



HAL
open science

Comportement électro-mécanique de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain et déposées sur des substrats flexibles

Thibault Chommaux

► **To cite this version:**

Thibault Chommaux. Comportement électro-mécanique de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain et déposées sur des substrats flexibles. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université de Poitiers, 2023. Français. NNT : 2023POIT2256 . tel-04125783

HAL Id: tel-04125783

<https://theses.hal.science/tel-04125783v1>

Submitted on 12 Jun 2023

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

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



THÈSE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

FACULTÉ DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

DIPLÔME NATIONAL - ARRÊTÉ DU 25 MAI 2016

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX, MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE

Présentée par :

Thibault CHOMMAUX

Comportement électro-mécanique de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain et déposées sur des substrats flexibles

Directeurs de thèse :

P. O. RENAULT ET D. THIAUDIÈRE

Soutenue le 09 mars 2023

Devant la Commission d'Examen

JURY

J.L. Béchade	Ingénieur-Chercheur-HDR CEA, Saclay	Rapporteur
Y. Leterrier	Maître de Recherche, EPFL, Lausanne	Rapporteur
P. Guionneau	Professeur des Universités, ICMCB, Université de Bordeaux	Examineur
A. Michel	Maître de Conférences, Institut P', Université de Poitiers	Examineur
P.O. Renault	Professeur des Universités, Institut P', Université de Poitiers	Examineur
D. Thiaudière	Chercheur, Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin	Examineur

Remerciements

Je souhaite d'abord remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail de thèse et qui ont fait de ces trois années une expérience très enrichissante.

Je remercie les membres du consortium NACRES pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse entre l'institut Pprime et le Synchrotron SOLEIL. Merci également à Sylvain Du Bois, directeur du département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'institut Pprime, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Jean-Luc Béchade et Yves Leterrier pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse, et également envers Philippe Guionneau et Anny Michel pour leur implication dans le jury de thèse en tant qu'examineurs. Merci à vous pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail ainsi que pour vos remarques et discussions enrichissantes.

Merci à mes directeurs de thèse, Pierre-Olivier Renault et Dominique Thiaudière, pour toute la confiance que vous m'avez accordée. Merci également à Philippe Goudeau qui a été présent tout au long de ma thèse.

Plus particulièrement, merci Pierrot pour ton implication depuis le premier jour, merci pour les riches discussions et pour tes nombreux conseils, qu'ils eussent concerné les perspectives scientifiques ou la façon dont, nous les doctorants, nous devrions mieux parler français. Merci également de m'avoir montré qu'il n'existe, dans le monde de la recherche, aucune limite lorsqu'il s'agit de mener à bien des expériences. Merci Dominique pour la très grande pédagogie de tes enseignements, merci pour ton important investissement dans cette thèse (et les nombreux déplacements jusqu'à Poitiers que cela a entraîné) et merci de m'avoir donné le goût des expériences sur synchrotron à DiffAbs. Enfin, merci Philippe pour ta grande disponibilité, ton soutien et ton aide précieuse durant toute la thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'équipe de DiffAbs du synchrotron SOLEIL qui ont permis le bon déroulement des expériences. Merci à Cristian Mocuta pour ton aide concernant le traitement des clichés de diffraction et merci Philippe Joly pour ton aide apportée sur le développement du dispositif expérimental.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué au bon déroulé de ce travail de thèse : Kévin Dessieux pour le développement du programme Van der Pauw, Yoann Robin pour l'aide apportée sur l'élaboration des échantillons, Nicolas Desseigne pour la découpe des substrats ainsi que l'ensemble de l'équipe technique (Bruno Lamongie, Marc Marteau, Fabrice Berneau, Frédéric Gacioch, Claude Veillon, Marie-Noëlle Branlé, Benoit Metrot). Merci Fabien Paumier, Pierre Godard ou encore Simon Hurand pour les discussions scientifiques qui m'ont beaucoup aidé.

Merci à tous les doctorants qui, au fil des saisons et des années passées, m'ont aidé et conseillé sur de nombreux aspects. Notons, par exemple, les conseils sur la façon de faire l'im-passe ou encore sur le perfectionnement de la pêche. Nos journées rythmées de rendez-vous à la cafétéria ont permis à ces trois années d'être des plus agréables. Je voudrais bien sûr saluer mes illustres collègues du deuxième étage, avec lesquels nous avons partagé plus qu'un couloir.

Enfin, mes derniers mots s'adressent à mes amis et à ma famille. Merci pour tout le soutien que vous m'avez apporté, chacun à votre façon.

Table des matières

Introduction générale	1
I État de l'art : propriétés électriques, optiques et mécaniques de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain	7
I.1 Généralités sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)	9
I.1.1 Structure cristalline	9
I.1.2 Structure électronique	12
I.1.3 Mobilité électrique des porteurs de charge	17
I.1.4 Influence de la température sur les propriétés électriques de l'ITO	19
I.1.5 Propriétés optiques et liens étroits avec la structure électronique	22
I.2 Réponses électrique et mécanique de couches minces d'ITO sur des substrats flexibles	26
I.2.1 Comportement électro-mécanique dans le domaine élastique	26
I.2.2 Fissuration des couches minces soumises à une contrainte mécanique	33
I.2.3 Chargements biaxiaux et surface de charge	38
I.3 Synthèse bibliographique	41
II Élaboration et méthodes de caractérisation de couches minces d'ITO déposées sur un substrat flexible	43
II.1 Élaboration par pulvérisation ionique	45
II.1.1 Principe de la pulvérisation par un faisceau d'ions	45
II.1.2 Conditions et suivi de l'élaboration des films d'ITO	48
II.1.3 Choix et préparation des substrats	49
II.1.4 Motivations concernant la géométrie des films minces	51
II.2 Méthodes de caractérisation des échantillons	53
II.2.1 Mesure des propriétés électriques des films minces	53
II.2.2 Spectrophotométrie	58
II.2.3 Microscopie électronique à balayage	59
II.2.4 Méthodes de caractérisation utilisant un faisceau de rayons X	60

II.3	Expériences menées au Synchrotron SOLEIL	66
II.3.1	Ligne de lumière DiffAbs	68
II.3.2	Description de la machine de traction biaxiale	69
II.3.3	Corrélation d'images numériques	71
II.3.4	Implémentation du dispositif de mesure électrique Van der Pauw	73
II.3.5	Traitement des images de diffraction de rayons X	74
II.3.6	Exploitation typique d'un essai de traction	78
III Comportement électro-mécanique des films minces d'ITO : influence de la micro-structure		89
III.1	Cadre scientifique de l'étude	91
III.2	Conditions d'élaboration	93
III.3	Microstructure des films minces d'ITO	94
III.3.1	Analyse des diagrammes de diffraction de rayons X	94
III.3.2	Contraintes résiduelles des films et lien avec les conditions d'élaboration	101
III.4	Caractérisation initiale des propriétés électriques et optiques des couches minces	105
III.4.1	Résistivité électrique, concentration en porteurs de charge et mobilité électrique	105
III.4.2	Transmittance optique	108
III.4.3	Facteur de mérite	109
III.4.4	Gap optique	110
III.5	Comportements électrique et mécanique pour des chargements mécaniques équi-biaxiaux	111
III.5.1	Essais de traction réalisés pour les expériences	111
III.5.2	Déformation élastique du film mince en fonction de la déformation macroscopique	113
III.5.3	Variation de la résistivité électrique en fonction de la déformation macroscopique	118
III.5.4	Corrélation entre microstructure et intégrité électrique et mécanique . .	122
III.6	Synthèse et discussion des résultats	125
IV Rôle de l'architecture des couches sur le comportement électro-mécanique de systèmes composites à base d'ITO et d'Ag		129
IV.1	Cadre scientifique de l'étude	131
IV.2	Conditions d'élaboration	132

IV.3	Microstructure des multicouches	134
IV.3.1	Cristallinité et texture cristallographique	134
IV.3.2	Taille de grains	136
IV.3.3	État de contraintes résiduelles	137
IV.4	Caractérisation initiale des propriétés électriques	138
IV.5	Vue générale du comportement électrique et mécanique des multicouches . . .	140
IV.6	Déformation élastique en fonction de la déformation macroscopique	142
IV.6.1	Comportement mécanique des couches d'ITO _{top}	142
IV.6.2	Comportement mécanique des couches d'Ag	144
IV.6.3	Intégrité mécanique	148
IV.7	Variation de la résistance électrique totale en fonction de la déformation macro-	
	scopique	149
IV.7.1	Facteur de jauge G	151
IV.7.2	Intégrité électrique	155
IV.8	Synthèse	157
V	Étude <i>in situ</i> des modifications structurales sous recuit et comportement thermo-	
	électro-mécanique de composites à base d'ITO et d'Ag	161
V.1	Cadre scientifique de l'étude	163
V.2	Procédure expérimentale	164
V.2.1	Conditions d'élaboration	164
V.2.2	Dispositif expérimental pour des expériences thermo-mécaniques	165
V.2.3	Protocole des mesures	166
V.2.4	Détermination de la température vraie pour un recuit	168
V.2.5	Influence de la dilatation thermique des couches sur la position angu-	
	laire des pics de diffraction	170
V.3	Diagrammes de diffraction avant et après un premier cycle thermique	173
V.4	Suivi <i>in situ</i> de la microstructure au cours d'un recuit	176
V.4.1	Caractérisation du profil du pic de diffraction (222) de l'ITO	176
V.4.2	Caractérisation du profil du pic de diffraction (111) de l'Ag	184
V.4.3	Comportement électrique au cours du recuit	186
V.4.4	Discussion et synthèse des modifications microstructurales opérées au	
	cours d'un recuit	189
V.5	Comportement thermo-électro-mécanique à une température proche de 260°C	192
V.5.1	Déformation élastique en fonction de la déformation macroscopique . .	192

V.5.2	Évolution des résistances par carré totales en fonction de la déformation macroscopique	196
V.5.3	Discussion sur l'intégrité mécanique et électrique	198
V.6	Synthèse	199
	Conclusion générale	203
	Bibliographie	211
	Annexes	225
A	Fichiers de référence ICDD®	225
B	Comportement des résistances électriques R_1 et R_2 en fonction de la propagation d'une « fissure »	231
C	Coefficients d'élasticité radio-cristallographiques dans le cas de matériaux aniso- tropes	232
D	Cycles mécaniques complets	234
E	Expérience répétée d'un essai de traction équi-biaxiale sur une monocouche d'ITO (70 nm)	235
F	Comportement électro-mécanique d'un système bicouche : ITO (400 nm)/Ag (34 nm)/PI236	

Glossaire

Liste des abréviations

- CIN : Corrélation d'images numériques ;
- COS : « Crack onset strain » ;
- DFT : « Density functional theory » ;
- DRX : Diffraction de rayons X ;
- FWHM : Largeur à mi-hauteur (« full width at half maximum ») ;
- ICDD : « International Centre for Diffraction Data® » ;
- ITO : « Indium tin oxide » ;
- MBPT : « Many-body perturbation theory » ;
- OTC : Oxydes transparents conducteurs ;
- PDF : « Power Diffraction FileTM » ;
- PVD : « Physical Vapour Deposition » ;
- PI : Polyimide ;
- ROI : « Region of interest » ;
- SCCM : « Standard Cubic Centimeters per Minute » ;
- SOLEIL : Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du *LURE* ;
- TA : Température ambiante ;
- XPAD : « X-ray Pixel Area Detector » ;
- ZOI : « Zone of interest ».

Liste des notations

- A : Coefficient de Zener ;
- ν : Coefficient de Poisson ;
- E : Module d'Young (en GPa) ;
- ε^{DRX} : Déformation élastique du réseau ;
- ε^{CIN} : Déformation macroscopique ;
- σ_r : Contrainte résiduelle (en GPa) ;
- G : Facteur de jauge ;
- $G_{intr.}$: Facteur de jauge intrinsèque ;
- ITO_{sub} : Couche d'ITO sous-jacente ;
- ITO_{top} : Couche d'ITO superficielle ;
- ρ : Résistivité électrique (en $\Omega.cm$) ;
- n : Concentration en porteurs de charge (en cm^{-3}) ;
- μ : Mobilité des porteurs de charge (en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) ;
- R_1 : Résistance électrique équivalente dans la direction transversale (en Ω) ;
- R_2 : Résistance électrique équivalente dans la direction longitudinale (en Ω) ;
- R_{\square} : Résistance électrique par carré (en Ω) ;
- R_T : Résistance électrique par carré totale définie par $\frac{1}{R_T} = \sum \frac{1}{R_{\square}}$ (en Ω) ;

Introduction générale

Les oxydes métalliques dits « fonctionnels » présentent une grande diversité de propriétés et forment ainsi une classe de matériaux à la base de nombreux dispositifs. L'intérêt majeur de ces matériaux repose sur la capacité de maîtrise et de contrôle des propriétés électriques, optiques, magnétiques et chimiques par une simple modification de leurs caractéristiques structurales [1]. Cette capacité est à l'origine de l'utilisation des oxydes fonctionnels dans des domaines d'applications très variés car ils couvrent un large panel de propriétés physiques telles que la piézoélectricité, la supraconductivité, le ferromagnétisme ou encore la thermoélectricité.

Parmi ces matériaux à fort potentiel technologique, les oxydes transparents conducteurs (OTC) allient deux propriétés antinomiques : une faible résistivité électrique et une bonne transparence optique dans la gamme spectrale du visible. Ce compromis original entre ces deux caractéristiques est principalement atteint en modifiant la structure cristalline et électronique de l'oxyde par l'introduction d'un dopant ou en les élaborant en condition non-stœchiométrique. La première observation de ce phénomène a été faite par K. Bädeker [2] sur des couches minces d'oxyde de cadmium en 1907. La recherche sur les OTC s'est ensuite intensifiée à partir de la fin des années 1970 et les travaux de G. Haacke [3] sur les oxydes ZnO, SnO₂ et In₂O₃ pour lesquels il a étudié le comportement bivalent de ces oxydes élaborés sous la forme de films minces. L'utilisation industrielle des OTC a par la suite fortement augmenté, à l'image de l'intérêt croissant des applications en microélectronique. Aujourd'hui, ces matériaux sont utilisés dans différents dispositifs où ils sont par exemple intégrés en tant qu'électrodes ou encore utilisés sous la forme de revêtements pour les vitrages à isolation thermique renforcée ou blindage électromagnétique [4, 5].

Dans ce contexte, l'oxyde d'indium dopé à l'étain, noté par l'abréviation ITO (« Indium Tin Oxide » en anglais), est un des matériaux les plus couramment utilisés, à la base de la plupart des applications en optoélectronique et photovoltaïque [4]. En conséquence, il existe aujourd'hui de solides connaissances sur la compréhension des processus physiques qui rendent

possible la coexistence de la conductivité électrique et de la transparence de l'ITO sous la forme de films minces déposés sur des substrats rigides.

Avec l'essor récent de la microélectronique étirable, l'étude des films minces sur substrat flexible fait l'objet d'une attention accrue en raison de leurs applications prometteuses, telles que les écrans flexibles ou les bio-capteurs comme par exemple les peaux sensorielles [6]. La fonctionnalisation de ces matériaux composites nécessite de comprendre l'influence des contraintes mécaniques très complexes, souvent biaxiales, générées soit après élaboration soit au cours de leur utilisation, sur leurs propriétés électriques et leurs comportements mécaniques. Plusieurs études se sont intéressées à l'intégrité mécanique de films minces d'ITO déformés de façon uniaxiale [7, 8, 9]. Néanmoins, certains mécanismes élémentaires qui permettraient d'expliquer le comportement électro-mécanique de ces couches, sont encore peu connus.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une étude approfondie sur les corrélations entre les propriétés mécaniques et électriques de films minces d'ITO nanocristallins déposés sur des substrats polymères flexibles. Une partie majeure du travail réalisé au cours de la thèse consiste en la caractérisation de systèmes composites multicouches au Synchrotron SOLEIL. Plus spécifiquement, le rayonnement synchrotron permet de sonder, grâce à des mesures de diffraction de rayons X, chacun des constituants cristallins du composite avec de faibles volumes diffractant au cours d'essais continus de déformation. Ces mesures, impossibles à obtenir avec une source de rayons X de laboratoire, sont combinées à des mesures de corrélation d'images numériques et à des mesures de résistivité électrique. Ces expériences multitechniques *in situ* sont originales et s'inscrivent dans le cadre d'un partenariat entre l'Institut P' et la ligne de lumière DiffAbs au Synchrotron SOLEIL (Consortium NACRES).

L'objectif *in fine* est de corrélérer l'influence de la microstructure sur le comportement électro-mécanique de films minces d'ITO déposés sur substrat en polyimide, étudié au travers d'expériences *in situ* de mesures de déformation élastique et de résistivité électrique au cours d'un essai de traction équi-biaxiale. L'influence de l'architecture de systèmes composites, lorsque l'ITO est associé à une couche métallique (Ag), est également analysée. La précision des mesures donne accès à la variation de résistivité électrique en fonction des déformations (piézorésistivité) et permet de déterminer finement un seuil d'apparition des fissures (déformation critique à partir de laquelle les fissures se développent).

Dans ce manuscrit, qui est articulé autour de cinq chapitres, nous nous sommes intéressés à la caractérisation du comportement électro-mécanique de systèmes composites selon trois axes principaux comme illustré sur la figure 1. À chacune de ces études sont associés les différents points clés, qui seront discutés respectivement dans les chapitres III, IV et V.

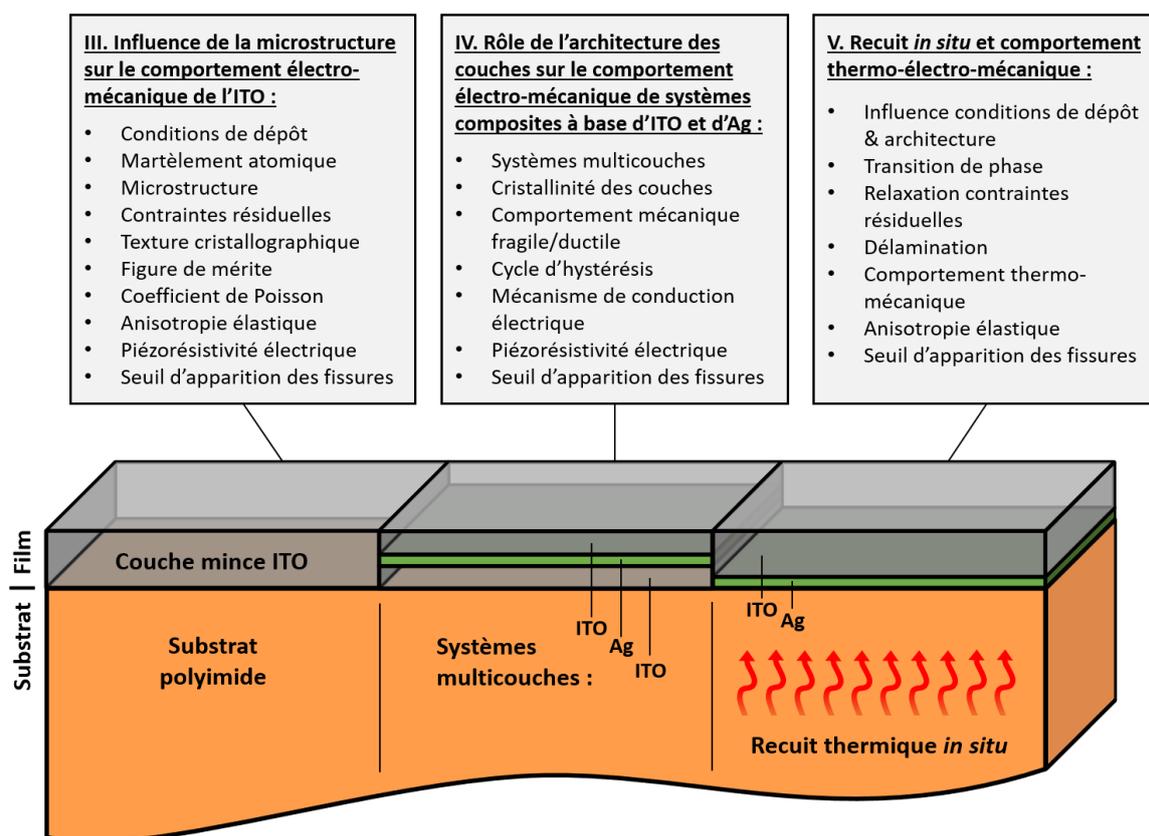


FIGURE 1 – Représentation schématique des trois principales études présentées dans ce manuscrit de thèse. À chaque étude sont associées les points clés importants qui sont discutés.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art des travaux menés sur les propriétés électriques, optiques et mécaniques de couches minces d'ITO. Tout d'abord, la description de la structure cristalline et de la structure électronique de l'ITO permet d'introduire les mécanismes de conduction électrique et d'expliquer la coexistence d'une faible résistivité électrique et d'une bonne transparence optique des couches. Ensuite, nous nous intéresserons à la réponse électrique et mécanique de couches minces d'ITO déposées sur des substrats flexibles. Le comportement élastique (anisotropie) et la piézorésistivité des couches sont discutés. L'intégrité électrique et mécanique est également abordée. En particulier, un panorama des études portant sur la détermination d'un seuil de fissuration dans l'ITO est présenté.

Dans le second chapitre, l'élaboration des échantillons déposés par pulvérisation ionique à l'institut P' est expliquée dans une première partie. Les motivations concernant le choix des substrats et de la géométrie des films minces y sont notamment présentées. Ensuite, une seconde partie est dédiée à la description des méthodes expérimentales utilisées durant ces travaux. Enfin, un intérêt particulier est accordé aux expériences menées sur le Synchrotron SOLEIL dans une dernière partie. Après une présentation de la ligne de lumière DiffAbs, la description de l'environnement multitechnique mis en place pour la caractérisation du comportement électro-mécanique des échantillons est réalisée. Le traitement des images de diffraction de rayons X suivi de la présentation d'un exemple d'exploitation typique d'un essai de traction sont ensuite détaillés.

Le troisième chapitre aborde l'influence de la microstructure des films minces d'ITO sur le comportement électro-mécanique. Dans le cas présent, la microstructure des couches est très dépendante des conditions d'élaboration (ion de pulvérisation, flux d'O₂, température de dépôt). En effet, les dépôts énergétiques réalisés par pulvérisation ionique induisent un phénomène de martèlement atomique plus ou moins important qui entraîne l'introduction de défauts dans la structure cristalline. La caractérisation fine de la microstructure des échantillons est donc dans un premier temps conduite et reliée aux conditions de dépôt. Les propriétés électriques et optiques à l'état initial sont également décrites et permettent de comprendre l'influence des défauts dans l'ITO. Dans un second temps, le comportement électro-mécanique est étudié pour chaque type de films minces. Un ensemble de résultats est obtenu grâce aux expériences de déformation *in situ*. Par exemple, la corrélation entre la microstructure d'une part et l'anisotropie élastique, la piézorésistivité électrique ou encore l'intégrité électrique et mécanique d'autre part, est établie.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude du rôle de l'organisation des couches d'ITO et d'Ag dans un système multicouche sur le comportement électro-mécanique. Les films minces d'ITO sont parfois associés à une couche métallique de faible épaisseur afin d'améliorer les performances électriques tout en gardant une bonne transparence optique. Dans ce cadre, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'une couche d'Ag, confinée entre deux couches d'ITO, ou déposée en position superficielle ou en position sous-jacente, sur le comportement électro-mécanique du composite. La caractérisation par diffraction de rayons X donne accès au comportement mécanique de chacune des couches. Couplées aux mesures électriques *in*

situ, ces expériences ont permis de déterminer les mécanismes de conduction des systèmes multicouches soumis à un essai de traction équi-biaxiale.

Dans le cinquième chapitre, l'ajout d'un four au niveau de l'échantillon dans le dispositif expérimental de la ligne de lumière DiffAbs permet l'étude du comportement thermo-électro-mécanique, à une température d'environ 260°C. Après la description de la procédure employée pour les expériences, une partie importante de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des changements de microstructure de l'TTO déposé sur le substrat flexible avec deux conditions d'élaboration et déposé sur une couche d'interface d'Ag. Une attention particulière est portée sur l'évolution de la structure cristallographique des phases présentes au cours du recuit. Le comportement thermo-électro-mécanique est ensuite étudié et relié à la microstructure des composites obtenus après le recuit.

Chapitre I

État de l'art : propriétés électriques, optiques et mécaniques de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain

Sommaire

I.1 Généralités sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)	9
I.1.1 Structure cristalline	9
I.1.1.1 Maille bixbyite de l' In_2O_3	9
I.1.1.2 Introduction de l'étain en substitution dans l' In_2O_3	10
I.1.2 Structure électronique	12
I.1.2.1 Environnement électronique de l'oxyde d'indium In_2O_3	13
I.1.2.2 Introduction des porteurs de charge	15
I.1.3 Mobilité électrique des porteurs de charge	17
I.1.4 Influence de la température sur les propriétés électriques de l'ITO	19
I.1.5 Propriétés optiques et liens étroits avec la structure électronique	22
I.1.5.1 Facteur de mérite	24
I.2 Réponses électrique et mécanique de couches minces d'ITO sur des substrats flexibles	26
I.2.1 Comportement électro-mécanique dans le domaine élastique	26
I.2.1.1 Élasticité des couches minces d'ITO	26
I.2.1.2 Anisotropie élastique	28
I.2.1.3 Caractérisation de l'effet piézorésistif et définition du facteur de jauge G	29
I.2.2 Fissuration des couches minces soumises à une contrainte mécanique	33
I.2.2.1 Processus de fissuration	34
I.2.2.2 Détermination du seuil de fissuration dans le cas des films minces d'ITO	36
I.2.3 Chargements biaxiaux et surface de charge	38

I.3 Synthèse bibliographique 41

I.1 Généralités sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)

La description de l'environnement cristallin et électronique de l'ITO polycristallin permet de comprendre les mécanismes de conduction électrique et de transmittance optique de ce semi-conducteur. Les phénomènes physiques qui sont présentés par la suite constituent une base solide pour la compréhension du comportement électrique et optique des couches minces étudiées. La corrélation entre les propriétés optiques et électriques est également introduite à travers la définition d'un facteur de mérite.

I.1.1 Structure cristalline

Sous la forme massive ou sous la forme de couche mince, l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$) est une solution solide dont la composition la plus communément utilisée est constituée de 90 % massique d' In_2O_3 et de 10 % massique de SnO_2 . Il cristallise selon un réseau cubique de type bixbyite qui comporte 80 atomes [10]. Ce sous-chapitre présente une description détaillée de la maille élémentaire de l'oxyde d'indium, qui, après introduction des ions étain en substitution, aboutit à la structure cristalline de l'ITO.

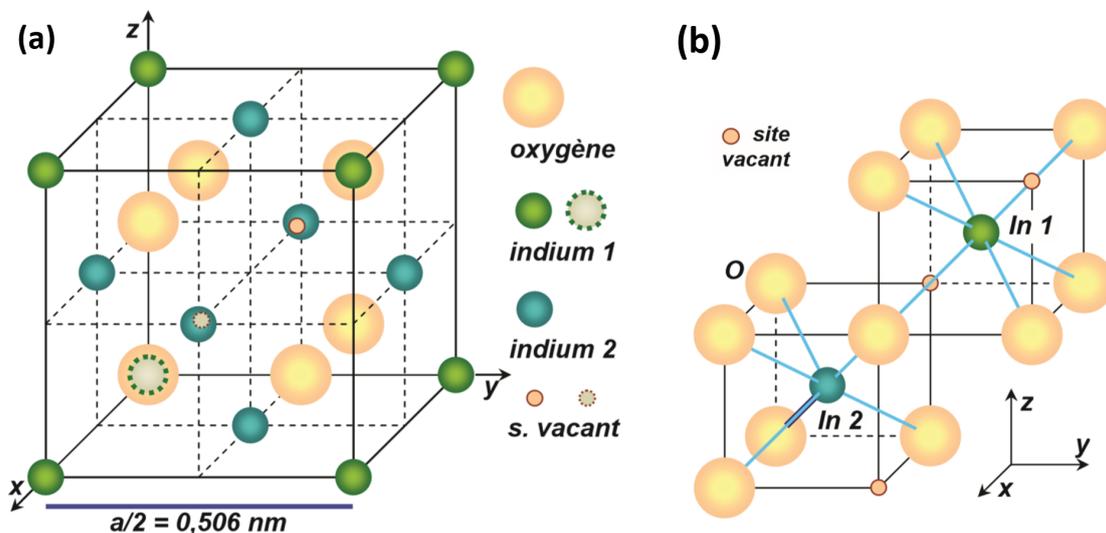


FIGURE I.1 – Motif élémentaire de l'oxyde In_2O_3 montrant (a) les deux sites cationiques et (b) 1/8 de la maille bixbyite In_2O_3 [11].

I.1.1.1 Maille bixbyite de l' In_2O_3

L'oxyde d'indium cristallise sous les formes cubique et rhomboédrique. Dans les conditions de température et de pression de cette étude, c'est selon la phase cubique de type bixbyite que cristallise l'oxyde In_2O_3 (l'énergie de cohésion est plus faible pour la phase cubique)

[12]. Cette structure peut être décrite comme une structure de type fluorine CaF_2 , c'est-à-dire, une structure cubique à faces centrées avec 8 anions situés sur les sites tétraédriques, pour laquelle un quart des anions est manquant (figure I.1) [11]. L'oxyde In_2O_3 appartient au groupe d'espace $\text{Ia}\bar{3}$ (n° 206).

Il y a deux environnements non-équivalents pour l'atome d'indium : un premier dans lequel un quart des cations, que l'on désignera par In_1 (ou site b, dans la notation Wyckoff), sont localisés dans un octaèdre de symétrie $\bar{3}$, où la distance de la liaison In-O est égale à 2,18 Å. Un deuxième environnement dans lequel les trois quarts des cations restants, In_2 (ou site d), sont localisés dans des octaèdres de symétrie 2, où 3 distances In-O différentes sont définies : 2,13 / 2,19 / 2,23 Å (voir figure I.1 - (b)). La disposition des lacunes d'oxygène dans l'octaèdre, différente selon le site considéré, est à l'origine de la distinction des sites In_1 et In_2 [13].

Une autre représentation de la structure bixbyite, provenant des travaux de J. H. Kim [14] est illustrée sur la figure I.2 - (a). Elle permet de mieux appréhender l'assymétrie du réseau liée à la distinction des sites d'indium et de visualiser la morphologie des plans cristallographiques (222) et (400) de la structure, respectivement présentés sur les figures I.2 - (b) et I.2 - (c). Ces schémas indiquent que les plans cristallographiques (222) sont composés d'anions et de cations tandis que les plans cristallographiques (400) sont uniquement composés soit d'anions, soit de cations. Les auteurs en déduisent que les plans (400) ont, comparativement, une plus grande énergie de surface que les plans (222). Par conséquent, nous verrons que cette caractéristique structurale peut avoir une influence sur le mode de croissance des films minces d'TTO.

I.1.1.2 Introduction de l'étain en substitution dans l' In_2O_3

L'oxyde d'indium est dopé par l'ajout de SnO_2 pour former la maille définitive de l'TTO. La proportion de dopant varie selon les techniques utilisées, il existe néanmoins un maximum de solubilité qui dépend de la température : W. J. Heward and D. J. Swenson ont montré que SnO_2 était soluble dans In_2O_3 à 1,3 % mol à 1000°C jusqu'à un maximum de 13,1 % mol à 1650°C [15] (figure I.3).

Beaucoup d'études ont orienté leurs recherches sur la détermination du site préférentiel de substitution de l'étain dans la maille In_2O_3 . Quelques résultats sont nuancés [16], mais il a été majoritairement publié que l'étain adoptait une configuration plus stable sur le site b ou In_1 . Ce résultat a été obtenu par des méthodes expérimentales comme l'analyse Rietveld en

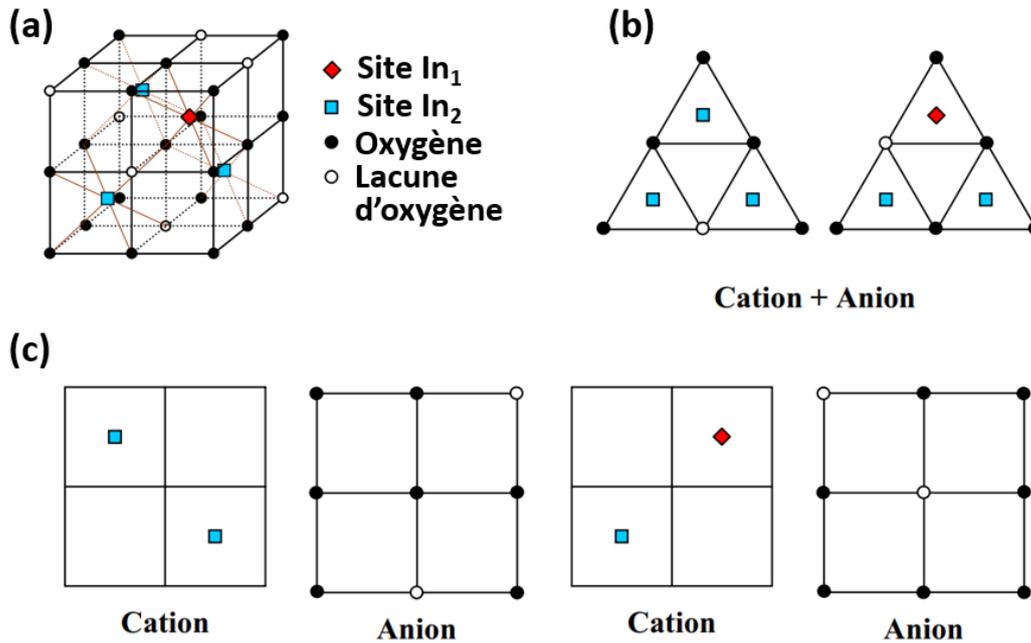


FIGURE I.2 – (a) Schéma de la structure bixbyite de l'oxyde In_2O_3 , (b) vue des plans cristallographiques (222), (c) vue des plans cristallographiques (400) [14].

diffraction de rayons X et la spectroscopie Mössbauer [13, 17], mais également par des calculs *ab initio* [18, 19].

La substitution des ions In^{3+} par des ions Sn^{4+} conduit à une variation du paramètre de maille cristallin. Selon N. Yamada *et al.* [20], ce paramètre varie en fonction de la concentration du dopant. Il diminue dans un premier temps pour une concentration en étain $C_{\text{Sn}} < 0,5$ % at, puis augmente pour $0,5$ % at $< C_{\text{Sn}} < 7$ % at. Ce résultat non intuitif est en désaccord avec la loi de Vegard qui prédit une constante diminution du paramètre de maille. Rappelons que la loi de Vegard est une loi empirique énonçant une évolution linéaire du paramètre de maille en fonction de la composition atomique. En effet, le rayon de l'ion étain ($0,71 \text{ \AA}$) étant plus petit que celui de l'ion indium ($0,81 \text{ \AA}$), ce dernier résultat s'explique par l'augmentation des forces répulsives entre les ions Sn^{4+} . Enfin, au delà, pour 7 % at $< C_{\text{Sn}}$, les ions d'étain sont neutralisés par les ions d'oxygène situés sur les sites interstitiels, conduisant ainsi à un paramètre de maille dont la valeur reste constante.

L'ITO cristallise selon une maille cubique de type bixbyite, comportant 80 atomes et de concentration atomique $\text{In}_{37,5}\text{Sn}_{2,50}\text{O}_{60}$. Sa masse volumique est de $7,13 \text{ g.cm}^{-3}$ et son paramètre de maille est mesuré autour de $10,126 \text{ \AA}$ [PDF # 04-014-4394]. Ces dernières caractéristiques sont très dépendantes des conditions de synthèse. Ainsi, dans le cas de dépôt de

couches minces d'ITO, de nombreuses études montrent la forte influence du taux d'oxygène, du dopage par l'étain et de la température lors de l'élaboration, sur les paramètres structuraux [20, 21, 22]. Ces aspects sont détaillés par la suite, dans le chapitre III.

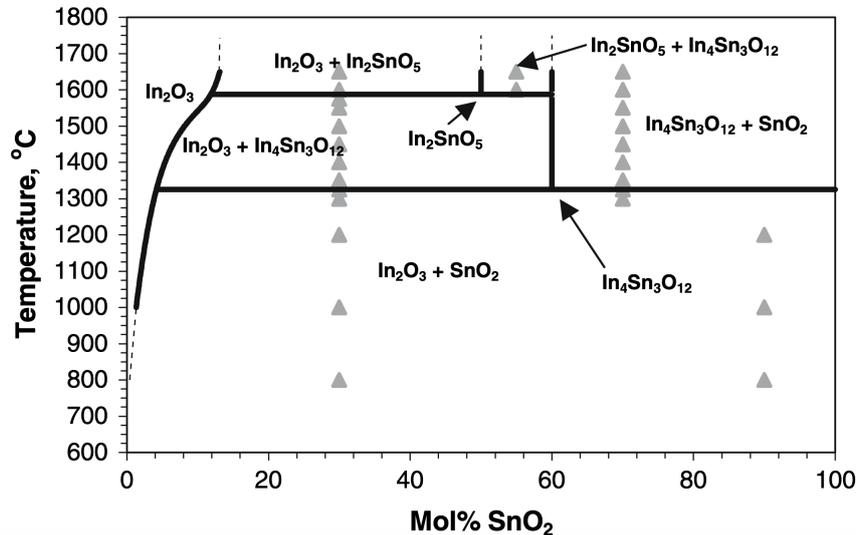


FIGURE I.3 – Diagramme d'équilibre du système $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ [15]. L'ITO composé de 90 % massique d' In_2O_3 et de 10 % massique de SnO_2 correspond à une fraction molaire d'oxyde d'étain de l'ordre de 17 % mol.

I.1.2 Structure électronique

Dans un cristal, les interactions entre les orbitales atomiques peuvent être modélisées par des bandes correspondant à des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons. Celles-ci sont séparées par des bandes dites interdites. En particulier, deux bandes sont responsables des propriétés électroniques d'un matériau : la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Les électrons de la première contribuent à la cohésion locale du solide et sont situés dans des états dits localisés tandis que les électrons de la bande de conduction sont délocalisés; ils sont à l'origine de la conduction électrique.

Dans les semi-conducteurs comme dans les isolants, la bande interdite située entre ces deux précédentes bandes est appelée gap électronique. La figure I.4 - (a) représente le diagramme d'énergie en fonction du nombre d'onde k dans le cas d'un semi conducteur à gap direct. Le maximum d'énergie de la bande de valence E_v et le minimum d'énergie de la bande de conduction E_c correspondent alors à la même quantité de mouvement associée au vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin. Il faut alors apporter l'énergie $E_g = h\nu$ d'un photon pour qu'un porteur de charge puisse passer de la BV à la BC et ainsi participer à la

conduction électrique dans le semi-conducteur. Lorsqu'il existe une différence entre les deux vecteurs d'onde correspondant aux deux extrema E_v et E_c , alors le gap est dit indirect (voir figure I.4 - (b)) et il faut dans ce cas l'interaction supplémentaire d'un phonon pour modifier le vecteur d'onde des porteurs de charge et permettre la transition électronique.

L'effet Moss-Burstein est illustré dans le cas d'une structure électronique à gap direct (figure I.4 - (a)) lorsque le bas de la bande de conduction est peuplé. Celui-ci correspond à un décalage de l'énergie de Fermi lié à une augmentation de la densité des porteurs de charge [23]. Dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré de type n, les électrons de valence doivent alors recevoir une énergie plus importante pour passer dans la bande de conduction puisque le bas de cette dernière est déjà rempli. On différencie alors le gap intrinsèque d'énergie E_g du matériau du gap dit optique d'énergie $E_{g-optique} = E_g + \Delta E$.

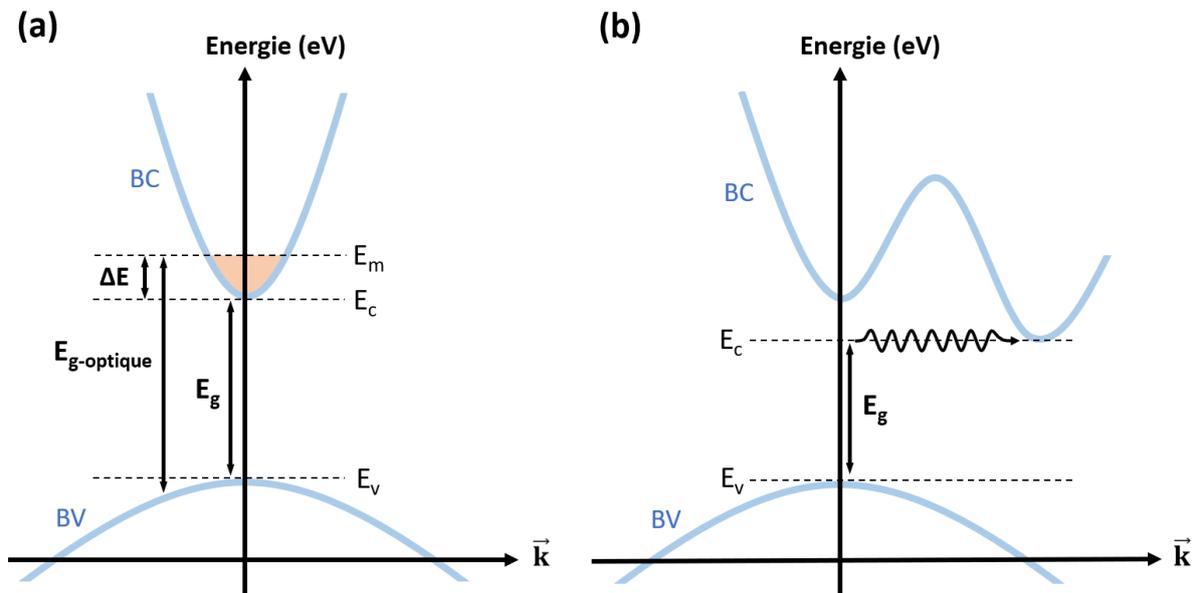


FIGURE I.4 – Structure de bande d'un semi-conducteur à gap (a) direct et (b) indirect. L'effet Burstein-Moss est représenté dans le cas d'un matériau à gap direct.

I.1.2.1 Environnement électronique de l'oxyde d'indium In_2O_3

Une description de la structure de bande de l'oxyde d'indium In_2O_3 , et en particulier des bandes de valence et de conduction, permet de comprendre son environnement électronique et par conséquent son caractère transparent et conducteur. Dans un premier temps, la configuration électronique des éléments qui composent la structure de l'ITO permet de comprendre son environnement électronique :

- In : [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p¹
- Sn : [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p²
- O : [He] 2s² 2p⁴

Selon la théorie des bandes, chaque niveau atomique apporte donc une contribution électronique qui va être détaillée dans le cas de l'oxyde In₂O₃.

F. Fuchs et F. Bechstedt [12] ont calculé par simulations numériques DFT et MBPT la structure électronique de l'oxyde d'indium In₂O₃. La figure I.5 reprend les résultats de cette étude présentant les trois bandes de valence situées à $E < 0$ et la bande de conduction à $E > 0$, associées à la projection de la densité d'états électroniques. Ils permettent de comprendre la contribution des orbitales atomiques sur les énergies de la bande de valence, de la bande de conduction et par conséquent, sur le gap électronique.

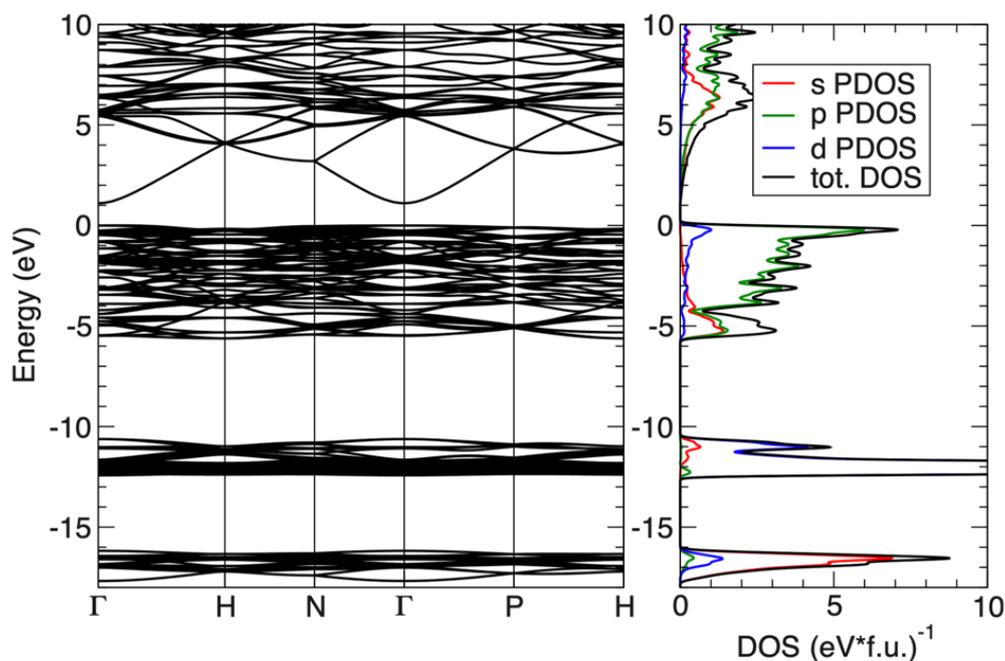


FIGURE I.5 – Structure de bandes et projection de sa densité d'état associée (PDOS) de l'oxyde In₂O₃ [12]

Le maximum de la bande de valence a un caractère majoritairement O_{2p} et In_{4d} tandis que le minimum de la bande de conduction a pour principale origine les états In_{5s}. Il en résulte un large gap dont la valeur est controversée [24, 25]. D'après P. Erhart *et al.* [24], plusieurs études ont établi une valeur du gap autour de 3,6 eV dans le cas d'un gap direct, tandis que la présence d'un gap indirect, de l'ordre de 2,1 à 2,7 eV, a déjà été mentionnée.

En condition stœchiométrique, la bande de valence de l'oxyde d'indium est pleine et la bande de conduction est vide à $T = 0K$. À température ambiante, due à l'agitation thermique, la concentration d'électrons n dans la BC est proportionnelle à $e^{-E_g/kT}$, avec T la température et k la constante de Boltzmann [26]. La probabilité de passage des électrons de la BV à la BC, à l'origine de la conduction électrique, est alors très faible, In_2O_3 est isolant.

Un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé par le matériau si son énergie est suffisante pour permettre la transition d'un électron de la BV à la BC. Si son énergie est inférieure, le photon n'est pas absorbé, on peut ainsi définir une région de transparence optique pour des longueurs d'onde situées dans le visible (voir partie I.1.5).

À l'état non dopé, l'oxyde d'indium In_2O_3 est intrinsèquement un semi-conducteur de type n (les porteurs de charge sont des électrons) à large gap, transparent dans le spectre visible. Le caractère partiellement conducteur de l'ITO est obtenu par des mécanismes liés à la modification de la structure de bande induite par des modifications de la structure cristalline (détaillé à la partie I.1.2.2). Les deux propriétés antinomiques que sont la conduction électrique et la transparence optique cohabitent alors étroitement.

I.1.2.2 Introduction des porteurs de charge

L'oxyde d'indium est un semi-conducteur à large gap : il est transparent mais très peu conducteur en condition stœchiométrique et à température ambiante. Dans le domaine applicatif, l'un des objectifs est de rendre ce matériau électriquement conducteur tout en maintenant une faible absorption dans le visible. Ce compromis peut être réalisé par le biais de deux mécanismes introduisant des porteurs majoritaires : le dopage n est initié soit par les lacunes d'oxygène, soit par l'introduction d'ions Sn^{4+} .

Introduction de lacunes d'oxygène

Que ce soit par réaction de réduction de l'oxygène par les radicaux hydrogène [27], par la pulvérisation de particules de haute énergie [28] ou encore lors d'un recuit, l'oxyde In_2O_3 peut perdre des atomes d'oxygène. La formule chimique de l'oxyde d'indium peut alors s'écrire sous la forme suivante : $InO_{3/2-x}\square_{1/2+x}$ où \square symbolise une lacune. Chaque lacune est entourée par des orbitales In_{5s} et le départ d'un atome d'oxygène diminue le nombre d'états quantiques disponibles dans la bande de valence. Deux électrons excédentaires vont se placer dans les orbitales atomiques In_{5s} et ainsi former des états donneurs peu profonds, situés juste en-dessous de la bande de conduction (voir figure I.6 - (a)) [29].

Lorsque la concentration en lacunes est importante, les bandes d'impuretés formées à partir des états donneurs peuvent recouvrir le bas de la bande de conduction E_c , comme le montre la figure I.6 - (b). Ce phénomène est appelé transition non-métal / métal de Mott [11]. Celle-ci se produit à partir d'une concentration en porteurs de charge critique $n > n_c \approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$ dans le cas de l'ITO selon le critère de Mott reliant n_c au rayon de Bohr « effectif » [30]. Au-delà de n_c , le niveau de Fermi passe dans les états localisés. Cela suppose que la bande de valence est pleine et le fond de la bande de conduction parabolique est partiellement rempli par un gaz d'électrons libres dégénéré. Des transitions intra-bandes entre les niveaux peuvent alors se produire avec l'absorption d'un photon dont l'énergie correspond aux grandes longueurs d'onde (dans l'infrarouge).

Lors d'un dépôt de couche mince, il est possible de piloter la concentration de lacunes, et par conséquent, la densité de porteurs de charge en faisant varier la pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt.

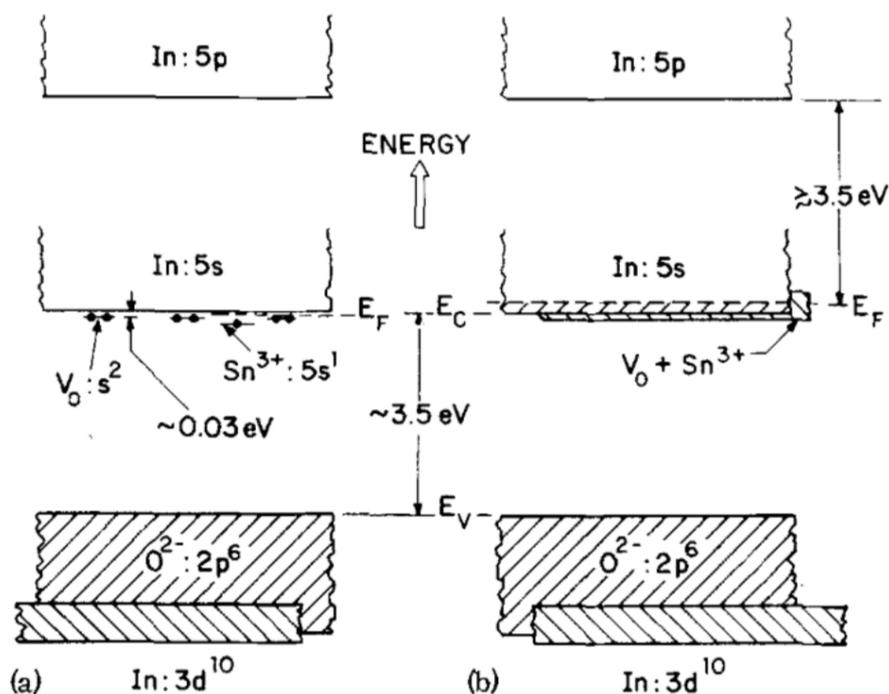


FIGURE I.6 – Schéma du modèle de structure de bandes dans le cas de l'ITO pour : (a) un faible nombre de lacunes d'oxygène, (b) un grand nombre de lacunes d'oxygène [29].

Dopage à l'étain

L'oxyde d'indium peut également être dopé par l'insertion d'étain dans sa maille. Ce mécanisme, décrit dans la partie I.1.1.2, apporte un atome dit donneur. En effet la substitution de l'ion In^{3+} par l'ion Sn^{4+} fournit un électron supplémentaire ($Z_{\text{In}} = 49 < Z_{\text{Sn}} = 50$). Les travaux de H. Odaka *et al.* [31] ont permis de démontrer que cet apport forme également une bande d'énergie située juste en dessous de la bande de conduction. Celle-ci provient principalement des états de liaison entre les états Sn_{5s} et O_{2p} .

Les niveaux donneurs associés aux lacunes et au dopage par l'étain coexistent et contribuent à la conduction électronique dans l'ITO à travers l'augmentation du nombre de porteurs de charge. Néanmoins, il existe une concentration maximale d'électrons participant à la conduction car il existe un maximum de solubilité de l' SnO_2 dans l' In_2O_3 (voir partie I.1.1.2). De plus, le nombre de porteurs de charge apporté par le dopage à l'étain est inférieur au nombre d'atomes d'étain introduits. Ces derniers vont agir comme des impuretés neutres conduisant à une diminution de la mobilité des porteurs de charge [32]. Enfin, il est parfois mentionné qu'une phase Sn_3O_4 est formée dans les zones pauvres en oxygène. Pour un dopage important en étain, cette phase pourrait être à l'origine d'un noircissement du film [29]. Cela renforce le compromis déjà existant entre la conductivité électrique et la transparence optique.

I.1.3 Mobilité électrique des porteurs de charge

Précédemment, l'influence des porteurs de charge a été introduite dans le cas de l'ITO. Dans cette partie, l'évolution de la mobilité électrique en fonction de n est commentée.

La conductivité électrique σ d'un matériau, définie en unités S.cm^{-1} ou $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ s'exprime en fonction de la concentration en porteurs de charge n en cm^{-3} , de la mobilité μ en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire q en C (équation I.1).

$$\sigma = qn\mu \quad (\text{I.1})$$

La mobilité électrique caractérise la vitesse moyenne des porteurs de charge dans un matériau soumis à un champ électrique. Augmenter la mobilité revient donc à diminuer la résistivité électrique du matériau. Cependant, il est difficile de contrôler ce paramètre car celui-ci est fortement dépendant des mécanismes de diffusion [33].

La diffusion des électrons aux joints de grains est responsable d'un changement des pro-

propriétés de transport électronique. En effet, chaque cristallite est séparée par quelques couches atomiques désordonnées. Ces frontières se comportent comme des pièges pour les électrons libres. Il en résulte une barrière d'énergie potentielle qui limite la mobilité entre grains μ_{jg} .

Les joints de grains ont donc une influence sur la mobilité si leur taille est comparable au libre parcours moyen l des électrons. Ce dernier paramètre peut être calculé grâce à l'équation I.2 en utilisant un modèle de gaz d'électrons dégénéré [32].

$$l = (3\pi^2)^{1/3} (he^{-2}) \rho^{-1} n^{-2/3} \quad (\text{I.2})$$

avec h la constante de Planck, e la charge de l'électron, ρ la résistivité électrique et n la concentration en porteurs de charge.

En appliquant la formule I.2 aux résultats de H. Kim *et. al* [34], le libre parcours moyen calculé dans le cas d'un film d'ITO est de l'ordre de 6 nm. Cette valeur est à comparer à la taille de grains mesurée autour de 30 nm par les auteurs. Cela indique que la contribution des joints de grains au parcours des électrons est faible dans l'ITO, ce résultat est confirmé par d'autres études [35].

Les variations de mobilité ne peuvent être uniquement expliquées par une vision globale entre grains. Un autre phénomène important, en particulier aux faibles températures, apparaît à l'intérieur d'un même grain : la diffusion par les impuretés ionisées.

L'interaction coulombienne entre les impuretés ionisées et les électrons libres agit comme des centres de diffusion. Dans le cas de l'ITO, ces impuretés sont les lacunes d'oxygène doublement chargées et l'ion étain simplement chargé. Ce mécanisme intra-grain contribue à une diminution de la mobilité μ_{ii} des électrons.

À forte concentration de porteurs de charge, une partie des dopants reste neutre. Dans ce cas, la diffusion des impuretés dites neutres est à prendre en considération car elle agit comme un mécanisme de dégradation supplémentaire. Contrairement aux mobilités μ_{jg} et μ_{ii} associées respectivement aux joints de grains et aux impuretés ionisées, la mobilité μ_{in} liée aux impuretés neutres ne dépend pas directement de la concentration en porteurs de charge n mais de la concentration des impuretés neutres.

Les différents mécanismes décrits aboutissent à une mobilité totale égale à la somme des contributions de chaque mobilité calculée selon une loi de type Matthiessen :

$$\frac{1}{\mu_{tot}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (I.3)$$

Il est alors possible d'établir l'évolution de la mobilité totale en fonction de la concentration en porteurs de charge. La figure I.7 montre les contributions des différentes mobilités dans le cas de l'ITO pour une taille de grain $D=50$ nm et un nombre d'impuretés neutres choisi à 50 % du nombre de donneurs. Les zones hachurées correspondent aux valeurs données dans la littérature pour les OTC. Deux zones sont distinguées, une première (hachures verticales) où la diffusion des joints de grains peut jouer un rôle selon la taille de grain. A partir de $n \simeq 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, c'est la contribution liée à la diffusion des impuretés ionisées qui est amenée à être la plus importante (hachures horizontales).

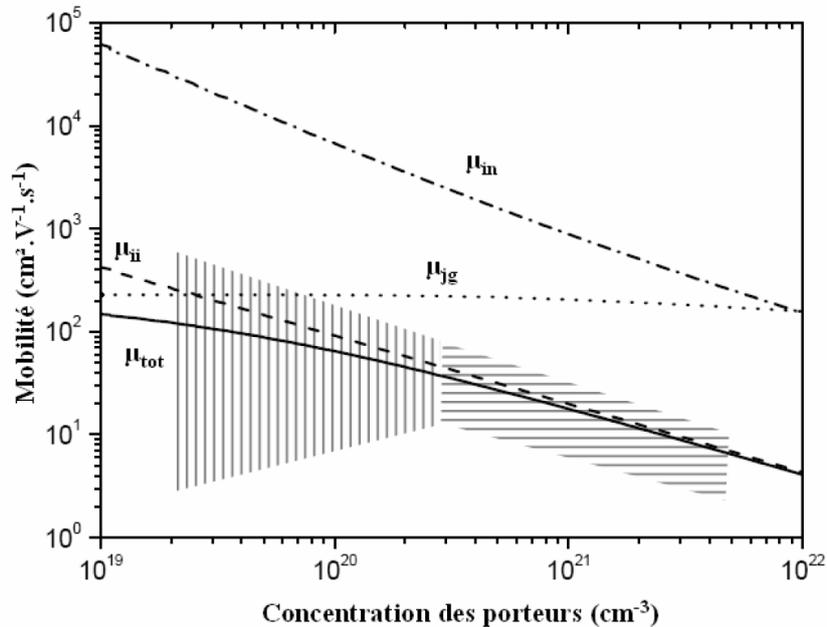


FIGURE I.7 – Évolution des différentes mobilités en fonction de la concentration en porteurs de charge dans le cas de l'ITO pour une taille de grains de $D=50$ nm [36].

I.1.4 Influence de la température sur les propriétés électriques de l'ITO

Un facteur reliant la variation de résistance à la température permet de quantifier les performances électriques des dispositifs. Ce coefficient thermique, appelé TCR (« Temperature coefficient of resistance » en anglais) ou α est défini par l'équation I.4 [37].

$$\alpha = \frac{\Delta R}{R_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (I.4)$$

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température est présentée de fa-

çon schématique sur la figure I.8. Dans les matériaux à faible résistivité, *i.e.* $\rho < 10^{-4} \Omega.cm$ (généralement les métaux), la variation de résistance est croissante lorsque la température augmente. Pour ρ compris entre 10^{-3} et $10^{11} \Omega.cm$ (semi-conducteurs), la résistance diminue quand la température augmente. Enfin, aucune variation n'est observée dans le cas d'un matériau isolant.

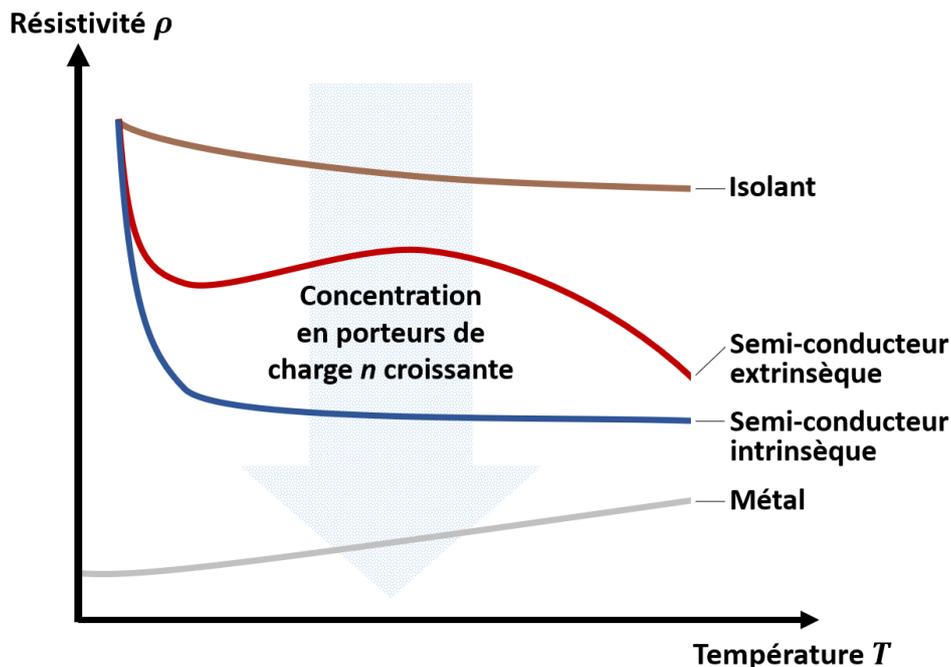


FIGURE I.8 – Vue schématique de l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour des matériaux de natures différentes.

Dans les métaux, l'augmentation de la résistivité électrique en fonction de la température est expliquée par les vibrations du réseau cristallin. En effet, l'augmentation de température va provoquer la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre conduisant à une perte de symétrie du réseau. L'énergie d'une vibration du réseau est quantifiée et le quantum d'énergie associé est appelé phonon. D'un point de vue électronique, les phonons sont perçus par l'électron comme un obstacle : le matériau devient moins bon conducteur. Ainsi, la résistivité est principalement liée à deux mécanismes que sont la diffusion par les impuretés et les collisions électrons-phonons [38]. Cette dernière contribution est fortement dépendante de la température. Par conséquent, augmenter la température induit une augmentation de la résistance électrique.

Dans le cas des semi-conducteurs, les sites donneurs d'électrons situés dans la bande de valence sont excités avec l'augmentation de la température, le nombre d'électrons participant

à la conduction électrique augmente et une compétition entre ce phénomène et les interactions électrons-phonons a alors lieu. En général, c'est le premier des deux mécanismes qui est majoritaire et, par conséquent, la résistivité diminue lorsque la température augmente. Néanmoins, pour une concentration en porteurs de charge élevée, un comportement opposé peut être observé et le matériau est alors qualifié de semi-métal.

Ces deux comportements permettent de caractériser et quantifier les performances des matériaux étudiés au travers du coefficient thermique TCR.

Il a été vu précédemment que l'ITO pouvait adopter un caractère semi-métallique à haute concentration en porteurs de charge. J. Ederth *et. al.* ont étudié la variation de résistivité en fonction de la température de couches minces d'ITO qui ont subi un recuit à différentes températures [39]. Cela revient à mesurer le coefficient TCR des couches minces pour différentes concentrations en porteurs de charge n car plus la température de recuit est haute, plus le nombre de porteurs de charge dans le matériau est important. La figure I.9 montre un coefficient TCR négatif pour tous les échantillons sauf celui recuit à 800°C pour lequel une faible augmentation de la résistivité est observée. Ce dernier présente une concentration en porteurs de charge de l'ordre de $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, soit la plus importante mesurée parmi les 5 échantillons étudiés. Ainsi, le comportement semi-conducteur ou semi-métallique des couches d'ITO peut être déduit à partir des mesures du coefficient TCR.

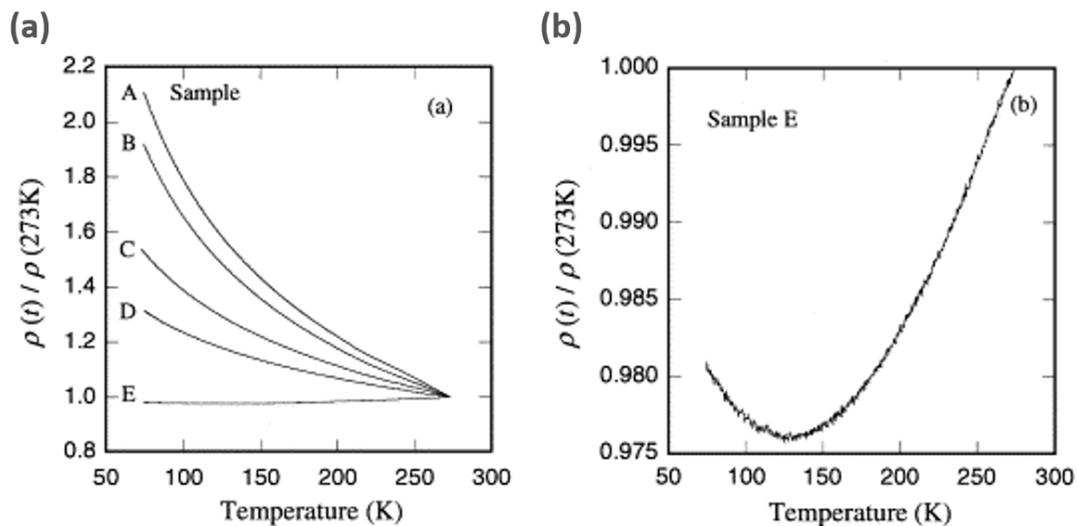


FIGURE I.9 – Résistivité en fonction de la température pour : (a) différents échantillons graduellement recuits à 300°C (A) jusqu'à 800°C (E), (b) zoom sur l'échantillon E [39].

I.1.5 Propriétés optiques et liens étroits avec la structure électronique

Afin d'adopter un caractère conducteur, les OTC, qui sont des matériaux initialement transparents, sont dopés dans le but de déplacer le niveau de Fermi dans la bande de conduction. Ce phénomène, appelé effet Burstein-Moss, contribue néanmoins à une modification des propriétés optiques dans la mesure où elles sont directement liées à la structure électronique.

Les OTC sont caractérisés par la présence d'une gamme de longueurs d'onde couvrant en partie le domaine visible dans lequel la transmittance optique est grande. Cette zone, parfois appelée « fenêtre optique », est encadrée par deux longueurs d'onde caractéristiques λ_g et λ_p définies ci-après. Deux domaines se distinguent : un premier dans l'UV ($\lambda < \lambda_g$) et un deuxième dans l'IR ($\lambda > \lambda_p$). Pour ces deux domaines, une chute de la transmittance optique est observée et expliquée par deux phénomènes différents :

— $\lambda < \lambda_g$:

Pour des photons de longueur d'onde λ proche de l'ultraviolet, l'absorption est dominée par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Lorsqu'un photon incident arrive avec une énergie égale ou supérieure à celle du gap intrinsèque, celui-ci est absorbé par les électrons qui passent alors de la BV à la BC.

Ces transitions inter-bandes sont dépendantes de la concentration en porteurs de charge. En effet, dans le cas d'un matériau dégénéré, le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction et l'énergie nécessaire pour initier la transition électronique entre les deux bandes doit être plus grande que celle du gap intrinsèque [40]. Cette augmentation d'énergie ΔE_g s'exprime de la façon suivante (équation I.5) :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m^*} \quad (\text{I.5})$$

avec m^* la masse effective réduite et k_F le vecteur d'onde de Fermi, lui-même fonction de la concentration de porteurs n : $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$.

La variation du gap ΔE_g lié, à l'effet Burstein-Moss, est dépendante de la concentration en porteurs de charge et varie en $n^{2/3}$. Ainsi, l'absorption des photons dans la gamme d'énergie proche de l'UV, directement liée au gap électronique optique ($E_g + \Delta E_g$), est décalée vers les faibles longueurs d'onde (UV) lorsque l'on augmente le nombre de porteurs de charge.

— $\lambda > \lambda_p$:

Dans le domaine visible proche de l'IR, la lumière incidente peut interagir avec les électrons libres du matériau et provoquer des transitions intra-bandes. Ce phénomène est décrit de façon simplifiée par les équations de Maxwell dans le modèle de Drude (ou modèle de l'électron libre). Les électrons libres sont alors considérés comme un plasma entraîné dans un mouvement d'ensemble par des champs électriques et magnétiques.

A la longueur d'onde caractéristique λ_p , la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident lié à la présence d'électrons libres dans le matériau. Ce pic d'absorption dépend alors de leur concentration et de leur mobilité. T.J. Coutts *et. al.* [40] ont illustré ce lien dans leurs travaux. En effet, ils ont modélisé la variation de l'absorption liée aux transitions intra-bandes pour différentes concentrations en porteurs de charge dans un premier cas (figure I.10 - (a)), et différentes mobilités dans un second cas (figure I.10 - (b)). Les deux paramètres ont une forte influence sur l'absorption et induisent des comportements très différents : l'augmentation du nombre de porteurs de charge provoque le déplacement du pic d'absorption, et par conséquent de λ_p , vers les petites longueurs d'onde. Il s'ensuit une dégradation de la transparence du matériau liée à la réduction de la gamme d'énergie où la transmittance est prépondérante. En revanche, la variation de la mobilité n'influe que sur l'aire intégrée du pic ; plus la mobilité est grande, plus l'aire intégrée est faible.

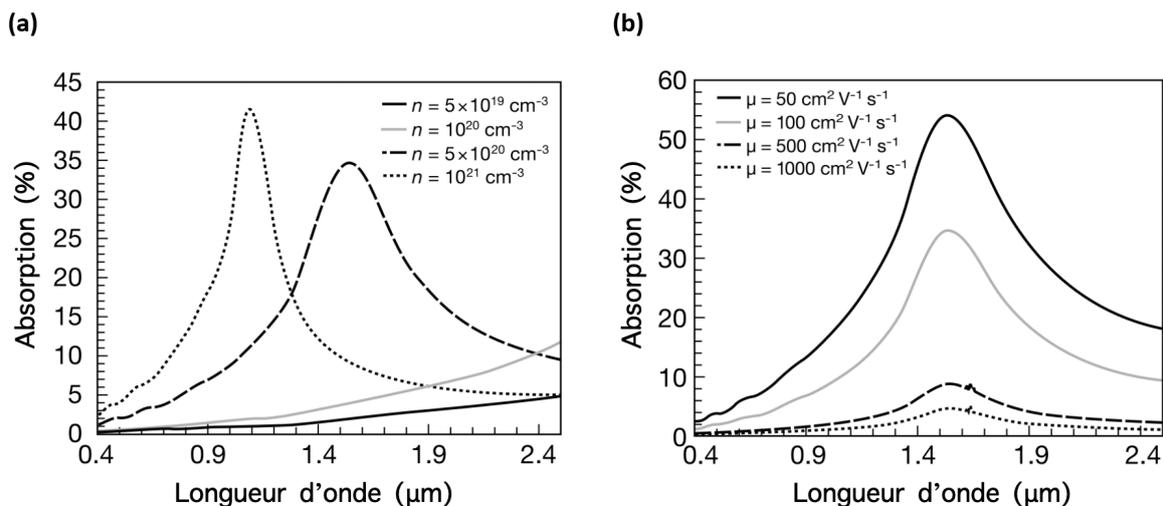


FIGURE I.10 – Modélisation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde (visible + début IR) pour : (a) différentes valeurs de la concentration de porteurs de charge n avec la mobilité μ fixée à $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (b) différentes valeurs de μ avec n fixée à $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [40].

Les propriétés optiques des OTC, très dépendantes des propriétés électriques, permettent de mieux comprendre le compromis qui existe entre une bonne conductivité électrique et une bonne transparence. Les deux phénomènes décrits précédemment nous conduisent à la conclusion suivante : la recherche d'un matériau transparent et bon conducteur passe par l'optimisation de la mobilité plutôt que par le nombre de porteurs de charge. En effet, l'augmentation de la concentration de porteurs n implique le noircissement des couches minces. Or, d'après l'équation I.1, il est plus intéressant de fixer n petit et donc augmenter μ pour obtenir une conductivité électrique maximale.

Ces derniers mécanismes ont été vérifiés dans le cas de l'ITO par H. Kim *et. al.* [22]. La figure I.11 issue de leurs travaux montre un exemple des mesures des propriétés optiques de l'ITO. On reconnaît une large plage située dans le domaine visible où la transmittance est prédominante (autour de 80 %). Aux faibles longueurs d'onde, l'augmentation brutale de l'absorption est expliquée par les transitions inter-bandes. De même, le pic d'absorption situé vers 1550 nm correspond à la longueur d'onde caractéristique λ_p . Au-delà, la réflexion liée aux transitions intra-bandes prédomine. Ces résultats sont très dépendants de la concentration en porteurs et de la mobilité, eux-mêmes déterminés par les conditions d'élaboration des films minces (température de dépôt, pression d'oxygène, etc). Enfin, la transmittance, également dépendante de l'épaisseur des films, est déterminée par l'équation I.6.

$$T \approx (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (\text{I.6})$$

où d est l'épaisseur du film et α le coefficient d'absorption.

I.1.5.1 Facteur de mérite

La qualité des films minces d'ITO est généralement évaluée selon deux paramètres, sa transmittance optique T et sa conductivité électrique σ . Celles-ci sont reliées par un coefficient appelé facteur de mérite, qui permet de caractériser le compromis entre T et σ . Plusieurs méthodes ont été établies pour estimer le facteur de mérite Φ pour des films d'ITO [41]. L'une des premières équations définissant un facteur de mérite a été développée par Fraser et Cook [42]. Il est défini comme le ratio entre la transmittance optique T et la résistance par carré R_{\square} en Ω/\square (équation I.7).

$$\Phi_{FC} = T/R_{\square} \quad (\text{I.7})$$

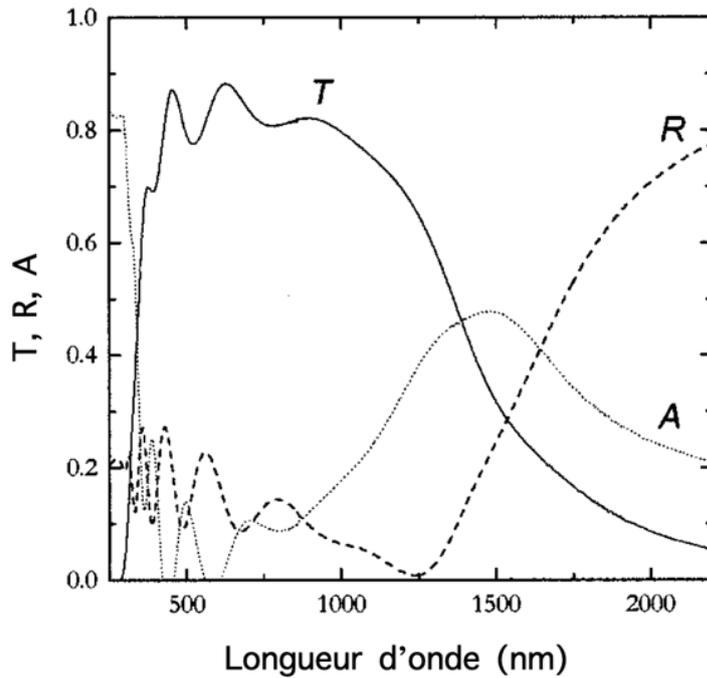


FIGURE I.11 – Spectre de transmittance T , de réflectance R et d'absorption A d'un film mince d'ITO d'épaisseur ~ 300 nm élaboré à 200°C [22].

Dans cette équation, la transmittance optique et la résistance par carré peuvent respectivement s'écrire de la façon suivante : $T \approx (1 - R)\exp(-\alpha d)$ et $R_{\square} = 1/\sigma d$.

La figure de mérite est donc basée sur la réflectance R , le coefficient d'absorption α , l'épaisseur du film d et la conductivité électrique σ . Selon cette méthode, des valeurs plus élevées du facteur de mérite traduisent des propriétés optimales du film, c'est-à-dire le meilleur compromis entre la transmittance optique et la conductivité électrique.

Une seconde définition du facteur de mérite a été proposée par G. Haacke [43] afin de mettre davantage l'accent sur la transparence optique. En effet, la précédente équation favorise les films à forte conductivité électrique, préjudiciable pour les applications opto-électroniques (équation I.8).

$$\Phi_H = T^x / R_{\square} \quad (\text{I.8})$$

Pour des raisons applicatives, un choix judicieux de l'exposant $x > 1$ doit être fait. Des valeurs de x égales à 10, 20 et 100 correspondent respectivement à des transmittances de 90%, 95% et 99%. Cette méthode a été utilisée dans la littérature récente avec $x = 10$ pour caractériser les films minces d'ITO. Des valeurs de facteur de mérite très diverses ont été obtenues

selon les conditions d'élaboration. Elles sont comprises entre $0,2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ et $150 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ selon les travaux de A. Bhorde [44], Z. Chen [45] et Z. Xu [46].

Par la suite, nous appliquerons l'équation I.8 avec $x = 10$ pour déterminer le facteur de mérite des couches minces étudiées.

À titre indicatif, V. K. Jain and A. P. Kulshreshtha ont proposé une équation indépendante de l'épaisseur du film (équation I.9) [47], ce qui peut paraître surprenant. Dans ce cas, les plus faibles valeurs de Φ correspondent au matériau présentant le meilleur compromis transmittance optique/conductivité électrique.

$$\Phi_{JK} = -R_{\square} \ln(T) \approx \alpha / \sigma \quad (\text{I.9})$$

I.2 Réponses électrique et mécanique de couches minces d'ITO sur des substrats flexibles

I.2.1 Comportement électro-mécanique dans le domaine élastique

La compréhension des liens entre les comportements mécaniques et électriques de matériaux composites nécessite dans un premier temps une caractérisation de la réponse mécanique de la couche mince d'ITO sur un substrat flexible. En effet, la couche peut être soumise à des contraintes mécaniques de natures différentes : des contraintes intrinsèques, développées lors de la croissance du film sur le substrat, et des contraintes extrinsèques résultant de sollicitations externes. En outre, il est important de connaître la réponse du matériau selon la contrainte appliquée afin de pouvoir quantifier le caractère piézorésistif des couches minces d'ITO.

I.2.1.1 Élasticité des couches minces d'ITO

Lorsqu'une contrainte est appliquée à un matériau, celui-ci se déforme dans un premier temps de manière réversible, c'est-à-dire qu'il revient à son état initial à contrainte nulle. Ce comportement particulier est appelé régime élastique et la loi de Hooke généralisée peut s'appliquer. Celle-ci relie le tenseur des déformations d'ordre 2 ε_{kl} du film au tenseur des contraintes σ_{ij} par le tenseur des rigidités c_{ijkl} d'ordre 4 (équation I.10). Pour un matériau macroscopiquement isotrope, la loi de Hooke est simplifiée et peut s'écrire en fonction du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν (équation I.11).

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I.10})$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{(1 + \nu)}{E} \sigma_{ij} - \frac{(\nu)}{E} \delta_{ij} \text{Tr}(\bar{\sigma}) \quad (\text{I.11})$$

Plusieurs méthodes expérimentales ont été mises en place afin d'étudier les propriétés mécaniques des films minces d'ITO parmi lesquelles figurent la nanoindentation, la diffusion Brillouin, la diffraction de rayons X et enfin les essais de traction et de flexion sur substrat flexible [48, 49, 50, 51, 52]. D.G. Neerincck *et al.* [50] ont déterminé en 1996 le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν de films d'ITO de 110 nm d'épaisseur par la méthode des $\sin^2\psi$ en sondant le pic de diffraction (222) pour $\sin^2\psi$ variant de 0 à 0,51. Ils ont mesuré $E = 116$ GPa et $\nu = 0,35$. Plus tard, la technique de nanoindentation a été choisie par K. Zeng *et al.* [48] pour mesurer le module d'Young de couches d'ITO d'épaisseur 250 nm égal à $E = 99,8 \pm 16,6$ GPa. T. Wittkowski *et al.* [49] ont mis en évidence la dépendance du module d'Young selon les directions cristallographiques. Ils ont mesuré grâce à la diffusion Brillouin $E = 88 \pm 11$ GPa dans la direction parallèle à la normale du film. S. J. Oh et son équipe [53] ont rapporté des valeurs de E mesurées par nanoindentation comprises entre 170 et 200 GPa pour plusieurs températures de recuit (100°C, 150°C et 200°C) de films d'ITO d'une épaisseur de 150 nm sur substrat de silicium. Ils évoquent un écart type élevé lié à des effets du substrat et des « vibrations naturelles ». Ils ont par conséquent choisi de réaliser un essai de traction sur une éprouvette d'ITO de 152 nm d'épaisseur autoportée. Ils ont ainsi mesuré un module d'Young $E=89 \pm 1$ GPa sans recuit et $E=122 \pm 6$ GPa après un recuit à 200°C.

Les résultats présentés ici montrent les difficultés concernant la détermination des propriétés mécaniques intrinsèques des films minces d'ITO. Néanmoins, depuis quelques années, les études concernant les propriétés d'élasticité des films minces en général se sont développées grâce à l'apport de plusieurs techniques comme la diffraction de rayons X sur installation synchrotron, qui permet de mesurer de faibles déformations *in situ*, avec une grande précision [54, 55].

Durant cette thèse, les constantes d'élasticité déterminées par D.G. Neerincck *et al.* seront adoptées. Néanmoins, les mesures réalisées par diffraction de rayons X synchrotron pourront permettre de lever certaines incertitudes.

I.2.1.2 Anisotropie élastique

Le comportement mécanique macroscopique d'un film mince dans le régime élastique dépend de son organisation structurale. Plus précisément, pour une contrainte macroscopique donnée, la réponse élastique d'un grain est fonction de son orientation cristallographique d'une part, et du comportement élastique de son environnement d'autre part. Cela conduit à une dépendance de la réponse élastique selon la direction de sollicitation, et une anisotropie élastique macroscopique peut être observée dans le matériau. La modélisation de l'interaction inter-granulaire au sein du polycristal permet de décrire la distribution des contraintes et des déformations dans le film.

Plusieurs modèles existent et les plus couramment utilisés sont ceux de Voigt [56], Reuss [57] et Kröner-Eshelby [58, 59]. Les deux premiers représentent les cas extrêmes d'interaction inter-granulaire et définissent les bornes des coefficients d'élasticité macroscopiques d'un polycristal tandis que le troisième est un modèle auto-cohérent où la représentation des interactions inter-granulaires est plus réaliste.

Dans les matériaux de structure cubique, le coefficient de Zener A , défini par l'équation I.12, permet de décrire l'anisotropie élastique en fonction des coefficients d'élasticité.

$$A = \frac{2c_{44}}{(c_{11} - c_{12})} = \frac{2(s_{11} - s_{12})}{s_{44}} \quad (\text{I.12})$$

où les c_{ij} sont les rigidités et les s_{ij} les souplesses.

Quand $A = 1$, le matériau est élastiquement isotrope. En revanche, si $A > 1$, le module d'Young associé à la direction [111] est plus rigide que celui associé à la direction [100]. Si $A < 1$, le module d'Young associé à la direction [100] est plus rigide que celui associé à la direction [111].

Concernant l'ITO, les données issues de la littérature sur l'anisotropie élastique sont peu nombreuses et parfois contradictoires. P. Guo *et al.* [60] ont combiné les signatures de fréquence des modes vibratoires de nanotiges d'ITO avec des simulations par éléments finis pour déterminer les coefficients suivants : $c_{11} = 277,5$, $c_{12} = 107$ et $c_{44} = 33,8 \text{ GPa}$. Ils en déduisent alors un coefficient de Zener $A = 0,39$, correspondant à une forte anisotropie élastique. À partir de ces trois coefficients d'élasticité, ils ont déterminé, selon la direction cristallographique, les modules d'Young suivants : $E[111] = 94,9$, $E[100] = 217,9$ et $E[110] = 110,5 \text{ GPa}$.

Une étude réalisée à partir de mesures de contrainte résiduelle sur les pics de Bragg (222)

et (400) de l'ITO a été menée par M. Veith *et al.* [61]. Un calcul permet d'interpréter des résultats une anisotropie élastique avec une direction [100] légèrement plus rigide que la direction [111], soit un coefficient de Zener légèrement inférieur à 1, en accord avec la conclusion précédente.

I.2.1.3 Caractérisation de l'effet piézorésistif et définition du facteur de jauge G

Appliquer une contrainte mécanique sur un semi-conducteur peut conduire à la modification de ses propriétés électriques. Ce phénomène, appelé piézorésistivité, fait l'objet de nombreuses études, motivées par un important intérêt pour des applications aujourd'hui très répandues [62]. Par exemple, le silicium est un matériau très étudié et bien connu pour ses applications comme capteurs piézorésistifs [63].

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps décrire l'effet piézorésistif, puis nous introduirons le facteur de jauge G qui permet de mesurer la sensibilité électrique sous l'effet d'une contrainte mécanique.

Piézorésistivité dans les semi-conducteurs

Dans un semi-conducteur, les porteurs de charge sont répartis dans des vallées de la structure de bande qui correspondent à différentes directions cristallines et à des masses effectives propres. En déformant le réseau cristallin du matériau, la structure de bande de ce dernier est modifiée. Ainsi, la contrainte externe change la répartition des porteurs de charge entre les différentes vallées. Cette variation affecte la masse effective et par conséquent la mobilité des porteurs de charge [64]. De ce phénomène, il résulte une variation de la résistivité électrique : c'est l'effet piézorésistif qui a été observé pour la première fois par C. S. Smith en 1954 [65]. De façon analogue à la loi de Hooke, la variation de résistivité est liée au tenseur des contraintes σ_{kl} à travers un tenseur d'ordre 4 π_{ijkl} contenant les coefficients de piézorésistivité (I.13).

$$\frac{\Delta\rho_{ij}}{\rho} = \pi_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{I.13})$$

Lorsque la symétrie est cubique, le nombre de coefficients piézorésistifs indépendants est réduit à trois : π_{11} , π_{12} et π_{44} . On peut alors définir des coefficients piézorésistifs longitudinaux π_{long} et transversaux π_{trans} exprimés de la façon suivante [62] :

$$\begin{aligned}\pi_{long} &= \pi_{11} - (\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44})(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_1^2\gamma_1^2 + \beta_1^2\gamma_1^2) \\ \pi_{tran} &= \pi_{12} - (\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44})(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \beta_1^2\beta_2^2 + \gamma_1^2\gamma_2^2)\end{aligned}\quad (\text{I.14})$$

avec $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$, les cosinus de direction selon l'axe longitudinal dans le système de contraintes principales et $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$, l'équivalent dans le sens transversal.

Ainsi, la variation relative de résistivité en fonction des coefficients piézorésistifs longitudinaux et transversaux s'exprime par l'équation I.15.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \pi_{long} \sigma_{long} + \pi_{tran} \sigma_{tran} \quad (\text{I.15})$$

Pour une direction cristalline donnée, la littérature indique souvent des résultats présentés sous la forme des coefficients de piézorésistivité longitudinaux et transversaux [66].

Définition du facteur de jauge G

La sensibilité des dispositifs piézorésistifs est caractérisée par un facteur de jauge. Celui-ci est communément défini comme la variation relative de la résistance électrique $\Delta R/R_0$ rapportée à la déformation mécanique ε (équation I.16).

$$\frac{\Delta R}{R_0} = G \times \varepsilon \quad (\text{I.16})$$

Pour un élément conducteur plan de section $S = L_x \times L_z$ et de longueur L_y , la résistance R est exprimée en fonction de la résistivité ρ dans la formule (I.17). Différencier cette expression permet d'exprimer la variation relative de résistance et de résistivité électrique en fonction des déformations dans le plan $\varepsilon_{xx} = dL_x/L_x$, $\varepsilon_{yy} = dL_y/L_y$ et hors plan $\varepsilon_{zz} = dL_z/L_z$ (équation I.18).

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (\text{I.17})$$

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dL_x}{L_x} - \frac{dS}{S} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dL_x}{L_x} - \frac{dL_y}{L_y} - \frac{dL_z}{L_z} = \frac{d\rho}{\rho} + \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz} \quad (\text{I.18})$$

Deux cas particuliers sont considérés dans la suite : premièrement, l'essai de traction est uniaxial (figure I.12 - (a)) et secondement, l'essai de traction est équi-biaxial (figure I.12 - (b)).

- Dans le cas d'un essai de traction uniaxiale, alors $\varepsilon_{xx} = -\nu\varepsilon_{yy} = -\nu\varepsilon_{zz}$, avec ν le coefficient de Poisson du matériau étudié. L'équation I.18 peut donc être réécrite de la façon suivante :

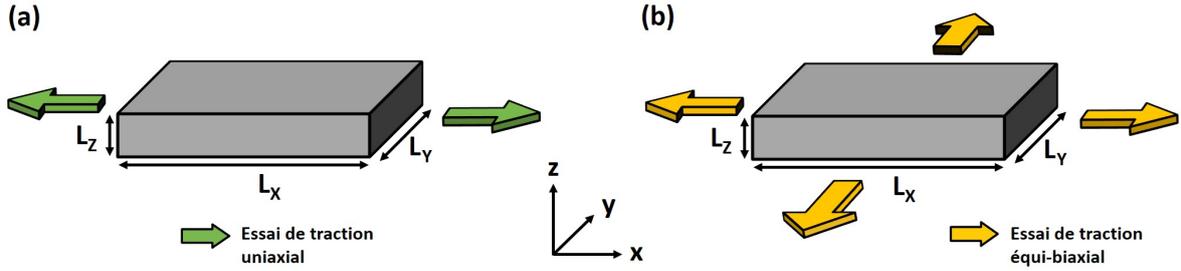


FIGURE I.12 – Géométrie et notation utilisée lors d'un essai de traction (a) uniaxiale et (b) équi-biaxiale d'une couche mince

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + (1 + 2\nu)\varepsilon_{xx} \quad (\text{I.19})$$

Dans ces conditions, le facteur de jauge G est la somme de deux termes : $(\Delta\rho/\rho)/\varepsilon_{xx}$, aussi appelé coefficient piézorésistif effectif, qui est une grandeur intrinsèque du matériau et $(1 + 2\nu)$ qui est un facteur purement géométrique :

$$G = \frac{dR/R}{\varepsilon_{xx}} = \frac{d\rho/\rho}{\varepsilon_{xx}} + (1 + 2\nu) \quad (\text{I.20})$$

— Lors d'un essai de traction équi-biaxiale, les déformations ε_{xx} et ε_{yy} sont supposées égales et $\varepsilon_{zz} = -\frac{2\nu}{1-\nu}\varepsilon_{xx}$. Comme précédemment, l'équation I.18 devient :

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{2\nu}{1-\nu}\varepsilon_{xx} \quad (\text{I.21})$$

Le facteur de jauge G lors d'un essai de traction équi-biaxiale est la somme du coefficient piézorésistif effectif $(\Delta\rho/\rho)/\varepsilon_{xx}$ et du facteur géométrique $\frac{2\nu}{(1-\nu)}$:

$$G = \frac{dR/R}{\varepsilon_{xx}} = \frac{d\rho/\rho}{\varepsilon_{xx}} + \frac{2\nu}{1-\nu} \quad (\text{I.22})$$

La piézorésistivité dans le cas de l'ITO

La piézorésistivité dans le cas du silicium a beaucoup été étudiée et a conduit à des facteurs de jauge importants, de l'ordre de -135 pour du silicium de type n et jusqu'à 175 dans le cas de silicium de type p [62] dans la direction cristallographique [111]. La sensibilité des jauges des semi-conducteurs faiblement dopés, comme dans les précédents cas, est très élevée. Aujourd'hui, plutôt que de chercher à augmenter cette valeur, certains travaux consistent à chercher des matériaux avec un taux de dopage qui conduit à un facteur de jauge plus faible,

mais qui permet son utilisation dans des conditions plus extrêmes [67].

Dans les semi-conducteurs cristallins, les facteurs de jauge peuvent être influencés par le niveau et le type de dopage, ainsi que par la direction cristallographique dans laquelle la contrainte de tension ou de compression est appliquée.

Dans le cas de l'ITO, Fang *et al.* [68] ont étudié la variation du facteur de jauge G , évalué grâce à un système de flexion en configuration quatre points, en fonction de la pression d'oxygène durant le dépôt. La figure I.13 - (a) issue de leurs travaux montre que lorsque le taux d' O_2 augmente lors de l'élaboration, G diminue. Comme il a été vu précédemment dans la partie I.1.2.2, la présence d'oxygène dans la chambre de dépôt influe sur la concentration en porteurs de charge, et par conséquent, sur la structure de bande. Cependant, augmenter la pression d'oxygène pendant le dépôt, intrinsèquement lié à l'augmentation de la proportion d'oxygène dans le film, annihile les lacunes d'oxygène réduisant ainsi le nombre de porteurs de charge. Ce dernier phénomène est responsable d'une forte augmentation de la résistivité (figure I.13 - (b)). Ils montrent ainsi un nouveau compromis entre facteur de jauge et conductivité du matériau dans ce cas spécifique.

S. E. Dyer *et al.* [69] ont également déterminé le facteur de jauge G à l'aide d'un système de flexion en configuration quatre points pour les films d'ITO. G est compris entre -6,5 et -11,4 pour différentes pressions d'oxygène pendant le dépôt. Ces valeurs sont ensuite comprises entre -3,83 et -9,85 lorsque les couches sont recuites sous air à 450°C. Les auteurs n'ont pas observé de liens particuliers entre la pression d'oxygène et la valeur du facteur de jauge G . Une seconde étude, basée sur l'évolution du facteur de jauge en fonction de la température, montre que ce dernier augmente avec la température pour un film d'ITO dit métallique ($\rho = 8,1 \times 10^{-3} \Omega.cm$), tandis qu'il diminue pour un film d'ITO dit semi-conducteur ($\rho = 6,5 \times 10^{-2} \Omega.cm$). Cela indique une forte influence de la résistivité électrique, liée à la concentration en porteurs de charge et à leur mobilité, sur la piézorésistivité des couches.

S. Yang *et al.* [70] ont effectué les mêmes expériences sur des films d'ITO déposés sur Al_2O_3 recuits à 800°C sous air et sous azote puis recuits à 1200°C sous air. Les auteurs ont obtenu des valeurs de facteurs de jauge positives, proche de $G=40$ pour les échantillons recuits sous air et de $G=15$ pour ceux recuits sous azote.

Dans chacun de ces précédents cas, la piézorésistivité des couches d'ITO a été caractérisée en réalisant des essais de traction uniaxiaux.

Le lien étroit entre facteur de jauge et structure de bande peut expliquer les différences

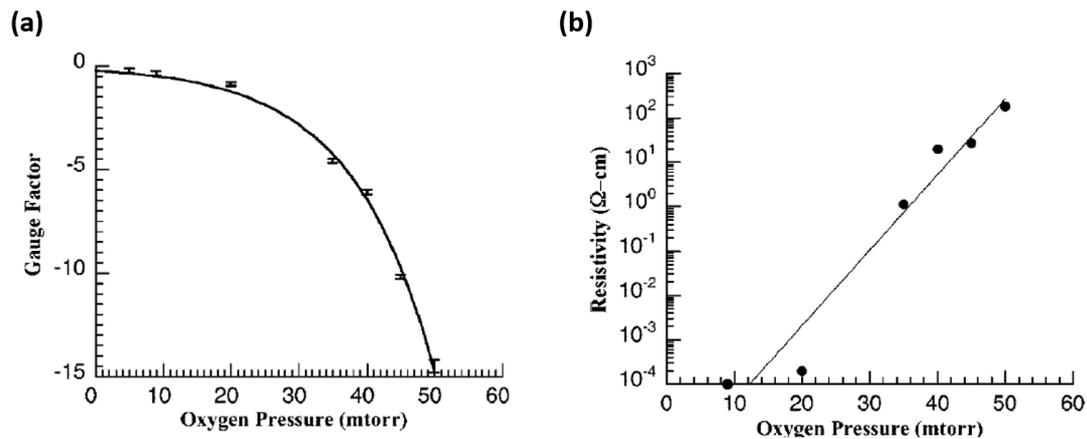


FIGURE I.13 – Facteur de jauge des couches d'ITO élaborées sous différentes pressions d'oxygène

obtenues selon les études. En effet, l'environnement électronique de l'ITO est très dépendant de la structure cristalline et donc des conditions d'élaboration. Aujourd'hui, les rares études sur le sujet ne permettent pas de comprendre en profondeur les mécanismes liés à la piézorésistivité dans l'ITO. De plus, la prise en compte des modifications géométriques dans la caractérisation de la piézorésistivité n'est pas clairement explicitée.

I.2.2 Fissuration des couches minces soumises à une contrainte mécanique

Au-delà de la limite d'élasticité, le comportement mécanique d'un matériau est soit ductile, soit fragile.

Dans le premier cas, cela désigne la capacité du matériau à se déformer de façon non réversible sans que celui-ci ne rompe : c'est la déformation plastique. Ce comportement mécanique est généralement observé pour les matériaux métalliques à structure cubique à faces centrées comme l'or, l'argent ou encore le cuivre, pour lesquels la déformation plastique est régie par la nucléation et le mouvement des dislocations.

Dans le second cas, le comportement mécanique est dit fragile s'il n'y a pas de déformation plastique, cela suppose une rupture brutale dans le cas des matériaux massifs. En revanche, pour un film mince déposé sur un substrat, le passage au-delà de la limite d'élasticité implique un endommagement de la couche qui peut se manifester par un phénomène de fissuration sans pour autant induire sa rupture.

En raison de sa nature céramique, l'oxyde d'indium dopé à l'étain est intrinsèquement fragile [71]. Plusieurs études ont pour objectif de caractériser la réponse mécanique de l'ITO sur substrat en polymère afin de comprendre les mécanismes de déformation et ainsi améliorer les propriétés fonctionnelles des films minces.

D'une façon générale, les phénomènes de fissuration dans les films minces sont rappelés dans ce sous-chapitre, puis un état des lieux sur les techniques utilisées pour la détermination du seuil de fissuration dans l'ITO est présenté.

I.2.2.1 Processus de fissuration

Les développements des systèmes composites flexibles ont motivé l'étude des mécanismes de fissuration de la couche afin de comprendre les processus de dégradation des films minces. Que ce soit lié à des contraintes en tension ou de compression, intrinsèques ou extrinsèques, les couches minces sont soumises à des efforts mécaniques qui peuvent conduire à son endommagement. Ce dernier se manifeste sous la forme de cloquage ou de délaminage dans le cas de contraintes de compression, et sous la forme de fissures pour un matériau soumis à des contraintes en tension. Les différents mécanismes de rupture des films minces supportés sont détaillés dans la publication de J. W. Hutchinson and Z. Suo [72].

De nombreuses études ont pour objectif de comprendre la rupture des matériaux à travers des approches en contraintes, en énergie ou en combinant les deux. Ces approches, résumées par J. Marthelot *et al.* [73] ne sont pas détaillées dans ce manuscrit. Néanmoins, elles sont à la base de nombreux travaux sur la propagation des fissures dans le cas de matériaux fragiles [74, 75, 76]. I. Ben Cheikh *et al.* ont combiné une étude expérimentale à des simulations par éléments finis afin de décrire les mécanismes de fissuration de films minces fragiles déposés sur des substrats flexibles et de prédire la saturation du processus [77]. En particulier, ils ont confirmé un résultat communément acquis concernant le processus de fissuration avec la contrainte en trois étapes successives :

- Un premier régime correspondant à l'apparition des premières fissures sans organisation spatiale identifiable. Chaque nouvelle fissure est nucléée à partir d'un défaut (du film et/ou des interfaces) et peut se propager si l'énergie élastique relâchée est supérieure à l'énergie de rupture.
- Un second régime, intermédiaire, où de nouvelles fissures apparaissent et interagissent avec celles déjà existantes.
- Un dernier régime correspondant à l'absence de nouvelles fissures, caractéristique de la saturation de la densité de fissures dans le film.

Beaucoup de résultats reportés dans la littérature proviennent d'expériences réalisées à partir d'essais de traction uniaxiaux. Dans ces conditions, les fissures sont perpendiculaires à la direction de traction.

Certaines études, plus rares, sont menées à partir d'essais de traction biaxiaux, avec des résultats montrant des organisations spatiales plus complexes. La figure I.14 - (a) montre un exemple de processus typique de morphologie du réseau de fissures (motif similaire à une image de boue séchée) obtenu dans cette configuration par Y. Leterrier *et al.* [78], pour laquelle les auteurs ont mesuré la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée (figure I.14 - (b)). Des motifs particuliers ont également été observés par D. Faurie *et al.* [79] en déformant de façon équi-biaxiale ou non des films minces de nickel déposés sur des substrats en polyimide.

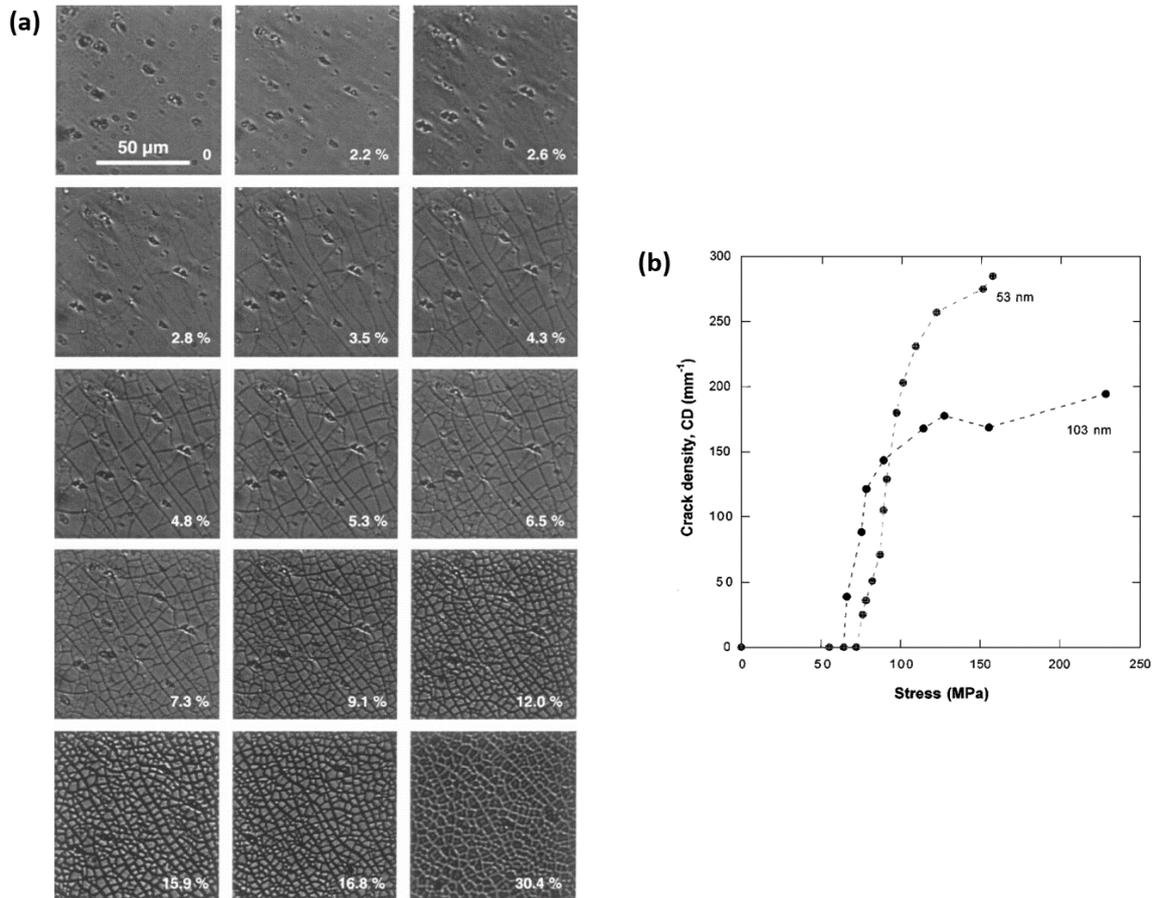


FIGURE I.14 – a) Processus de fissuration de revêtements SiO_x de 53 nm sur substrat en polymère PET lors d'un essai de traction équi-biaxiale, (b) variation de la densité de fissures en fonction de la contrainte pour deux épaisseurs de film (53 et 103 nm) [78].

I.2.2.2 Détermination du seuil de fissuration dans le cas des films minces d'ITO

Les premiers stades de fissuration des films minces sont expérimentalement difficiles à déterminer. Le seuil de fissuration (ou COS, de l'anglais "crack onset") est néanmoins un élément clé dans la caractérisation de matériaux transparents et conducteurs. Aujourd'hui, les principales techniques de caractérisation du seuil de fissuration qui existent combinent, dans le cas des films d'ITO, des essais de traction à des mesures optiques et électriques. Les mesures optiques permettent de relier la déformation à une densité de fissures tandis que les mesures électriques associent une perte de la conductivité à une déformation caractéristique de la fin du domaine élastique.

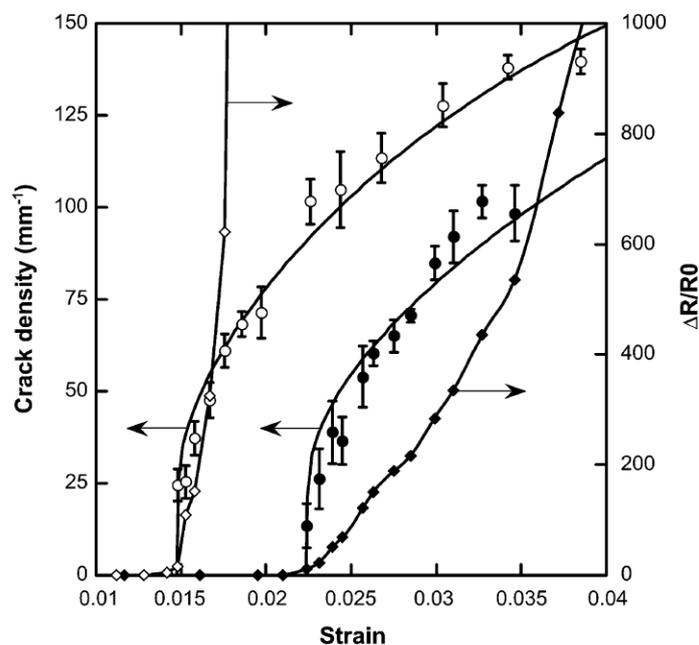


FIGURE I.15 – Densité de fissures et variation de la résistance électrique normalisée en fonction de la déformation pour des films minces d'ITO d'une épaisseur de 50 nm et de 100 nm [8].

Différentes études ont été menées grâce à ce couplage de techniques. Par exemple, Y. Leterrier et al. [8] ont étudié le seuil de fissuration de couches d'ITO déformées de façon uniaxiale, caractérisé par microscopie optique et par des mesures de résistances électriques 2 points. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure I.15. L'augmentation simultanée de la densité de fissures et de la résistance électrique observée permet de déterminer la déformation associée au seuil de fissuration. Ainsi, ils ont démontré que les couches les moins épaisses étaient les plus résistantes. Ce phénomène est corrélé à l'augmentation des contraintes résiduelles de compression, bénéfiques pour l'intégrité mécanique du film d'ITO.

Plus récemment, H. Machinaga *et al.* [80] ont évalué la résistance à la rupture de films d'ITO soumis à une contrainte uniaxiale grâce à des mesures de diffraction de rayons X *in situ* sur installation synchrotron couplées à des mesures de résistances électriques. À notre connaissance, le dispositif utilisé dans cette étude, appliqué à ce type d'expérience sur l'ITO, est l'unique exemple de la littérature à combiner ces deux méthodes. Cela a permis aux auteurs d'avoir accès à la distance inter-réticulaire des plans (222) de l'ITO au cours de l'essai de traction. Ils ont ainsi pu montrer par deux méthodes que plus la température de recuit est importante, plus le seuil de fissuration est retardé.

Le tableau I.1 non exhaustif regroupe différentes études ayant pour objectif de caractériser des valeurs du seuil de fissuration de films minces d'ITO. Le COS, obtenu par différentes méthodes est compris entre 1,1 % et 3,5 % selon les travaux. Les différentes conditions d'élaboration des couches est une source d'explication qui peut justifier les écarts observés entre les résultats obtenus.

TABLEAU I.1 – Résumé des seuils de fissuration de couches minces d'ITO issus de différentes études pour des essais de traction uniaxiaux.

Auteurs	Substrat	Épaisseur (nm)	Seuil de fissuration (%)		
			Résistance électrique	Microscopie optique	Diffraction de rayons X
D.R. Cairns <i>et al.</i> [7]	PET	105	2 - 2,5	2 - 2,5	×
Z. Chen <i>et al.</i> [81]	PET	108	1,1	×	×
C. Peng <i>et al.</i> [9]	kapton®	80	3,5	1,59	×
Y. Leterrier <i>et al.</i> [8]	HC/Polyester/HC	100	1,42 ± 0,07	1,28	×
M.N. Saleh <i>et al.</i> [82]	PET	100	1,4	1,4	×
H. Machinaga <i>et al.</i> [80]	PET	25	2,8	×	2

Dans chacune des études rapportées, le seuil de fissuration de l'ITO est évalué dans le cas d'essais uniaxiaux. Ces types d'essai sont peu représentatifs des conditions d'usage de l'ITO sur substrat flexible comme nous le verrons ci-après (voir section I.2.3). De plus, le couplage des mesures de microscopie optique et de résistance électrique est sujet à l'interprétation des résultats. En revanche, la caractérisation par diffraction de rayons X est une technique difficile à mettre en place mais elle donne un accès direct à l'évolution de la déformation élastique dans la couche mince et donc à une relaxation induite par la présence de fissures. De plus, la déformation de la microstructure, responsable des modifications de la structure de bande, et

par conséquent, des différences dans les propriétés physiques observées, peut être finement analysée. Enfin, la diffraction de rayons X apparaît être un moyen idéal pour étudier des systèmes plus originaux comme des matériaux macroscopiquement anisotropes ou sous la forme de multicouches.

I.2.3 Chargements biaxiaux et surface de charge

Les études menées sur le comportement mécanique de l'ITO présentées dans la partie I.2.2.2 concernent des essais de traction uniaxiaux. Ce cas simple n'est pas représentatif des conditions réelles de sollicitations auxquelles sont soumis les revêtements d'ITO en service. En effet, ceux-ci sont souvent sujets à des chargements complexes qui conduisent à des comportements mécaniques particuliers qu'il convient de caractériser par des chargements biaxiaux. Plusieurs méthodes existent afin de reproduire des états de contraintes biaxiales. De façon non exhaustive, on retrouve les essais de gonflement, utilisés dans le but de générer des contraintes équi-biaxiales [83]. La technique "ring-on-ring test" consiste en l'utilisation de deux anneaux concentriques qui permettent d'obtenir des contraintes équi-biaxiales de tension ou de compression de façon continue ou en alternance [84]. Néanmoins, ces techniques restreignent les possibilités de sollicitations mécaniques puisqu'elles n'autorisent que les déformations équi-biaxiales.

Des échantillons cruciformes sont déformés à l'aide d'une machine de traction biaxiale qui permet de contrôler l'amplitude des deux contraintes principales appliquées et d'explorer ainsi un domaine de déformations plus étendu [55, 85]. Ce type de dispositif autorise différents ratios de contraintes principales appliquées à chacune des deux branches de l'éprouvette cruciforme grâce à deux axes de chargement indépendants. Ainsi, plusieurs zones de contraintes sont accessibles comme résumé sur la figure I.16.

La combinaison des essais de traction biaxiaux à des mesures DRX *in situ* donne la possibilité de mesurer la contrainte à la rupture pour chacun des états de déformation. Ainsi, le comportement mécanique du matériau est déterminé à travers la surface de charge f . Cette approche mathématique permet de délimiter le domaine où la déformation est élastique dans le matériau. La surface de charge est définie en fonction de σ_e , une contrainte dite équivalente, calculée à partir des contraintes principales du matériau, et σ_0 la limite d'élasticité (équation I.23). Le matériau suit un comportement élastique tant que $f(\sigma) \leq 0$.

$$f(\sigma) = \sigma_e - \sigma_0 = 0 \quad (\text{I.23})$$

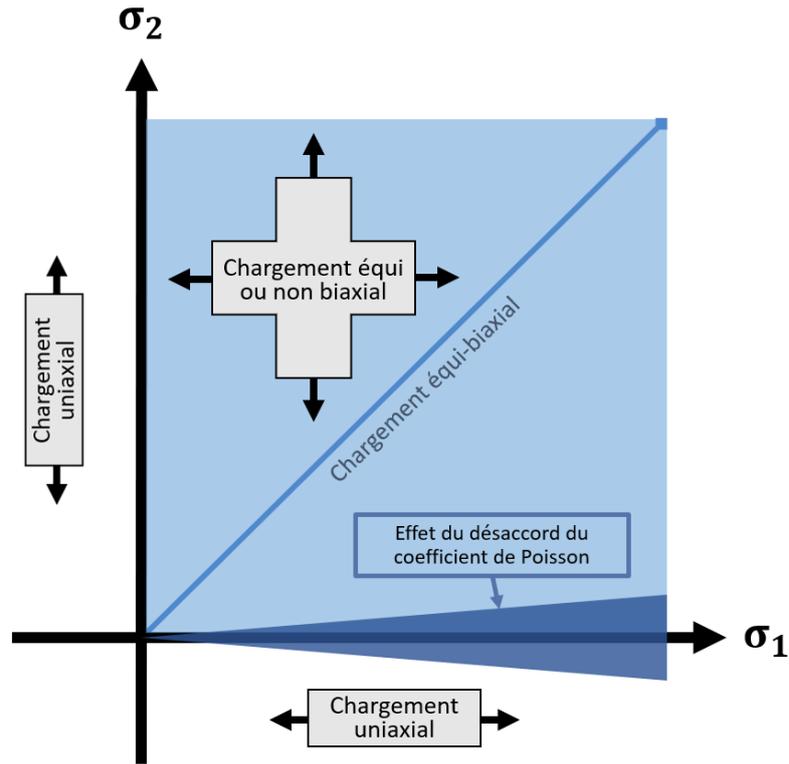


FIGURE I.16 – Carte des possibilités de chargements mécaniques avec une machine de traction biaxiale

Néanmoins, le dispositif expérimental présenté à la figure I.16 donne uniquement accès aux contraintes de tension, positives par convention. Plusieurs critères ont été développés dans la littérature, décrivant l'entièreté de la surface de charge avec une approche phénoménologique. Deux types de critères sont utilisés : critères de plasticité pour les matériaux ductiles et critères de rupture ou de fracture pour les matériaux fragiles. Pour les décrire, il faut d'abord rappeler que le champ de contraintes est représenté en un point du matériau par un tenseur des contraintes symétrique et d'ordre 2 :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I.24})$$

Il existe une base orthonormée pour laquelle cette précédente matrice est une matrice diagonale. Ainsi, $\bar{\bar{\sigma}}$ peut se réécrire de la façon suivante :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I.25})$$

Dans ce repère, les contraintes sont appelées contraintes principales et correspondent aux valeurs propres du tenseur $\bar{\bar{\sigma}}$. La notation matricielle de Voigt est utilisée dans le but de réduire le nombre d'indices dans le cas d'une matrice symétrique. On peut ainsi réécrire le tenseur des contraintes :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{I.26})$$

Plusieurs critères théoriques ont été proposés dans le but de prédire l'endommagement du matériau lorsqu'il est soumis à des chargements combinés, non parfaitement uniaxiaux. Dans la plupart des cas, la théorie de von Mises ou critère de l'énergie de distorsion élastique est considérée comme la plus fiable et la plus pertinente. Cependant, pour les matériaux fragiles, le critère de Rankine ou encore celui du frottement interne de Mohr sont les plus appropriés [86]. Nous allons décrire ces deux derniers critères, les plus adaptés au cas de l'ITO, afin de pouvoir ensuite les confronter à nos résultats dans la suite de ce manuscrit.

Critère de Rankine

Ce critère, aussi appelé critère de la contrainte maximum, suppose que la rupture du matériau intervient lorsque l'une des contraintes principales atteint une valeur maximale, correspondant à la limite d'élasticité déterminée par un essai de traction uniaxiale :

$$\max(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = \sigma_{rt} \quad (\text{I.27})$$

Dans cette équation, σ_{rt} représente la contrainte à la rupture. En considérant un état de contraintes biaxiales, la surface de charge est alors représentée par un carré hors duquel tout couple de coordonnées (σ_1, σ_2) est synonyme de rupture du matériau (voir figure I.17).

Critère de Mohr

Un second critère permet d'introduire une dissymétrie traction-compression en associant une limite d'élasticité en traction σ_{rt} et en compression σ_{rc} . Ce critère, appelé critère de Mohr ou théorie de frottement interne, est défini de la façon suivante :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_{rt}} + \frac{\sigma_2}{\sigma_{rc}} = 1 \quad (\text{I.28})$$

La représentation graphique de la surface de charge avec cette approche, présentée à la figure I.17, permet la comparaison des critères dans le cas d'un état de contrainte à deux dimensions. Cela montre que les limites d'élasticité sont différentes selon les théories en torsion pure, c'est-à-dire pour $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = -1$. En chargement équi-biaxial, on représente ici la rupture du matériau pour le même couple de contraintes (σ_1, σ_2) en traction mais différent en compression.

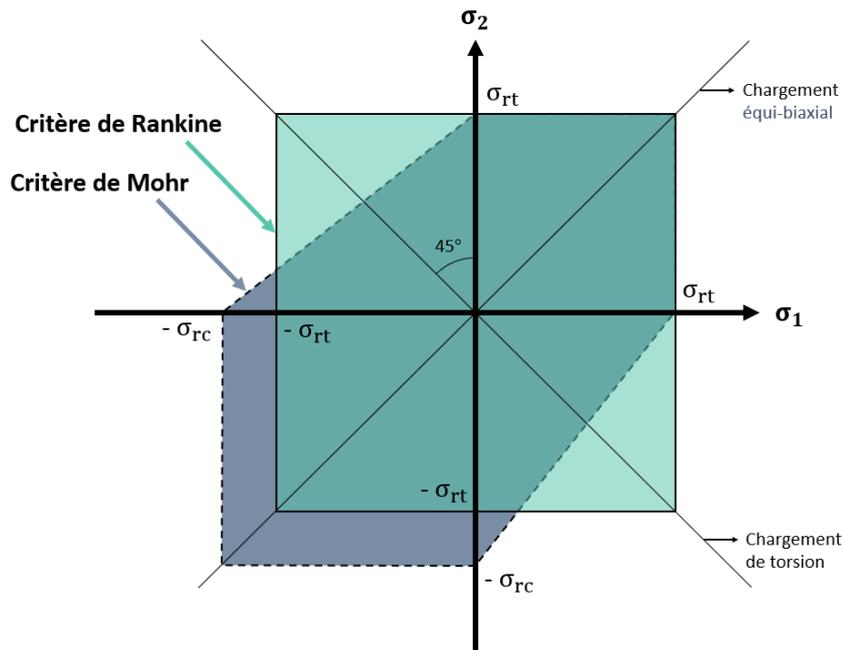


FIGURE I.17 – Représentation des critères de rupture dans le plan des contraintes planes

I.3 Synthèse bibliographique

Parmi les oxydes transparents et conducteurs, l'ITO est un matériau clé choisi aujourd'hui pour ses applications en électronique transparente. Son utilisation nécessite de comprendre les enjeux concernant la fiabilité et la stabilité des propriétés électriques des films minces d'ITO déposés sur des substrats flexibles soumis à une déformation externe complexe.

Dans ce chapitre, les différentes raisons expliquant le comportement transparent et conducteur de l'ITO ont été énoncées. Les nombreuses études menées jusqu'à présent ont montré que son caractère transparent est lié à un grand gap électronique tandis que la conduction élec-

trique est implicitement liée au dopage à l'étain et à la concentration en lacunes d'oxygène.

Le facteur de mérite reliant ces deux propriétés antinomiques sera calculé dans le cas des échantillons élaborés au cours de cette thèse afin de situer les performances des couches minces d'ITO étudiées par rapport aux autres études déjà existantes.

L'intérêt de ce travail de thèse est de caractériser finement les comportements électriques et mécaniques de l'ITO déposé sur un substrat flexible. D'une part, les résultats reportés dans la littérature concernant les propriétés mécaniques intrinsèques de l'ITO sont sujets à discussion. Ainsi, plusieurs techniques de mesure des coefficients d'élasticité ont été mises en œuvre mais elles aboutissent à des valeurs dispersées. Cela peut en partie s'expliquer par des conditions d'élaboration des films d'ITO variables qui conduisent à des valeurs de coefficients d'élasticité différentes. Il est donc important de connaître l'influence des conditions de dépôts des échantillons sur les propriétés mécaniques.

D'autre part, le comportement électrique de l'ITO soumis à une déformation externe a auparavant été étudié par des méthodes combinant des essais de traction uniaxiaux à des mesures électriques et des observations au microscope optique. Ces différents travaux ont permis de montrer que l'ITO est un matériau fragile à température ambiante. Ainsi, la fissuration dans l'ITO est un processus brutal apparaissant à des valeurs de déformations très différentes selon les études, variant de 1,1 % jusqu'à 3,5 % pour une épaisseur de film d'environ 100 nm.

L'objectif dans cette étude est de combiner ces deux derniers aspects dans le but d'associer une variation de résistivité électrique à un comportement mécanique et ainsi en comprendre les mécanismes. Cette description plus complète du comportement électro-mécanique de l'ITO peut être réalisée grâce à des essais de traction biaxiaux sur installation synchrotron. En effet, la diffraction des rayons X permet de sonder chacun des constituants cristallins du composite et la quantité de photons par unité de temps du synchrotron nous permet de réaliser des essais mécaniques *in situ* sur des couches très minces dans des temps de collecte très courts. Le suivi *in situ* de la réponse mécanique des différentes couches déposées sur un polymère est effectué au travers d'expériences de diffraction de rayons X, couplées à des mesures de résistivité électrique par la méthode Van der Pauw. De plus, les chargements biaxiaux permettent de s'approcher des conditions réelles d'usage de ces composites film-polymère comparés à des essais uniaxiaux. Enfin, la combinaison de ces différentes techniques permet la caractérisation précise de la piézorésistivité de l'ITO, aujourd'hui très peu étudiée dans la littérature.

Chapitre II

Élaboration et méthodes de caractérisation de couches minces d'ITO déposées sur un substrat flexible

Sommaire

II.1	Élaboration par pulvérisation ionique	45
II.1.1	Principe de la pulvérisation par un faisceau d'ions	45
II.1.2	Conditions et suivi de l'élaboration des films d'ITO	48
II.1.3	Choix et préparation des substrats	49
II.1.4	Motivations concernant la géométrie des films minces	51
II.2	Méthodes de caractérisation des échantillons	53
II.2.1	Mesure des propriétés électriques des films minces	53
II.2.1.1	Mesure de la résistivité électrique - méthode de Van der Pauw	53
II.2.1.2	Densité et mobilité des porteurs de charge	58
II.2.2	Spectrophotométrie	58
II.2.3	Microscopie électronique à balayage	59
II.2.4	Méthodes de caractérisation utilisant un faisceau de rayons X	60
II.2.4.1	Diffraction de rayons X	61
II.2.4.2	Mesure d'épaisseur par réflectométrie de rayons X	62
II.2.4.3	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	63
II.2.4.4	Texture cristallographique des films	63
II.2.4.5	Détermination des états de déformation/contrainte	65
II.3	Expériences menées au Synchrotron SOLEIL	66
II.3.1	Ligne de lumière DiffAbs	68
II.3.2	Description de la machine de traction biaxiale	69
II.3.3	Corrélation d'images numériques	71
II.3.4	Implémentation du dispositif de mesure électrique Van der Pauw	73
II.3.5	Traitement des images de diffraction de rayons X	74

II.3.6	Exploitation typique d'un essai de traction	78
II.3.6.1	Vue générale des mesures réalisées au cours du temps	79
II.3.6.2	Comportement des résistances électriques transverses et calcul de la résistivité associée	80
II.3.6.3	Déformation élastique du réseau cristallin en fonction de la déformation macroscopique	82
II.3.6.4	Variation relative de la résistivité électrique en fonction de la déformation macroscopique	85

Dans ce chapitre, les moyens mis en œuvre pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons étudiés au cours de ce travail de thèse sont présentés. Une première partie est consacrée à la description du processus de dépôt des couches minces. Elle est suivie des conditions expérimentales et des choix qui ont été faits quant à la géométrie des films d'ITO. Les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des propriétés électriques, optiques, morphologiques, structurales et mécaniques des couches minces sont expliquées dans une seconde partie. Enfin, le synchrotron SOLEIL et la ligne DiffAbs sont brièvement présentés, et les techniques permettant le suivi *in situ* du comportement électro-mécanique des films d'ITO déposés sur un substrat flexible, dont les résultats sont la partie majeure de cette thèse, sont détaillés dans une troisième partie.

II.1 Élaboration par pulvérisation ionique

Ce travail de thèse est articulé autour de la compréhension du comportement électro-mécanique de films minces d'ITO déposés sur un substrat flexible. En particulier, l'influence de la microstructure et de l'architecture sur les propriétés physiques des couches est étudiée. Ces deux aspects sont directement liés aux paramètres d'élaboration des échantillons. C'est pourquoi, une attention particulière est portée sur l'étape de dépôt des couches minces dans le développement de ce travail. Dans un premier temps, la méthode de dépôt par pulvérisation, puis, les différentes étapes de préparation et d'élaboration des échantillons sont présentées dans cette partie.

II.1.1 Principe de la pulvérisation par un faisceau d'ions

La croissance des films minces requiert un environnement et des conditions de dépôt contrôlés. Aujourd'hui, de nombreuses techniques de dépôt existent, basées sur le principe de condensation d'une vapeur sursaturée à la surface du substrat. Ces vapeurs sont créées à partir d'un processus physique (PVD : « Physical Vapour Deposition » en anglais) ou chimique (CVD : « Chemical Vapour Deposition » en anglais).

Parmi les méthodes PVD, les dépôts par pulvérisation ionique ont été choisis dans le cadre de cette étude pour l'élaboration des échantillons. Cette technique de dépôt offre plusieurs avantages dont une bonne adhésion des films minces sur substrat grâce à un processus de dépôt énergétique lié au phénomène de martèlement atomique (« atomic peening » en anglais). La neutralité du flux incident offre également la possibilité de pulvériser des cibles isolantes et conductrices.

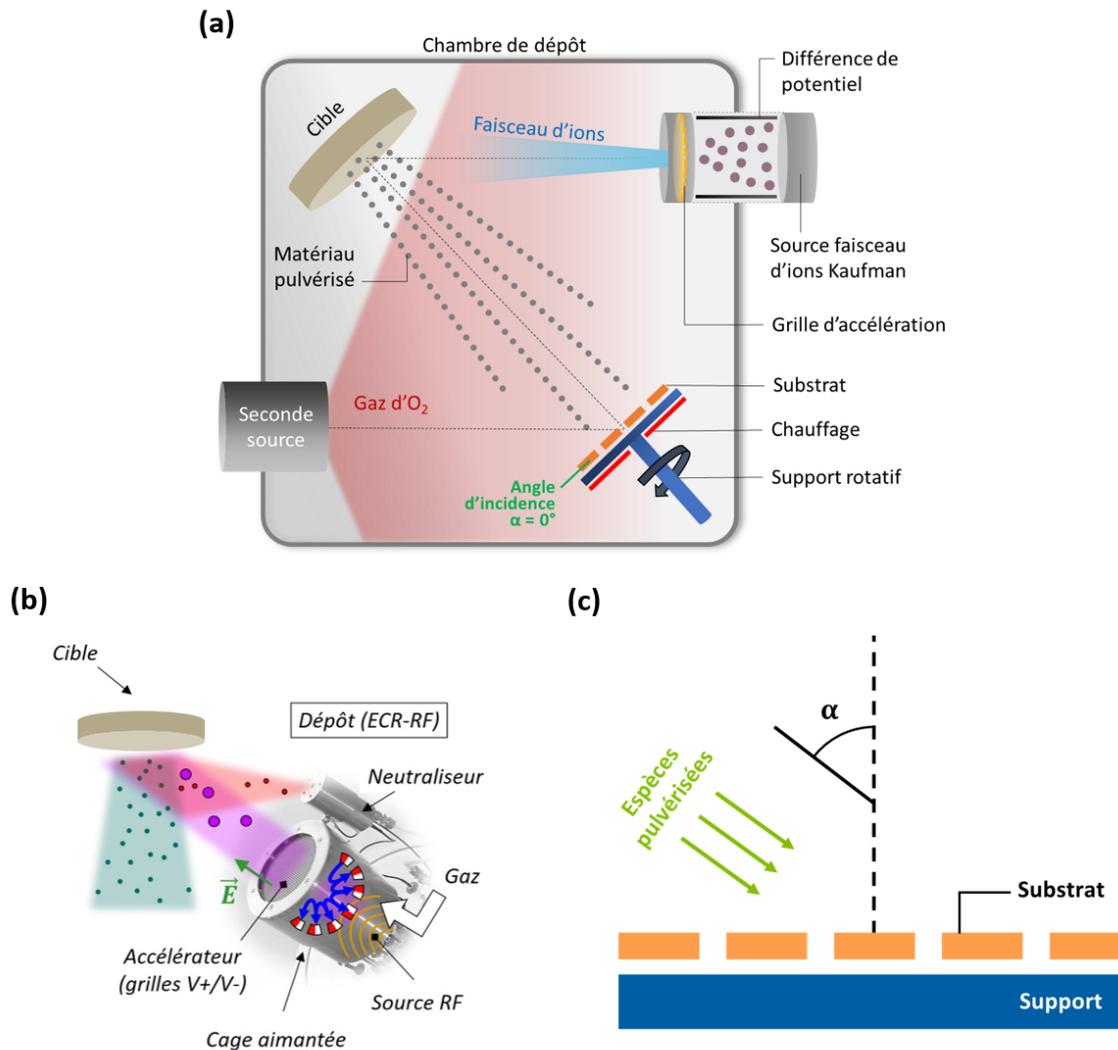


FIGURE II.1 – (a) Chambre de dépôt « Nordiko 3000 ». (b) Schéma de principe du canon de pulvérisation. (c) Visualisation de l'angle d'incidence α des espèces pulvérisées pendant un dépôt.

La pulvérisation ionique est un cas particulier de pulvérisation cathodique. Le principe général est basé sur le dépôt d'espèces pulvérisées à la suite du bombardement d'un matériau cible par un gaz ionisé. Dans le cas de la pulvérisation ionique, le faisceau d'ions est directement focalisé sur la cible, celle-ci étant isolée du plasma. Des ions positifs sont générés au niveau d'une source radio-fréquence (canon primaire). L'application d'une différence de potentiel entre la cathode et l'anode va permettre l'extraction des ions du plasma et leur focalisation vers la cible, avec des énergies de l'ordre du keV. Le dispositif utilisé au laboratoire (figure II.1 - (a)) est constitué d'une enceinte de dépôt appelée « Nordiko 3000 » et équipée de deux canons à ions, d'un porte-substrat et d'un porte-cibles qui peut accueillir jusqu'à quatre cibles différentes facilitant ainsi le dépôt de multicouches. Le canon primaire (encore appelé « canon de pulvérisation »), dont le principe de fonctionnement est reporté à la figure II.1 - (b),

permet l'obtention, par excitation radiofréquence, d'un faisceau d'ions (typiquement argon ou xénon). Ces derniers sont accélérés par une tension ajustable de l'ordre du kV, avec des énergies s'étalant de 50 à 1500 eV. L'utilisation de grilles concaves en molybdène et d'un iris elliptique en tantale permet sa focalisation au centre de la cible, évitant ainsi la pulvérisation des parois de l'enceinte susceptible d'introduire des impuretés dans les couches obtenues. L'angle d'incidence entre le faisceau primaire et la cible est fixé à 45°. La cible est refroidie par une circulation d'eau au niveau du porte-cible. La divergence du faisceau due à la répulsion électrostatique des ions positifs et aux effets de charge de la cible est évitée en injectant des électrons à la sortie du canon primaire, par le biais des neutraliseurs. Un canon secondaire peut aussi être utilisé au cours du dépôt, soit en tant qu'assistance avec des gaz rares (Ion Beam Assisted Deposition - IBA) pour fournir un supplément d'énergie aux atomes atteignant le film en cours de croissance, soit pour effectuer un dépôt réactif en introduisant un gaz chimiquement actif (oxygène dans le cas de cette étude). Le vide dans l'enceinte est assuré par deux pompes cryogéniques qui permettent d'établir une pression dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-6} Pa.

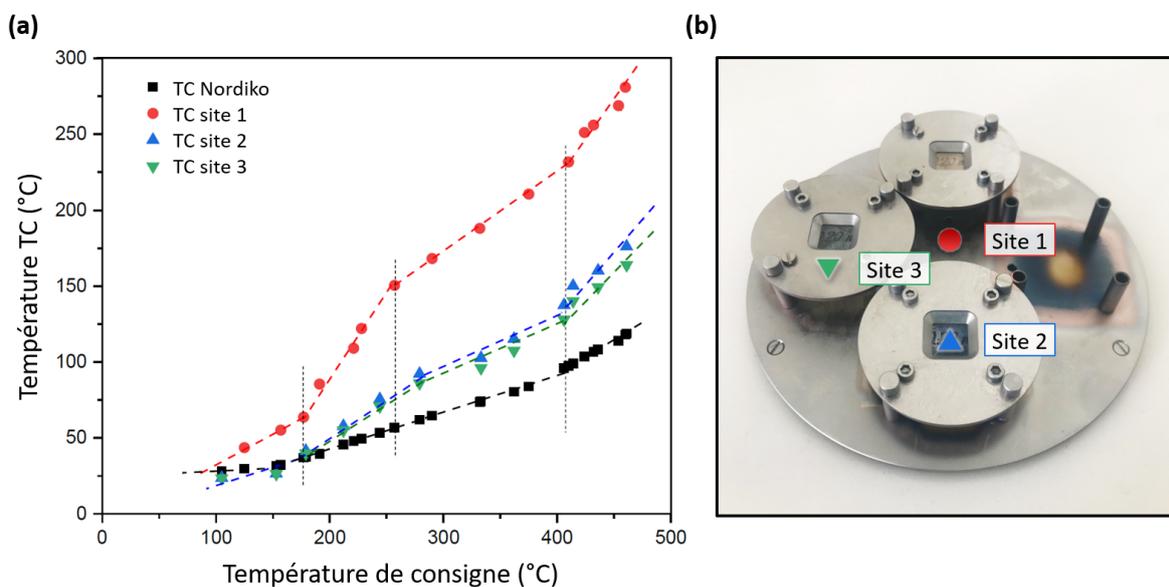


FIGURE II.2 – (a) Température stabilisée mesurée par les thermocouples (TC) en fonction de la température de consigne sur les différents sites. (b) Porte échantillon en acier utilisé dans le bâti « Nordiko 3000 » pour les dépôts de couches minces sur les éprouvettes cruciformes. Le dépôt sera fait à travers le masque carré.

Le substrat, placé à 23 cm de la cible, peut être chauffé jusqu'à 700°C au cours du dépôt et mis en rotation afin d'assurer un dépôt homogène en épaisseur et en composition. Une étude menée en parallèle à ce travail de thèse a permis de montrer un écart entre la température

de consigne et la température réelle mesurée au niveau de l'échantillon. La figure II.2 - (a) témoigne de cet écart important. Par exemple, pour une température de consigne de 350°C, la température mesurée sur le site 1 est de l'ordre de 200°C, soit une diminution de 43%. De plus, il apparaît que cette différence de température est accentuée avec l'utilisation du porte échantillon adapté aux éprouvettes pour les essais de traction (figure II.2 - (b)). En effet, la température mesurée sur le site 2 (dépôt sur l'éprouvette de traction) et sur le site 3 (dépôt sur les substrats choisis pour la caractérisation initiale) est proche de 100°C pour une température de consigne de 350°C. Cette dernière valeur de consigne a été choisie pour l'élaboration des échantillons en température.

Une caractéristique importante qui apparaît dans la littérature pour la pulvérisation cathodique est l'énergie des particules pulvérisées et rétrodiffusées. Cette énergie peut atteindre plusieurs dizaines d'eV en moyenne avec des distributions s'étalant jusqu'à plusieurs centaines d'eV. Cet aspect énergétique peut conduire à des phénomènes multiples tels que la désorption des gaz faiblement adsorbés à la surface du substrat ou encore la création des défauts dans la couche déposée (martèlement atomique). Cet aspect énergétique durant l'élaboration des films d'ITO sera discuté plus en détail dans le chapitre III.

II.1.2 Conditions et suivi de l'élaboration des films d'ITO

Une démarche systématique en plusieurs étapes est adoptée pour chaque dépôt réalisé :

- Insertion dans l'enceinte de dépôt des substrats vierges.
- Pompage jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-6} Pa (environ une demie journée).
- Décapage de la cible d'ITO (composée à 90%*m* de In_2O_3 et 10%*m* de SnO_2) avec trois paliers successifs de 10 minutes à des courants de grille positifs croissants (de 40, 60 et 80 mA). Cette étape permet un nettoyage et un préchauffage progressif de la cible.
- Dépôt des couches avec une tension de grille positive de 1200 eV à une pression de travail comprise entre 4×10^{-3} et 6×10^{-3} Pa.
- Refroidissement avant retour à la pression ambiante.

Comme expliqué précédemment, plusieurs paramètres expérimentaux liés au bâti « Nordiko 3000 » sont accessibles. Ils permettent de faire varier les conditions de dépôt des films minces d'ITO et par conséquent, d'élaborer des échantillons avec différentes microstructures et architectures. La figure II.3 résume les conditions d'élaboration organisées de façon à représenter les différentes études envisagées au cours de cette thèse. Dans ce manuscrit, aucun

résultat concernant l'élaboration de couches minces déposées avec un angle d'incidence variable α n'est abordé.

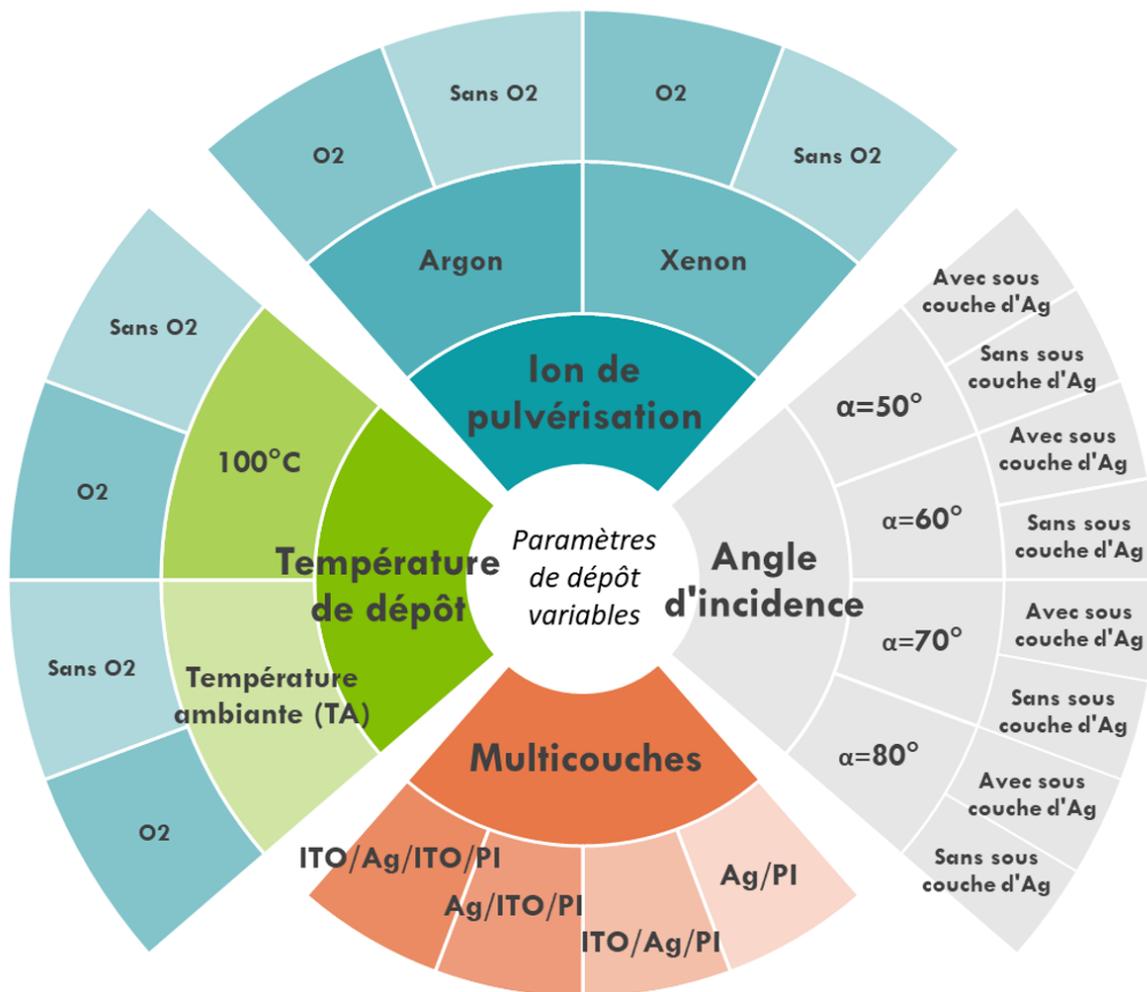


FIGURE II.3 – Conditions d'élaboration des différents échantillons étudiés. L'épaisseur e des couches d'ITO est de 400 nm excepté dans le cas de multicouches où $e_{ITO}=70$ nm et $e_{Ag}=18$ nm.

II.1.3 Choix et préparation des substrats

Les films minces étudiés ont été déposés sur divers substrats de taille et géométrie adaptées à chacune des techniques expérimentales. Des substrats de silicium ont été choisis pour la caractérisation de l'épaisseur des films d'ITO par réflectométrie de rayons X, de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) et de la composition chimique par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Des substrats de quartz transparents ont permis de mesurer la transparence des couches d'ITO par spectrophotométrie. Enfin, des

substrats de forme carrée (15x15 mm) en Kapton® ont été utilisés pour réaliser les mesures électriques initiales ainsi que les figures de pôles des couches étudiées.

Concernant les essais de traction biaxiaux réalisés sous rayonnement synchrotron, des éprouvettes cruciformes en Kapton® d'épaisseur 125 micromètres ont été utilisées. La géométrie de ces dernières a été optimisée afin d'obtenir un champ des déformations homogène en leur centre (cf. paragraphe II.1.4). Le choix du substrat en Kapton polyimide (PI) développé par la société DuPont de Nemours™ a été dicté par ses caractéristiques exceptionnelles dont une résistance élevée à la traction, une conductivité électrique basse et une grande stabilité thermique jusqu'à 350°C, sa température de transition vitreuse étant située vers 360°C. La découpe des substrats selon les dimensions déterminées dans le cadre de la thèse de Soundès Djaziri [87] et présentées à la figure II.4 est réalisée au laboratoire Pprime.

Une phase de nettoyage des substrats est réalisée avant chaque dépôt afin d'éviter toute pollution susceptible d'être à l'origine de la dégradation du film. Ainsi, les substrats sont plongés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 5mn puis sont nettoyés à l'éthanol et séchés sous flux d'argon. Ils sont ensuite directement introduits dans la chambre de dépôt du bâti de pulvérisation ionique « Nordiko 3000 ». La taille et la configuration du bâti et le porte échantillon permettent l'introduction de quatre éprouvettes de traction simultanément.

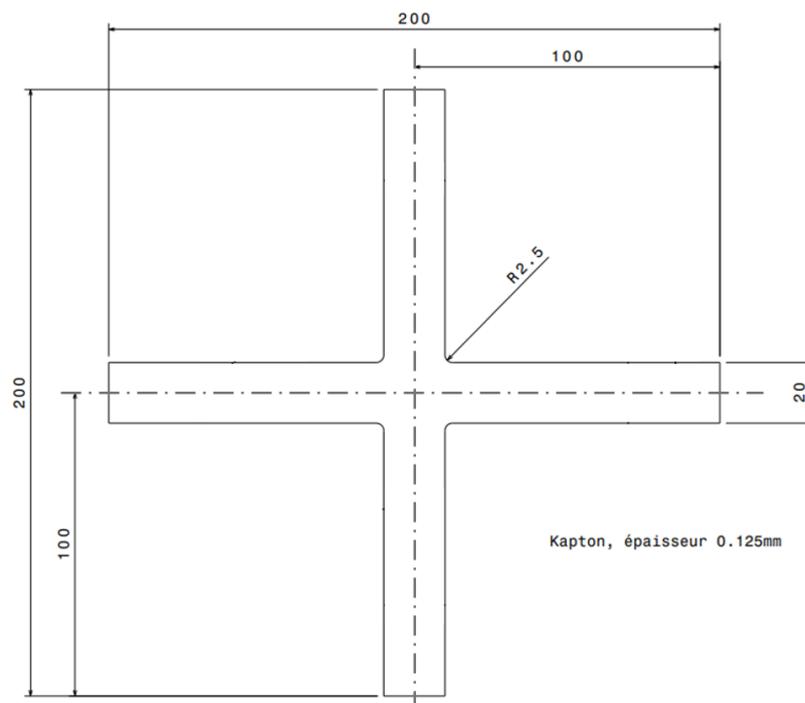


FIGURE II.4 – Géométrie des éprouvettes de traction utilisées pour les essais mécaniques (unités exprimées en mm)

II.1.4 Motivations concernant la géométrie des films minces

Historiquement, les essais de traction biaxiaux sur un substrat flexible cruciforme réalisés au sein de l'équipe étaient effectués sur des films minces de forme circulaire. Dans le cadre de cette thèse, la décision a été prise d'étudier des couches de forme carrée afin d'optimiser plusieurs aspects. En effet, les choix de la géométrie carrée et des dimensions du film conditionnent respectivement l'analyse et la qualité de l'expérience.

Tout d'abord, la géométrie carrée permet d'appliquer des modèles analytiques aux résultats obtenus à partir des mesures de résistivité électrique avec la méthode de Van der Pauw. De plus, une fois que le film mince est déformé, le calcul des résistivités électriques transverses ρ_{xx} et ρ_{yy} fait appel à une résolution non analytique décrite par plusieurs modèles [88, 89], qui seront explicités dans la section II.2.1.1. Enfin, des facteurs de corrections pour la position des points de contact lors d'une mesure électrique 4 pointes peuvent être appliqués pour des films de forme carrée [90].

Ensuite, le choix des dimensions repose sur la minimisation des sources d'erreurs de mesure lors de l'essai de traction. En effet, l'éprouvette de traction de forme cruciforme permet d'obtenir une zone homogène de déformation en son milieu. La figure II.5 - (a) est une représentation des contraintes de Von Mises calculées au centre de l'éprouvette par éléments finis à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Cette simulation a été réalisée en appliquant un déplacement identique sur chacune des branches, reproduisant ainsi un essai de traction équi-biaxiale sur le substrat avec les coefficients d'élasticité $E_s = 3,1$ GPa et $\nu_s = 0,35$ du matériau polyimide implémenté dans le logiciel. Ce résultat montre que la contrainte est la plus faible au centre de l'éprouvette sur une zone relativement homogène tandis qu'elle est la plus importante au niveau des quatre congés. Par conséquent, ces quatre zones vont plastifier plus rapidement lors d'un essai mécanique.

Toutefois, l'objectif *in fine* est l'étude de la déformation dans le film mince déposé sur l'éprouvette. Par conséquent, il est préférable d'éviter les gradients de déformation dans cette zone afin de minimiser les sources d'erreurs pour les mesures de diffraction de rayons X et de résistivité électrique 4 pointes. Il convient par conséquent de quantifier le gradient de contrainte existant au centre de l'éprouvette de traction pour faire le choix le plus judicieux sur la taille du dépôt. Pour chacun des échantillons élaborés au cours de cette thèse, nous avons fait le choix d'un film de forme carrée de 12 mm de côté (figure II.5 - (b)). La variation relative

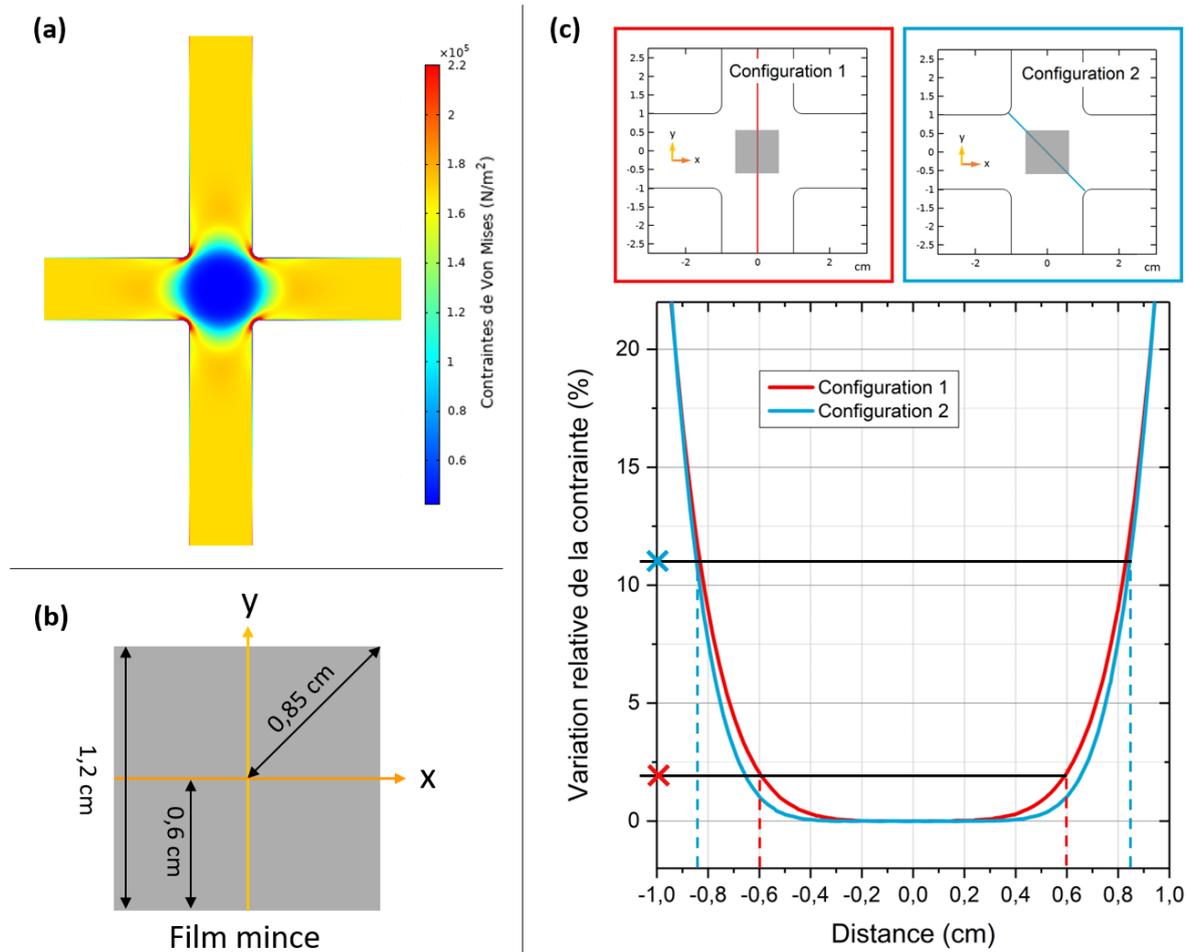


FIGURE II.5 – (a) Cartographie du champ de contraintes de Von Mises calculé par éléments finis dans le substrat dans le cas d'un essai de traction équi-biaxiale, (b) dimensions du film mince déposé et (c) profil de variation relative de la contrainte de Von Mises du substrat calculée dans une des deux directions de traction (configuration 1) et dans le sens diagonal du film (configuration 2), les lignes pointillées représentent les extrémités du film mince dans les deux configurations.

de la contrainte $\frac{(\sigma-\sigma_0)}{\sigma_0}$ dans le substrat le long d'un des côtés du film mince est représentée par la configuration 1 dans la figure II.5 - (c). L'essai de traction simulé étant réalisé en condition équi-biaxiale, le coté transversal aboutit à un résultat identique en faisant l'hypothèse que le substrat est isotrope et homogène. La variation relative de la contrainte indique qu'il existe une variation de l'ordre de 2% entre la déformation appliquée au milieu de l'éprouvette et celle à 6 mm de son centre (correspondant au bord du film mince). Cette valeur atteint 11% en considérant le profil le long de la diagonale du carré (configuration 2). Le gradient de déformation maximum, observé le long de la diagonale du film mince, est donc de l'ordre de 11%.

Expérimentalement, des carrés de 12 mm de côté ont été déposés sur les éprouvettes de traction cruciformes. Ces échantillons sont destinés aux expériences menées au Synchrotron

SOLEIL. Un porte échantillon adapté à la forme des substrats permet de réaliser ces dépôts à l'aide d'un masque métallique (voir figure II.2). Ce système permet ainsi d'obtenir des films minces à la géométrie constante et aux bords définis, conditions idéales pour les mesures de résistivité électrique.

II.2 Méthodes de caractérisation des échantillons

Les principales méthodes de caractérisation et d'analyse employées au cours de ce travail de thèse sont introduites dans cette partie. À cet effet, les différentes techniques choisies pour déterminer les propriétés électriques, optiques, structurales ainsi que le comportement mécanique seront détaillées ci-après.

II.2.1 Mesure des propriétés électriques des films minces

Les propriétés électriques initiales des échantillons élaborés sur des substrats en polyimide (Kapton®) sont caractérisées à l'aide d'un banc à effet Hall ECOPIA HMS-5300. Il permet de mesurer la résistivité électrique ρ par la méthode 4 pointes Van der Pauw d'une part, et la concentration en porteurs de charge n et leur nature (électron ou trou) grâce à l'effet Hall d'autre part. La mobilité des porteurs de charge μ est ensuite calculée à partir des résultats obtenus, permettant de compléter la description des propriétés électriques des films minces.

Une phase de vérification de la nature ohmique des contacts est effectuée avant chaque expérience sur le banc. Celle-ci est réalisée par des mesures I/V ; la proportionnalité entre le courant et l'intensité des contacts est vérifiée en injectant un courant variant entre -10 mA et 10 mA . De plus, il est également intéressant d'étudier l'évolution des caractéristiques électriques en fonction de la température. Le dispositif présenté ci-après permet de réaliser un suivi des trois grandeurs mesurées, ρ , n et μ de 80 K à 573 K .

II.2.1.1 Mesure de la résistivité électrique - méthode de Van der Pauw

La méthode de Van der Pauw est un moyen de mesurer la résistivité électrique à partir d'un dispositif expérimental 4 pointes. Cette technique, développée par L. J. Van Der Pauw [91], permet d'accéder à la résistivité intrinsèque d'un film mince de forme arbitraire en réalisant 8 mesures différentes de résistances.

Le montage de type Van der Pauw dans la configuration expérimentale utilisée est représenté à la figure II.6 - (a), le principe de la mesure est le suivant :

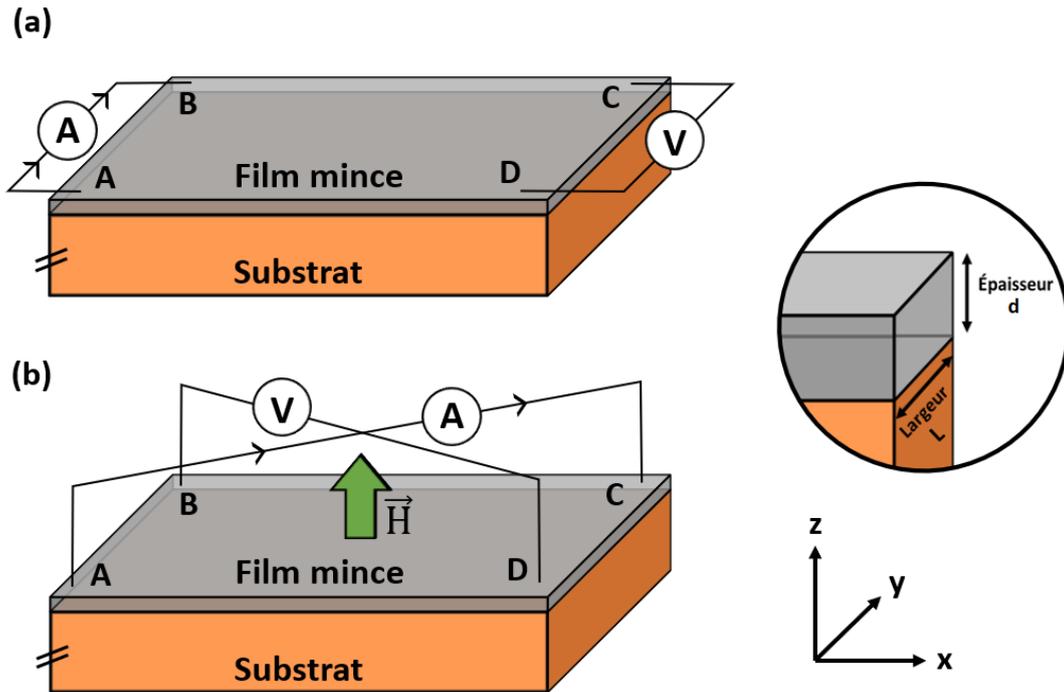


FIGURE II.6 – Schéma de principe des mesures électriques sur banc à effet Hall.

Soit i_{AB} un courant amené en A et recueilli en B et soit V_{CD} la différence de potentiel $V_D - V_C$ mesurée entre C et D, l'égalité $R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{i_{AB}}$ est alors définie selon la loi d'Ohm. La polarité du courant est ensuite inversée et $R_{BA,CD}$ est mesuré. Cette procédure est répétée pour les 3 autres côtés : 8 mesures sont ainsi réalisées. Deux résistances dites équivalentes R_1 et R_2 sont alors définies telles que :

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{(R_{AB,CD} + R_{BA,CD} + R_{CD,AB} + R_{DC,AB})}{4} \\ R_2 &= \frac{(R_{BC,AD} + R_{CB,AD} + R_{AD,BC} + R_{DA,BC})}{4} \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

La relation II.2 permet d'introduire la résistance par carré du film R_{\square} à partir des deux résistances équivalentes précédentes. Cette résistance par carré, communément exprimée en $\Omega.\square$ correspond à la résistance d'une unité de surface. Il est intéressant de noter que cette grandeur est indépendante de la taille de l'échantillon sondé et de son épaisseur (notée d).

$$\exp\left(-\frac{\pi}{R_{\square}}R_1\right) + \exp\left(-\frac{\pi}{R_{\square}}R_2\right) = 1 \quad (\text{II.2})$$

Cette équation peut être résolue numériquement et permet de remonter à la résistivité exprimée en $\Omega.m$ d'un film mince connaissant son épaisseur d :

$$\rho = R_{\square} \times d \quad (\text{II.3})$$

Selon J. G. Webster [92], cette méthode doit satisfaire les conditions suivantes pour être appliquée.

- L'échantillon doit avoir une forme plane et une épaisseur uniforme.
- L'échantillon ne doit pas comporter de trous isolés.
- L'échantillon doit être uniforme et isotrope.
- Les quatre contacts doivent être situés sur les bords de l'échantillon.
- La surface de contact de chaque contact doit être au moins un ordre de grandeur plus petit que la surface de l'échantillon entier.

L'avantage de cette méthode de mesure 4 pointes est lié aux 8 mesures de résistances. En effet, la répétition des mesures permet d'augmenter la précision des valeurs obtenues en évitant tous dérèglages des équipements expérimentaux ou encore toutes variations de résistance liées à des effets thermo-électriques. Conjointement, la technique 4 pointes permet de négliger la résistance car cette dernière est infinie dans les fils où est mesurée la différence de potentiel.

Pour un échantillon de géométrie carrée et électriquement isotrope, l'équation II.2 se simplifie puisque les résistances R_1 et R_2 sont supposées être égales (avec les conditions énumérées précédemment). Il en résulte une formule analytique (équation II.4) qui peut être employée pour déterminer la résistivité électrique ρ du matériau.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times R \times d \quad (\text{II.4})$$

Si la géométrie devient rectangulaire, par exemple dans le cas d'un essai de traction non équi-biaxiale, il est possible d'apporter un facteur correctif $f(R_1/R_2)$ à la mesure de la résistivité. L'équation II.4 peut alors se réécrire sous la forme de l'égalité II.5. Ce facteur de forme varie peu tant que R_1/R_2 est proche de 1 [90].

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{R_1 + R_2}{2} \times d \times f(R_1/R_2) \quad (\text{II.5})$$

Anisotropie électrique

Au même titre qu'un changement de forme du film, l'anisotropie électrique d'un matériau conduit à des mesures de résistances transverses différentes (suivant deux des côtés adjacents du carré) dans un film mince. Un semi-conducteur anisotrope bidimensionnel sans champ magnétique est caractérisé par le tenseur des résistivités suivant :

$$\bar{\rho} = \begin{bmatrix} \rho_{xx} & 0 \\ 0 & \rho_{yy} \end{bmatrix} \quad (\text{II.6})$$

avec ρ_{xx} et ρ_{yy} les résistivités principales respectivement dans les directions x et y du plan bidimensionnel.

L'anisotropie des résistivités A s'écrit alors :

$$A = \frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}} \quad (\text{II.7})$$

La figure II.7 montre les lignes d'isopotentielle d'un matériau fictif (simulé avec le logiciel COMSOL Multiphysics) calculées à partir d'une matrice diagonale des résistivités électriques. Dans le cas isotrope (figure II.7 - (a)), les résistivités électriques ρ_{xx} et ρ_{yy} sont égales ce qui entraîne l'égalité des différences de potentiel mesurées dans les directions transverses. Dans le cas anisotrope (figure II.7 - (b)), une grande partie du courant traverse le film dans la direction où la résistivité principale dans le plan est la plus importante tandis qu'une faible partie atteint le bord opposé à l'insertion de courant dans le sens où la résistivité principale est la plus faible.

W.L.V. Price [88] a développé une première méthode numérique qui permet de décrire les résistances électriques d'une couche mince anisotrope, ou devenue anisotrope à la suite d'une contrainte externe appliquée. Cette méthode est applicable dans le cas d'un film de forme rectangulaire de côtés de longueurs L_x et L_y dont les bords sont parallèles aux axes principaux du tenseur des résistivités électriques. Dans ces conditions, les résistances R_{xx} et R_{yy} mesurées dans les directions transverses sont définies de la façon suivante :

$$R_{xx} = -\frac{8\sqrt{\rho_{xx}\rho_{yy}}}{\pi d} \times \ln \prod_{n=0}^{\infty} \tanh \left[\sqrt{\frac{\rho_{xx}}{\rho_{yy}}} \frac{L_y}{L_x} (2n+1) \frac{\pi}{2} \right] \quad (\text{II.8})$$

$$R_{yy} = -\frac{8\sqrt{\rho_{xx}\rho_{yy}}}{\pi d} \times \ln \prod_{n=0}^{\infty} \tanh \left[\sqrt{\frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}}} \frac{L_x}{L_y} (2n+1) \frac{\pi}{2} \right] \quad (\text{II.9})$$

Une seconde méthode, reprenant les mêmes conditions, permet de déterminer une anisotropie de Van der Pauw prenant en compte l'anisotropie intrinsèque du matériau ainsi que les variations éventuelles de sa géométrie. Dans ce modèle, les expressions des résistances R_{xx} et R_{yy} (équations II.10 et II.11) sont reprises des travaux de O. Bierwagen *et al.* [89]. Cependant, l'homogénéité des équations publiées n'étant pas respectée, nous avons pris le soin d'ajouter

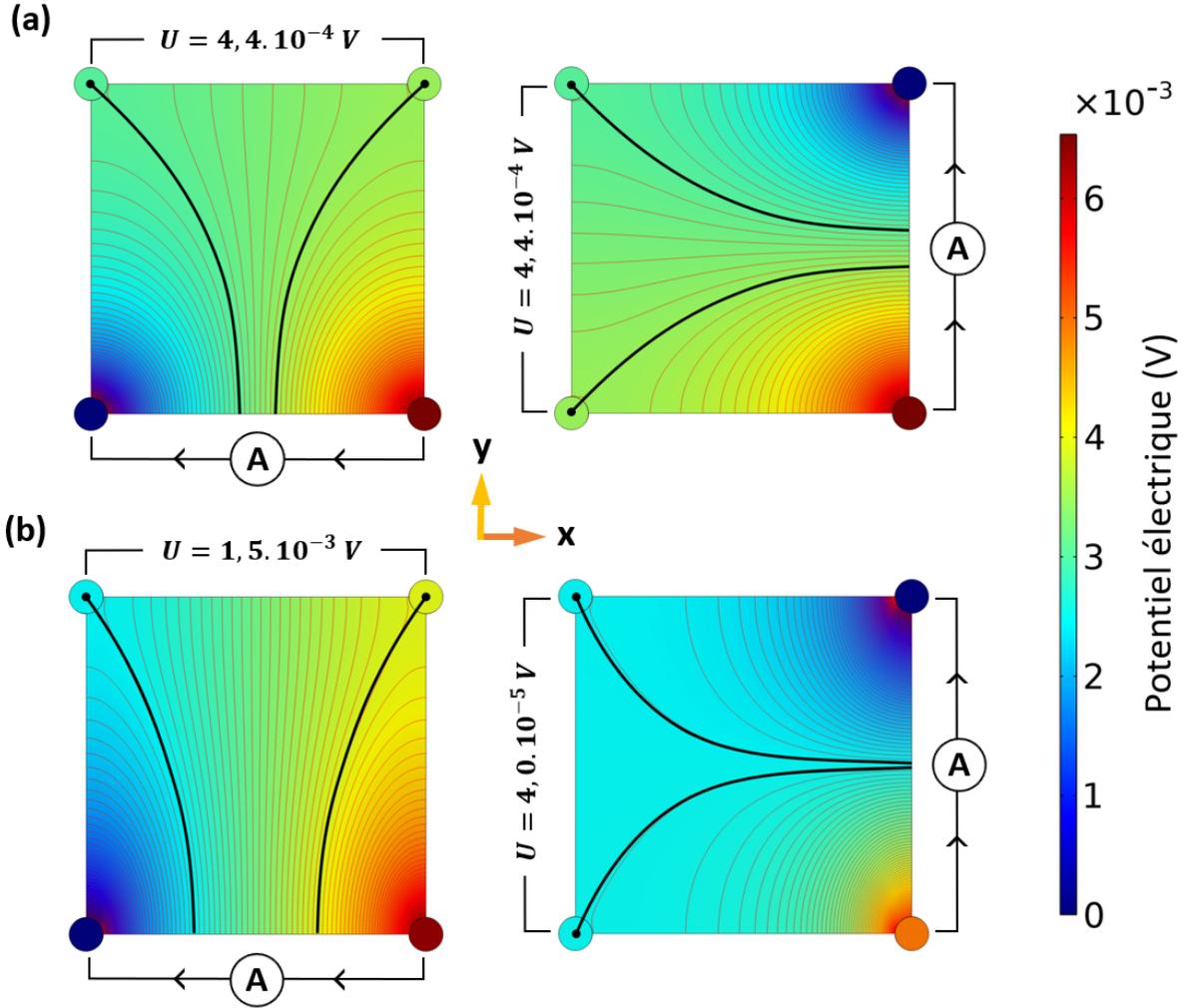


FIGURE II.7 – Visualisation du potentiel électrique et des lignes d'isopotentielle dans la géométrie Van der Pauw dans le cas des mesures de résistances transverses avec un courant d'entrée $I = 1\text{ mA}$ d'un matériau fictif. (a) Cas isotrope avec ρ_{xx} et $\rho_{yy} = 2.10^{-1}\Omega.cm$. (b) Cas anisotrope avec $\rho_{xx} = 3.10^{-1}\Omega.cm$ et $\rho_{yy} = 1.10^{-1}\Omega.cm$.

le terme lié à l'épaisseur d du film au dénominateur des deux expressions.

$$R_{xx} = \frac{8\sqrt{\rho_{xx}\rho_{yy}}}{\pi d} \times \sum_{n=\text{impair}^+} \left[n \sinh \left(\sqrt{\frac{\rho_{xx}}{\rho_{yy}}} \frac{L_y}{L_x} \pi n \right) \right]^{-1} \quad (\text{II.10})$$

$$R_{yy} = \frac{8\sqrt{\rho_{xx}\rho_{yy}}}{\pi d} \times \sum_{n=\text{impair}^+} \left[n \sinh \left(\sqrt{\frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}}} \frac{L_x}{L_y} \pi n \right) \right]^{-1} \quad (\text{II.11})$$

L'anisotropie dite de Van der Pauw A_{vdp} , par opposition à l'anisotropie des résistivités A (voir équation II.7), est définie selon O. Bierwagen *et al.* de la façon suivante :

$$A_{vdp} = \frac{R_{yy}}{R_{xx}} = \frac{\sum_{n=\text{impair}^+} \left[n \sinh \left(\sqrt{\frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}}} \frac{L_x}{L_y} \pi n \right) \right]^{-1}}{\sum_{n=\text{impair}^+} \left[n \sinh \left(\sqrt{\frac{\rho_{xx}}{\rho_{yy}}} \frac{L_y}{L_x} \pi n \right) \right]^{-1}} \quad (\text{II.12})$$

II.2.1.2 Densité et mobilité des porteurs de charge

La mesure de la tension de Hall permet de déterminer la concentration en porteurs de charge ainsi que son type puis, par jeu d'équation, la mobilité des porteurs de charges des films minces d'ITO.

Soit une plaque semi-conductrice de type n de longueur L et de hauteur d , parcourue par un courant d'intensité I répartie sur toute la section de la plaque (figure II.6 - (b)). Cette dernière est placée dans un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B \cdot \vec{u}_z$: pendant le régime transitoire, les électrons circulant dans la plaque vont subir la force de Lorentz $\vec{f}_m = q \vec{v} \wedge \vec{B}$, cette force étant dirigée suivant $-\vec{u}_x$. Des électrons vont alors s'accumuler sur un coté de la plaque, créant ainsi un champ électrique dirigé des charges négatives vers les charges positives, c'est-à-dire selon \vec{u}_x . En régime permanent, ces deux forces se compensent et les électrons continuent leur progression selon \vec{u}_y . Dans ce cas, il peut être écrit l'égalité suivante II.13 :

$$U_H = \frac{IB}{neh} = R_H \frac{IB}{h} \quad (\text{II.13})$$

La résistance de Hall $R_H = \frac{1}{ne}$ est fonction de n la concentration en porteurs de charge et e la charge. Cette grandeur est celle mesurée expérimentalement, elle change de signe selon le type de porteur. De la mesure de R_H est déduite la concentration en porteurs de charge et connaissant la résistivité, la mobilité peut être déterminée dans le cas où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires :

$$\frac{1}{\rho} = qn\mu \quad (\text{II.14})$$

II.2.2 Spectrophotométrie

La caractérisation de la transparence, de la réflexion et par conséquent de l'absorption optique permet de situer les performances des échantillons élaborés dans la littérature. Des mesures réalisées par spectrophotométrie donnent accès au gap optique du matériau ainsi qu'aux longueurs d'onde caractéristiques λ_g et λ_p (cf. paragraphe I.1.5 pour la définition de ces facteurs).

La spectrophotométrie est l'étude de l'intensité lumineuse réfléchi et/ou transmise par un matériau en fonction de la longueur d'onde. Pour la mesurer, une source lumineuse polychromatique est utilisée pour éclairer l'échantillon avec une intensité $I_0(\lambda)$. L'intensité trans-

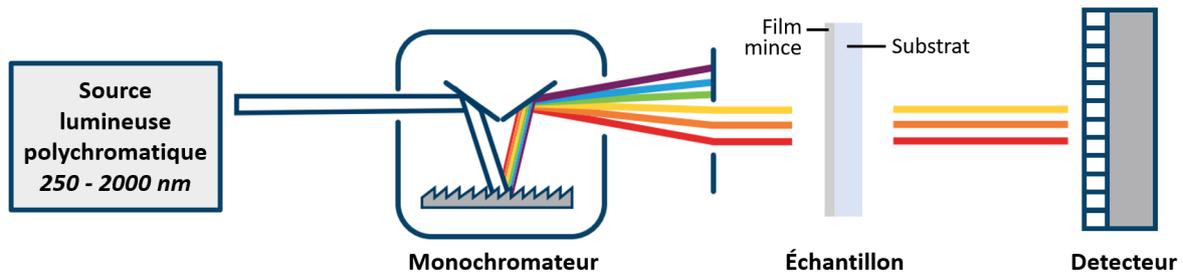


FIGURE II.8 – Principe de mesure par spectrophotométrie.

mise $I_T(\lambda)$ et/ou réfléchié $I_R(\lambda)$ est ensuite mesurée à l'aide d'un détecteur. La transmittance et la réflectance de l'échantillon sont alors données par :

$$\begin{aligned} T(\lambda) &= \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \\ R(\lambda) &= \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Les spectres ont été enregistrés entre 250 nm et 2000 nm avec un pas de 1 nm à l'aide du spectromètre Cary 5000 (Agilent Technologies) dont la géométrie est schématisée sur la figure II.8. L'appareil est équipé d'un système à double faisceaux permettant d'accroître la stabilité des mesures, l'un des faisceaux servant de référence. Les couches étudiées sont déposées sur des substrats de quartz, dont une caractérisation préalable indique une transmittance de 90%. Cette caractérisation préalable a pour objectif d'obtenir uniquement la réponse du film étudié par la suite.

II.2.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation topographique et chimique des surfaces sondées. Elle permet l'exploration et l'observation d'objets de taille variable grâce à un faisceau d'électrons dont la résolution peut avoisiner le nanomètre. Le principe consiste à focaliser un faisceau d'électrons (pouvant aller jusqu'à 30 keV) à la surface d'un échantillon et de recueillir différents signaux, résultats de l'interaction des électrons avec le matériau étudié (figure II.9). Trois types de signaux sont utilisés.

- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons provenant du faisceau incident qui sont réémis par rétrodiffusion suite à l'interaction élastique avec un atome du matériau étudié. L'analyse de ces électrons donne principalement une information sur la composition (plus le numéro atomique des atomes sondés est élevé, plus l'émission d'électrons rétrodiffusés est importante).
- Dans le cas où les électrons incidents interagissent de manière inélastique avec les atomes

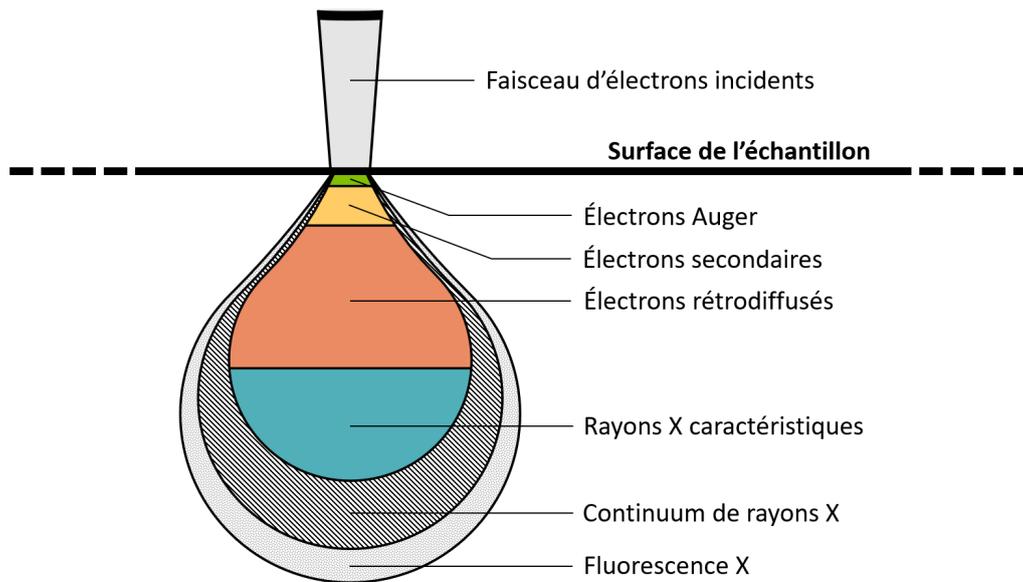


FIGURE II.9 – Poire d'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la surface de l'échantillon.

de l'échantillon, cela s'accompagne d'un transfert d'énergie conduisant à l'ionisation d'un niveau atomique. Il s'ensuit l'émission d'un électron dit secondaire. Celui-ci, situé le plus souvent dans les couches de valence, possède une énergie cinétique faible (5-10 eV). Par conséquent, les images obtenues correspondent principalement à la surface de l'échantillon, le contraste observé est donc topographique.

- Les rayons X caractéristiques des éléments correspondent à l'émission électromagnétique liée au retour à l'équilibre des atomes ionisés. Ce signal renseigne sur la composition chimique locale du matériau. Les mécanismes liés sont détaillés dans la partie II.2.4.3.

Pour les observations de surface, un microscope électronique à balayage JEOL-7001F TTLS a été utilisé. Il est couplé à un détecteur EDX Oxford X-mas pour les analyses chimiques.

II.2.4 Méthodes de caractérisation utilisant un faisceau de rayons X

Un rayonnement dont la longueur d'onde est voisine des distances interréticulaires constitue un puissant outil d'analyse pour déterminer l'organisation atomique de cristaux. En particulier, la diffraction de rayons X est une méthode non destructive idéalement adaptée à la caractérisation des films minces. Dans la suite, le principe à l'origine de la diffraction de rayons X sera d'abord présenté, suivi de la description des différentes techniques utilisant le rayonnement X employées dans le cadre de ce travail de thèse.

II.2.4.1 Diffraction de rayons X

Lorsqu'un atome est soumis à un rayonnement X, son cortège électronique va osciller en phase avec l'onde incidente (diffusion Thomson) et jouer le rôle de centre diffusant. Dans le cas particulier d'un cristal (réseau périodique), les ondes diffusées par chaque atome sont susceptibles d'interagir entre elles, donnant lieu à une alternance d'interférences constructives ou destructives selon la direction de l'espace considérée : c'est le phénomène de diffraction. Pour l'illustrer, considérons un rayon incident de longueur d'onde λ , arrivant sous un angle θ sur une famille de plans atomiques (hkl) parallèles et séparés d'une distance caractéristique d_{hkl} (figure II.10 - (a)).

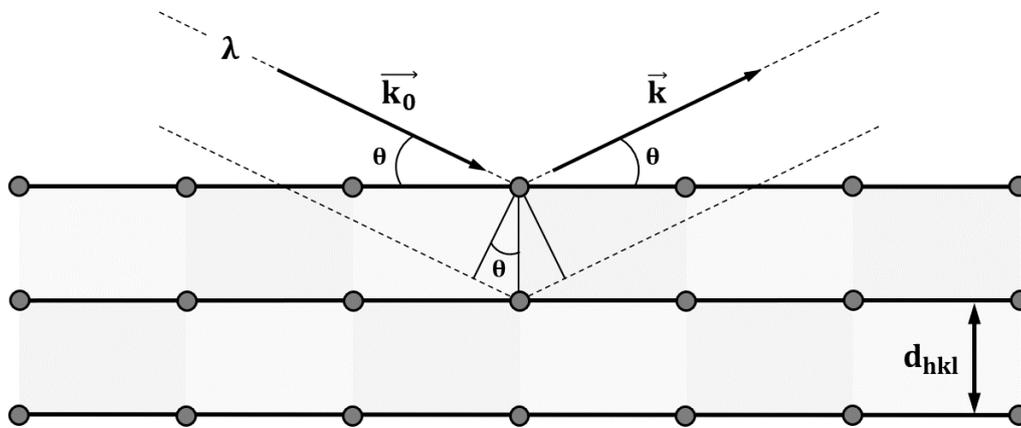


FIGURE II.10 – Représentation schématique de la loi de Bragg

Tous les atomes d'un même plan diffusent en phase et la différence de marche des ondes diffusées entre deux plans consécutifs s'écrit $2d_{hkl} \sin \theta$. La condition pour que les interférences entre les ondes diffusées soient constructives prend la forme de l'équation II.16, connue sous le nom de loi de Bragg. Cette expression indique que chaque famille de plans, caractérisée par d_{hkl} , est associée à un ensemble de directions discrètes dans l'espace pour lesquelles un signal diffracté peut être mesuré.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.16})$$

Un exemple de diagramme de diffraction en condition $\theta/2\theta$, obtenu pour un film mince d'ITO d'une épaisseur de 400 nm déposé sur un substrat Kapton®, est présenté sur la figure II.11. Le large pic situé à $2\theta = 11,7^\circ$ correspond à la réponse du substrat. Les principaux pics caractéristiques de l'ITO et du TiO_2 (poudre de référence) sont respectivement repérés par les flèches rouges et les lignes verticales noires. La position angulaire de chaque pic permet à travers la loi de Bragg de déterminer la distance interréticulaire associée à chaque famille

de plans atomiques $\{hkl\}$ et ainsi décrire la maille cristalline. L'intensité du signal diffracté dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_{\text{atomes } j} f_j \times \exp(2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{II.17})$$

avec f_j le facteur de diffusion de l'atome j de coordonnées (x_j, y_j, z_j) .

Pour chaque réflexion $\{hkl\}$, l'intensité diffractée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure.

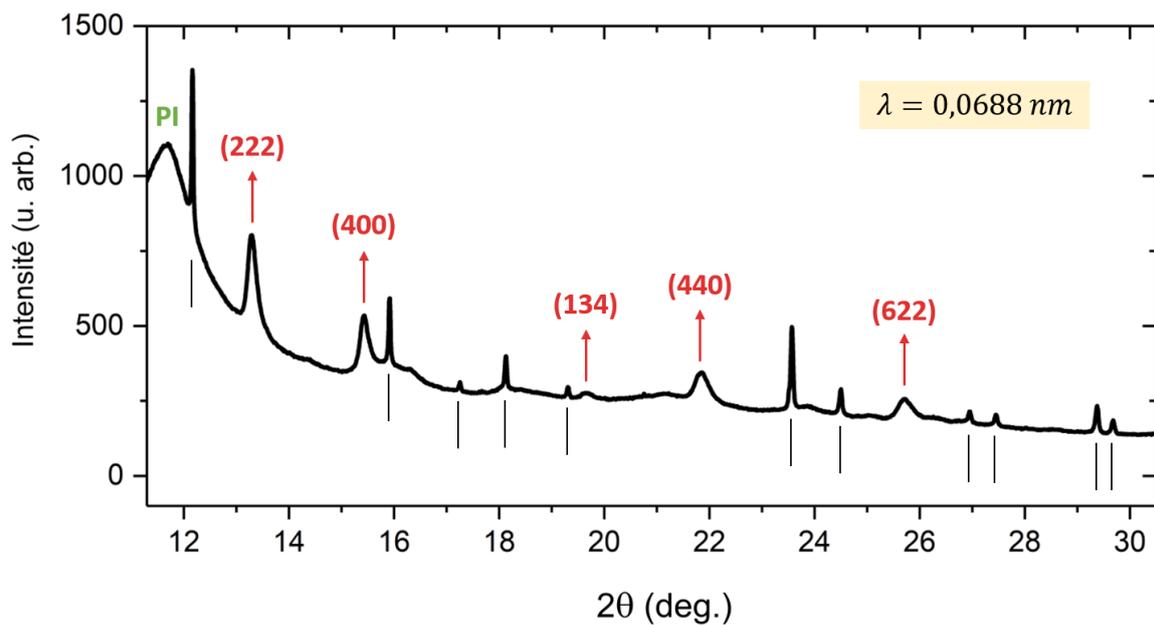


FIGURE II.11 – Diagramme de diffraction typique d'une couche mince d'ITO (400 nm) déposée sur un substrat Kapton®. Les pics caractéristiques de l'ITO (flèches rouges) et du TiO_2 (lignes verticales noires) sont repérés selon la position angulaire.

II.2.4.2 Mesure d'épaisseur par réflectométrie de rayons X

Le principe de la réflectométrie de rayons X consiste à sonder un échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle en incidence rasante. Cette configuration a pour but de mesurer les variations de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence. Elle permet de déterminer l'épaisseur, la rugosité et la densité d'un film mince déposé sur un substrat. Cette méthode est très sensible aux faibles quantités de matière déposée lorsque la différence de densité électronique entre le substrat et le film est importante. Elle permet ainsi des mesures très précises d'épaisseurs variant de quelques nanomètres jusqu'à la centaine de nanomètres. Cependant, elle requiert une bonne planéité de la surface et des rugosités inférieures à 20 \AA .

Une analyse systématique par réflectométrie X a été effectuée afin d'avoir une mesure précise de l'épaisseur des couches déposées par pulvérisation ionique. Les mesures ont été réalisées à l'aide du diffractomètre SEIFERT 3000 XRD en configuration linéaire, utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Ce montage est équipé d'un détecteur ponctuel et utilise un faisceau monochromatique et parallèle, obtenu grâce à un monochromateur à 2 monocristaux en germanium. Des fentes de largeur 0,5 et 0,07 mm sont placées devant le détecteur.

Les épaisseurs des films déposés sur des substrats de silicium ont été estimées par ajustement numérique des courbes de réflectivité expérimentales à l'aide du logiciel de simulation RFit2000.

II.2.4.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La composition chimique des films a été déterminée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX en anglais) dans le microscope électronique à balayage JEOL-7001F TTLS. L'analyse par EDX permet d'obtenir les proportions atomiques des différents éléments au sein des films minces avec une précision de l'ordre de 1%. En effet, le nombre et l'énergie des photons réémis à la suite de l'irradiation du matériau par un faisceau d'électrons (voir figure II.9) sont recueillis. Les rayons X caractéristiques des atomes sondés permettent ainsi de quantifier la composition chimique des échantillons.

Une énergie de 10 keV a été choisie pour les mesures EDX. À cette énergie, les 400 nm d'TTO déposé sont entièrement sondés tout en limitant les interactions avec les atomes du substrat. De plus, ce choix permet d'avoir accès aux raies d'émission L_{α} de l'indium et de l'étain, dont les énergies sont respectivement égales à 3,286 keV et 3,443 keV.

II.2.4.4 Texture cristallographique des films

Un matériau polycristallin est constitué de plusieurs grains d'orientations cristallographiques différentes. Plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur cette distribution. Par exemple, dans le cas des films minces, selon les conditions d'élaboration, une orientation préférentielle peut être développée lors de la croissance sur le substrat. La texture cristallographique désigne alors l'orientation préférentielle des grains dans le matériau. Au même titre que la taille et la forme des grains, l'orientation cristallographique a une influence sur les pro-

priétés physiques et mécaniques des matériaux.

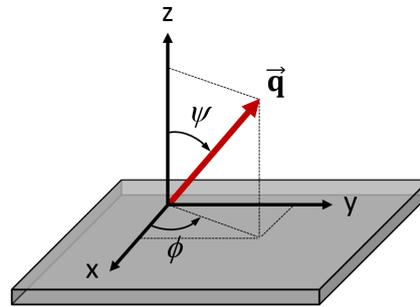


FIGURE II.12 – Définition des angles ϕ et ψ et du vecteur de diffraction \vec{q} dans le repère de l'échantillon.

La figure de pôles est généralement utilisée pour décrire les orientations cristallines d'un échantillon. Elle correspond à la projection stéréographique sur le plan de l'échantillon, de la distribution de la densité de pôles d'une famille de plans $\{hkl\}$. L'analyse de la texture des films minces par figure de pôles a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles SEIFERT 3000 XRD. La source est un tube à anticathode de cuivre en montage ponctuel, muni d'un filtre de nickel (permettant de supprimer la raie K_{β} du Cu) et d'un collimateur de 1 mm de diamètre. Une fente de 4 mm de largeur a été placée devant le détecteur.

La direction de mesure est définie par un vecteur \vec{q} normal aux plans diffractants (hkl) qui est décrit par deux angles ϕ et ψ par rapport au repère de l'échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ (figure II.12). L'angle ϕ correspond à une rotation azimutale autour de la normale à la surface de l'échantillon tandis que l'angle ψ correspond à une inclinaison des plans diffractants par rapport à la surface de l'échantillon.

L'intensité $I_{hkl}(\phi, \psi)$ reçue par le détecteur est alors proportionnelle à l'intensité incidente I_0 et au volume $V_{hkl}(\phi, \psi)$ de grains orientés de façon à ce que les plans cristallographiques soient en condition de diffraction. L'analyse de l'intensité intégrée des pics de diffraction des plans $\{hkl\}$ parallèles à la surface de l'échantillon, sondés à $\phi = 0^\circ$ et $\psi = 90^\circ$, donne une information sur la croissance des films. En effet, les ratios des intensités reçues des pics caractéristiques sont comparés aux ratios tabulés, permettant ainsi d'en déduire une orientation préférentielle des grains parallèles à la surface, qui peut être reliée au mode de croissance des films.

II.2.4.5 Détermination des états de déformation/contrainte

La déformation élastique des phases cristallines d'un polycristal est obtenue par analyse des données de diffraction des rayons X. En effet, pour une famille de plans hkl donnée, la loi de Bragg relie les angles de diffraction θ_{hkl} aux distances interréticulaires d_{hkl} considérées comme jauges de déformation. L'application d'une charge sur l'ensemble film-substrat induit une évolution des distances interréticulaires qui se traduit par un déplacement de la position des pics de Bragg. Cette modification des distances interréticulaires, suivie par diffraction des rayons X, permet de déterminer les déformations intra-granulaires dans le film mince pour une famille de plans {hkl} donnée, définie par les angles Φ et Ψ (figure II.12) :

$$\varepsilon_{\Phi\Psi}^{hkl} = \ln\left(\frac{d_{\Phi\Psi}}{d_{\Phi\Psi}^0}\right) = \ln\left(\frac{\sin\theta_{\Phi\Psi}^0}{\sin\theta_{\Phi\Psi}}\right) \simeq \frac{d_{\Phi\Psi} - d_{\Phi\Psi}^0}{d_{\Phi\Psi}^0} \quad (\text{II.18})$$

avec $d_{\Phi\Psi}^0$, $\theta_{\Phi\Psi}^0$, $d_{\Phi\Psi}$ et $\theta_{\Phi\Psi}$ représentant respectivement les distances interréticulaires et les angles de diffraction dans l'état libre de contraintes (exposant 0) et l'état sous contraintes (internes et externes).

La détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X au sein d'un échantillon polycristallin peut être réalisée par la méthode des $\sin^2 \Psi$. Celle-ci est basée sur la mesure d'une déformation élastique $\varepsilon_{\Phi\Psi}$ suivant la direction définie par les angles Φ et Ψ . Elle s'applique dans le cas des films minces où généralement, les contraintes au sein de l'échantillon sont équibi-axiales.

Dans le cas d'un matériau soumis à un état de contraintes planes et isotropes, la déformation mesurée $\varepsilon_{\Phi\Psi}$ est reliée à la contrainte résiduelle macroscopique σ_r par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{\Phi\Psi} = \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sigma_r \sin^2 \Psi + S_1^{hkl} 2\sigma_r \quad (\text{II.19})$$

avec $\frac{1}{2} S_2^{hkl}$ et S_1^{hkl} les coefficients d'élasticité radio-cristallographiques :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} S_2^{hkl} &= \frac{1+\nu^{hkl}}{E^{hkl}} \\ S_1^{hkl} &= \frac{-\nu^{hkl}}{E^{hkl}} \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

A partir des deux équations II.18 et II.19, la relation suivante peut être établie :

$$\ln\left(\frac{1}{\sin\theta}\right) = \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sigma_r \sin^2 \Psi + S_1^{hkl} 2\sigma_r + \ln\left(\frac{1}{\sin\theta^0}\right) \quad (\text{II.21})$$

Ainsi, il est possible de déterminer la contrainte résiduelle macroscopique des matériaux connaissant les coefficients d'élasticité radiocristallographiques. Expérimentalement, cette méthode a été appliquée dans le cas des couches d'ITO en mesurant les clichés de diffraction des pics de Bragg (222) et (400) pour un angle Ψ variant de 0 à 70° par pas de 5°.

II.3 Expériences menées au Synchrotron SOLEIL

L'utilisation du synchrotron pour l'étude de la matière présente de nombreux intérêts, principalement liés aux caractéristiques exceptionnelles de sa source de lumière. En particulier, le rayonnement synchrotron est un rayonnement polychromatique et sa gamme spectrale s'étend de l'infrarouge lointain aux rayons X durs. Le mode de production des photons, provenant d'électrons très énergétiques répartis en paquets dans un anneau de stockage, permet de générer un faisceau cohérent émis sous la forme d'impulsions de très courtes durées avec une forte brillance. Ces propriétés offrent la possibilité de sonder la matière avec une résolution spatiale inférieure au millionième de mètre.

Dans notre cas, une compréhension approfondie du comportement électro-mécanique des échantillons nécessite de relier la résistivité électrique à la déformation mécanique des films minces. Ce dernier aspect est accessible à travers l'utilisation du rayonnement synchrotron dont la forte brillance assure la caractérisation fine du comportement mécanique des couches minces au cours d'un essai de traction continu. De plus, ce rayonnement permet d'atteindre une grande précision sur les caractéristiques structurales de faibles volumes diffractants, comme c'est le cas pour l'ITO sous la forme de films minces (400 nm ou 70 nm).

Le Synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du *LURE*) est une très grande infrastructure de recherche (TGIR) située sur le site de Paris-Saclay, en France. C'est un accélérateur d'électrons de troisième génération qui permet de générer un faisceau électronique de haute énergie (2,75 GeV). Pour atteindre cette énergie, des électrons émis par un canon sont accélérés dans le LINAC, un accélérateur linéaire de quelques dizaines de mètres, qui va permettre d'atteindre une énergie de 100 MeV. À la sortie du LINAC, les électrons sont injectés dans un accélérateur circulaire, appelé « booster » augmentant leur énergie au moyen de champs électriques jusqu'à atteindre 2,75 GeV. Les électrons sont ensuite mis en circulation dans un anneau de stockage de 354 mètres de périmètre à une vitesse proche de celle de la lumière. Cet anneau est constitué d'une succession de sections courbes et de sections rectilignes sur lesquelles se trouvent respectivement des aimants de courbure et des éléments magnétiques d'insertion (ondulateurs et « wigglers ») qui vont permettre de

dévier les électrons de leur trajectoire; des photons sont alors émis tangentiellement à la trajectoire. Ce rayonnement électromagnétique est ensuite dirigé, sélectionné et conditionné par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau des lignes de lumière. Les électrons étant groupés en paquets dans l'anneau de stockage, le rayonnement synchrotron est une source de photons pulsée.

Les expériences réalisées au synchrotron consistent en l'acquisition simultanée de résultats provenant des techniques de caractérisation suivantes pendant un essai de traction biaxiale :

- La diffraction des rayons X synchrotron permet le suivi en position 2θ des différents pics de diffraction, donnant ainsi accès à la déformation mécanique dans le film. Ces mesures sont également destinées à caractériser la microstructure des échantillons au cours des essais mécaniques.
- Les calculs par corrélation d'images numériques (CIN) permettent de mesurer la déformation du substrat, ou déformation macroscopique, à l'aide de clichés collectés par une caméra CCD. Cette approche multi-échelle permet de connaître la déformation appliquée au film mince et par conséquent de caractériser la tenue mécanique du film mince sur le substrat en polyimide.
- Le comportement électrique *in situ* des couches étudiées est accessible grâce à l'implémentation, au cours de cette thèse, d'un dispositif de mesure de résistivité électrique quatre pointes par la méthode de Van der Pauw. L'acquisition des différentes résistances est réalisée en continu durant l'intégralité de l'essai mécanique.
- Un four Anton Paar DHS 900 a été ajouté au dispositif expérimental présent sur la ligne DiffAbs afin de rendre possible l'étude des mécanismes de déformation en température.

Le couplage de ces techniques expérimentales mises en place dans le but de déterminer de façon précise le comportement électrique et mécanique des échantillons soumis à des essais de traction biaxiaux, permet différentes études (cf. figure II.3). L'ensemble des essais expérimentaux a été mené dans le cadre de projets internes à la ligne ou de projets sur proposition sélectionnés par le comité scientifique de SOLEIL. Au total, huit campagnes de mesures ont été réalisées pendant la thèse.

Par la suite, les principales caractéristiques de la machine de traction biaxiale ainsi que celles de la ligne de lumière DiffAbs du Synchrotron SOLEIL, où les expériences ont été réalisées, sont présentées. Les détails concernant les différents moyens de caractérisation (résistivité électrique, CIN et DRX) sont ensuite abordés et enfin, un exemple typique d'exploitation

des résultats sera détaillé.

II.3.1 Ligne de lumière DiffAbs

La ligne de lumière DiffAbs fait partie d'un ensemble de 29 lignes de lumière situées sur le site du Synchrotron SOLEIL. Le faisceau électromagnétique est généré par un des aimants de courbure de l'anneau de stockage. La particularité de cette ligne de lumière réside dans la possibilité de combiner trois techniques d'analyse : la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de fluorescence. De plus, de nombreuses thématiques peuvent être abordées grâce à la mise à disposition d'un grand nombre de techniques instrumentales pour la caractérisation des matériaux désordonnés, polycristallins, texturés ou épitaxiés. Un monochromateur à double cristal Si(111) situé en aval de la source permet de sélectionner la longueur d'onde du faisceau et de le focaliser dans le plan horizontal (focalisation sagittale). De part et d'autre du monochromateur, deux miroirs permettent de rendre le faisceau parallèle puis de le focaliser dans la direction verticale.

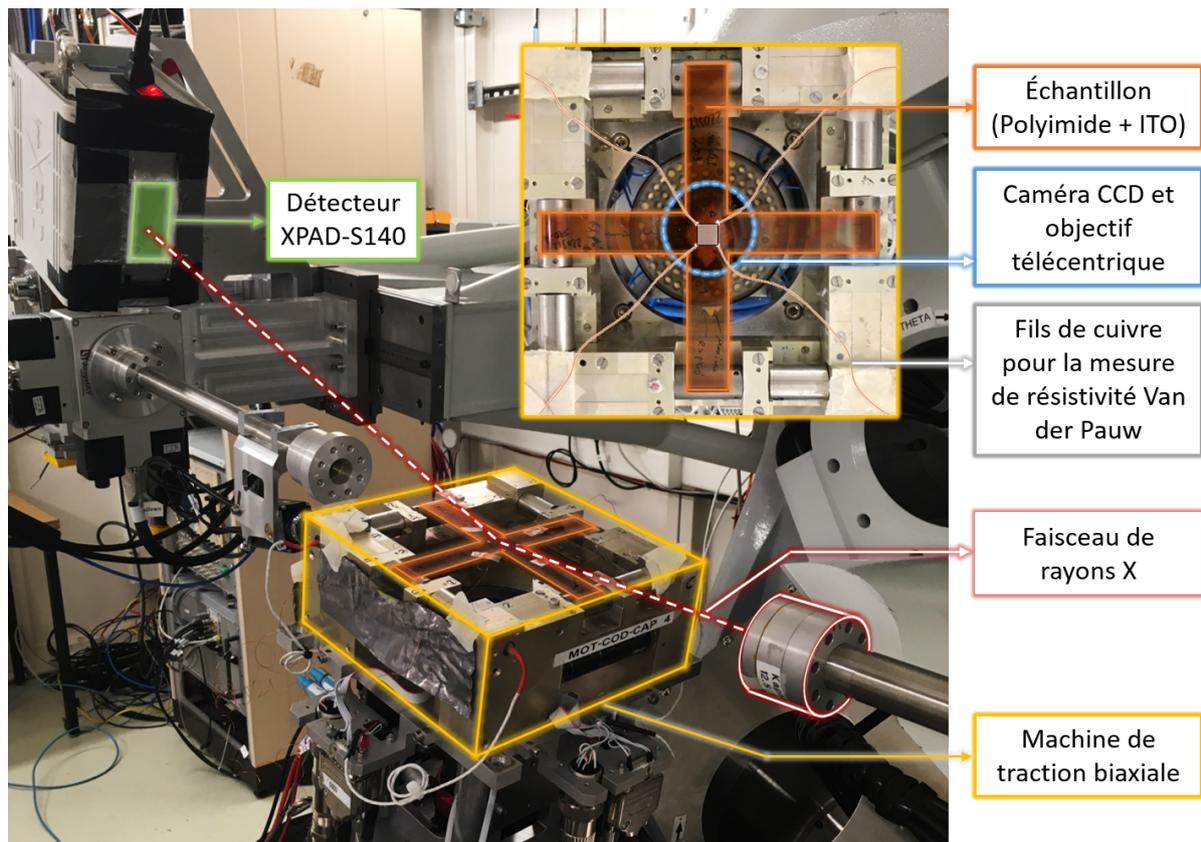


FIGURE II.13 – Dispositif de traction biaxiale installé sous rayonnement synchrotron sur la ligne DiffAbs-Synchrotron Soleil

La ligne DiffAbs est équipée d'un diffractomètre six-cercles qui a été utilisé pour l'ensemble des campagnes expérimentales. Il est muni de six axes de rotation de grande précision, quatre cercles permettent l'orientation de l'échantillon tandis que deux cercles sont consacrés au positionnement des détecteurs. Concernant l'acquisition des signaux diffractés, plusieurs détecteurs avec différentes caractéristiques peuvent être utilisés. Durant ce travail de thèse, un détecteur bidimensionnel à pixels hybrides X-ray Pixel Area Detector - XPAD S140 a été principalement utilisé. Il est composé de 14 circuits comprenant 120×80 pixels. Hors bord des circuits, chaque pixel a une taille de $130 \times 130 \mu\text{m}^2$. Ce type de détecteur présente une très bonne sensibilité, un niveau de bruit nul et un temps de lecture rapide. En outre, ils offrent la possibilité de suivre la réponse de plusieurs phases d'un matériau simultanément.

La configuration expérimentale de la ligne permet d'étudier des échantillons ou des environnements lourds et encombrants. C'est le cas de la machine de traction biaxiale dont l'installation en opération est présentée sur la figure II.13. L'installation de la machine de traction sur le diffractomètre permet l'orientation de l'échantillon à partir des angles d'Euler Ω , Φ et Ψ (figure II.14) [87]. L'angle Ω correspond à l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon tandis que les angles Φ et Ψ sont respectivement l'angle de rotation azimutale et l'angle d'inclinaison par rapport à la surface. Le détecteur monté sur le bras δ permet de faire varier la plage angulaire en 2θ couverte par celui-ci.

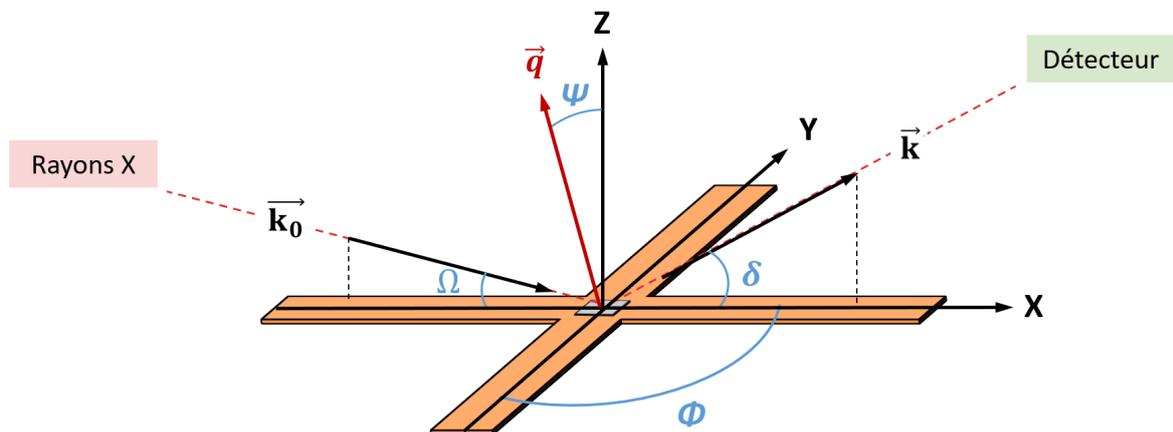


FIGURE II.14 – Configuration expérimentale de mesure DRX. Les axes de rotation du diffractomètre utilisés durant la thèse sont représentés.

II.3.2 Description de la machine de traction biaxiale

La machine de traction biaxiale, utilisée pour chacune des expériences menées au synchrotron, a été conçue pour étudier le comportement de films minces déposés sur des substrats

flexibles sous des conditions de chargement biaxial. Ce dispositif a été développé dans le cadre d'un consortium entre l'Institut Pprime, le Synchrotron SOLEIL et le laboratoire LSPM situé à Villetaneuse.

La machine, représentée sur la figure II.15, est composée de quatre modules identiques équipés d'un moteur, d'un codeur, d'un capteur de force et d'un cylindre d'entraînement. L'éprouvette de traction cruciforme et flexible est fixée par des verrous qui pincent chacune de ses branches entre le cylindre d'entraînement et une cage cylindrique ou tambour. Ces verrous permettent aussi la mise en charge biaxiale de l'éprouvette. La mesure de la force appliquée est effectuée à l'aide de capteurs de couple ayant une résolution de l'ordre de 10^{-4} N.

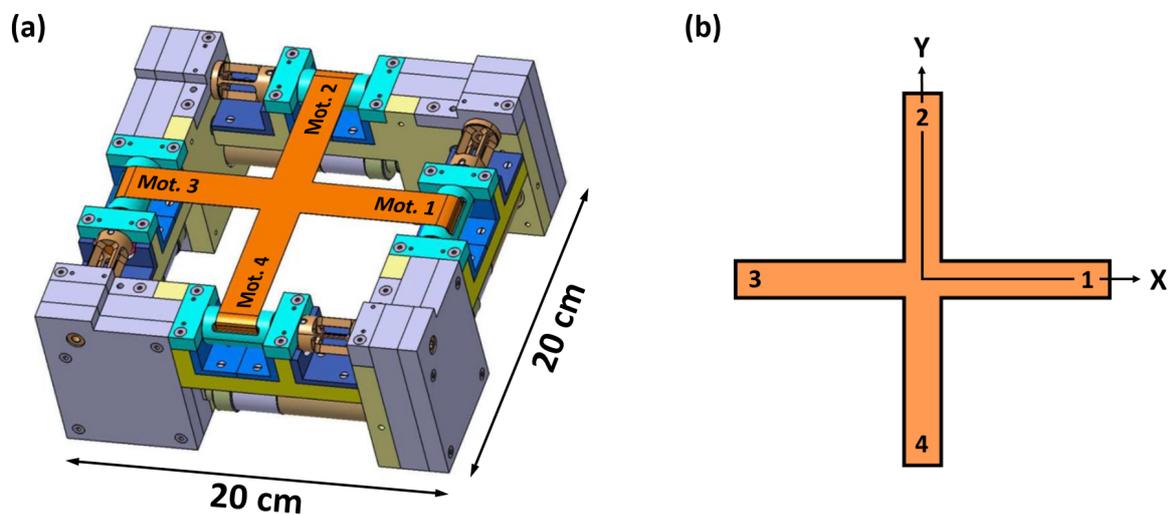


FIGURE II.15 – (a) Machine de traction biaxiale installée sur la ligne DiffAbs modélisée en service avec une éprouvette de traction cruciforme. (b) Configuration de traction avec les 4 moteurs et l'orientation des axes.

Ce dispositif permet d'appliquer différents types de chargements biaxiaux. Cela est rendu possible en contrôlant les forces suivant deux axes de sollicitation. L'axe X est défini par le couple de moteurs 1 et 3 tandis que l'axe Y est défini par le couple de moteurs 2 et 4. Trois exemples de chemins biaxiaux sur plusieurs cycles, expérimentés durant la thèse, sont illustrés sur la figure II.16. Dans le premier cas, les essais sont équi-biaxiaux et conduisent à des déformations ε_{xx} et ε_{yy} égales suivant les directions des branches de l'éprouvette cruciforme (II.16 - (a)). Le second cas correspond à des cycles uniaxiaux parfaits. Cela est rendu possible dans cette configuration en compensant l'effet Poisson dans la direction transverse à la direction de traction (II.16 - (b)). Enfin, des essais plus singuliers peuvent être réalisés, comme dans le troisième exemple, avec une succession d'essais uniaxiaux dans la direction X, puis dans la

direction Y (II.16 - (c)). Lors des essais de traction, les moteurs sont pilotés en mode déplacement par couple de moteurs opposés. Ce mode permet des déplacements synchronisés et précis.

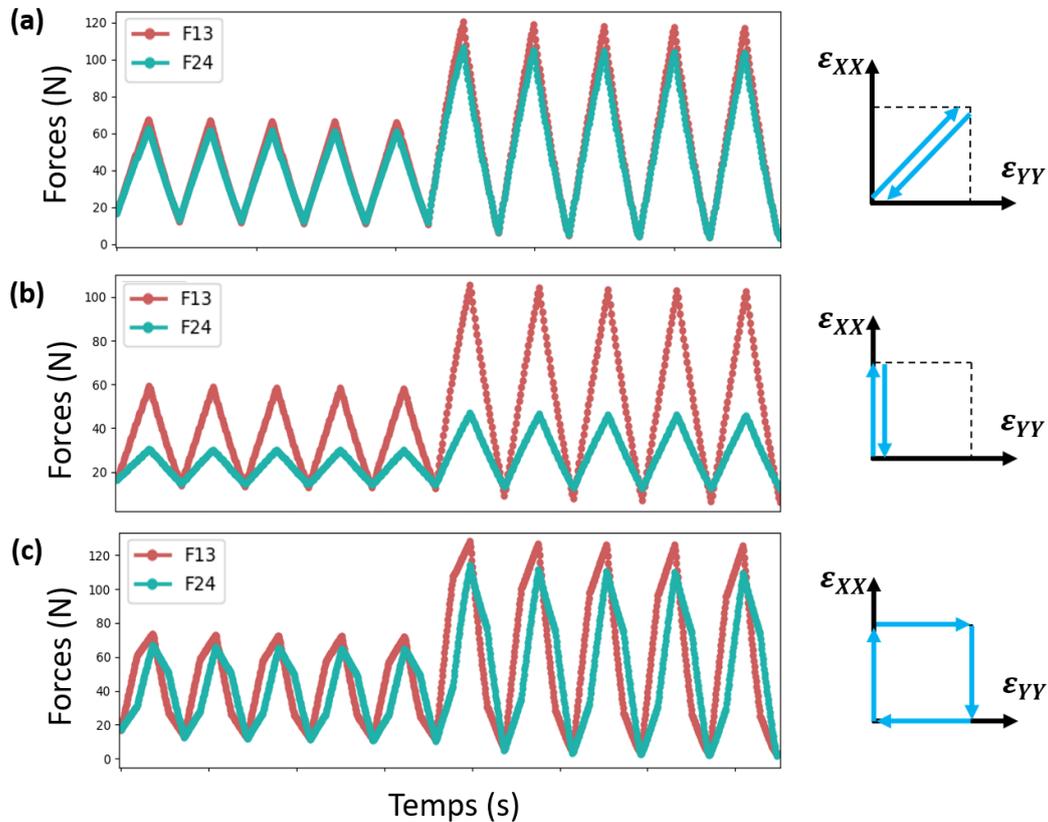


FIGURE II.16 – Exemples de possibilités de chemins de chargement réalisables grâce à la machine de traction biaxiale : (a) Chargements équi-biaxiaux, (b) chargements uniaxiaux parfaits et (c) succession de chargements uniaxiaux dans la direction X puis dans la direction Y.

II.3.3 Corrélation d'images numériques

La Corrélation d'images numériques (CIN) est une technique permettant de déterminer un champ de déplacement entre deux images d'une même scène correspondant à deux états mécaniques différents. Cette méthode consiste en l'acquisition d'images avec un contraste d'intensité favorable au calcul numérique des déplacements, donnant accès à la déformation macroscopique.

Un mouchetis aléatoire de peinture blanche est réalisé au préalable sur la face inférieure, non revêtue, de chaque éprouvette de traction (le pigment blanc de la peinture est composé de TiO_2 rutile qui est utilisé par ailleurs comme référence pour la DRX). Ce mouchetis per-

met d'obtenir des images avec un contraste d'intensité important (figure II.17). Les images sont collectées à l'aide d'une colonne optique reliée à une caméra CCD. Cette caméra de type Pixelfly (PCO AG) a une définition de 1392×1024 pixels et une dynamique de 12 bits. La taille d'un pixel est de $6,45 \times 6,45 \mu m^2$. La colonne optique est composée de lentilles télécentriques avec un grandissement égal à 1.

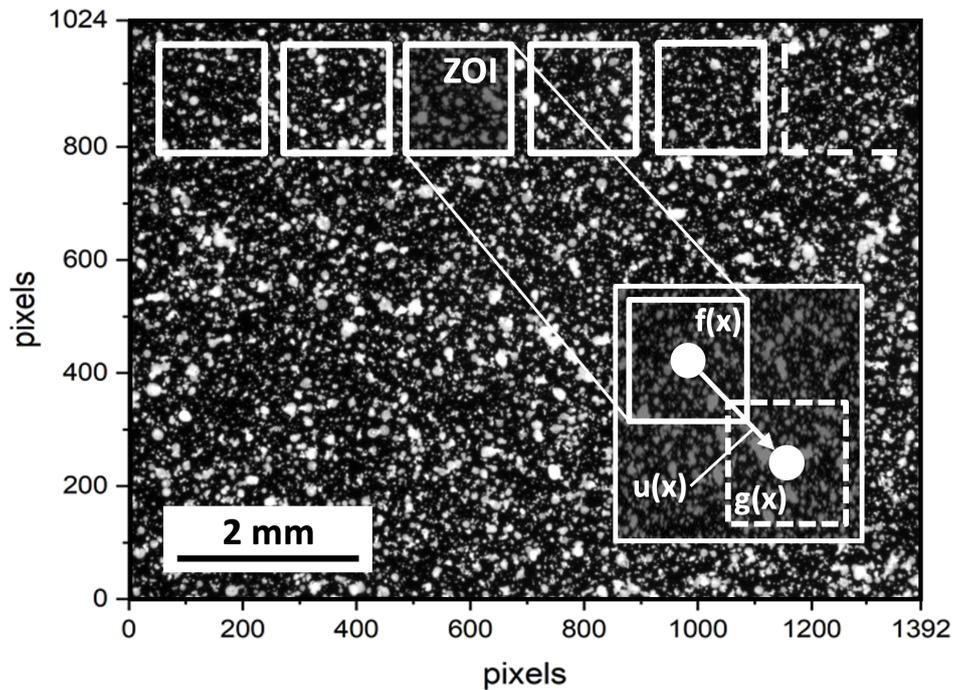


FIGURE II.17 – Région d'intérêt (ROI = « region of interest » en anglais) des images ($9 \times 6,3 mm^2$) utilisées pour le calcul de corrélation d'images numériques, découpée en zones d'intérêt (ZOI).

Afin de calculer le champ de déplacement observé entre deux images, les algorithmes de corrélation utilisés comportent généralement trois étapes : la comparaison, l'interpolation et l'évaluation du champ de déplacement.

La première étape consiste à comparer deux images à deux états différents de déformation. La ressemblance entre les deux images est ensuite quantifiée pour un point donné en supposant que le flux d'informations optiques est conservé pendant la transformation :

$$f(x) = g[x + u(x)] \quad (II.22)$$

où $f(x)$ est l'image de référence, $g(x)$ l'image après déformation, $u(x)$ le champ de déplacement entre les deux images et x la position dans l'image (voir figure II.17).

La quantité $g[x + u(x)]$ correspond à l'image $g(x)$ traduite de $u(x)$. Selon cette hypo-

thèse, la soustraction de $f(x)$ et $g[x + u(x)]$ est une fonction Φ qui doit être nulle. La méthode de calcul du champ de déplacement consiste à élever Φ au carré et à la sommer sur son domaine de définition Ω . Le résidu scalaire Φ^2 à minimiser est alors défini de la façon suivante :

$$\Phi^2 = \int_{\Omega} \left(f(x) - g[x + u(x)] \right)^2 dx \quad (\text{II.23})$$

Le traitement des images pour les différentes études a été principalement réalisé à l'aide du logiciel de corrélation d'images CORRELI Q4 développé par François Hild et ses collaborateurs du laboratoire de mécanique situé à l'ENS Paris-Saclay [93]. La région d'intérêt (ROI), est discrétisée en zones d'études (ZOI) constituant un maillage avec des éléments finis quadratiques (de type Q4) (figure II.17). Le champ de déplacement correspond à l'ensemble des déplacements nodaux des éléments considérés. Les composantes de déformation sont ensuite évaluées à partir du gradient de champ de déplacement selon l'expression suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial j} + \frac{\partial u_j}{\partial i} \right) \quad (\text{II.24})$$

Les résultats obtenus grâce à la méthode de corrélation d'images numériques conduisent à la déformation macroscopique moyenne au centre de l'éprouvette cruciforme. La valeur numérique de la déformation macroscopique est donnée avec une précision de l'ordre de 5×10^{-5} .

II.3.4 Implémentation du dispositif de mesure électrique Van der Pauw

Le suivi de la résistivité électrique au cours des essais de traction a pu être réalisé grâce à l'implémentation du dispositif expérimental présenté sur la figure II.18 sur la ligne de lumière DiffAbs. Un programme dédié aux mesures *in situ* a été développé en début de thèse au laboratoire Pprime grâce au logiciel *LabVIEW*. Ce programme communique avec un multimètre Keithley 2701 muni d'un module Keithley 7709 qui permet de permuter la configuration des huit mesures de résistances électriques nécessaires au calcul de la résistivité ρ avec la méthode de Van der Pauw. Des tests préliminaires ont été effectués afin de trouver le meilleur compromis entre la vitesse d'acquisition des mesures et la minimisation du bruit expérimental de données. Dans la suite des expériences, les résistances électriques ont été mesurées avec un pas de temps $\Delta t = 1,5\text{s}$.

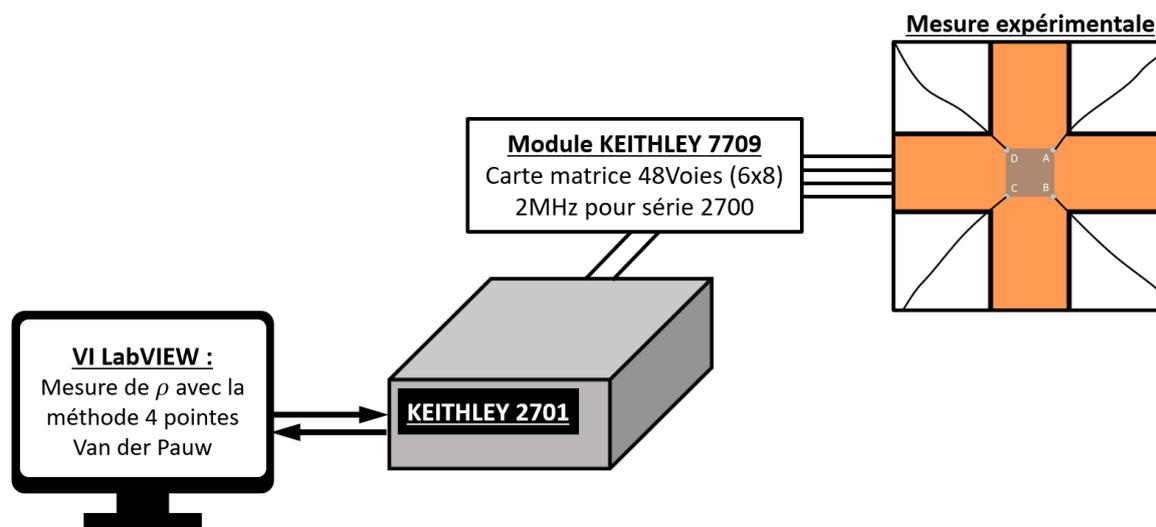


FIGURE II.18 – Principe du dispositif expérimental implémenté sur la ligne de lumière DiffAbs pour les mesures de résistivité électrique avec la méthode de Van der Pauw.

II.3.5 Traitement des images de diffraction de rayons X

Plusieurs étapes de traitement des données expérimentales sont réalisées entre la collecte d'images brutes de diffraction et l'analyse de la réponse mécanique des films minces. Ce protocole, réalisé systématiquement pour chaque mesure de déformation étudiée sous rayonnement synchrotron, repose sur un programme informatique développé en langage *Python*. Les différentes étapes nécessaires au traitement des images de diffraction sont illustrées sur la figure II.19 pour un des échantillons « types ».

La première étape consiste en l'acquisition des données de diffraction. Pour chacune des campagnes réalisées, l'énergie du rayonnement X a été fixée à 18 keV, soit une longueur d'onde $\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$. À cette longueur d'onde, la plage angulaire 2θ du détecteur bidimensionnel XPAD-S140 permet de suivre deux portions d'anneau de diffraction correspondant aux familles de plans {222} et {400} de l'ITO en une seule acquisition d'image. L'exemple montré à l'étape 1 sur la figure II.19 - (a) présente le cliché de diffraction d'un film mince d'ITO d'une épaisseur de 400 nm, déposé sur une éprouvette en Kapton® recouverte d'un mouche-tis de peinture blanche (pigments TiO_2) sur la face arrière. Les images sont enregistrées par le détecteur 2D, situé à une distance de 71,7 cm par rapport au centre du diffractomètre (position centrale de l'éprouvette) avec $\Phi = 0^\circ$, $\Psi = 0^\circ$ et $\Omega = 7^\circ$. Cette dernière valeur a été choisie pour une configuration $\theta - 2\theta$ au centre du détecteur.

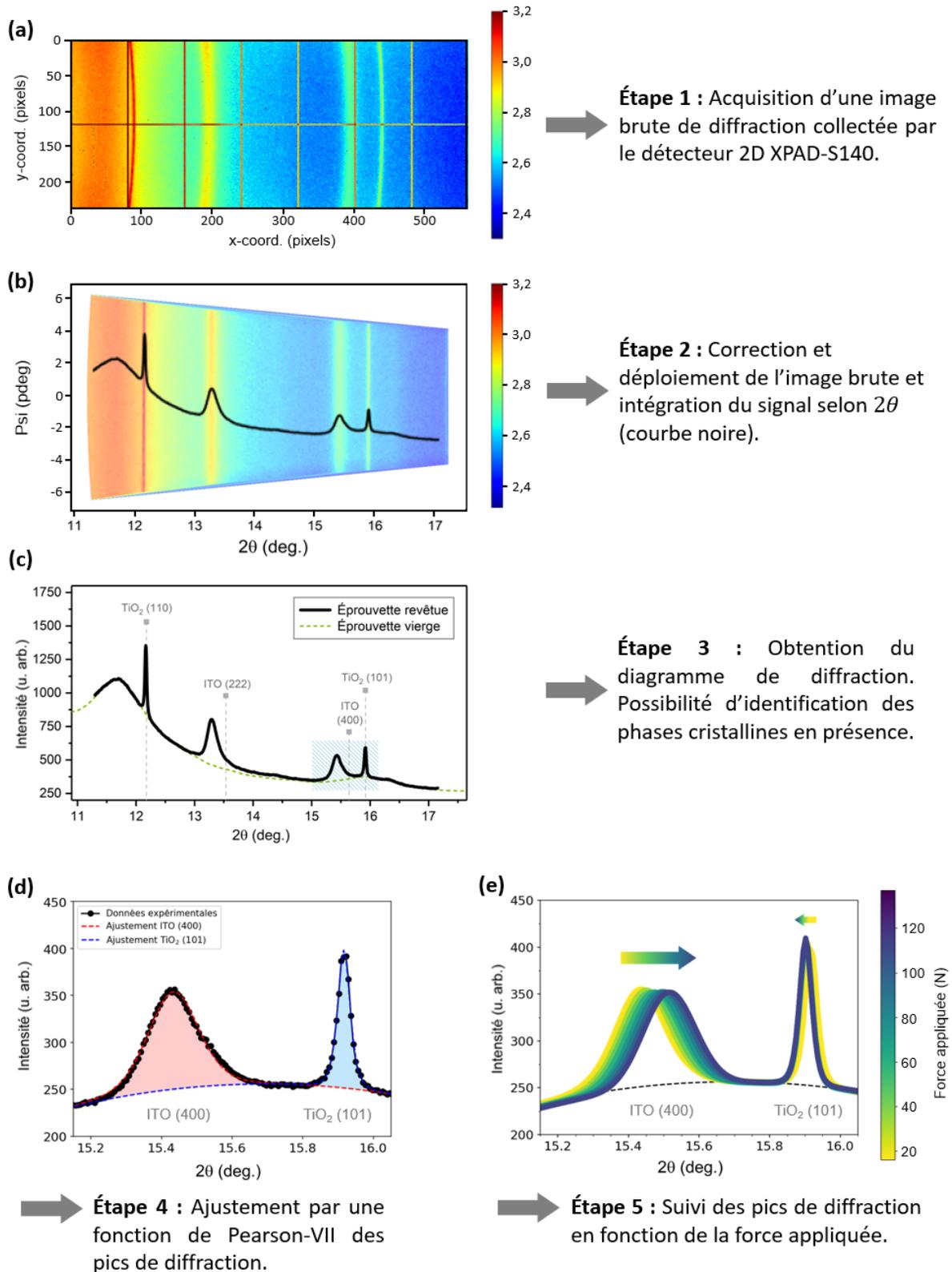


FIGURE II.19 – (a-e) Processus de traitement et d'analyse des clichés de diffraction d'une couche mince d'ITO déposée sur un substrat en kapton®.

D'une image bidimensionnelle brute, différentes corrections doivent être apportées afin d'obtenir un diagramme de diffraction. Celles-ci sont décrites ci-après et constituent la deuxième étape de ce traitement, réalisée pour chaque image collectée.

Tout d'abord, signalons les corrections géométriques liées aux caractéristiques géométriques du détecteur. Une mesure de la position du faisceau direct sur le détecteur définit le nombre de pixels par unité angulaire 2θ , permettant de convertir une image donnée en pixels en une image donnée en angle 2θ . Cela permet également de définir la rotation du détecteur autour du faisceau direct. Les distorsions géométriques sont ainsi corrigées, conduisant à l'obtention d'un cliché de diffraction non plus repéré en pixels mais en degrés angulaires. Dans le cas présenté sur la figure II.19 - (b), le détecteur couvre une gamme angulaire 2θ proche de $6,75^\circ$.

Ensuite, une correction en intensité est nécessaire pour éliminer d'éventuels pixels « morts » ou moins efficaces du détecteur afin de travailler avec une image de meilleure qualité. Un système de masque et de comparaison des intensités entre pixels voisins est utilisé pour éliminer les pixels indésirables. Par ailleurs, chaque pixel d'un circuit donné possède sa propre dynamique, et par conséquent sa propre réponse. Cette différence peut être corrigée en divisant le signal obtenu par un « flat field », c'est-à-dire un champ plat et isotrope sur l'ensemble du détecteur, qui est réalisé au préalable à partir du signal de diffusion d'un échantillon désordonné ou de l'air. Enfin, quand deux circuits sont jointifs, leur dernière rangée de pixels a une taille 2,5 fois plus importante. Ces deux rangées de pixels sont remplacées par 5 pixels de même taille que les pixels situés à l'intérieur du circuit. Une correction d'un facteur 5 est appliquée sur l'intensité de ces pixels.

Pour finir, l'intégration azimutale de l'image permet d'obtenir la distribution d'intensité en fonction de l'angle 2θ . La procédure consiste à intégrer les images corrigées sur une portion de l'anneau de Debye-Scherrer le long de l'axe azimutal. Ici, en raison du faible volume diffractant des échantillons, la quasi-totalité du détecteur est utilisée, la fenêtre d'intégration choisie est donc de 10° , centrée en $\psi = 0^\circ$ (figure II.19 - (b)).

Les premières étapes de traitement aboutissent donc à un diagramme de diffraction qui peut être exploité. Dans une troisième étape, une identification des phases cristallines est réalisée (figure II.19 - (c)). Tout d'abord, notons que la réponse du substrat (tracé en pointillés verts) est non négligeable, le large signal de diffusion situé autour de la valeur $2\theta = 11,7^\circ$ est une portion de la signature caractéristique du Kapton®. Les différentes phases en présence sont ensuite identifiées : les positions des pics, mesurées expérimentalement, sont comparées

aux positions des pics caractéristiques de référence ICDD® (cf. annexe A) de l'ITO [PDF 04-014-4394] et du TiO₂ [PDF 04-001-7096] (poudre de référence).

L'étape 4 consiste en l'ajustement des pics de diffraction afin d'extraire les caractéristiques cristallographiques. Dans l'exemple représenté sur la figure II.19 - (d), les pics de Bragg (400) de l'ITO et (101) du TiO₂ ont été ajustés avec une fonction Pearson-VII simplifiée (équation II.25) et un fond continu d'ordre 2 [94].

$$f(x) = a \times \left[1 + \left(\frac{(x - x_0)^2}{b} \right)^m \right]^{-m} \quad (\text{II.25})$$

avec a le maximum d'intensité du pic de diffraction, x_0 la position du pic de diffraction, b et m deux paramètres permettant le calcul de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM), dont la formule est rappelée dans l'équation II.26.

$$FWHM = 2b \times \sqrt{2^{1/m} - 1} \quad (\text{II.26})$$

La cinquième et dernière étape consiste à mesurer le déplacement du pic de diffraction de l'ITO en fonction de la force appliquée, permettant ensuite de déterminer la déformation du film mince. Le graphe correspondant (figure II.19 - (e)) montre l'amplitude de déplacement du pic caractéristique des plans (400) de l'ITO parallèles à la surface, au cours d'un chargement mécanique (20 - 130 N). Dans le cas présenté, environ 500 clichés de diffraction ont été enregistrés (une image toutes les quatre secondes) afin de caractériser d'une façon extrêmement précise l'amplitude maximale de déplacement du pic de diffraction de l'ITO au cours du chargement (0,113° ici, à $\Psi = 0^\circ$).

La mesure du déplacement de la position angulaire du pic de diffraction (101) du TiO₂ rutile permet d'améliorer la qualité des résultats. En effet, le TiO₂ est présent dans la peinture blanche sous forme de nanoparticules enrobées, il ne subit pas la déformation appliquée et fait ainsi office de marqueur. Le déplacement du pic de diffraction, au cours de l'essai de traction présenté sur la figure II.20 - (a), est donc uniquement lié à un mouvement vertical de l'échantillon lors de la mise en tension de l'éprouvette de Kapton®. Il est alors possible de quantifier ce mouvement vertical (zone verte), ce qui permet de corriger le déplacement du pic de diffraction de l'ITO, comme illustré sur la figure II.20 - (b). Notons que ce mouvement indésirable est particulièrement présent au début et à la fin de l'essai de traction. De façon analogue, le déplacement du pic de diffraction (222) de l'ITO est corrigé avec le déplacement

du pic de diffraction (110) du TiO₂ rutile.

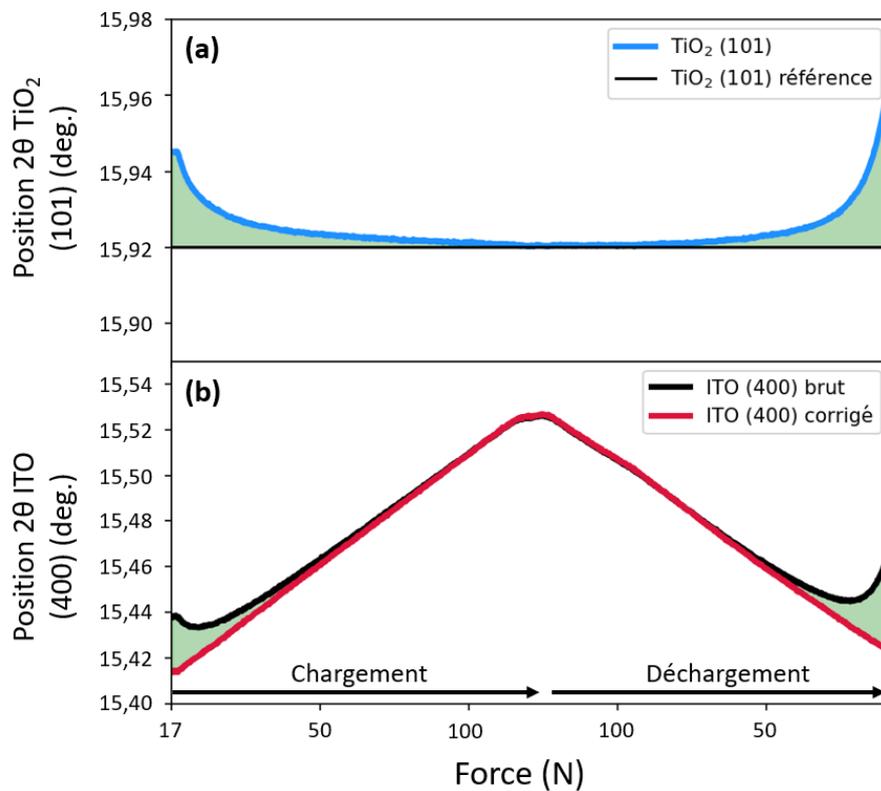


FIGURE II.20 – (a) Évolution de la position du pic de diffraction (101) du TiO₂ rutile au cours d'un essai de traction vis-à-vis de la référence ICDD®. (b) Évolutions des positions brutes du pic de diffraction (400) de l'ITO et corrigées au cours de l'essai de traction (à $\Psi = 0^\circ$).

II.3.6 Exploitation typique d'un essai de traction

Un exemple caractéristique de l'exploitation des résultats obtenus à partir des expériences réalisées sur la ligne de lumière DiffAbs est expliqué dans ce paragraphe. Les aspects d'analyse importants traités au cours de la thèse y sont présentés. Dans cet exemple, un essai de traction équi-biaxiale et continu a été effectué sur une éprouvette en Kapton, sur laquelle a été déposé un film mince d'ITO d'une épaisseur de 400 nm. La vitesse de déformation, mesurée au niveau du film mince par CIN, est égale à $3,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ durant le chargement et le déchargement mécanique.

Les conditions d'acquisition des images DRX sont maintenues fixes avec $\Phi = 0, \Psi = 0^\circ$ et $\Omega = 7^\circ$. Un chargement initial de 17 à 20 N permet de stabiliser l'échantillon avant le début de l'expérience. Cet état est utilisé comme état de référence pour les trois mesures réalisées au cours de l'essai de déformation : la déformation macroscopique (CIN), la déformation élas-

tique du réseau cristallin (DRX) et la variation de résistivité électrique. Notons que ce chargement initial correspond à une déformation de 0,12 % qui peut être associée à une contrainte de traction biaxiale appliquée de 215 MPa (avec $E=116$ GPa [50] et $\nu=0,34$).

Dans un premier temps, une vue générale des mesures réalisées au cours d'un essai de traction est présentée (figure II.21). Dans un second temps, l'intérêt du dispositif de mesures *in situ* est mis en évidence à travers la caractérisation du comportement électro-mécanique. Pour cela, les analyses de la déformation du réseau cristallin (figure II.22 - (a)) et de la variation relative de la résistivité électrique (figure II.24 - (b)) tracées en fonction de la déformation macroscopique, soit $(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2$, sont détaillées.

II.3.6.1 Vue générale des mesures réalisées au cours du temps

Les trois mesures expérimentales réalisées *in situ* durant un essai de traction (chargement et déchargement mécaniques) sont présentées ci-après pour un échantillon type.

Déformation macroscopique

Tout d'abord, les mesures des déformations macroscopiques (ε_{XX}^{CIN} et ε_{YY}^{CIN}) sont tracées en fonction du temps sur la figure II.21 - (a). Elles correspondent aux déformations du substrat, calculées par CIN dans les deux directions de traction X et Y (voir figure II.21 - (c)). Une image a été enregistrée toutes les quatre secondes pour un suivi optimal au cours de l'essai de traction. L'écart entre les deux déformations ε^{CIN} traduit le comportement mécanique anisotrope des substrats, qui conduit à une déformation du film d'ITO non parfaitement équi-biaxiale pour un chargement équi-biaxial. Dans l'exemple présenté, la déformation macroscopique moyenne augmente linéairement avec le temps jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,82 % pour des forces maximales appliquées de 125 N.

Le retour à l'état de déformation initial en fin de déchargement n'est pas possible, bien que les forces appliquées soient inférieures aux 17 N du chargement initial. Cela s'explique par la géométrie de l'éprouvette de traction. En effet, la déformation maximale au niveau des congés est très supérieure à celle mesurée au centre de l'éprouvette (cf. paragraphe II.1.4). Ainsi, la déformation du substrat dépasse la limite d'élasticité dans les régions proches des congés. La plasticité de ces zones explique le fait que la déformation appliquée au centre du substrat cruciforme ne revienne pas à sa valeur initiale lorsque l'échantillon est déchargé.

Déformation élastique du réseau cristallin

Les déformations élastiques du réseau cristallin ε_{ZZ}^{DRX} , mesurées par DRX pour les plans (222) et (400) de l'ITO, sont tracées en regard des déformations macroscopiques (voir figure II.21 - (a)). Dans cet exemple, les deux familles de plans sondées sont quasiment parallèles à la surface, les déformations des distances interréticulaires associées sont donc négatives en raison de l'effet de Poisson. Ainsi, pour un matériau élastiquement isotrope subissant une contrainte équi-biaxiale σ dans le plan, la déformation hors plan se calcule aisément via la loi de Hooke : $\varepsilon_{ZZ} = -(2\nu/E)\sigma$.

Concrètement, les déformations ε_{ZZ}^{DRX} sont calculées à l'aide de l'équation II.18 à partir de l'évolution du barycentre des pics de diffraction, corrigé des éventuels mouvements en hauteur de l'échantillon. Dans cet exemple, un cliché de diffraction a été collecté toutes les quatre secondes, soit un pas de déformation de 0,0014 % .

Variation relative de la résistivité électrique

La variation relative de la résistivité électrique est la troisième mesure présentée sur la figure II.21 - (a). Elle est calculée à partir des résistances électriques R_1 et R_2 mesurées en continu, et dont les évolutions sont tracées en fonction du temps sur la figure II.21 - (c). La résistivité électrique ρ permet de caractériser la réponse électrique du film d'ITO au cours de l'essai de traction. Durant le chargement, ρ reste d'abord stable, puis augmente fortement de 120 %. Pendant le déchargement, ρ continue légèrement d'augmenter puis diminue progressivement jusqu'à revenir à un état proche de l'état initial.

II.3.6.2 Comportement des résistances électriques transverses et calcul de la résistivité associée

L'évolution de la résistivité électrique résulte de la résolution de l'équation de Van der Pauw (relations II.2 et II.3), déterminée en chaque point à partir des résistances équivalentes R_1 et R_2 . Rappelons que R_1 et R_2 correspondent à la moyenne des résistances respectivement mesurées dans les directions X et Y (cf. équation II.1). La condition de résolution de l'équation de Van der Pauw énonçant que l'échantillon ne doit pas inclure de trous isolés implique que la résistivité calculée au moment de la fissuration du film peut être erronée. En revanche, nous allons voir que l'analyse de l'évolution des résistances équivalentes permet de comprendre le processus de fissuration des films.

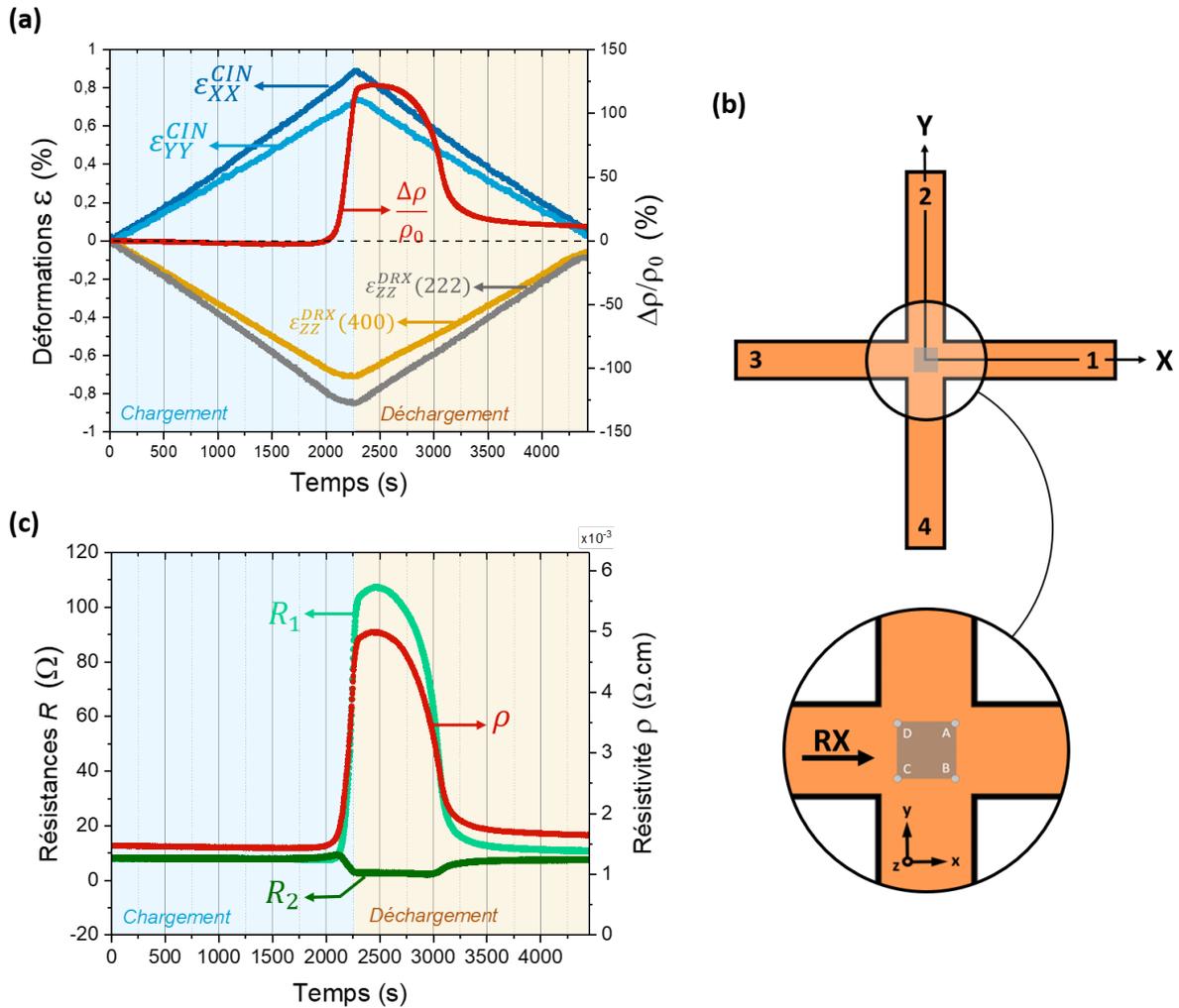


FIGURE II.21 – (a) Déformations macroscopiques, déformations du réseau et variation relative de la résistivité électrique en fonction du temps, au cours d'un essai de traction équi-biaxiale. (b) Configuration expérimentale de l'expérience. (c) Résistances équivalentes et résistivité électrique en fonction du temps, au cours de l'essai de traction.

L'évolution des résistances R_1 et R_2 est mise en regard de la résistivité calculée sur la figure II.21 - (c). Tout d'abord, notons qu'une différence entre les deux résistances électriques peut être observée à l'état initial. Dans le cas présent, $R_1 = 8,1 \Omega$ et $R_2 = 8,2 \Omega$, la faible différence mesurée n'est pas associée à une anisotropie électrique de la couche, mais plutôt à une erreur expérimentale liée à la disposition des quatre contacts placés manuellement.

Concernant le chargement, l'évolution des deux résistances électriques semble dans un premier temps stable, au même titre que la résistivité. En revanche, lors de l'augmentation brutale de ρ en fin de chargement mécanique, R_1 atteint une valeur proche de 100Ω tandis que R_2 diminue jusqu'à une valeur de 3Ω . Pour comprendre la différence entre ces deux comportements, une étude reposant sur des simulations par éléments finis a été réalisée (cf. annexe B). Elle montre que l'évolution en sens inverse des deux résistances équivalentes est

liée à une direction préférentielle de la fissuration. Ici, quand R_1 augmente et R_2 diminue, cela signifie que les fissures apparaissent d'abord dans la direction X.

Cette étude confirme que l'augmentation de la résistivité électrique calculée est caractéristique de la fissuration du film. C'est pourquoi le choix de travailler avec cette grandeur, dans le cas de couches électriquement isotropes, a été fait dans la suite de ce travail.

II.3.6.3 Déformation élastique du réseau cristallin en fonction de la déformation macroscopique

Les évolutions des déformations élastiques du réseau cristallin, associées aux plans (222) et (400) de l'ITO, sont tracées en fonction de la déformation macroscopique au cours de l'essai de traction (figure II.22). Une vue agrandie du changement de comportement pendant le chargement est présentée en encart. Dans cet exemple, quatre domaines sont distingués durant l'essai de traction équi-biaxiale : deux pendant le chargement et deux pendant le déchargement.

Domaine 1.

Dans le premier domaine, il est observé une évolution linéaire de la déformation du réseau, caractéristique du régime élastique des films minces d'ITO. Les plans (hhh) et (h00) sont associés aux directions cristallographiques [hhh] et [h00]. Dans un matériau de structure cubique, ces deux directions sont celles qui correspondent aux modules d'élasticité extrêmes. La direction [hhh] (resp. [h00]) est la direction la plus rigide si le coefficient d'anisotropie de Zener est supérieur (resp. inférieur) à 1. Dans le cas présent, le rapport $\varepsilon(400)/\varepsilon(222) = 0,8$ traduit une anisotropie élastique du film, avec un coefficient de Zener inférieur à 1.

Toujours dans ce premier domaine, il est possible de déterminer le coefficient de Poisson ν des films minces d'ITO à partir des résultats obtenus. Pour cela, il faut comparer la déformation ε_{ZZ}^{DRX} avec la déformation ε_{ZZ}^{CIN} , obtenue à partir de la loi de Hooke, c'est-à-dire, $\varepsilon_{ZZ}^{CIN} = \frac{-2\nu}{(1-\nu)}(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2$. Dans le cas présent, la déformation ε_{ZZ}^{CIN} (représentée par le trait continu noir) est confondue avec la droite des valeurs qui correspondent aux valeurs mécaniques des coefficients d'élasticité pour $\nu = 0,34$ (cf. annexe C). Ce raisonnement suppose qu'il y a une transmission totale de la déformation du substrat vers le film, c'est-à-dire sans aucune perte d'adhésion du film mince. Cette hypothèse est confirmée, d'une part, de façon

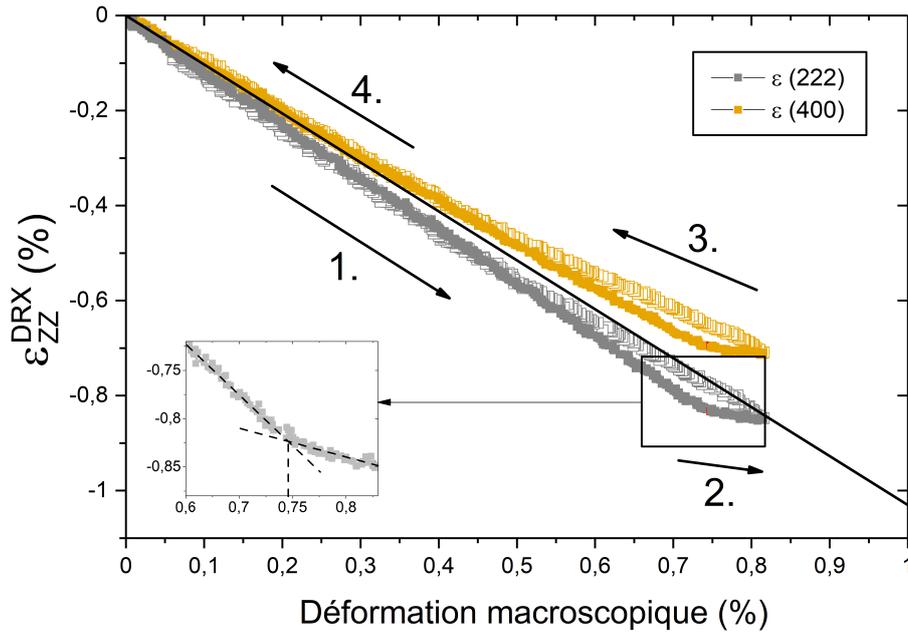


FIGURE II.22 – Évolution de la déformation élastique du réseau cristallin en fonction de la déformation macroscopique, au cours d'un essai de traction équi-biaxiale. Les domaines 1. et 2. correspondent au chargement (symboles pleins), tandis que les domaines 3. et 4. correspondent au déchargement mécanique (symboles ouverts).

qualitative avec « la méthode du scotch [95, 96] » et, d'autre part, de façon quantitative par des essais réalisés en mode pas à pas, avec des mesures de déformations dans plusieurs directions Ψ pour un état mécanique donné. En outre, signalons le fait que les films minces présentent des contraintes résiduelles en compression de plusieurs centaines de MPa, ce qui implique également une bonne adhésion des films minces d'ITO sur le substrat en polyimide.

Domaine 2.

Le deuxième domaine se caractérise par un changement de comportement de ε_{ZZ}^{DRX} à partir de 0,79 % de déformation appliquée. Cette déformation correspond à l'intersection des courbes de tendance caractérisant chacun des deux domaines (voir encart sur la figure II.22).

Pour comprendre ce changement de comportement, des simulations par éléments finis d'un système film mince-substrat ont été réalisées pour illustrer qualitativement le phénomène. Le rapport entre les épaisseurs a été arbitrairement choisi égal à 25. Le module d'Young et le coefficient de Poisson du film mince ont été respectivement fixés à $E = 116 \text{ GPa}$ et $\nu = 0,35$. La figure II.23 présente une coupe des contraintes de Von Mises à la suite de l'application d'une contrainte sur le substrat (flèches jaunes). La simulation ① montre le profil de la contrainte dans le film mince. Augmenter la contrainte appliquée induit ensuite une augmentation de la contrainte dans le film (simulation ②). En définissant de façon arbitraire une

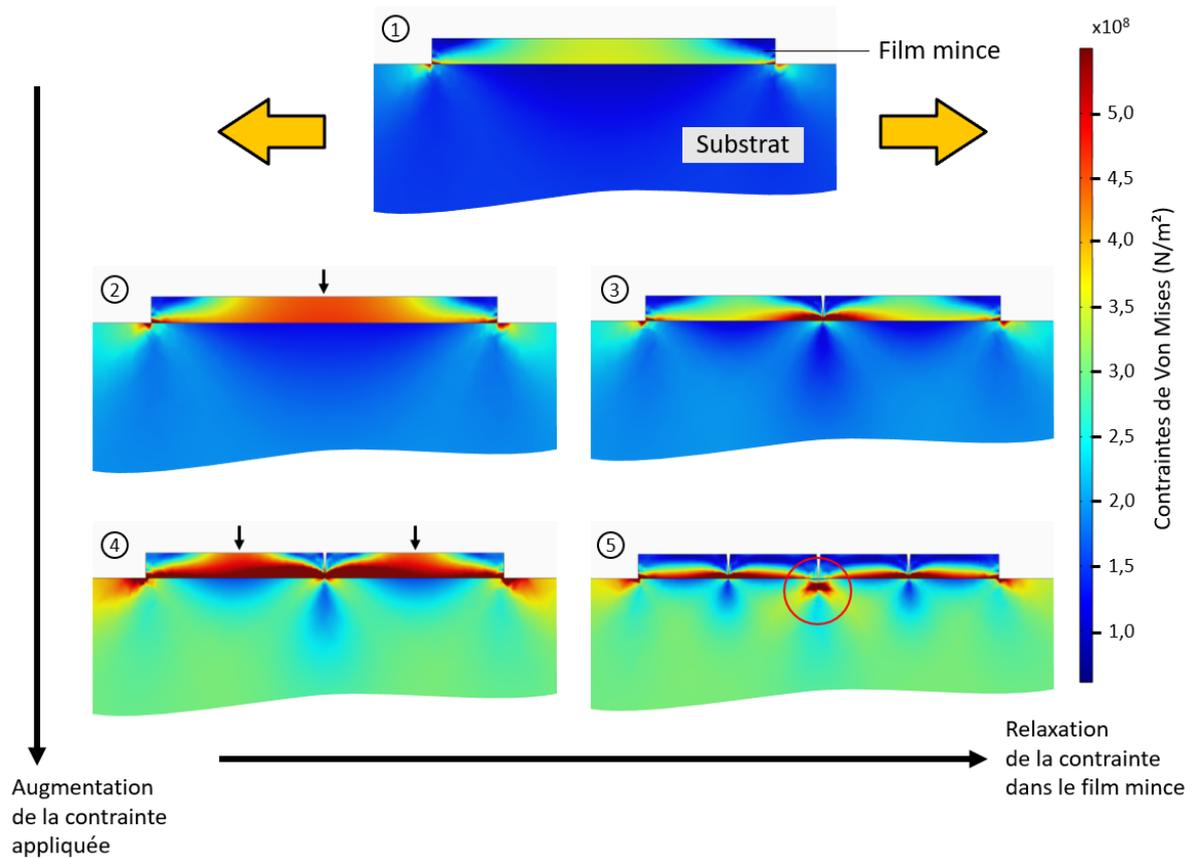


FIGURE II.23 – Illustration du champ de contraintes de Von Mises, calculé par éléments finis, obtenu lors de l'application d'une contrainte appliquée sur un substrat (représenté par les flèches jaunes). Les flèches noires signalent le dépassement d'une contrainte critique choisie de façon arbitraire, induisant ensuite l'apparition d'une fissure. Le cercle rouge indique la propagation d'une fissure dans le substrat.

contrainte critique $\sigma_c = 4,5 \text{ N/m}^2$, le film peut fissurer au niveau de la flèche noire, dans le cas d'une fissure traversant l'épaisseur du film. Il en résulte une relaxation aux abords de la fissure et donc un abaissement de la contrainte moyenne dans le film, comme le montre la simulation ③. En augmentant à nouveau la contrainte dans le substrat, le même phénomène se répète (simulations ④ et ⑤) jusqu'à saturation du processus de fissuration. Ce dernier point se traduit par l'impossibilité d'atteindre la contrainte critique entre deux fissures, en raison de la densité du réseau de fissures. Ce phénomène est particulièrement dépendant de l'épaisseur du film. Il est possible qu'une fissure nucléée dans le film continue de se propager dans le substrat. Cela se manifeste par une augmentation locale de la contrainte dans le substrat (voir cercle rouge sur la simulation ⑤).

Ainsi, le changement de pente entre les domaines 1. et 2. est caractéristique de la présence de domaines de relaxations qui sont attribués à l'apparition des fissures dans le film. Ceci doit bien évidemment être corrélé à une très forte augmentation de la résistance électrique.

Domaines 3. et 4.

Enfin, au même titre que le chargement mécanique, le déchargement se fait en deux parties distinctes. Une première partie qui correspond au domaine 3, et dans lequel la déformation élastique diminue progressivement avec une pente différente de celle du domaine 2. Le processus de fermeture des fissures s'effectue d'une manière plus lente que le processus de fissuration. Dans le domaine 4., initié à partir de 0,45 % de déformation macroscopique, la déformation élastique est confondue avec le domaine 1., caractéristique d'un retour élastique. Il est intéressant de remarquer que les valeurs de la déformation ε_{ZZ}^{DRX} en fin de déchargement sont négatives, c'est-à-dire, caractéristiques d'un film en légère tension. Cela confirme que le film mince d'ITO n'a pas subi de plasticité, ce qui aurait conduit à un état de contrainte en compression ($\varepsilon_{ZZ}^{DRX} > 0$).

II.3.6.4 Variation relative de la résistivité électrique en fonction de la déformation macroscopique

Les variations de la résistivité électrique $\Delta\rho/\rho_0$ et des résistances équivalentes $\Delta R_1/R_1$ et $\Delta R_2/R_2$ sont tracées en fonction de la déformation macroscopique sur la figure II.24. Notons que, dans ce manuscrit, le rapport $\Delta\rho/\rho_0$ correspond au rapport $\Delta R_{\square}/R_{\square}$, issu de la résolution de l'équation de Van der Pauw (équation II.2), qui tient compte de la variation en épaisseur du film $\Delta d/d$, soit ε_{ZZ}^{DRX} . À nouveau, deux domaines sont repérés pendant le chargement : un premier domaine où l'évolution est linéaire et faiblement décroissante (voir vue agrandie dans l'encadré bleu) suivi d'un domaine où R_1 augmente fortement alors que R_2 diminue légèrement. Les variations de R_1 et de R_2 conduisent à une augmentation globale de la résistivité électrique.

En ce qui concerne le premier domaine, le comportement linéaire et décroissant de la résistivité électrique mesurée signifie que l'ITO a un comportement piézorésistif. Un facteur de jauge intrinsèque $G_{intr.}$ est introduit par la suite afin de quantifier ce phénomène. Il relie la variation de la résistivité électrique $\Delta\rho/\rho$ à la déformation macroscopique ε_{macro} (équation II.27). Cela permet ainsi d'expliquer les variations de la résistivité électrique en fonction de la déformation mécanique sans considérations géométriques, contrairement aux mesures de résistances électriques deux pointes, qui ne mesurent qu'un facteur de jauge non corrigé des effets géométriques.

$$G_{intr.} = \frac{\Delta\rho/\rho_0}{\varepsilon_{macro}} = \frac{\Delta\rho/\rho_0}{(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2} \quad (\text{II.27})$$

Le facteur de jauge $G_{intr.}$, correspondant au changement intrinsèque de la résistivité électrique en fonction de la déformation macroscopique, est ainsi déterminé. Dans le cas présent, $G_{intr.} = -1,7 \pm 0,1$. Un lissage des valeurs de $\Delta\rho/\rho_0$ (courbe noire) est réalisé avec la fonction LOWESS (« Locally Weighted Scatterplot Smoothing ») [97] pour mieux visualiser les différences entre les échantillons. L'algorithme calcule les valeurs lissées en utilisant une régression linéaire pondérée sur un nombre $frac * N$ de valeurs, N étant le nombre de points en données d'entrée. Ici, l'argument $frac = 0,125$ a été utilisé.

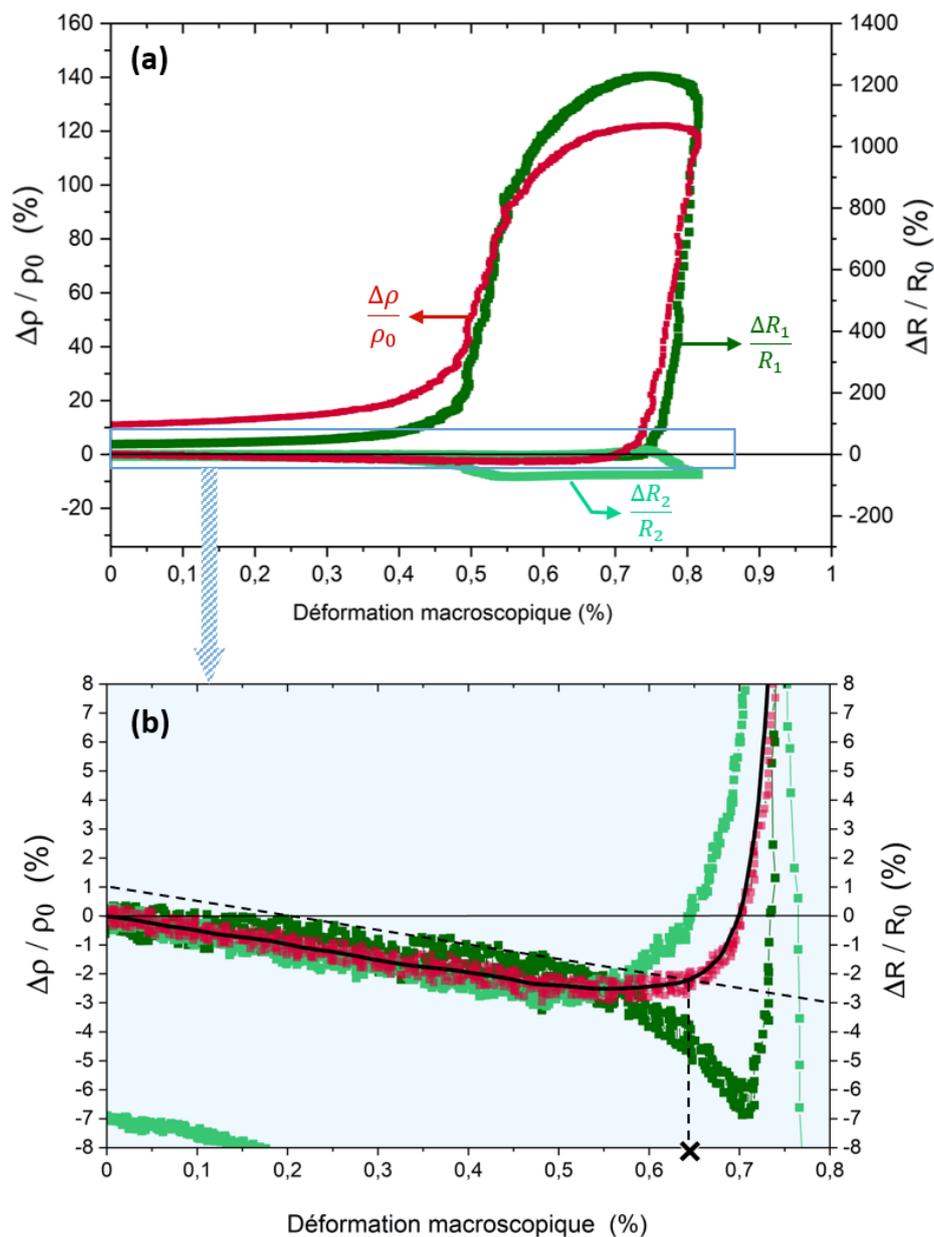


FIGURE II.24 – (a) Variation relative de la résistivité électrique et des résistances caractéristiques en fonction de la déformation macroscopique. (b) Vue agrandie du début de l'essai de traction.

Le deuxième domaine, défini par la perte de la linéarité des grandeurs mesurées, est attribué à la fissuration du film, comme expliqué dans le paragraphe II.3.6.2. Le début du processus de fissuration peut à nouveau être déterminé à partir des mesures de la résistivité électrique. Il correspond à la déformation macroscopique, pour laquelle les valeurs s'écartent de la linéarité observée dans le régime élastique. Le changement de régime étant continu, il est parfois délicat d'estimer la déformation associée au phénomène de fissuration. Dans la littérature, cette déformation est déterminée par Y. Leterrier *et al.* [8] lorsque les valeurs de $\Delta R/R_0$ atteignent une augmentation de +10 % dans le cas d'un essai mécanique de traction uniaxiale, dont la résistance R est caractérisée avec un système 2 pointes. En effet, en dessous de cette valeur, les auteurs associent l'augmentation de la résistance observée à un effet lié à la déformation du film et considèrent l'apparition des premières fissures le long de la surface seulement au-delà de 10 % de variation relative.

Dans notre cas, les effets géométriques et piézorésistifs dans le domaine élastique sont parfaitement considérés grâce à la mesure électrique quatre pointes. La densité et la distribution des points de mesure permettent de définir un seuil d'apparition des fissures à partir d'une augmentation de 1% de $\Delta\rho/\rho_0$ par rapport à la fin du régime linéaire, comme illustré sur la vue agrandie de la figure II.24 - (b). Dans le cas présenté, le seuil de fissuration est déterminé à 0,65 % de déformation macroscopique (représenté par la croix noire sur la vue agrandie).

En ce qui concerne le déchargement mécanique, il est intéressant de remarquer que la résistivité électrique continue d'augmenter dans un premier temps alors que la déformation macroscopique diminue. Ce phénomène, qui peut s'apparenter à une inertie du processus de fissuration, peut s'expliquer en supposant une propagation des fissures dans le substrat, induisant une augmentation locale de la contrainte au niveau de la fissure malgré un déchargement global de l'éprouvette.

Enfin, le retour à l'état initial s'accompagne d'une restitution importante de la résistivité électrique qui est liée à une fermeture des fissures imposée par le comportement élastique du substrat. La vue agrandie (figure II.24 - (b)) montre que le retour des résistances électriques n'est pas intégral. Notons que dans cet exemple, la plus grande restitution est observée pour la résistance électrique R_2 qui revient à environ 7 % de son état initial en fin de chargement mécanique.

Grâce au dispositif expérimental *in situ* mis en place, de nombreux résultats sont accessibles à partir du couplage des différentes mesures. Les grandeurs essentielles à la caractérisation du comportement électro-mécanique du composite film mince-substrat, déterminées par DRX et par mesures électriques 4 pointes, sont les suivantes :

- la déformation macroscopique du substrat $(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2$;
- la déformation élastique du réseau cristallin du film mince ε_{ZZ}^{DRX} ;
- le taux de transmission de la déformation macroscopique du substrat au film mince;
- le coefficient d'anisotropie d'élasticité du film mince;
- le coefficient de Poisson du film mince;
- le coefficient de piézorésistivité intrinsèque du film mince;
- le seuil d'apparition des fissures mesuré par DRX;
- le seuil d'apparition des fissures déduit des mesures de résistances électriques.

Afin d'analyser les comportements électro-mécaniques (chapitres III et IV) ou thermo-électro-mécaniques (chapitre V) de systèmes composites film-substrat, ces différentes grandeurs sont déterminées à partir des mesures réalisées au Synchrotron SOLEIL.

Chapitre III

Comportement électro-mécanique des films minces d'ITO : influence de la microstructure

Sommaire

III.1 Cadre scientifique de l'étude	91
III.2 Conditions d'élaboration	93
III.3 Microstructure des films minces d'ITO	94
III.3.1 Analyse des diagrammes de diffraction de rayons X	94
III.3.1.1 Taille des grains	97
III.3.1.2 Orientation préférentielle des grains par rapport à la surface de l'échantillon	98
III.3.2 Contraintes résiduelles des films et lien avec les conditions d'élaboration	101
III.4 Caractérisation initiale des propriétés électriques et optiques des couches minces	105
III.4.1 Résistivité électrique, concentration en porteurs de charge et mobilité électrique	105
III.4.2 Transmittance optique	108
III.4.3 Facteur de mérite	109
III.4.4 Gap optique	110
III.5 Comportements électrique et mécanique pour des chargements mécaniques équi-biaxiaux	111
III.5.1 Essais de traction réalisés pour les expériences	111
III.5.2 Déformation élastique du film mince en fonction de la déformation macroscopique	113
III.5.2.1 Régime élastique	113
III.5.2.2 Intégrité mécanique	116
III.5.2.3 Déchargement mécanique	117
III.5.3 Variation de la résistivité électrique en fonction de la déformation macroscopique	118

III.5.3.1	Piézorésistivité de l'ITO dans le domaine élastique	119
III.5.3.2	Intégrité électrique	121
III.5.4	Corrélation entre microstructure et intégrité électrique et mécanique .	122
III.6	Synthèse et discussion des résultats	125

III.1 Cadre scientifique de l'étude

L'influence de la microstructure sur le comportement électro-mécanique des couches minces d'ITO déposées sur des substrats flexibles constitue l'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre. Pour cela, plusieurs conditions d'élaboration (l'ion de pulvérisation, la pression partielle d'oxygène et la température de dépôt) ont été choisies dans le but de modifier, mais aussi de maîtriser, la microstructure des échantillons. Le rôle de chacune des conditions d'élaboration est explicitée ci-après. De façon à limiter les paramètres, une seule épaisseur de film mince a été fixée.

Le premier paramètre variable est l'ion de pulvérisation. Dans cette étude, le xénon (Xe) et l'argon (Ar) ont été sélectionnés pour l'élaboration des films d'ITO. Ce choix est motivé par la volonté de changer la masse de l'ion de pulvérisation, et ainsi modifier les énergies mises en jeu durant le dépôt des couches minces. En particulier, B. Lacroix *et al.* [98] ont mis en évidence à partir d'une étude SRIM (acronyme de « Stopping and Range of Ions in Matter » en anglais) la forte influence de l'ion de pulvérisation sur l'énergie et la quantité d'ions qui sont réfléchis en direction du substrat. La simulation de 500 000 ions accélérés à 1,2 keV sur une cible d'ITO a permis de montrer que les ions de faible masse, comme les ions Ar, sont significativement plus sujets à la rétrodiffusion : 17 % des ions Ar contre 7 % des ions Xe sont rétrodiffusés. De plus, les énergies moyennes des ions rétrodiffusés sont différentes selon le type d'ions comme le montre la figure III.1. En effet, les ions rétrodiffusés Ar sont plus énergétiques que les ions Xe ; dans le cas de l'argon, l'énergie de ces derniers est presque 10 fois supérieure aux énergies des atomes In, Sn ou O pulvérisés de la cible. Ces caractéristiques impliquent l'existence d'un phénomène de martèlement atomique (« atomic peening » en anglais) décrit par Thornton et Hoffman [99] et D'Heurle [100] pour expliquer le développement de contraintes internes de compression dans les films minces induit par le bombardement du film en cours de croissance. Ce phénomène est principalement présent dans le cas des dépôts Ar et peut conduire à une assistance ionique pendant le dépôt. Il induit également la formation d'une couche d'interface (rugosité géométrique et/ou chimique) qui favorise l'adhésion du film d'ITO au substrat.

Les conséquences du martèlement atomique sont multiples et peuvent se manifester par la création de défauts ponctuels ou par la formation de phases hors équilibre affectant ainsi la microstructure des couches élaborées [101]. En particulier, l'irradiation du film par les ions rétrodiffusés induit un désordre local provoqué par des atomes d'oxygène en position interstitielle (oxygène en position (16c)) ou de paires anti-Frenkel (lacune d'oxygène en position (48e) + interstitiel d'oxygène en position (16c)) conduisant à la disparition du motif lacunaire.

De plus, l'énergie importante des ions peut induire une re-pulvérisation préférentielle des espèces « oxygène » (les plus légères) créant ainsi des défauts lacunaires d'oxygène (lacune, bi-lacunes, amas de lacunes). Enfin, l'éventuelle incorporation des ions rétrodiffusés dans la structure peut également conduire à un désordre structurel local.

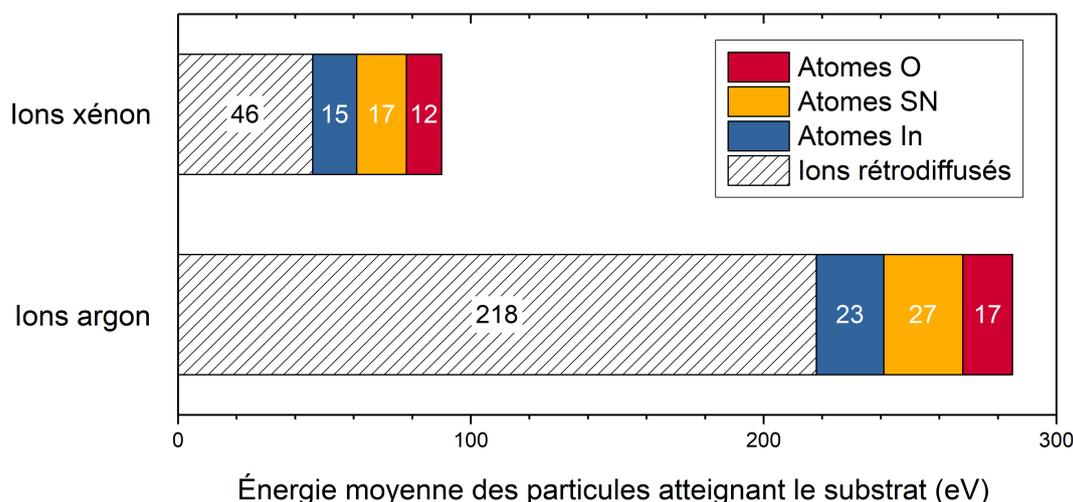


FIGURE III.1 – Énergies moyennes des particules mises en jeu lors du dépôt en direction du substrat selon l'ion de pulvérisation accéléré dans les deux cas à 1,2 keV sur une cible d'ITO (données issus des travaux de B. Lacroix *et al* [98]).

Les deux autres conditions d'élaboration choisies concernent d'une part l'introduction d'une atmosphère d'oxygène dans l'enceinte de travail pendant le dépôt et d'autre part, la mise en température des substrats. En effet, la présence d'une pression partielle d'O₂ augmente le taux d'atomes d'oxygène dans les films. Ces derniers s'annihilent avec les lacunes d'oxygène, présentes en conditions stœchiométrique à 25 % dans le matériau. Ainsi, le taux de dopage des films est modifié, puisque le nombre de lacunes d'oxygène, et par conséquent, le nombre de porteurs de charge est affecté par le flux d'O₂ introduit.

Enfin, des dépôts avec les ions Ar ont été réalisés en maintenant une température de l'ordre de 100°C au niveau de la surface des substrats. Ce paramètre est une source d'énergie supplémentaire pendant le dépôt qui permet d'étudier les effets de la température sur la microstructure des films d'ITO.

Après un récapitulatif des paramètres de dépôts utilisés pour l'élaboration des échantillons, une description détaillée de la microstructure des différents films minces d'ITO est présentée. Le suivi *in situ* des propriétés électriques et mécaniques, réalisé grâce au dispositif

expérimental mis en place sur la ligne de lumière DiffAbs du Synchrotron SOLEIL, est ensuite étudié. Les mécanismes à l'origine du comportement électro-mécanique des films minces d'ITO sont alors identifiés et reliés à leurs microstructures.

III.2 Conditions d'élaboration

Les films minces d'ITO, d'une épaisseur de 400 nm, ont été déposés par pulvérisation par faisceau d'ions, dans le bâti de dépôt « Nordiko 3000 » (cf. paragraphe II.1). Les paramètres de dépôt plus spécifiques, correspondant à la volonté de modifier la microstructure des films étudiés, sont détaillés dans le tableau III.1. Pour cette étude, six échantillons ont été déposés sur du Kapton® (polyimide). Les trois paramètres variables sont les suivants :

- l'ion de pulvérisation ;
- le flux d'O₂ injecté dans l'enceinte de dépôt ;
- la température des substrats.

Les quantités de gaz introduites sont exprimées en sccm (« Standard Cubic Centimeters per Minute »), cela correspond au flux de gaz injecté en cm^3/min , à une densité définie par des conditions standards de température et de pression.

TABLEAU III.1 – Conditions d'élaboration des films minces d'ITO déposés par pulvérisation par faisceau d'ions.

Nom usuel	Ion de pulvérisation (flux en sccm)	O ₂ (flux en sccm)	Température des substrats (°C)	Temps de dépôt (s)
Xe-TA	Xénon (3)	×	TA*	1950
Xe+O ₂ -TA	Xénon (3)	(5)	TA*	1950
Ar-TA	Argon (10)	×	TA*	2940
Ar+O ₂ -TA	Argon (10)	(5)	TA*	2940
Ar-100°C	Argon (10)	×	100	2940
Ar+O ₂ -100°C	Argon (10)	(5)	100	2940

* TA = Température ambiante

Les temps de dépôt ont été étalonnés à partir de mesures de réflectométrie de rayons X sur des films d'ITO d'une épaisseur étalon de 40 nm. Il est à signaler que pour une même épaisseur, la durée des dépôts réalisés avec l'ion Xe est 1,5 fois plus longue que l'élaboration des films déposés avec l'ion Ar. Cela s'explique par un taux de pulvérisation des atomes de la cible plus faible par les ions Ar, en comparaison avec les ions Xe.

III.3 Microstructure des films minces d'ITO

La microstructure d'un matériau correspond à la distribution de la taille et de la forme des grains, à la distribution des phases et à la nature des défauts qui le composent. C'est une caractéristique importante car de nombreuses propriétés physiques en sont dépendantes. Aussi, comprendre l'origine des propriétés d'un film mince nécessite la connaissance de sa microstructure.

Dans cette étude, la microstructure des films minces d'ITO est caractérisée par diffraction des rayons X pour chacune des conditions d'élaboration. Cela permettra de relier les paramètres microstructuraux au comportement électro-mécanique. La forme, la taille et l'organisation des grains ainsi que l'état de contrainte mécanique du film sont les paramètres qui sont déduits des mesures par DRX.

Pour rappel, toutes les mesures ont été effectuées avec les conditions suivantes :

- un faisceau de rayons X d'une énergie $E = 18 \text{ keV}$ et un courant de faisceau d'électrons dans l'anneau de stockage de 450 ou 500 mA ;
- une taille de faisceau de l'ordre de $280 \times 240 \mu\text{m}^2$ ($H \times V$, FWHM) ;
- le centre de l'éprouvette est positionné au centre du diffractomètre six cercles ;
- l'utilisation systématique du détecteur bidimensionnel XPAD-S140.

III.3.1 Analyse des diagrammes de diffraction de rayons X

Un diagramme de diffraction typique de l'ITO, comme illustré dans le chapitre précédent sur la figure II.11, permet d'identifier les différentes phases cristallines en présence dans le matériau et l'analyse fine des pics de diffraction permet de caractériser la microstructure de ce dernier. Les quatre pics caractéristiques de l'ITO les plus intenses correspondent aux familles de plans {222}, {400}, {440} et {622}. Dans notre étude, seuls les deux premiers pics caractéristiques ont été retenus car ils correspondent aux deux directions de croissance les plus souvent reportées dans la littérature [102, 103]. De plus, la plage angulaire du détecteur choisie pour les expériences *in situ* inclut les portions d'anneaux de diffraction (222) et (400). L'exploitation des diagrammes de diffraction des films minces d'ITO en condition $\Omega_{\text{fixe}}/2\theta$ avec $\Omega = 7^\circ$ et 2θ , l'angle couvert par le détecteur bidimensionnel (de $11,25^\circ$ à 17°), est réalisée pour chaque condition d'élaboration.

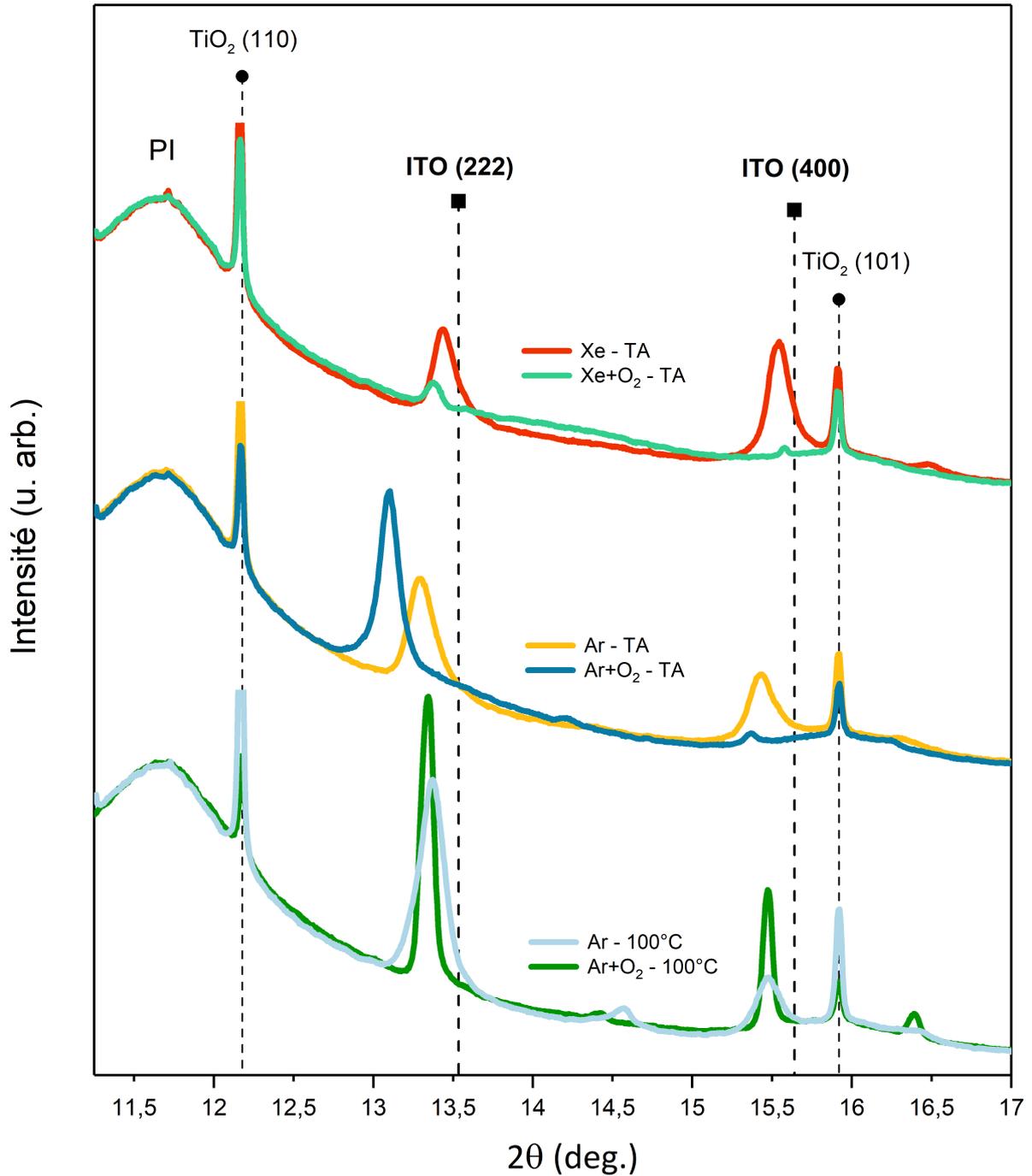


FIGURE III.2 – Diagrammes de diffraction des films minces d'ITO dans un état de pré-tension obtenus à l'aide du détecteur bidimensionnel XPAD-S140, avec un temps de collecte de 4 s. Les lignes verticales en pointillés indiquent la position des réflexions (222) et (400) de la structure cubique de l'ITO de référence répertoriées dans la base de données ICDD® [PDF 04-014-4394].

Les six diagrammes de diffraction de l'ITO, associés à chaque condition d'élaboration sont présentés sur la figure III.2. La position angulaire, la largeur à mi-hauteur et l'aire intégrée de chaque pic sont les principaux éléments qui sont extraits.

Pour rappel, le large pic observé autour de $2\theta = 11,7^\circ$ correspond à une partie de la signature du substrat en polyimide. Les pics caractéristiques des plans (110) et (101) du TiO_2 rutile respectivement situés à $2\theta = 12,177^\circ$ et $2\theta = 15,920^\circ$ sont utilisés comme référence expérimentale. L'intensité de ces pics est proportionnelle à la quantité de peinture projetée à l'arrière de l'éprouvette ce qui explique les différences entre chaque échantillon. Tous les échantillons présentent une phase cristalline. Les pics caractéristiques des plans (222) et (400) correspondent à une structure cubique de type bixbyite. Certains autres pics de cette structure apparaissent selon les conditions d'élaboration avec une faible intensité. Le pic situé à $2\theta = 16,5^\circ$ correspond aux plans (411) tandis que le pic situé à $2\theta = 14,5^\circ$ correspondrait aux plans (123).

Notons que les positions angulaires en 2θ des pics de diffraction (222) et (400) sont systématiquement situées à des angles 2θ inférieurs à la référence (en pointillés noirs). Cela indique que les distances interréticulaires d_{hkl} sont plus grandes que celles de la référence. Une discussion plus approfondie, basée sur le paramètre de maille libre de contrainte, est réalisée ci-après, dans le paragraphe III.3.2.

D'une façon quantitative, l'analyse des aires intégrées des pics de diffraction montre que l'échantillon élaboré avec les conditions $\text{Xe} + \text{O}_2 - \text{TA}$ présente le plus faible taux de cristallinité. En effet, les aires intégrées des pics (222) et (400) sont très faibles ce qui signifie qu'une faible quantité d'ITO cristallin diffracte. Ce résultat ne peut pas être faussé par un possible effet lié à la texture puisque les intensités des autres pics de diffraction de l'ITO (non présentés ici) sont également très faibles. De plus, la légère augmentation d'intensité (halo) observé entre $2\theta = 13,5^\circ$ et $2\theta = 15,5^\circ$ est la signature d'une phase amorphe [104]. Par ailleurs, ce halo n'est pas observé pour les conditions $\text{Ar} + \text{O}_2 - \text{TA}$, ce qui suppose que les films élaborés avec l'argon sont mieux cristallisés que ceux élaborés avec le xénon. Le martèlement atomique de la surface en cours de croissance par les ions rétrodiffusés Ar induit donc une amélioration de la cristallinité des films.

III.3.1.1 Taille des grains

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque pic de diffraction est reportée dans le tableau III.2. À chaque valeur est associée une estimation de la taille des grains calculée à partir de la FWHM et de la position angulaire de chaque pic en appliquant la formule de Scherrer :

$$D = k \frac{\lambda}{\beta_{ech.} \cos(\theta)} \quad (III.1)$$

avec D la taille des grains, k un facteur de forme ($k = 0,94$ [105]), λ la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de diffraction des pics de Bragg et $\beta_{ech.}$ la FWHM : $\beta_{ech.} = \sqrt{\beta_{exp.}^2 - \beta_{inst.}^2}$, où $\beta_{exp.}$ correspond à la FWHM mesurée et $\beta_{inst.} = 0,03^\circ$ correspond à la résolution instrumentale.

TABLEAU III.2 – Largeurs à mi-hauteur corrigée (FWHM) des pics de diffraction (222) et (400) de l'ITO associées à la taille des grains calculée en appliquant la formule de Scherrer [105].

Nom usuel	Pic de diffraction (222)		Pic de diffraction (400)	
	FWHM (°)	Taille des grains (nm)	FWHM (°)	Taille des grains (nm)
Xe-TA	0,15	24	0,14	26
Xe+O ₂ -TA	0,10	38	×*	×
Ar-TA	0,20	19	0,17	22
Ar+O ₂ -TA	0,14	28	×*	×
Ar-100°C	0,19	20	0,16	24
Ar+O ₂ -100°C	0,09	42	0,062	60

* La faible intensité du pic de diffraction (400) de l'échantillon Xe+O₂-TA ne permet pas de déterminer de largeur à mi-hauteur.

La relation III.1 néglige les effets de microdistorsions du réseau cristallin qui provoquent aussi un élargissement du pic de diffraction. Les valeurs des tailles de grains sont donc très certainement sous-estimées. Notons enfin que pour les conditions de diffraction utilisées ici, la direction de mesure correspond à la normale à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'une croissance colonnaire généralement observée pour les très fortes textures, la valeur mesurée correspond à la longueur des colonnes.

Le calcul des tailles de grains D pour les 6 échantillons montre que l'utilisation de l'argon comme ion de pulvérisation semble diminuer légèrement D tandis que l'introduction du gaz d'O₂ induirait une augmentation de D . De même, les dépôts réalisés à 100°C semblent induire une augmentation de la taille des grains, en particulier pour l'échantillon élaboré sous

flux d' O_2 . Cependant, ces résultats sont à considérer avec précaution, car les différences entre les FWHM peuvent être liées à la présence de défauts dans la microstructure. De même, l'affinement du pic de diffraction observé pour les dépôts réalisés en température peut être causé par l'annihilation de défauts ponctuels. Ces résultats montrent néanmoins que la taille des grains des films minces est égale ou supérieure à $D = 19nm$, ce qui est supérieur au libre parcours moyen des électrons dans l'ITO (cf. paragraphe III.4.1).

III.3.1.2 Orientation préférentielle des grains par rapport à la surface de l'échantillon

La proportion de grains orientés selon les directions [222] et [400] peut être estimée pour chacun des films minces d'ITO à partir des diagrammes de diffraction de la figure III.2. Cela permet d'obtenir des informations sur la croissance des couches. L'état de surface peut être influencé par la direction de croissance des films [14] et ainsi modifier le comportement mécanique [106].

L'orientation préférentielle des plans cristallins parallèles à la surface est déterminée à partir du rapport des aires intégrées A_{222} et A_{400} , respectivement associées aux pics de diffraction (222) et (400). Le rapport de ces aires intégrées pour un système non texturé (ou à texture isotrope) est égal à $A_{222}/A_{400} = 1000/300 \approx 3,3$ ([PDF 04-014-4394]). Par conséquent, au-dessus de la valeur de 3,3, le film présente une orientation préférentielle des grains avec les plans (222) parallèles à la surface de l'échantillon tandis qu'en dessous, il présente une orientation préférentielle des grains avec les plans (400) parallèles à la surface.

Les valeurs du rapport A_{222}/A_{400} sont reportées dans le tableau III.3 pour chaque série de dépôts d'ITO. Les conditions d'élaboration Xe-TA conduisent à une texture de fibre $\langle 100 \rangle$ tandis que les autres conditions conduisent à une texture $\langle 111 \rangle$ ou isotrope. D'une façon plus générale, pour les films déposés à température ambiante, l'ion de pulvérisation Ar et l'insertion d'un flux d' O_2 induisent une augmentation du nombre de grains ayant leurs plans (222) parallèles à la surface par rapport à ceux ayant leurs plans (400) parallèles à la surface. Certaines études ont montré que le changement d'une orientation préférentielle $\langle 100 \rangle$ à $\langle 111 \rangle$, lorsque la pression d'oxygène durant le dépôt augmente, est lié à la nucléation favorable des plans (222) pendant la croissance [107, 14].

Les dépôts réalisés en température ne suivent pas la tendance observée précédemment. Dans ces conditions, l'insertion du flux d' O_2 conduit à un rapport proche de 3,3, c'est-à-dire un système non texturé (texture isotrope).

TABLEAU III.3 – Rapport des aires intégrées A_{222}/A_{400} selon les conditions d'élaboration des films minces d'ITO et composante majoritaire de texture de fibre.

Nom usuel	$A_{(222)}/A_{(400)}$ *	Texture
Xe-TA	0,8	$\langle 100 \rangle$
Xe+O ₂ -TA	8,9	$\langle 111 \rangle$
Ar-TA	2,7	isotrope
Ar+O ₂ -TA	50	$\langle 111 \rangle$
Ar-100°C	6,2	$\langle 111 \rangle$
Ar+O ₂ -100°C	3,1	isotrope

* La valeur du rapport pour un système isotrope est de 3,3

Dans notre cas, l'ion Ar d'une part, et l'introduction d'un gaz d'O₂ d'autre part, semblent favoriser la croissance des couches selon la direction [222]. En particulier, notons que les conditions Ar + O₂ – TA conduiraient à une forte orientation préférentielle des plans (222) par rapport à la surface avec un rapport A_{222}/A_{400} égal à 50. Afin de confirmer les tendances de texture observées précédemment pour les différentes conditions d'élaboration, nous avons mesuré les pics de diffraction (222) et (400) pour différentes inclinaisons Ψ et nous avons tracé ensuite la variation de l'aire intégrée des pics en fonction de l'angle Ψ . Les résultats obtenus corroborent les premières analyses développées ci-dessus, sauf dans le cas de l'échantillon Ar + O₂ – TA qui présente la plus forte texture. La figure III.3 montre que l'aire du pic (222) n'est pas maximale pour $\Psi = 0^\circ$, le premier maximum observé correspondant à un angle Ψ situé entre 15 et 16°. Cette valeur qui semble exclure de facto la présence d'une texture $\langle 111 \rangle$, est proche de l'angle de 15,8° calculé entre les plans (221) et (222) dans un système cubique. En observant plus finement les graphes, les autres directions de pôle attendues pour ce type de texture $\langle 221 \rangle$ peuvent expliquer les variations observées : 54,7° et 78,9° pour les plans (222), 48,2° et 70,5° pour les plans (400). Nous pouvons donc raisonnablement faire l'hypothèse de l'existence d'une orientation $\langle 221 \rangle$ dans cet échantillon.

A notre connaissance, ce type de texture, plutôt inattendu, n'a jamais été mentionné dans la littérature pour l'ITO. Des mesures complémentaires de figures de pôle permettraient de confirmer ce résultat et, en calculant les figures de distributions des orientations (ODF pour « orientation distribution function » en anglais), de quantifier les concentrations en volume des grains texturés et non texturés. Enfin, une observation directe par microscopie électronique

en transmission d'une coupe transverse de l'échantillon apporterait des informations sur la distribution des grains texturés et non texturés selon l'épaisseur de la couche. Dans cet ensemble de résultats incluant aussi les mesures de contraintes, les énergies de surface associées aux plans cristallins seraient alors mises à profit pour tenter d'expliquer ce type de croissance pour les conditions de dépôt utilisées dans cette étude. Néanmoins, ce type de texture « exotique » est difficile à reproduire pour ces conditions ($Ar + O_2 - TA$), d'un échantillon à l'autre comme nous le verrons par la suite, et c'est le plus souvent une forte composante de texture $\langle 111 \rangle$ qui est observée. Rappelons que ces méthodes de pulvérisation ionique sont hors équilibre thermodynamique.

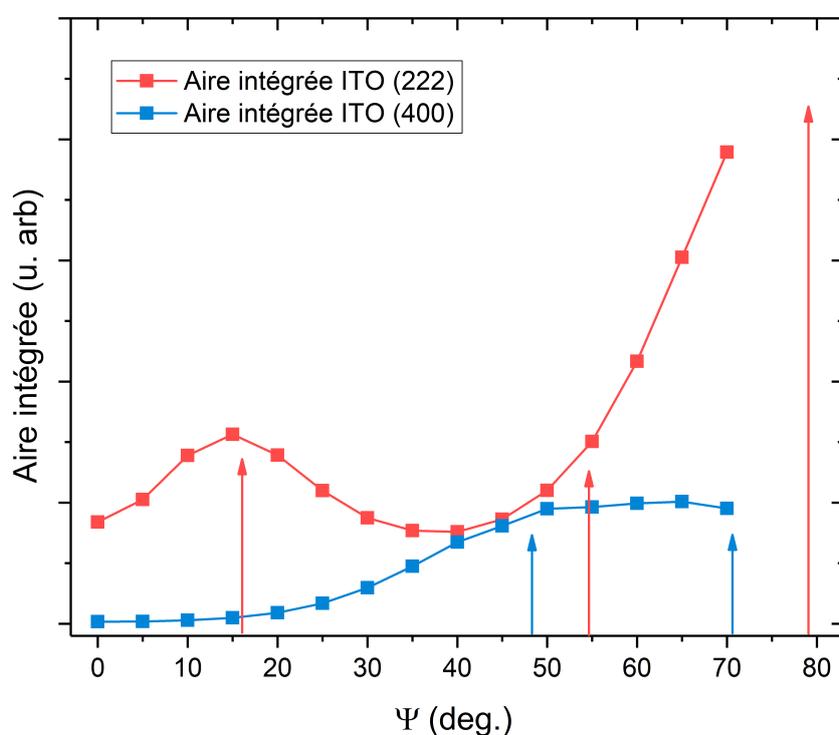


FIGURE III.3 – Évolution de l'aire intégrée des pics de diffraction (222) et (400) pour différents angles Ψ dans le cas de l'échantillon $Ar + O_2 - TA$. Les directions de pôles attribuées à une composante de texture $\langle 221 \rangle$ sont repérées par des flèches pour les deux pics de diffraction.

En conclusion, les résultats issus de l'exploitation des diagrammes de diffraction montrent que la microstructure des films d'ITO est fortement dépendante des conditions d'élaboration. En effet, la cristallinité des couches, la taille des grains D et l'orientation des plans quasi-parallèles à la surface varient selon le type d'échantillon étudié.

Tout d'abord, les films d'ITO déposés sur des substrats en polyimide sont principalement cristallins, sauf pour les conditions d'élaboration de l'échantillon $Xe + O_2 - TA$ qui présente une proportion de phase amorphe non négligeable.

Pour les films déposés à température ambiante, l'ion de pulvérisation Ar semble, d'une part, induire une diminution de la taille des grains et, d'autre part, favoriser la croissance des films selon la direction [222] par rapport aux films déposés avec l'ion Xe. L'introduction d'un flux d' O_2 de 5 sccm induit une augmentation de la taille des grains et favorise également la direction de croissance [222].

La température de dépôt de 100°C ne semble pas influencer les valeurs de D pour les films élaborés sans flux d' O_2 alors qu'elle induit une forte augmentation de D pour les films élaborés avec un flux d' O_2 . Dans ce dernier cas, la texture des films est isotrope.

Notons que les conclusions sur les tailles des grains sont à prendre avec précaution car les différences de FWHM peuvent être aussi liées à des microdistorsions du réseau cristallin qui ne sont pas prises en compte dans les calculs de D . Ces microdistorsions peuvent être induites par la présence de défauts ponctuels.

III.3.2 Contraintes résiduelles des films et lien avec les conditions d'élaboration

Un travail approfondi sur l'état mécanique des films minces d'ITO à l'état initial (prétension) est effectué à partir de mesures réalisées par la méthode des $\sin^2\Psi$. L'acquisition de clichés de diffraction collectés à $\Phi = 0^\circ$ et Ψ variant de 0° à 70° par pas de 5° a permis de tracer le logarithme du paramètre de maille $\ln(a)$ en fonction de $\sin^2\Psi$. Le paramètre de maille libre de contrainte a_0 et la composante de déformation résiduelle dans le plan ε_{XX} sont ensuite déterminées à partir des courbes obtenues en supposant des contraintes planes ($\sigma_{ZZ} = 0$) et équi-biaxiales.

La figure III.4 présente les courbes $\ln(a) - \sin^2\Psi$ des plans (222) et (400) pour chaque condition d'élaboration. Pour les six échantillons, une évolution quasi-linéaire est observée, et les faibles oscillations présentes peuvent être attribuées aux effets de texture. Ce comportement est conforme à ce qui était attendu (cf. équation II.21). L'évolution décroissante de $\ln(a)$ indique un état de contraintes en compression pour tous les films minces. La contrainte résiduelle macroscopique σ_r est calculée à partir d'un module d'Young $E = 116 \text{ GPa}$ [50] et d'un coefficient ν déterminé ci-après dans le paragraphe III.5.2.1 pour chaque échantillon. Notons que le module d'Young mentionné dans la littérature apporte une forte incertitude sur les valeurs de σ_r , il est donc préférable de travailler avec les valeurs de la déformation dans le plan ε_{XX} . Remarquons, à titre indicatif, que l'utilisation de l'ion Ar et l'introduction d' O_2 durant le dépôt conduisent à une augmentation des contraintes résiduelles en compression tandis que les dépôts en température conduisent à une diminution de σ_r .

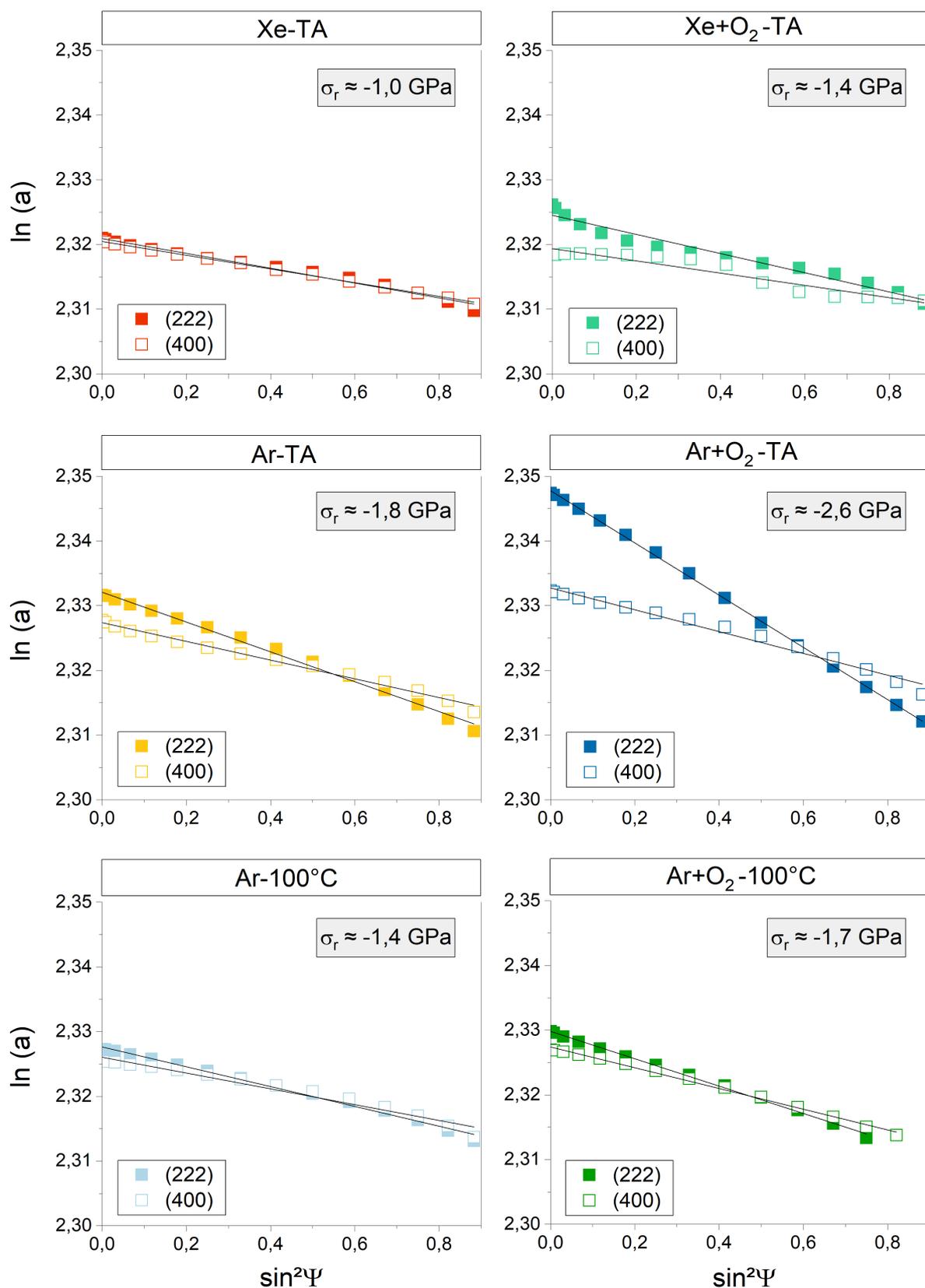


FIGURE III.4 – Évolution du logarithme du paramètre de maille $\ln(a)$ en fonction de $\sin^2\Psi$ pour les plans (222) et (400) pour chaque condition d'élaboration des films minces d'ITO.

La différence de pente des courbes $\ln(a) - \sin^2\Psi$ associées aux plans (222) et (400) est proportionnelle à l'anisotropie élastique des couches. Qualitativement, l'échantillon $Xe - TA$ est le plus isotrope élastiquement tandis que l'échantillon $Ar + O_2 - TA$ est le plus anisotrope.

Le tableau III.4 résume les coefficients directeurs A et les ordonnées à l'origine B, obtenus à partir des régressions linéaires des courbes présentées sur la figure III.4. Les déformations résiduelles $\varepsilon_{XX}(222) \approx \varepsilon_{YY}(222)$ et $\varepsilon_{XX}(400) \approx \varepsilon_{YY}(400)$ et les paramètres de maille libre de contrainte a_0 sont déterminés à partir de l'équation III.2 pour les plans (222) et (400). Les coefficients de Poisson reportés proviennent des résultats présentés dans le paragraphe III.5.2.1.

$$\ln(a) = \underbrace{\frac{(1+\nu)}{(1-\nu)}\varepsilon_{XX}}_A \sin^2\Psi - \underbrace{\frac{2\nu}{(1-\nu)}\varepsilon_{XX} + \ln(a_0)}_B \quad (\text{III.2})$$

TABLEAU III.4 – Résumé des valeurs expérimentales permettant la détermination de la déformation résiduelle dans le plan ε_{XX} et du paramètre de maille libre de contrainte a_0 .

Nom usuel	A (222)*	B (222)**	a_0 (222) (Å)	$\varepsilon_{XX}(222)$ (%)	A (400)*	B (400)**	a_0 (400) (Å)	$\varepsilon_{XX}(400)$ (%)	ν
Xe-TA	-0,0115	2,321	10,13	-0,58	-0,0106	2,320	10,15	-0,53	0,33
Xe+O ₂ -TA	-0,0148	2,325	10,15	-0,81	-0,0095	2,319	10,14	-0,52	0,29
Ar-TA	-0,0230	2,332	10,19	-1,19	-0,0145	2,327	10,20	-0,75	0,32
Ar+O ₂ -TA	-0,0403	2,348	10,25	-1,99	-0,0169	2,333	10,25	-0,83	0,34
Ar-100°C	-0,0153	2,328	10,18	-0,81	-0,0122	2,326	10,20	-0,64	0,31
Ar+O ₂ -100°C	-0,0211	2,330	10,17	-1,06	-0,0160	2,327	10,20	-0,81	0,33

* A correspond au coefficient directeur de la fonction affine de l'équation III.2.

** B correspond à l'ordonnée à l'origine de la fonction affine de l'équation III.2.

Les paramètres de maille libre de contraintes (figure III.5 - (a)) sont directement reliés à la présence de défauts dans la microstructure. Rappelons que le paramètre de maille de référence de l'ITO est $a_0 = 10,125$ Å. Au-dessus de cette valeur, cela suggère la présence de défauts ponctuels en position interstitielle dans la microstructure.

Tout d'abord, les films élaborés avec les ions Ar présentent des valeurs de a_0 supérieures à celles mesurées dans le cas des films élaborés avec les ions Xe. Cela confirme que l'utilisation d'ions Ar génère un nombre supérieur de défauts ponctuels liés au phénomène de martèlement atomique. Par ailleurs, l'élaboration des films avec une pression partielle d'O₂ induit une augmentation nette de a_0 dans le cas de l'échantillon $Ar + O_2 - TA$. Cette forte augmentation

pourrait s'expliquer par un plus grand nombre de paires anti-Frenkel. En ce qui concerne les différences observées entre le paramètre de maille libre de contraintes associés aux plans (222) et (400), la calibration appliquée initialement sur les clichés de diffraction peut aussi introduire une erreur sur ces valeurs qui ne sont pas prise en compte dans le calcul de l'incertitude présenté sur la figure III.5 - (a).

La figure III.5 - (b) met en exergue les différents comportements mécaniques observés entre les plans (222) et (400), synonyme d'anisotropie mécanique. En effet, les déformations résiduelles ϵ_{XX} des plans (222) et (400) de l'échantillon *Xe - TA* sont identiques, cela implique que le film s'est déformé dans les deux directions associées de la même façon : le matériau est élastiquement isotrope. En revanche, dans le cas de l'échantillon *Ar + O₂ - TA*, la déformation ϵ_{XX} (400) est environ 2 fois inférieure à ϵ_{XX} (222), plus précisément, le rapport des déformations est de 0,4. Cela indique une anisotropie élastique relativement forte pour les matériaux cubiques et qui est, en outre, corrélée à la texture $\langle 111 \rangle$ mesurée pour cet échantillon.

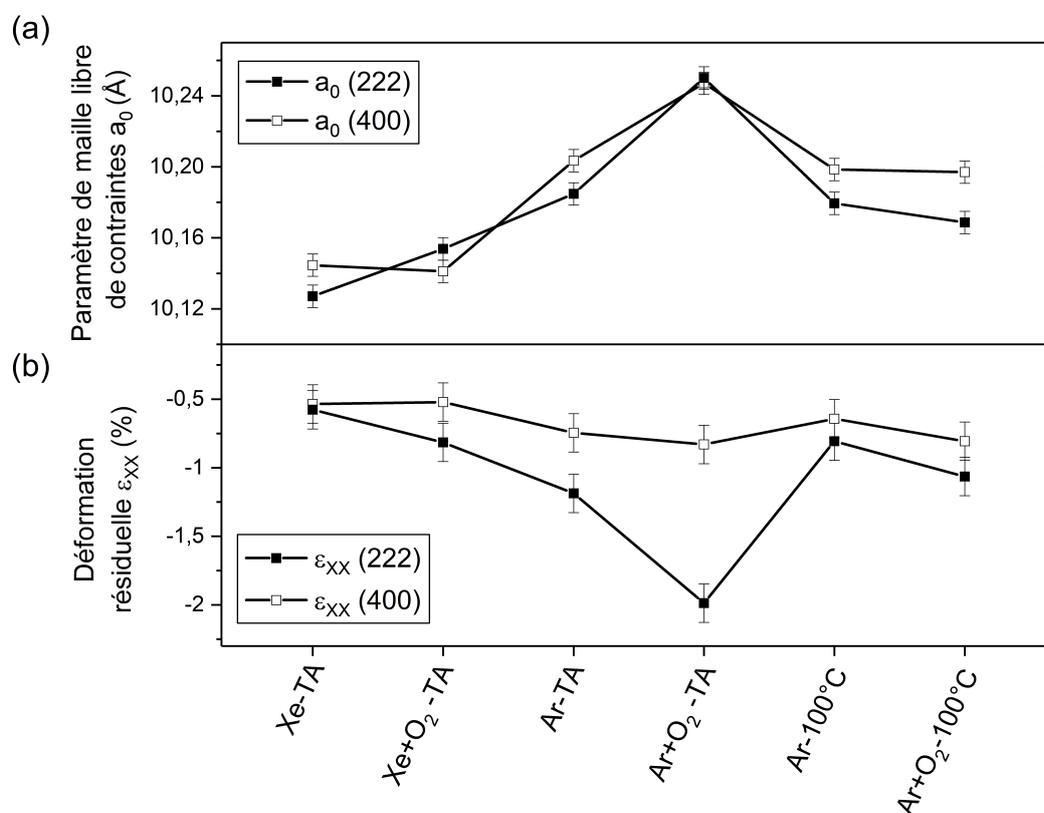


FIGURE III.5 – (a) Paramètre de maille libre de contraintes a_0 , (b) évolution de la déformation résiduelle ϵ_{XX} pour les plans (222) et (400) pour chaque échantillon.

En conclusion, les films minces d'ITO présentent un état de contrainte résiduelle en compression, quel que soit l'ion de pulvérisation, avec une valeur comprise entre -1 à -2,6 GPa. Cet état est corrélé à la présence de défauts ponctuels qui contribuent à l'augmentation du paramètre de maille de la couche. Ce phénomène est favorisé dans le cas des films élaborés avec les ions Ar, du fait du martèlement atomique de la couche, et dans le cas des films déposés avec un flux d'O₂ de 5 sccm. Enfin, la comparaison des déformations résiduelles associées aux plans (222) et (400) montre que l'utilisation des ions Ar et d'un flux d'O₂ de 5 sccm pour les dépôts augmentent l'anisotropie mécanique des couches tandis que l'effet de la température semble la réduire.

III.4 Caractérisation initiale des propriétés électriques et optiques des couches minces

Les propriétés électriques et optiques à l'état initial des films minces d'ITO ont été caractérisées à l'aide du banc de mesures de résistivité électrique Van der Pauw couplé à l'effet Hall et du spectrophotomètre. Cette caractérisation permet de renseigner sur la structure électronique au travers des mesures de la résistivité électrique, de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge, mais également de la transmittance et de l'absorption du matériau. Cela permet également de quantifier le compromis qui existe entre les propriétés électriques et optiques des couches d'ITO.

III.4.1 Résistivité électrique, concentration en porteurs de charge et mobilité électrique

Les caractéristiques électriques initiales des six échantillons mesurés à température ambiante sont présentées sur la figure III.6 en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans la machine de dépôt durant l'élaboration (0 sccm ou 5 sccm).

Concernant la résistivité électrique ρ (figure III.6 - (a)), les films minces d'ITO élaborés avec l'ion Xe sont plus résistifs que ceux élaborés avec l'ion Ar à température ambiante pour 0 sccm d'O₂. Avec l'ajout de 5 sccm d'O₂, la résistivité de Xe - TA diminue tandis que celle de Ar - TA augmente, cela conduit par conséquent à l'inversion de la situation énoncée auparavant. L'élaboration des couches déposées à 100°C entraîne une diminution de leur résistivité par rapport à celles déposées à TA.

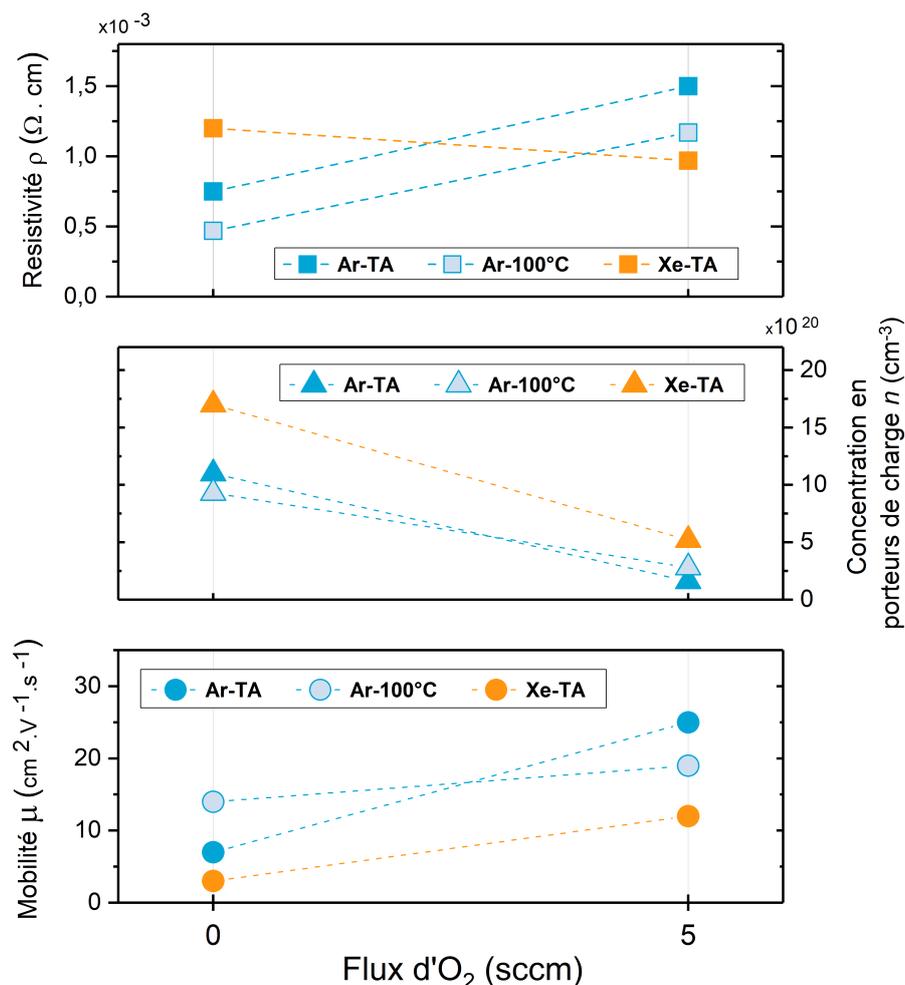


FIGURE III.6 – Évolution de la résistivité électrique (a), de la concentration en porteurs de charge (b) et de la mobilité des porteurs de charge (c) pour deux flux d'O₂ différents : 0 et 5 sccm.

Rappelons que la résistivité électrique ρ est liée à la concentration en porteurs de charge n et à la mobilité μ à travers la relation I.1. Ainsi, l'évaluation de n et de μ permet de comprendre les résultats concernant ρ .

Tout d'abord, les concentrations en porteurs de charge ont été mesurées négatives : par convention, cela signifie que les porteurs majoritaires sont des électrons. Toutefois, les valeurs reportées sur la figure III.6 - (b) sont présentées en valeur absolue.

Les résultats montrent que la concentration n d'électrons est plus importante dans le cas des films déposés avec l'ion Xe que dans le cas des films déposés avec l'ion Ar, quel que soit le flux d'O₂. De plus, pour chacune des séries d'ITO, n diminue avec l'ajout de 5 sccm d'O₂ durant le dépôt. Enfin, l'élaboration en température des films déposés avec l'ion Ar conduit à une légère diminution de n pour 0 sccm d'O₂ tandis qu'elle conduit à une légère augmentation

pour 5 sccm d'O₂.

La diminution observée du nombre de porteurs de charge avec l'insertion d'O₂ s'explique à partir des lacunes d'oxygène dans le matériau. En effet, ces lacunes agissent comme des sites doublement donneurs de porteurs de charge (cf. paragraphe I.1.2.2). Lorsqu'une pression partielle d'oxygène est présente durant le dépôt, cela entraîne l'annihilation d'une partie des lacunes d'O₂, intrinsèquement présente dans la structure de type bixbyite de l'TTO. Cela induit par conséquent une diminution de la concentration en porteurs de charge. Ce phénomène est indépendant de l'ion de pulvérisation. En ce qui concerne l'influence de l'ion, l'étude microstructurale réalisée précédemment a montré que les films élaborés avec le xénon présentent une composante de texture majoritaire $\langle 100 \rangle$. Selon certains auteurs [108, 109], cette orientation préférentielle facilite l'accommodation des lacunes d'oxygène dans la structure cristalline conduisant par conséquent à une densité de porteurs de charge plus élevée. Ainsi, le mode de croissance exerce une influence sur la concentration en porteurs de charge dans les films d'TTO. Le taux de cristallinité est parfois désigné dans la littérature comme un facteur augmentant le nombre de porteurs de charge dans le matériau [98, 110]. Dans le cas présent, la cristallinité n'a pas de rôle primordial sur la valeur de n .

D'une façon générale, chacun des échantillons présente une concentration en porteurs de charge au-delà de $n_c \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ qui correspond à la concentration critique à partir de laquelle le matériau est supposé être un semi-conducteur dégénéré selon P.P. Edwards and M.J. Sienko [30]. Les films minces d'TTO étudiés ici sont donc considérés comme des semi-conducteurs dégénérés de type n .

Les résultats provenant de la figure III.6 - (c) montrent que la mobilité μ des films élaborés avec le xénon est plus faible que celle des films élaborés avec l'argon, quel que soit le flux d'oxygène. Le flux d'oxygène induit une augmentation de la mobilité pour chacun des ions. Les échantillons élaborés à 100°C conduit à l'augmentation de μ à 0 sccm d'O₂ et à la diminution de μ à 5 sccm d'O₂.

L'évolution des mobilités selon les conditions d'élaboration est corrélée à celle observée pour la concentration en porteurs de charge. Cela suggère que le principal obstacle à la mobilité est la diffusion des électrons par les impuretés ionisées ou neutres. De plus, le calcul du libre parcours moyen l des électrons à partir de l'équation I.2, appliquée aux données expérimentales, appuie le raisonnement précédent. En effet, les valeurs de l , reportées dans le tableau III.5, sont comprises entre 5 et 18 nm. Ces valeurs sont inférieures à la taille des grains

estimée entre 23 et 106 nm (tableau III.2). Cela confirme que les lacunes d'oxygène et les ions étain sont les obstacles majeurs à la conduction des électrons. Les mécanismes décrits dans le cas présent rejoignent les conclusions des travaux réalisés par J. Garnier [36] concernant l'évolution de la mobilité en fonction de la concentration en porteurs de charge (cf. paragraphe I.1.3).

TABLEAU III.5 – Libre parcours moyen l des électrons calculé à partir de la relation I.2.

Nom usuel	Libre parcours moyen l (nm)
Xe-TA	4,7
Xe+O ₂ -TA	12,8
Ar-TA	10,0
Ar+O ₂ -TA	18,1
Ar-100°C	17,9
Ar+O ₂ -100°C	16,0

Pour conclure, l'analyse de la concentration en porteurs de charge et de la mobilité montre que l'augmentation de la résistivité avec le flux d'O₂ dans le cas des films élaborés avec l'argon est directement liée à la diminution du nombre d'électrons libres. En revanche, dans le cas des films élaborés avec le xénon, la concentration en porteurs de charge est également réduite avec le flux d'O₂, mais reste à un niveau important. Cela peut s'expliquer par l'orientation préférentielle (100) des grains qui favorise l'accommodation des lacunes d'oxygène. Il en résulte une amélioration de la résistivité électrique pour Xe + O₂ – TA, grâce à l'augmentation en parallèle de la mobilité. En ce qui concerne la mobilité des électrons, les différents éléments présentés montrent que la diffusion par les impuretés ionisées ou neutres est le principal obstacle à la conduction électrique.

III.4.2 Transmittance optique

La transmittance optique T des films minces d'ITO déposés sur des substrats en verre a été caractérisée par spectrophotométrie. La figure III.7 présente l'évolution de T en fonction de la longueur d'onde pour les couches d'ITO déposées à température ambiante. Les valeurs obtenues sont normalisées par la réponse du substrat vierge de tout dépôt afin de discuter uniquement de la transmittance de l'ITO. Les résultats avancés ci-après dans la gamme spectrale de la lumière visible correspondent à une moyenne calculée sur l'intervalle 400-800 nm.

Tout d'abord, il apparaît que les films élaborés sous atmosphère d' O_2 sont plus transparents dans le domaine du visible ($> 50\%$) que ceux élaborés sans atmosphère d' O_2 ($> 5\%$) comme le montre de façon visuelle les photographies des échantillons associées à chaque courbe. Ainsi, le taux d'oxygène dans les couches, directement associé à la concentration en porteurs de charge est un paramètre ayant une forte influence sur la transmittance des couches d'ITO. Plus le nombre de porteurs de charge est faible, plus les films sont transparents.

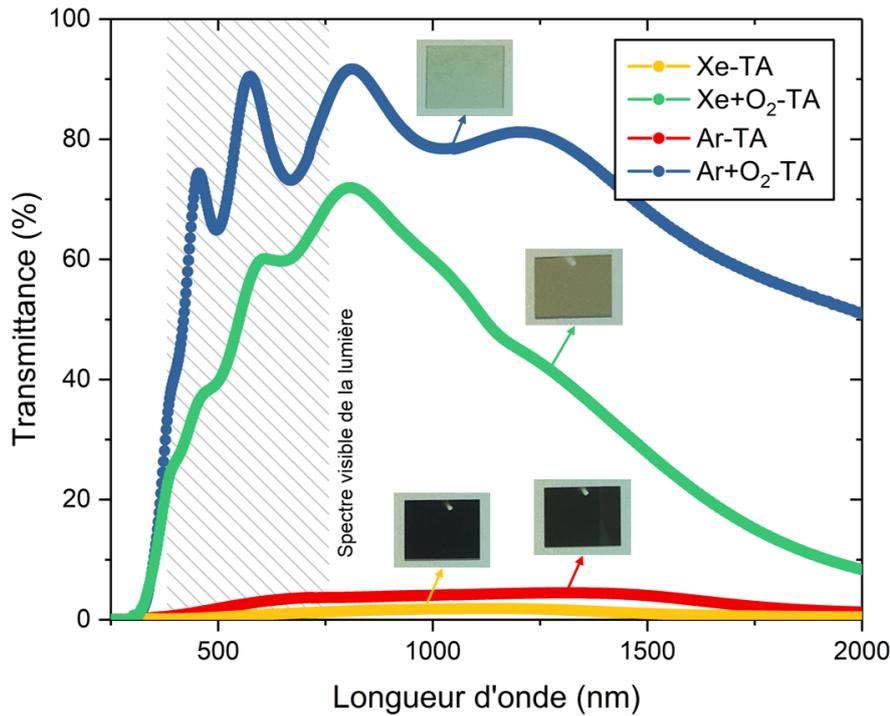


FIGURE III.7 – Spectres de transmission des films minces d'ITO déposés à température ambiante. L'épaisseur des échantillons est de 400 nm.

L'ion de pulvérisation est également un paramètre influant sur la transmittance T . En effet, l'ion Ar conduit à des échantillons qui sont plus transparents. Cela se traduit par une transmittance optique dans le domaine du visible de l'ordre de 50% pour l'ITO déposé avec les conditions $Xe + O_2 - TA$ et de l'ordre de 80% pour l'ITO $Ar + O_2 - TA$. À nouveau, la différence observée est corrélée à la concentration en porteurs de charge n , dans la mesure où n est plus grand pour les films élaborés avec l'ion Xe.

III.4.3 Facteur de mérite

Le facteur de mérite, calculé à partir de la définition de G. Haacke [43] (avec $x = 10$), est déterminé pour toutes les couches minces d'ITO. Le récapitulatif des valeurs de la résistance par carré R_{\square} , de la transmittance optique T et du facteur de mérite Φ_H est présenté dans le tableau III.6.

Selon la définition G. Haacke, les couches avec le facteur de mérite le plus grand sont celles avec le meilleur compromis entre transmittance et optique et conductivité électrique. Dans le cas présent, le facteur de mérite des couches déposées avec un flux d'oxygène de 5 sccm est beaucoup plus important que celui des couches déposées avec un flux de 0 sccm. Cette augmentation est uniquement liée à la forte augmentation de la transmittance optique des films. De même, l'ion de pulvérisation Ar contribue à augmenter la valeur de Φ_H . Cela conduit l'échantillon $Ar + O_2 - TA$ à présenter la valeur de Φ_H la plus importante. Notons que cette dernière valeur s'inscrit dans les nombreux résultats obtenus dans la littérature (cf. paragraphe I.1.5.1).

TABLEAU III.6 – Résistance par carré R_{\square} , transmittance optique T et facteur de mérite Φ_H des films minces d'ITO selon les conditions d'élaboration.

Nom usuel	R_{\square} (Ω)	T (%)	Φ_H (Ω^{-1})
Xe-TA	30,0	2	$3,4 \times 10^{-19}$
Xe+O ₂ -TA	24,3	50	$4,0 \times 10^{-5}$
Ar-TA	18,8	4	$5,6 \times 10^{-16}$
Ar+O ₂ -TA	37,5	80	$5,2 \times 10^{-3}$

III.4.4 Gap optique

Le gap optique $E_{g-optique}$ des films d'ITO a été déterminé selon la procédure bien établie par J. Tauc [111] en supposant des transitions électroniques directes autorisées [112]. Pour cela le produit $(\alpha h\nu)^2$ est tracé en fonction de $h\nu$, avec α le coefficient d'absorption optique et $h\nu$ l'énergie d'un photon incident (non absorbé si $h\nu < E_{g-optique}$).

Les tracés de Tauc sont présentés la figure III.8 pour les deux échantillons avec la transmittance optique la plus élevée, c'est-à-dire, ceux élaborés avec un flux d'O₂ de 5 sccm. Les valeurs de $E_{g-optique}$ obtenues par l'extrapolation de la partie linéaire à $\alpha = 0$ sont situées autour de $E_{g-optique} = 3 \text{ eV}$. Notons que ces résultats sont situés dans une moyenne basse parmi les valeurs rapportés par P. Erhart *et al.* [24] ou encore par G. Legeay [11] dans le cas d'un gap direct.

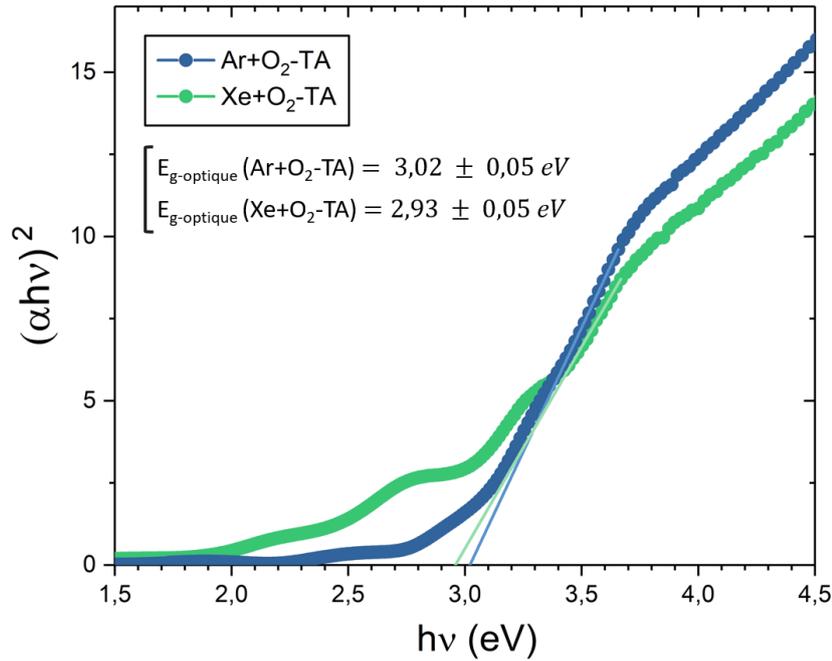


FIGURE III.8 – Détermination du gap optique $E_{g-optique}$ par la méthode de Tauc en supposant la nature du gap direct.

III.5 Comportements électrique et mécanique pour des chargements mécaniques équi-biaxiaux

Les résultats concernant les expériences *in situ* réalisées sur la ligne de lumière DiffAbs au Synchrotron SOLEIL sont abordés dans ce paragraphe. Le comportement électro-mécanique des couches minces est accessible grâce aux mesures de DRX, de CIN et de résistivité électrique durant un essai de traction équi-biaxiale dont les principes sont détaillées dans le chapitre précédent (cf. paragraphe II.3). Après une description de la procédure expérimentale typique des essais de traction réalisés pour chaque expérience, la discussion des résultats s'établit en trois parties. Une première partie traite de la caractérisation de la déformation mécanique du film mince mesurée par DRX suivie d'une deuxième partie qui traite de l'évolution de la résistivité électrique au cours d'un essai de traction. Enfin, une dernière partie est consacrée à la corrélation entre les comportements mécaniques et électriques de l'ITO.

III.5.1 Essais de traction réalisés pour les expériences

Dans ce chapitre, la caractérisation du comportement électro-mécanique des films minces d'ITO a été réalisée au moyen d'essais de traction équi-biaxiale. Ceux-ci ont été menés de façon continue en appliquant une vitesse de déplacement identique pour chacun des quatre moteurs de la machine de traction pour chaque échantillon étudié. Le chargement est suivi

d'un déchargement mécanique qui sont effectués avec une vitesse de déformation constante de $3,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Les forces collectées par les capteurs de force de la machine de traction et les déformations mesurées par CIN résultant de l'essai de traction, sont illustrées sur la figure III.9 pour un des échantillons étudiés.

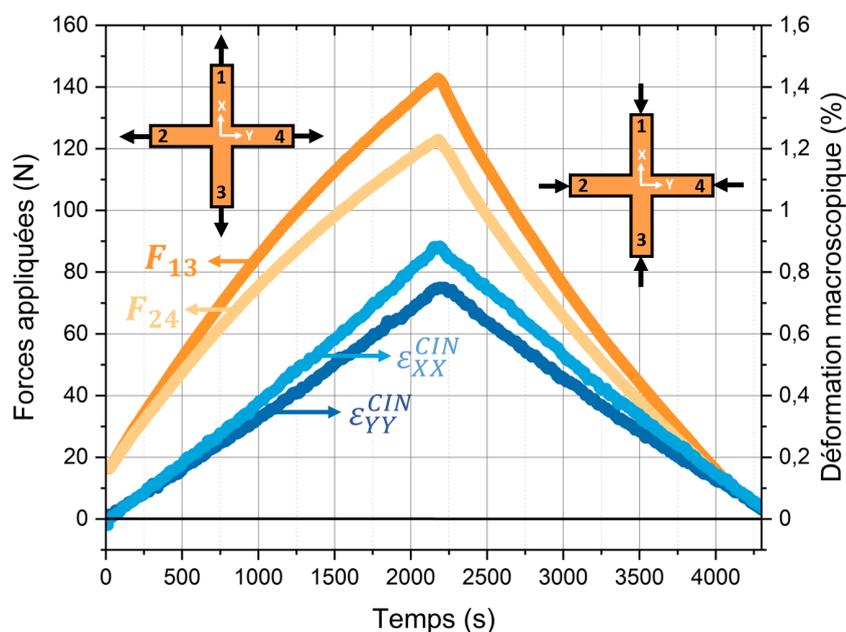


FIGURE III.9 – Évolutions caractéristiques des forces et des déformations macroscopiques en fonction du temps lors des essais de traction équibiaxiaux continus réalisés pour l'étude de l'influence de la microstructure sur le comportement électro-mécanique des films minces d'ITO.

L'étape de chargement débute après une mise en pré-tension de l'échantillon jusqu'à une force de 17 N. La déformation macroscopique associée est incrémentée à partir de cet état mécanique qui fait office de référence. En raison de l'anisotropie élastique macroscopique du substrat (cf. paragraphe II.3.6), la force F_{13} (ou F_x) qui correspond à la force mesurée au niveau du couple des moteurs 1 et 3 augmente jusqu'à 142 N tandis que F_{24} (ou F_y), associée au couple des moteurs 2 et 4, augmente jusqu'à 123 N. Cet écart se traduit par une augmentation de 17 % de la déformation macroscopique dans la direction X par rapport à la direction Y.

Le critère d'arrêt de l'essai a été établi à partir des mesures électriques. Plus exactement, le chargement mécanique est stoppé lorsqu'au minimum, une des résistances mesurées augmente de plus de 1000 %. Cette condition explique les différentes amplitudes des chargements mécaniques qui peuvent être observées selon les essais de traction.

L'étape de déchargement mécanique est ensuite opérée avec un retour jusqu'à une force

nulle. Néanmoins, l'important déplacement vertical de l'éprouvette aux très petites forces ($F < 10$ N) rend difficile l'analyse des mesures par diffraction des rayons X, et cela malgré l'utilisation d'une poudre de référence (TiO_2).

En ce qui concerne les mesures DRX, les conditions d'acquisition des clichés de diffraction sont maintenues fixes (avec $\Phi = 0^\circ$, $\Psi = 0^\circ$ et $\Omega = 7^\circ$). La position centrale suivant la longueur du détecteur bidimensionnel XPAD-S140 est centrée en $2\theta = 14^\circ$. Pour chaque expérience, les clichés sont collectés toutes les quatre secondes.

III.5.2 Déformation élastique du film mince en fonction de la déformation macroscopique

La déformation élastique du réseau cristallin ε_{ZZ}^{DRX} est accessible grâce aux mesures de diffraction de rayons X. Cela permet de caractériser directement la déformation dans le film à travers l'évolution des distances interréticulaires des plans cristallins (222) et (400), qui sont quasi-parallèles à la surface. Les différents domaines qui déterminent le comportement mécanique de l'ITO au cours d'un essai de traction sont repérés à partir du tracé de la déformation du réseau en fonction de la déformation macroscopique. Rappelons que la déformation macroscopique correspond à la déformation moyenne $(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2$ appliquée par le substrat sur le film mince.

III.5.2.1 Régime élastique

L'évolution de la déformation élastique ε_{ZZ}^{DRX} en fonction de la déformation macroscopique est tracée sur la figure III.10. Afin de ne pas surcharger les graphiques et de mieux visualiser les phénomènes, seuls les chargements mécaniques sont représentés.

La déformation du réseau est négative car elle correspond aux plans sondés parallèles à la surface. Plus exactement, au cours d'un essai de traction équi-biaxiale, l'effet Poisson implique une diminution des distances interréticulaires dans la direction normale à ces plans. Pour chaque échantillon, les déformations liées aux plans (222) et (400) des couches d'ITO sont tracées sur un même graphe. En supposant une bonne adhésion du film sur le substrat, le coefficient de Poisson ν est déterminé en résolvant l'équation :

$$\varepsilon_{ZZ}^{CIN} = \frac{-2\nu}{(1-\nu)} \frac{(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})}{2} = \varepsilon_{ZZ}^{DRX} \quad (III.3)$$

Cela revient à déterminer la valeur de ν pour laquelle la déformation ε_{ZZ}^{CIN} (trait continu

noir) est confondue avec la déformation élastique ε_{ZZ}^{DRX} macroscopique (cf. annexe C). Notons que la déformation macroscopique maximale (correspondant à la déformation à laquelle l'essai de traction est stoppé), diffère selon les expériences. Cela est lié au critère d'arrêt du chargement mécanique qui est basé sur la mesure de la résistivité électrique et non sur la mesure par DRX. Enfin, pour chaque graphique, une vue agrandie de la déformation $\varepsilon(222)$ au niveau du changement de pente observé est tracée en encart, permettant de mettre en valeur le seuil d'apparition des fissures.

Le régime élastique se caractérise par une évolution linéaire de la déformation du film en fonction de la déformation appliquée. Grâce à la grande densité de valeurs expérimentales, le domaine élastique de chaque échantillon est défini de façon précise. Les valeurs de déformations à la fin du régime élastique varient selon les conditions d'élaboration et sont discutées dans le paragraphe III.5.2.2.

La comparaison entre les déformations $\varepsilon(222)$ et $\varepsilon(400)$ au cours du chargement mécanique est directement reliée à l'anisotropie élastique des films minces. Deux échantillons en particulier arborent des comportements différents : les conditions d'élaboration $Xe - TA$ conduisent à un comportement identique pour les deux déformations tandis que les conditions $Ar + O_2 - TA$ induisent une différence non négligeable. Cela se traduit respectivement par les rapports suivants : $\varepsilon(400)/\varepsilon(222) = 1$ et $\varepsilon(400)/\varepsilon(222) = 0,8$. Ainsi, l'anisotropie élastique des films minces d'ITO étudiés diffère selon les conditions d'élaboration. Il est possible de relier ces différences aux détails microstructuraux caractérisés précédemment. Dans les matériaux polycristallins, il peut exister une anisotropie macroscopique de la couche liée à une orientation non aléatoire des grains [54, 61]. Ici, l'échantillon présentant l'anisotropie élastique la plus importante correspond à celui avec une forte orientation des grains dans la direction [222] perpendiculaire à la surface. D'une façon générale, il est vérifié que le nombre de grains orientés (222) est proportionnellement reliée à l'anisotropie élastique des films. Cela conduit à des films pour lesquels la direction [100] est plus rigide que la direction [111], soit un coefficient de Zener inférieur à 1.

Notons que la valeur du rapport $\varepsilon(400)/\varepsilon(222) = 0,8$ est différente de celle obtenue dans le cas des déformations résiduelles (0,4 - cf. paragraphe III.3.2). Il apparaît que ces valeurs, bien qu'elles suivent une même tendance, varient fortement selon la méthode employée. Cela montre les difficultés qui peuvent être rencontrées pour quantifier l'anisotropie élastique des films minces. Néanmoins, dans le cadre de l'essai mécanique, la détermination des valeurs

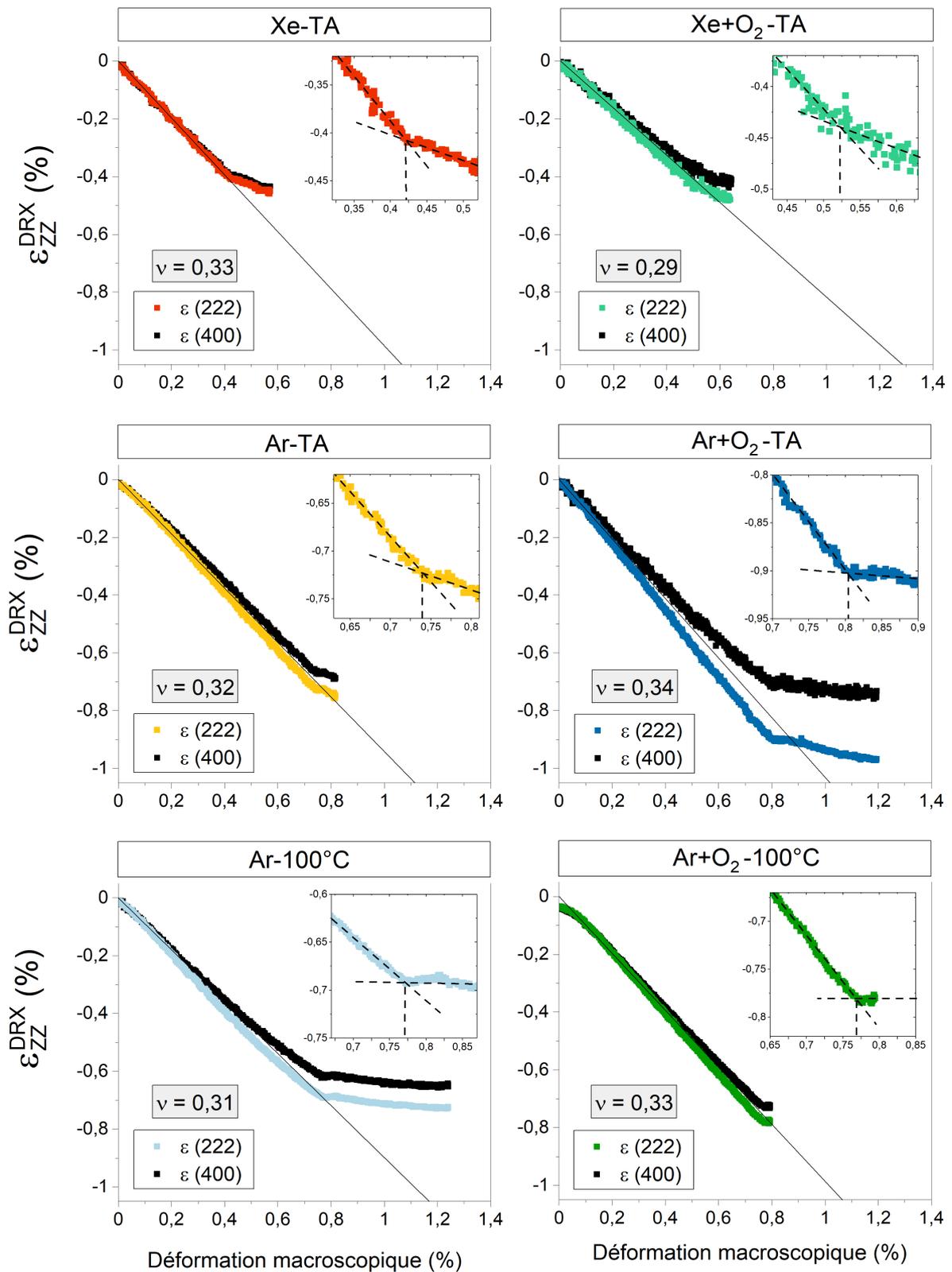


FIGURE III.10 – Évolution de la déformation du réseau en fonction de la déformation macroscopique moyenne au cours d'un essai de traction équi-biaxiale pour chaque condition d'élaboration des films minces d'ITO. En encart, une vue agrandie met en évidence la perte de linéarité de la déformation élastique $\epsilon(222)$.

des coefficients d'élasticité repose sur un ensemble de mesures plus complet que dans le cas des déformations résiduelles. L'essai mécanique est ainsi le seul à permettre de déduire de manière fiable ces valeurs de coefficients d'élasticité.

Les coefficients de Poisson, reportés sur la figure III.10 pour chaque échantillon, sont compris entre $\nu = 0,29$ et $\nu = 0,34$. D'une façon générale, toutes les valeurs sont inférieures à $\nu = 0,35$ qui correspond à la valeur obtenue par D.G. Neerincx *et al.* [50]. Peu de travaux ont été réalisés sur les valeurs du coefficient de Poisson de l'ITO. Ici, nous montrons qu'il varie selon la microstructure et qu'il est difficile d'adopter une même valeur pour chaque échantillon. Notons que parmi les 6 échantillons, la plus faible valeur, $\nu = 0,29$, correspond à l'échantillon le moins bien cristallisé ($Xe + O_2 - TA$) et la plus haute, $\nu = 0,34$, correspond à l'échantillon le plus texturé ($Ar + O_2 - TA$).

III.5.2.2 Intégrité mécanique

La perte de linéarité de la déformation du réseau en fonction de la déformation macroscopique est attribuée à la fin du régime élastique. Le changement abrupt de régime est révélateur du caractère fragile des couches minces. La relaxation de la déformation aux abords des fissures nucléées dans le film compense en partie l'augmentation de la déformation élastique entre les fissures (cf. paragraphe II.3.6.3). En raison de la forte densité des points de mesures, la déformation macroscopique à laquelle apparaît la fissuration, appelée seuil d'apparition des fissures, est quantifiée de façon précise. Cette déformation est mesurée graphiquement, à l'intersection des courbes de tendances caractérisant chacun des deux domaines comme illustré sur les encarts pour chaque échantillon étudié. Le tableau III.7 reprend le seuil d'apparition des fissures pour chacune des conditions d'élaboration.

Les valeurs du seuil d'apparition des fissures sont comprises entre 0,43 % et 0,80 %. Il apparaît de façon claire que les films élaborés avec l'ion Xe sont moins résistants mécaniquement que les films élaborés avec l'ion Ar. Le seuil d'apparition des fissures semble augmenter légèrement lorsqu'une atmosphère d' O_2 est introduite durant le dépôt pour les films minces élaborés à température ambiante tandis qu'il reste stable pour les dépôts réalisés à 100°C.

Ainsi, le seuil d'apparition des fissures atteint un maximum à 0,80 % pour les conditions d'élaboration $Ar + O_2 - TA$. La discussion autour des résultats en fonction de la microstructure est réalisée dans le paragraphe III.5.4, en regard des mesures associées à la résistivité électrique.

TABLEAU III.7 – Seuil d’apparition des fissures des couches minces d’ITO déterminé par DRX, exprimé en pourcentage de déformation macroscopique.

Nom usuel	Seuil d’apparition des fissures DRX (%)
Xe-TA	0,43 ± 0,02
Xe+O ₂ -TA	0,52 ± 0,02
Ar-TA	0,74 ± 0,02
Ar+O ₂ -TA	0,80 ± 0,02
Ar-100°C	0,77 ± 0,02
Ar+O ₂ -100°C	0,77 ± 0,02

III.5.2.3 Déchargement mécanique

Un cycle mécanique complet (chargement + déchargement mécaniques) est présenté pour deux des six échantillons étudiés. Seule la déformation élastique des plans (222) est tracée pour plus de visibilité en fonction de la déformation macroscopique, pour une couche élastiquement isotrope; Xe – TA (figure III.11 - (a)) et une couche élastiquement anisotrope; Ar + O₂ – TA (figure III.11 - (b)). Les cycles complets des six échantillons sont présentés en annexe D.

Comme présenté dans le chapitre II (cf. paragraphe II.3.6.3), quatre domaines sont observés au cours d’un cycle mécanique. Les deux premiers correspondent au chargement (domaine élastique + fissuration), tandis que le troisième et le quatrième correspondent au déchargement. La déformation du réseau au début du déchargement suit un comportement linéaire avec une pente différente du deuxième domaine conduisant à un cycle d’hystérésis. Cela signifie que la fermeture des fissures se fait plus lentement que l’ouverture, ce qui appuie l’hypothèse d’une propagation des fissures dans le substrat. Enfin, la déformation dans le quatrième et dernier domaine suit un comportement très proche du domaine élastique ce qui suggère un retour élastique des couches. Ce comportement confirme que les films minces d’ITO sont fragiles dans la mesure où ils ne reviennent pas en compression (pas d’allongement plastique). Toutefois, notons que le retour à l’état initial de ϵ_{ZZ}^{DRX} est plus ou moins vérifié selon les échantillons. Cela s’explique par la déformation plastique de l’éprouvette de traction, au niveau des congés, qui est plus ou moins importante selon l’amplitude de la contrainte appliquée. Il peut alors exister une déformation plastique résiduelle lors du retour des moteurs à la

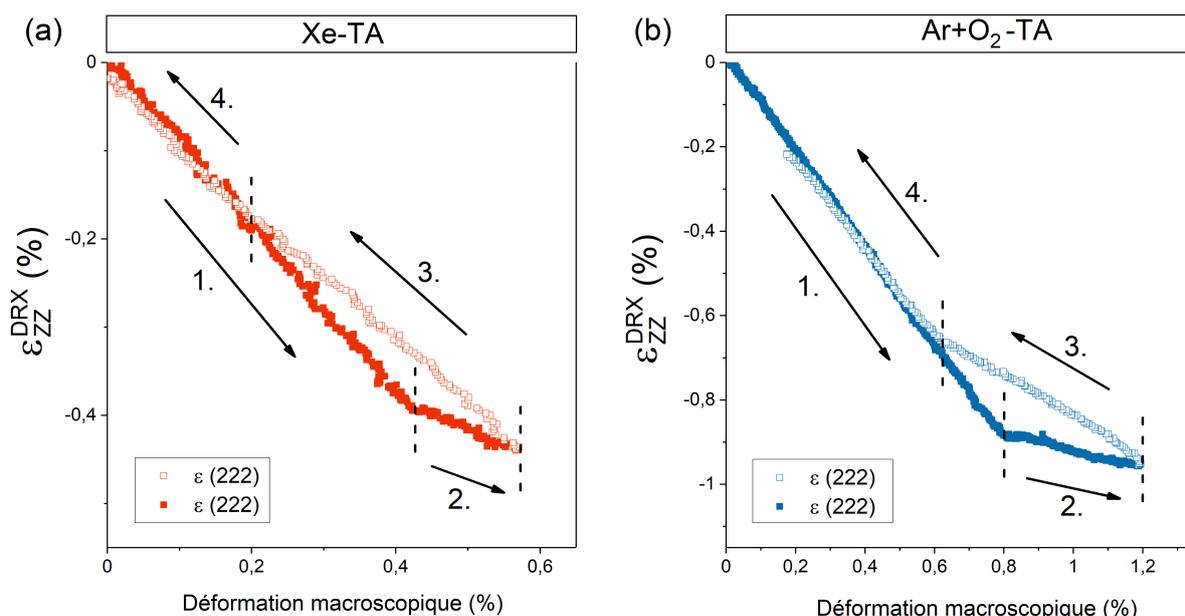


FIGURE III.11 – Déformation du réseau en fonction de la déformation macroscopique au cours d’un chargement (symboles pleins) et d’un déchargement mécanique (symboles ouverts) pour deux conditions d’élaboration des films d’ITO $Xe - TA$ (a) et $Ar + O_2 - TA$ (b).

position initiale après une déformation macroscopique maximale importante, induisant alors un retour non complet de ε_{ZZ}^{DRX} , comme c’est ici observé pour l’échantillon $Ar + O_2 - TA$. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la comparaison entre les deux échantillons ne montrent pas de différences essentielles selon la microstructure.

III.5.3 Variation de la résistivité électrique en fonction de la déformation macroscopique

Le suivi de la résistivité électrique ρ des couches minces d’ITO en fonction de la déformation mécanique a pu être effectué grâce à l’implémentation du dispositif expérimental couplant la mesure électrique des films par la méthode Van der Pauw aux essais de traction. Les mesures réalisées durant l’intégralité des essais de traction équi-biaxiale montrent un comportement en cycle d’hystérésis comme dans l’exemple typique présenté dans le chapitre III (cf. paragraphe II.3.6). Dans la suite de cette étude, les premiers stades de l’évolution de la résistivité électrique en fonction de la déformation macroscopique sont étudiés. Ils permettent ainsi de caractériser deux phénomènes majeurs : la piézorésistivité de l’ITO et le début de la fissuration de la couche mince.

III.5.3.1 Piézorésistivité de l'ITO dans le domaine élastique

L'évolution relative de la résistivité électrique $\Delta\rho/\rho_0$ étudiée en fonction de la déformation macroscopique pour chaque condition d'élaboration est reportée sur la figure III.12. Pour une meilleure visualisation des données expérimentales, seul le début de l'essai de traction est présenté. Pour rappel, les valeurs de ρ ont été lissées avec la fonction LOWESS. Enfin, notons que l'échelle des abscisses est variable selon l'échantillon étudié.

D'une façon générale, une première partie linéaire et décroissante est observée (courbe en couleur). Elle correspond au régime élastique des couches d'ITO précédemment déterminé. Les données expérimentales, mesurées par la méthode de Van der Pauw, correspondent à la résistance par carré R_{\square} . La résistivité électrique ρ présentée est déduite en divisant R_{\square} par l'épaisseur e des films minces. Grâce à la caractérisation de la déformation élastique par DRX, la variation de l'épaisseur liée à l'effet Poisson au cours de l'essai de traction est déterminée. La résistivité électrique est ainsi définie de façon exacte pour chaque état de déformation mécanique dans le régime élastique.

Le facteur de jauge intrinsèque, défini dans le paragraphe II.3.6 est évalué pour chaque film mince d'ITO. Tout d'abord, remarquons que $G_{intr.}$ est négatif. Cela signifie que, dans le régime élastique, la résistivité électrique des films minces d'ITO décroît lorsque celui-ci est soumis à une tension croissante, contrairement aux matériaux métalliques.

Le facteur de jauge intrinsèque varie de -2,9 à -5,1 selon les conditions d'élaboration des films minces. Il semble difficile de corrélérer ces résultats avec la microstructure dans la mesure où aucune tendance claire n'apparaît. Néanmoins, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par l'équipe de H. Fang [68] pour des valeurs de résistivités électriques initiales similaires. Dans leur étude, ils associent l'augmentation en valeur absolue du facteur de jauge à l'augmentation de la proportion d'oxygène dans la structure cristalline. Ils font ainsi l'hypothèse d'un changement de mécanisme de conduction électrique lié à un désordre du système causé par la présence d'oxygène. Cette hypothèse ne semble pas pouvoir expliquer l'augmentation observée en fonction de la microstructure dans le cas de cette étude. Une étude plus approfondie peut être réalisée avec ce dispositif expérimental afin de pouvoir déterminer de façon précise les facteurs provoquant les variations de la piézorésistivité de l'ITO.

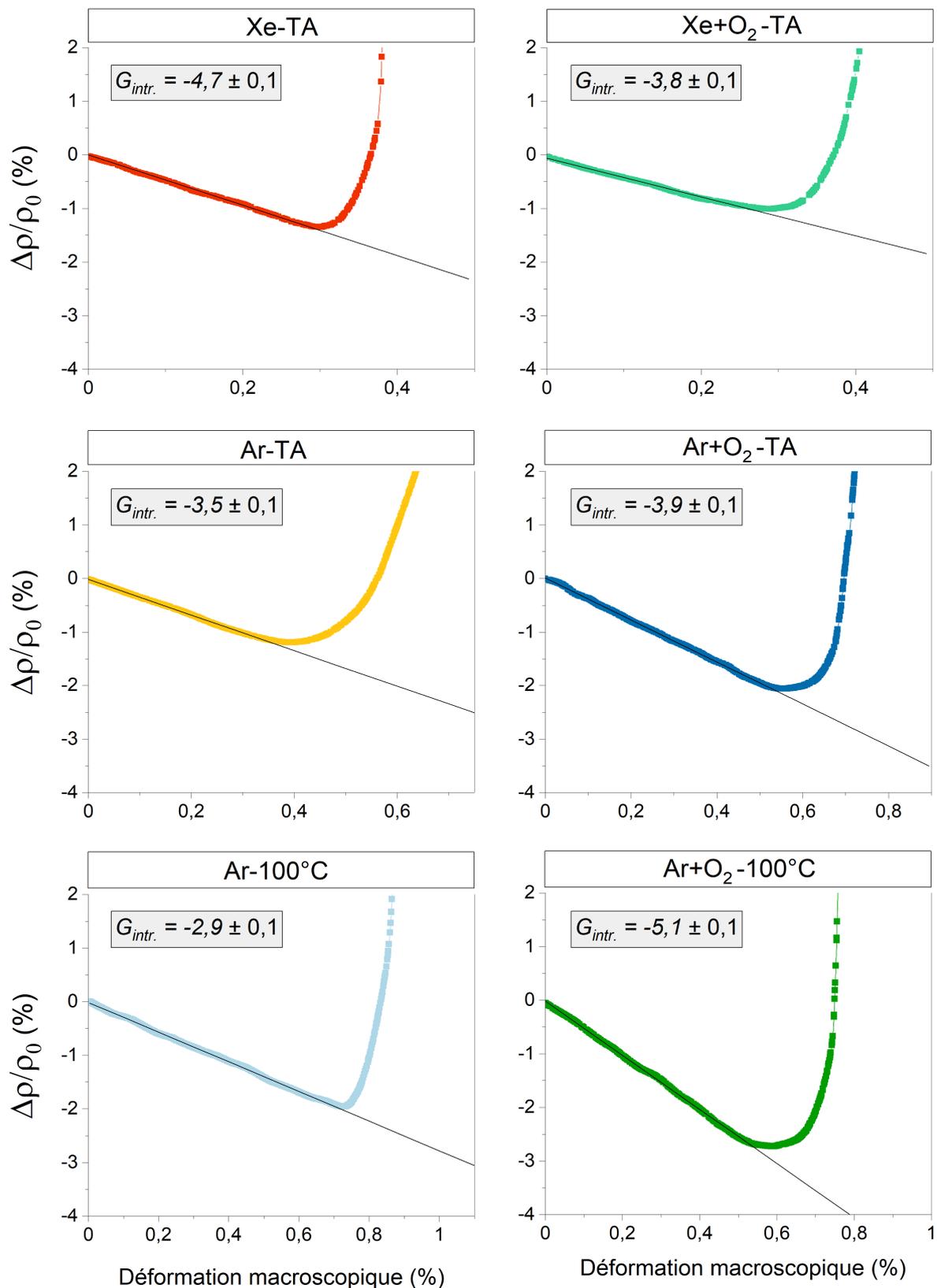


FIGURE III.12 – Variation intrinsèque de la résistivité électrique de l'ITO $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de la déformation macroscopique pour chaque échantillon. L'ajustement par une fonction linéaire des données dans le domaine élastique permet de déterminer le facteur de jauge intrinsèque $G_{intr.}$ de l'ITO.

III.5.3.2 Intégrité électrique

Le seuil d'apparition des fissures est un point clé du comportement électro-mécanique des couches minces d'ITO. De façon similaire à ce qui a été réalisé précédemment, dans le paragraphe III.5.2.2 « Intégrité mécanique », il est possible de déterminer un seuil d'apparition des fissures à partir des mesures de résistivités électriques. À nouveau, l'étude des premiers stades de déformation est réalisée. La figure III.13 regroupe les variations relatives de la résistivité électrique pour chaque échantillon. L'augmentation rapide de la résistivité observée systématiquement est caractéristique de la fissuration du film mince. Le critère que nous nous sommes fixé pour l'évaluation du seuil d'apparition des fissures correspondant à une augmentation de 1 % des valeurs de $\Delta\rho/\rho_0$ (établi dans le paragraphe II.3.6.4) est appliqué.

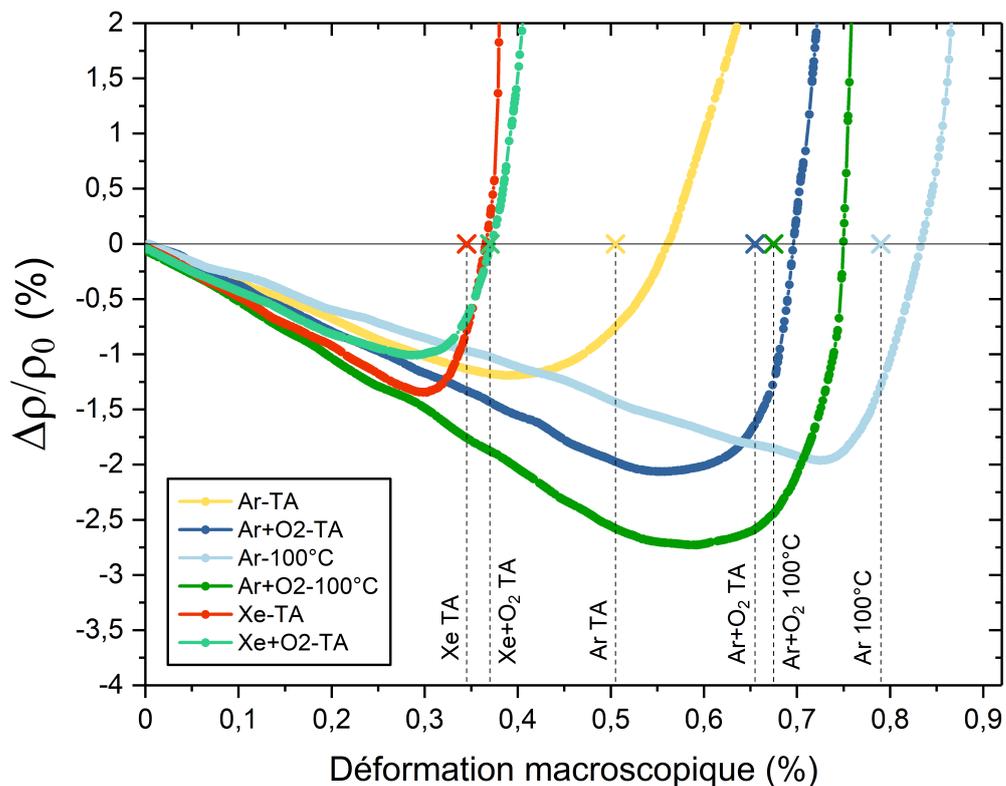


FIGURE III.13 – Variation intrinsèque de la résistivité électrique de l'ITO $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de la déformation macroscopique. Les repères signalés par une croix indiquent le seuil d'apparition des fissures déterminé avec un critère de 1 % des valeurs de $\Delta\rho/\rho_0$.

Le seuil d'apparition des fissures déterminé par les mesures de résistivité électrique varie entre 0,37 % et 0,79 % de déformation macroscopique (tableau III.8). Comme observé à partir des résultats obtenus par DRX, les films minces d'ITO élaborés avec l'ion Xe sont les moins résistants mécaniquement. En ce qui concerne les films élaborés avec l'ion Ar, ceux déposés à

100°C sont ceux dont le seuil d'apparition des fissures est le plus tardif. La comparaison avec les valeurs déterminées par DRX est faite ci-après, dans le paragraphe III.5.4.

TABLEAU III.8 – Seuil d'apparition des fissures des couches minces d'ITO déterminé à partir de la variation relative de la résistivité électrique $\Delta\rho/\rho_0$, exprimé en pourcentage de déformation macroscopique.

Nom usuel	Seuil d'apparition des fissures $\Delta\rho/\rho_0$ (%)
Xe-TA	$0,34 \pm 0,02$
Xe+O ₂ -TA	$0,37 \pm 0,02$
Ar-TA	$0,51 \pm 0,02$
Ar+O ₂ -TA	$0,66 \pm 0,02$
Ar-100°C	$0,78 \pm 0,02$
Ar+O ₂ -100°C	$0,68 \pm 0,02$

III.5.4 Corrélation entre microstructure et intégrité électrique et mécanique

Les mesures de DRX et de résistivité électrique ont permis de déterminer le seuil d'apparition des fissures du film à travers le suivi de la déformation élastique de l'ITO dans le premier cas et à travers l'évolution relative de résistivité électrique dans le second cas. L'objectif est d'expliquer les différences observées selon les conditions d'élaboration à partir de la microstructure caractérisée au préalable. Pour cela, les seuils d'apparition des fissures mesurés par les deux méthodes sont reportés sur la figure III.14 pour chaque échantillon. Ces résultats sont mis en regard des déformations résiduelles déterminées dans la partie III.3.2. Une déformation résiduelle mécanique a été calculée afin de la comparer aux seuils d'apparition des fissures. La volonté de comparer ce seuil avec les déformations résiduelles repose sur les résultats issus des travaux de Y. Leterrier *et al.* [8]. En effet, comme les auteurs l'expliquent, les contraintes résiduelles de compression sont bénéfiques pour l'intégrité mécanique des films minces d'ITO sollicités en tension, et plus généralement des couches minces adhérentes [113].

Tout d'abord, la comparaison entre les valeurs des seuils d'apparition des fissures obtenues par les deux méthodes montre que les valeurs déduites avec les mesures de la résistivité électrique quatre pointes sont inférieures à celles déduites des mesures de DRX, sauf pour l'ITO élaboré avec les conditions Ar – 100°C. L'évaluation anticipée du seuil d'apparition des fissures quasi-systématique avec les mesures électriques peut s'expliquer d'un point de vue statistique. En effet, les deux méthodes ne sondent pas la même quantité de matière. Les

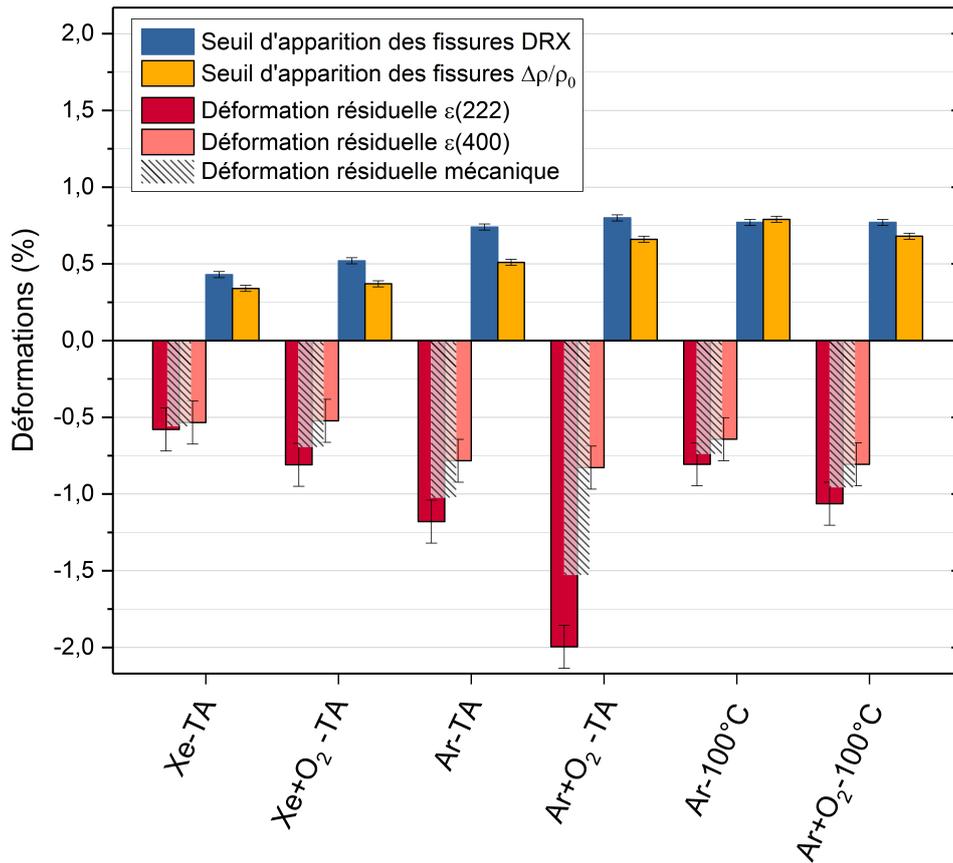


FIGURE III.14 – Résumé du seuil d'apparition des fissures mesuré par DRX et variation relative de résistivité électrique $\Delta\rho/\rho_0$ et de la déformation résiduelle pour chaque film mince d'TTO.

mesures DRX sont réalisées avec un angle d'incidence des rayons X égal à $\delta = 7^\circ$, ce qui correspond à une empreinte de l'ordre de 2,5 par 0,3 mm au centre de la couche, tandis que les mesures de résistivité électrique par la méthode Van der Pauw sondent l'entièreté du film mince. Par conséquent, la première fissure nucléée dans le film a fatalement une influence sur la mesure électrique, alors qu'elle n'aura aucune incidence sur la mesure DRX si elle ne se situe pas sous le faisceau de rayons X, comme c'est illustré sur la figure III.15. En outre, il a été montré précédemment que la déformation dans les coins du film mince est légèrement plus importante (cf. paragraphe II.1.4), cela suggère que les premières fissures peuvent apparaître dans ces zones, soit loin du faisceau de rayons X.

En ce qui concerne l'influence des conditions d'élaboration sur les valeurs du seuil d'apparition des fissures, ce dernier intervient à plus grande déformation macroscopique dans le cas des films élaborés avec les ions Ar. Ce résultat est corrélé avec l'augmentation parallèle des déformations résiduelles induites par l'introduction de défauts ponctuels à la suite du phénomène de martèlement atomique pour les couches déposées à température ambiante. Notons

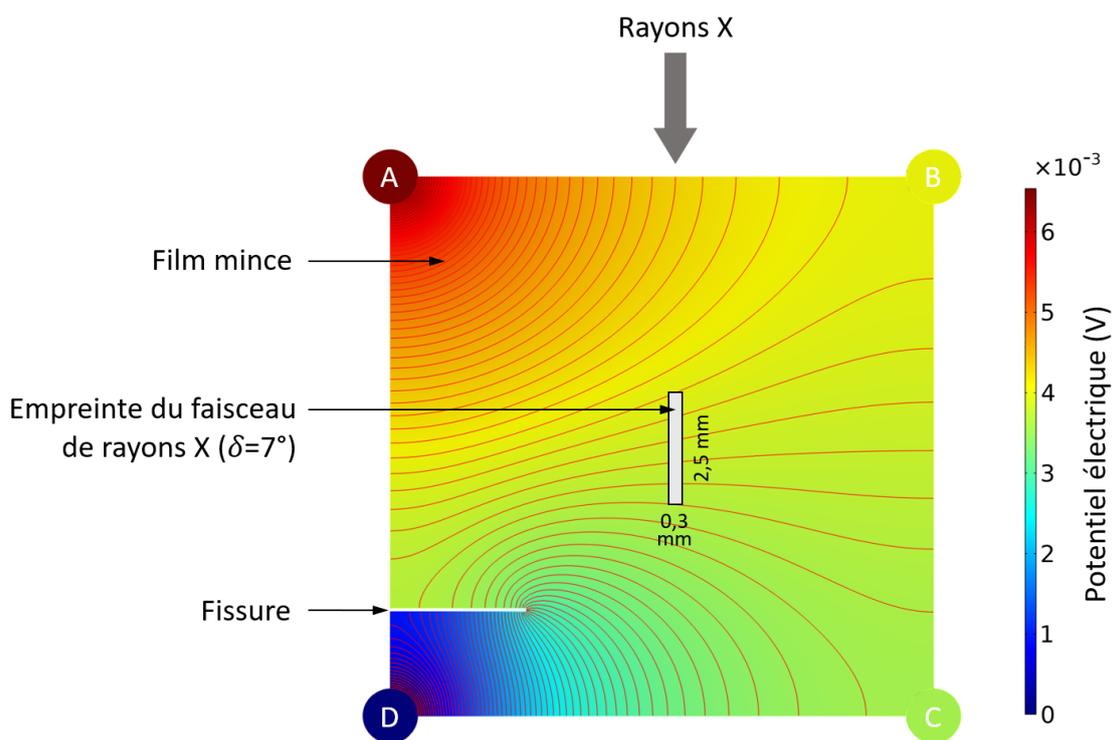


FIGURE III.15 – Comparaison des surfaces mises en jeu pour la détermination du seuil d’apparition des fissures. L’empreinte du faisceau de rayons X correspond à un angle d’incidence $\delta = 7^\circ$. Dans cet exemple, les isopotentiels représentées par les lignes rouges ont été simulées par éléments finis dans un film mince d’ITO dans lequel la présence d’une fissure a été imposée.

que dans le cas des films minces déposés à 100°C , les valeurs du seuil d’apparition des fissures sont similaires à celles mesurées pour l’échantillon $Ar + O_2 - TA$ malgré une diminution des déformations résiduelles.

Cependant, les déformations auxquelles apparaissent les fissures sont en valeurs absolues inférieures aux déformations associées aux contraintes résiduelles. Pour expliquer ce phénomène, la qualité du film mince qui est un facteur influant sur son endommagement et en particulier, sur le phénomène de fissuration peut être mis en cause. En effet, dans la littérature, il est expliqué que les fissures ont pour origine des défauts sous forme de trous en tête d’épingle ou des défauts de surface lié au substrat sous-jacent [8]. Une expérience menée au Synchrotron SOLEIL a permis d’observer l’état de surface d’un film d’ITO *in situ* soumis à une déformation équi-biaxiale, à l’aide d’un microscope optique.

La figure III.16 montre les micrographies d’un film mince d’ITO déposé avec les conditions $Ar - TA$, dans un état non déformé puis dans un état déformé à 1,5 % de déformation macroscopique. Il est intéressant de noter que le film à l’état initial présente à la fois des rayures liées à la rugosité du substrat mais également de nombreux défauts en surface. À l’état déformé, il

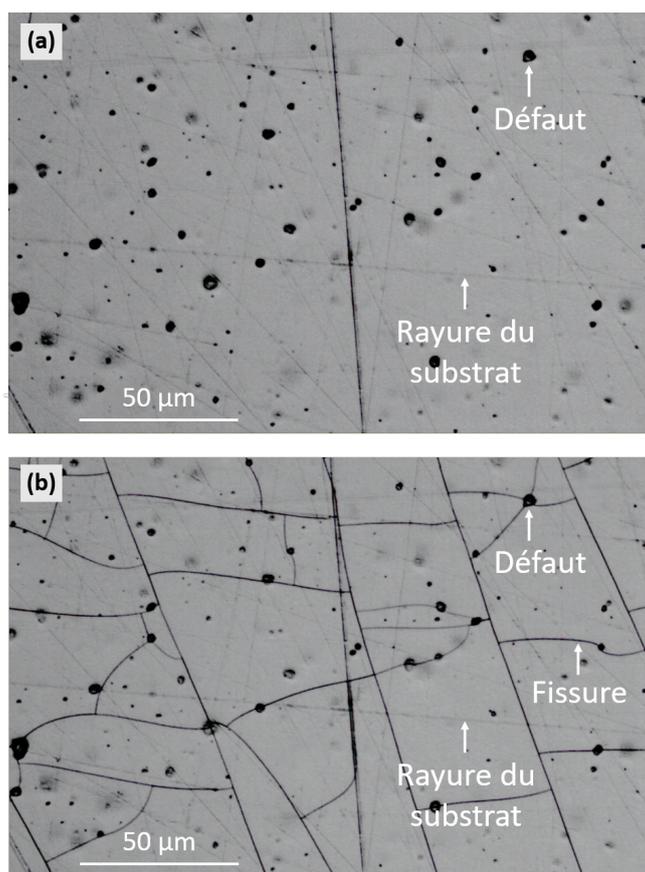


FIGURE III.16 – Micrographie optique d'un film mince d'ITO soumis à un essai de traction équi-biaxiale. (a) État initial. (b) État déformé (1,5 % de déformation macroscopique).

est possible de repérer le réseau de fissures qui s'établit selon un motif aléatoire. Il apparaît que les défauts présents initialement jouent un rôle dans la propagation des fissures tandis que les rayures du substrat ne semble pas influencer le réseau de fissures. Ainsi, la présence de ces défauts pourrait accélérer le processus de fissuration des films minces et contribuer à expliquer les faibles seuils d'apparition des fissures.

III.6 Synthèse et discussion des résultats

Microstructure

La caractérisation de la microstructure à l'état initial des films minces d'ITO montre que l'ion de pulvérisation Ar induit une amélioration de la cristallinité des couches, une augmentation de la proportion des plans (222) parallèles à la surface et une augmentation des contraintes résiduelles de compression. Le phénomène de martèlement atomique, davantage présent dans le cas des dépôts avec l'ion Ar, met en jeu de fortes énergies pendant le processus de dépôt, ce qui explique les résultats obtenus.

L'introduction d'un flux d' O_2 de 5 sccm durant le dépôt induit une augmentation de la taille des grains et des contraintes résiduelles de compression. Cela favorise également un changement de texture de fibre qui conduit à une composante majoritaire de type $\langle 111 \rangle$, voire $\langle 221 \rangle$, des couches pour les films élaborés à température ambiante.

Les films minces élaborés avec l'ion Ar à 100°C présentent une plus faible quantité de défauts ponctuels dans la microstructure, comme le montre la diminution du paramètre de maille libre de contrainte. Cependant, cette quantité reste, en comparaison, supérieure à celle des films élaborés avec l'ion Xe, ce qui conduit à des couches légèrement plus contraintes.

Propriétés électriques et optiques

Les six échantillons étudiés sont des semi-conducteurs dégénérés de type n . La diffusion par les impuretés ionisées ou neutres semble être le principal obstacle à la mobilité des porteurs de charge. Pour les films minces élaborés avec l'ion Ar, la résistivité électrique augmente avec l'introduction d'un flux d' O_2 de 5 sccm, ce phénomène est lié à l'annihilation des lacunes d'oxygène, ce qui diminue le nombre de porteurs de charge. Dans le cas des dépôts réalisés avec l'ion Xe, il est observé une faible diminution de la résistivité électrique avec l'introduction du flux d' O_2 , qui peut être associé à la texture $\langle 100 \rangle$ de la couche.

Les mesures de transmittance optique des couches déposées à température ambiante montrent la forte influence de la concentration en porteurs de charge n sur les résultats. En effet, les films minces les plus transparents dans le domaine visible sont ceux avec le plus grand nombre de porteurs de charge. Notons que les conditions d'élaboration $Ar + O_2 - TA$ conduisent à des films présentant la meilleure figure de mérite ($\Phi_H = 5,2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$), avec une transmission optique $T > 75\%$ dans le domaine visible et une résistivité électrique $\rho = 1,5 \times 10^{-3} \Omega.cm$.

Anisotropie élastique et détermination du coefficient de Poisson

En ce qui concerne l'exploitation des essais de traction, le suivi par DRX de la déformation élastique des plans (222) et (400) de l'ITO en fonction de la déformation macroscopique dans le régime élastique a révélé que les films minces sont pour la plupart élastiquement isotropes, soit un coefficient de Zener A proche de 1. L'échantillon $Ar + O_2 - TA$ présente néanmoins un rapport $\varepsilon(222)/\varepsilon(400) = 0,8$ qui est caractéristique d'un film dont la direction [100] est plus rigide que la direction [111] ($A_{Zener} < 1$). Cette différence de comportement peut être directement corrélée à l'orientation préférentielle des grains (222) parallèles à la surface.

À notre connaissance, le suivi de la déformation élastique dans deux directions cristallographiques comme moyen pour déterminer l'anisotropie élastique de films d'ITO n'a jamais été réalisée pour l'ITO. Cette méthode a permis d'obtenir des résultats fiables grâce à une très bonne résolution des données. Les expériences montrent que l'anisotropie élastique est dépendante de la microstructure, ce qui peut expliquer les différences dans les résultats présentés dans la littérature.

Le coefficient de Poisson ν des six échantillons a également été déterminé à partir des résultats obtenus par DRX. Les valeurs sont comprises entre $\nu = 0,29$ et $\nu = 0,34$. Chaque échantillon présente une valeur de ν différente, cela suggère donc qu'il est pertinent de le déterminer pour chaque condition d'élaboration.

Piézorésistivité

Le suivi de la résistivité électrique ρ déterminée par la méthode de Van der Pauw a permis de mesurer, dans le régime élastique, la variation intrinsèque de la résistivité électrique, qui est directement liée à la piézorésistivité de l'ITO. L'originalité de cette mesure (en comparaison de ce qui est généralement présenté dans la littérature) réside dans la possibilité de déterminer un facteur de jauge dit intrinsèque $G_{intr.}$, libre de toute considération géométrique, qui caractérise l'évolution de $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de la déformation macroscopique. Tous les films étudiés présentent une piézorésistivité à facteur de jauge négatif compris entre $G_{intr.} = -2,9 \pm 0,1$ et $G_{intr.} = -5,1 \pm 0,1$, selon les conditions d'élaboration.

L'influence de la proportion d'oxygène pendant le dépôt n'est pas clairement montrée dans notre cas, contrairement à ce qui a pu être présenté dans la littérature. Cependant, les six échantillons ont des résistivités électriques différentes, cela peut signifier que plusieurs mécanismes entrent en compétition. Des études plus approfondies sont nécessaires afin de comprendre l'influence de chaque paramètre de dépôt.

Intégrité électrique et mécanique

L'intégrité mécanique des films minces a été caractérisée par deux méthodes différentes. En effet, le seuil d'apparition des fissures de l'ITO a été associé à la fin du régime élastique mesuré par DRX d'une part et à l'augmentation de +1 % de $\Delta\rho/\rho_0$ par rapport à la fin du régime linéaire d'autre part. Nos résultats montrent que la mesure électrique 4 pointes, basée sur la méthode Van der Pauw, est plus sensible à la fissuration.

Concernant l'influence des conditions d'élaboration sur les films minces d'ITO, il apparaît que les couches déposées avec l'ion Xe sont moins résistantes mécaniquement que celles déposées avec l'ion Ar. Ces résultats semblent directement être reliés aux contraintes résiduelles en compression qui sont bénéfiques pour l'intégrité mécanique de l'ITO, ce qui est en accord avec les observations de Y. Leterrier *et al.* [8]. Ce phénomène n'est pas propre à l'ITO, il a aussi été observé dans pour des films métalliques de type multicouches W/Cu [113]. Néanmoins, d'autres contributions doivent être prises en compte pour expliquer les différences mesurées. En effet, la fissuration se produit alors que l'état mécanique (contraintes résiduelles et contraintes appliquées) de la couche est toujours en compression. L'hypothèse d'un grand nombre de défauts en surface, à partir desquels les fissures sont initiées est avancé pour expliquer ceci. Une étude plus approfondie sur l'état de surface du film est nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

Chapitre IV

Rôle de l'architecture des couches sur le comportement électro-mécanique de systèmes composites à base d'ITO et d'Ag

Sommaire

IV.1 Cadre scientifique de l'étude	131
IV.2 Conditions d'élaboration	132
IV.3 Microstructure des multicouches	134
IV.3.1 Cristallinité et texture cristallographique	134
IV.3.2 Taille de grains	136
IV.3.3 État de contraintes résiduelles	137
IV.4 Caractérisation initiale des propriétés électriques	138
IV.5 Vue générale du comportement électrique et mécanique des multicouches .	140
IV.6 Déformation élastique en fonction de la déformation macroscopique	142
IV.6.1 Comportement mécanique des couches d'ITO _{top}	142
IV.6.2 Comportement mécanique des couches d'Ag	144
IV.6.3 Intégrité mécanique	148
IV.6.3.1 Discussion sur la limite d'élasticité des couches	148
IV.6.3.2 Seuil d'apparition des fissures mesuré par DRX	148
IV.7 Variation de la résistance électrique totale en fonction de la déformation macroscopique	149
IV.7.1 Facteur de jauge G	151
IV.7.2 Intégrité électrique	155
IV.8 Synthèse	157

IV.1 Cadre scientifique de l'étude

Lorsque deux couches d'ITO sont séparées par une couche métallique, la conductivité électrique du système est améliorée [114, 115, 116]. Aussi, les systèmes multicouches ITO-métal-ITO apparaissent comme une alternative intéressante à l'utilisation d'une unique couche d'ITO pour les matériaux transparents et conducteurs. La transparence optique est maintenue lorsque la couche métallique a une épaisseur de quelques nanomètres. En particulier, l'argent présente une transmittance optique plus importante (dans la gamme spectrale du visible) que pour le cuivre ou l'or, ce qui lui vaut d'être l'élément de la couche métallique le plus étudié dans les systèmes ITO-métal-ITO [117, 118]. Dans la littérature, les facteurs de mérite Φ_H les plus importants sont atteints pour des systèmes multicouches ITO-Ag-ITO, où la couche métallique a une épaisseur proche de 10 nm. A titre d'exemple, Y.S. Park *et al.* [115] ont obtenu un Φ_H de $75 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour un système ITO (40 nm)/Ag (12 nm)/ITO (40 nm), en prenant en compte dans le calcul, la transmittance T_{550nm} à la longueur d'onde de 550 nm. C. Guillén *et al.* [117] ont obtenu $\Phi_H \approx 95 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour un système ITO (35 nm)/Ag (11 nm)/ITO (35 nm) avec T_{600nm} . Plus généralement, l'architecture en multicouche apporte donc au matériau des avantages en termes de propriétés électrique et optique, en particulier, pour une utilisation pour les électrodes.

En ce qui concerne les propriétés électro-mécaniques, selon plusieurs études, l'ajout d'une couche intermédiaire métallique permet d'améliorer les performances comparativement à l'utilisation d'une monocouche d'ITO [119, 120]. Dans ces articles, la méthode qui a été employée pour caractériser le comportement électro-mécanique consiste à mesurer la variation relative de la résistance électrique au cours d'essais en flexion. Dans leurs travaux, J. Lewis *et al.* [119] montrent que l'organisation en multicouche ITO (35 nm)/Ag (12 nm)/ITO (35 nm) réduit la dégradation de la conductivité électrique après 10000 cycles mécaniques par rapport à une monocouche d'ITO. T.H. Kim *et al.* [120] ont comparé les performances électro-mécaniques d'une couche d'ITO (200 nm) et d'un système multicouche ITO (35 nm)/Ag (8 nm)/ITO (35 nm) dans différentes configurations. Dans le cas des tests de flexion en tension, les auteurs ont mesuré le début de l'augmentation abrupte de la résistance électrique liée à la formation de fissures à $\sim 0,46$ % de déformation pour la couche d'ITO et à $\sim 0,90$ % pour le système multicouche. Dans les deux cas, les auteurs attribuent ce comportement au caractère ductile de la couche d'argent. Cependant, cette conclusion repose uniquement sur le suivi de la résistance électrique globale du matériau, ce qui ne permet pas de dissocier la contribution de chaque couche sur le comportement mécanique global. Enfin, il est à souligner que

la couche métallique permet également d'améliorer la cristallinité des couches d'ITO dans un système multicouche [121].

Dans ce chapitre, l'objectif est de comprendre l'influence de l'empilement de couches d'ITO et d'Ag sur le comportement électro-mécanique global. Pour cela, cinq systèmes composites ont été déposés sur substrat flexible (PI) : un seul système tricouche composé d'une couche d'Ag confinée entre deux couches d'ITO (ITO/Ag/ITO/PI), deux systèmes bicouches ITO/Ag/PI et Ag/ITO/PI et deux systèmes monocouches ITO/PI et Ag/PI. À nouveau, cette étude est réalisée au travers d'expériences de déformation *in situ* sous rayonnement synchrotron. Ici, l'intérêt particulier de la diffraction de rayons X, comme moyen de caractérisation, réside dans la possibilité de sonder chacun des constituants cristallins d'un système multicouche. Tout d'abord, les conditions d'élaboration des échantillons sont présentées, suivies de la caractérisation initiale de la microstructure et des propriétés électriques des composites. Le comportement électro-mécanique est ensuite étudié à partir de l'analyse du comportement mécanique des couches cristallines et de l'évolution relative de la résistance par carré totale, au cours d'un essai mécanique de traction équi-biaxiale.

IV.2 Conditions d'élaboration

Cinq systèmes composites, trois multicouches et deux monocouches, ont été déposés sur des substrats en polyimide (PI) dans le cadre de cette étude. Les conditions de dépôt des différents échantillons, élaborés dans le bâti de dépôt « Nordiko 3000 », sont résumées dans le tableau IV.1. Les désignations ITO_{top} et ITO_{sub} correspondent respectivement à la couche d'ITO en position superficielle et à la couche d'ITO en position sous-jacente. Notons qu'une pause de 500 s a systématiquement été effectuée avant les dépôts des couches d'Ag pour éviter une contamination en oxygène de la couche.

Pour une meilleure compréhension, l'architecture de chaque composite est représentée de façon schématique sur la figure IV.1. Cette visualisation sera reprise par la suite pour distinguer les différents échantillons. Les épaisseurs des couches d'ITO et d'Ag, respectivement égales à 70 nm et 18 nm, sont le résultat d'un compromis entre les épaisseurs optimisées rencontrées dans la littérature et un volume de diffraction suffisamment important pour la réalisation d'essais mécaniques *in situ* dans un temps raisonnable.

TABLEAU IV.1 – Conditions d'élaboration des systèmes composites déposés par pulvérisation par faisceau d'ions.

Nom usuel	Nature de la couche	Ion de pulvérisation (flux en sccm)	O ₂ (flux en sccm)	Température des substrats (°C)	Temps de dépôt (s)
ITO/Ag/ITO/PI	ITO _{top}	Argon (10)	(5)	TA*	520
	Ag	Argon (10)	×	TA*	65
	ITO _{sub}	Argon (10)	(5)	TA*	520
Ag/ITO/PI	Ag	Argon (10)	×	TA*	65
	ITO _{sub}	Argon (10)	(5)	TA*	520
ITO/Ag/PI	ITO _{top}	Argon (10)	(5)	TA*	520
	Ag	Argon (10)	×	TA*	65
Ag/PI	Ag	Argon (10)	×	TA*	65
ITO/PI	ITO	Argon (10)	(5)	TA*	520

* TA = Température ambiante

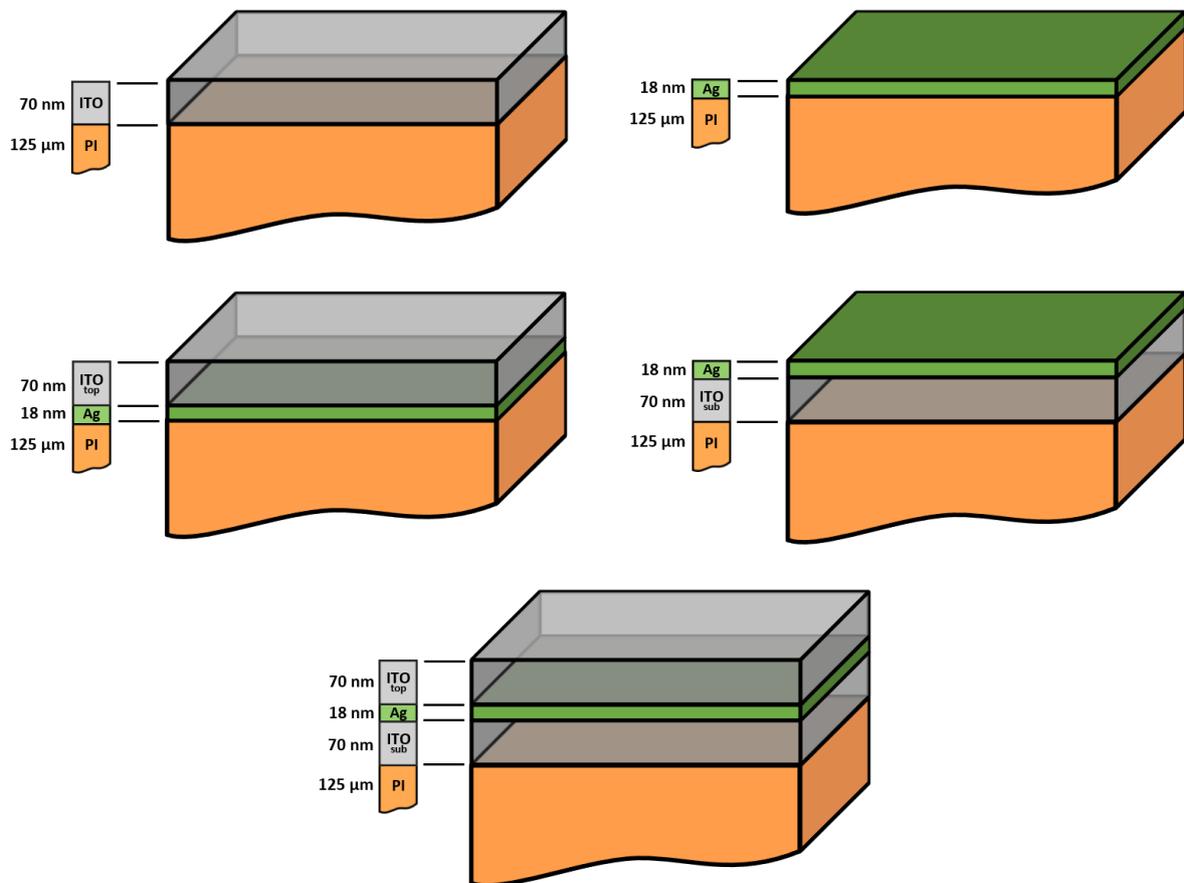


FIGURE IV.1 – Représentation schématique des différentes architectures étudiées.

IV.3 Microstructure des multicouches

La microstructure des cinq systèmes composites est caractérisée à partir des diagrammes de diffraction présentés sur la figure IV.2. Pour couvrir le domaine angulaire 2θ , une collecte de deux clichés de diffraction de 4 s chacune est nécessaire, au regard des dimensions du détecteur 2D XPAD-S140. Les autres conditions expérimentales sont : $\Phi = 0^\circ$, $\Psi = 0^\circ$ et $\Omega = 7^\circ$. Les deux vues agrandies de la figure correspondent à la superposition des pics de diffraction (222) de l'ITO et des pics de diffraction (111) de l'Ag des quatre composites. Le diagramme de diffraction de la monocouche d'ITO, non représenté, ne revêt aucune phase cristalline en dehors de celle du TiO_2 rutile.

IV.3.1 Cristallinité et texture cristallographique

En ce qui concerne la cristallinité des différentes couches, l'absence de pics de diffraction de l'ITO, pour l'échantillon Ag/ITO/PI, montre de façon claire que la couche d'ITO_{sub}, d'une épaisseur de 70 nm, est amorphe lorsqu'elle croît directement sur le substrat en polyimide. En revanche, pour une même épaisseur, la couche d'ITO devient cristalline lorsqu'elle est déposée sur une couche d'Ag cristallin. Ces résultats sont en accord avec ceux de Y.S. Kim *et al.* dans le cas d'une multicouche ITO/Au/ITO [121]. Pour chacun des échantillons, la couche d'Ag présente un caractère cristallin malgré sa faible épaisseur, comme c'est le cas pour la plupart des matériaux métalliques déposés par PVD. Le tableau IV.2 récapitule le caractère cristallin ou amorphe de chacune des couches dans les cinq systèmes composites.

TABLEAU IV.2 – Récapitulatif des épaisseurs et du caractère cristallin ou amorphe de chaque couche des cinq composites.

Nom usuel	Nature de la couche	Épaisseur (nm)	Cristallinité
ITO/Ag/ITO/PI	ITO _{top}	70	cristallin
	Ag	18	cristallin
	ITO _{sub}	70	amorphe
Ag/ITO/PI	Ag	18	cristallin
	ITO _{sub}	70	amorphe
ITO/Ag/PI	ITO _{top}	70	cristallin
	Ag	18	cristallin
Ag/PI	Ag	18	cristallin
ITO/PI	ITO	70	amorphe

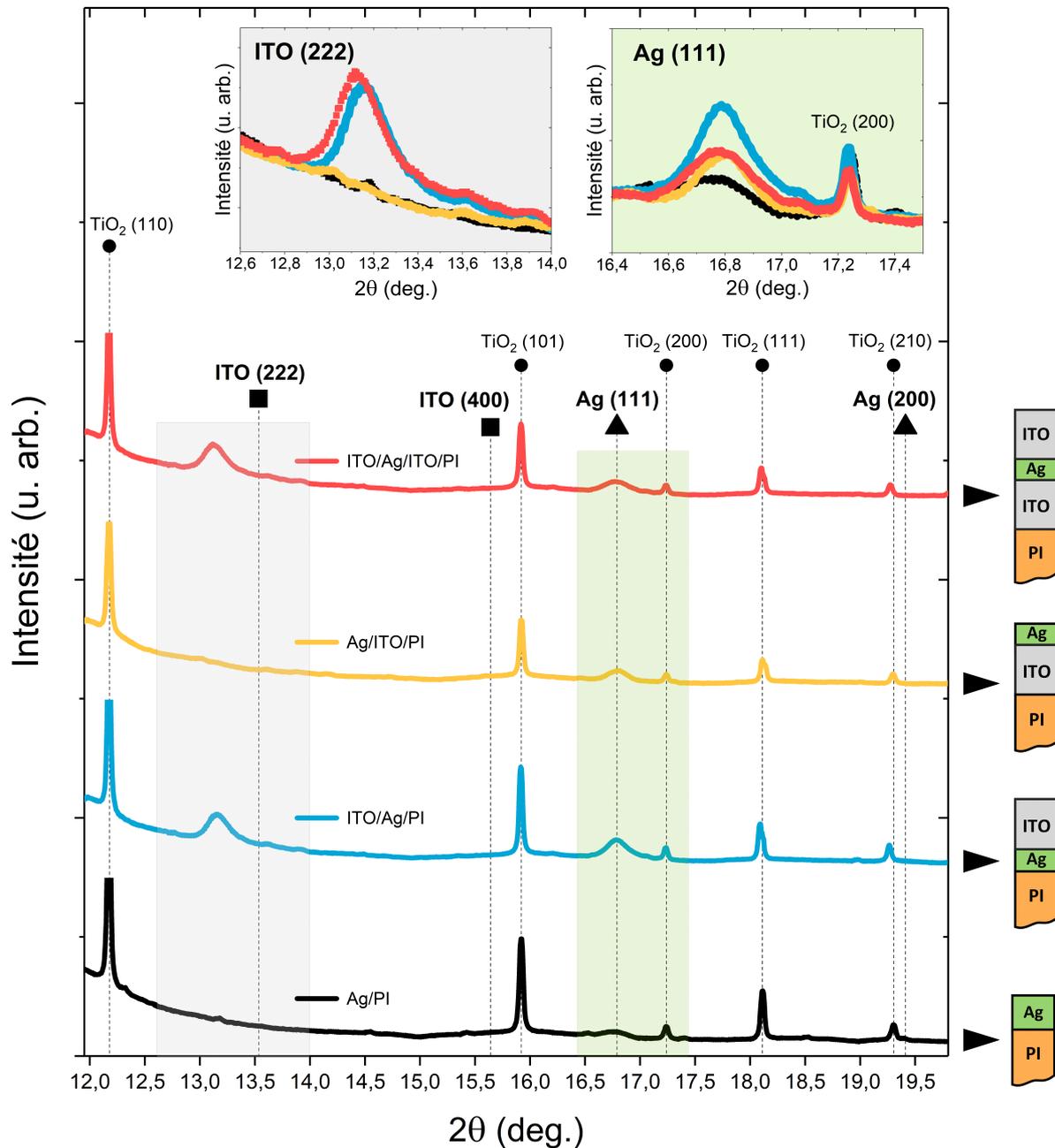


FIGURE IV.2 – Diagrammes de diffraction des différents systèmes multicouches. Les lignes verticales en pointillés indiquent les positions des différentes réflexions, répertoriées dans la base de données ICDD® [PDF 04-14-4393] pour l'ITO, [PDF 01-071-3762] pour l'Ag et [PDF 00-021-1276] pour le TiO_2 (cf. annexe A).

Au sujet de la texture cristallographique des échantillons, en dehors des pics de diffraction associés au TiO₂ rutile, seuls les plans (222) de l'ITO et les plans (111) de l'Ag parallèles à la surface sont observés. L'absence des pics de diffraction (400) de l'ITO et (200) de l'Ag, quelle que soit l'organisation des couches dans les composites, révèle que les échantillons sont hautement texturés.

L'évolution de l'aire intégrée du pic de diffraction de l'Ag et de l'ITO en fonction de l'angle Ψ est tracée sur la figure IV.3 pour les échantillons ITO/Ag/ITO/PI et Ag/PI. Les courbes montrent deux maxima centrés autour de $\Psi = 0^\circ$ et $\Psi = 70^\circ$, qui suggèrent une composante de texture majoritaire de type $\langle 111 \rangle$. En ce qui concerne la couche d'Ag, il est intéressant de remarquer que la texture diffère lorsque la couche est déposée sur le substrat en polyimide ou sur la couche d'ITO. Cela explique les différences qui sont observées entre les intensités des pics caractéristiques des plans (111) de l'Ag.

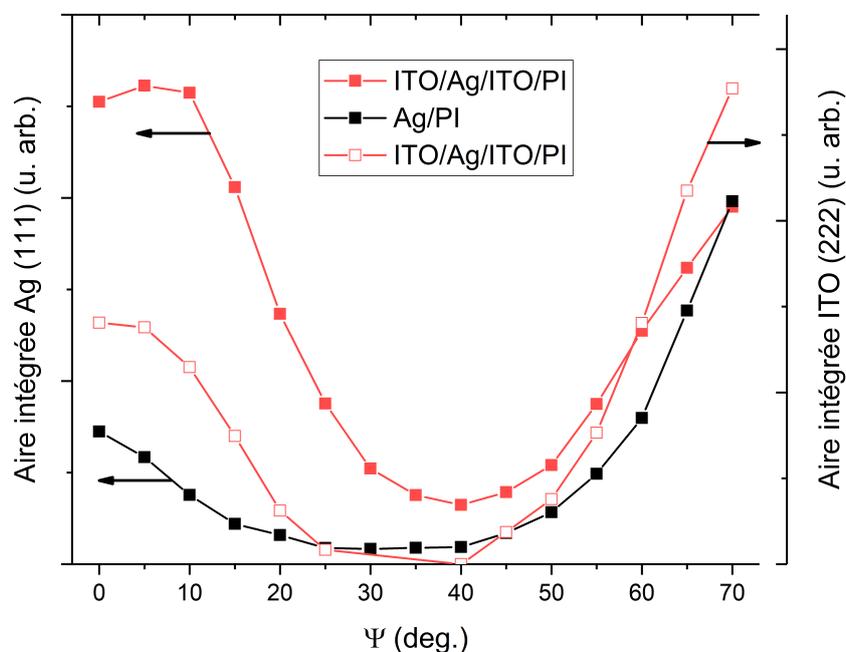


FIGURE IV.3 – Évolution des aires intégrées des pics de diffraction en fonction de l'angle Ψ . Les symboles pleins correspondent à l'aire intégrée du pic (111) de la couche d'Ag. Les symboles ouverts correspondent à l'aire intégrée du pic (222) de la couche d'ITO en position superficielle.

IV.3.2 Taille de grains

Les tailles de grains associées à chaque pic de diffraction sont reportées dans le tableau IV.3. Pour rappel, la taille de grains est estimée en appliquant la formule de Scherrer (équation III.1) à partir de la position angulaire et de la FWHM corrigée selon la procédure présentée dans le paragraphe III.3.1.1. Rappelons que ce calcul ne prend pas en compte la présence de

distorsions de la maille. Les valeurs sont donc très certainement sous-estimées.

TABLEAU IV.3 – Position angulaire en 2θ , aire intégrée et taille de grains associée aux pics de diffraction (222) de l'ITO_{top} et (111) de l'Ag pour les différents systèmes composites.

Nom usuel	Pic de diffraction ITO (222)			Pic de diffraction Ag (111)		
	Position 2θ (°)	Aire intégrée	Taille de grains D (nm)	Position 2θ (°)	Aire intégrée	Taille de grains D (nm)
ITO/Ag/ITO/PI	13,112*	0,28	13	16,785**	0,24	16
Ag/ITO/PI	×	×	×	16,800**	0,19	19
ITO/Ag/PI	13,172*	0,26	14	16,794**	0,20	18
Ag/PI				16,78**	0,22	17

* Le pic de diffraction ITO (222) de référence est situé à $2\theta = 13,534^\circ$.

** Le pic de diffraction Ag (111) de référence est situé à $2\theta = 16,820^\circ$.

L'élaboration des matériaux multicouches conduit à une taille de grains d'ITO égale à $D = 13 \text{ nm}$ pour l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI et égale à $D=14 \text{ nm}$ pour l'échantillon ITO/Ag/PI. Les tailles des grains calculées dans le cas de l'Ag sont similaires, comprises entre $D=16 \text{ nm}$ et $D=19 \text{ nm}$. Le plus grand écart (3nm) est mesuré pour les deux échantillons pour lesquels la couche d'Ag est déposée sur une couche d'ITO amorphe, c'est-à-dire pour les mêmes conditions d'élaboration. Cette différence, qui est non expliquée, rend compte de la dispersion des mesures de taille de grains qui peuvent être calculées pour des échantillons provenant d'un même dépôt. La non prise en compte des distorsions du réseau cristallin peut aussi expliquer ces écarts.

IV.3.3 État de contraintes résiduelles

L'état de contrainte résiduelle de la couche d'ITO_{top} et de la couche d'Ag apparaît être très différent, à l'image des décalages entre les positions des pics de diffraction et leurs références ICDD®, qui sont beaucoup plus importants pour l'ITO que pour l'Ag. La méthode des $\sin^2\Psi$ a été employée selon la procédure décrite dans le paragraphe III.3.2 pour mesurer les déformations résiduelles des différentes couches.

Les films minces ITO_{top}, d'une épaisseur de 70 nm, déposés à température ambiante avec l'ion Ar et un flux d'O₂ de 5 sccm, présentent une déformation résiduelle en compression égale à $\varepsilon_{XX}(222) = -1,90\%$. Cette déformation peut être comparée avec celle correspondant aux films minces étudiés dans le chapitre III, d'une épaisseur de 400 nm, déposés avec les mêmes conditions d'élaboration, c'est-à-dire, $\varepsilon_{XX}(222) = -1,99\%$. L'épaisseur de la couche et l'influence d'une couche d'interface Ag sont les deux facteurs qui peuvent être à l'origine de

cette diminution. Des expériences menées en parallèle ont permis de montrer, qu'à épaisseur constante (400 nm), la contrainte résiduelle d'une couche d'ITO déposée sur une couche d'Ag est 10 % plus faible que celle d'une couche d'ITO déposée sur le substrat en polyimide. L'influence de la couche d'Ag est donc privilégiée pour expliquer les différences de contraintes résiduelles. Néanmoins, l'écart observé reste faible et l'application de la méthode des $\sin^2\Psi$ peut s'avérer difficile dans le cas de couches fortement texturées, ce qui nécessite une certaine prudence quant aux hypothèses formulées.

En ce qui concerne l'Ag, les couches présentent des déformations résiduelles en compression qui sont faibles, de l'ordre de $\varepsilon_{XX}(222) = -0,05\%$. En considérant $\nu = 0,37$ et $E = 85\text{ GPa}$ [122], cela correspond à une contrainte résiduelle $\sigma_r = -0,07\text{ GPa}$.

IV.4 Caractérisation initiale des propriétés électriques

A l'instar des mesures réalisées dans les chapitres précédents, des mesures électriques 4 pointes avec la méthode de Van der Pauw sont réalisées afin de déterminer une résistance électrique par carré R_{\square} liée à l'ensemble de la couche. La résistivité électrique peut ensuite être calculée à partir du produit de R_{\square} par l'épaisseur du matériau sondé (cf. équation II.3). Dans le cas de matériaux multicouches, il est possible de définir une résistance électrique par carré totale R_T , résultant des résistances électriques par carré des différentes couches couplées en parallèle [123, 124]. Par exemple, dans le cas de l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI, il est possible d'écrire R_T en fonction des résistances par carré associées à chaque couche d'ITO et d'Ag (équation IV.1).

$$\frac{1}{R_T} = \frac{1}{R_{ITO\ top}} + \frac{1}{R_{Ag}} + \frac{1}{R_{ITO\ sub}} = \frac{d_{ITO\ top}}{\rho_{ITO\ top}} + \frac{d_{Ag}}{\rho_{Ag}} + \frac{d_{ITO\ sub}}{\rho_{ITO\ sub}} \quad (IV.1)$$

où R_T est la résistance électrique par carré totale, R_{Ag} , ρ_{Ag} et d_{Ag} sont respectivement la résistance par carré, la résistivité et l'épaisseur de la couche d'argent; $R_{ITO\ top}$, $\rho_{ITO\ top}$ et $d_{ITO\ top}$ sont respectivement la résistance par carré, la résistivité et l'épaisseur de la couche d'ITO superficielle; $R_{ITO\ sub}$, $\rho_{ITO\ sub}$ et $d_{ITO\ sub}$ sont respectivement la résistance par carré, la résistivité et l'épaisseur de la couche d'ITO sous-jacente.

Dans la littérature, plusieurs auteurs considèrent que, dans un système ITO-métal-ITO, les résistances électriques associées aux deux couches d'ITO sont identiques ($R_{ITO} = R_{ITO\ top} = R_{ITO\ sub}$) [116, 118]. Dans le cas présent, il a été vu précédemment que les couches d'ITO, qu'elles soient déposées sur le substrat en polyimide ou sur la couche d'Ag, n'ont pas le même

taux de cristallinité (cf. paragraphe IV.3). Par conséquent, il est intéressant de calculer la résistivité de la couche d'ITO_{top} à partir de l'équation IV.1.

Tout d'abord, les résistances totales des différents échantillons sont reportées dans le tableau IV.4. La résistivité électrique associée a été calculée uniquement dans le cas des monocouches d'ITO et d'Ag, à partir de l'équation II.3.

TABLEAU IV.4 – Résistance électrique totale R_T et résistivité électrique ρ mesurées par la méthode de Van der Pauw.

Nom	Résistance totale R_T (Ω/\square)	Résistivité ρ ($\Omega.cm$)
ITO/Ag/ITO/PI	3,61	×
Ag/ITO/PI	5,31	×
ITO/Ag/PI	4,43	×
Ag/PI	5,18	$9,32 \times 10^{-6}^*$
ITO/PI	205	$1,44 \times 10^{-3}^{**}$

* La résistivité électrique de l'Ag massif à 300 K est égale à $\rho = 1,59 \times 10^{-6} \Omega.cm$ [125].

** La résistivité électrique d'une couche d'ITO, d'une épaisseur de 400 nm, a été déterminée précédemment : $\rho = 1,5 \times 10^{-3} \Omega.cm$.

Dans un premier temps, remarquons que les valeurs de R_T associées aux trois systèmes composés de couches d'ITO et d'Ag sont beaucoup plus proches de la valeur de la résistance de la monocouche d'Ag que de la monocouche d'ITO. Cela suggère que la majorité de la conduction électrique se fait via la couche d'Ag dans les trois matériaux multicouches.

Dans un second temps, connaissant la résistivité de la monocouche d'Ag et de la monocouche d'ITO_{sub}, il est possible de déterminer la résistivité électrique $\rho_{ITO_{top}}$ associée à la couche d'ITO superficielle en appliquant la relation IV.1. Le calcul aboutit à la valeur $\rho_{ITO_{top}} = 8,85 \times 10^{-5} \Omega.cm$. Celle-ci est presque 20 fois plus faible que la valeur de la résistivité électrique de la monocouche d'ITO_{sub}. L'importante différence calculée indique que c'est la méthode utilisée qui n'est pas adaptée dans le cas présent, plutôt qu'une différence de résistivité électrique entre les couches d'ITO_{sub} et d'ITO_{top}. À la vue de ces différents éléments, nous choisissons de travailler avec la résistance par carré totale R_T plutôt qu'avec la résistivité électrique ρ dans la suite de ce chapitre.

IV.5 Vue générale du comportement électrique et mécanique des multicouches

D'une façon analogue à la démarche effectuée dans le paragraphe II.3.6, le comportement électro-mécanique des cinq systèmes composites est étudié ci-après. L'objectif est de comprendre l'influence de l'organisation des couches sur :

- le comportement mécanique ;
- l'évolution de la résistance électrique totale R_T .

La figure IV.4 présente les résultats des mesures *in situ* (DRX, CIN, R_T) réalisées pour chacun des cinq échantillons au cours d'un essai de traction équi-biaxiale.

La déformation élastique ε_{ZZ}^{DRX} associée aux plans (222) de la couche d'ITO_{top} et aux plans (111) de la couche d'Ag est tracée en fonction de la déformation macroscopique $(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2$. Rappelons que le comportement mécanique de la couche d'ITO sous-jacente n'est pas accessible par DRX puisque le matériau ne diffracte pas (cf. paragraphe IV.3.1). Sur un second axe, la résistance par carré totale R_T est tracée (issue de la résolution de l'équation de Van der Pauw).

Les résultats associés aux mesures DRX montrent que la déformation élastique des couches d'ITO et d'Ag dans un même matériau composite évolue de façon très différente, ce qui s'explique par le caractère fragile de l'ITO, d'une part, et par le caractère ductile de l'Ag, d'autre part. Cependant, l'évolution de ε_{ZZ}^{DRX} diffère également selon l'organisation des couches dans le système, suggérant une interdépendance du comportement mécanique de chaque couche. La comparaison entre chaque échantillon, présentée dans le paragraphe IV.6 ci-après, a pour objectif de comprendre l'influence de l'architecture des couches d'ITO et d'Ag sur le comportement mécanique de celles-ci. De plus, l'intégrité mécanique des différentes couches est discutée en détail.

Les mesures électriques *in situ* montrent que la variation de la résistance totale au cours de l'essai de traction décrit un cycle d'hystérésis pour les composites présentant au minimum une couche d'ITO. Dans ces cas, R_T évolue d'abord de façon stable puis augmente de façon importante pendant le chargement, et enfin diminue progressivement au cours du déchargement.

Les évolutions relatives des résistances R_1 , R_2 et R_T seront présentées dans le paragraphe IV.7. Elles permettront de mettre en lumière le comportement électro-mécanique des systèmes

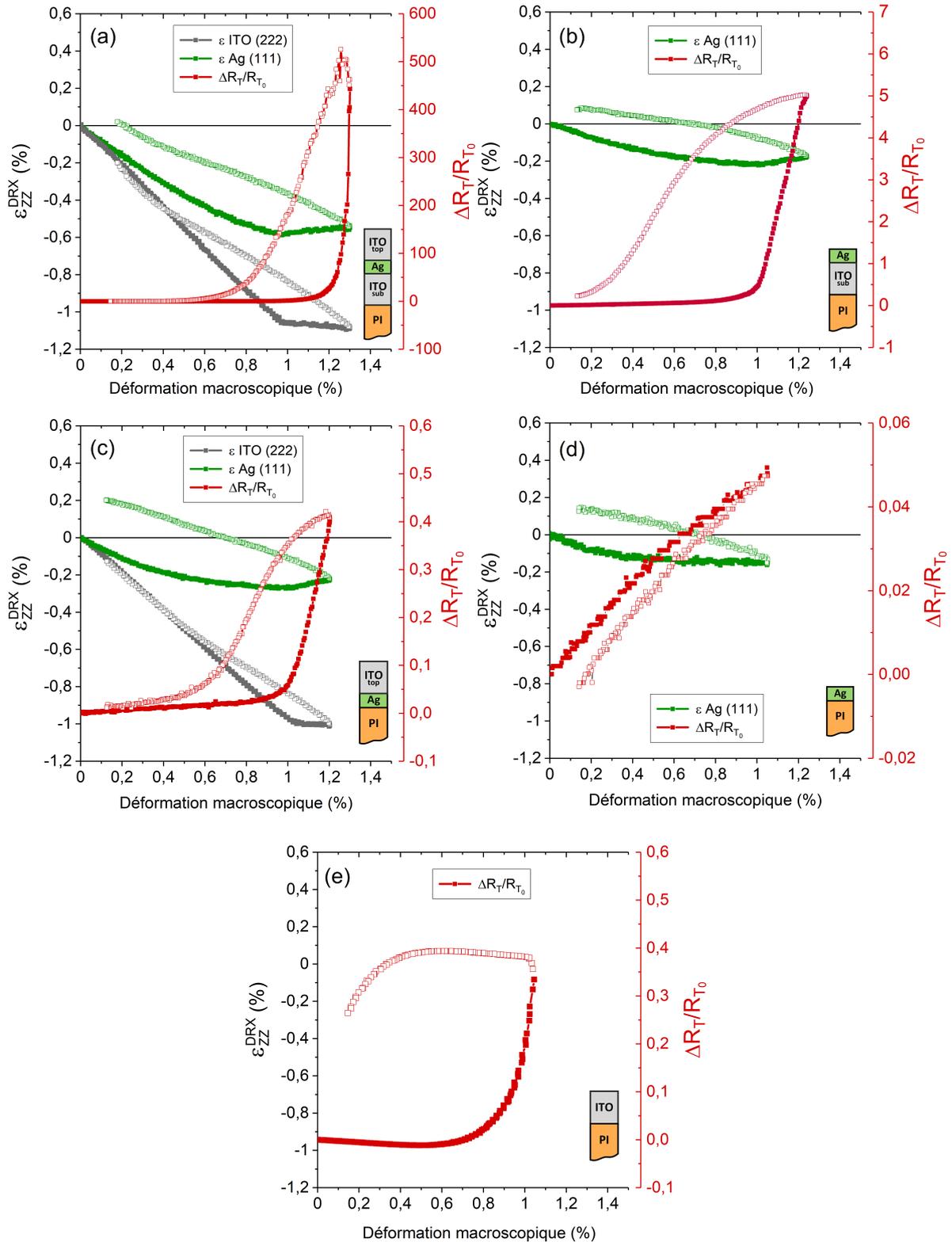


FIGURE IV.4 – Déformations élastiques et variation de la résistivité électrique totale R_T en fonction de la déformation macroscopique pour les cinq systèmes composites. (a) ITO/Ag/ITO/PI, (b) Ag/ITO/PI, (c) ITO/Ag/PI, (d) Ag/PI et (e) ITO/PI. Les symboles pleins correspondent au chargement mécanique et les symboles ouverts correspondent au déchargement mécanique.

multicouches. La détermination du facteur de jauge G et du seuil d'apparition des fissures des couches sera ensuite discutée et les différences constatées entre les échantillons seront corrélées avec le comportement mécanique.

L'architecture en multicouches complexifie l'analyse des données expérimentales et remet en question certaines conclusions de la littérature. Les résultats obtenus à partir des mesures *in situ* sont discutés dans les paragraphes suivants et répondent en partie aux différentes problématiques concernant les mécanismes mis en jeu dans le comportement électro-mécanique des matériaux composites ITO/Ag/ITO.

IV.6 Déformation élastique en fonction de la déformation macroscopique

Les déformations élastiques des couches d'ITO_{top} et d'Ag sont tracées, respectivement, sur les figures IV.5 et IV.6. La comparaison du comportement mécanique des différentes couches dans le composite permet de comprendre l'influence de leur organisation dans l'échantillon. Dans les deux cas, les déformations ε_{ZZ}^{DRX} sont tracées en regard de la déformation ε_{ZZ}^{macro} , calculée à partir de la déformation macroscopique dans le plan $(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2$ avec $\nu = 0,34$ pour l'ITO (coefficient issu de l'étude présentée dans le chapitre III, paragraphe III.5.2.1) et $\nu = 0,37$ pour l'Ag [122]. Elles permettent de comparer les déformations élastiques à la déformation macroscopique et aussi de quantifier la transmission de la déformation appliquée au film.

Les figures IV.5 - (b) et (c) sont une vue agrandie du changement de pente de ε_{ZZ}^{DRX} ITO observé au cours du chargement mécanique. Les figures IV.6 - (b), (c), (d) et (e) correspondent à une vue agrandie de ε_{ZZ}^{DRX} Ag dans l'intervalle de déformations macroscopiques où le changement de pente de ε_{ZZ}^{DRX} ITO est observé.

IV.6.1 Comportement mécanique des couches d'ITO_{top}

Le comportement mécanique de la couche d'ITO_{top} évolue de manière identique, en quatre étapes, pour les deux échantillons (figure IV.5). Les quatre étapes sont caractéristiques du comportement d'une monocouche d'ITO, d'une épaisseur de 400 nm, décrit en détail dans les chapitres précédents (cf. paragraphes II.3.6 et III.5). En ce qui concerne le chargement mécanique, la première étape correspond au régime élastique (domaine 1), suivi d'un changement

de pente qui marque le début de la deuxième étape, qui est associée à la fissuration du film (domaine 2). Le déchargement mécanique est également composé de deux étapes, une première qui correspond à une fermeture des fissures (domaine 3) suivie d'une deuxième étape qui correspond à un retour élastique jusqu'à un état proche de l'état initial (domaine 4).

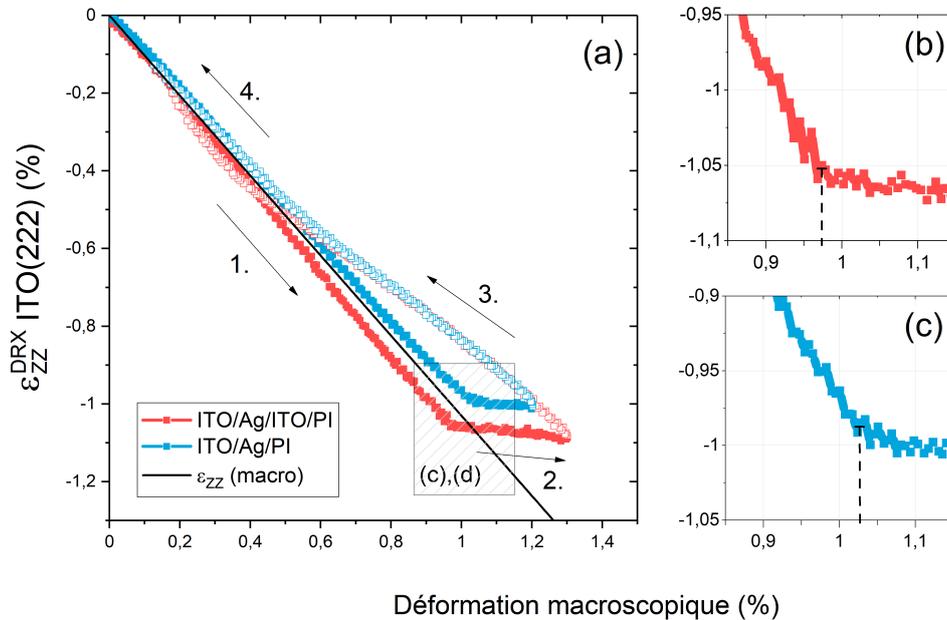


FIGURE IV.5 – (a) Déformations élastiques ε_{ZZ}^{DRX} associées aux plans (222) de la couche d' ITO_{top} . La courbe noire représente $\varepsilon_{ZZ}^{\text{macro}}$ calculée avec $\nu = 0,34$. (b) et (c) sont une vue agrandie du changement de pente observé durant le chargement mécanique. Les symboles pleins correspondent au chargement mécanique et les symboles ouverts correspondent au déchargement mécanique.

Il est intéressant de remarquer que les deux couches d' ITO_{top} ne se déforment pas exactement de la même façon dans le domaine élastique. En effet, ε_{ZZ}^{DRX} diminue moins rapidement dans le cas de l'échantillon ITO/Ag/PI par rapport à ITO/Ag/ITO/PI, ce qui traduit une déformation moins importante des plans cristallographiques (222) qui sont quasi-parallèles à la surface. Dans la mesure où la microstructure des deux couches d' ITO_{top} considérées est semblable, la différence mesurée signifie que la déformation transmise par la couche d'Ag sous-jacente est moins importante pour ITO/Ag/PI. Cela suggère, d'une part, que la couche d' ITO_{sub} n'engendre aucune perte de transmission de la déformation appliquée par le substrat et, d'autre part, que la couche d'Ag déposée sur le substrat transmet moins la déformation que lorsqu'elle est déposée sur la couche d' ITO_{sub} . Une différence dans le comportement mécanique de l'Ag pourrait expliquer ce constat.

La comparaison de ces courbes avec la variation de la déformation macroscopique $\varepsilon_{ZZ}^{\text{macro}}$ appuie cette dernière hypothèse. En effet, en supposant que le film mince d'ITO adopte le

même coefficient de Poisson et la même anisotropie élastique que ce qui a été déterminé dans le chapitre III pour des conditions d'élaboration identiques, la déformation macroscopique ε_{ZZ}^{macro} devrait être située entre les déformations élastiques de l'ITO associées aux plans (222) et (400) si la transmission de la déformation est intégrale (cf. annexe C). Ici, la déformation élastique associée aux plans (400) de l'ITO n'est pas accessible. Néanmoins, la comparaison entre les courbes indique que ε_{ZZ}^{macro} est plus importante que ε_{ZZ}^{DRX} (222) dans le cas de l'échantillon ITO/Ag/PI, traduisant une légère perte de la déformation appliquée pour cet échantillon.

IV.6.2 Comportement mécanique des couches d'Ag

La déformation élastique ε_{ZZ}^{DRX} de la couche d'Ag est présentée en fonction de la déformation macroscopique sur la figure IV.6, pour les quatre échantillons qui comportent une couche d'Ag. L'évolution de ε_{ZZ}^{DRX} dans le cas de l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI est dans un premier temps détaillée, puis est comparée aux évolutions observées pour les trois autres composites : ITO/Ag/PI, Ag/ITO/PI et Ag/PI.

Description du cycle mécanique de la couche d'Ag dans le cas du composite ITO/Ag/ITO/PI

Lorsque la couche d'Ag est confinée entre deux couches d'ITO, il est possible de décrire l'évolution en cinq domaines de ε_{ZZ}^{DRX} pendant un essai de traction. Les trois premiers sont repérés au cours du chargement mécanique tandis que le quatrième et le cinquième sont repérés au cours du déchargement. Ces cinq domaines, identifiés sur la figure IV.7, sont les suivants :

— Domaine 1.

Ce premier domaine est caractérisé par une évolution linéaire de la déformation élastique jusqu'à une déformation macroscopique proche de 0,35 %. Il est assimilé au régime élastique de la couche d'Ag. Il a été vu précédemment que la transmission de la déformation jusqu'à la couche d'ITO_{top} dans le cas présent est intégrale. Par conséquent, la comparaison avec la déformation macroscopique ε_{ZZ}^{macro} pour l'Ag (voir figure IV.6 - (a)) permet de déduire, en l'absence du pic de diffraction (200) de l'Ag, liée à sa texture, une anisotropie élastique avec un coefficient de Zener $A_{Zener} > 1$, et un rapport $\varepsilon(111)/\varepsilon(200) = 3,75$. Cependant, la valeur de $\nu=0,37$ est empruntée à la littérature et apporte donc une forte incertitude sur la valeur de l'anisotropie.

— Domaine 2.

La fin du régime élastique est marquée par l'infléchissement de la déformation élastique ε_{ZZ}^{DRX} , caractéristique de la plastification de la couche. Ce deuxième domaine, compris

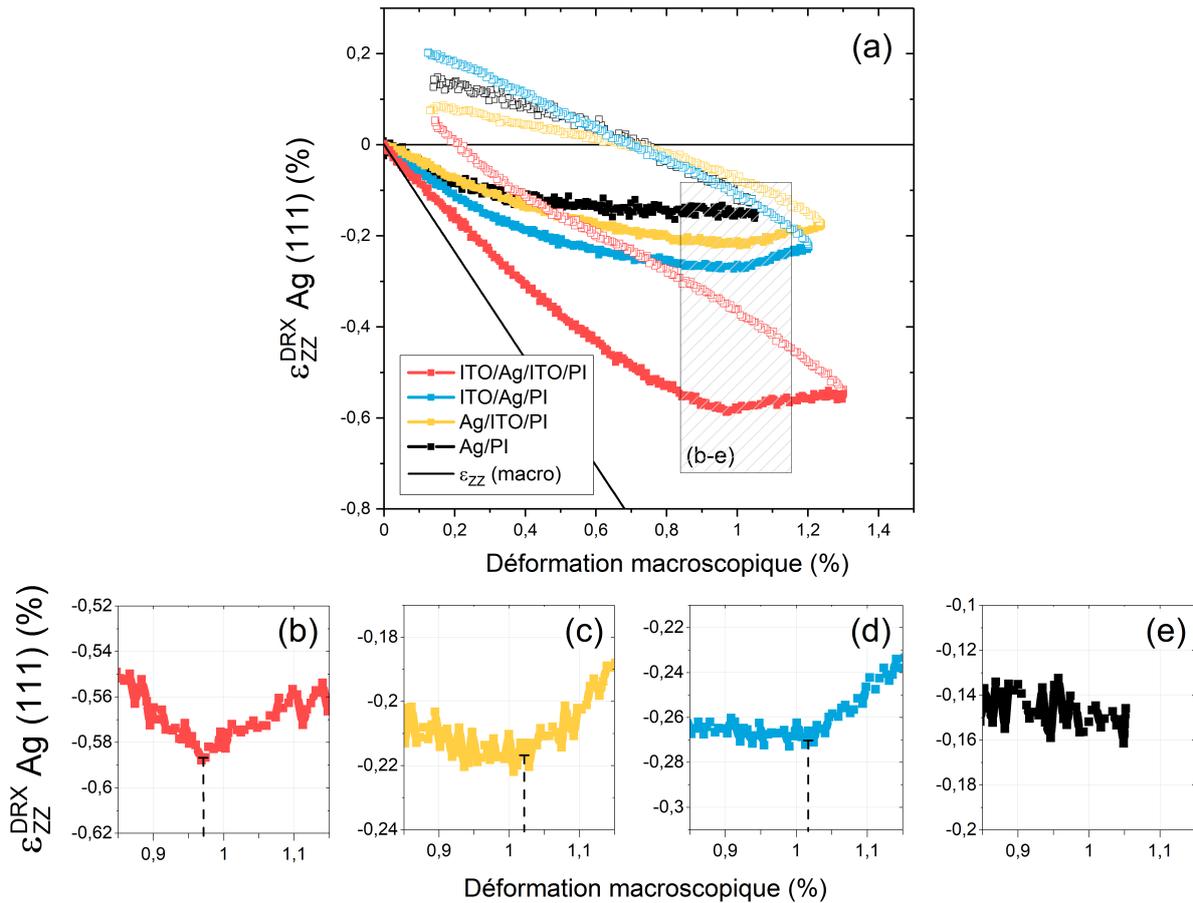


FIGURE IV.6 – (a) Déformations élastiques ε_{ZZ}^{DRX} associées aux plans (111) de l'Ag. La courbe noire représente ε_{ZZ}^{macro} , calculée avec $\nu = 0,37$. (b), (c), (d) et (e) sont une vue agrandie dans l'intervalle de déformations macroscopique correspondant au changement de pente abrupt observé sur les courbes associées à la couche d'ITO. Les symboles pleins correspondent au chargement mécanique et les symboles ouverts correspondent au déchargement mécanique.

entre 0,35 % et 0,97 % de déformation macroscopique, est typique d'un matériau ductile comme l'Ag.

— Domaine 3.

Le troisième domaine est caractérisé par une nette diminution de la déformation élastique, à 0,97 % de déformation macroscopique (voir figure IV.6 - (b)). Ce changement abrupt concorde avec le début de la fissuration de la couche d'ITO_{top} (voir figure IV.5 - (b)). Cela suggère que ce troisième domaine est une signature de la fissuration de la couche d'Ag. La diminution de ε_{ZZ}^{DRX} est alors expliquée par une relaxation des contraintes aux abords des fissures qui est plus importante que l'augmentation de la déformation élastique entre les fissures.

— Domaine 4.

L'évolution de la déformation élastique de la couche d'Ag en début du déchargement mécanique est différente de celle observée dans le domaine 1. La pente plus faible que

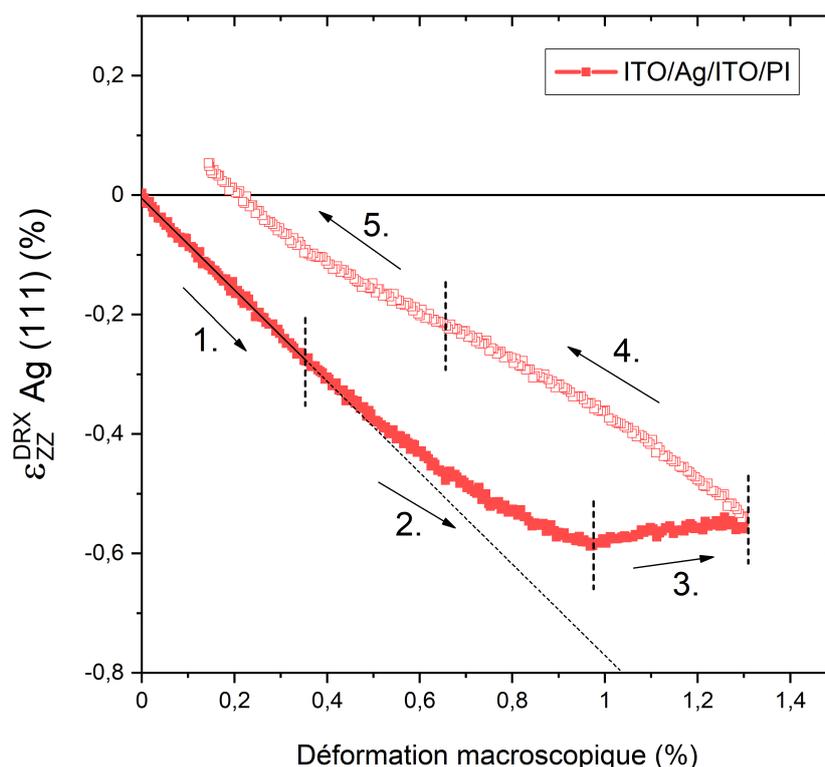


FIGURE IV.7 – Visualisation des cinq domaines décrivant le cycle de déformation élastique ε_{ZZ}^{DRX} associée aux plans (111) de l'Ag du composite ITO/Ag/ITO/PI, au cours d'un essai de traction. La courbe en pointillés noirs met en exergue la déviation de la linéarité observée dans le premier domaine.

celle du domaine élastique montre qu'une partie de la déformation perdue est élastique et que le reste sert à refermer les fissures. La plage en déformation macroscopique de ce quatrième domaine est comprise entre 1,3 % et 0,65 % de déformation macroscopique.

— Domaine 5.

Le cinquième domaine se manifeste par une évolution quasi-linéaire de ε_{ZZ}^{DRX} jusqu'à la fin de l'essai de traction. Ce retour évoque l'évolution de la déformation élastique de la couche d'ITO_{top} pendant le déchargement. Cela suggère que la couche d'ITO superficielle conditionne le retour à l'état initial de la couche d'Ag. Notons que la déformation résiduelle, en fin d'essai mécanique, est positive.

Comparaison avec les comportements mécaniques des composites Ag/ITO/PI, ITO/Ag/PI et Ag/PI.

L'évolution de la déformation élastique de la couche d'Ag dans le cas des composites ITO/Ag/PI, Ag/ITO/PI et Ag/PI se comporte d'une façon différente du cas précédent, en particulier en début de chargement mécanique. En effet, la pente associée au régime élastique (domaine 1) n'est pas identifiée dans les trois composites considérés, ce qui suggère que la

couche d'Ag se déforme de façon élastoplastique dès le début du chargement (domaine 2). Cela marque un changement de mécanisme de déformation de la couche d'Ag lorsqu'elle n'est pas confinée entre deux couches d'ITO.

Dans le cas où une monocouche d'Ag est déposée sur le substrat en polyimide (Ag/PI), le domaine 2, qui est caractéristique du régime plastique, se prolonge jusqu'à la fin du chargement mécanique. Cela souligne qu'il n'y a aucune apparition de fissures dans la couche (domaine 3). En revanche, lorsque la couche d'Ag est déposée sur une couche d' ITO_{sub} ou recouverte par une couche d' ITO_{top} , le domaine 3 est précisément identifié en fin de chargement mécanique.

En ce qui concerne le déchargement mécanique, l'évolution de la déformation élastique de la monocouche d'Ag suit un comportement plastique jusqu'à la fin de l'essai de traction. Dans le cas des échantillons ITO/Ag/PI et Ag/ITO/PI, le retour suit d'abord un régime élastoplastique puis évolue de façon linéaire (domaine 5) à partir d'une déformation égale à $\sim 0,4\%$ lorsque la couche d'Ag est déposée sur la couche d' ITO_{sub} , et égale à $\sim 0,7\%$ lorsque la couche d'Ag est recouverte par la couche d' ITO_{top} . En fin de chargement, les déformations ε_{ZZ}^{DRX} résiduelles sont positives, ce qui traduit un état de contraintes en compression dans le plan du film. Cet état peut alors conduire à un phénomène de cloquage. Des observations *ex situ* au microscope optique ont révélé que l'échantillon ayant la déformation résiduelle la plus élevée (ITO/Ag/PI) présente localement des motifs attribués à du cloquage en forme de cordon de téléphone, comme le montre la figure IV.8.

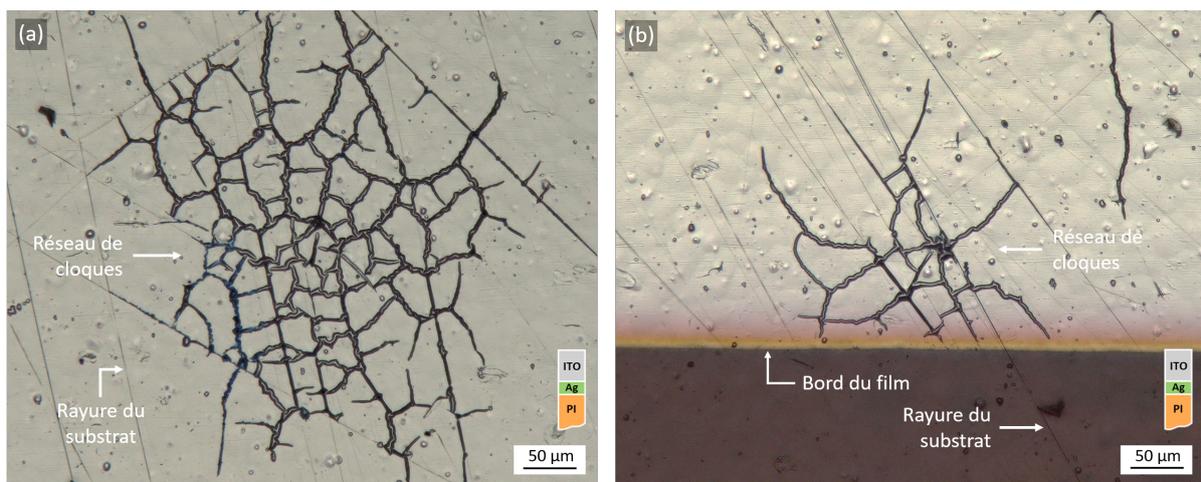


FIGURE IV.8 – Micrographie optique de la surface de l'échantillon ITO/Ag/PI au centre du film mince (a) et sur un des bords extérieurs (b) montrant localement la présence des réseaux de cloques.

IV.6.3 Intégrité mécanique

IV.6.3.1 Discussion sur la limite d'élasticité des couches

La limite d'élasticité des différentes couches des matériaux composites a pu être identifiée indépendamment grâce au suivi *in situ* de la déformation élastique. Dans le cas présent, cette limite est repérée à partir de la fin des domaines linéaires précédemment identifiés.

En ce qui concerne la couche d'ITO_{top}, la limite d'élasticité des échantillons ITO/Ag/ITO/PI et ITO/Ag/PI a été respectivement évaluée à 0,98 % et 1,02 % de déformation macroscopique. Cette limite d'élasticité est, en raison de la nature fragile de l'ITO (cristallin), directement reliée au seuil d'apparition des fissures. Le faible écart mesuré entre les deux échantillons suggère que la couche d'ITO_{sub} (amorphe) n'influe pas sur le début de la fissuration de la couche d'ITO_{top}.

La limite d'élasticité des couches d'Ag a été discutée dans le paragraphe précédent. Nous avons montré que seul l'échantillon dans lequel la couche d'Ag est confinée entre deux couches d'ITO (ITO/Ag/ITO/PI) présente une limite d'élasticité. Cette limite a été déterminée à une déformation macroscopique égale à 0,35 %. Dans les trois autres cas, la limite d'élasticité de la couche d'Ag est déjà dépassée lors du début de l'essai de traction. Rappelons que l'acquisition des mesures se fait après un pré-chargement qui permet de tendre l'éprouvette de traction. La limite d'élasticité de ces derniers échantillons pourrait se situer donc dans cette gamme de déformation (0 - 0,12 % de déformation macroscopique).

La forte augmentation de la limite d'élasticité dans le cas de l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI est attribuée à la présence de part et d'autre de la couche d'Ag, d'une couche d'ITO. L'hypothèse d'un blocage des dislocations aux interfaces avec l'ITO est avancée pour expliquer ce phénomène.

IV.6.3.2 Seuil d'apparition des fissures mesuré par DRX

Les seuils d'apparition des fissures sont déduits de la limite d'élasticité de la couche d'ITO, en raison de sa nature fragile. Dans le cas de l'échantillon Ag/ITO/PI, le seuil n'est pas directement obtenu à partir de la limite d'élasticité de la couche d'ITO_{sub} puisque celle-ci est amorphe. Afin de contourner cette difficulté, nous allons nous appuyer sur les résultats provenant de la couche d'Ag pour déterminer le début de la fissuration des films.

Pour les deux échantillons, dont le début de la fissuration est déterminé à partir de la

déformation élastique de l'ITO en position superficielle, il apparaît que la déformation macroscopique à laquelle le seuil d'apparition des fissures est estimé, correspond à celle où un changement de pente net de ε_{ZZ}^{DRX} Ag est observé (figures IV.6 - (b) et IV.6 - (d)). Il est ainsi déduit que le passage du domaine 2 au domaine 3, ayant lieu en fin de chargement mécanique, est la signature du seuil d'apparition des fissures. Ainsi, le seuil d'apparition des fissures dans le cas de l'échantillon Ag/ITO/PI est défini à 1,02 % de déformation macroscopique, comme le montre la figure IV.6 - (c).

L'observation d'un changement de pente de la déformation élastique, simultanément pour la couche d'ITO et d'Ag, indique que les fissures sont perçues par DRX pour une même déformation appliquée, ce qui suggère que les fissures traversent les différentes couches cristallines du système.

Les seuils d'apparition des fissures, obtenus à partir des données DRX, sont résumés dans le tableau IV.5. Les résultats montrent que le seuil d'apparition des fissures est peu dépendant de l'architecture des couches. Cependant, ces mesures ne concernent que les couches cristallines des composites et il est nécessaire de comparer ces résultats avec ceux obtenus à partir des mesures électriques, afin de mieux comprendre les mécanismes de fissuration.

TABLEAU IV.5 – Seuil d'apparition des fissures déterminé par DRX pour chacun des systèmes multicouches.

Nom usuel	Seuil d'apparition des fissures DRX (%)
ITO/Ag/ITO/PI	0,98 ± 0,01
Ag/ITO/PI	1,02 ± 0,01
ITO/Ag/PI	1,02 ± 0,01
Ag/PI	×

IV.7 Variation de la résistance électrique totale en fonction de la déformation macroscopique

Les évolutions relatives de la résistance par carré totale R_T et des résistances équivalentes R_1 et R_2 des cinq systèmes composites sont tracées sur la figure IV.9 en fonction de la déformation macroscopique. La résistance totale évolue selon un cycle d'hystérésis pour tous les échantillons, excepté pour l'échantillon Ag/PI qui présente un cycle quasi-réversible. Soulignons que les échelles de grandeurs sont très différentes entre les valeurs présentées sur les figures IV.9 - (a-d).

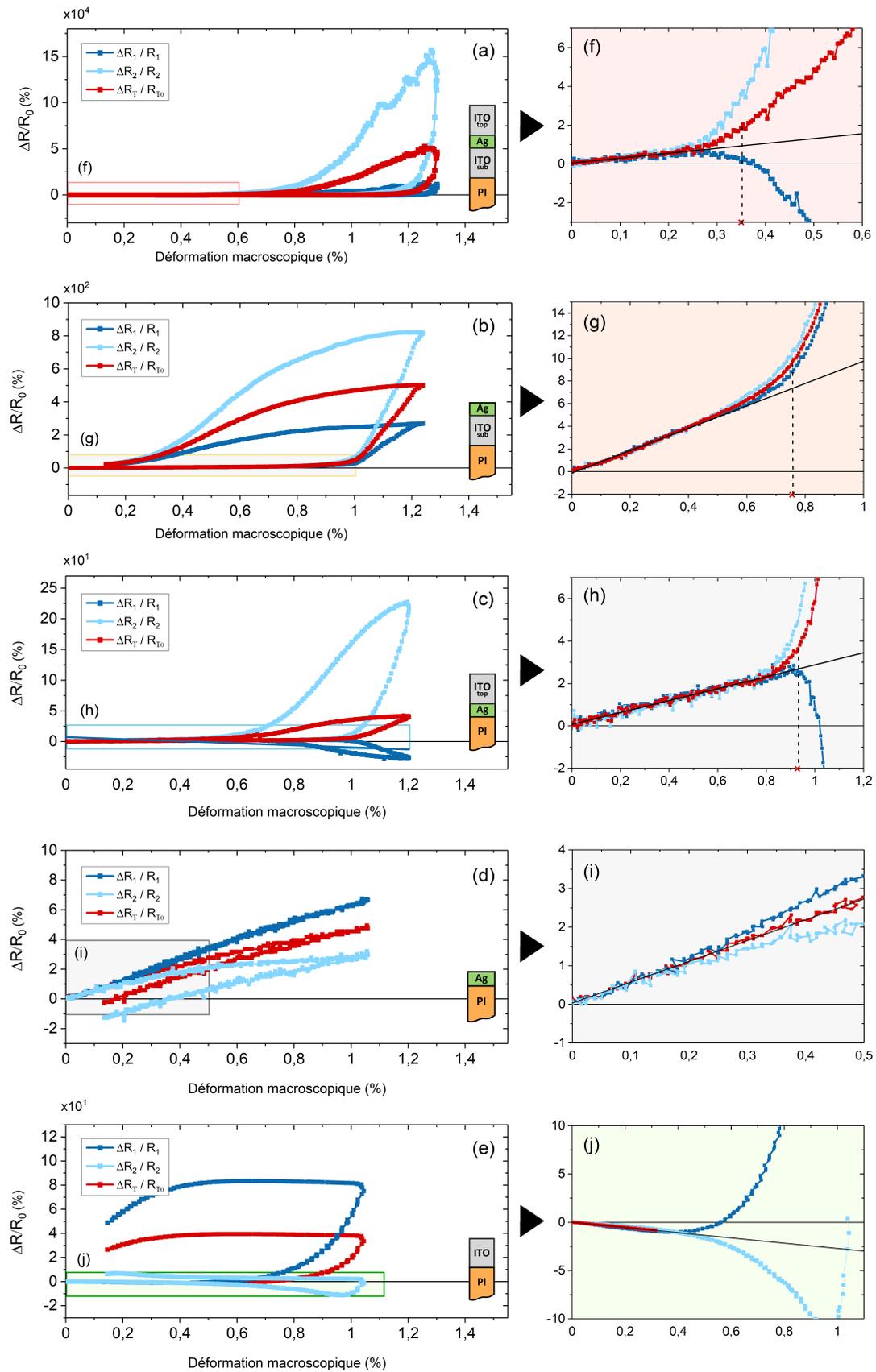


FIGURE IV.9 – Variation relative des résistances R_1 et R_2 et de la résistance totale R_T en fonction de la déformation macroscopique pour les cinq systèmes composites : (a) ITO/Ag/ITO/PI, (b) Ag/ITO/PI, (c) ITO/Ag/PI, (d) Ag/PI et (e) ITO/PI. (f-j) sont une vue agrandie correspondant au domaine de déformations où les résistances se séparent au cours du chargement mécanique.

Pour les quatre composites comprenant au minimum une couche d'ITO, le cycle d'hystérésis observé se compose au cours du chargement d'un premier domaine linéaire suivi d'une augmentation abrupte de R_T , qui est associée à la fissuration du matériau. Le comportement électro-mécanique des résistances R_1 et R_2 soulève quelques différences qui sont discutées ci-après. Dans ce chapitre, le choix de travailler avec la résistance par carré totale, plutôt qu'avec la résistivité électrique (cf. paragraphe IV.4), donne accès à la mesure d'un facteur de jauge G dans le domaine linéaire. Ce facteur de jauge est légèrement différent du facteur de jauge intrinsèque $G_{intr.}$, employé dans le chapitre III, puisqu'il ne prend pas en compte les variations d'épaisseur des différentes couches (liées à l'effet Poisson) au cours de l'essai mécanique. Par ailleurs, nous verrons que cette étude permet de renseigner sur les mécanismes de conduction électrique dans le composite. À nouveau, le seuil d'apparition des fissures est déterminé et mis en regard des valeurs déterminées à partir des mesures DRX.

IV.7.1 Facteur de jauge G

Le facteur de jauge G des matériaux composites, qui caractérise l'évolution linéaire de R_T en fonction de la déformation macroscopique, est discuté dans ce paragraphe. De façon analogue à la démarche entreprise précédemment pour déterminer le facteur de jauge des couches d'ITO (cf. paragraphe II.3.6.4), le coefficient directeur P associé au domaine linéaire a été mesuré pour les cinq échantillons, comme le montre la figure IV.10. Cependant, dans le cas présent, la pente associée au domaine linéaire des courbes n'est pas directement associée au facteur de jauge lorsque la couche d'Ag est située en position superficielle. En effet, il a été remarqué au cours de cette thèse que l'irradiation d'une couche d'Ag non protégée induisait une évolution non négligeable des valeurs des résistances électriques. Ce point particulier est discuté ci-après.

Influence du rayonnement synchrotron sur les mesures électriques

L'influence sur les mesures électriques de l'exposition d'une couche d'Ag à un rayonnement synchrotron est illustrée sur la figure IV.11. Dans cet exemple, une couche d'Ag d'une épaisseur de 18 nm a été exposée à un faisceau de rayons X d'une énergie de 18 keV.

Au cours du temps, l'évolution relative de la résistance R_T de la couche d'Ag est d'abord nulle, puis augmente fortement à l'ouverture de l'obturateur du faisceau de rayons X qui entraîne l'irradiation de la couche d'Ag. Il est intéressant de remarquer que les résistances

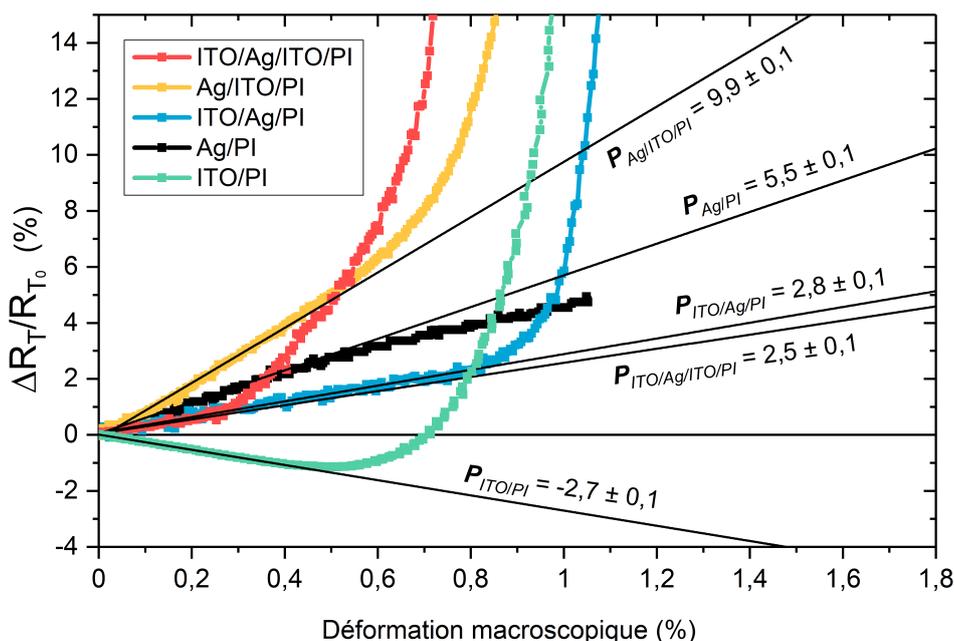


FIGURE IV.10 – Variation relative de la résistance par carré R_T en fonction de la déformation macroscopique mettant en évidence le domaine linéaire associé à son coefficient directeur P .

équivalentes R_1 et R_2 évoluent de façon légèrement différente après l'exposition au faisceau de rayons X. Avec un angle d'incidence $\Omega = 7^\circ$, l'empreinte du faisceau laissée sur la couche d'Ag est un rectangle de $2,5 \times 0,3$ mm de côtés. Au même titre que l'influence d'une fissure orientée selon une direction particulière (cf. annexe B), l'empreinte du faisceau de rayons X semble induire un effet géométrique sur le calcul des résistances électriques.

L'oxydation de la couche sous faisceau est une hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène, mais aucun changement majeur dans la microstructure n'a été observé pour le confirmer. Des observations similaires réalisées sur des films minces Ag-Cu irradiés sous rayons X synchrotron à l'air ambiant corroborent cette hypothèse [126].

En conclusion, la pente associée au domaine linéaire pour les échantillons dont la couche superficielle est une couche d'Ag, ne peut pas être assimilée au facteur de jauge puisqu'il existe une influence non quantifiée de l'irradiation par le faisceau de rayons X.

Dans le cas d'une monocouche d'Ag, nous avons réalisé deux essais de traction avec deux épaisseurs différentes, 18 nm et 70 nm, sans caractérisation par DRX. L'influence indésirable du faisceau de rayons X est ainsi analysée. Les résultats sont présentés sur la figure IV.12. Tout d'abord, remarquons que la variation relative de la résistance totale de la couche de 18 nm est moins bruitée que celle de la couche plus épaisse de 70 nm. Ce constat est directement relié à la valeur de la résistance R_T , qui est quatre fois plus importante dans le cas de la couche

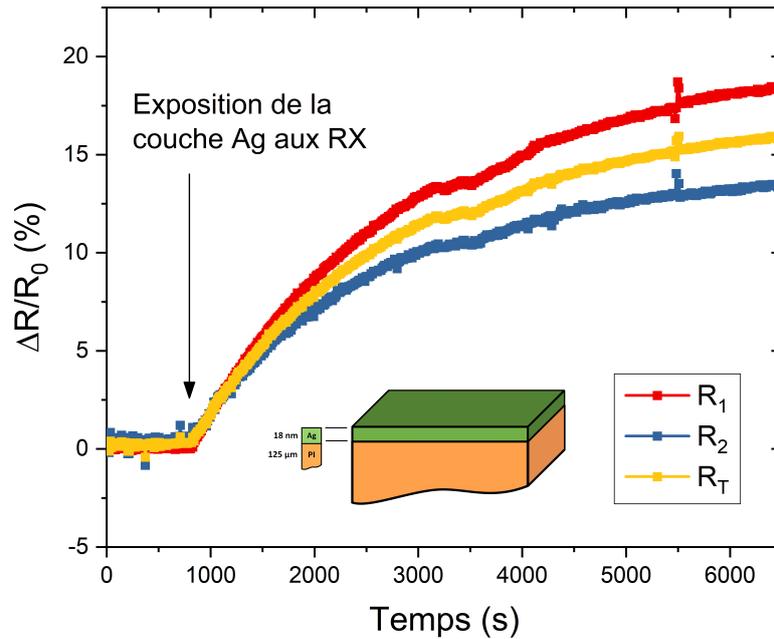


FIGURE IV.11 – Variation relative de la résistance totale R_T et des résistances équivalentes R_1 et R_2 en fonction du temps d'une couche d'Ag déposée sur substrat en polyimide et exposée à un faisceau de rayons X d'une énergie égale à 18 keV avec un angle d'incidence $\Omega = 7^\circ$.

avec l'épaisseur la plus faible. En revanche, l'évolution relative de R_T est similaire quelle que soit l'épaisseur de la couche d'Ag. Ainsi, le comportement électrique d'une couche d'Ag est indépendant de son épaisseur dans la gamme étudiée ici.

En ce qui concerne l'évolution relative de la résistance totale en fonction de la déformation macroscopique, un premier domaine linéaire est repéré en début de chargement avec une pente $P = 2,8$. Cette valeur correspond ici au facteur de jauge G de la couche. Il rend compte à la fois d'une variation géométrique de la couche mais également d'une variation intrinsèque de la résistivité (cf. paragraphe I.2.1.3). Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la déformation ε_{ZZ}^{DRX} diminuait d'environ 0,1 % pour 0,4 % de déformation macroscopique. L'effet du facteur géométrique est donc un ordre de grandeur moins important que celui de $\Delta R_T/R_T$, qui augmente d'environ 1 % pour 0,4 % de déformation macroscopique. Il existe donc une part importante de l'évolution de R_T , attribuée à une variation intrinsèque de la résistivité électrique de l'Ag avec la déformation. Ce résultat mérite un travail plus approfondi afin de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la piézorésistivité des couches métalliques.

Enfin, l'évolution relative de la résistance R_T au cours du déchargement diminue de façon constante avec la déformation. Le facteur de jauge mesuré est différent de celui obtenu

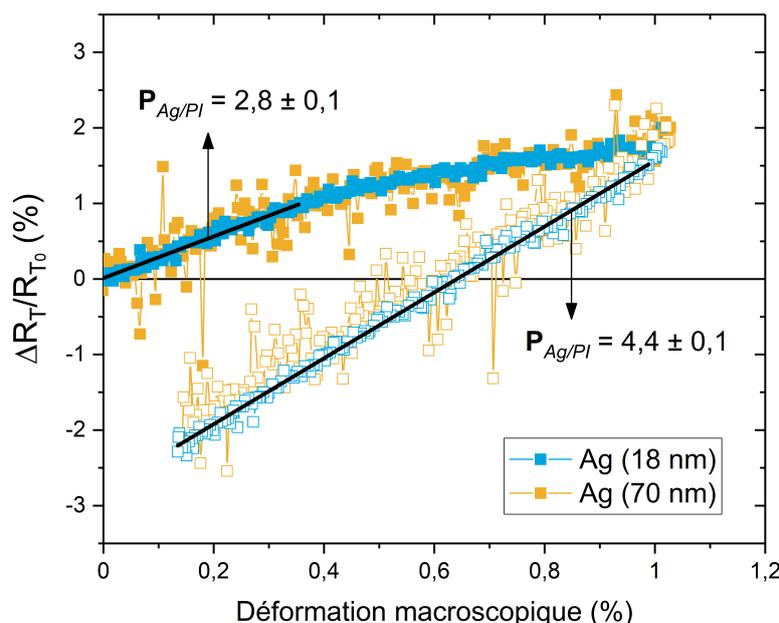


FIGURE IV.12 – Variation relative de la résistance totale R_T en fonction de la déformation macroscopique pour deux épaisseurs de films d'Ag différentes. Les symboles pleins correspondent au chargement mécanique et les symboles ouverts correspondent au déchargement mécanique.

au cours du chargement mécanique, suggérant un comportement différent. Une expérience menée en parallèle, consistant en deux essais de traction successifs, a permis de montrer que l'évolution de la résistivité électrique après le premier cycle est réversible et identique à l'évolution observée au cours du déchargement du premier cycle. La totalité du second cycle suit donc une droite de pente $P = 4,4$. Un recuit des défauts lors du premier chargement pourrait expliquer ce changement de comportement lors du premier cycle. Ainsi, il est montré que la caractérisation électrique d'un essai de traction permet de rendre compte d'un recuit des défauts dans les matériaux métalliques.

Discussion sur le facteur de jauge des systèmes multicouches

Le tableau IV.6 reprend les valeurs du facteur de jauge des différents systèmes multicouches. Dans le cas où la couche d'Ag est protégée par une couche d'ITO_{top}, le facteur de jauge G correspond à la pente P de la variation relative de la résistance totale mesurée dans le domaine linéaire sur la figure IV.10. Dans le cas où la couche d'Ag est en position superficielle, nous avons constaté que l'irradiation de la couche par le faisceau de rayons X introduisait une contribution indésirable qui fausse la valeur mesurée. Ainsi, seul le facteur de jauge d'une couche Ag/PI, provenant d'une expérience réalisée hors faisceau, est reportée dans le tableau IV.6.

TABLEAU IV.6 – Facteur de jauge G des différents systèmes multicouches.

Nom	Facteur de jauge G
ITO/Ag/ITO/PI	$2,5 \pm 0,1$
Ag/ITO/PI	\times
ITO/Ag/PI	$2,8 \pm 0,1$
Ag/PI	$2,8 \pm 0,1$
ITO/PI	$-2,7 \pm 0,1$

Tout d'abord, remarquons que le facteur de jauge des composites incluant une couche d'Ag est positif tandis que celui de la monocouche d'ITO est négatif. Le signe positif de G peut ainsi être attribué à la présence de la couche métallique dans le système. Cette hypothèse est corroborée par le fait que les valeurs du facteur de jauge des échantillons ITO/Ag/ITO/PI et ITO/Ag/PI sont similaires à celle mesurée pour une monocouche d'Ag. Ces résultats suggèrent donc que le comportement électrique au cours d'un essai mécanique est majoritairement dépendant de la couche d'Ag.

En ce qui concerne la valeur du facteur de jauge de la monocouche d'ITO ($G = -2,7$), la comparaison avec la valeur correspondant à une couche d'ITO, d'une épaisseur de 400 nm et déposée avec les mêmes conditions d'élaboration, peut être réalisée à partir des résultats du chapitre III. Afin de comparer les mêmes grandeurs, la valeur de $G_{70nm} = -2,7$ est comparée à $G_{400nm} = -2,8$, correspondant au facteur de jauge obtenu dans le paragraphe III.5.3.1, sans prendre en compte les variations en épaisseur du film. La différence entre les deux facteurs de jauge est faible, ce qui suggère que ni l'épaisseur, ni la cristallinité de la couche n'influe sur la valeur du facteur de jauge dans l'ITO.

Trois expériences identiques mettant en œuvre un essai de traction sur une monocouche d'ITO, d'une épaisseur de 70 nm, ont été réalisées afin de déterminer la dispersion des mesures du facteur de jauge. Les résultats de ces expériences, présentés dans l'annexe E, fournissent des valeurs de G comprises entre -2,6 et -2,8. Ces écarts peuvent expliquer les différences qui peuvent être mesurées entre les échantillons.

IV.7.2 Intégrité électrique

L'intégrité électrique des systèmes multicouches est caractérisée en prenant en compte l'augmentation importante et soudaine de la variation de la résistance par carré R_T en fonction de la déformation macroscopique, comme illustré sur les figures IV.9 - (d), IV.9 - (e), IV.9 - (f).

Dans le cas de l'échantillon Ag/PI, aucune augmentation brutale n'est observée (figure IV.9 - (i)), confirmant ainsi les résultats obtenus par DRX qui n'ont révélé aucune signature de l'apparition de fissures.

Les évolutions des résistances R_1 et R_2 au moment de la perte de linéarité diffèrent selon les composites. En effet, dans le cas de l'échantillon Ag/ITO/PI, les deux résistances augmentent de façon identique tandis qu'elles évoluent en sens inverse pour les échantillons ITO/Ag/PI et ITO/Ag/ITO/PI. Il a été montré précédemment que l'évolution en sens inverse des résistances peut être corrélé à un sens de propagation des fissures dans une direction préférentielle (cf. paragraphe II.3.6.2). Le comportement observé dans le cas où la couche d'Ag est située en position superficielle suggère un mode de fissuration différent. L'origine de ce phénomène pourrait être lié au fait que les fissures se propagent à partir de la couche d' ITO_{sub} . Des observations *ex situ* en microscopie électronique à balayage en coupe transverse nous permettraient de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

TABLEAU IV.7 – Seuil d'apparition des fissures déterminé par mesure 4 pointes avec la méthode de Van de Pauw.

Nom	Seuil d'apparition des fissures $\Delta R_{\square} / R_{\square}$ (%)
ITO/Ag/ITO/PI	0,35 ± 0,01
Ag/ITO/PI	0,75 ± 0,01
ITO/Ag/PI	0,83 ± 0,01
Ag/PI	×
ITO/PI	0,64 ± 0,01

En ce qui concerne le seuil d'apparition des fissures, la démarche expliquée dans le paragraphe II.3.6.4 a été effectuée pour déterminer la déformation macroscopique à laquelle les premières fissures apparaissent. Les valeurs mesurées sont résumées dans le tableau IV.7. Rappelons que le seuil d'apparition des fissures déterminé par DRX est compris entre 0,98 % et 1,02 % de déformation macroscopique selon les échantillons. Avec les mesures électriques, ce dernier apparaît plus dispersé, puisqu'il est compris entre 0,35 % et 0,83 % de déformation macroscopique. Ces valeurs sont inférieures aux seuils d'apparition des fissures déterminés par DRX, ce qui est cohérent avec ce qui a déjà été observé dans le cas des monocouches d'ITO (cf. paragraphe III.5.4). Cependant, l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI présente un seuil particulièrement faible (0,35 %) par rapport à celui mesuré par DRX. Dans ce cas, il est remarqué que le seuil d'apparition des fissures est plus proche de la limite d'élasticité de la couche d'Ag que de celle de la couche d'ITO. Cela impliquerait que l'importante augmentation de la limite

d'élasticité de la couche d'Ag lorsqu'elle est confinée entre deux couches d'ITO induit un processus de fissuration lent, non perçu par les mesures DRX. L'Ag serait alors un frein à la propagation des fissures.

Le seuil d'apparition des fissures, dans le cas de la monocouche d'ITO (0,64 %), est comparable à celle d'une monocouche d'ITO d'une épaisseur de 400 nm (0,66 %). Néanmoins, il a été démontré que l'apparition des fissures dans l'ITO est inversement proportionnel à la racine carrée de l'épaisseur [8]. Dans le cas présent, cette dernière loi n'est pas vérifiée, ce qui suggère que le caractère amorphe de l'ITO, constaté pour une épaisseur de 70 nm, rend la couche moins résistante mécaniquement.

Ces résultats montrent que l'intégrité électrique des systèmes composites est en partie altérée par l'inclusion d'une couche d'Ag entre deux couches d'ITO d'une part, et par la présence d'une couche d'ITO amorphe d'autre part. Ceci explique alors la valeur la plus élevée du seuil d'apparition des fissures, obtenue dans le cas du composite ITO/Ag/PI (ne comporte pas de couche d'ITO amorphe).

IV.8 Synthèse

L'influence de l'architecture sur le comportement électro-mécanique de systèmes multicouches a été étudiée au travers de mesures *in situ* réalisées au cours d'essais de traction équi-biaxiaux. L'ordre d'empilement des couches d'ITO et d'Ag a une influence sur la microstructure et sur le transport des charges électriques dans le matériau. En outre, il existe une interdépendance des comportements mécaniques des couches entre elles, ce qui conduit à des comportements électriques et mécaniques différents selon les composites.

Dans le cas de dépôts réalisés par pulvérisation ionique, l'analyse des diagrammes de diffraction permet de vérifier que la couche d'ITO, d'une épaisseur de 70 nm, est cristalline lorsqu'elle est déposée sur une couche d'Ag (18 nm) alors qu'elle est amorphe lorsqu'elle est déposée directement sur le substrat en polyimide. L'absence d'intensité des pics de diffraction associés aux plans (400) de l'ITO et (200) de l'Ag indique une forte texture cristallographique pour les deux matériaux.

Des mesures de la résistance électrique totale R_T des composites permettent de déduire que la majorité du transport électrique se fait par la couche d'Ag, qu'elle soit confinée entre deux couches d'ITO ou recouverte d'une couche d'ITO.

Les comportements mécaniques de l'ITO et de l'Ag diffèrent de par leur caractère ; fragile dans le cas de l'ITO, et ductile dans le cas de l'Ag. La limite d'élasticité de la couche d'ITO_{top} est déterminée autour de 1 % de déformation macroscopique. L'augmentation de cette limite, par rapport aux résultats du chapitre III, concernant l'étude d'une monocouche d'ITO d'une épaisseur de 400 nm, est en partie attribuée à l'épaisseur plus fine des couches d'ITO [8].

En ce qui concerne la couche d'Ag, il existe une forte différence du comportement mécanique pour l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI par rapport aux autres composites. En effet, lorsque la couche d'Ag est confinée entre deux couches d'ITO, la limite d'élasticité est évaluée à $\sim 0,35$ % de déformation macroscopique. Dans les autres cas, il a été montré que la déformation de l'Ag évoluait selon un comportement élastoplastique dès le début de l'essai de traction. L'importante augmentation du régime élastique, observée dans le premier cas, est attribuée à la présence des couches d'ITO situées de part et d'autre de la couche d'Ag. Ce résultat pourrait s'expliquer par un blocage des dislocations aux deux interfaces ITO/Ag ou par un blocage du glissement aux joints de grains.

Le comportement électrique au cours de l'essai mécanique décrit un cycle d'hystérésis pour les matériaux composés au minimum d'une couche d'ITO. Ce cycle se décompose pendant le chargement mécanique d'un premier domaine linéaire, suivi d'un second domaine associé à la fissuration du film. Le premier domaine linéaire est caractérisé par le facteur de jauge G . Le signe de ce dernier, positif, est similaire à celui obtenu pour une monocouche d'Ag. Cela confirme que la couche d'Ag contrôle majoritairement le transport des charges électriques dans le composite. Néanmoins, il est intéressant de noter que le facteur de jauge a été mesuré au cours du premier cycle mécanique. Or, il a été suggéré qu'un recuit mécanique des défauts a lieu au cours du premier essai de traction. Le facteur de jauge des couches est par conséquent susceptible d'être différent au cours des cycles mécaniques suivants.

Le seuil d'apparition des fissures des échantillons, déduit des mesures DRX, est assimilé à la limite d'élasticité de la couche d'ITO_{top} en raison de son caractère fragile. Les valeurs de ce seuil sont comprises entre 0,97 % et 1,02 % de déformation macroscopique. Le changement de pente de la déformation élastique, observé au même moment pour la couche d'ITO_{top} et d'Ag d'un même matériau, suggère que les fissures se propagent de part et d'autre des couches cristallines du composite.

En parallèle, le seuil d'apparition des fissures, déterminé à partir des mesures électriques, permet d'approfondir la compréhension des mécanismes de fissuration. En effet, les valeurs mesurées du seuil d'apparition des fissures sont plus faibles, comprises entre 0,35 % et 0,83

% de déformation macroscopique. En particulier, la valeur de 0,35 %, obtenue dans le cas de l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI, est très faible comparativement avec la valeur mesurée par DRX (0,97 %). En outre, nous avons montré qu'une couche d'ITO amorphe est moins résistante mécaniquement qu'une couche d'ITO cristalline. Dans le cas particulier de l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI, ces éléments suggèrent d'une part que l'apparition des fissures intervient d'abord dans la couche d'ITO_{sub} (amorphe), et d'autre part que la couche d'Ag ralentit la propagation des fissures dans le composite.

Chapitre V

Étude *in situ* des modifications structurales sous recuit et comportement thermo-électro-mécanique de composites à base d'ITO et d'Ag

Sommaire

V.1	Cadre scientifique de l'étude	163
V.2	Procédure expérimentale	164
V.2.1	Conditions d'élaboration	164
V.2.2	Dispositif expérimental pour des expériences thermo-mécaniques	165
V.2.3	Protocole des mesures	166
V.2.3.1	Cycles thermiques	166
V.2.3.2	Évolution de la déformation macroscopique au cours de l'expérience	167
V.2.4	Détermination de la température vraie pour un recuit	168
V.2.5	Influence de la dilatation thermique des couches sur la position angulaire des pics de diffraction	170
V.3	Diagrammes de diffraction avant et après un premier cycle thermique	173
V.4	Suivi <i>in situ</i> de la microstructure au cours d'un recuit	176
V.4.1	Caractérisation du profil du pic de diffraction (222) de l'ITO	176
V.4.1.1	Évolution en fonction de la température de recuit	176
V.4.1.2	Description du système biphasé	178
V.4.1.3	Évolution en fonction du temps	179
V.4.1.4	Bilan des déformations résiduelles avant et après recuit <i>ex situ</i>	182
V.4.2	Caractérisation du profil du pic de diffraction (111) de l'Ag	184
V.4.3	Comportement électrique au cours du recuit	186

V.4.4	Discussion et synthèse des modifications microstructurales opérées au cours d'un recuit	189
V.5	Comportement thermo-électro-mécanique à une température proche de 260°C	192
V.5.1	Déformation élastique en fonction de la déformation macroscopique .	192
V.5.2	Évolution des résistances par carré totales en fonction de la déformation macroscopique	196
V.5.3	Discussion sur l'intégrité mécanique et électrique	198
V.6	Synthèse	199

V.1 Cadre scientifique de l'étude

Plusieurs études ont mis en évidence un lien entre les propriétés électriques et structurales de films minces d'ITO au cours d'un recuit. D'une façon générale, une diminution de la résistivité électrique en fonction de la température est constatée. Ce phénomène est associé à une augmentation du nombre de porteurs de charge via la création de lacunes d'oxygène dans le matériau ou encore à l'augmentation de la taille des grains induisant une diminution de la diffusion des électrons aux joints de grains [105, 127, 128, 129]. Ces résultats ont montré que la microstructure des couches évolue sous l'effet de la température. Notons que les oxydes font l'objet d'une attention particulière car ils présentent des propriétés mécaniques différentes en température selon la taille des grains [130]. En effet, les matériaux nanocristallins présentent généralement des propriétés physiques différentes de celles rencontrées dans les mêmes matériaux constitués de grains de taille micrométrique [131]

Dans notre cas, des travaux préliminaires ont permis de mesurer d'importantes variations de la résistivité électrique au cours d'un premier recuit réalisé à une température inférieure à 300°C. Ces résultats ont motivé l'étude *in situ* du comportement électro-mécanique de matériaux composites à base d'ITO et d'Ag à une température proche de 260°C. Rappelons que l'insertion d'une couche d'Ag permet d'une part l'amélioration de la conductivité électrique du composite et d'autre part, favorise la croissance d'une couche d'ITO cristallin. Les épaisseurs des couches d'ITO (400 nm) et d'Ag (34 nm) ont été fixées de manière à obtenir des couches avec un volume diffractant convenable pour des mesures sous rayonnement synchrotron mais également pour faciliter la comparaison des résultats relatifs à l'ITO avec ceux obtenus dans le chapitre III.

L'objectif dans ce chapitre est de corréler le comportement électrique et mécanique en température à la microstructure des échantillons obtenue après un recuit.

Une première partie de ce chapitre est consacrée à la description de la procédure expérimentale permettant de mettre en œuvre des expériences thermo-mécaniques. Elle comprend la présentation des conditions d'élaboration des échantillons suivie de celle du dispositif expérimental modifié au niveau de l'échantillon par l'ajout d'un four au centre de la machine de traction. Le protocole des mesures choisi pour les différentes expériences est ensuite détaillé. Enfin, le travail mené sur la détermination de la température vraie, au niveau de l'échantillon, est exposé, suivi de la quantification des effets liés à la dilatation thermique des composites.

Dans une seconde partie, la caractérisation fine des changements de microstructure opérés

au cours d'un recuit est réalisée pour les échantillons déposés avec deux conditions d'élaboration ((Ar - TA) et (Ar + O₂ - TA)) et deux types d'architecture (avec et sans couche d'interface d'Ag). Cette caractérisation est associée à l'évolution des mesures électriques afin de proposer plusieurs mécanismes mis en jeu lors du recuit dans les couches d'ITO et d'Ag.

Enfin, le comportement thermo-électro-mécanique des matériaux composites est étudié dans une troisième partie. En particulier, les aspects concernant l'anisotropie élastique des films d'ITO et l'intégrité électrique et mécanique des échantillons, seront discutés.

V.2 Procédure expérimentale

V.2.1 Conditions d'élaboration

Deux conditions d'élaboration ont été définies pour les films d'ITO, et deux types d'architecture ont été retenues. Au total, quatre échantillons ont été élaborés par pulvérisation ionique dans le bâti de dépôt « Nordiko 3000 »; ils sont schématisés sur la figure V.1. Les différentes conditions d'élaboration sont résumées dans le tableau V.1. L'introduction ou non d'un flux d'oxygène pendant le dépôt de la couche d'ITO permet de faire varier le niveau de dopage ainsi que la quantité de défauts dans la maille d'après ce qui a été montré dans le chapitre III. Les épaisseurs des couches d'ITO et d'Ag sont respectivement égales à 400 et 34 nm.

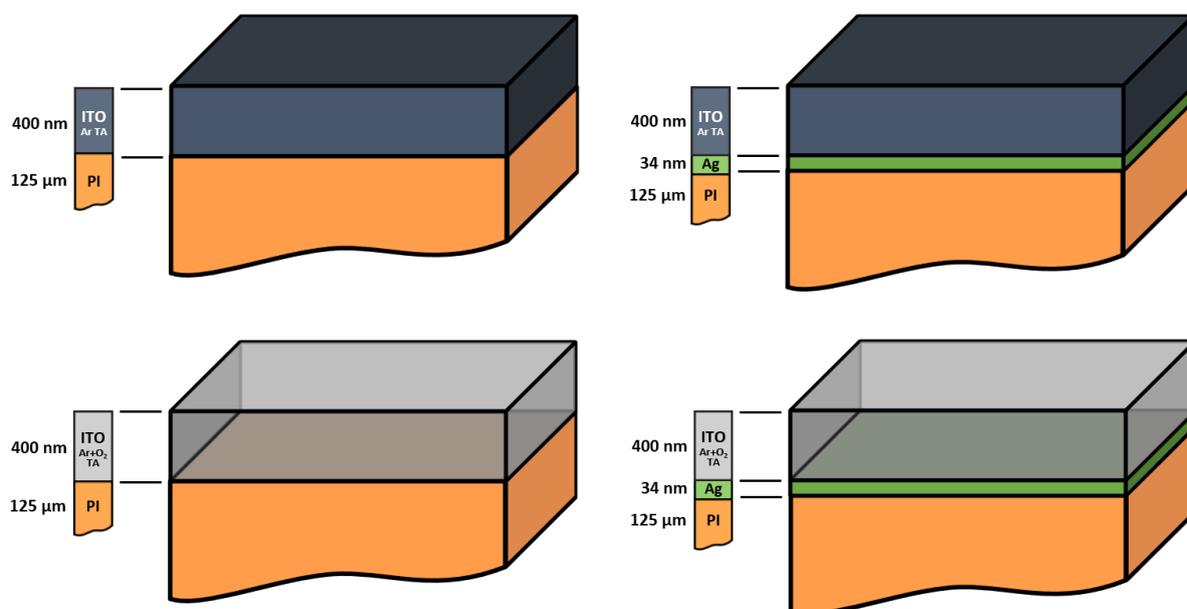


FIGURE V.1 – Représentation schématique des différents échantillons élaborés pour les expériences thermo-mécaniques *in situ*.

TABLEAU V.1 – Conditions d'élaboration des échantillons déposés par pulvérisation par faisceau d'ions.

Nom usuel	Nature de la couche	Ion de pulvérisation (flux en sccm)	O ₂ (flux en sccm)	Température des substrats (°C)	Temps de dépôt (s)
ITO (Ar-TA)/PI	ITO	Argon (10)	×	TA*	2940
ITO (Ar+O ₂ -TA)/PI	ITO	Argon (10)	(5)	TA*	2940
ITO (Ar-TA)/Ag/PI	ITO	Argon (10)	×	TA*	2940
	Ag	Argon (10)	×	TA*	120
ITO (Ar+O ₂ -TA)/Ag/PI	ITO	Argon (10)	(5)	TA*	2940
	Ag	Argon (10)	×	TA*	120

* TA = Température ambiante

V.2.2 Dispositif expérimental pour des expériences thermo-mécaniques

Le comportement thermo-électro-mécanique a pu être étudié en faisant évoluer le dispositif de mesure utilisé sur la ligne de lumière DiffAbs. Un four Anton Paar DHS 900 a été placé au centre de la machine de traction, permettant ainsi de combiner température et déformation mécanique (figure V.2).

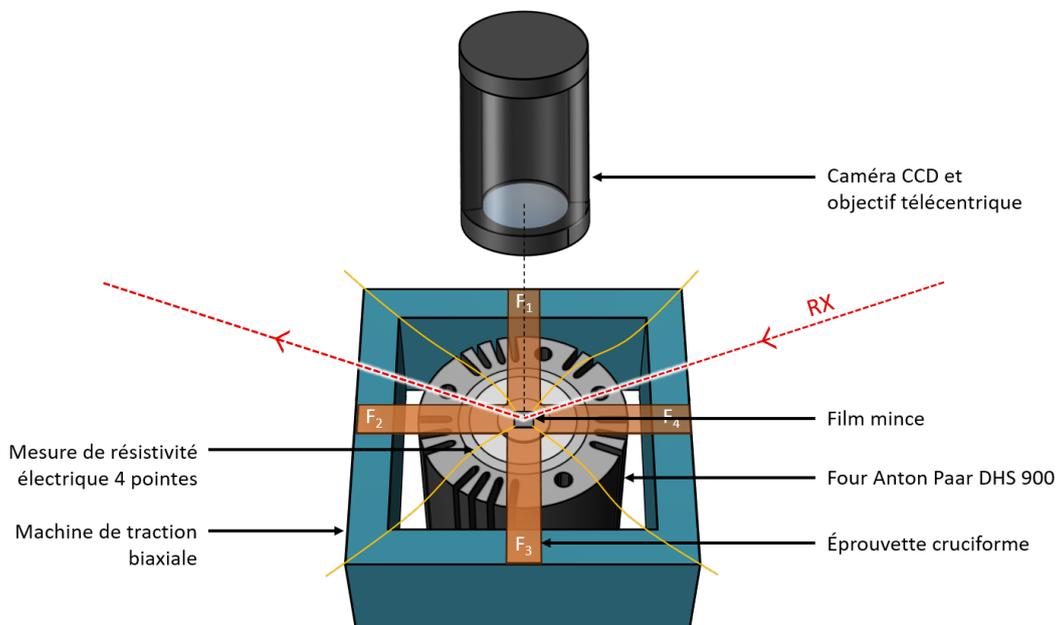


FIGURE V.2 – Schéma de principe de l'insertion du four Anton Paar DHS 900 dans la machine de traction biaxiale et du repositionnement de la caméra CCD pour des mesures CIN.

Ce nouveau dispositif va nous permettre d'appliquer une température au niveau de l'échantillon pouvant atteindre 450°C. L'ensemble, composé de la caméra CCD et de l'objectif télécentrique pour les mesures CIN, initialement situé au dessous de la machine de traction,

est déplacé au dessus, tout en laissant passer le faisceau de rayons X à des angles d'incidence faibles. Grâce à ce dispositif, les mesures *in situ* de résistivité électrique, de DRX et de CIN au cours d'un essai de traction équi-biaxiale en température, sont possibles.

V.2.3 Protocole des mesures

V.2.3.1 Cycles thermiques

Le protocole des mesures comporte deux cycles thermiques, comme illustré sur la figure V.3. Au sujet du premier cycle thermique, une première montée en température est réalisée jusqu'à une température de consigne du four de 350°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Cette étape est suivie d'un palier d'une durée de 2300 s qui permet au système d'atteindre un état d'équilibre avant le retour à la température ambiante. La caractérisation des changements de la microstructure est réalisée à partir du suivi *in situ* des diagrammes de diffraction au cours de ce premier cycle thermique. Au sujet du second cycle thermique, une nouvelle montée en température est ensuite menée à la même vitesse, jusqu'à un palier à la température de consigne de 350°C, au cours duquel l'essai de déformation est réalisé.

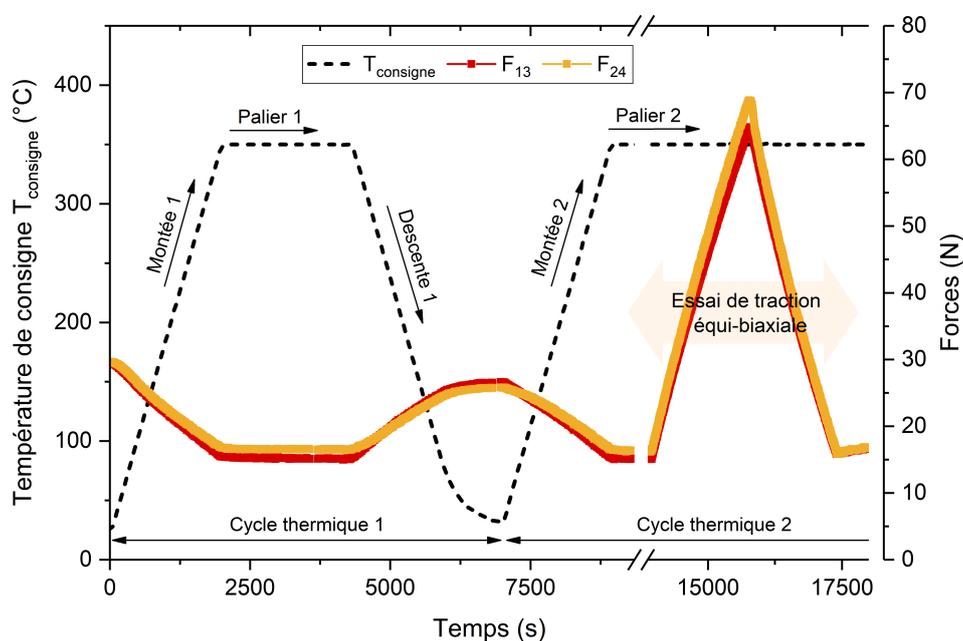


FIGURE V.3 – Procédure expérimentale choisie pour l'étude du comportement électromécanique des films minces d'ITO en température. La température de consigne du four est tracée en fonction du temps, en regard des forces F_{13} et F_{24} appliquées grâce à la machine de traction sur chacune des deux branches de l'éprouvette.

La température de consigne a été limitée à 350°C afin d'éviter l'endommagement du substrat en polyimide. Il est intéressant de remarquer que la montée en température de 25 à 350°C

s'accompagne d'une diminution des forces F_{13} et F_{24} , liée à la dilatation du substrat. Cette diminution explique pourquoi l'éprouvette de traction, dans le cas de cette étude, a été initialement chargée à 30 N. Ainsi, l'essai de traction à 350°C débute avec un système pré-tendu autour de 15 N. À nouveau, l'écart qui peut être observé entre les forces rend compte de l'anisotropie du substrat.

V.2.3.2 Évolution de la déformation macroscopique au cours de l'expérience

Le suivi *in situ* de la déformation macroscopique, soit $(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2$, au cours de l'expérience décrite ci-avant est rendu possible grâce aux mesures de corrélation d'images numériques. L'évolution de la déformation macroscopique est tracée en fonction du temps sur la figure V.4 - (a). Les figures V.4 - (b) et V.4 - (c) sont deux exemples des images utilisées pour le calcul de la déformation macroscopique, collectées à température ambiante et à $T_{consigne} = 350^\circ\text{C}$. La bonne qualité du mouchetis de peinture dans les deux cas montre la bonne tenue en température du TiO_2 .

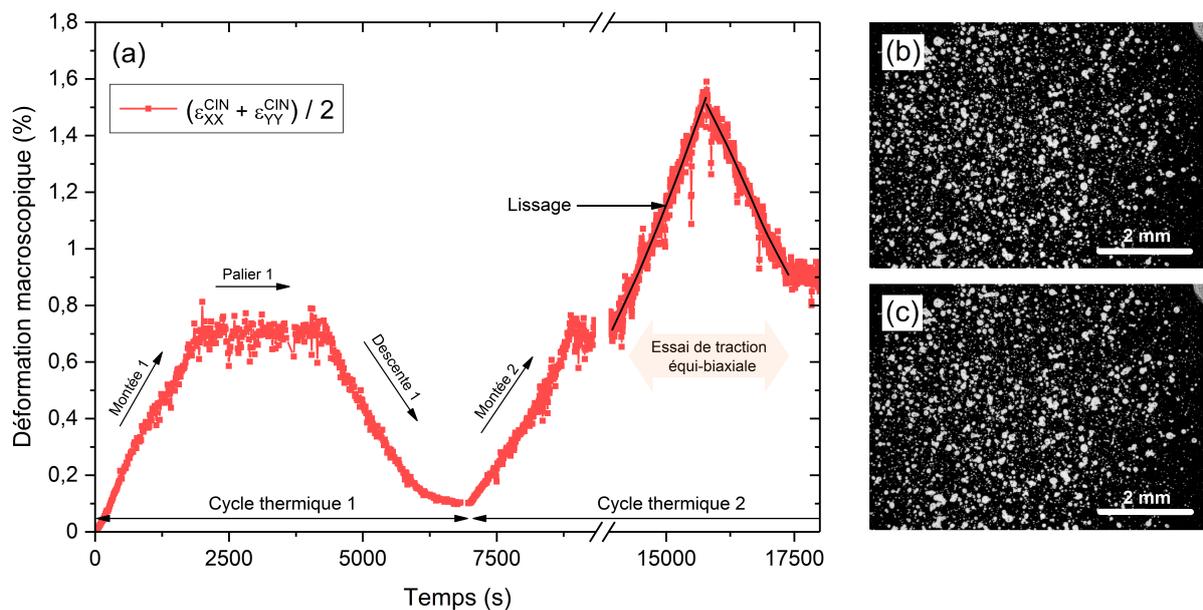


FIGURE V.4 – (a) Évolution de la déformation macroscopique $(\varepsilon_{XX}^{CIN} + \varepsilon_{YY}^{CIN})/2$ mesurée au cours de l'expérience. (b) et (c) sont deux images utilisées pour le calcul de la déformation macroscopique respectivement collectées à température ambiante et à $T_{consigne} = 350^\circ\text{C}$ (palier 1).

Les différentes étapes de l'expérience sont facilement identifiables. Au cours de la montée en température, la déformation macroscopique augmente linéairement avec le temps jusqu'à une valeur $\varepsilon^{CIN} = 0,7 \pm 0,1\%$. Cette dernière valeur reste constante une fois le palier atteint, puis elle diminue au cours de la descente 1, jusqu'à une déformation de 0,1 % en raison d'un

retour à une température légèrement supérieure à la température ambiante. Un comportement identique est ensuite mesuré au cours du second cycle thermique. L'essai de traction équi-biaxiale, effectué durant le second palier en température, débute, par conséquent, à une déformation macroscopique qui est égale dans cet exemple à $\epsilon^{CIN} \sim 0,7\%$. Notons que le bruit observé lors des mesures de la déformation macroscopique augmente avec la température. Ce phénomène semble être attribué à des niveaux de gris des images légèrement différents en fonction de la température. C'est pourquoi un lissage des points de données de l'essai de traction a été réalisé, comme illustré sur l'exemple, pour l'analyse du comportement électrique et mécanique des échantillons en température.

V.2.4 Détermination de la température vraie pour un recuit

L'évolution de la position angulaire des pics de diffraction du TiO₂ rutile au cours du recuit est directement reliée à la dilatation thermique des cristaux déposés sur la face avant de l'éprouvette de traction (c'est-à-dire sur le film mince) par le biais du mouchetis de peinture. Ces cristallites agissent comme un marqueur de température et il est ainsi possible de déterminer la température vraie T_{vrai} au niveau de l'échantillon.

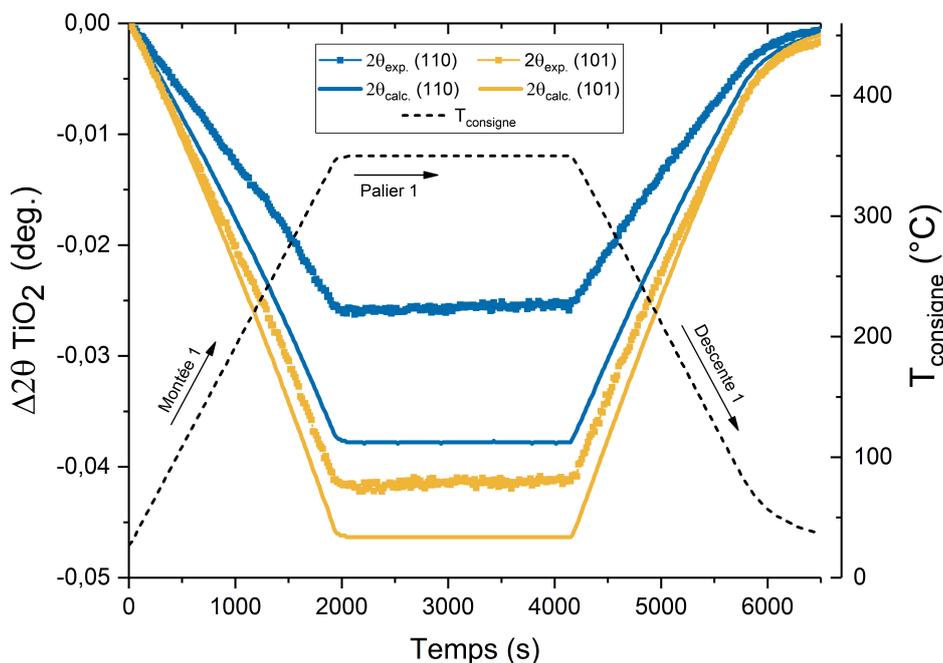


FIGURE V.5 – Variation de la position angulaire des pics de diffraction associés aux plans (110) et (101) du TiO₂ mise en regard de la température au cours d'un cycle de recuit. Les valeurs expérimentales $2\theta_{\text{exp.}}$ (symboles pleins) sont comparées aux valeurs calculées $2\theta_{\text{calc.}}$ à partir des coefficients de dilatation thermique du TiO₂ rutile.

Pour cela, l'évolution des positions angulaires $2\theta_{\text{exp.}}$ associées aux plans (110) et (101) du

TiO₂ sont tracées au cours du premier cycle thermique. Elles sont comparées à l'évolution des positions $2\theta_{\text{calc.}}$, calculées en prenant en compte la dilatation des paramètres de maille $x = a, b$ ou c , selon l'équation V.1, et en considérant la température de consigne comme température vraie.

$$x = x_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (\text{V.1})$$

avec x le paramètre de maille, x_0 le paramètre de maille dans l'état libre de contrainte, α le coefficient de dilatation thermique associé au paramètre de maille et $\Delta T = T - TA$, TA étant la température ambiante et T la température de recuit. Dans le cas présent, les coefficients de dilatation thermique du TiO₂ de structure quadratique ($a = b \neq c$), empruntés à la littérature [132], sont les suivants :

$$\begin{aligned} \alpha_{\parallel} &= 6,329 \times 10^{-12}T^2 + 3,653 \times 10^{-9}T + 8,816 \times 10^{-6} \\ \alpha_{\perp} &= 7,249 \times 10^{-12}T^2 + 2,198 \times 10^{-9}T + 1,298 \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (\text{V.2})$$

Où α_{\parallel} est relatif aux paramètres de maille a et b et α_{\perp} étant relatif au paramètre c . Le calcul des distances interréticulaires, basé sur l'utilisation de l'équation V.1, fait donc intervenir ces deux coefficients de dilatation de manière différente selon les plans cristallographiques considérés.

La comparaison entre les évolutions des positions angulaires expérimentales et calculées est présentée sur la figure V.6, en regard de la température de consigne T_{consigne} . Il est intéressant de remarquer que la dilatation thermique mesurée expérimentalement est moins importante que celle qui est calculée à partir de T_{consigne} pour les deux directions cristallographiques. Il est par conséquent suggéré que cette différence est liée à l'écart de température entre T_{consigne} et T_{vrai} , les mouvements en hauteur de l'éprouvette pouvant être considérés comme négligeables au cours du cycle thermique.

La température vraie, mesurée au niveau de l'échantillon, est alors déterminée en faisant correspondre l'évolution de la position angulaire expérimentale $2\theta_{\text{exp.}}$ avec celle calculée $2\theta_{\text{calc.}}$. Les rampes en température permettant de superposer les deux courbes pour chaque plan diffractant sont tracées en fonction du temps et comparées à la température de consigne sur la figure V.6. Les températures vraies calculées à partir du suivi des positions angulaires associées aux plans (110) et (101) sont différentes. Les coefficients de dilatation peuvent ne pas correspondre exactement au TiO₂ étudié, ce qui pourrait expliquer l'écart de 40°C qui est observé sur le palier entre les deux courbes. La température vraie moyenne, qui correspond à

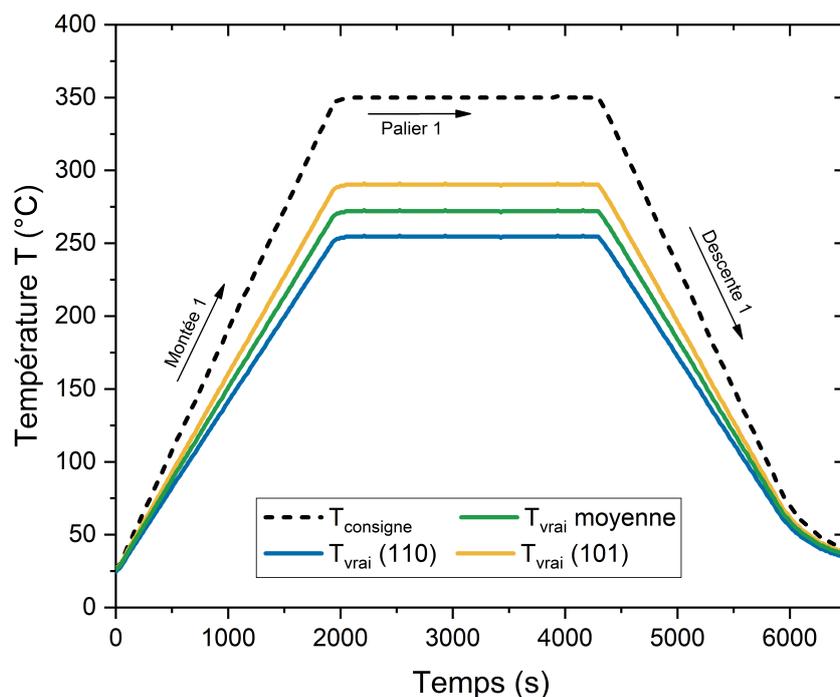


FIGURE V.6 – Comparaison entre la rampe de la température de consigne $T_{consigne}$ et les rampes des températures vraies T_{vrai} , mesurées à partir de l'évolution de la position angulaire des pics de diffraction associés aux plans (110) et (101) du TiO_2 .

la moyenne entre $T_{vrai}(110)$ et $T_{vrai}(101)$, est choisie pour la suite du traitement des données. Dans l'exemple présenté, provenant de l'analyse de l'échantillon ITO(Ar + O₂ - TA)/PI, cela conduit donc à une température de $272 \pm 20^\circ C$ atteinte au cours du palier. Dans la suite, ce même traitement a été réalisé pour chacun des quatre échantillons (voir tableau V.2).

TABLEAU V.2 – Température de consigne et température vraie de recuit pour les quatre échantillons

Nom usuel	Température de consigne $T_{consigne}$ (°C)	Température vraie T_{vrai} (°C)
ITO (Ar-TA)/PI	350	252
ITO (Ar-TA)/Ag/PI	350	262
ITO (Ar+O ₂ -TA)/PI	350	272
ITO (Ar+O ₂ -TA)/Ag/PI	350	272

V.2.5 Influence de la dilatation thermique des couches sur la position angulaire des pics de diffraction

Dans ce paragraphe, l'influence de la dilatation thermique des couches sur la variation de la position angulaire 2θ au cours du recuit est présentée au travers de deux exemples : un

premier traitant du cas de l'ITO et un second traitant de celui de l'Ag. Ce travail est nécessaire afin de prendre en compte les variations de la distance interréticulaire liées à la dilatation thermique du système dans la suite de ce chapitre.

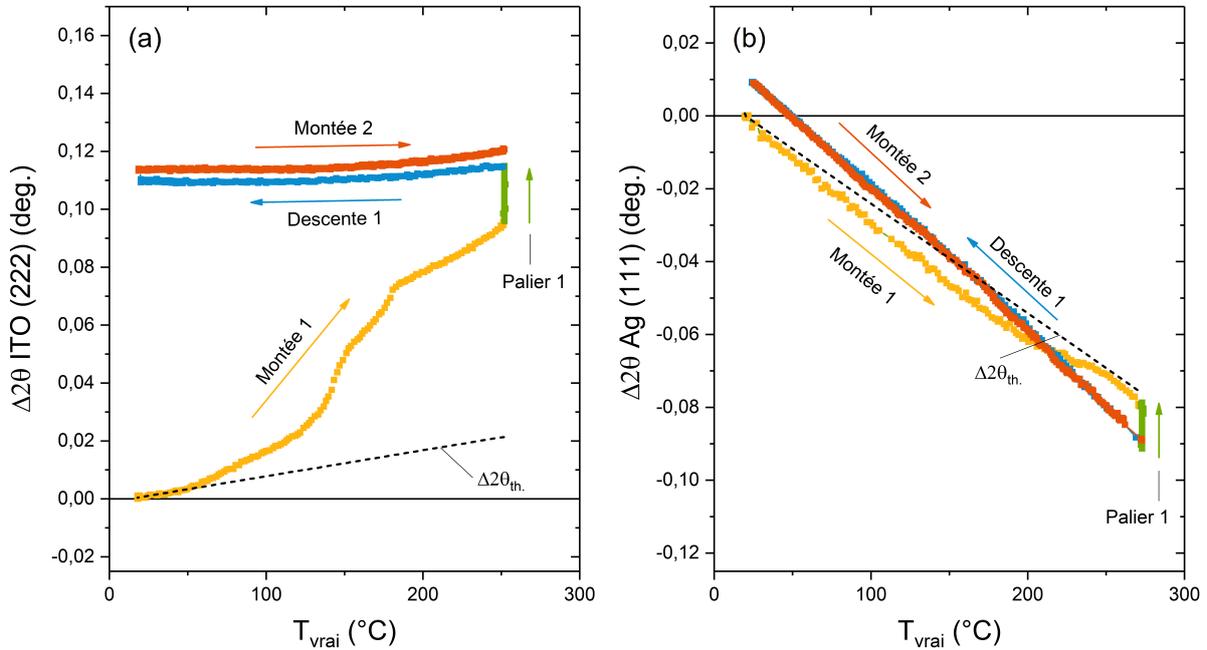


FIGURE V.7 – Variation de la position angulaire 2θ associée (a) aux plans (222) de l'ITO et (b) aux plans (111) de l'Ag en fonction de la température T_{vrai} au cours des différentes étapes de l'expérience.

Les figures V.7 - (a) et (b) présentent les variations de la position angulaire 2θ , respectivement associées aux plans (222) de l'ITO et aux plans (111) de l'Ag, tracées en fonction de la température T_{vrai} .

Dans le cas de l'ITO (figure V.7 - (a)), la position angulaire augmente dans un premier temps de façon non linéaire lors de la première montée en température (montée 1). Elle diminue ensuite très légèrement lors du premier refroidissement (descente 1) conduisant à une augmentation 0,82 % de la distance interréticulaire après le premier recuit. La seconde montée en température (montée 2) s'effectue en suivant une évolution similaire à celle observée pendant la descente 1. Ces variations sont comparées à celle de $\Delta 2\theta_{th}$. (ligne en pointillés noirs) qui rend compte de l'influence théorique de la dilatation thermique du composite sur la distance interréticulaire de l'ITO. Dans le cas d'un système film mince-substrat, il faut prendre en compte la différence entre les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux. Le coefficient de dilatation thermique du substrat kapton®, choisi constant et égal à $20 \times 10^{-6} K^{-1}$ (donnée provenant du fournisseur DuPont de Nemours™), est supérieur à

celui de l' In_2O_3 ($7,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [133]), choisi pour l'ITO. La plus forte dilatation du substrat entraîne alors une déformation biaxiale en tension dans le plan de l'échantillon de 0,31 % pour une montée en température ΔT de 240°C. Il en résulte une déformation hors plan ε_{ZZ} (-0,33 %) due à l'effet Poisson plus importante que la déformation liée à la dilatation thermique du film mince (0,17 %). Cela conduit donc à une diminution globale de la distance interréticulaire des plans parallèles à la surface en fin de recuit, et donc, à une contrainte thermique de tension (figure V.8 - (a)).

En conclusion, la forte augmentation de la position angulaire de l'ITO (222) au cours de la première montée en température est caractéristique d'un changement non réversible de la microstructure tandis que la seconde montée en température semble être uniquement sensible aux phénomènes de dilatation thermique. La différence entre les pentes de la montée 2 et de la variation de $\Delta 2\theta_{th}$ peut provenir d'une approximation quant à la valeur du coefficient de dilatation thermique attribuée à l'ITO.

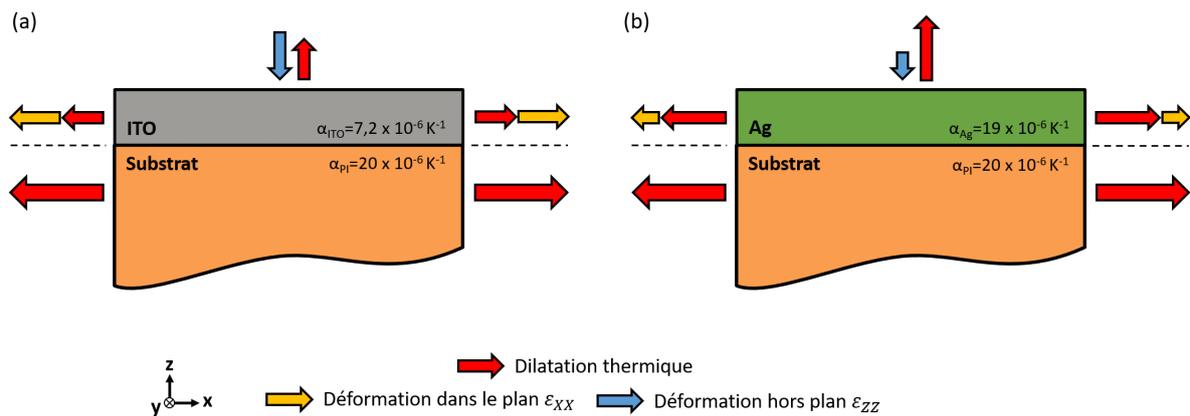


FIGURE V.8 – Vue schématique des différentes contributions qui s'exercent sur un système composite lors d'un recuit dans le cas (a) de l'ITO et (b) de l'Ag (b). Ces contributions conduisent à une variation de la distance interréticulaire.

En ce qui concerne la couche d'Ag (figure V.7 - (b)), la variation de la position angulaire est décroissante au cours de la première et de la seconde montée en température (montées 1 et 2) avec des pentes qui sont semblables. Dans le cas de l'Ag, $\Delta 2\theta_{th}$ est décroissant, ce qui marque une différence avec l'ITO. Cela s'explique par la faible différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'Ag ($19 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [134]) et du substrat ($20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Ainsi, une très faible déformation dans le plan de l'échantillon ε_{XX} est appliquée par le substrat (0,03 %). Dans la direction perpendiculaire à la surface, la déformation hors plan ε_{ZZ} gouvernée par le substrat (-0,02 %) est très faible devant la déformation liée à la dilatation de l'Ag (0,48 %), ce

qui entraîne l'augmentation globale de la distance interréticulaire dans cette direction (figure V.8 - (b)).

L'évolution similaire entre les variations de la position angulaire du pic (111) de l'Ag et de $\Delta 2\theta_{th}$, indique que dans ce cas, les changements sont expliqués par la dilatation thermique du système.

V.3 Diagrammes de diffraction avant et après un premier cycle thermique

Les diagrammes de diffraction des quatre échantillons élaborés sont présentés sur la figure V.9 avant et après le premier recuit. Ces diagrammes couvrent un domaine angulaire $8,9^\circ < 2\theta < 22,5^\circ$ avec $\Phi = 0^\circ$, $\Psi = 0^\circ$ et $\Omega = 6,75^\circ$. En dehors des pics situés à $2\theta = 9,8^\circ$ et à $2\theta = 11,7^\circ$, caractéristiques de la contribution du substrat en polyimide, nous avons indiqué la position des pics de diffraction correspondant à la structure de type bixbyite de l'ITO ([PDF 04-14-4393]), à la structure cubique de l'Ag ([PDF 01-071-3762]) et à la structure quadratique du TiO₂ rutile ([PDF 00-021-1276]). Les pics non indexés proviennent de la diffraction du four qui est placé en dessous de l'éprouvette de traction.

L'analyse des diagrammes de diffraction permet de recueillir les résultats suivants :

— Avant recuit :

Les importants décalages observés entre la position des pics de diffraction de l'ITO et la référence, en particulier pour l'échantillon ITO(Ar + O₂ - TA)/PI, traduisent un fort état de contrainte en compression dans le film mince, à l'instar de ce qui a été montré dans le chapitre III (cf. paragraphe III.3). Un état des lieux plus complet des contraintes résiduelles dans la couche d'ITO est réalisé dans la suite de ce chapitre, au paragraphe V.4.1.4.

Dans le cas de la couche d'Ag, les faibles décalages de la position mesurée du pic de diffraction associé aux plans (111) par rapport à la référence indiquent des contraintes résiduelles de compression très faibles. Pour rappel, dans le chapitre IV, la contrainte résiduelle de la couche d'Ag dans ce type d'architecture a été estimée à $\sigma_r = -0,07 \text{ GPa}$.

En ce qui concerne l'orientation préférentielle des grains, l'analyse des aires intégrées des pics de diffraction indique une forte composante de texture $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 221 \rangle$ (cf. paragraphe III.3.1.2) pour l'échantillon ITO(Ar + O₂ - TA)/PI et une composante de texture

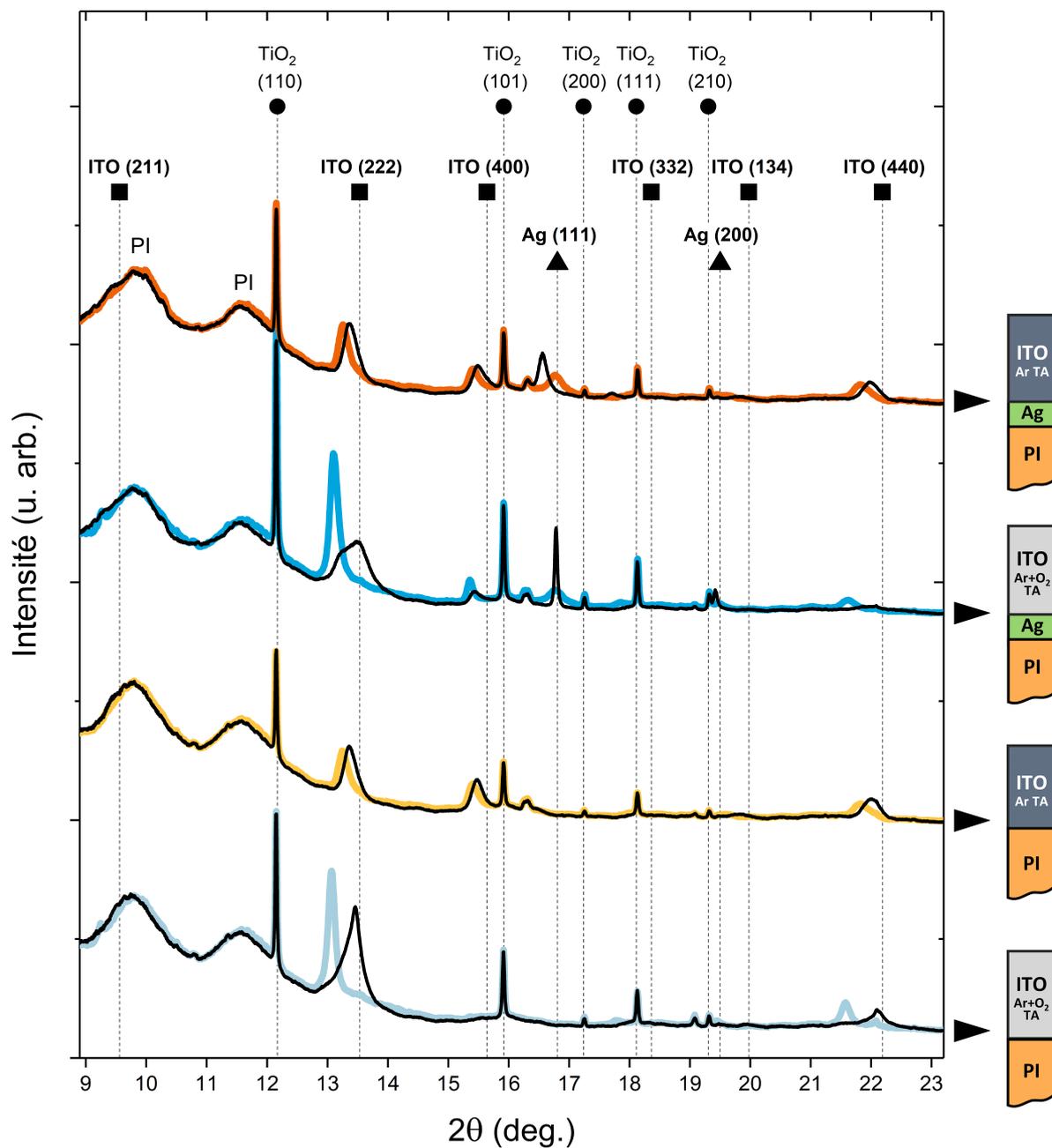


FIGURE V.9 – Diagrammes de diffraction obtenus avant (courbes en couleur) et après (courbes en noir) le premier cycle thermique des échantillons.

de type $\langle 100 \rangle$ pour l'échantillon ITO(Ar – TA)/PI. Lorsque la couche d'ITO est déposée sur une couche d'Ag, l'apparition d'un pic de diffraction associé aux plans (400) observé dans le cas de l'échantillon ITO(Ar + O₂ – TA)/Ag/PI est révélatrice d'un changement de texture lié à la présence de l'Ag. D'autre part, le rapport entre les aires intégrées A_{222}/A_{400} des pics de diffraction correspondant à la couche d'ITO(Ar – TA) varie de 2,0 à 2,5 avec l'insertion de la couche d'Ag, soit un rapport qui se rapproche de la valeur de référence, égale à $\sim 3,3$ dans un matériau homogène à texture isotrope.

De façon analogue aux résultats issus du chapitre IV (cf. paragraphe IV.3.1), la couche d'Ag présente une forte composante de texture $\langle 111 \rangle$.

— Après un premier recuit :

L'ensemble des pics de diffraction de l'ITO sont décalés vers les grands angles après le recuit. Il est néanmoins intéressant de noter que ces décalages, de $2\theta = 0,11^\circ$ pour ITO(Ar – TA)/PI et de $2\theta = 0,40^\circ$ pour ITO(Ar + O₂ – TA)/PI, sont différents. Cela suggère que les mécanismes mis en jeu au cours du recuit ne sont pas les mêmes. En outre, le profil des pics de diffraction de la couche d'ITO(Ar – TA) après le premier cycle thermique est similaire quelle que soit l'architecture du composite.

L'évolution du pic de diffraction associé aux plans (111) de la couche d'Ag est également différente selon les conditions d'élaboration de la couche d'ITO qui la recouvre. Un important déplacement vers les petits angles est mesuré lorsque l'Ag est recouvert par une couche d'ITO(Ar – TA) tandis qu'une augmentation de l'amplitude et une diminution de la FWHM sans déplacement angulaire est observé quand l'Ag est recouvert par une couche d'ITO(Ar + O₂ – TA). À nouveau, ces résultats suggèrent l'existence de deux mécanismes qui semblent s'opérer au cours du recuit.

L'analyse des diagrammes de diffraction montre que le recuit à environ 260°C a une influence sur la microstructure de l'ITO et de l'Ag. En particulier, les variations des positions angulaires des pics de diffraction avant et après le premier recuit suggèrent des phénomènes différents dans cette gamme de température. Il est par conséquent nécessaire d'effectuer le suivi *in situ* de la microstructure au cours du recuit afin de comprendre en détail les mécanismes mis en jeu ; c'est l'objectif de l'analyse présentée ci-après.

V.4 Suivi *in situ* de la microstructure au cours d'un recuit

L'évolution des pics de diffraction des plans (222) de la couche d'ITO ainsi que des plans (111) de l'Ag en fonction de la température T_{vrai} , est étudiée dans le but de comprendre les mécanismes qui opèrent au cours d'un premier recuit. Dans un premier temps, le profil des pics de diffraction de l'ITO est présenté, suivi de l'évolution de la position angulaire et de la largeur à mi-hauteur des pics au cours du recuit. Un travail identique est ensuite effectué sur le pic de diffraction lié à la couche d'Ag. Enfin, l'analyse du comportement électrique des quatre systèmes composites permettra d'étayer les mécanismes s'opérant lors du recuit.

V.4.1 Caractérisation du profil du pic de diffraction (222) de l'ITO

V.4.1.1 Évolution en fonction de la température de recuit

La figure V.10 permet de visualiser l'évolution du profil du pic de diffraction (222) de l'ITO. Sur cette figure, la plage angulaire comprise entre $2\theta=12,5^\circ$ et $2\theta=14,4^\circ$ est présentée en fonction de la température pour les quatre échantillons. À chaque évolution est associé un graphe représentant le pic de diffraction avant recuit et à la température du palier. La position de référence de l'ITO (222) à température ambiante et à la température de recuit (en considérant la dilatation thermique, cf. paragraphe V.2.5) est systématiquement renseignée.

De façon qualitative, lorsque la couche d'ITO est élaborée sans flux d'O₂ (ITO(Ar – TA)), aucun changement important du profil du pic de diffraction n'est observé au cours du recuit. La position angulaire du pic de diffraction se rapproche de la position de référence, mais un décalage important reste mesuré.

Lorsque la couche d'ITO est déposée avec un flux d'O₂ de 5 sccm (ITO Ar+O₂-TA), l'amplitude du pic de diffraction à température ambiante décroît de façon continue en fonction de T_{vrai} , tandis qu'un second pic croît à partir d'une température de recuit située entre 150 et 200°C. Cette importante évolution met en évidence une transition entre deux phases cristallographiques au cours du recuit. Dans le cas où la couche d'ITO est déposée sur une couche d'interface d'Ag, le mécanisme semble être ralenti pour conduire à un système biphasé en fin d'expérience. La description de ce système, expliqué par la présence de deux états cristallins, est présentée ci-après (cf. paragraphe V.4.1.2). L'identification des pics de diffraction permet ensuite de discuter de façon qualitative de l'évolution de la position angulaire et de la FWHM, afin de comprendre les mécanismes actifs au cours du recuit.

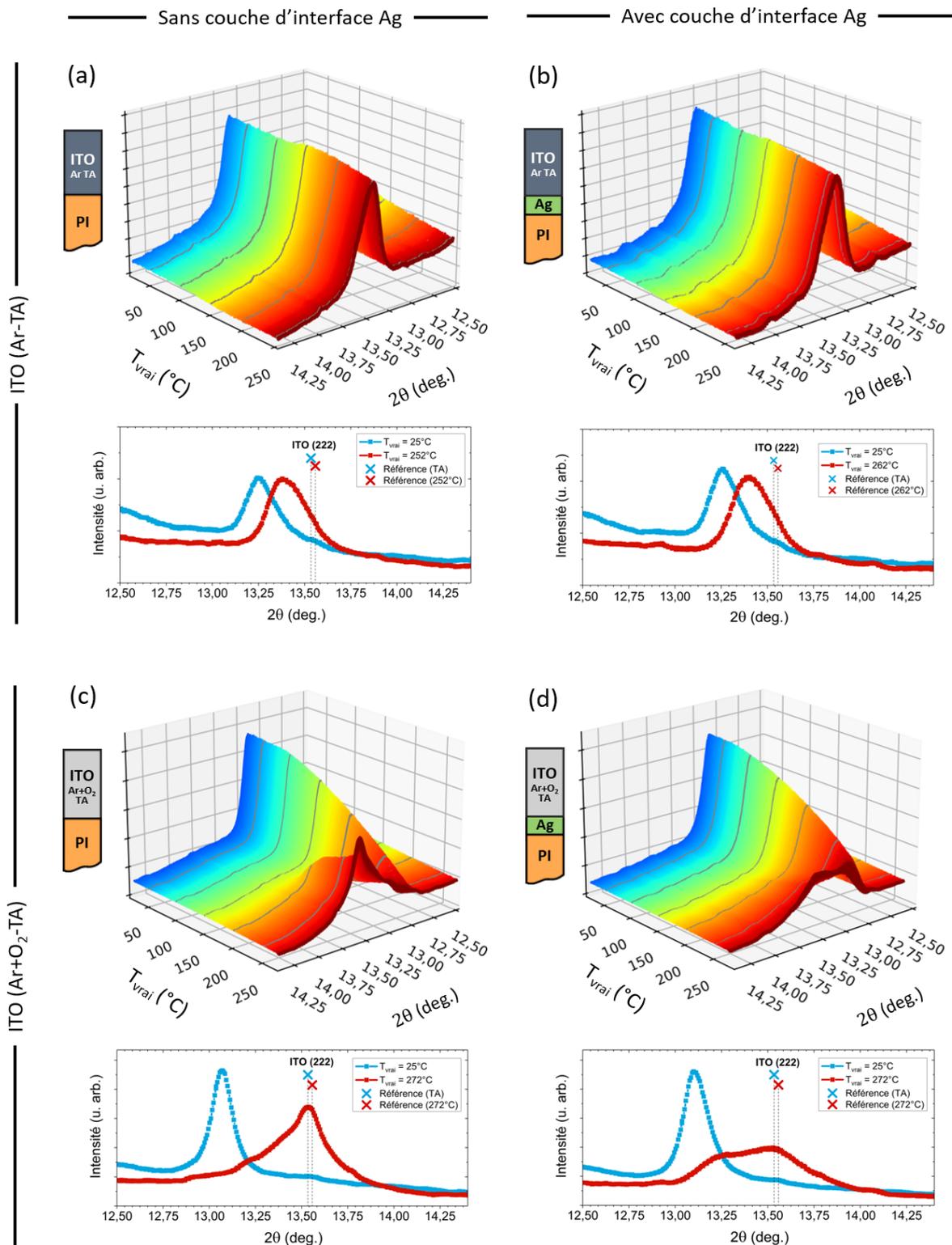


FIGURE V.10 – Évolutions des profils des pics de diffraction sur la plage angulaire 2θ : $12,5^\circ$ - $14,4^\circ$ en fonction de la température au cours d'un premier recuit. Afin de faciliter la lecture des graphes, les différentes courbes grises correspondent aux températures $T_{vrai}=50, 100, 150, 200$ et 250°C . La visualisation en trois dimensions est accompagnée d'une vue du pic de diffraction avant recuit et sur le palier en température.

En première analyse, le décalage progressif du pic de diffraction de l'ITO (Ar – TA) vers les grands angles est en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature, pour des gammes de température similaires [53, 127, 135]. En revanche, lorsque la couche d'ITO est déposée avec les conditions Ar + O₂ – TA, l'évolution du pic de diffraction est totalement différente et n'a, à notre connaissance, jamais été observée dans le cas de l'ITO.

V.4.1.2 Description du système biphasé

Dans le cas des films déposés avec les conditions ITO (Ar+O₂-TA), l'existence d'une couche d'ITO biphasée a été confirmée grâce à l'acquisition continue des diagrammes de diffraction au cours du premier recuit. La méthode de décomposition choisie pour décrire le système biphasé est présentée dans ce paragraphe.

Un exemple de l'ajustement utilisé est illustré sur la figure V.11. Le diagramme de diffraction de l'échantillon ITO(Ar + O₂ – TA)/Ag/PI, enregistré à la température T_{vrai}=260°C, montre un épaulement important du pic de diffraction situé vers 2θ=13,5° (figure V.11 - (a)). Ce pic peut être considéré comme la résultante de deux états structuraux cubiques distincts, notés C₁ et C₂.

De cette façon, à chaque instant de la transformation, les modifications de la microstructure sont interprétées à partir des paramètres structuraux des composantes C₁ et C₂.

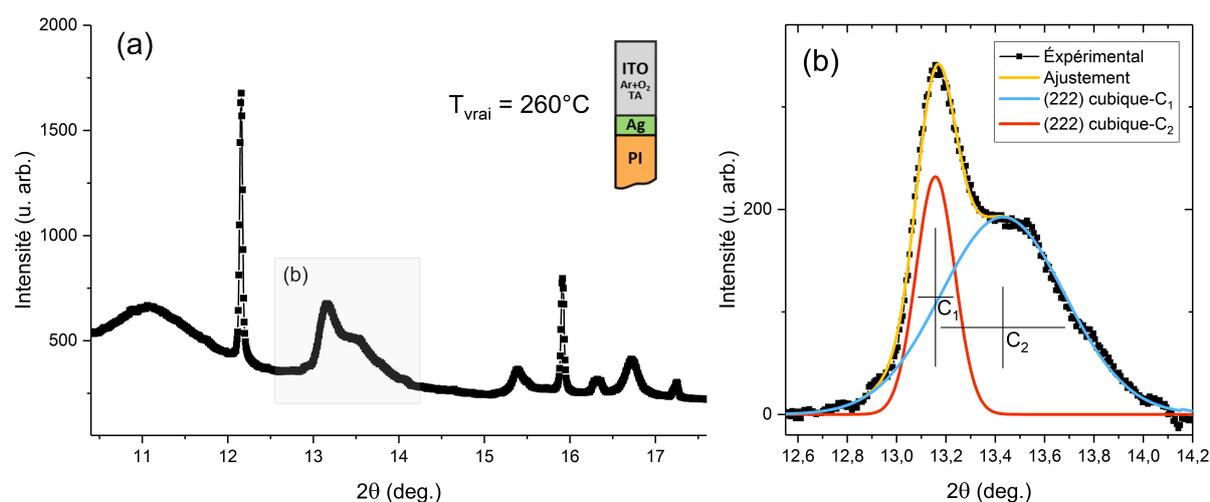


FIGURE V.11 – (a) Diagramme de diffraction de l'échantillon composite ITO(Ar + O₂ – TA)/Ag/PI enregistré à la température T_{vrai} = 260°C. (b) Ajustement du pic de diffraction ITO (222) selon deux composantes, notées cubique - C₁ et cubique - C₂.

V.4.1.3 Évolution en fonction du temps

La cinétique de changement de microstructure au cours du recuit est caractérisée à travers les évolutions de la position angulaire et de la FWHM du pic de diffraction, associé aux plans (222) de l'ITO pour les états structuraux cubique - C_1 et cubique - C_2 (figure V.12 - (a-f)).

Dans le cas où la couche d'ITO est déposée avec les conditions Ar-TA, une seule phase cristallographique est observée au cours du recuit. Les paramètres structuraux associés au pic de diffraction (222), identifié à l'état cubique - C_1 , sont présentés sur les figures V.12 - (a) et (b).

Les résultats montrent un comportement similaire avec et sans couche d'interface d'Ag : la position angulaire augmente de façon continue au cours du recuit, traduisant une diminution de la distance interréticulaire dans la direction perpendiculaire à la surface. À la fin du palier en température, cette position tend vers $2\theta = 13,40^\circ$ et $2\theta = 13,42^\circ$, correspondant respectivement aux composites ITO(Ar - TA)/PI et ITO(Ar - TA)/Ag/PI. Ces valeurs sont alors plus proches de la position angulaire de référence du matériau ($2\theta = 13,534^\circ$), ce qui suggère un mécanisme de restauration des défauts au cours du recuit. L'évolution de la distance interréticulaire vers la valeur de référence de l'ITO (222) pourrait alors s'expliquer par un abaissement de la contrainte dans le matériau, lié à la « guérison » des défauts. La technique de dépôt par pulvérisation ionique est très énergétique et conduit à la création de défauts de type oxygène en interstitiel, paire anti-Frenkel ou lacune d'oxygène (cf. paragraphe III.1) . Dans le cas où la couche présente un taux d'oxygène sous-stœchiométrique, il peut y avoir une remise en ordre des défauts lacunaires, facilitée par l'apport d'oxygène par le milieu extérieur. Si la couche est sur-stœchiométrique, l'énergie fournie par le recuit peut conduire à la diffusion des ions oxygène.

De façon analogue, la FWHM évolue dans un premier temps de façon stable puis augmente fortement à partir de 120°C . Elle se stabilise à nouveau à une température proche de celle de la fin de la montée en température. D'une part, une augmentation de la FWHM peut s'expliquer par l'introduction de contraintes résiduelles du deuxième ordre ou du troisième ordre. D'autre part, l'augmentation de la FWHM peut être attribuée à une diminution des domaines cohérents de diffraction. Dans ce cadre, D. Mergel *et. al* [135] ont observé un élargissement des pics de diffraction après un recuit à 450°C , qu'ils ont justifié par la création de joint de grains à la suite de la ségrégation des oxygènes en position interstitielle.

Par ailleurs, notons que la couche d'interface d'Ag ne semble pas avoir d'influence majeure sur les mécanismes de restauration de la couche d'ITO dans la mesure où les évolutions mesurées sont semblables avec et sans la couche d'Ag.

Lorsque la couche d'ITO est déposée avec les conditions (Ar+O₂-TA), les évolutions des positions angulaires et des FWHM des pics de diffraction, caractéristiques de l'état structural cubique - C₁ et cubique - C₂, sont respectivement présentées sur les figures V.12 - (c) et (d) et V.12 - (e) et (f). Les résultats provenant de la couche d'ITO déposée sur polyimide ou sur Ag sont présentés de façon indépendante.

- Sans couche d'interface d'Ag (figure V.12 - (c) et (e)) , le pic de diffraction de la couche d'ITO associé à l'état C₁ n'est plus identifiable à partir 270°C (pour rappel, le palier en température est à T_{vrai} = 272°C), tandis que celui associé à l'état C₂ peut être caractérisé à T_{vrai} comprise entre 180 et 185°C. En d'autres termes, le pic de diffraction situé à 2θ = 13,09° pour la phase C₁ disparaît, alors qu'un autre pic situé à 2θ = 13,51°, attribué à la phase C₂ apparaît. L'évolution de la FWHM entre les deux états est très faible, avec une valeur qui reste proche de 0,15°.
- Quand la couche d'ITO est déposée sur une couche d'Ag (figure V.12 - (d) et (f)), le pic de diffraction associé à l'état structural C₁ est présent jusqu'à la fin du recuit. En ce qui concerne l'état C₂, il est possible de mesurer le pic de diffraction associé à partir de T_{vrai} = 190°C. Contrairement à l'échantillon sans Ag, il y a donc une co-existence des deux phases dans la couche à la fin du palier à T_{vrai} = 272°C. La FWHM associée à la phase C₂ présente un important décalage avec les cas précédents, avec une valeur proche de 0,45° à la fin du palier. Notons que l'augmentation de la FWHM du pic de diffraction (222)-C₂, observée à partir de 190°C, peut être attribuée à un mauvais ajustement en raison de la faible intensité du pic à cet instant.

La seconde phase (C₂) est donc mise en évidence à des températures similaires (entre 180 et 190°C), que la couche d'ITO soit déposée sur une couche d'Ag ou non. Cependant, la cinétique de la transformation indique un ralentissement du processus avec la présence de la couche d'interface d'Ag, dans la mesure où le pic de diffraction associé à la phase C₁ est toujours observé à la fin du palier en température. Pour tenter d'expliquer cette différence, il est nécessaire d'étudier le comportement de la couche d'Ag au cours du recuit, ce qui sera fait dans le paragraphe V.4.2.

Dans le chapitre III, nous avons conclu que la présence de défauts avait une forte influence sur les contraintes résiduelles dans le matériau. Ici, les mécanismes mis en jeu au cours du recuit sont différents. Il est donc intéressant de corroborer ces derniers résultats à des mesures de contraintes résiduelles réalisées avant et après recuit, c'est l'objet du paragraphe suivant.

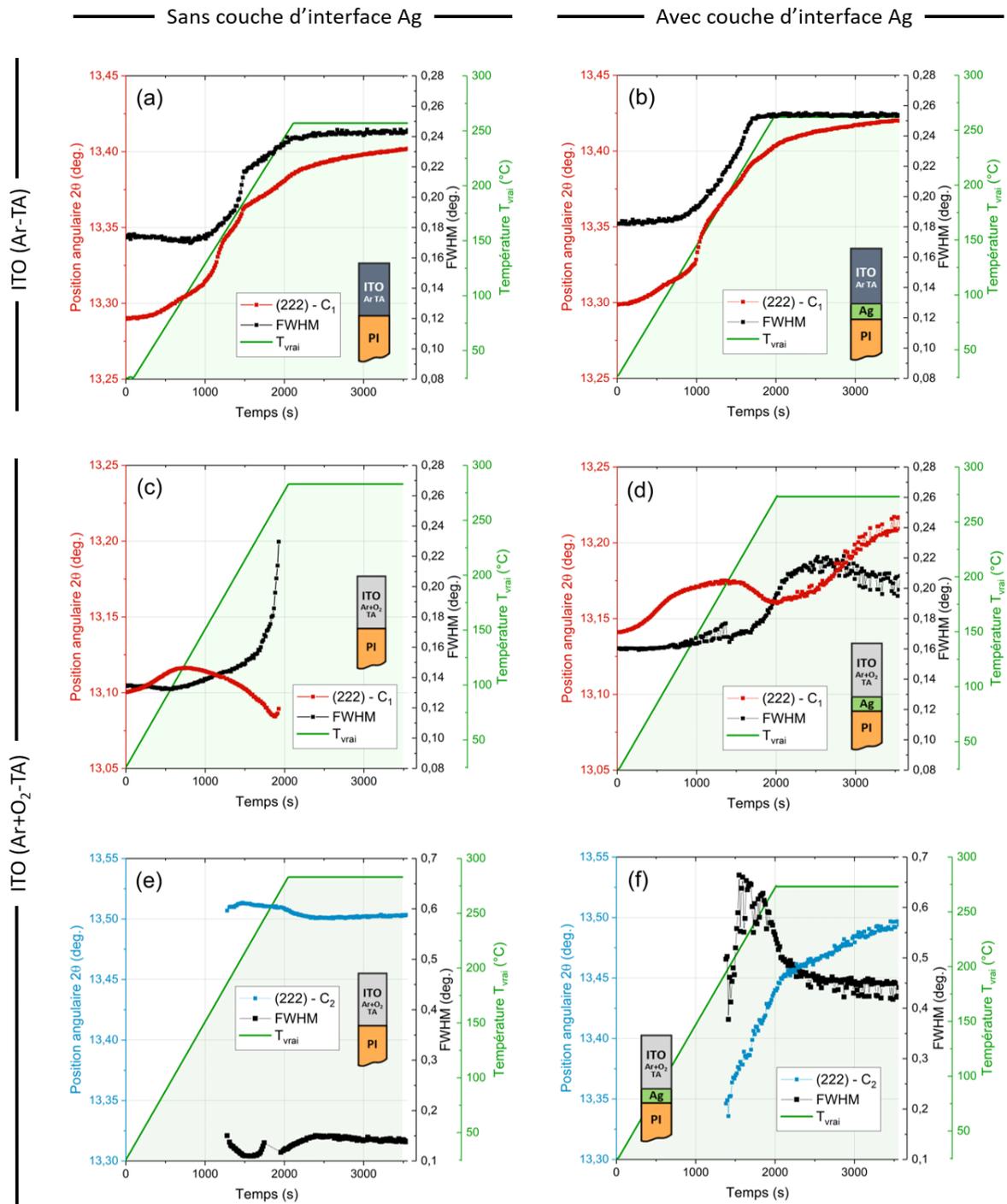


FIGURE V.12 – Évolutions de la position angulaire et de la FWHM tracées au cours du temps, en regard de la température de recuit pour la couche d'ITO. Les valeurs sont déterminées pour le pic de diffraction (222) cubique - C₁ (a-d) et pour le pic de diffraction (222) cubique - C₂ (e et f).

V.4.1.4 Bilan des déformations résiduelles avant et après recuit *ex situ*

Des expériences préliminaires ont permis de mesurer l'état de contraintes résiduelles de couches d'ITO, déposées sur des substrats en polyimide (sans couche d'interface d'Ag) avec les conditions d'élaboration (Ar – TA) et (Ar + O₂ – TA), avant et après un recuit *ex situ* réalisé à une température de 250°C (30 min). Les déformations résiduelles ϵ_{XX} sont obtenues à partir des régressions linéaires provenant des graphes $\ln(a)$ vs $\sin^2\Psi$ avant et après le recuit. La contrainte résiduelle σ_r associée est déduite de la moyenne des déformations résiduelles en utilisant le module d'Young $E = 116$ GPa. Les différentes valeurs sont résumées dans le tableau V.3.

TABLEAU V.3 – Déformations résiduelles associées à chaque pic de diffraction et contraintes résiduelles macroscopiques associées, déterminées avant et après recuit *ex situ*.

Nom usuel	État structural	Avant recuit			Après recuit		
		$\epsilon_{XX}(222)$ (%)	$\epsilon_{XX}(400)$ (%)	σ_r (GPa)	$\epsilon_{XX}(222)$ (%)	$\epsilon_{XX}(400)$ (%)	σ_r (GPa)
Ar-TA	C ₁	-0,74	-0,46	-1,0	-0,45	-0,33	-0,7
Ar+O ₂ -TA	C ₁	-2,07	-0,90	-2,6	×	-0,97	×
Ar+O ₂ -TA	C ₂	×	×	×	-0,31	-0,39	-0,61

Le bilan des déformations résiduelles est étudié selon les conditions d'élaboration de la couche d'ITO :

— ITO (Ar-TA).

La figure V.13 - (a) présente les diagrammes de diffraction de l'échantillon ITO(Ar – TA) enregistrés avant et après le recuit. Dans ce cas précis, il a été conclu précédemment qu'un recuit conduisait à une restauration des défauts dans la couche, caractérisée par le décalage progressif de la position angulaire des pics de diffraction associés à l'état structural cubique - C₁. Les déformations résiduelles obtenues à partir des graphes $\ln(a)$ vs $\sin^2\Psi$ (figures V.13 (b) et (c)) montrent une diminution globale de ϵ_{XX} après le recuit. Ainsi, la restauration des défauts dans la couche est corrélée à une diminution de la contrainte résiduelle de 35 %.

Le rapport entre les pentes associées aux déformations relatives $\epsilon_{XX}(400)$ et $\epsilon_{XX}(222)$ a été relié à l'anisotropie élastique de la couche (cf. paragraphe III.3.2). Ici, le rapport

entre les deux déformations, avant et après le recuit est respectivement égal à 0,62 et 0,72. En comparant ces valeurs avec un système supposé homogène et qui présenterait alors un rapport entre les déformations égal à 1, les résultats montrent une diminution de 28 % de l'anisotropie élastique de la couche lors du recuit.

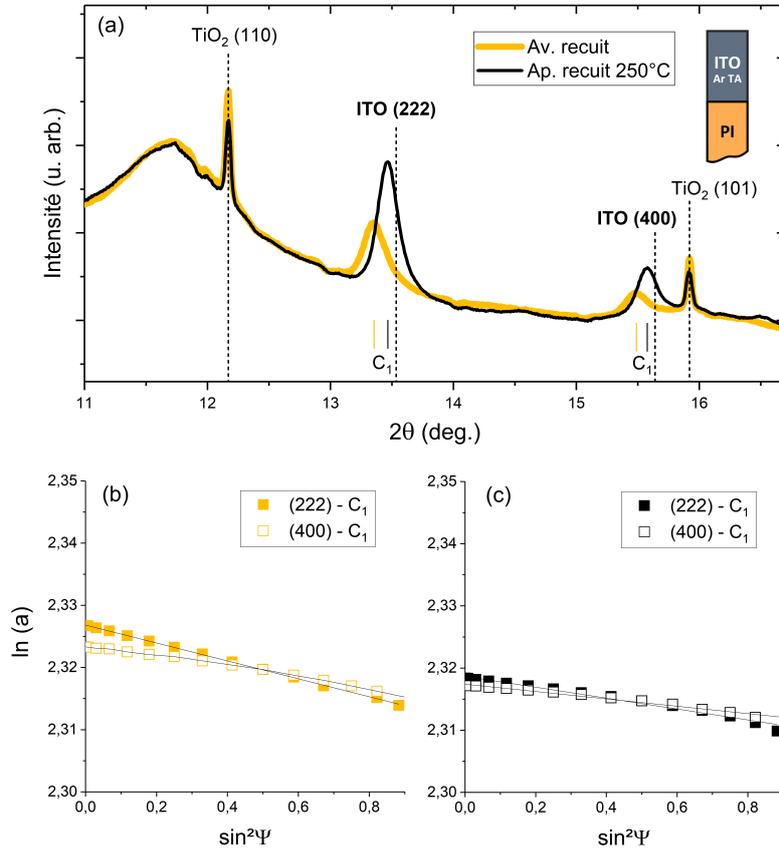


FIGURE V.13 – (a) Comparaison des diagrammes de diffraction avant et après un recuit *ex situ* à 250°C d'un film mince d'ITO (Ar – TA). Les évolutions du logarithme du paramètre de maille $\ln(a)$ versus $\sin^2\Psi$ sont tracées pour chacun des pics de diffraction avant le recuit (b) et après le recuit (c).

— ITO (Ar + O₂ – TA).

Le diagramme de diffraction de la couche d'ITO(Ar + O₂ – TA) est présenté sur la figure V.14 - (a) avant et après le recuit. Malgré une texture différente (cf. paragraphe V.3), le même type de transition de phase est observé après un recuit. Le double pic situé autour de $2\theta = 15,5^\circ$ est la signature de la présence de deux phases dans la couche.

La contrainte résiduelle de la phase cubique - C_1 est estimée à $\sigma_r = -2,6$ GPa avec une forte anisotropie élastique (figure V.14 - (b)). Après recuit, il n'est pas possible de conclure sur la contrainte résiduelle de la phase cubique - C_1 en raison de l'absence du pic de diffraction (222) (figure V.14 - (c)). En revanche, la phase cubique - C_2 présente

une contrainte résiduelle plus faible, estimée à $\sigma_r = -0,61$ GPa alors que le niveau de contraintes résiduelles dans la phase cubique - C₁ semble rester similaire.

Le rapport entre les deux déformations $\varepsilon_{XX}(400)$ et $\varepsilon_{XX}(222)$ associées à la phase cubique - C₂ est égal à 1,2. Celui-ci, supérieur à 1, est caractéristique d'une anisotropie élastique, avec un coefficient $A_{Zener} > 1$, correspondant à une direction [111] légèrement plus rigide que la direction [100].

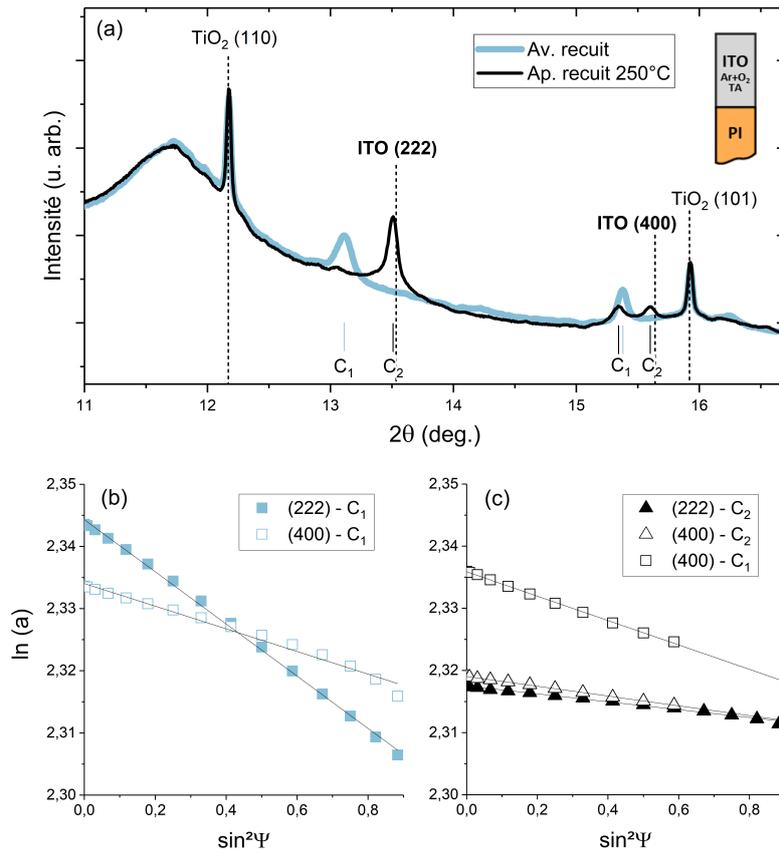


FIGURE V.14 – (a) Comparaison des diagrammes de diffraction avant et après un recuit *ex situ* à 250°C d'un film mince d'ITO (Ar + O₂ – TA). Les évolutions du logarithme du paramètre de maille $\ln(a)$ versus $\sin^2\Psi$ sont tracées pour chacun des pics de diffraction avant le recuit (b) et après le recuit (c).

V.4.2 Caractérisation du profil du pic de diffraction (111) de l'Ag

L'évolution de la microstructure au cours d'un recuit de la couche d'Ag, d'une épaisseur de 34 nm, est analysée dans ce paragraphe. À nouveau, le profil du pic de diffraction (111) de l'Ag, accompagné des évolutions de la position angulaire et de la FWHM en fonction du temps sont présentées lorsque l'Ag est recouvert par une couche d'ITO (Ar-TA) (figures V.15 - (a) et (b)), ou par une couche d'ITO (Ar + O₂ – TA) (figures V.15 - (c) et (d)). À chaque

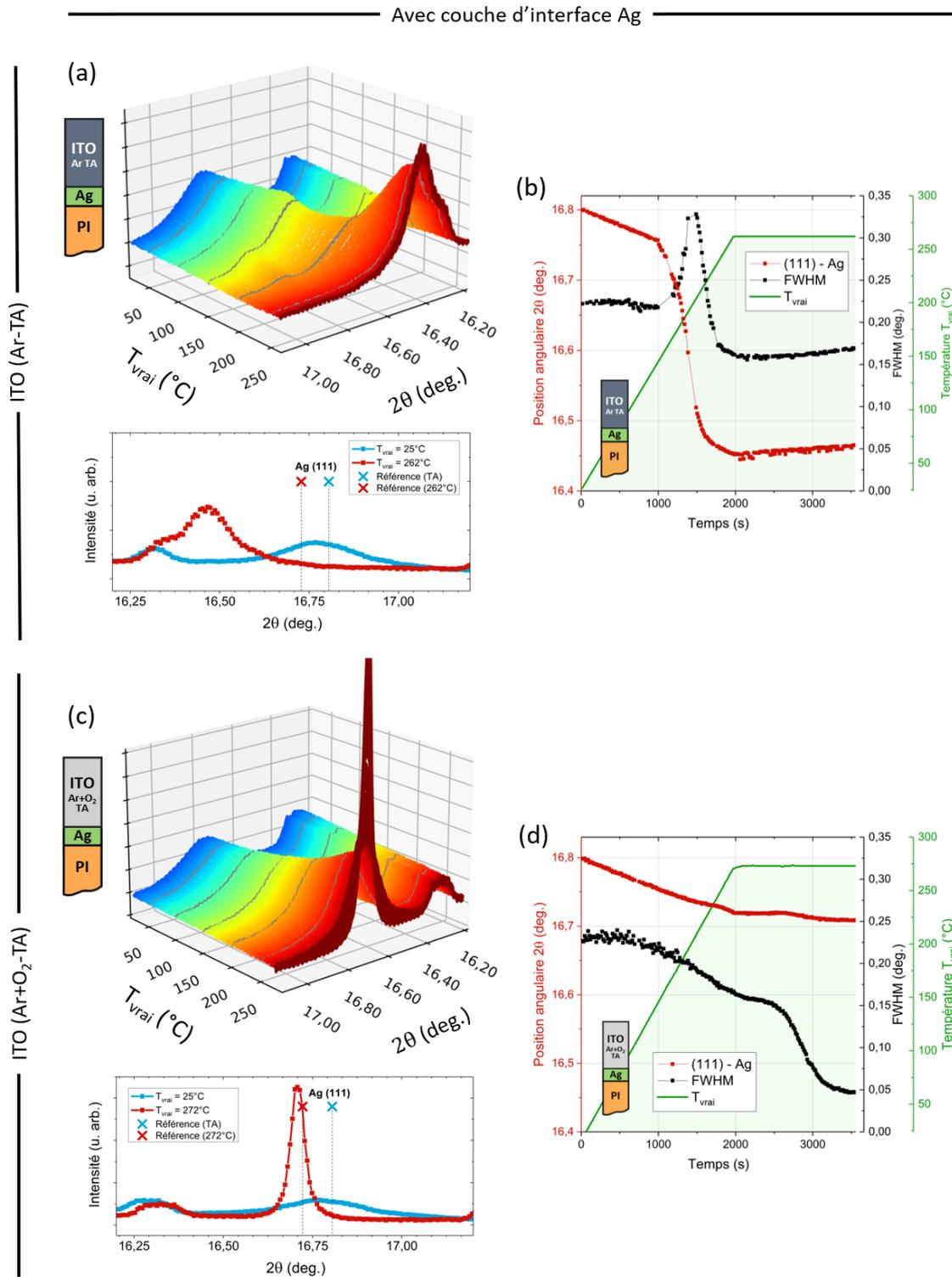


FIGURE V.15 – (a) et (c) Évolutions du profil du pic de diffraction de l'Ag (111) sur la plage angulaire $2\theta = 16,2^\circ - 17,2^\circ$ selon les conditions d'élaboration de la couche d'ITO superficielle. Afin de faciliter la lecture des graphes, les différentes courbes grises correspondent aux températures $T_{vrai}=50, 100, 150, 200$ et 250°C . (b) et (d) Évolutions de la position angulaire et de la FWHM correspondante tracées au cours du temps en regard de la température de recuit pour la couche d'Ag.

profil est associé le graphe présentant le pic de diffraction (111) de l'Ag avant et après le recuit. Dans ce cas, la position du pic de référence de l'Ag (111) à la température de recuit est attendue aux plus petits angles (cf. paragraphe V.2.5).

En ce qui concerne la position angulaire 2θ , la diminution est identique en début d'expérience dans les deux cas et est attribuée à la dilatation thermique de l'Ag (cf. paragraphe V.2.5). À partir de 1000 s d'expérience, soit une température de 145°C, il y a une accélération de la baisse de la position angulaire de l'Ag recouvert par la couche d'ITO (Ar-TA) tandis que la diminution reste constante quand la couche est recouverte par la couche d'ITO (Ar + O₂ - TA).

La diminution abrupte de la position angulaire jusqu'à la position $2\theta = 16,43^\circ$ observée dans le premier cas traduit l'augmentation de la distance interréticulaire d'environ 2 %. Une évolution originale (augmentation puis diminution rapide) de la FWHM est mesurée au cours de ce changement de la microstructure.

Dans le second cas, l'augmentation progressive de la distance interréticulaire pendant la montée en température semble être uniquement liée à la dilatation thermique de l'Ag. Ce phénomène conduit à la délamination du matériau, observée à partir des micrographies optiques collectées pour les mesures CIN au cours du recuit. La dégradation du composite se traduit par une augmentation importante de l'intensité du pic de diffraction (111) et par une diminution de la FWHM pendant le palier en température.

Deux comportements différents sont donc observés au cours du recuit pour la couche d'Ag. Ces derniers sont discutés et mis en regard avec les autres résultats ci-après (cf. paragraphe V.4.4).

V.4.3 Comportement électrique au cours du recuit

Le suivi *in situ* du comportement électrique des quatre composites au cours du recuit permet d'aider à la compréhension des mécanismes qui entrent en jeu. L'évolution relative de la résistance par carré totale R_T est tracée pour les quatre échantillons sur la figure V.16. Le tableau V.4 récapitule les valeurs de R_T mesurées avant et après le recuit. Dans le chapitre IV, nous avons conclu que la majorité du transport électrique se faisait via la couche d'Ag, même lorsque cette dernière était recouverte par une couche d'ITO. Ici, pour comprendre les différents mécanismes, l'analyse des résultats est présentée selon que le matériau inclut ou non une couche d'interface d'Ag.

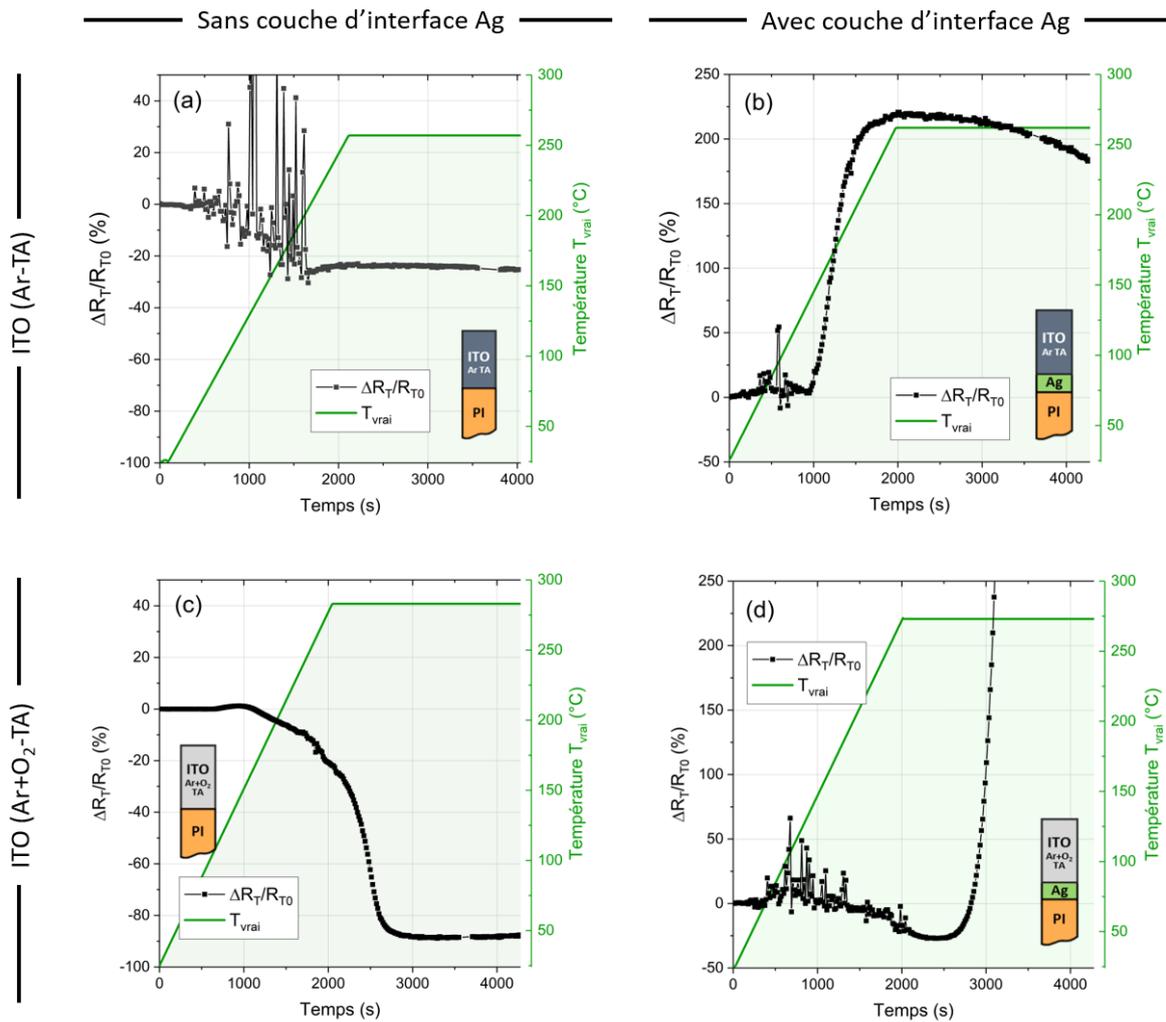


FIGURE V.16 – (a-d) Variation relative de la résistance par carré totale des quatre échantillons en fonction du temps en regard de la température de recuit T_{vrai} .

Composites sans couche d'interface d'Ag

En ce qui concerne les échantillons sans couche d'interface d'Ag (figures V.16 (a) et (c)), la résistance totale de la couche d'ITO (Ar – TA) présente une diminution de 25 % au cours de la montée en température. La fin de la baisse de R_T est observée à la température proche de $T_{vrai} = 200^\circ\text{C}$.

Dans le cas de l'échantillon avec la couche d'ITO (Ar + O₂ – TA), R_T est à peu près stable jusqu'à 150°C , puis amorce une diminution qui s'accélère à la fin de la montée en température, et enfin se stabilise au cours du palier. À la fin du recuit, une diminution de l'ordre de 88 % est mesurée. La stabilisation des mesures en fin d'expérience dans les deux cas montre une fin des mécanismes qui s'opèrent lors du recuit.

TABLEAU V.4 – Résistance électrique totale R_T mesurée par la méthode Van der Pauw avant et après un recuit.

Nom usuel	Résistance totale R_T (Ω/\square)	
	Avant recuit	Après recuit
ITO (Ar-TA)/PI	26,4	19,7
ITO (Ar-TA)/Ag/PI	1,98	5,56
ITO (Ar+O ₂ -TA)/PI	147	17,9
ITO (Ar+O ₂ -TA)/Ag/PI	2,43	71,0

L'évolution relative de la résistance totale dans le cas de l'ITO (Ar – TA) rappelle celle de la position angulaire 2θ du pic de diffraction (222) de l'ITO associée à une restauration de défauts. Ici, l'amélioration de la conductivité au cours du recuit peut s'expliquer soit par une augmentation du nombre de porteurs de charge ou soit par une augmentation de la mobilité des électrons dans la couche.

La diminution de R_T dans le cas de l'ITO (Ar + O₂ – TA) débute à une température proche de celle où le début de la transition de phase est mesurée. La forte amélioration de la conductivité électrique observée au cours du recuit semble s'expliquer par la présence de la phase cubique - C₂.

Quand une seule couche conductrice est déposée sur le substrat en polyimide, il est possible de calculer la résistivité électrique de celle-ci en multipliant la résistance R_T par l'épaisseur de la couche. Ici les résistivités électriques de la couche d'ITO déposée avec et sans flux d'O₂ sont respectivement égales à $\rho = 5,88 \times 10^{-3} \Omega.cm$ et $\rho = 1,05 \times 10^{-3} \Omega.cm$. À la fin de l'expérience, ces résistivités sont égales à $\rho = 7,16 \times 10^{-4} \Omega.cm$ et $\rho = 7,88 \times 10^{-4} \Omega.cm$.

Composites avec couche d'interface d'Ag

Lorsqu'une couche d'Ag est d'abord déposée sur le substrat en polyimide (figures V.16 (b) et (d)), l'évolution relative de la résistance par carré présente deux comportements qui sont différents, selon que la couche d'Ag soit recouverte par une couche d'ITO (Ar – TA) ou d'ITO (Ar + O₂ – TA). Dans le premier cas, R_T est d'abord relativement stable puis augmente rapidement à des températures comprises entre 145 et 200°C. L'augmentation globale de la résistivité est de l'ordre de 180 % en fin d'expérience. Dans le second cas, l'évolution de R_T est d'abord décroissante, avec une diminution progressive de 20 % au cours de la montée en température, puis croît très fortement pendant le palier, à environ 2400 s. À la fin de

l'expérience, l'augmentation de R_T atteint 2500 %.

À nouveau, les deux comportements suggèrent un mécanisme qui est propre à chaque composite :

Dans le premier cas, l'augmentation abrupte de R_T concorde avec l'importante diminution de la position angulaire du pic de diffraction de l'Ag. La baisse de la conductivité électrique du composite semble être directement associée au changement microstructural qui intervient au cours de la montée en température.

Lorsque la couche d'Ag est recouverte par une couche d'ITO (Ar + O₂ - TA), l'évolution relative de R_T est dans un premier temps légèrement décroissante, puis, augmente fortement au cours du palier en température. Cette perte de la conductivité est directement associée à la délamination du composite, ce dernier phénomène que nous avons observé post-mortem par microscopie optique est alors caractérisé de façon précise grâce aux mesures électriques.

V.4.4 Discussion et synthèse des modifications microstructurales opérées au cours d'un recuit

L'analyse combinée des modifications microstructurales et des variations des mesures électriques au cours d'un premier recuit a permis de mettre en lumière différents mécanismes intervenant dans les couches d'ITO et d'Ag selon les conditions d'élaboration et selon l'architecture des matériaux composites. Ces expériences conduisent à différentes hypothèses qui sont discutées dans ce paragraphe.

Couche d'ITO (Ar-TA)

Dans le cas où la couche d'ITO est déposée avec les conditions ((Ar - TA)), l'énergie apportée au cours du recuit induit une diminution de la distance interréticulaire des plans parallèles à la surface qui est entièrement attribuée à un changement de microstructure (pas de contribution de la dilatation thermique). Dans le même temps, une relaxation des contraintes résiduelles en compression dans la couche a été mesurée par la méthode des $\sin^2\Psi$ et une diminution de 20 % de la résistivité électrique a été observée.

Ces éléments couplés suggèrent une restauration des défauts de type oxygène en position interstitielle. L'amélioration de la conductivité électrique peut alors s'expliquer par une augmentation du nombre de porteurs de charge liée à la diminution d'impuretés (interstitiel d'oxygène).

L'hypothèse d'une ségrégation d'une partie des atomes d'oxygène pour former des dé-

fauts de type joints de grains énoncée par D. Mergel *et. al* [135] peut expliquer dans le cas présent l'augmentation de la FWHM au cours de la montée en température. Ce phénomène peut difficilement être confirmé par les mesures électriques, si le libre parcours moyen des électrons est dominé par la diffusion des impuretés ionisées ou neutres, ce qui semble être le cas ici.

Couche d'ITO (Ar + O₂ – TA)

Lorsque la couche d'ITO est déposée avec les conditions (Ar + O₂ – TA), une transition d'une phase cubique - C₁ à une phase cubique - C₂ est observée à une température de recuit comprise entre 180 et 190°C. Ce changement important de la microstructure s'accompagne d'une diminution de l'ordre de 88 % de la résistance totale R_T de la couche d'ITO.

Une transition de phase similaire à une température proche de 300°C a été décrite par R.J. Gaboriaud *et al.* [136] dans le cas de films minces d'oxyde d'yttrium Y₂O₃ déposés par pulvérisation ionique à 700°C. Dans leur travaux, les auteurs font part d'une transition de phase liée à une réorganisation du réseau de lacunes d'oxygène au cours du recuit. Cette modification structurale est décrite comme une transformation de phase s'opérant entre une structure cubique désordonnée de type fluorine (figure V.17 - (a)) et une structure cubique ordonnée de type bixbyite (figure V.17 - (b)).

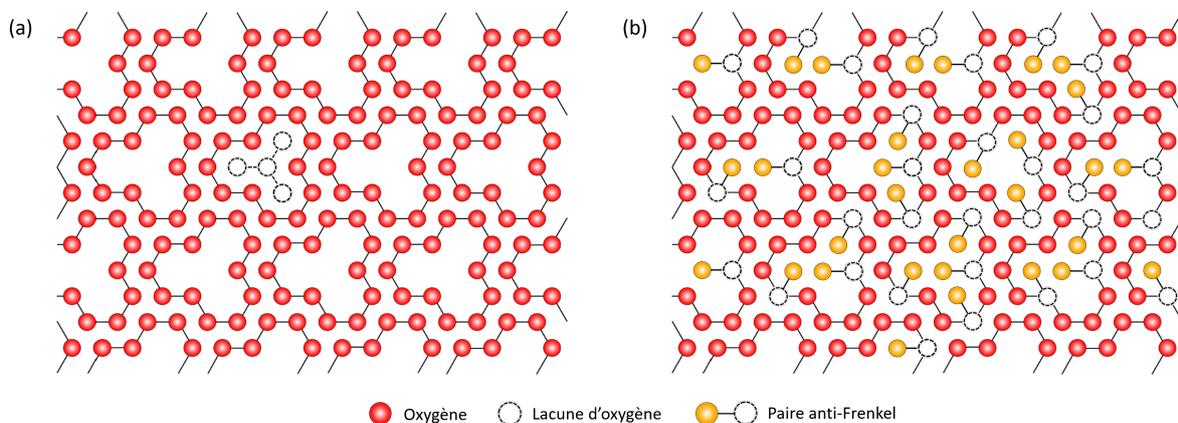


FIGURE V.17 – Organisation des atomes oxygène dans les plans (111) d'une structure ordonnée cubique bixbyite (a) et d'une structure désordonnée cubique fluorine (b). Les schémas sont repris des travaux de R.J. Gaboriaud *et al.* [136].

Dans le cas présent, les couches d'ITO sont déposées avec un flux d'O₂ de 5 sccm ce qui suppose une quantité d'atomes d'oxygène en position interstitielle plus importante que dans le cas précédent. Avec le recuit, l'apport d'énergie peut alors conduire à une réorganisation du sous-réseau anionique qui aboutirait au changement de phase constaté. L'hypothèse d'une transition d'une phase de type bixbyite vers une phase de type fluorine est avancée dans cette

étude pour expliquer les évolutions structurales et qui n'ont, à notre connaissance, jamais été observées pour l'ITO.

L'importante diminution de la résistivité observée dans le même temps, est attribuée à la transition de phase dans la couche d'ITO. Ce changement important pourrait alors s'expliquer par une modification de la structure électronique liée à la réorganisation du sous-réseau anionique. Des calculs par simulations numériques DFT pourraient permettre de confirmer cette hypothèse.

Couche d'Ag

Lorsque la couche d'Ag est recouverte par une couche d'ITO déposée sans flux d'O₂ (Ar – TA), la diminution abrupte de la position angulaire observée à partir de 145°C est accompagnée d'une augmentation de la résistance par carré de 180 %. Le mécanisme qui intervient dans la couche d'Ag semble concorder avec une accélération de l'augmentation de la position angulaire mesurée dans la couche d'ITO située au dessus. Par conséquent, le changement de la microstructure de l'Ag pourrait être relié à la restauration des défauts oxygène de l'ITO. L'hypothèse d'une oxydation de l'Ag n'est pas retenue puisqu'aucun pic de diffraction associé aux oxydes d'Ag n'apparaît dans les diagrammes au cours du recuit. Cependant, l'incorporation d'oxygène dans la couche pourrait expliquer l'augmentation de la distance interréticulaire. Des mesures de contraintes résiduelles dans l'Ag à la température de recuit doivent être réalisées pour confirmer cette hypothèse.

Lorsque la couche d'Ag est recouverte par une couche d'ITO déposée avec flux d'O₂ (Ar + O₂ – TA), nous avons observé la délamination du système composite au cours du recuit, entraînant une dégradation importante de la conductivité électrique dans le composite. À nouveau, des mesures DRX complémentaires réalisées dans des directions différentes de celle qui est perpendiculaire à la surface pourraient permettre de comprendre pourquoi le système délamine uniquement avec cette architecture et ces conditions d'élaboration pour la couche d'ITO.

Les différents mécanismes identifiés qui interviennent au cours d'un recuit sont schématisés sur la figure V.18.

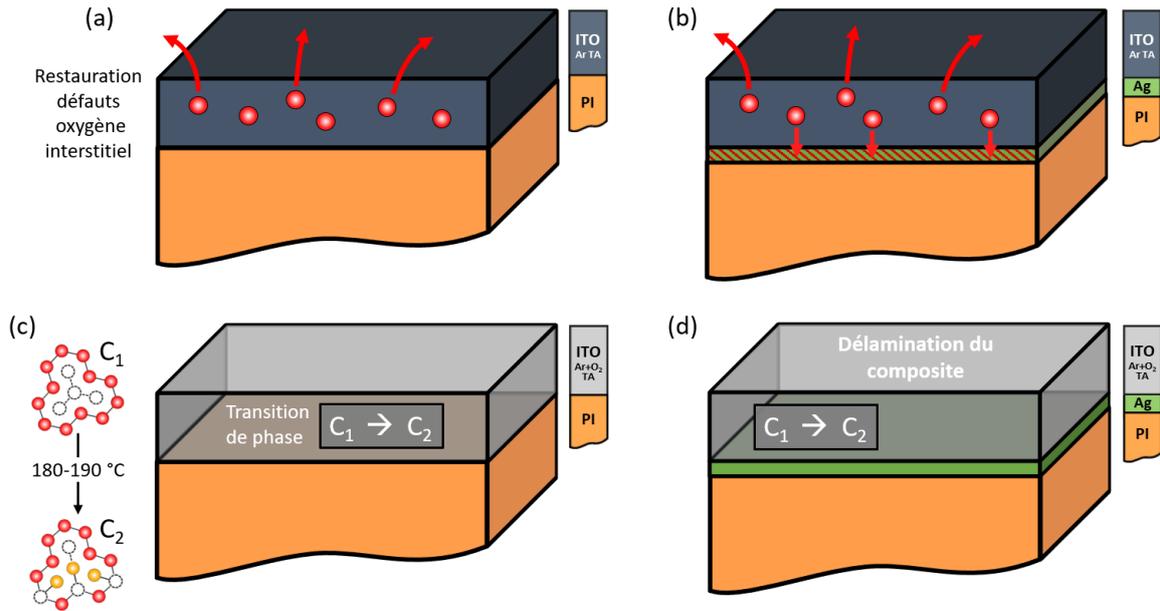


FIGURE V.18 – Résumé des différents mécanismes opérés au cours d'un recuit pour les quatre échantillons.

V.5 Comportement thermo-électro-mécanique à une température proche de 260°C

Le comportement électro-mécanique des couches est étudié au cours du palier du second cycle thermique, à des températures de palier comprises entre 252 et 272°C, selon les échantillons (cf. paragraphe V.2.4). De façon analogue à ce qui a été réalisé dans les deux chapitres précédents, le suivi *in situ* par DRX et par des mesures électriques lors d'un essai de traction équi-biaxiale est ici mené sur les trois composites étudiés. L'analyse de l'évolution de la déformation élastique des différentes couches en fonction de la déformation macroscopique appliquée est d'abord exposée. Cette étape est suivie de la présentation du comportement global des mesures électriques dans chacun des trois composites.

V.5.1 Déformation élastique en fonction de la déformation macroscopique

Au cours d'un essai de traction équi-biaxiale réalisé pour une température de palier proche de 260°C, le comportement mécanique des échantillons est étudié à partir du suivi des déformations élastiques ϵ_{ZZ}^{DRX} associées aux plans (222) et (400) de la couche d'ITO d'une part et aux plans (111) de la couche d'Ag d'autre part. Les résultats sont présentés en fonction de la déformation macroscopique sur la figure V.19. Notons que le comportement mécanique de l'échantillon ITO (Ar + O₂ - TA) / Ag / PI n'est pas présenté puisque les différentes couches

composant le matériau sont délaminées après le premier recuit, la déformation appliquée n'est alors plus transmise.

Comportement mécanique de la couche d'ITO

L'évolution de la déformation élastique des plans parallèles à la surface dans le cas de l'ITO peut être décrite en cinq étapes : trois pendant le chargement et deux pendant le déchargement mécanique (voir figure V.19 - (a)). La première étape correspond à une évolution linéaire de ε_{ZZ}^{DRX} caractéristique du régime élastique de la couche. Une légère déviation à ce comportement linéaire est ensuite observée, marquant le début de la seconde étape à partir de 0,35 % de déformation macroscopique qui est associée à un mécanisme de plasticité dans la couche d'ITO. Un glissement aux joints de grains peut expliquer l'apparition d'un régime élasto-plastique à 252°C. Ces deux étapes précèdent un changement abrupt de la déformation élastique caractéristique d'une troisième étape associée à la fissuration du film. Au cours du déchargement, la quatrième étape correspond à un domaine pouvant mêler un retour élasto-plastique et une fermeture des fissures, régie par le retour élastique du substrat. Enfin la cinquième étape est caractéristique d'un retour élastique de la couche d'ITO.

Le même comportement est globalement observé pour l'ITO déposé sur une couche d'Ag (figure V.19 - (b)). Le début du régime élasto-plastique semble avoir lieu à la même déformation (0,35 %) tandis que la fissuration intervient à une déformation plus faible.

Lorsque l'ITO est déposé avec les conditions (Ar + O₂ - TA) (figure V.19 - (c)), un comportement similaire au premier cas est identifié à la différence près que l'étape 5 n'est pas observée puisque l'essai de traction a été stoppé avant la fin de la troisième étape. Il est intéressant de noter que, malgré le changement de phase, l'enchaînement des étapes qui caractérise le comportement mécanique est semblable.

Anisotropie élastique de l'ITO

L'anisotropie élastique de l'ITO peut être calculée à partir du rapport des déformations $\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(400)/\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(222)$ dans le domaine élastique. Le calcul peut être réalisé pour les deux échantillons dont les conditions d'élaboration de l'ITO sont les suivantes : (Ar - TA). Le rapport dans les deux cas est environ égal à 1,1. Cela signifie que la direction [111] est plus rigide que la direction [400]; soit un coefficient de Zener supérieur à 1. Ce résultat contraste avec ceux obtenus dans le chapitre III, dans lequel le rapport des déformations est inférieur ou égal à 1 (cf. paragraphe III.5.2.1). À notre connaissance, un coefficient de Zener $A > 1$ n'a jamais été

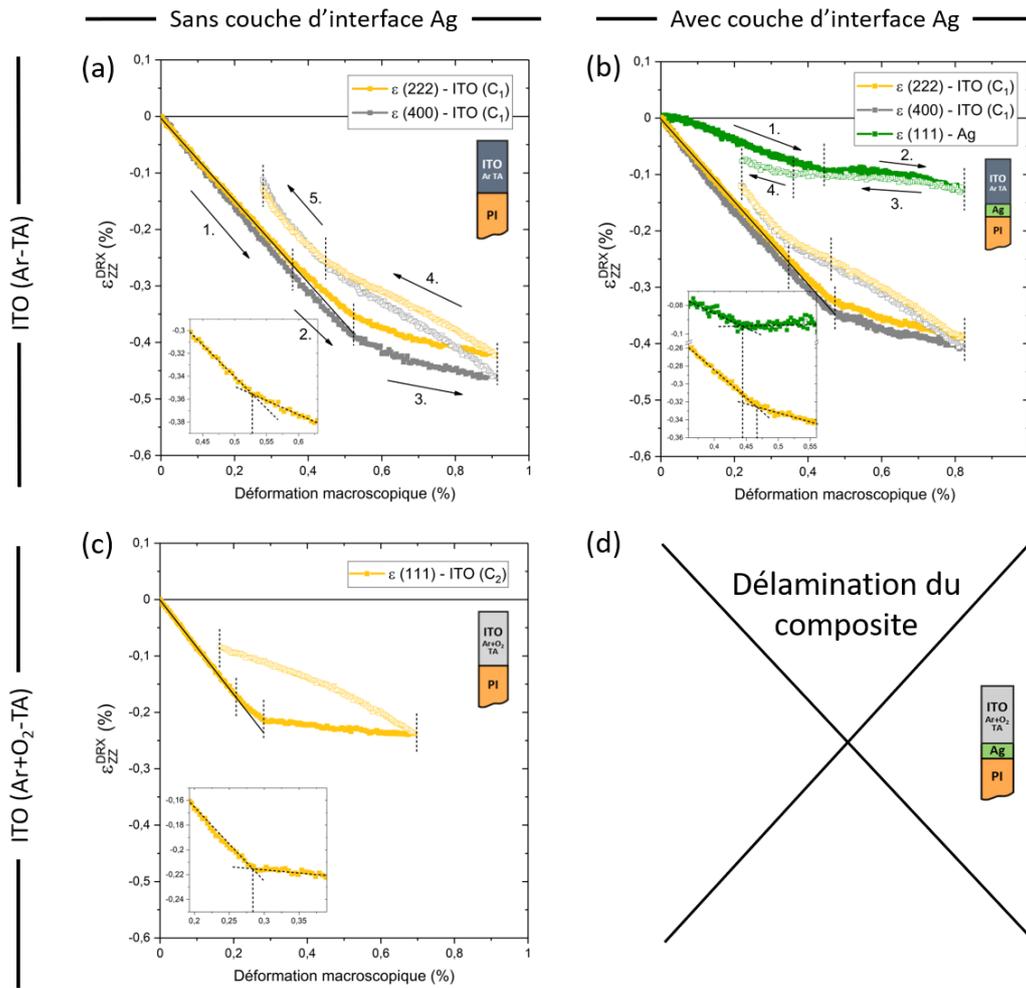


FIGURE V.19 – Évolutions des déformations élastiques ϵ_{ZZ}^{DRX} en fonction de la déformation macroscopique mesurées au cours du palier du second cycle thermique. Les symboles pleins correspondent au chargement mécanique tandis que les symboles ouverts correspondent au déchargement. En encart, une vue agrandie de ϵ_{ZZ}^{DRX} met en évidence le changement de pente abrupt au cours du chargement mécanique.

mentionné dans la littérature. Ce basculement d'anisotropie est lié au recuit des échantillons et non au fait que l'expérience soit réalisée en température. En effet, des essais de traction réalisés à température ambiante (non présentés ici) après un recuit à 250°C ont mis en évidence la même anisotropie élastique.

En ce qui concerne la couche déposée avec les conditions (Ar + O₂ – TA), l'anisotropie élastique ne peut pas être calculée en raison d'une constante de texture $\langle 111 \rangle$ trop importante. En revanche, le calcul a pu être réalisé sur un échantillon déposé avec les mêmes conditions d'élaboration après un recuit à 250°C. Le résultat montre un rapport des déformations similaire, de l'ordre de 1,1, ce qui permet de conclure que le changement d'anisotropie élastique est principalement relié à une diminution globale des défauts dans le matériau.

Comportement mécanique de la couche d'Ag

En raison de la délamination du composite ITO (Ar + O₂ - TA)/Ag/PI, seul le cas de l'échantillon ITO (Ar - TA)/Ag/PI est ici discuté (figure V.19).

Le cycle de la déformation élastique de la couche d'Ag au cours de l'essai de traction peut se décrire en quatre étapes. Une première étape où la déformation élastique décroît de façon linéaire. Le début de la seconde étape se caractérise ensuite par un changement abrupt de ε_{ZZ}^{DRX} qui reste stable jusqu'à la fin du chargement mécanique. Au cours du déchargement, la déformation élastique évolue dans une troisième étape de façon identique à la seconde. Enfin, une quatrième étape peut être identifiée en fin d'expérience, caractérisée par un léger retour de la déformation élastique vers son état initial.

Ce comportement global est caractéristique d'un matériau fragile. La comparaison avec la même expérience, réalisée avant recuit sur un échantillon déposé avec des conditions identiques (cf. annexe F), met en évidence la différence de comportement mécanique entre les deux résultats. Nous montrons donc, à travers cette expérience, un changement du comportement mécanique de l'Ag en température.

Intégrité mécanique

Comme expliqué dans les chapitres précédents, le changement de pente abrupt de ε_{ZZ}^{DRX} est la signature de l'apparition de fissures dans le matériau. Dans le cas présent, il est possible de déterminer la déformation macroscopique à laquelle le seuil d'apparition des fissures intervient pour chacune des couches. Celui-ci peut être directement mesuré sur la figure V.19 en considérant comme référence le début de l'essai de traction réalisé à la température de recuit. Or, nous avons montré dans le paragraphe V.2.5 qu'il existe une déformation dans le plan appliquée provenant des contraintes résiduelles thermiques. Cette déformation peut être prise en compte dans le but de déterminer un seuil d'apparition des fissures ayant pour référence la température ambiante. Ce seuil, que l'on appellera seuil (corrigé), est défini comme la somme du seuil d'apparition des fissures mesuré et de la déformation dans le plan liée à la contrainte thermique (équation V.3). Cette déformation thermique est calculée à partir des coefficients de dilatation thermique de l'ITO ($7,2 \times 10^{-6} K^{-1}$ [133]), de l'Ag ($19 \times 10^{-6} K^{-1}$ [134]) et du substrat ($20 \times 10^{-6} K^{-1}$).

$$\text{Seuil (corrigé)} = \text{Seuil (mesuré)} - (\alpha_{film} - \alpha_{substrat}) / \Delta T \quad (V.3)$$

Les différentes valeurs du seuil d'apparition des fissures obtenues en considérant comme référence la température de recuit et la température ambiante (seuil (mesuré) et seuil (corrigé)) sont résumées dans le tableau V.5.

TABLEAU V.5 – Seuil d'apparition des fissures déterminé par DRX.

Nom usuel	Température du palier (°C)	Seuil d'apparition des fissures DRX (%)			
		Seuil (mesuré)		Seuil (corrigé)	
		ITO	Ag	ITO	Ag
ITO (Ar-TA)/PI	252	0,58	×	0,87	×
ITO (Ar-TA)/Ag/PI	262	0,47	0,44	0,78	0,47
ITO (Ar+O ₂ -TA)/PI	272	0,28	×	0,6	×
ITO (Ar+O ₂ -TA)/Ag/PI	272	×	×	×	×

Tout d'abord, notons que la prise en compte des contraintes thermiques amplifie davantage le seuil (corrigé) dans le cas de l'ITO par rapport celui de l'Ag. Cela s'explique par la différence plus importante entre les coefficients de dilatation thermique de l'ITO et du substrat que celle entre l'Ag et le substrat. En conséquence, la couche d'Ag recuite apparaît comme étant la couche la moins résistante mécaniquement dans le composite.

La comparaison des valeurs de seuil d'apparition des fissures obtenues par DRX avec les celles obtenues à partir des mesures électriques est discutée ci-après, en regard des déformations résiduelles intrinsèques.

V.5.2 Évolution des résistances par carré totales en fonction de la déformation macroscopique

La variation relative de la résistance par carré totale est tracée sur la figure V.20 pour les trois échantillons dont le comportement mécanique a été présenté ci-avant. Le début de l'essai a été représenté de façon à montrer les premiers stades, avant la fissuration du composite.

L'évolution des résistances R_T est dans un premier temps constante puis, dans un second temps, présente une croissance abrupte, caractéristique de l'apparition des fissures dans le matériau. Notons que le bruit important des mesures rend l'exploitation des données dans le domaine linéaire difficile. Par conséquent, la piézorésistivité des différents échantillons n'est pas discutée dans ce chapitre.

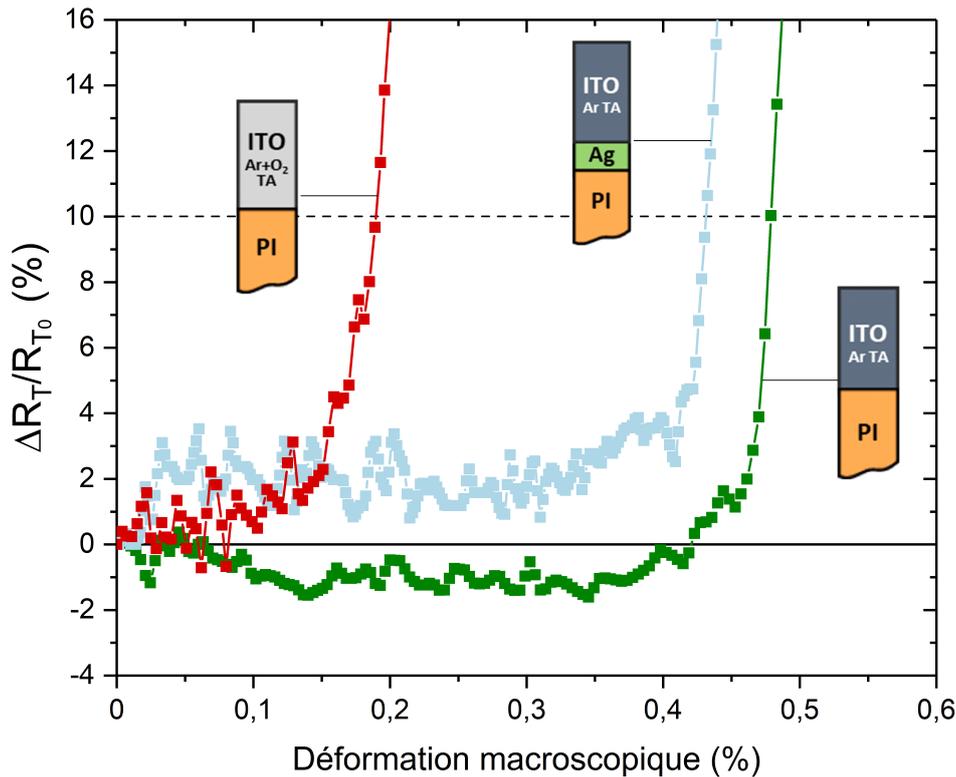


FIGURE V.20 – Variation relative de la résistance par carré totale $\Delta R_T/R_{T_0}$ en fonction de la déformation macroscopique. La ligne en pointillés noire indique le critère de détermination du seuil d'apparition des fissures à 10 %.

TABLEAU V.6 – Seuil d'apparition des fissures déterminé à partir de la variation relative de la résistance électrique par carré totale $\Delta R_T/R_{T_0}$.

Nom usuel	Température du palier (°C)	Seuil d'apparition des fissures $\Delta R_T/R_{T_0}$ (%)	
		Seuil (mesuré)	Seuil (corrigé)
ITO (Ar-TA)/PI	252	0,47	0,76
ITO (Ar-TA)/Ag/PI	262	0,43	0,46
ITO (Ar+O ₂ -TA)/PI	272	0,19	0,51
ITO (Ar+O ₂ -TA)/Ag/PI	272	×	×

Concernant l'intégrité électrique des échantillons, le critère de +1 % appliqué dans les chapitres III et III jusqu'à maintenant pour déterminer le seuil d'apparition des fissures (cf. paragraphe II.3.6.4) est inadapté dans le cas présent en raison du bruit des mesures. Nous choisissons donc d'appliquer le critère de 10 % d'augmentation défini dans les travaux de Y. Leterrier *et al.* [8]. Les déformations macroscopiques auxquelles sont mesurées les seuils d'apparition des fissures sont résumés dans le tableau V.6. À nouveau, de façon similaire à l'analyse réalisée pour les mesures DRX, les valeurs sont présentées en considérant comme

référence la température de recuit et la température ambiante (seuil (mesuré) et seuil (corrigé), cf. équation V.3). Dans le cas de l'échantillon ITO(Ar – TA)/Ag/PI, nous avons considéré que la majorité de la conduction électrique se faisait par la couche d'Ag, par conséquent, le calcul du seuil (corrigé) est réalisé en prenant en compte la déformation ε_{XX} (thermique) de la couche d'Ag uniquement.

V.5.3 Discussion sur l'intégrité mécanique et électrique

La comparaison entre les seuils d'apparition de fissures déterminés à partir des mesures DRX pour chacune des couches et à partir des mesures électriques des composites est réalisée sur la figure V.21. Cette comparaison est faite entre les seuils (corrigé) précédemment définis et mis en regard des déformations résiduelles intrinsèques déterminées pour les deux échantillons sans couche d'interface d'Ag et ayant subi un recuit *ex situ* (cf. paragraphe V.4.1.4). La déformation résiduelle mécanique a été calculée (cf. Annexe C) afin de faciliter la comparaison avec les seuils d'apparition des fissures. Rappelons que l'objectif est de vérifier l'effet bénéfique des contraintes résiduelles intrinsèques de compression sur l'intégrité des échantillons [8].

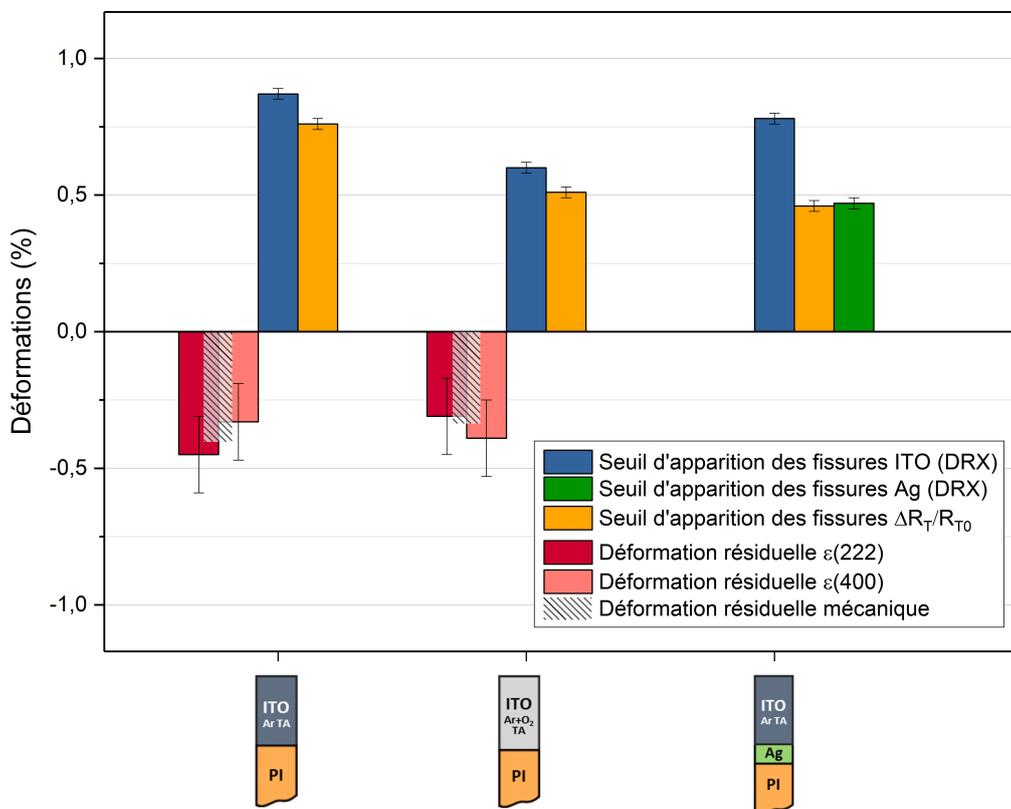


FIGURE V.21 – Résumé du seuil d'apparition des fissures obtenus à partir des mesures DRX pour l'ITO et l'Ag et à partir des mesures des résistances totales $\Delta R_T/R_{T0}$ mis en regard des déformations résiduelles.

Tout d'abord, le seuil d'apparition des fissures est systématiquement mesuré à une déformation inférieure à celle du seuil d'apparition des fissures mesuré par DRX. Ce résultat est concordant avec les observations discutées dans le chapitre III (cf. paragraphe III.5.4). Dans le cas de l'échantillon ITO(Ar – TA)/Ag/PI, la comparaison des seuils semble indiquer que c'est la fissuration dans la couche d'Ag qui a initié la dégradation de la conduction électrique dans le composite. Dans ce type d'architecture, l'analyse des contraintes résiduelles associée à chaque couche est nécessaire et doit être réalisée pour conclure sur la résistance mécanique des couches d'Ag et d'ITO.

En ce qui concerne l'intégrité des couches d'ITO déposées sur le substrat en polyimide, la déformation macroscopique à laquelle est mesurée le seuil d'apparition des fissures est supérieur à la déformation résiduelle des échantillons. Ce constat suggère que les couches d'ITO fissurent dans un état de contraintes en tension dans le cas des échantillons ITO(Ar – TA)/PI et ITO(Ar + O₂ – TA)/PI. Rappelons que dans le chapitre III, il a été conclu que les échantillons déposés avec les mêmes conditions d'élaboration fissuraient dans un état de contraintes en compression en suivant ce même raisonnement. Ici, nous montrons donc que l'intégrité mécanique et électriques des couches lors d'un essai de traction équi-biaxiale est améliorée en température (à environ 260°C).

Par ailleurs, les valeurs du seuil d'apparition des fissures de la couche d'ITO déposée avec un flux d'O₂ sont environ 30 % plus faibles par rapport à la couche d'ITO déposée sans flux d'O₂. Ce résultat est en parti expliqué par une diminution de 15 % des déformations résiduelles de compression macroscopique. Cependant, ce dernier élément ne suffit pas pour expliquer le comportement moins résistant de cet échantillon. Nous faisons l'hypothèse que la structure de type fluorine, obtenue après le recuit dans ce cas particulier, est à l'origine du comportement mécanique intrinsèquement moins résistant de l'ITO.

V.6 Synthèse

L'influence des conditions d'élaboration (flux d'O₂ ou non) et de l'architecture des composites (couche d'interface d'Ag ou non) sur les modifications microstructurales opérées au cours d'un recuit à une température de palier proche de 260°C, a été étudiée .

Il a été montré que l'apport d'énergie dans le cas où l'ITO est déposé avec les conditions (Ar-TA) conduisait à une restauration des défauts de type oxygène en interstitiel dans le matériau. Ce mécanisme entraîne une augmentation de la conductivité électrique qui peut être

reliée à une augmentation du nombre de porteurs de charge. Avec l'ajout d'une couche d'interface d'Ag, nous avons mis en évidence une corrélation entre la diminution de la conduction électrique au cours du recuit et la diminution importante de la distance interréticulaire des plans (111) de la couche d'Ag parallèles à la surface. Malgré une hypothèse avancée dans ce chapitre, il conviendra de réaliser des mesures complémentaires, et en particulier de contraintes résiduelles, afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents.

Dans le cas où l'ITO est déposé avec les conditions (Ar + O₂ – TA), une transition de phase, à notre connaissance jamais mentionnée dans la littérature, a été observée à une température de recuit comprise entre 180 et 190°C. Nous avons émis l'hypothèse d'une réorganisation du sous réseau anionique conduisant à une transition d'une phase de type bixbyite vers une phase de type fluorine. Elle s'accompagne également d'une diminution importante de l'ordre de 88 % de la résistance totale R_T de la couche. Avec une couche d'interface d'Ag, nous avons constaté un ralentissement de la cinétique de transition de phase, conduisant à un état biphasé en fin de recuit. Dans ces conditions, la couche d'Ag ne présente pas de changement microstructural important mais est à l'origine de la délamination du composite.

L'analyse du comportement électro-mécanique des échantillons à une température de palier proche de 260°C, a révélé la présence d'un domaine élasto-plastique dans le comportement mécanique de l'ITO qui a été associée à un mécanisme de glissement aux joints de grains. En revanche, la couche d'Ag après le recuit, dans le cas où la couche n'est pas délaminée, affiche un comportement fragile en température. Ces résultats préliminaires qui contredisent ce qui est attendu pour ces matériaux, nécessitent des mesures complémentaires.

Concernant l'anisotropie élastique, nous avons identifié dans le domaine élastique un rapport des déformations élastiques de l'ITO $\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(400)/\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(222) \simeq 1,1$. Avec un coefficient de Zener supérieur à 1, la direction [111] est plus rigide que la direction [100]. À notre connaissance, ce basculement de l'anisotropie élastique de la phase bixbyite, attribué à l'influence du recuit des couches, n'a pas été mentionné dans la littérature. Remarquons, en outre, que le coefficient de Zener est également supérieur à 1 pour la phase cristalline de type fluorine.

L'intégrité mécanique des composites a été évaluée grâce à la combinaison des mesures DRX et électriques. En prenant en compte la déformation appliquée liée aux contraintes ther-

miques et en comparant les seuils d'apparition des fissures aux déformations résiduelles intrinsèques, il a été conclu que l'intégrité électrique et mécanique des composites a été améliorée au cours d'essais de traction équi-biaxiale à une température de palier proche de 260°C. Néanmoins, le seuil d'apparition des fissures qui est plus faible dans le cas de l'échantillon ITO(Ar + O₂ - TA)/PI, est attribuée à la structure fluorine qui conduirait à un comportement mécanique moins résistant.

Conclusion générale

Les travaux de recherche réalisés et rapportés dans ce manuscrit de thèse ont pour objectif d'établir une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans le comportement électro-mécanique de systèmes composites à base d'ITO, lorsque ceux-ci sont soumis à une déformation équi-biaxiale. Les expériences sont majoritairement basées sur l'utilisation de la diffraction des rayons X, qui est une des rares techniques permettant de sonder la structure cristallographique, et ainsi de mesurer la déformation élastique de chacun des constituants d'un composite au cours d'essais continus de traction. Au regard de la rapidité des processus mis en jeu, de la faible épaisseur des couches minces et de la disponibilité de la machine de traction biaxiale, il a été nécessaire d'effectuer les mesures de diffraction sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Plus exactement, cinq campagnes de mesures ont été nécessaires pour mener à bien ce travail de thèse.

En combinant simultanément ces mesures de diffraction à des mesures par corrélation d'images numériques (pour déterminer la déformation macroscopique appliquée), et à des mesures de résistivité électrique basées sur la méthode de Van der Pauw, nous avons ouvert un champ d'investigation unique non encore égalé à notre connaissance. Ce nouveau dispositif a ainsi été mis à profit pour mener une analyse approfondie du comportement électro-mécanique de couches minces d'ITO déposées sur des substrats en polyimide.

Trois études ont été menées afin de comprendre, dans un premier temps, le rôle de la microstructure de l'ITO, et, dans un second temps, le rôle de l'architecture du composite dans le comportement électro-mécanique de matériaux composites, lorsqu'une couche d'ITO est associée à une couche métallique (Ag).

Dans une première étude, nous avons déposé par pulvérisation ionique des films minces d'ITO, d'une épaisseur de 400 nm, sur des substrats en polyimide. Trois conditions de dépôt ont été sélectionnées pour élaborer des films minces ayant des microstructures différentes. Ces trois paramètres sont l'ion de pulvérisation (Ar ou Xe), l'insertion d'un flux d'O₂ (5 sccm ou

0 sccm) et la température de dépôt (à température ambiante ou à 100°C). Un travail préliminaire important a été réalisé afin de caractériser l'influence de chaque condition d'élaboration sur la microstructure des films minces. Tout d'abord, les dépôts réalisés par pulvérisation ionique sont très énergétiques, ce qui entraîne un phénomène de martèlement atomique qui agit comme une assistance ionique au cours du dépôt. Cela justifie que les couches obtenues sont majoritairement cristallines (même lorsqu'elles sont déposées à température ambiante), fortement contraintes en compression et adhérentes au substrat (formation d'une couche d'interface). Dans le cas des dépôts réalisés avec l'ion Ar, ce phénomène de martèlement, particulièrement présent, induit une amélioration de la cristallinité des couches et une augmentation des contraintes résiduelles de compression, pouvant atteindre -2,6 GPa. L'introduction d'un flux d'O₂ de 5 sccm favorise la formation de films minces d'ITO présentant une forte texture. Cela entraîne également une augmentation des contraintes résiduelles de compression, qui peut s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre de défauts ponctuels comme des interstitiels d'oxygène. Enfin, l'élaboration des couches d'ITO à 100°C conduit à des films minces moins texturés et avec un taux de contraintes résiduelles moins important, attribué à une diminution du nombre de défauts.

En ce qui concerne les propriétés électriques et optiques, l'introduction d'un flux d'O₂ provoque une diminution du nombre de lacunes d'oxygène, entraînant la diminution du nombre de porteurs de charge et l'augmentation de la mobilité des électrons. En parallèle, nous avons vérifié qu'une augmentation du nombre de porteurs de charge diminue fortement la transparence des films minces. Notons que le meilleur compromis entre une bonne conductivité électrique et une bonne transparence optique est atteint pour l'échantillon déposé avec l'ion Ar et un flux d'O₂. Dans ce cas, le facteur de mérite, égal à $\Phi_H = 5,2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, est issu d'une transmission optique $T > 75\%$ dans le domaine visible et d'une résistivité électrique $\rho = 1,5 \times 10^{-3} \Omega.cm$.

L'objectif principal de cette première étude est de mieux comprendre l'influence de la microstructure sur le comportement électro-mécanique de l'ITO. Des essais de traction équi-biaxiale ont été réalisés sur chacun des échantillons, à des déformations faibles (< 1,3 % de déformation macroscopique appliquée au composite film-substrat). Nous avons identifié dans chacun des cas un domaine linéaire associé au régime élastique, au cours duquel le rapport des déformations élastiques associées aux plans (222) et (400) : $\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(400) / \varepsilon_{ZZ}^{DRX}(222)$, a pu être calculé. Ce rapport traduit l'anisotropie élastique des films minces. Nous avons montré que les films minces d'ITO sont, pour la plupart, élastiquement isotropes (c'est-à-dire que le coefficient de Zener A est proche de 1). Néanmoins, l'échantillon déposé avec l'ion Ar et

un flux d'O₂ de 5 sccm présente un rapport des déformations $\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(400)/\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(222) = 0,8$, caractéristique d'un film pour lequel la direction [100] est plus rigide que la direction [111] ($A_{Zener} < 1$). Ce résultat est corrélé à une forte texture observée pour cet échantillon. Le coefficient de Poisson ν a également été mesuré pour chaque expérience. Les valeurs sont comprises entre $\nu = 0,29$ et $\nu = 0,34$. Aucun lien particulier n'a été fait avec la microstructure, cependant cela suggère qu'il est pertinent de déterminer le coefficient de Poisson pour chaque condition d'élaboration.

L'acquisition continue des mesures électriques pendant le régime élastique a permis de quantifier la variation de la résistivité électrique en fonction de la déformation macroscopique, qui est directement liée à la piézorésistivité de l'ITO. La précision et le couplage des mesures permettent de prendre en compte l'influence du changement d'épaisseur (déterminé à partir des mesures DRX) au cours de l'expérience, et donc de définir un facteur de jauge intrinsèque $G_{intr.}$. Les films minces étudiés présentent une piézorésistivité avec un facteur de jauge négatif compris entre $G_{intr.} = -2,9 \pm 0,1$ et $G_{intr.} = -5,1 \pm 0,1$. Des études reportées dans la littérature ont montré que le facteur de jauge diminuait avec la pression d'oxygène. Ce constat n'est pas vérifié dans notre cas, ce qui suggère que d'autres facteurs peuvent avoir une influence sur la piézorésistivité de l'ITO.

En ce qui concerne l'intégrité électrique et mécanique, un seuil d'apparition des fissures, correspondant à la déformation critique à laquelle les fissures se développent, a été estimé, d'une part à la fin du régime élastique mesuré par DRX, et d'autre part à partir de l'augmentation brutale de la résistivité électrique. Cette caractérisation à deux échelles a permis de montrer que les couches déposées avec l'ion Xe sont moins résistants mécaniquement que celles déposées avec l'ion Ar. Ces résultats peuvent être reliés aux contraintes résiduelles en compression qui sont bénéfiques pour l'intégrité mécanique de l'ITO. Cependant, en appliquant ce dernier raisonnement, il apparaît que les couches fissurent alors qu'elles sont dans un état de contrainte en compression. Ceci est plus marqué pour les couches déposées avec l'ion Ar. L'hypothèse d'un plus grand nombre de défauts en surface, à partir desquels les fissures sont initiées, est aussi proposé pour expliquer ce résultat.

Dans une seconde étude, le rôle de l'empilement des couches d'ITO (70 nm) et d'Ag (18 nm) sur le comportement électro-mécanique de systèmes composites a été analysé. En effet, l'ITO peut être associé à une fine couche métallique dans certains dispositifs électroniques afin d'améliorer les propriétés électriques, tout en conservant une bonne transparence optique. Par conséquent, nous avons souhaité comprendre quelle est l'influence d'une couche d'Ag dans

le comportement électro-mécanique global, au travers d'expériences menées sur des échantillons avec différents empilements. Cinq types d'architectures déposées sur le substrat PI ont été étudiés : une tricouche composée d'une couche d'Ag confinée entre deux couches d'ITO (ITO/Ag/ITO/PI), deux bicouches ITO/Ag/PI et Ag/ITO/PI et deux monocouches ITO/PI et Ag/PI.

Tout d'abord, l'analyse des diagrammes de diffraction a permis de montrer qu'une couche de 70 nm d'ITO, déposée sur le substrat en polyimide, est amorphe, tandis qu'elle est majoritairement cristalline lorsqu'elle est déposée sur une couche d'Ag. Pour les couches cristallines, nous avons également mis en évidence une importante texture cristallographique $\langle 111 \rangle$. Des mesures initiales des propriétés électriques ont confirmé ce qui était attendu, à savoir que la majorité du transport électrique se faisait au travers de la couche d'Ag, quelle que soit sa position dans le composite.

L'une des forces de la diffraction des rayons X réside dans la possibilité de distinguer chacun des constituants cristallins d'un composite. Ainsi, les comportements mécaniques de l'ITO et de l'Ag ont pu être caractérisés séparément, au cours d'un essai de traction équi-biaxiale. La particularité dans le cas présent, réside dans l'association d'un matériau réputé fragile (ITO) avec un matériau réputé ductile (Ag). Nous avons déterminé la fin du régime élastique dans le cas de l'ITO autour de 1 % de déformation macroscopique pour les deux architectures ITO/Ag/ITO/PI et ITO/Ag/PI. Cette déformation critique est plus importante que celle observée dans la précédente étude (concernant une monocouche d'ITO, d'une épaisseur de 400 nm). La diminution de l'épaisseur des films minces, et conséquemment, de la taille des grains, peut expliquer en partie ce phénomène. Concernant la couche d'Ag, nous avons montré que sa déformation évoluait selon un comportement élasto-plastique dès le début de l'essai pour tous les types d'architecture, sauf lorsque la couche d'Ag est confinée entre deux couches d'ITO. Dans ce dernier cas, la limite d'élasticité a été évaluée à environ 0,35 % de déformation macroscopique. Ce résultat pourrait s'expliquer par un blocage des dislocations aux deux interfaces ITO/Ag ou un blocage du glissement aux joints de grains.

L'évolution de la résistance par carré totale au cours du chargement mécanique, présente un premier domaine linéaire, qui est associé à la piézorésistivité des composites. Dans ce domaine, le facteur de jauge devient positif dès que le composite inclut une couche d'Ag. Comme attendu, le transport des charges est assuré par l'Ag. Notons que la détermination du facteur de jauge peut être mal interprétée lorsque la couche d'Ag est en position superficielle. L'oxydation de la couche métallique, qui est alors directement irradiée sous rayons X synchrotron, est le phénomène qui est suggéré pour justifier l'amplification du

facteur de jauge dans ces conditions. À nouveau, le seuil d'apparition des fissures est obtenu à partir des mesures DRX entre 0,97 % (pour l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI) et 1,02 % (pour l'échantillon ITO/Ag/PI) de déformation macroscopique. Le changement de pente de la déformation élastique, observé de façon simultanée pour les couches d'ITO et d'Ag, suggère que les fissures traversent de façon instantanée les différentes couches cristallines du composite. Dans le cas présent, les seuils d'apparition des fissures, obtenus à partir des mesures électriques, présentent un écart conséquent avec les mesures DRX. En particulier, un seuil d'apparition des fissures est mesuré à 0,35 % de déformation macroscopique pour l'échantillon ITO/Ag/ITO/PI. Cet écart important pourrait être la signature de l'initiation des fissures dans la couche d'ITO amorphe. Ces fissures seraient alors ensuite ralenties par la couche d'Ag. En conclusion, l'ajout d'une couche d'Ag, confinée entre deux couches d'ITO, favorise la conduction électrique mais rend le composite moins résistant mécaniquement par rapport à une monocouche d'ITO. Par contre, l'ajout d'une couche d'interface d'Ag, située entre le substrat et l'ITO, améliore le comportement électro-mécanique du composite.

La dernière des trois études présentées dans ce manuscrit est consacrée à la caractérisation du comportement électro-mécanique, à une température de palier proche de 260 °C (inférieure à la température d'endommagement du substrat). Deux conditions d'élaboration pour l'ITO (ion Ar avec et sans flux d'O₂) et deux architectures (ITO/PI et ITO/Ag/PI) ont été sélectionnées. Dans une première partie, nous avons caractérisé les changements de microstructure opérés au cours d'un premier recuit, grâce à un suivi *in situ* des pics de diffraction et de la résistance par carré totale en fonction de la température. Deux mécanismes de recuit ont été identifiés pour l'ITO selon les conditions d'élaboration.

Lorsque l'ITO est déposé sans flux d'O₂, l'apport d'énergie entraîne une restauration des défauts et conduit à une diminution de la résistivité électrique. Avec l'ajout d'une couche d'Ag, un changement important de sa microstructure est observé et attribué à une possible diffusion des interstitiels d'oxygène à travers l'interface ITO/Ag. Lorsque l'ITO est déposé avec un flux d'O₂, une transition de phase a été observée à une température comprise entre 180 et 190 °C. Nous avons fait l'hypothèse que ce changement d'état cristallin, jamais observé pour l'ITO en couches minces, traduit une réorganisation du sous-réseau anionique, correspondant à une transition d'une phase cubique bixbyite vers une phase cubique fluorine. La nouvelle phase créée présente une conduction électrique 80 % plus importante et des contraintes résiduelles de compression de l'ordre de 0,6 GPa. Avec l'ajout d'une couche d'interface d'Ag, la cinétique de changement de phase semble ralentie et conduit à un état biphasé

en fin de recuit. Notons que dans le cas de cet échantillon, le recuit provoque la délamination du système, ce qui entraîne une forte dégradation de la conduction électrique.

Le comportement électro-mécanique des échantillons a été caractérisé au cours du second recuit. Nous avons mis en évidence la présence d'un domaine élasto-plastique dans le comportement mécanique de l'ITO, attribué à un mécanisme de glissement aux joints de grains. Concernant l'anisotropie élastique, nous avons montré que le recuit des couches d'ITO induisait un basculement de l'anisotropie, avec un rapport des déformations élastiques $\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(400) / \varepsilon_{ZZ}^{DRX}(222) \simeq 1,1$. À notre connaissance, ce résultat original n'a pas été mentionné dans la littérature. À nouveau, l'intégrité mécanique et électrique a été caractérisée à partir des mesures DRX et électriques. La quantification des contraintes thermiques a permis de calculer des seuils de fissuration. La comparaison de ces seuils avec les valeurs des contraintes résiduelles intrinsèques dans le cas de l'ITO, montre une amélioration globale de l'intégrité électrique et mécanique en température par rapport aux résultats obtenus dans la première étude. En outre, nous montrons que la phase cubique fluorine est moins résistante mécaniquement que la phase cubique bixbyite, ce qui met en exergue la forte influence des défauts dans le comportement électro-mécanique de l'ITO.

Ce travail ouvre la voie à plusieurs perspectives. Nous avons étudié l'influence de la microstructure, de l'architecture et de la température sur le comportement électro-mécanique. Pour approfondir ce sujet, il serait également intéressant de modifier la morphologie des films d'ITO, de sorte à introduire une anisotropie mécanique et électrique. Pour cela, le dépôt d'échantillons en incidence oblique (OAD) permettrait d'élaborer des films présentant une morphologie en colonnes inclinées, comme le montre la figure V.22.

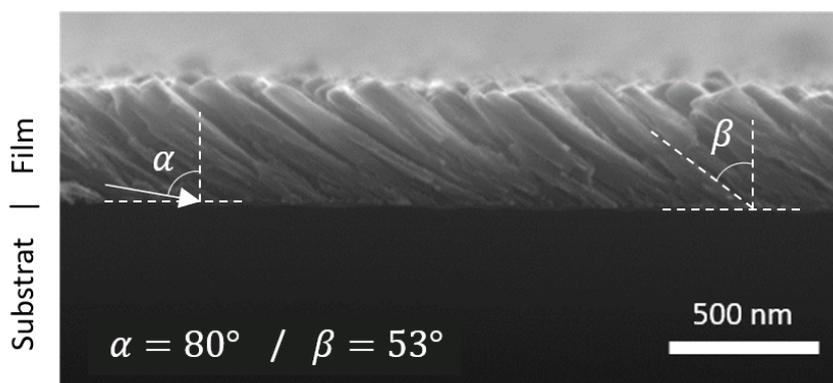


FIGURE V.22 – Micrographie MEB en coupe transverse d'une couche d'ITO déposée avec un angle d'incidence $\alpha = 80^\circ$. L'angle β correspond à l'inclinaison des colonnes par rapport à la normale à la surface.

Des travaux préliminaires ont été effectués et ont montré que la déformation élastique n'est pas transmise dans une des deux directions de traction, impliquant des mécanismes de fissuration très différents. Par ailleurs, des simulations par éléments finis via la suite COMSOL Multiphysics peuvent également être réalisés. Par exemple, la simulation de chemins de déformation non équi-biaxiaux pourrait être confrontée à des expériences du même type, réalisées grâce à la machine de traction biaxiale afin de renseigner sur les premiers stades de la fissuration.

À plus long terme, il est possible d'envisager un développement du dispositif expérimental de la ligne de lumière DiffAbs. Par exemple, l'ajout d'un banc à effet Hall, associé à la machine de traction, offrirait la possibilité de caractériser le nombre et la mobilité des porteurs de charge *in situ* tout le long de l'expérience. Toujours dans le but de mieux comprendre les phénomènes liés à la fissuration dans les couches minces, l'observation des fissures par microscopie optique lors des essais de traction pourraient également nous éclairer sur les mécanismes en jeu.

Bibliographie

- [1] Z. Dai, Z. Pan, Z. Wang. *Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation*. *Advanced Functional Materials*, **13(1)**, 9–24 (2003).
- [2] K. Badeker. *Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds*. *Ann. Phys*, **22**, 749 (1907).
- [3] G. Haacke. *Transparent conducting coatings*. *Annual Rev. Material Science* (1977).
- [4] R. G. Gordon. *Criteria for choosing transparent conductors*. *MRS bulletin*, **25(8)**, 52–57 (2000).
- [5] R. A. Afre, N. Sharma, M. Sharon, et al. *Transparent conducting oxide films for various applications : A review*. *Reviews on advanced materials science*, **53(1)**, 79–89 (2018).
- [6] J. A. Rogers, T. Someya, Y. Huang. *Materials and mechanics for stretchable electronics*. *science*, **327(5973)**, 1603–1607 (2010).
- [7] D. R. Cairns, R. P. Witte, D. K. Sparacin, et al. *Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates*. *Applied Physics Letters*, **76(11)**, 1425–1427 (2000).
- [8] Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, et al. *Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays*. *Thin Solid Films*, **460(1-2)**, 156–166 (2004).
- [9] C. Peng, Z. Jia, D. Bianculli, et al. *In situ electro-mechanical experiments and mechanics modeling of tensile cracking in indium tin oxide thin films on polyimide substrates*. *Journal of Applied Physics*, **109(10)**, 103 530 (2011).
- [10] M. Marezio. *Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths*. *Acta Crystallographica*, **20(6)**, 723–728 (1966).
- [11] G. Legeay. *Couches minces amorphes d'ITO : Caractérisation, structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV*. Ph.D. thesis, Rennes 1 (2011).
- [12] F. Fuchs, F. Bechstedt. *Indium-oxide polymorphs from first principles : Quasiparticle electronic states*. *Physical Review B*, **77(15)**, 155 107 (2008).
- [13] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, et al. *Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $in_4sn_3o_{12}$* . *Journal of Solid State Chemistry*, **135(1)**, 140–148 (1998).

- [14] J.-H. Kim, J.-H. Lee, Y.-W. Heo, et al. *Effects of oxygen partial pressure on the preferential orientation and surface morphology of ito films grown by RF magnetron sputtering*. Journal of electroceramics, **23(2)**, 169–174 (2009).
- [15] W. J. Heward, D. J. Swenson. *Phase equilibria in the pseudo-binary $In_2O_3-SnO_2$ system*. Journal of Materials Science, **42(17)**, 7135–7140 (2007).
- [16] O. Warschkow, L. Miljacic, D. E. Ellis, et al. *Interstitial oxygen in tin-doped indium oxide transparent conductors*. Journal of the American Ceramic Society, **89(2)**, 616–619 (2006).
- [17] K. Nomura, Y. Ujihira, S. Tanaka, et al. *Characterization and estimation of ito (indium-tin-oxide) by mössbauer spectrometry*. Hyperfine Interactions, **42(1)**, 1207–1210 (1988).
- [18] O. Mryasov, A. Freeman. *Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior*. Physical Review B, **64(23)**, 233 111 (2001).
- [19] M. N. Tripathi, K. Shida, R. Sahara, et al. *First-principles analysis of structural and opto-electronic properties of indium tin oxide*. Journal of Applied Physics, **111(10)**, 103 110 (2012).
- [20] N. Yamada, I. Yasui, Y. Shigesato, et al. *Doping mechanisms of Sn in In_2O_3 powder studied using ^{119}Sn mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction*. Japanese Journal of Applied Physics, **38**, 2856–2862 (1999).
- [21] S. K. Choi, J. I. Lee. *Effect of film density on electrical properties of indium tin oxide films deposited by dc magnetron reactive sputtering*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, **19(5)**, 2043–2047 (2001).
- [22] H. Kim, a. C. Gilmore, A. Pique, et al. *Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*. Journal of applied physics, **86(11)**, 6451–6461 (1999).
- [23] E. Burstein. *Anomalous optical absorption limit in InSb*. Physical review, **93(3)**, 632 (1954).
- [24] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, et al. *Band structure of indium oxide : Indirect versus direct band gap*. Physical review B, **75(15)**, 153 205 (2007).
- [25] O. Bierwagen. *Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto) electronic applications*. Semiconductor Science and Technology, **30(2)**, 024 001 (2015).
- [26] C. Kittel. *Physique de l'état solide : cours et problèmes*. Dunod edition (1953).
- [27] S. Luo, A. Kono, N. Nouchi, et al. *Effective creation of oxygen vacancies as an electron carrier source in tin-doped indium oxide films by plasma sputtering*. Journal of applied physics, **100(11)**, 113 701 (2006).

- [28] D. Vaufrey, M. B. Khalifa, J. Tardy, et al. *ITO-on-top organic light-emitting devices : a correlated study of opto-electronic and structural characteristics*. *Semiconductor science and technology*, **18(4)**, 253 (2003).
- [29] J. C. Fan, J. B. Goodenough. *X-ray photoemission spectroscopy studies of sn-doped indium-oxide films*. *Journal of Applied Physics*, **48(8)**, 3524–3531 (1977).
- [30] P. P. Edwards, M. J. Sienko. *Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media*. *Physical Review B*, **17(6)**, 2575 (1978).
- [31] H. O. H. Odaka, Y. S. Y. Shigesato, T. M. T. Murakami, et al. *Electronic structure analyses of sn-doped In_2O_3* . *Japanese Journal of Applied Physics*, **40(5R)**, 3231 (2001).
- [32] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, et al. *Optical, structural, and electrical properties of indium oxide thin films prepared by the sol-gel method*. *Journal of applied physics*, **82(2)**, 865–870 (1997).
- [33] E. Gerlach, M. Rautenberg. *Ionized impurity scattering in semiconductors*. *Physica status solidi (b)*, **86(2)**, 479–482 (1978).
- [34] H. Kim, J. Horwitz, G. Kushto, et al. *Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films*. *Journal of applied physics*, **88(10)**, 6021–6025 (2000).
- [35] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, et al. *Tin doped indium oxide thin films : Electrical properties*. *Journal of Applied Physics*, **83(5)**, 2631–2645 (1998).
- [36] J. Garnier. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. Ph.D. thesis, Arts et Métiers ParisTech (2009).
- [37] S. Tamulevičius, Š. Meškiniš, K. Šlapikas, et al. *Piezoresistive properties of amorphous carbon based nanocomposite thin films deposited by plasma assisted methods*. *Thin solid films*, **538**, 78–84 (2013).
- [38] R. A. Butera, D. H. Waldeck. *The dependence of resistance on temperature for metals, semiconductors, and superconductors*. *Journal of chemical education*, **74(9)**, 1090 (1997).
- [39] J. Ederth, P. Heszler, A. Hultåker, et al. *Indium tin oxide films made from nanoparticles : models for the optical and electrical properties*. *Thin solid films*, **445(2)**, 199–206 (2003).
- [40] T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li. *Characterization of transparent conducting oxides*. *Mrs Bulletin*, **25(8)**, 58–65 (2000).
- [41] S. Knickerbocker, A. Kulkarni. *Calculation of the figure of merit for indium tin oxide films based on basic theory*. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, **13(3)**, 1048–1052 (1995).

- [42] D. Fraser, H. Cook. *Highly conductive, transparent films of sputtered $In_{2-x}Sn_xO_{3-y}$* . Journal of the Electrochemical Society, **119(10)**, 1368 (1972).
- [43] G. Haacke. *New figure of merit for transparent conductors*. Journal of Applied Physics, **47(9)**, 4086–4089 (1976).
- [44] A. Bhorde, A. Jadhavar, R. Waykar, et al. *(400)-oriented indium tin oxide thin films with high mobility and figure of merit prepared by radio frequency magnetron sputtering*. Thin Solid Films, **704**, 137 972 (2020).
- [45] Z. Chen, W. Li, R. Li, et al. *Fabrication of highly transparent and conductive indium–tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing*. Langmuir, **29(45)**, 13 836–13 842 (2013).
- [46] Z. Xu, P. Chen, Z. Wu, et al. *Influence of thermal annealing on electrical and optical properties of indium tin oxide thin films*. Materials science in semiconductor processing, **26**, 588–592 (2014).
- [47] V. K. Jain, A. P. Kulshreshtha. *Indium-tin-oxide transparent conducting coatings on silicon solar cells and their “figure of merit”*. Solar Energy Materials, **4(2)**, 151–158 (1981).
- [48] K. Zeng, F. Zhu, J. Hu, et al. *Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films*. Thin solid films, **443(1-2)**, 60–65 (2003).
- [49] T. Wittkowski, J. Jorzick, H. Seitz, et al. *Elastic properties of indium tin oxide films*. Thin Solid Films, **398**, 465–470 (2001).
- [50] D. Neerincx, T. Vink. *Depth profiling of thin ito films by grazing incidence x-ray diffraction*. Thin Solid Films, **278(1-2)**, 12–17 (1996).
- [51] C. Peng, Z. Jia, H. Neilson, et al. *In situ electro-mechanical experiments and mechanics modeling of fracture in indium tin oxide-based multilayer electrodes*. Advanced Engineering Materials, **15(4)**, 250–256 (2013).
- [52] Y. Lan, W. Peng, Y. Lo, et al. *Durability under mechanical bending of the indium tin oxide films deposited on polymer substrate by thermionically enhanced sputtering*. Organic Electronics, **11(4)**, 670–676 (2010).
- [53] S. J. Oh, J. H. Kwon, S. Lee, et al. *Unveiling the annealing-dependent mechanical properties of freestanding indium tin oxide thin films*. ACS Applied Materials & Interfaces, **13(14)**, 16 650–16 659 (2021).
- [54] D. Faurie, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, et al. *Study of texture effect on elastic properties of au thin films by x-ray diffraction and in situ tensile testing*. Acta Materialia, **54(17)**, 4503–4513 (2006).

- [55] G. Geandier, D. Thiaudière, R. N. Randriamazaoro, et al. *Development of a synchrotron biaxial tensile device for in situ characterization of thin films mechanical response*. Review of Scientific Instruments, **81(10)**, 103 903 (2010).
- [56] W. Voigt. *Lehrbuch der kristallphysik :(mit ausschluss der kristalloptik)*, volume 34. BG Teubner (1910).
- [57] A. Reuß. *Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle*. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, **9(1)**, 49–58 (1929).
- [58] J. D. Eshelby. *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems*. Proceedings of the royal society of London. Series A. Mathematical and physical sciences, **241(1226)**, 376–396 (1957).
- [59] E. Kröner. *Berechnung der elastischen konstanten des vielkristalls aus den konstanten des einkristalls*. Zeitschrift für Physik, **151(4)**, 504–518 (1958).
- [60] P. Guo, R. D. Schaller, L. E. Ocola, et al. *Gigahertz acoustic vibrations of elastically anisotropic indium–tin-oxide nanorod arrays*. Nano letters, **16(9)**, 5639–5646 (2016).
- [61] M. Veith, C. Bubel, I. Grobelsek. *Investigation of morphological and electrical characteristics of tin doped indium oxide layers produced by a quasi single source precursor system*. Thin solid films, **524**, 67–74 (2012).
- [62] A. Fiorillo, C. Critello, S. Pullano. *Theory, technology and applications of piezoresistive sensors : A review*. Sensors and Actuators A : Physical, **281**, 156–175 (2018).
- [63] K. E. Petersen. *Silicon as a mechanical material*. Proceedings of the IEEE, **70(5)**, 420–457 (1982).
- [64] C. Ortolland. *Etude des effets des contraintes mécaniques induites par les procédés de fabrication sur le comportement électrique des transistors CMOS des nœuds technologiques 65nm et en deça*. Ph.D. thesis, thèse de doctorat (2006).
- [65] C. S. Smith. *Piezoresistance effect in germanium and silicon*. Physical review, **94(1)**, 42 (1954).
- [66] R. Rafael. *Étude des propriétés piézorésistives de jonctions tunnel MIM pour la réalisation de jauges de déformations*. Ph.D. thesis, Université de Lyon (2018).
- [67] M. R. Werner, W. R. Fahrner. *Review on materials, microsensors, systems and devices for high-temperature and harsh-environment applications*. IEEE Transactions on Industrial Electronics, **48(2)**, 249–257 (2001).

- [68] H. Fang, T. Miller, B. Rogers, et al. *Effect of oxygen content on piezoresistivity of indium tin oxide thin films prepared by pulsed laser deposition*. *Journal of applied physics*, **97(8)**, 083 502 (2005).
- [69] S. Dyer, O. Gregory, P. Amons, et al. *Preparation and piezoresistive properties of reactively sputtered indium tin oxide thin films*. *Thin Solid Films*, **288(1-2)**, 279–286 (1996).
- [70] S. Yang, C. Zhang, X. Chang, et al. *Effect of heat treatment atmosphere on the piezoresistivity of indium tin oxide ceramic strain sensor*. *Ceramics International*, **45(14)**, 17 048–17 053 (2019).
- [71] R. S. Datta, N. Syed, A. Zavabeti, et al. *Flexible two-dimensional indium tin oxide fabricated using a liquid metal printing technique*. *Nature Electronics*, **3(1)**, 51–58 (2020).
- [72] J. W. Hutchinson, Z. Suo. *Mixed mode cracking in layered materials*. *Advances in applied mechanics*, **29**, 63–191 (1991).
- [73] J. Marthelot, B. Roman, J. Bico. *Rupture et délamination de films minces*. *Reflète de la physique*, **(50)**, 26–29 (2016).
- [74] J. Beuth Jr. *Cracking of thin bonded films in residual tension*. *International Journal of Solids and Structures*, **29(13)**, 1657–1675 (1992).
- [75] Y. Leterrier, L. Boogh, J. Andersons, et al. *Adhesion of silicon oxide layers on poly (ethylene terephthalate). i : Effect of substrate properties on coating's fragmentation process*. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **35(9)**, 1449–1461 (1997).
- [76] M. Thouless, Z. Li, N. Douville, et al. *Periodic cracking of films supported on compliant substrates*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **59(9)**, 1927–1937 (2011).
- [77] I. B. Cheikh, G. Parry, D. Dalmas, et al. *Analysis of the multi-cracking mechanism of brittle thin films on elastic-plastic substrates*. *International Journal of Solids and Structures*, **180**, 176–188 (2019).
- [78] Y. Leterrier, D. Pellaton, D. Mendels, et al. *Biaxial fragmentation of thin silicon oxide coatings on poly (ethylene terephthalate)*. *Journal of Materials Science*, **36(9)**, 2213–2225 (2001).
- [79] D. Faurie, F. Zighem, P. Godard, et al. *In situ x-ray diffraction analysis of 2d crack patterning in thin films*. *Acta Materialia*, **165**, 177–182 (2019).
- [80] H. Machinaga, E. Ueda, A. Mizuike, et al. *Effects of annealing temperature on mechanical durability of indium-tin oxide film on polyethylene terephthalate substrate*. *Thin Solid Films*, **559**, 36–39 (2014).
- [81] Z. Chen, B. Cotterell, W. Wang. *The fracture of brittle thin films on compliant substrates in flexible displays*. *Engineering Fracture Mechanics*, **69(5)**, 597–603 (2002).

- [82] M. N. Saleh, G. Lubineau. *Understanding the mechanisms that change the conductivity of damaged ito-coated polymeric films : A micro-mechanical investigation*. Solar energy materials and solar cells, **130**, 199–207 (2014).
- [83] P. A. Gruber, J. Böhm, F. Onuseit, et al. *Size effects on yield strength and strain hardening for ultra-thin cu films with and without passivation : A study by synchrotron and bulge test techniques*. Acta Materialia, **56(10)**, 2318–2335 (2008).
- [84] S. Eve, N. Huber, O. Kraft, et al. *Development and validation of an experimental setup for the biaxial fatigue testing of metal thin films*. Review of scientific instruments, **77(10)**, 103 902 (2006).
- [85] L. Chevalier, S. Calloch, F. Hild, et al. *Digital image correlation used to analyze the multiaxial behavior of rubber-like materials*. European Journal of Mechanics-A/Solids, **20(2)**, 169–187 (2001).
- [86] E. Hearn. *Chapter 15—theories of elastic failure*. Mechanics of Materials, **1**, 401–429 (1997).
- [87] S. Djaziri. *Élasticité et endommagement sous chargement bi-axial de nano-composites W/Cu en couches minces sur polyimide : apport des techniques synchrotrons*. Ph.D. thesis, Poitiers (2012).
- [88] W. Price. *Electric potential and current distribution in a rectangular sample of anisotropic material with application to the measurement of the principal resistivities by an extension of van der pauw's method*. Solid-State Electronics, **16(7)**, 753–762 (1973).
- [89] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, et al. *Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der pauw measurements*. Physical Review B, **70(16)**, 165 307 (2004).
- [90] S. Hurand, T. Chommaux, P.-O. Renault, et al. *Easy and computer-time-saving implementation of the van der pauw method including anisotropy and probe positioning correction factors using approximate closed-form analytical functions*. Review of Scientific Instruments, **93(5)**, 053 907 (2022).
- [91] O. Philips'Gloeilampenfabrieken. *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Rep, **13(1)**, 1–9 (1958).
- [92] J. G. Webster. *The measurement, instrumentation and sensors handbook*, volume 14. CRC press (1998).
- [93] F. Hild, S. Roux. *Digital image correlation : from displacement measurement to identification of elastic properties—a review*. Strain, **42(2)**, 69–80 (2006).

- [94] M. Hall, V. Veeraraghavan, H. Rubin, et al. *The approximation of symmetric x-ray peaks by pearson type VII distributions*. Journal of Applied Crystallography, **10(1)**, 66–68 (1977).
- [95] C.-H. Chung, T.-B. Song, B. Bob, et al. *Solution-processed flexible transparent conductors composed of silver nanowire networks embedded in indium tin oxide nanoparticle matrices*. Nano Research, **5(11)**, 805–814 (2012).
- [96] J. Txintxurreta, E. G-Berasategui, R. Ortiz, et al. *Indium tin oxide thin film deposition by magnetron sputtering at room temperature for the manufacturing of efficient transparent heaters*. Coatings, **11(1)**, 92 (2021).
- [97] W. S. Cleveland. *Robust locally weighted regression and smoothing scatterplots*. Journal of the American statistical association, **74(368)**, 829–836 (1979).
- [98] B. Lacroix, A. Santos, S. Hurand, et al. *Nanostructure and physical properties control of indium tin oxide films prepared at room temperature through ion beam sputtering deposition at oblique angles*. The Journal of Physical Chemistry C, **123(22)**, 14 036–14 046 (2019).
- [99] D. Hoffman, J. A. Thornton. *The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures*. Thin Solid Films, **45(2)**, 387–396 (1977).
- [100] F. d’Heurle, J. Harper. *Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering*. Thin Solid Films, **171(1)**, 81–92 (1989).
- [101] B. Lacroix. *Influence des défauts cristallins sur les changements de phase induits par faisceaux d’ions dans les films minces d’oxyde d’yttrium Y_2O_3* . Ph.D. thesis, Poitiers (2009).
- [102] A. M. Gheidari, F. Behafarid, G. Kavei, et al. *Effect of sputtering pressure and annealing temperature on the properties of indium tin oxide thin films*. Materials Science and Engineering : B, **136(1)**, 37–40 (2007).
- [103] A. K. Kulkarni, K. Schulz, T.-S. Lim, et al. *Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates*. Thin Solid Films, **308**, 1–7 (1997).
- [104] G. Legeay, X. Castel. *A gradual annealing of amorphous sputtered indium tin oxide : Crystalline structure and electrical characteristics*. Thin Solid Films, **520(11)**, 4021–4025 (2012).
- [105] N. M. Ahmed, F. A. Sabah, H. Abdulgafour, et al. *The effect of post annealing temperature on grain size of indium-tin-oxide for optical and electrical properties improvement*. Results in Physics, **13**, 102 159 (2019).
- [106] J.-W. Park, G. Kim, S.-H. Lee, et al. *The effect of film microstructures on cracking of transparent conductive oxide (TCO) coatings on polymer substrates*. Surface and Coatings Technology, **205(3)**, 915–921 (2010).

- [107] D. P. Pham, B. T. Phan, H. T. Nguyen, et al. *Control of preferred (222) crystalline orientation of sputtered indium tin oxide thin films*. *Thin Solid Films*, **570**, 16–19 (2014).
- [108] P. Thilakan, J. Kumar. *Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ito thin films*. *Vacuum*, **48(5)**, 463–466 (1997).
- [109] C.-H. Liang, S.-C. Chen, X. Qi, et al. *Influence of film thickness on the texture, morphology and electro-optical properties of indium tin oxide films*. *Thin Solid Films*, **519(1)**, 345–350 (2010).
- [110] Y. S. Jung. *A spectroscopic ellipsometry study on the variation of the optical constants of tin-doped indium oxide thin films during crystallization*. *Solid state communications*, **129(8)**, 491–495 (2004).
- [111] J. Tauc. *Amorphous and liquid semiconductors*. Springer Science & Business Media (2012).
- [112] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk. *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra* (2018).
- [113] S. Djaziri, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, et al. *Comparative study of the mechanical properties of nanostructured thin films on stretchable substrates*. *Journal of Applied Physics*, **116(9)**, 093 504 (2014).
- [114] J.-A. Jeong, H.-K. Kim. *Low resistance and highly transparent ITO–Ag–ITO multilayer electrode using surface plasmon resonance of Ag layer for bulk-heterojunction organic solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93(10)**, 1801–1809 (2009).
- [115] Y.-S. Park, K.-H. Choi, H.-K. Kim. *Room temperature flexible and transparent ITO/Ag/ITO electrode grown on flexible PES substrate by continuous roll-to-roll sputtering for flexible organic photovoltaics*. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **42(23)**, 235 109 (2009).
- [116] K. Sibin, G. Srinivas, H. Shashikala, et al. *Highly transparent and conducting ITO/Ag/ITO multilayer thin films on FEP substrates for flexible electronics applications*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **172**, 277–284 (2017).
- [117] C. Guillén, J. Herrero. *ITO/metal/ITO multilayer structures based on Ag and Cu metal films for high-performance transparent electrodes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92(8)**, 938–941 (2008).
- [118] Y.-S. Park, H.-K. Park, J.-A. Jeong, et al. *Comparative investigation of transparent ITO/Ag/ITO and ITO/Cu/ITO electrodes grown by dual-target DC sputtering for organic photovoltaics*. *Journal of the Electrochemical Society*, **156(7)**, H588 (2009).
- [119] J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, et al. *Highly flexible transparent electrodes for organic light-emitting diode-based displays*. *Applied Physics Letters*, **85(16)**, 3450–3452 (2004).

- [120] T.-H. Kim, S.-H. Park, D.-H. Kim, et al. *Roll-to-roll sputtered ITO/Ag/ITO multilayers for highly transparent and flexible electrochromic applications*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **160**, 203–210 (2017).
- [121] Y. Kim, J. Park, D. Choi, et al. *ITO/Au/ITO multilayer thin films for transparent conducting electrode applications*. *Applied Surface Science*, **254(5)**, 1524–1527 (2007).
- [122] Y. Cao, S. Allameh, D. Nankivil, et al. *Nanoindentation measurements of the mechanical properties of polycrystalline Au and Ag thin films on silicon substrates : Effects of grain size and film thickness*. *Materials Science and Engineering : A*, **427(1-2)**, 232–240 (2006).
- [123] S. Y. Ryu, J. H. Noh, B. H. Hwang, et al. *Transparent organic light-emitting diodes consisting of a metal oxide multilayer cathode*. *Applied Physics Letters*, **92(2)**, 15 (2008).
- [124] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, et al. *Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO–metal–ITO multilayers*. *Thin Solid Films*, **326(1-2)**, 67–71 (1998).
- [125] H. E. Boyer, T. L. Gall. *Metals handbook ; desk edition* (1985).
- [126] J. Hui, H. Zhang, Q. Hu, et al. *Investigation of synchrotron x-ray induced oxidation of Ag–Cu thin-film*. *Materials Letters*, **272**, 127–131 (2020).
- [127] C. Guillén, J. Herrero. *Structure, optical, and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by sputtering at room temperature and annealed in air or nitrogen*. *Journal of applied physics*, **101(7)**, 073 514 (2007).
- [128] H.-C. Lee, O. O. Park. *Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films : grain boundary and ionized impurity scattering*. *Vacuum*, **75(3)**, 275–282 (2004).
- [129] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, et al. *Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering*. *Vacuum*, **75(2)**, 183–188 (2004).
- [130] T. Nieh, J. Wadsworth, F. Wakai. *Recent advances in superplastic ceramics and ceramic composites*. *International materials reviews*, **36(1)**, 146–161 (1991).
- [131] M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson. *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. *Progress in materials science*, **51(4)**, 427–556 (2006).
- [132] K. K. Rao, S. N. Naidu, L. Iyengar. *Thermal expansion of rutile and anatase*. *Journal of the American Ceramic Society*, **53(3)**, 124–126 (1970).
- [133] K. Kundra, S. Ali. *X-ray study of thermal expansion and phase transformation in β - In_2S_3* . *physica status solidi (a)*, **36(2)**, 517–525 (1976).
- [134] G. White, J. Collins. *Thermal expansion of copper, silver, and gold at low temperatures*. *Journal of Low Temperature Physics*, **7(1)**, 43–75 (1972).

- [135] D. Mergel, W. Stass, G. Ehl, et al. *Oxygen incorporation in thin films of $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ prepared by radio frequency sputtering*. *Journal of Applied Physics*, **88(5)**, 2437–2442 (2000).
- [136] R. Gaboriaud, F. Paumier, B. Lacroix. *Disorder–order phase transformation in a fluorite-related oxide thin film : In-situ x-ray diffraction and modelling of the residual stress effects*. *Thin Solid Films*, **601**, 84–88 (2016).

ANNEXES

Annexe A : Fichiers de référence ICDD®

ITO Ia $\bar{3}$ (n° 206)

04-014-4393 Nov 13, 2022 1:51 PM (diffabs-adm)

Status Primary **Quality Mark:** Indexed **Environment:** Ambient **Temp:** 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
Chemical Formula: In1.92 Sn0.08 O3.04 **Empirical Formula:** In1.92 O3.04 Sn0.08
Refined Formula: In1.92 O3.038 Sn0.08 **Weight %:** In79.13 O17.46 Sn3.41 **Atomic %:** In38.10 O60.32 Sn1.59
Compound Name: Tin Indium Oxide **Entry Date:** 09/01/2011

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated - Peak

Crystal System: Cubic **SPGR:** Ia-3 (206)
Author's Unit Cell [a: 10.1258 Å b: 10.1258 Å c: 10.1258 Å a/b: 1.000 c/b: 1.000]
Volume: 1038.22 Å³ **Z:** 16.00 **MolVol:** 64.89]
Calculated Density: 7.129 g/cm³ **Structural Density:** 7.13 g/cm³ **SS/FOM:** F(30) = 999.9(0.0001, 30) **I/Ic:** 13
I/Ic - CW ND: 0.34

Space Group: Ia-3 (206) **Molecular Wt:** 278.58 g/mol
Crystal Data [a: 10.126 Å b: 10.126 Å c: 10.126 Å α : 90.00° β : 90.00° γ : 90.00°
XtlCell Vol: 1038.22 Å³ **XtlCell Z:** 16.00 **a/b:** 1.000 **c/b:** 1.000]
Reduced Cell [a: 8.769 Å b: 8.769 Å c: 8.769 Å α : 109.47° β : 109.47° γ : 109.47° RedCell Vol: 519.11 Å³
]

AC Space Group: Ia-3 (206)
AC Unit Cell [a: 10.1258 Å b: 10.1258 Å c: 10.1258 Å α : 90° β : 90° γ : 90°]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator										
1	x,y,z	5	-x+1/2,y,-z	9	z,x,y	13	-z+1/2,x,-y	17	y,z,x	21	-y+1/2,z,-x
2	-x,-y,-z	6	x+1/2,-y,z	10	-z,-x,-y	14	z+1/2,-x,y	18	-y,-z,-x	22	y+1/2,-z,x
3	x,-y,-z+1/2	7	-x,-y+1/2,z	11	z,-x,-y+1/2	15	-z,-x+1/2,y	19	y,-z,-x+1/2	23	-y,-z+1/2,x
4	-x,y,z+1/2	8	x,y+1/2,-z	12	-z,x,y+1/2	16	z,x+1/2,-y	20	-y,z,x+1/2	24	y,z+1/2,-x

ADP Type: B

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Biso	AET
In	1	8b	-.3.	0.25	0.25	0.25	0.96	0.24	
Sn	2	8b	-.3.	0.25	0.25	0.25	0.04	0.24	
In	3	24d	2..	0.46682	0.0	0.25	0.96	0.38	
Sn	4	24d	2..	0.46682	0.0	0.25	0.04	0.38	
O	5	48e	1	0.3898	0.1557	0.38	1.0	0.51	
O	6	16c	.3.	0.08	0.08	0.08	0.038	0.51	

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Inorganic **Pearson Symbol:** cI80.64 **Prototype Structure (Alpha Order):** Gd0.8 O3.32 Pr1.2
LPF Prototype Structure (Formula Order): (Pr0.6 Gd0.4)2 O3.32,cI96,206
LPF Prototype Structure (Alpha Order): Gd0.8 O3.32 Pr1.2,cI96,206 **Wyckoff Sequence:** e d c b

Cross-Ref PDF #'s: 01-083-3350 (Related Phase), 01-083-3352 (Related Phase)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12+.
Structure		Popovic J., Tkalcic E., Grzeta B., Goebbert C., Ksenofontov V., Takeda M. "Defect structure examination of Sn-doped indium oxide (ITO)". Z. Kristallogr. 2007, S26, 489-494.

Database Comments: LPF Collection Code: 1216578. Sample Preparation: Compound Preparation: sol-gel method, heated at 573 K for 2 h. Minor Warning: Only profile R factor reported/abstracted. No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. LPF Editor Comment: editor assigned an approximate value to the In/Sn ratio of sites In1 and In2 based on the nominal composition. Wyckoff Sequence: e d c b. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-spacings (70) - In1.92 Sn0.08 O3.04 - 04-014-4393 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (0.6888 Å)

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
7.801	5.062900	3	2	0	0		19.183	2.066920	9	4	2	2	
9.558	4.133840	110	2	1	1		19.974	1.985830	82	1	3	4	
11.041	3.580010	1	2	2	0		21.473	1.848710	24	1	2	5	
13.533	2.923070	1000	2	2	2		22.186	1.790010	343	4	4	0	
14.623	2.706230	13	1	2	3		22.878	1.736560	20	4	3	3	
15.639	2.531450	302	4	0	0		23.550	1.687630	5	6	0	0	
16.594	2.386670	52	4	1	1		24.205	1.642620	45	6	1	1	
17.498	2.264200	12	4	2	0		24.844	1.601030	11	0	2	6	
18.359	2.158830	44	3	3	2		25.468	1.562450	36	1	4	5	

© 2022 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. Page 1 / 2

FIGURE A.1 – Fiche de référence PDF 04-014-4394 (1/2)

Nov 13, 2022 1:51 PM (diffabs-adm)

04-014-4393													
2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
26.078	1.526520	244	6	2	2		40.181	1.002600	5	10	1	1	
26.674	1.492970	49	1	3	6		40.590	0.992916	27	0	2	10	
27.259	1.461530	46	4	4	4		40.996	0.983505	6	3	4	9	
27.832	1.432000	17	5	4	3		41.399	0.974356	32	10	2	2	
28.395	1.404200	12	0	4	6		41.798	0.965457	20	7	6	5	
28.948	1.377950	25	6	3	3		42.588	0.948368	16	8	5	5	
29.491	1.353120	14	6	4	2		42.978	0.940157	21	10	4	0	
31.068	1.285980	18	1	5	6		43.365	0.932155	13	1	6	9	
31.578	1.265730	31	8	0	0		43.750	0.924355	18	10	4	2	
32.081	1.246400	28	8	1	1		44.132	0.916747	13	3	7	8	
32.577	1.227930	16	8	2	0		44.889	0.902078	15	10	5	1	
33.066	1.210260	17	6	5	3		45.263	0.895003	8	8	8	0	
33.549	1.193340	11	8	2	2		46.005	0.881338	10	10	4	4	
34.025	1.177100	26	8	3	1		46.372	0.874736	13	11	3	2	
34.496	1.161510	55	6	6	2		46.737	0.868280	7	8	6	6	
34.962	1.146520	1	7	5	2		47.100	0.861965	11	11	4	1	
35.422	1.132100	40	0	4	8		47.461	0.855786	24	2	6	10	
35.877	1.118210	7	8	3	3		47.820	0.849738	5	9	6	5	
36.326	1.104820	8	2	4	8		48.177	0.843817	12	8	8	4	
36.772	1.091890	18	6	5	5		48.532	0.838017	17	1	8	9	
37.213	1.079410	1	6	6	4		48.884	0.832336	13	12	2	0	
37.649	1.067350	17	1	5	8		49.235	0.826768	11	1	7	10	
38.508	1.044400	16	7	6	3		49.585	0.821311	19	12	2	2	
38.932	1.033460	34	8	4	4		49.932	0.815960	9	9	8	3	
39.352	1.022860	17	8	5	3		50.621	0.805565	14	11	6	1	
39.769	1.012580	12	8	6	0		50.963	0.800515	15	12	4	0	

FIGURE A.2 – Fiche de référence ITO PDF 04-014-4394 (2/2)

Ag Fm $\bar{3}$ m (n° 225)

01-071-3762
Nov 13, 2022 11:06 AM (diffabs-adm)

Status Alternate **Quality Mark:** Indexed **Environment:** Ambient **Temp:** 291.0 K **Phase:** a; 3C
Chemical Formula: Ag **Empirical Formula:** Ag **Weight %:** Ag100.00 **Atomic %:** Ag100.00
Compound Name: Silver **Mineral Name:** Silver-3C, syn **Entry Date:** 09/01/2005 **Modification Date:** 09/01/2020
Modifications: Update

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated - Peak

Crystal System: Cubic **SPGR:** Fm-3m (225)
Author's Unit Cell [a: 4.0855(2) Å Volume: 68.19 Å³ Z: 4.00 MolVol: 17.05]
Calculated Density: 10.507 g/cm³ **Structural Density:** 10.505 g/cm³ **Avg. Melting Point:** 1235.1 K
SS/FOM: F(9) = 999.9(0.0002, 9) **I/Ic:** 17.2 **I/Ic - CW ND:** 0.3

Space Group: Fm-3m (225) **Molecular Wt:** 107.87 g/mol
Crystal Data [a: 4.085 Å b: 4.085 Å c: 4.085 Å α : 90.00° β : 90.00° γ : 90.00° XtlCell Vol: 68.19 Å³
XtlCell Z: 4.00 a/b: 1.000 c/b: 1.000]
Reduced Cell [a: 2.889 Å b: 2.889 Å c: 2.889 Å α : 60.00° β : 60.00° γ : 60.00° RedCell Vol: 17.05 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-001-2617 AC Space Group: Fm-3m (225)
AC Unit Cell [a: 4.0857(1) Å b: 4.0857(1) Å c: 4.0857(1) Å α : 90° β : 90° γ : 90°]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator								
1	x,y,z	9	y,x,z	17	y,-z,-x	25	-x,y,-z	33	-y,x,-z
2	-x,-y,-z	10	-y,-x,-z	18	-y,z,x	26	x,-y,z	34	y,-x,z
3	z,x,y	11	z,y,x	19	x,-z,-y	27	-z,x,-y	35	-z,y,-x
4	-z,-x,-y	12	-z,-y,-x	20	-x,z,y	28	z,-x,y	36	z,-y,x
5	y,z,x	13	x,-y,-z	21	y,-x,-z	29	-y,z,-x	37	-x,-y,z
6	-y,-z,-x	14	-x,y,z	22	-y,x,z	30	y,-z,x	38	x,y,-z
7	x,z,y	15	z,-x,-y	23	z,-y,-x	31	-x,z,-y	39	-z,-x,y
8	-x,-z,-y	16	-z,x,y	24	-z,y,x	32	x,-z,y	40	z,x,-y
								41	-y,-z,x
								42	y,z,-x
								43	-x,-z,y
								44	x,z,-y
								45	-y,-x,z
								46	y,x,-z
								47	-z,-y,x
								48	z,y,-x

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Ag	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		12-b

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Ceramic (Semiconductor), Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic)
Mineral Classification: Gold (supergroup), 1C-disordered (group) **Pearson Symbol:** cF4.00
Prototype Structure (Formula Order): Cu **Prototype Structure (Alpha Order):** Cu
LPF Prototype Structure (Formula Order): Cu,cF4,225 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** Cu,cF4,225
ANX: N Wyckoff Sequence: a

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-1164 (Deleted), 00-001-1167 (Deleted), 00-002-1098 (Deleted), 00-003-0921 (Deleted), 00-003-0931 (Deleted), 00-004-0783 (Primary), 01-071-4612 (Alternate), 01-071-4613 (Alternate), 01-071-6549 (Alternate), 01-073-6976 (Alternate), 01-073-6977 (Alternate), 01-077-6577 (Alternate), 01-080-4432 (Alternate), 01-087-0597 (Alternate), 01-087-0719 (Alternate), 01-087-0720 (Alternate), 01-089-3722 (Alternate), 03-065-2871 (Alternate), 04-001-2617 (Primary), 04-001-3180 (Alternate), 04-002-1171 (Alternate), 04-002-1347 (Alternate), 04-002-3195 (Alternate), 04-003-1425 (Alternate), 04-003-1472 (Alternate), 04-003-2434 (Alternate), 04-003-2941 (Alternate), 04-003-5319 (Alternate), 04-003-5617 (Alternate), 04-003-5625 (Alternate), 04-003-7118 (Alternate), 04-003-7259 (Alternate), 04-003-7264 (Alternate), 04-004-2997 (Alternate), 04-004-4775 (Alternate), 04-004-5109 (Alternate), 04-004-6437 (Alternate), 04-004-8065 (Alternate), 04-004-8504 (Alternate), 04-004-8730 (Alternate), 04-004-9177 (Alternate), 04-004-9182 (Alternate), 04-006-1881 (Alternate), 04-006-2775 (Alternate), 04-006-3710 (Alternate), 04-006-6516 (Alternate), 04-007-7997 (Alternate), 04-007-8790 (Alternate), 04-014-0266 (Alternate), 04-016-5006 (Alternate), 04-016-6676 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Structure	10.1080/14786443309462199	Owen, E.A., Yates, E.L. "Precision measurements of crystal parameters". Philos. Mag. 1933, 15 (98), 472.

Database Comments: ANX: N. Analysis: Ag1. Formula from original source: Ag. ICSD Collection Code: 52257. Melting Point: 1235.1 K. Calculated Pattern Original Remarks: SB 3, 151-152. Temperature of Data Collection: 291 K. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: a. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

© 2022 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. Page 1 / 2

FIGURE A.3 – Fiche de référence Ag ITO PDF 01-071-3762 (1/2)

01-071-3762

Nov 13. 2022 11:06 AM (diffabs-adm)

d-spacings (9) - Ag - 01-071-3762 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (0.6888 Å)

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
16.791	2.358760	1000	1	1	1		32.471	1.231820	227	3	1	1		43.117	0.937278	81	3	3	1	
19.412	2.042750	455	2	0	0		33.958	1.179380	63	2	2	2		44.295	0.913546	77	4	2	0	
27.588	1.444440	228	2	2	0		39.412	1.021370	27	4	0	0		48.784	0.833949	66	4	2	2	

FIGURE A.4 – Fiche de référence Ag PDF 01-071-3762 (2/2)

TiO₂ P42/mnm (n° 136)

00-021-1276

Nov 13, 2022 1:56 PM (diffabs-adm)

Status Primary **Quality Mark:** Star **Environment:** Ambient **Temp:** 298.0 K **Chemical Formula:** Ti O₂
Empirical Formula: O₂ Ti **Weight %:** O40.06 Ti59.94 **Atomic %:** O66.67 Ti33.33
Compound Name: Titanium Oxide **Mineral Name:** Rutile, syn **Alternate Name:** titania **Entry Date:** 09/01/1971

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) **Internal Standard:** W **Intensity:** Diffractometer - Peak

Crystal System: Tetragonal **SPGR:** P42/mnm (136)
Author's Unit Cell [a: 4.5933 Å c: 2.9592 Å Volume: 62.43 Å³ Z: 2.00 MolVol: 31.21 c/a: 0.644]
Calculated Density: 4.248 g/cm³ **Measured Density:** 4.23 g/cm³ **Color:** White **SS/FOM:** F(30) = 106.7(0.0088, 32)
I/Ic: 3.4

Space Group: P42/mnm (136) **Molecular Wt:** 79.86 g/mol
Crystal Data [a: 4.593 Å b: 4.593 Å c: 2.959 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00° XtlCell Vol: 62.43 Å³
XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.644 a/b: 1.000 c/b: 0.644]
Reduced Cell [a: 2.959 Å b: 4.593 Å c: 4.593 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00° RedCell Vol: 62.43 Å³]

ε_a: =2.9467 **n_{ωβ}:** =2.6505 **Sign:** =+

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-008-7847 AC Space Group: P42/mnm (136)

AC Unit Cell [a: 4.5924(2) Å b: 4.5924(2) Å c: 2.9575(2) Å α: 90° β: 90° γ: 90°]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	5	x+1/2,-y+1/2,z+1/2	9	y,x,z	13	y+1/2,-x+1/2,z+1/2
2	-x,-y,-z	6	-x+1/2,y+1/2,-z+1/2	10	-y,-x,-z	14	-y+1/2,x+1/2,-z+1/2
3	-x,-y,z	7	-x+1/2,y+1/2,z+1/2	11	-y,-x,z	15	-y+1/2,x+1/2,z+1/2
4	x,y,-z	8	x+1/2,-y+1/2,-z+1/2	12	y,x,-z	16	y+1/2,-x+1/2,-z+1/2

ADP Type: B

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Biso	AET
Ti	1	2a	m.mm	0.0	0.0	0.0	1.0	0.66926	6-a
O	2	4f	m.2m	0.30499	0.30499	0.0	1.0	0.54497	3#b

Anisotropic Displacement Parameters:

Atom	Num	Bani11	Bani22	Bani33	Bani12	Bani13	Bani23
Ti	1	0.603099	0.603099	0.80132	-0.00674796	0.0	0.0
O	2	0.488384	0.488384	0.657926	-0.161951	0.0	0.0

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern, Pharmaceutical (Excipient), Pigment/Dye

Mineral Classification: Rutile (supergroup), 1Q (group) **Pearson Symbol:** tP6.00

Prototype Structure (Formula Order): Ti O₂ **Prototype Structure (Alpha Order):** O₂ Ti

LPF Prototype Structure (Formula Order): Ti O₂,tP6,136 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** O₂ Ti,tP6,136

Cross-Ref PDF #'s: 04-001-7096 (Alternate), 04-001-7675 (Alternate), 04-001-7847 (Alternate), 04-001-9262 (Alternate), 04-002-2748 (Alternate), 04-002-2749 (Alternate), 04-002-2768 (Alternate), 04-002-3082 (Alternate), 04-002-8295 (Alternate), 04-002-9135 (Alternate), 04-003-0648 (Primary), 04-003-5855 (Alternate), 04-004-4337 (Alternate), 04-004-4338 (Alternate), 04-004-9011 (Alternate), 04-005-4350 (Alternate), 04-005-4625 (Alternate), 04-005-4674 (Alternate), 04-005-4857 (Alternate), 04-005-4858 (Alternate), 04-005-4859 (Alternate), 04-005-5127 (Alternate), 04-005-5812 (Alternate), 04-005-5815 (Alternate), 04-005-5923 (Alternate), 04-005-7381 (Alternate), 04-005-7411 (Alternate), 04-006-0760 (Alternate), 04-006-1859 (Alternate), 04-006-1890 (Alternate), 04-006-1919 (Alternate), 04-006-2066 (Alternate), 04-006-2536 (Alternate), 04-006-2653 (Alternate), 04-006-2654 (Alternate), 04-006-3570 (Alternate), 04-006-5415 (Alternate), 04-006-6030 (Alternate), 04-006-8034 (Alternate), 04-007-0700 (Alternate), 04-007-4874 (Alternate), 04-007-5202 (Alternate), 04-007-5243 (Alternate), 04-007-5403 (Alternate), 04-007-5987 (Alternate), 04-007-8887 (Alternate), 04-007-9280 (Alternate), 04-008-2480 (Alternate), 04-008-2482 (Alternate), 04-008-3573 (Alternate), 04-008-4342 (Alternate), 04-008-7645 (Alternate), 04-008-7810 (Alternate), 04-008-7811 (Alternate), 04-008-7847 (Alternate), 04-008-8142 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 1969, 7, 83.
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Optical Data		Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575.
Reflectance		IMA Commission on Ore Microscopy QDF.

© 2022 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

FIGURE A.5 – Fiche de référence TiO₂ PDF 00-021-1276 (1/2)

00-021-1276

Nov 13, 2022 1:56 PM (diffabs-adm)

Additional Patterns: Validated by calculated pattern. Analysis: No impurity over 0.001%. General Comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. Optical Data Specimen location: Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: 298 K. Vickers Hardness Number: VHN100=1132-1187. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-spacings (38) - TiO₂ - 00-021-1276 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (0.6888 Å)

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
12.177	3.2470	100	1	1	0		31.370	1.2739	1	3	2	0	E	41.846	0.9644	2	1	0	3	
15.920	2.4870	50	1	0	1		32.142	1.2441	4	2	0	2		42.804	0.9438	2	1	1	3	
17.246	2.2970	8	2	0	0		33.340	1.2006	2	2	1	2		44.621	0.9072	4	4	0	2	
18.112	2.1880	25	1	1	1		34.232	1.1702	6	3	2	1		44.951	0.9009	4	5	1	0	
19.305	2.0540	10	2	1	0		34.906	1.1483	4	4	0	0		45.575	0.8892	8	2	1	3	
23.554	1.6874	60	2	1	1		36.007	1.1143	2	4	1	0		46.223	0.8774	8	4	3	1	
24.492	1.6237	20	2	2	0		36.712	1.0936	8	2	2	2		46.425	0.8738	8	3	3	2	
26.918	1.4797	10	0	0	2		37.095	1.0827	4	3	3	0		48.184	0.8437	6	4	2	2	
27.426	1.4528	10	3	1	0		38.581	1.0425	6	4	1	1		49.081	0.8292	8	3	0	3	
27.986	1.4243	2	2	2	1		38.817	1.0364	6	3	1	2		49.695	0.8196	12	5	2	1	
29.342	1.3598	20	3	0	1		39.183	1.0271	4	4	2	0		50.192	0.8120	2	4	4	0	
29.639	1.3465	12	1	1	2		39.601	1.0167	<1	3	3	1	E	51.854	0.7877	2	5	3	0	
30.626	1.3041	2	3	1	1		41.580	0.9703	2	4	2	1								

FIGURE A.6 – Fiche de référence TiO₂ PDF 00-021-1276 (2/2)

Annexe B : Comportement des résistances électriques R_1 et R_2 en fonction de la propagation d'une « fissure »

Une expérience simple, confrontant les mesures des résistances électriques équivalentes R_1 et R_2 (méthode de Van der Pauw) à des simulations numériques (logiciel COMSOL Multiphysics), a été réalisée dans le but de comprendre le comportement de R_1 et R_2 au cours d'un processus de fissuration. Dans l'expérience présentée sur la figure D.1, nous avons réalisé plusieurs incisions de tailles différentes dans un film mince métallique selon la direction X , représentant la propagation d'une fissure traversante. Cela aboutit à une évolution relative croissante pour R_1 et décroissante pour R_2 , en fonction de la taille de l'incision. La simulation de l'expérience par éléments finis a vérifié le même comportement. La visualisation des lignes de champ et des isopotentiels a alors permis de comprendre les évolutions originales des résistances équivalentes, obtenues avec la technique 4 pointes basée sur la méthode de Van der Pauw dans un système « fissuré ».

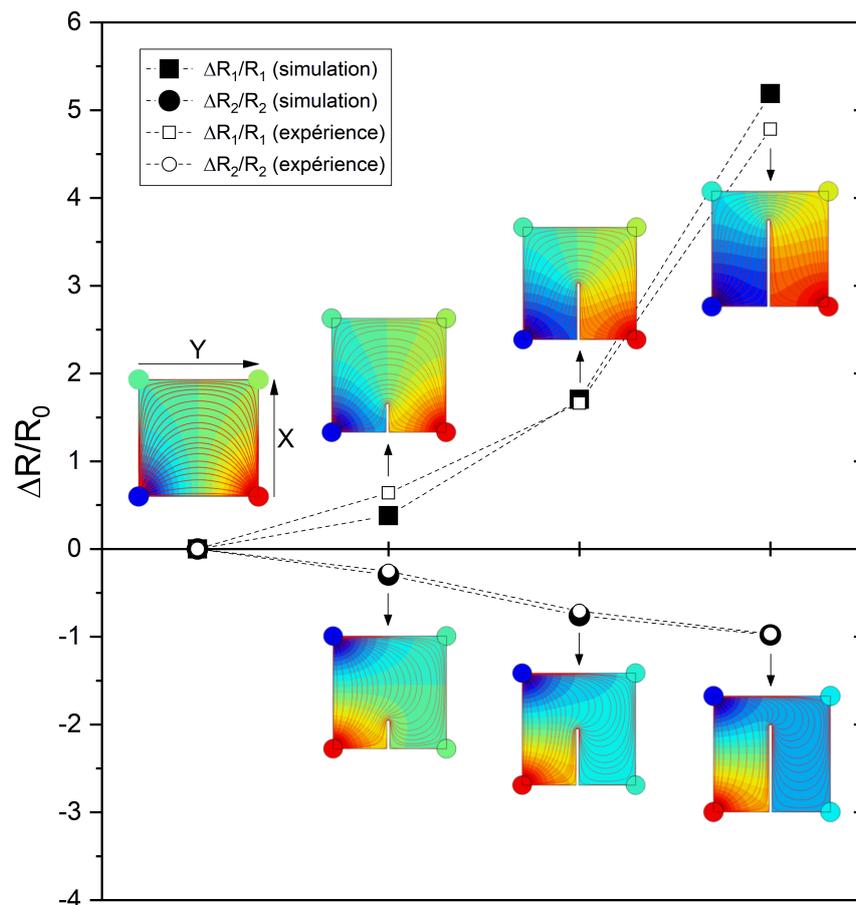


FIGURE B.1 – Comparaison entre la variation relative des résistances R_1 et R_2 d'un film mince métallique dans laquelle se propage une « fissure » traversante, réalisée de façon expérimentale (symboles ouverts), et simulée par éléments finis (symboles pleins).

Annexe C : Coefficients d'élasticité radio-cristallographiques dans le cas de matériaux anisotropes

Dans le cas d'un état de contraintes macroscopiques biaxiales, en supposant les contraintes planes, soit $\sigma_{ZZ} = 0$, la déformation hors-plan pour une famille de plans $\{hkl\}$, mesurée par DRX selon les angles Φ et Ψ , s'écrit de la façon suivante :

$$\{\epsilon^{DRX}\}_{\Phi\Psi}^{hkl} = \frac{1}{2}S_2^{hkl}(\sigma_{XX}\cos^2\Phi + \sigma_{YY}\sin^2\Phi)\sin^2\Psi + S_1^{hkl}(\sigma_{XX} + \sigma_{YY}) \quad (C.1)$$

avec σ_{XX} et σ_{YY} , les contraintes dans le plan et $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ et S_1^{hkl} , les coefficients d'élasticité radio-cristallographiques.

Connaissant σ_{XX} et σ_{YY} , il est possible de déterminer $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ et S_1^{hkl} , et par conséquent E^{hkl} et ν^{hkl} . Ceux-ci peuvent alors être représentés en fonction du paramètre $\Gamma(hkl)$, défini de la façon suivante :

$$\Gamma(hkl) = \frac{(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (C.2)$$

Pour une contrainte donnée (ou une déformation donnée), l'écart entre les coefficients $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ et S_1^{hkl} des taches de Bragg extrêmes [h00] ($\Gamma = 0$) et [hhh] ($\Gamma = 1/3$) est proportionnel à l'anisotropie du film. Le calcul des coefficients d'élasticité radio-cristallographiques, à partir des données macroscopiques E et ν correspondant à un polycristal quasi-isotrope (c'est-à-dire, avec une texture isotrope), sont obtenus pour une valeur du paramètre $\Gamma = 0,2$ (voir figure C.1). La déformation mécanique est alors calculées à partir des coefficients d'élasticité radio-cristallographiques :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}S_2^{mecanique} &= \langle \frac{1}{2}S_2^{hkl} \rangle^{hkl} = \frac{1+\nu}{E} \\ S_1^{mecanique} &= \langle S_1^{hkl} \rangle^{hkl} = \frac{-\nu}{E} \end{aligned} \quad (C.3)$$

Dans un polycristal, il existe différents modèles mécaniques permettant de calculer les coefficients d'élasticité radio-cristallographiques. Les modèles les plus simples, mais les plus extrêmes, sont les modèles de Voigt et Reuss. Le modèle de Kröner-Eshelby est beaucoup plus réaliste, mais plus compliqué à mettre en œuvre. Le modèle de Hill-Neerfeld, qui est la moyenne des deux modèles extrêmes, suffit à bien décrire le comportement mécanique.

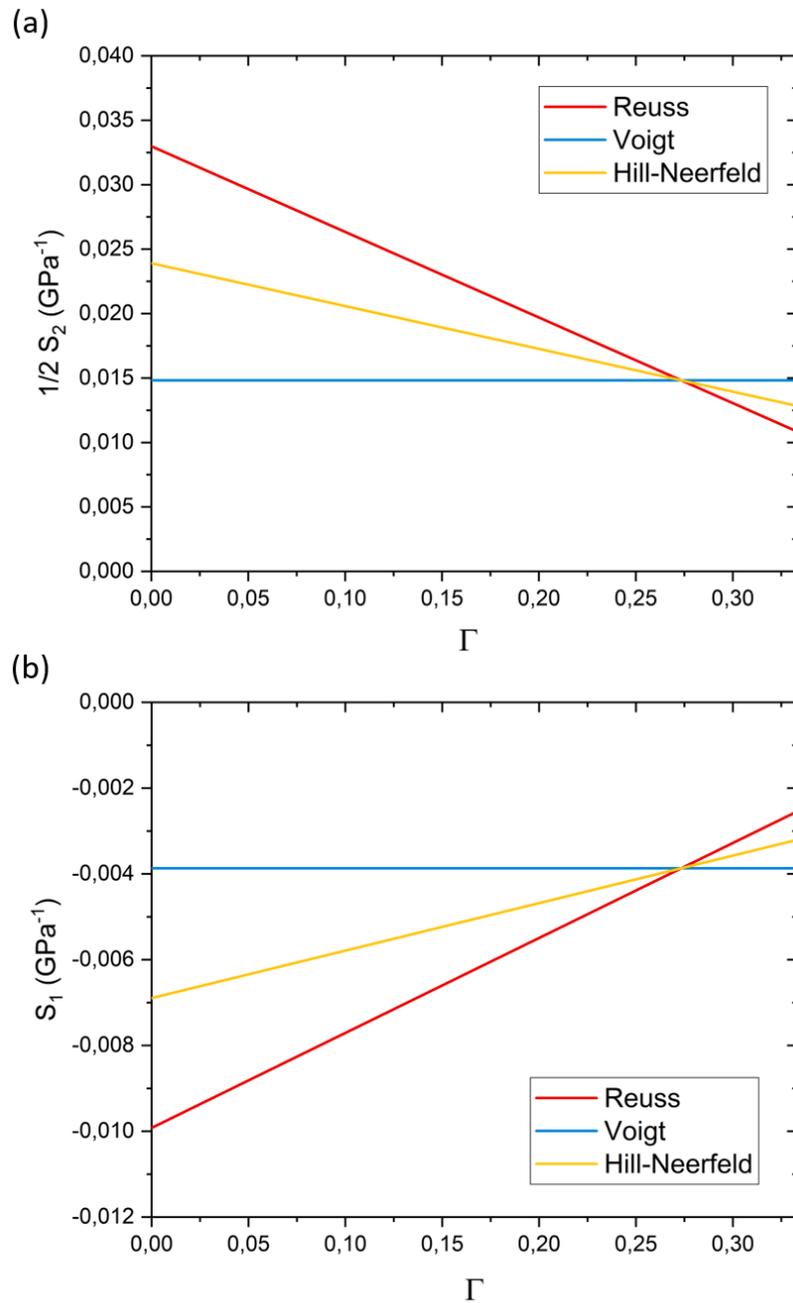


FIGURE C.1 – Tracés des coefficients d'élasticité radio-cristallographiques $\frac{1}{2} S_2^{hkl}$ (a) et S_1^{hkl} (b) selon les modèles de Reuss, Voigt et Hill-Neerfeld en fonction du paramètre Γ .

Annexe D : Cycles mécaniques complets

Les évolutions des déformations élastiques ε_{ZZ}^{DRX} en fonction de la déformation macroscopique, au cours d'un cycle complet (chargement + déchargement mécaniques), sont présentées sur la figure D.1, pour les films minces d'ITO étudiés dans le chapitre III. La superposition des déformations élastiques associées aux plans (222) et (400) est tracée pour les échantillons déposés avec l'ion Xe, avec l'ion Ar à température ambiante et avec l'ion Ar à 100°C.

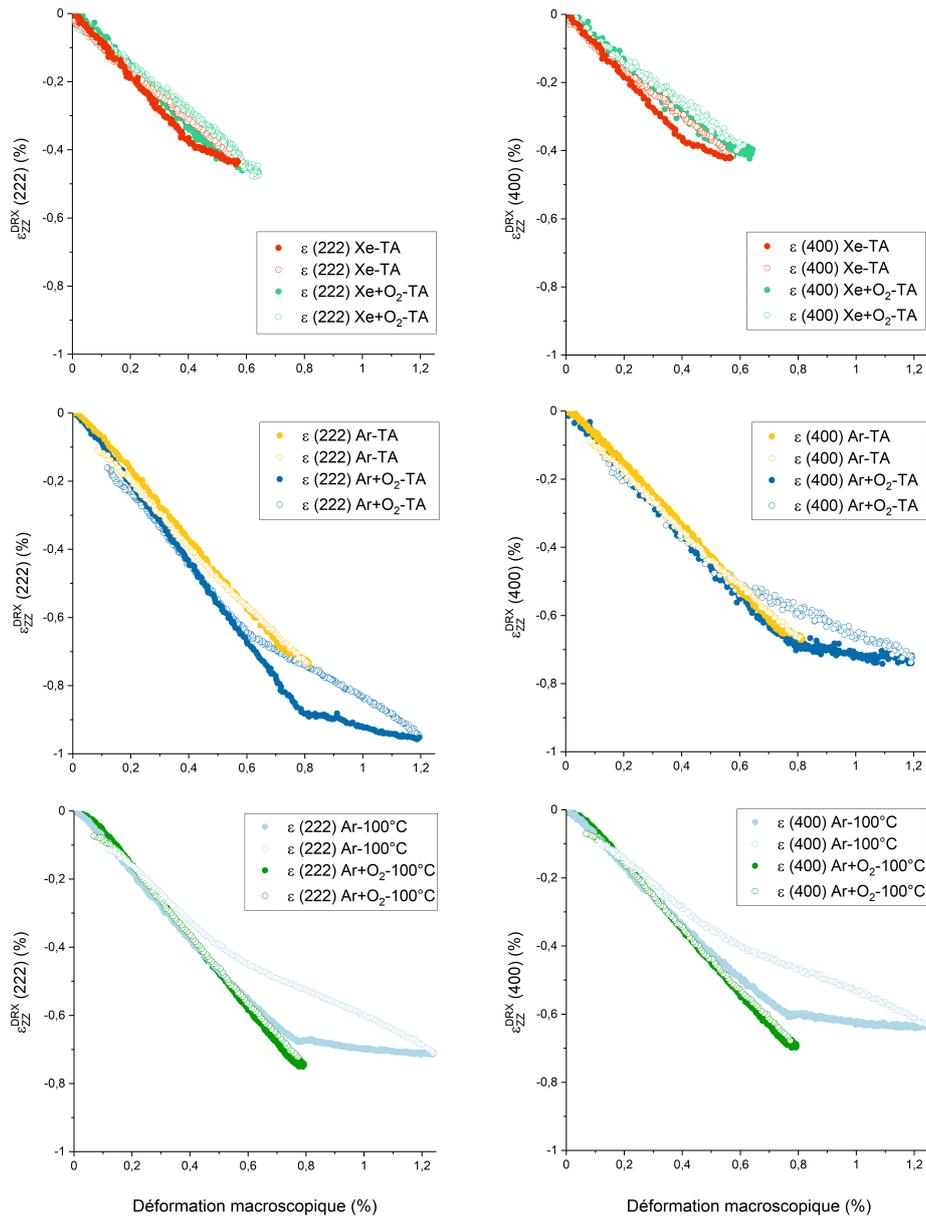


FIGURE D.1 – Cycles mécaniques complets de l'évolution de la déformation du réseau en fonction de la déformation macroscopique au cours d'un essai de traction équi-biaxiale selon les conditions d'élaboration des films minces d'ITO. Les symboles pleins correspondent aux valeurs mesurées au cours du chargement mécanique tandis que les symboles ouverts correspondent à celles mesurées au cours du déchargement mécanique.

Annexe E : Expérience répétée d'un essai de traction équi-biaxiale sur une monocouche d'ITO (70 nm)

Trois essais de traction équi-biaxiale ont été réalisés dans la même configuration sur trois films minces d'ITO (70 nm), déposés avec les conditions Ar + O₂ – TA, provenant d'un même dépôt (A, B et C). L'évolution relative de la résistance par carré totale est tracée en fonction de la déformation macroscopique sur la figure E.1. Le tableau E.1 reprend les valeurs du facteur de jauge G et du seuil d'apparition des fissures déduites des expériences pour les trois échantillons. Rappelons que dans ces conditions, la couche d'ITO est amorphe (cf. paragraphe IV.3.1).

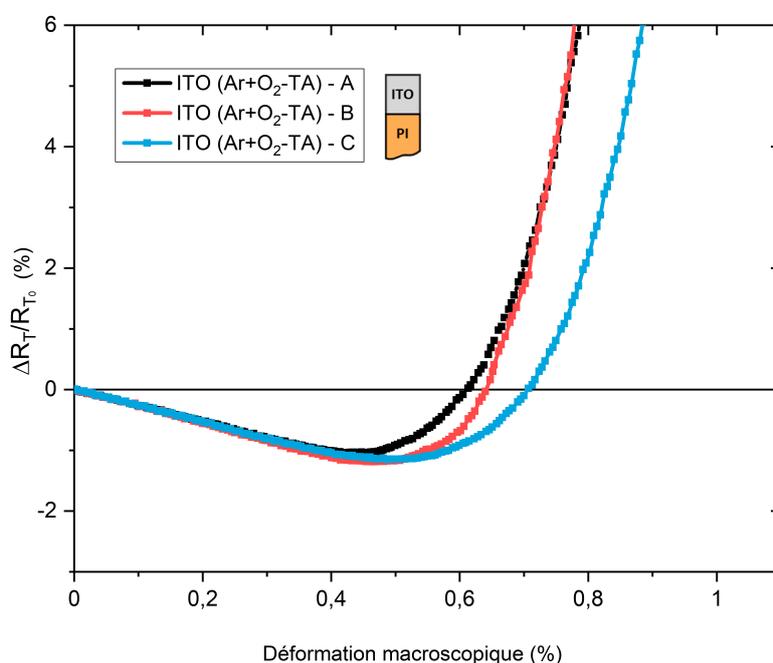


FIGURE E.1 – Variation relative de la résistance par carré en fonction de la déformation macroscopique pour trois échantillons identiques correspondant à une couche d'ITO d'une épaisseur de 70 nm, déposée sur un substrat en polyimide, avec les conditions Ar + O₂ – TA.

TABLEAU E.1 – Facteur de jauge G et seuil d'apparition des fissures déterminés à partir des mesures électriques des films minces d'ITO (70 nm), déposés avec des conditions d'élaboration identiques.

Nom usuel	Facteur de jauge G	Seuil d'apparition des fissures $\Delta R_{\square} / R_{\square}$ (%)
ITO (Ar + O ₂ – TA) - A	$-2,6 \pm 0,1$	$0,56 \pm 0,01$
ITO (Ar + O ₂ – TA) - B	$-2,8 \pm 0,1$	$0,60 \pm 0,01$
ITO (Ar + O ₂ – TA) - C	$-2,7 \pm 0,1$	$0,64 \pm 0,01$

Annexe F : Comportement électro-mécanique d'un système bicouche : ITO (400 nm)/Ag (34 nm)/PI

Le comportement électro-mécanique d'un système bicouche, composé d'une couche d'ITO (400 nm), déposée avec les conditions Ar-TA, et d'une couche d'interface d'Ag (34 nm), a été étudié au cours d'un essai de traction équi-biaxiale réalisé à température ambiante. Les évolutions relatives des déformations élastiques ε_{ZZ}^{DRX} , associées aux plans (222) et (400) de l'ITO et aux plans (111) de l'Ag, et de la résistance électrique par carré totale $\Delta R_T/R_{T0}$ sont tracées sur la figure F.1. Le tableau F.1 reprend les valeurs des seuils d'apparition des fissures, obtenus à partir des mesures électriques et de diffraction de rayons X, et des rapports des déformations élastiques $\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(400)/\varepsilon_{ZZ}^{DRX}(222)$ pour l'ITO.

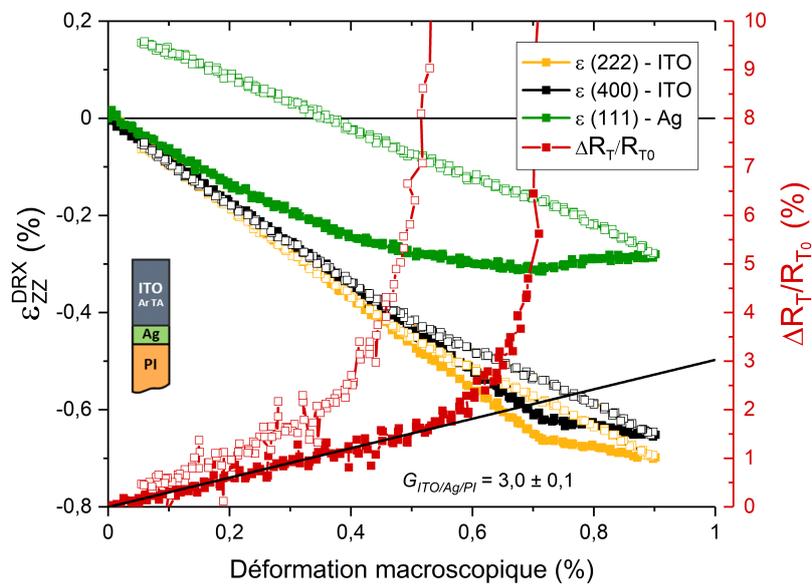


FIGURE F.1 – Évolution relative des déformations élastiques ε_{ZZ}^{DRX} , associées aux plans (222) et (400) de l'ITO et aux plans (111) de l'Ag, et de la résistance électrique par carré totale $\Delta R_T/R_{T0}$. Les symboles pleins correspondent aux valeurs mesurées au cours du chargement mécanique tandis que les symboles ouverts correspondent à celles mesurées au cours du déchargement mécanique.

TABLEAU F.1 – Seuils d'apparition des fissures, obtenus par $\Delta R_T/R_{T0}$ et par DRX, et anisotropie élastique de l'ITO, déterminés pour le système bicouche : ITO (400 nm)/Ag (34 nm)/PI.

Nom usuel	Seuil d'apparition des fissures $\Delta R_T/R_{T0}$ (%)	Seuil d'apparition des fissures DRX (%)	Anisotropie élastique ITO $\varepsilon(400)/\varepsilon(222)$
ITO/Ag/PI	$0,65 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$	$\sim 0,93$

Comportement electro-mecanique de couches minces d'oxyde d'indium dope a l'etain et déposées sur des substrats flexibles

L'objectif de cette thèse est d'étudier les comportements électrique et mécanique de films minces cristallins d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) soumis à une déformation équi-biaxiale. Les influences de la microstructure et de l'organisation des systèmes multicouches, lorsque l'ITO est associé à une couche métallique (Ag), sont analysées en détail. Les différentes couches minces sont déposées sur des substrats en polyimide par pulvérisation ionique, avec un contrôle de la microstructure grâce à l'ajustement des paramètres de dépôt. L'étude du comportement électro-mécanique des matériaux composites a été réalisée au travers d'expériences de déformation *in situ*, caractérisées avec une approche multi-échelle, combinant des mesures de déformation élastique par diffraction de rayons X (DRX), de déformation macroscopique par corrélation d'images numériques (CIN) et de résistivité électrique. Pour cela, nous avons développé l'intégration de mesures électriques 4 pointes au dispositif expérimental, comprenant la machine de traction biaxiale installée sur la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL. Le rayonnement synchrotron, dans le cas présent, permet d'assurer la caractérisation fine du comportement mécanique de couches ayant un faible volume diffractant, au cours d'un essai de traction continu. Ce travail de recherche met en exergue la complémentarité entre les caractérisations microstructurales par DRX et les caractérisations électriques réalisées avec la méthode Van der Pauw. En particulier, le seuil d'apparition des fissures a été déterminé de façon précise, et le lien avec la présence de défauts ponctuels dans la microstructure a pu être mis en évidence. Ces expériences originales ont également permis de réaliser un important travail sur la détermination de la piézorésistivité électrique et de l'anisotropie élastique de l'ITO.

Mots-clés : Couches minces d'ITO – Multicouches – Comportement électro-mécanique *in situ* – Diffraction de rayons X – Rayonnement synchrotron – Déformation biaxiale

Electro-mechanical behavior of indium tin oxide thin films deposited on flexible substrates

The electrical and mechanical behavior of crystalline indium tin oxide (ITO) thin films, subjected to equi-biaxial deformation, is strongly dependent of the microstructure, but also of the organization in multilayer systems, if associated with a metallic layer (Ag). The thin films are deposited on polyimide substrates by ion beam sputtering, the control of the microstructure being ensured by adapting the deposition conditions. The study of the electro-mechanical behavior of composite materials was carried out through *in situ* deformation experiments characterized with a multi-scale approach, combining measurements of elastic strains by X-ray diffraction (XRD), macroscopic strains by digital image correlation (DIC) and electrical resistivity. For this purpose, we set up the integration of 4-point probes electrical measurements to the experimental setup, including the biaxial traction machine located at DiffAbs beamline of the French SOLEIL synchrotron facility. The synchrotron radiation, in this case, allows the fine characterization of the mechanical behavior of films with extremely small diffracting volumes during a continuous tensile test. This work emphasises the complementarity between the XRD microstructural characterizations and the electrical characterizations performed with the Van der Pauw method. In particular, the cracks propagation has been accurately established, and the link with the presence of punctual defects in the microstructure has been highlighted. These original experiments have also allowed to carry out an in-depth investigation of the electrical piezoresistivity and the elastic anisotropy of ITO.

Keywords : ITO thin films – Multilayers systems – *in situ* electro-mechanical behavior – Multi-scale characterization – X-ray diffraction - Synchrotron facility - Biaxial deformation