%

DE LA
CONSUMMATION
DES MATIÈRES
PREMIÈRES
EXTRAITES***



69%

DE L'ENSEMBLE DES
DÉCHETS/ an ****



...et sur la santé et le bien-être!

En France

43%

DE LA
CONSUMMATION
D'ÉNERGIE GLOBALE*



33%

DES ÉMISSIONS DE
GAZ À EFFET DE
SERRE **

40%

DE LA
CONSUMMATION
DES MATIÈRES
PREMIÈRES
EXTRAITES***



69%

DE L'ENSEMBLE DES
DÉCHETS/ an ****

Selon l'OMS*

Temps passé à l'intérieur



ADULTS



ENFANTS

*Organisation Mondiale de la
Santé

Vitrages fonctionnalisés – Introduction

Pourquoi ajouter des fonctionnalités au verre ?



Le dépôt d'empilements de couches minces à la surface du verre permet aujourd'hui d'améliorer :

- Le confort visuel ;
- Le confort thermique ;

Et un peut-être un jour aussi les autres confort...

Vitrages fonctionnalisés – Introduction

Amélioration du confort thermique & économies d'énergies

□ 2 grandes familles pour le bâtiment :

Vitrages bas-émissifs



1 couche Ag



Vitrages à contrôle solaire



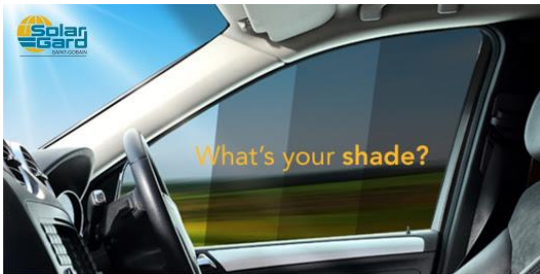
0, 1, 2 ou 3 couches Ag

Vitrages fonctionnalisés – Introduction

Amélioration du confort thermique & économies d'énergies

□ pour l'automobile :

Isolation thermique et/ou contrôle solaire



0, 2 ou 3 couches Ag

□ pour les équipementiers :

Isolation thermique



couche à base d'ITO



1 couche Ag

Vitrages fonctionnalisés – Introduction

Amélioration du confort VISUEL & Facilités d'entretien

□ pour le bâtiment et l'automobile :

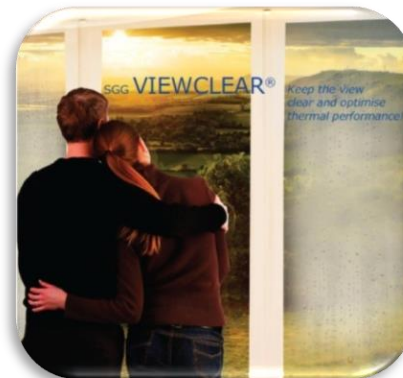
Vitrages antireflets



Vitrages électrochromes



Vitrages anti-condensation



Vitrages dégivrants



Vitrages autonettoyants



Fonctionnalisation du vitrage par des empilements de couches minces

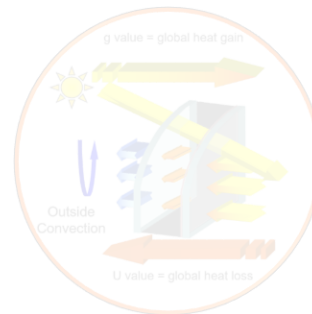
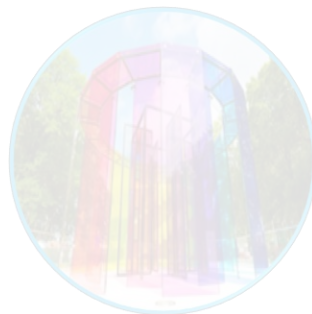
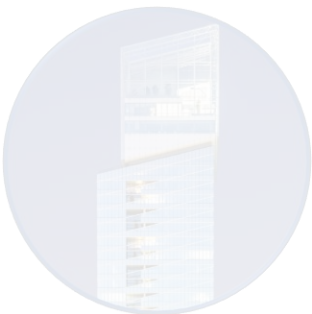
Saint-Gobain
SGR Paris

Vitrages
fonctionnalisés,
introduction

Verre plat et
dépôts de
couches minces

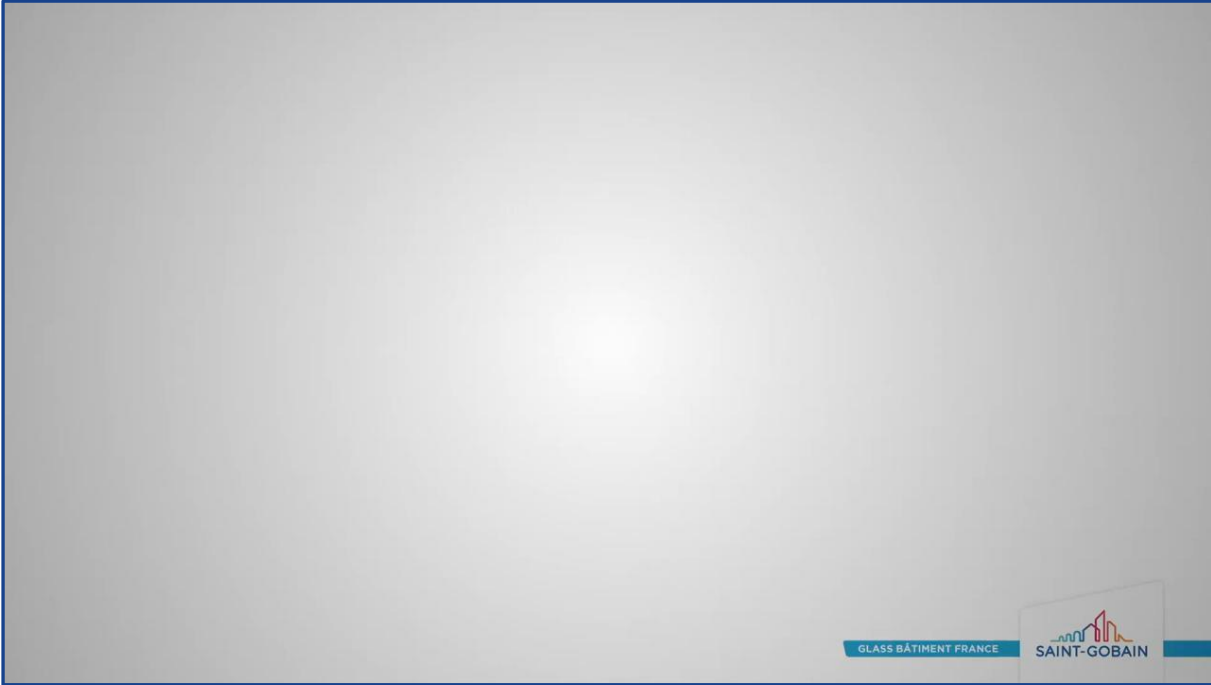
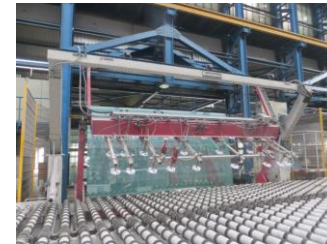
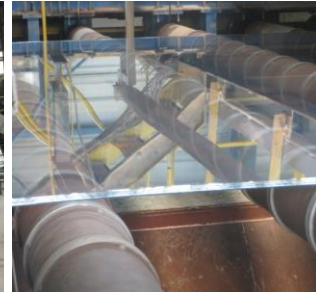
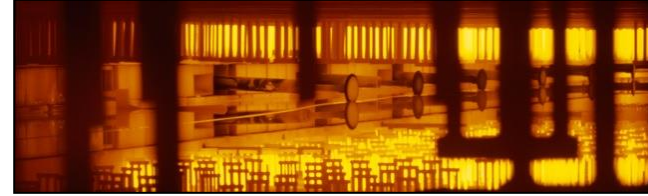
Empilements à
base d'Ag

Autres
applications



Du verre plat aux dépôts de couches minces

Fabrication du verre plat



GLASS BÂTIMENT FRANCE SAINT-GOBAIN

<https://fr.saint-gobain-building-glass.com/fr/video-les-etapes-de-la-fabrication-du-verre-plat>



Du verre plat aux dépôts de couches minces

DÉPÔT PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON - PRINCIPE



https://www.youtube.com/watch?v=sCc7_7hkexA

Du verre plat aux dépôts de couches minces

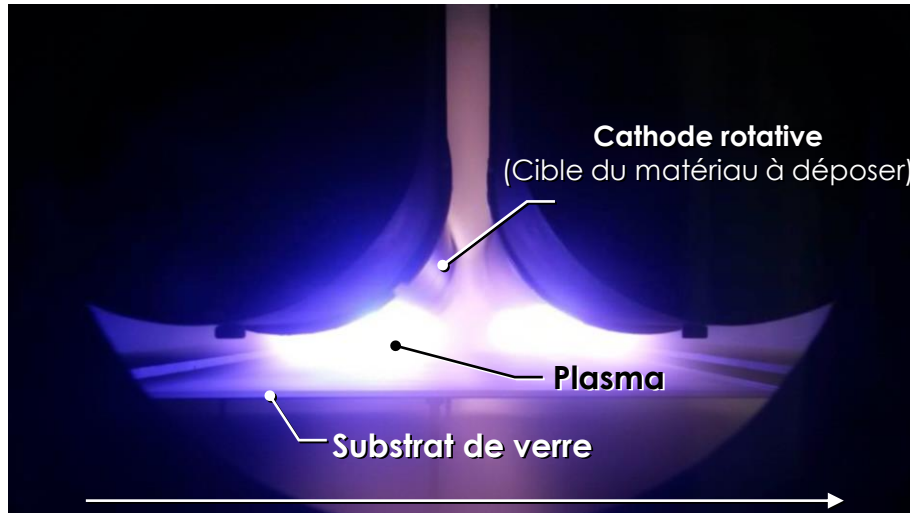
Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron – échelle industrielle



- Dépôts sur verres de 6m x 3,2m
- Vitesse de défilement : plusieurs m/min
- Certains empilements avec plus de 30 couches successives

Challenges :

- Homogénéité
- Stabilité du procédé
- Vitesse de dépôt
- Rendements



Direction de déplacement



Du verre plat aux dépôts de couches minces

Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron – échelle industrielle

THE COATER: MANUFACTURING HIGH-PERFORMANCE GLASS

PREPARATION OF THE GLASS

- 1 ▶ Unstacking the sheets of glass from the float line.
- 2 ▶ Polishing and washing.
- 3 ▶ Conveying to the grey room to ensure the glass remains clean.

COATER

- 4 ▶ Entry vacuum chambers where the glass goes from atmospheric pressure to advanced vacuum.
- 5 ▶ Coatings with various materials at nanometric scale deposited in separated modular compartments to ensure maximum configuration flexibility. Depending on the glass products, there can be up to 30 coating layers on top of each other. According to stack sequence, it adds optical, electronic or energetic properties to the glass product as well as mechanical and chemical resistances.

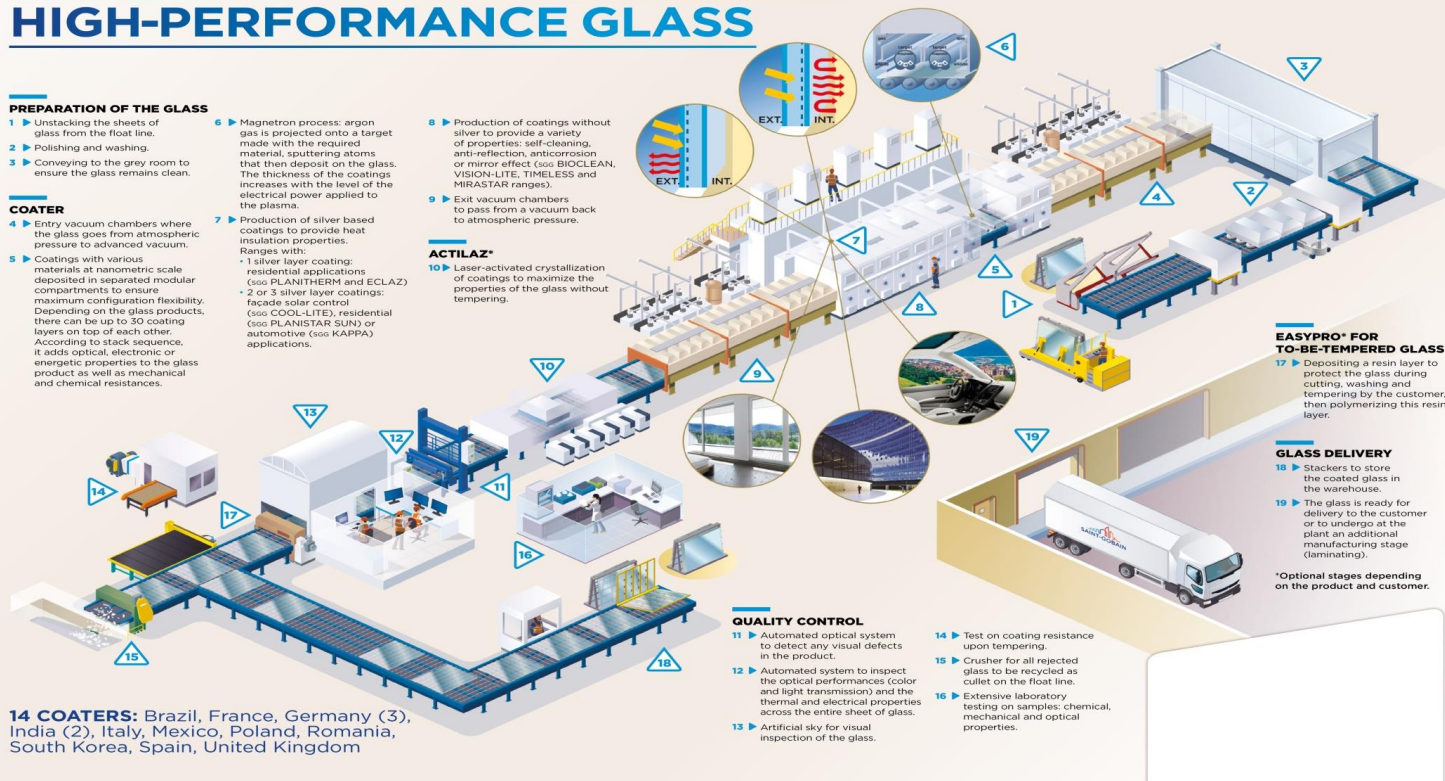
- 6 ▶ Magnetron process: argon gas is projected onto a target made with the required material, sputtering atoms that then deposit on the glass. The thickness of the coatings increases with the level of the electrical power applied to the plasma.

- 7 ▶ Production of silver based coatings to provide heat insulation properties. Ranges with:
 - 1 silver layer coating: residential applications (see PLANITHERM and ECLAZ)
 - 2 or 3 silver layer coatings: facade solar control (see COOL-LITE), residential (see PLANISTAR SUN) or automotive (see KAPPA) applications.

- 8 ▶ Production of coatings without silver to provide a variety of properties: self-cleaning, anti-reflection, anticorrosion or mirror effect (see BIOCLEAR, VISION-LITE, TIMELESS and MIRASTAR ranges).
- 9 ▶ Exit vacuum chambers to pass from a vacuum back to atmospheric pressure.

ACTILAZ*

- 10 ▶ Laser-activated crystallization of coatings to maximize the properties of the glass without tempering.



14 COATERS: Brazil, France, Germany (3), India (2), Italy, Mexico, Poland, Romania, South Korea, Spain, United Kingdom

QUALITY CONTROL

- 11 ▶ Automated optical system to detect any visual defects in the product.
- 12 ▶ Automated system to inspect the optical performances (color and light transmission) and the thermal and electrical properties across the entire sheet of glass.
- 13 ▶ Artificial sky for visual inspection of the glass.
- 14 ▶ Test on coating resistance upon tempering.
- 15 ▶ Crusher for all rejected glass to be recycled as cullet on the float line.
- 16 ▶ Extensive laboratory testing on samples: chemical, mechanical and optical properties.

EASYPRO® FOR TO-BE-TEMPERED GLASS

- 17 ▶ Depositing a resin layer to protect the glass during cutting, washing and tempering by the customer, then polymerizing this resin layer.

GLASS DELIVERY

- 18 ▶ Stackers to store the coated glass in the warehouse.
- 19 ▶ The glass is ready for delivery to the customer or to undergo at the plant an additional manufacturing stage (laminating).

*Optional stages depending on the product and customer.

Du verre plat aux dépôts de couches minces

Traitement du verre après dépôt des couches

Verre non-trempé

Verre trempé

Verre feuilleté



↳ Traitement
thermique
650 - 700°C

↳ Verres séparés par un
intercalaire PVB

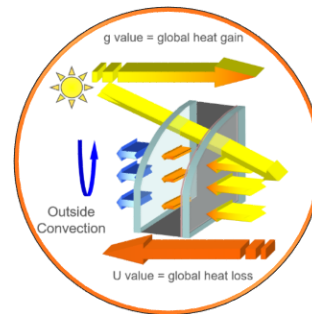
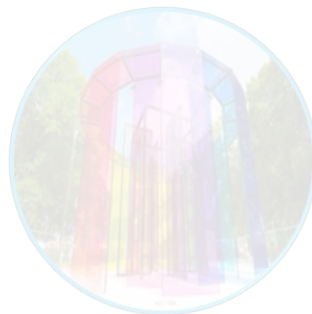
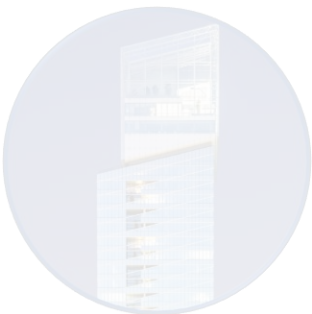
Saint-Gobain
SGR Paris

Vitrages
fonctionnalisés,
introduction

Verre plat et
dépôts de
couches minces

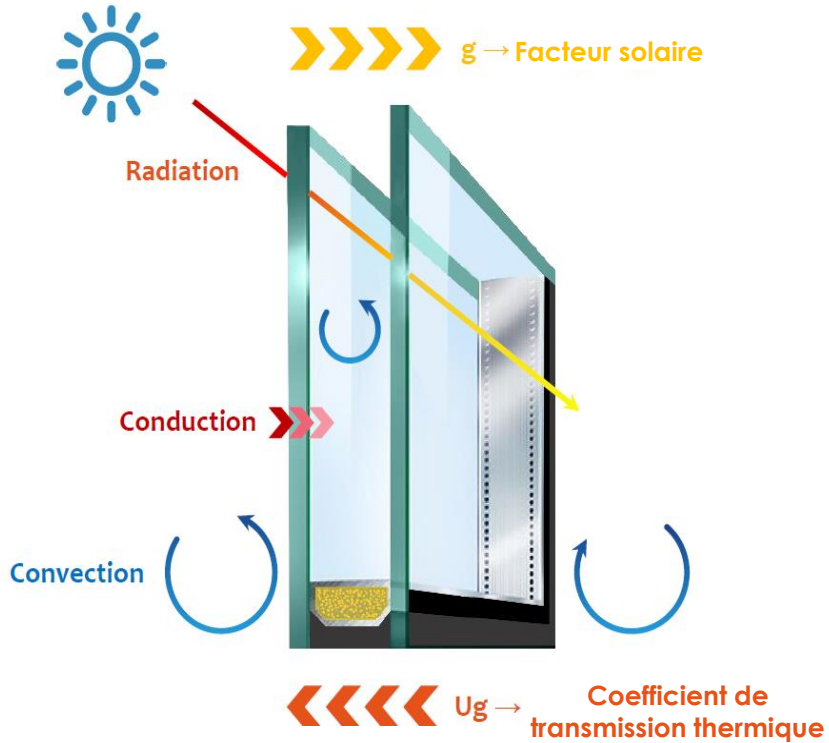
Empilements à
base d'Ag

Autres
applications



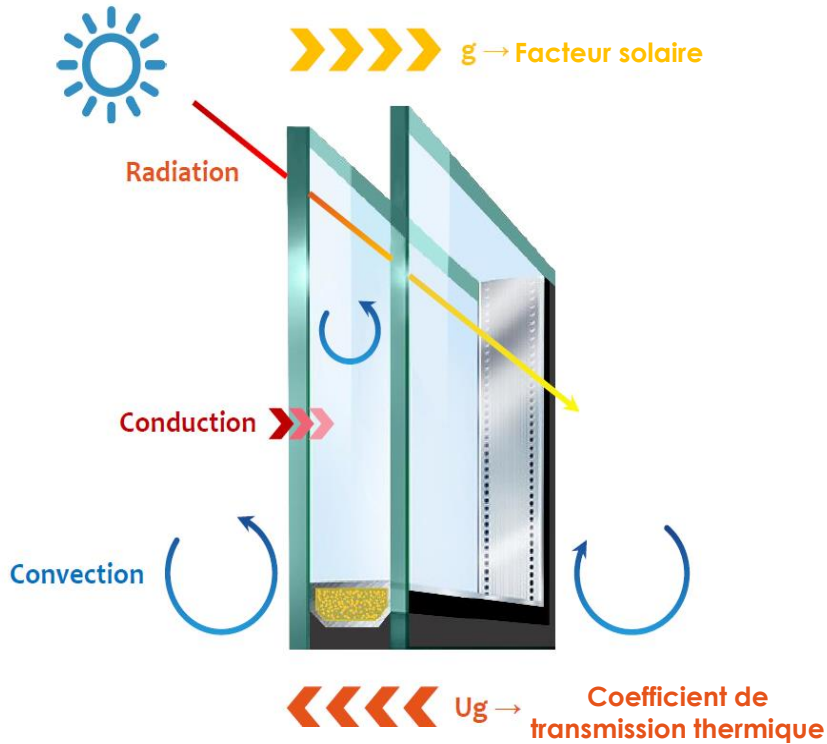
Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages pour l'isolation thermique – Principe du double vitrage



Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages pour l'isolation thermique – Principe du double vitrage



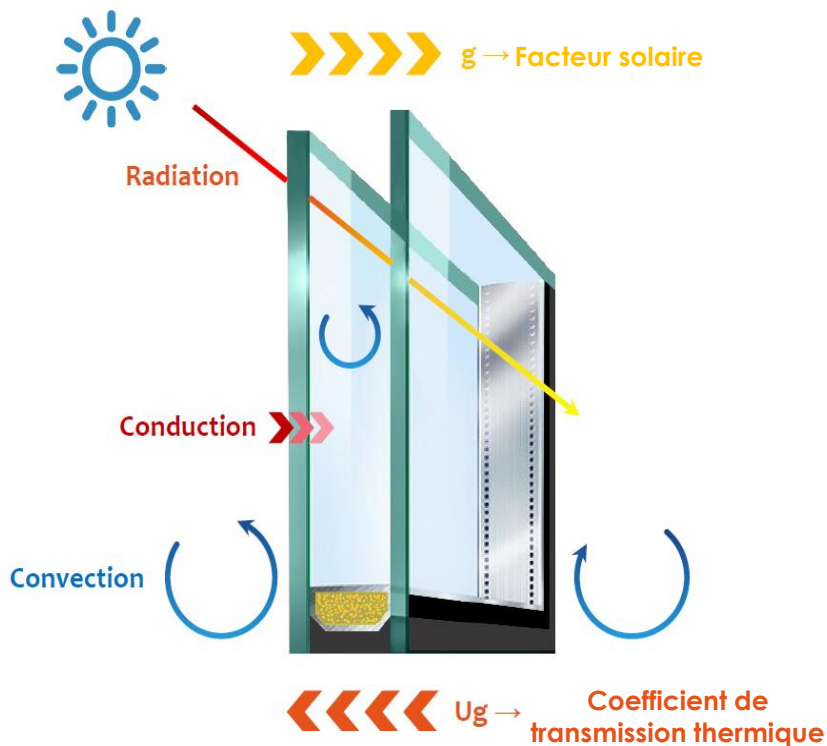
Transmission de chaleur à travers un vitrage par :

- **CONDUCTION** au sein même de la matière, la chaleur se transmet de molécule en molécule ;

Limitée grâce au gaz dans le double vitrage

Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages pour l'isolation thermique – Principe du double vitrage



Transmission de chaleur à travers un vitrage par :

- **CONDUCTION** au sein même de la matière, la chaleur se transmet de molécule en molécule ;

Limitée grâce au gaz dans le double vitrage

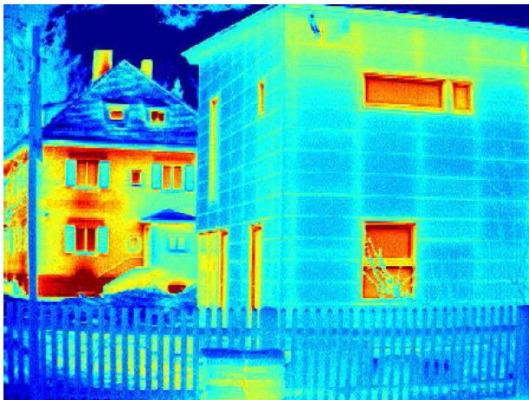
- **CONVECTION** dans les liquides et les gaz ; les différences de température provoquent des différences de densité qui mettent les molécules en mouvement et tendent à égaliser les températures

Limitée grâce à l'épaisseur de la cavité et la nature du gaz (Air vs Ar/Kr)

Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

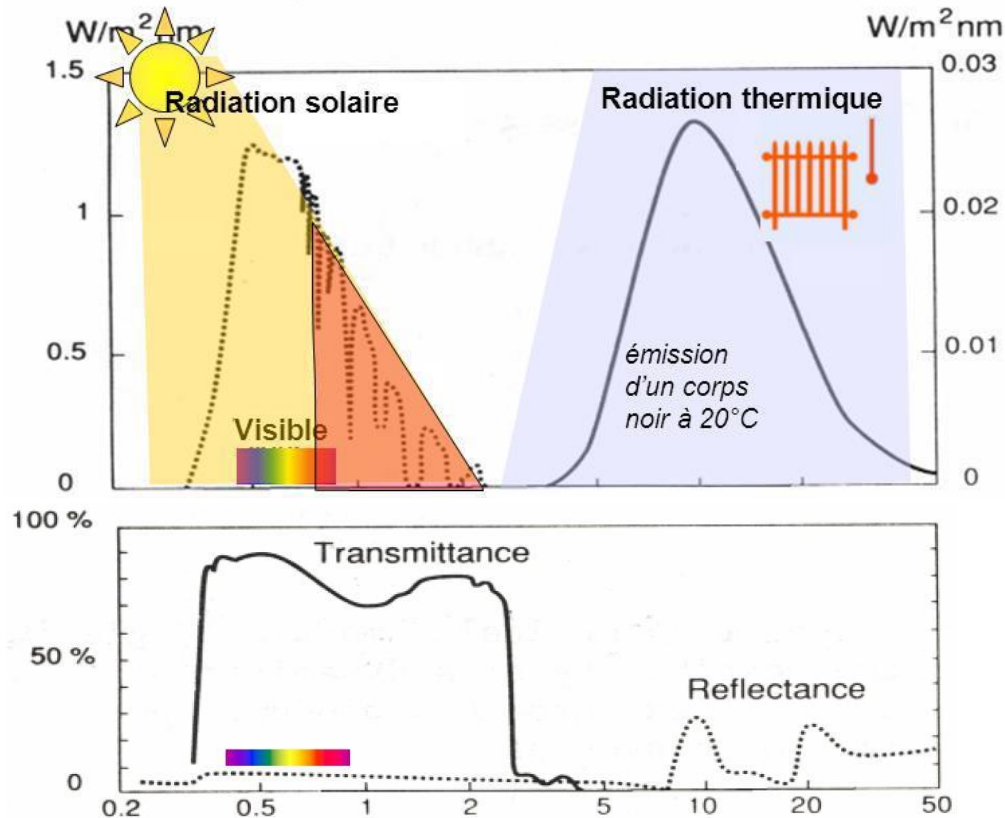
Vitrages pour l'isolation thermique – Transferts par rayonnement

Visualisation des déperditions de chaleur



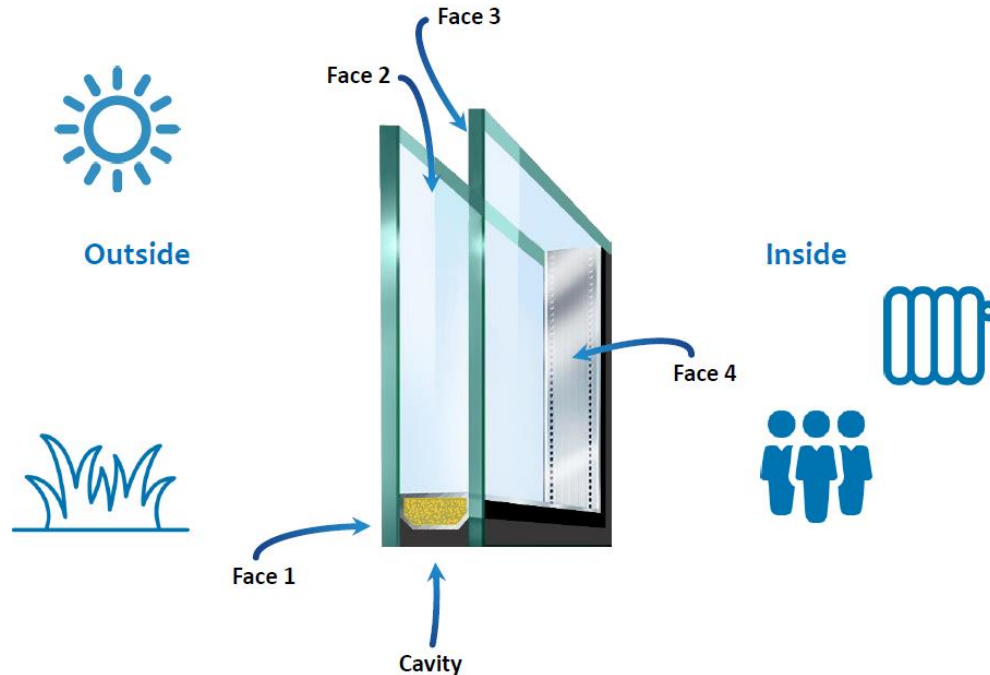
Le verre est :

- Transparent dans le visible et le proche IR
 - Absorbant dans l'IR lointains
- => Réémet à $\sim 10 \mu\text{m}$ comme un corps noir



Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages pour l'isolation thermique – Stratégie



- **Vitrage contrôle solaire :**

⇒ Réflexion des IR proches (1-2 μm)

Face 2

- **Vitrage bas-émissif :**

⇒ Réflexion des IR lointains (10 μm)

Face 3

Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages pour l'isolation thermique – Les paramètres clés

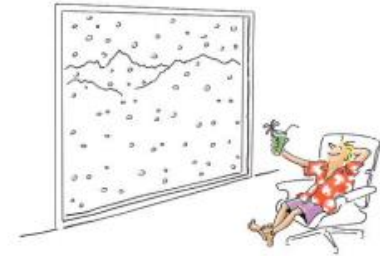
$TL (\%) = \% \text{ lumière visible transmise par le vitrage}$

$RL (\%) = \% \text{ lumière visible réfléchi par le vitrage}$

$g \text{ (facteur solaire)} = \% \text{ énergie solaire transmise à travers le vitrage}$

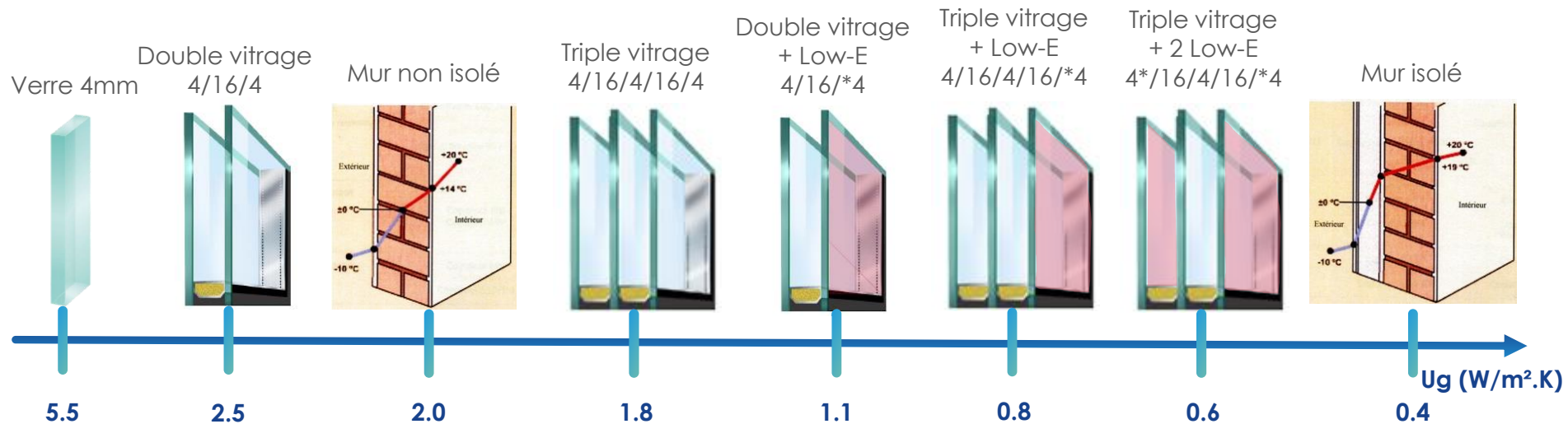
$U_g \text{ (W/m}^2\text{.K)} = \text{coefficient de transmission thermique à travers le vitrage}$

$\text{Sélectivité} = TL (\%) / g$



Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

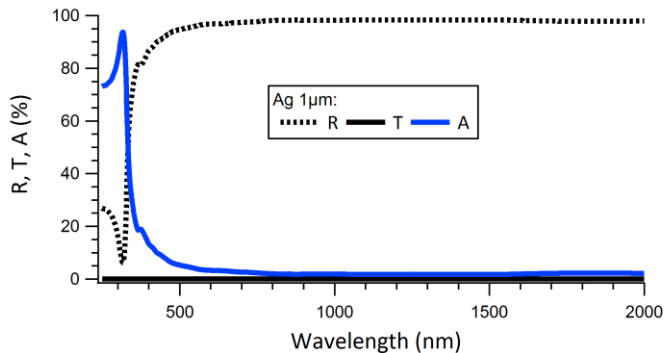
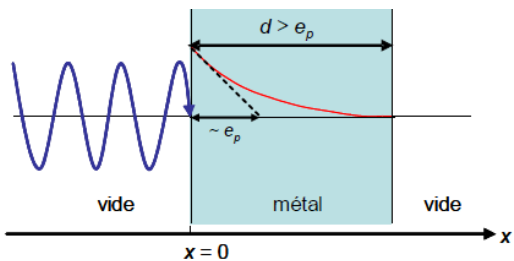
Vitrage bas-émissifs – U_g , Quelques chiffres



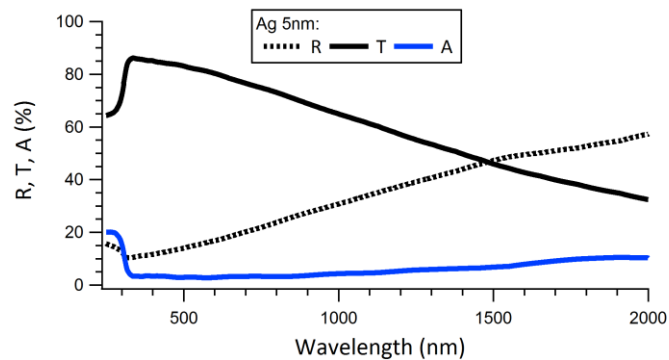
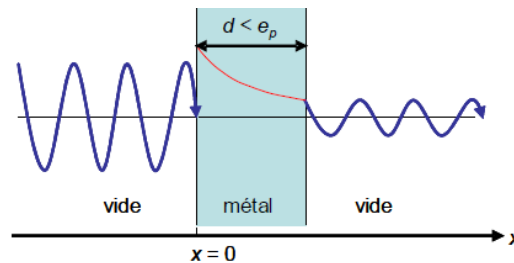
Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages bas-émissifs – Pourquoi des couches minces métalliques ?

- **Opaque** dans le visible
- **Réfléchissant** dans l'IR thermique (10µm)

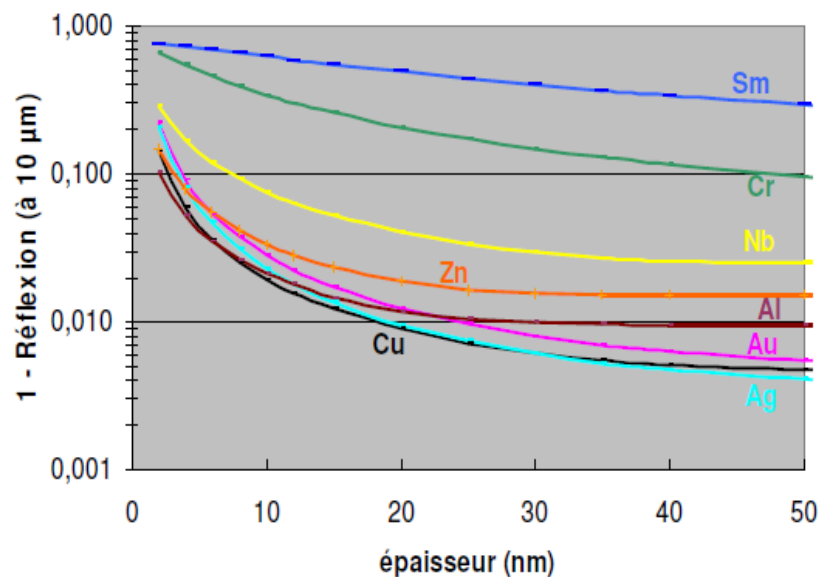
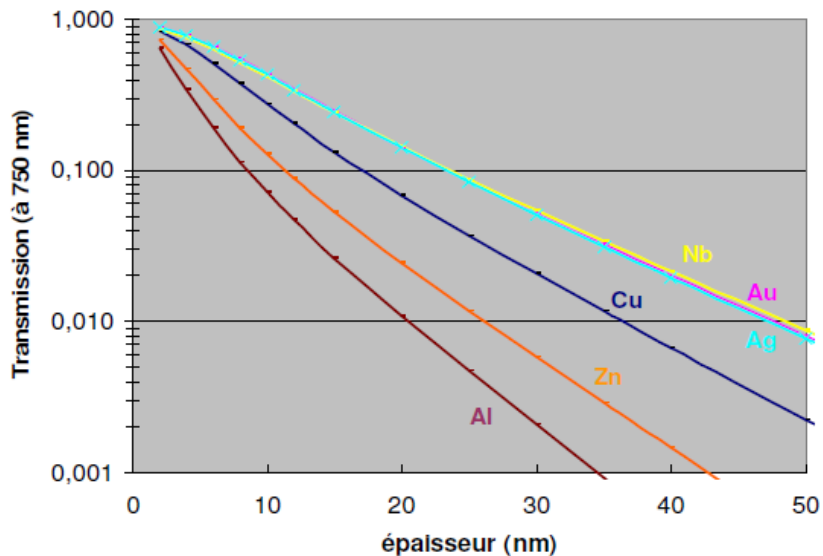


- **Transparent** dans le visible si épaisseur suffisamment fine
- **Réfléchissant** dans l'IR thermique (10µm)



Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages bas-émissifs – Quel métal choisir ?



Transmission (visible) :



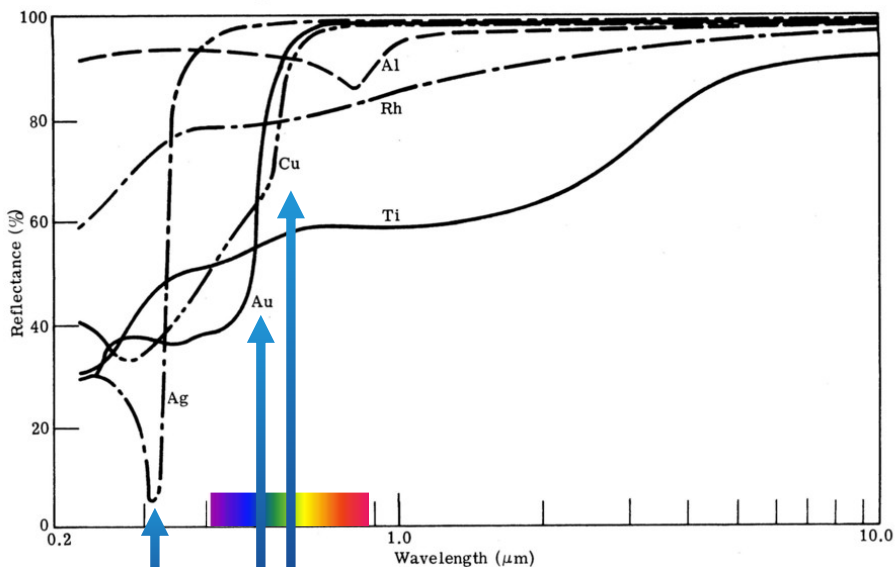
Réflexion (IR thermique - 10µm) :



Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages bas-émissifs – Quel métal choisir : Ag, Au, Cu ?

Transitions interbandes de métaux



Ag
UV

Au et Cu
visible

Transmission (visible) :

Réflexion (IR thermique - 10μm) :

Coût :

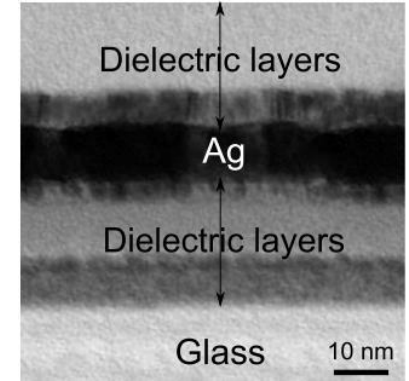
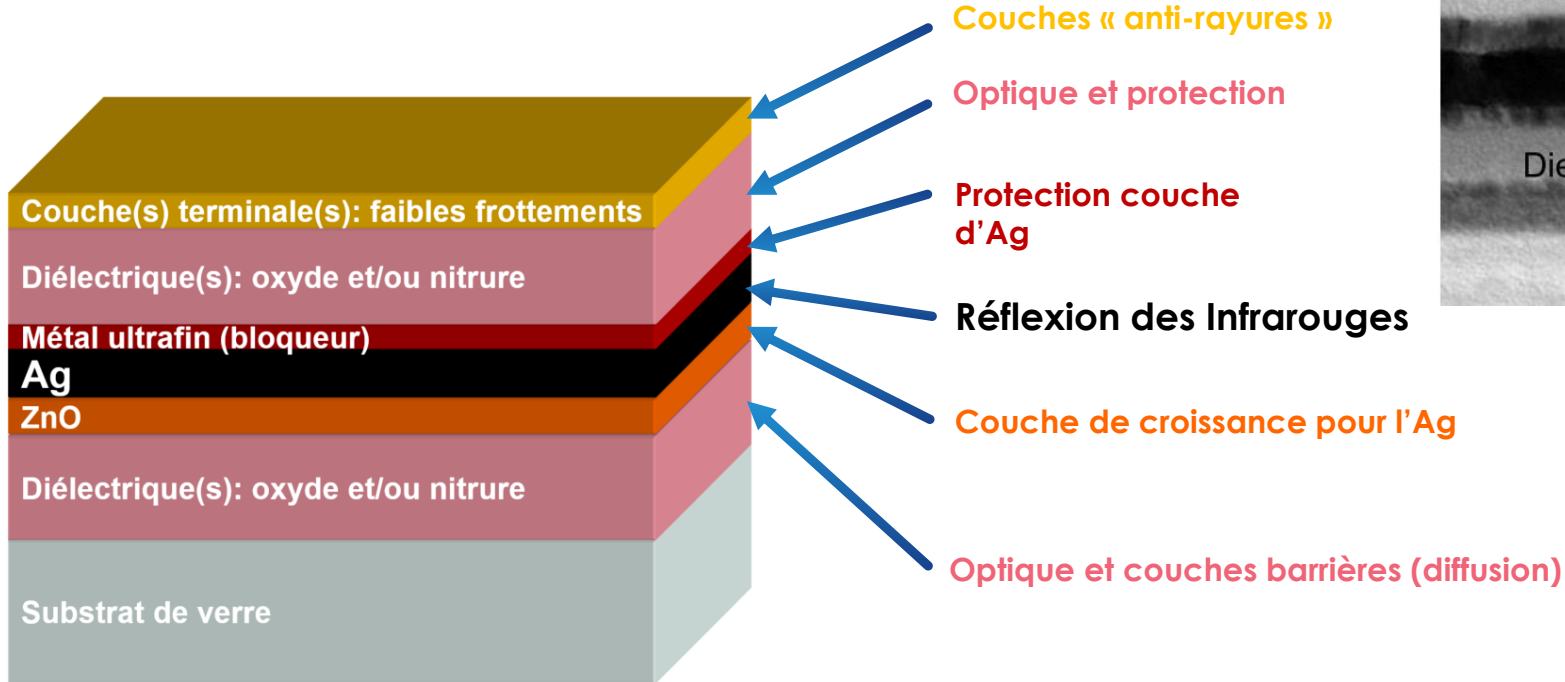
Neutralité en couleur :

	Au	Ag	Cu
Transmission (visible) :			
Réflexion (IR thermique - 10μm) :			
Coût :	+++	++	+
Neutralité en couleur :			



Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages bas émissifs – un « millefeuilles » en réalité



Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages bas-émissifs – Amélioration de la couche d'Ag



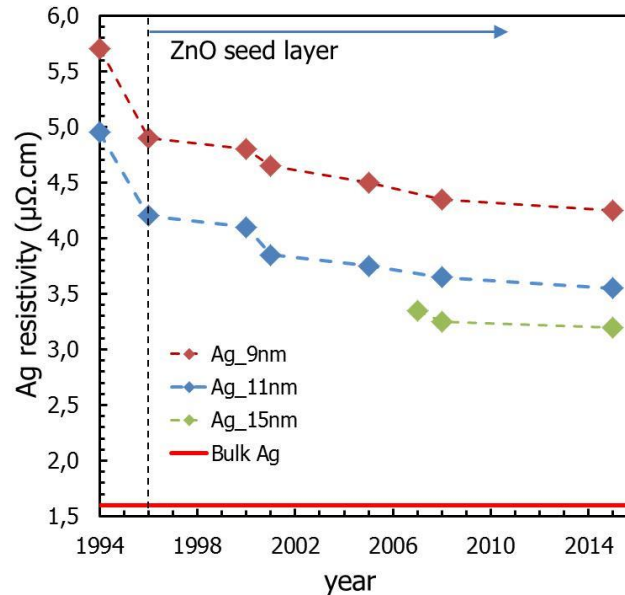
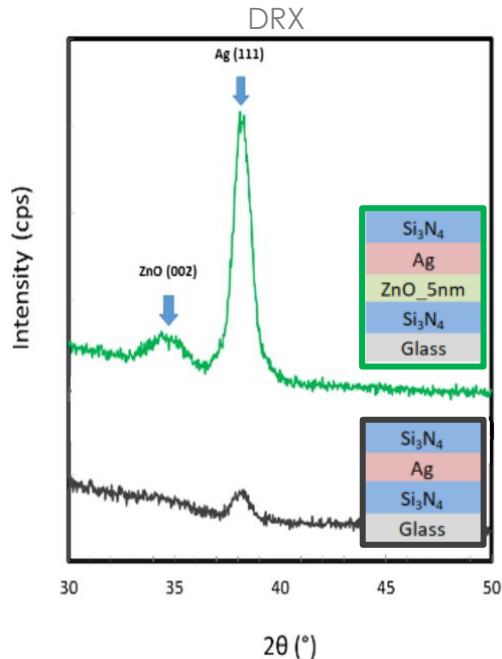
Amélioration de la réflexion des IR = Amélioration de la conductivité de la couche d'Ag

Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages bas-émissifs – Amélioration de la couche d'Ag

Utilisation d'une sous-couche de croissance sous l'Ag : ZnO

- Oxyde cristallisé à température ambiante lors du dépôt magnétron
- Croissance de l'Ag par épitaxie sur ZnO



Améliorations possibles ?

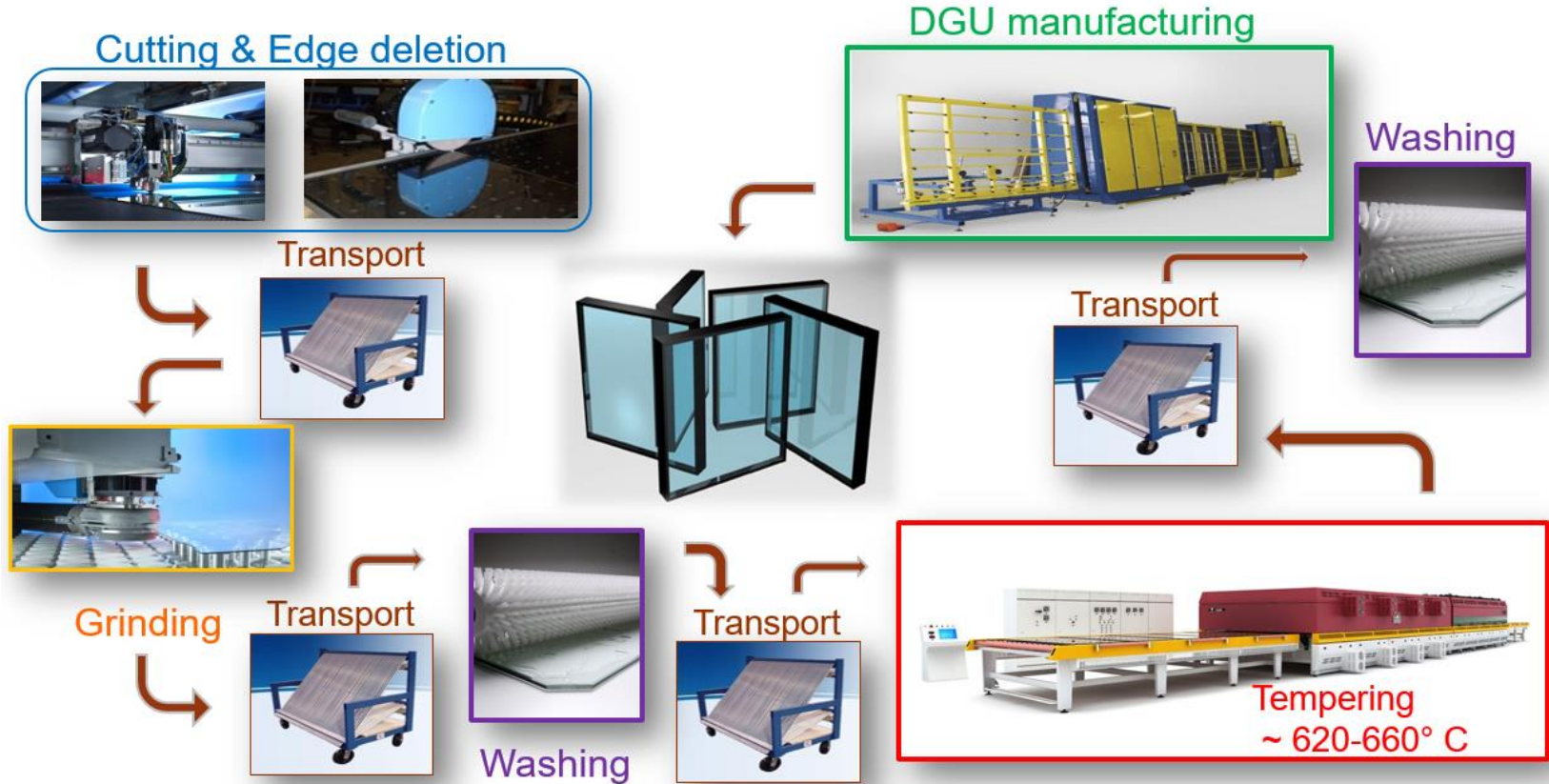
- **ZnO structure hexagonale vs Ag structure cubique**
- **Lattice mismatch important entre ZnO et Ag**

↳ Autre oxyde transparent pour sous-couche de croissance ?

- cubique ;
- Faible lattice mismatch avec Ag ;
- Cristallisé à température ambiante ;
- Bon mouillage de l'Ag ;

Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

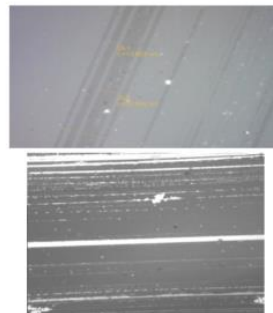
Vitrages bas-émissifs – résistance mécanique



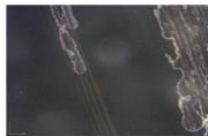
Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

Vitrages bas-émissifs – résistance mécanique

Transformation



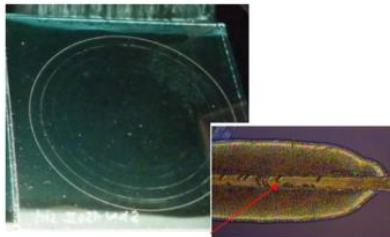
Quality test



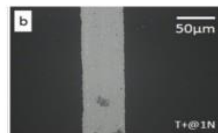
delamination (EBT)



scratches (EST)



Scratch corrosion (EST TT)



Scratches after tempering (TT EST)



Delamination after tempering TT EBT



Telephone cord

Fonctionnalisation avec des empilements à base d'argent

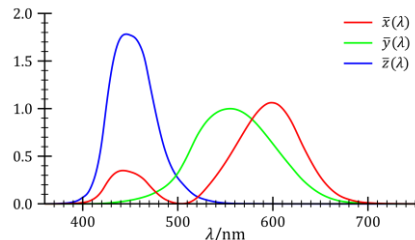
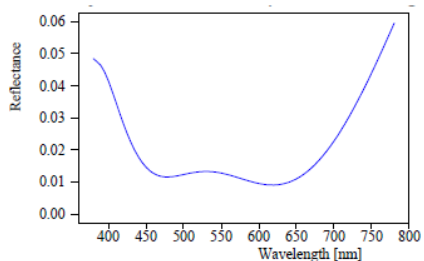
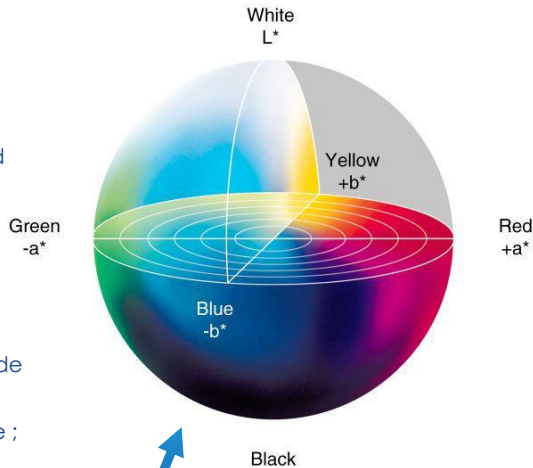
Vitrage bas-émissif – Ajustement optique

Comparaison des couleurs entre différents vitrages

=> Projection des courbes spectrales de l'observateur standard

Les paramètres du système $L^*a^*b^*$ sont :

- la clarté L^* qui prend des valeurs entre 0 (noir) à 100 (blanc de référence) ;
- le paramètre a^* représente la valeur sur un axe vert → rouge ;
- le paramètre b^* représente la valeur sur un axe bleu → jaune ;



Merci de votre attention !

