

---

# VEILLE TECHNOLOGIQUE

---

---

Rapport sujet 3 :

Remplacement de l'ITO par des matériaux  
transparents et conducteurs : les enjeux pour  
le photovoltaïque et les écrans OLED

---

*Année : 2018/2019*

**Hugo GACHET**

**Tom GAGNEUX**

**Anne Lorène MASSON**

**Professeures encadrantes : Mme A. DENNEULIN et Mme J. ROUIS**

---

# SOMMAIRE

---

## INTRODUCTION

### A. ETAT DE L'ART DE L'UTILISATION L'ITO

- I. Définition de l'ITO
- II. Utilisations de l'ITO
- III. L'indium, production et constats
  - a) Description
  - b) Extraction et métallurgie
  - c) Cours boursier
  - d) Recyclage
  - e) Criticité
- IV. Législations
  - a) Législations conclues entre les organismes et ou Etats
  - b) Etat actuel des relations internationales entre les parties

### B. ANALYSE TECHNIQUE

- I. Etude des propriétés de l'ITO
  - 1. Propriétés de semi-conducteurs
    - a) Propriétés de la conduction
    - b) Les semi-conducteurs : définitions et caractéristiques
  - 2. Propriétés optiques, lien avec la conduction
    - a) Propriétés optiques
    - b) Les matériaux opto-électriques
- II. L'ITO dans les es OLED et les photovoltaïques
  - 1. Principe des OLEDs
  - 2. Principe des cellules photovoltaïques
  - 3. Conclusion sur l'utilisation de l'ITO dans ces deux appareils
- III. Matériaux de substitution
  - 1. Cahier des charges
  - 2. Matériaux de substitution
  - 3. Comparaisons

### C. ANALYSE DU MARCHÉ

- I. Matériaux de substitution

1. Marché actuel et anciennes prévisions
2. Diagramme de Porter

## II. Perspectives

1. Variables
2. SWOT
3. Scénarios

## CONCLUSION

---

# Introduction

---

Le marché des appareils optoélectroniques croît dans les secteurs de l'électronique et de la robotique. Cette croissance est la conséquence de l'avancée de la recherche dans les nanomatériaux, l'amélioration des technologies optiques en termes de résolution, de puissance disponible, de qualité, etc. Le secteur électronique utilise des solutions optiques pour la production de ses composants, comme les semi-conducteurs, ou appareils comme les smartphones et autres caméras HD. Outre les innovations techniques apportées ces dernières années, les industriels et les clients du marché de l'optoélectronique sont à la recherche d'appareils toujours plus performants, à faible coût de production, et désormais à faible empreinte carbone. Dans cette course, le développement des matériaux est une clé indispensable pour l'avenir prospère des entreprises. On recherche des matériaux à la fois transparents et conducteurs électriques pour obtenir des appareils flexibles, fins, légers, résistants, voire même pliables.

Le marché des semi-conducteurs transparents est un exemple où les industriels cherchent des alternatives aux méthodes de productions de leurs produits, aux matériaux exploités, etc. Parmi ces matériaux, on retrouve les oxydes métalliques dont l'ITO (Indium Tin Oxide) est le plus connu. L'ITO est utilisé comme couche anodique dans les appareils optoélectroniques comme les panneaux photovoltaïques ou les OLEDs. Néanmoins les matériaux nécessaires à sa fabrication, comme l'indium, sont rares et géo-localisés, ce qui fait de l'ITO un matériau cher. Qui plus est, les tensions géopolitiques, additionnées au petit nombre de pays détenteurs des plus grands gisements d'indium, ne permettront peut-être

pas d'assurer l'accès à cette matière dans le futur. Enfin, s'il est à ce jour le matériau le plus à même de lier conductivité électrique, transparence et variabilité dans son format d'exploitation, l'ITO reste catalogué parmi les matières qui génèrent des déchets polluants. Des matériaux comme le graphène, les nanotubes de carbones postulent comme des substituants sérieux à l'ITO.

Ce sujet amène à la question suivante : "Quelle est la place de l'ITO dans le marché actuel, et quelles sont les perspectives et les menaces que ce matériau risque de rencontrer dans le futur ?" Dans un premier temps nous ferons l'état de l'art de l'ITO, puis nous considérerons les caractéristiques techniques de ce composé, et finalement nous ferons une étude du marché promis à l'ITO ainsi qu'à ses concurrents.

---

## A. Etat de l'art de l'utilisation l'ITO

---

### I. Définition de l'ITO

L'ITO, ou Oxyde d'indium étain (Indium Tin Oxide), est un mélange d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). Sa particularité majeure est d'être transparent et conducteur lorsqu'il est sous forme de couches minces. Cela en fait un très bon composant à utiliser pour des applications (photovoltaïque ou écrans OLED) où il sert de semi-conducteur. L'ITO combine en plus de très bonnes performances en termes de transparence, stabilités mécanique et chimique, résistance à la corrosion et d'uniformité. C'est pour cela que l'oxyde indium étain reste le matériau le plus utilisé malgré des concurrents sérieux comme les grilles de métal ou le Graphene.

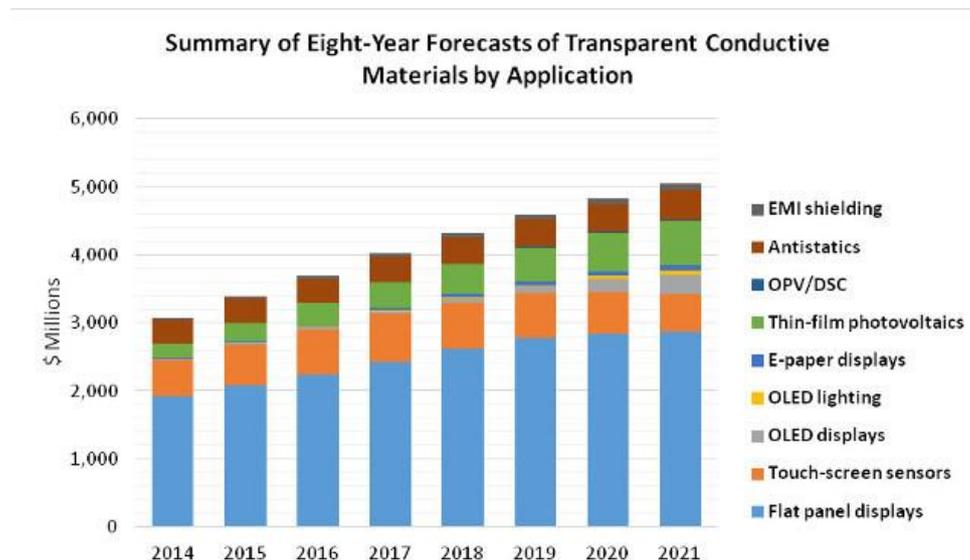
L'un de ses défauts, pris en compte actuellement, est son manque de flexibilité. C'est une propriété très recherchée, sur le marché des écrans OLED par exemple, qui ne lui permet pas de s'inscrire dans l'avenir des écrans souhaité par les industriels. La tendance en effet est de visionner du contenu numérique sur des écrans pliables voire enroulables. De plus, l'indium (élément numéro atomique 49, découvert en Allemagne en 1863) est un composant important de l'ITO qui peut présenter des risques de santé pour le cœur, les reins et le foie [13]. Ces risques sont à prendre en compte lors de son utilisation pour la fabrication et la fin de vie de l'ITO par exemple.

### II. Utilisations de l'ITO

L'ITO est déposé sur une surface sous la forme de couches minces anodiques pour ses utilisations. Les techniques de dépôt sont soit un dépôt physique par phase vapeur (PVD), soit un frittage sélectif par laser (laser sintering), soit une évaporation par faisceau d'électrons. Le procédé de dépôt le plus utilisé est le PVD, ce procédé est un procédé coûteux réalisé sous vide qui consiste en la sublimation de pastilles d'ITO, le gaz obtenu étant ensuite déposé sur un substrat [12].

Suit ci-dessous une liste non exhaustive des domaines d'utilisations de l'ITO :

- Les encres électroniques : l'ITO sert de couche semi-conductrice transparente pour transmettre un courant et s'assurer que l'encre conserve sa couleur initiale ;
- Les panneaux photovoltaïques : l'ITO est exploité pour convertir l'énergie portée par un photon en une énergie électrique ;
- Le blindage anti-interférences électromagnétiques : l'ITO est utilisé comme couche semi conductrice pour transmettre le courant. Il assure une atténuation moyenne par rapport à d'autres blindages (au polycarbonate par exemple) mais la fabrication est rapide et bon-marche ;
- Les écrans haute résolution, notamment les OLEDs : l'ITO est utilisé en tant qu'anode transparente.



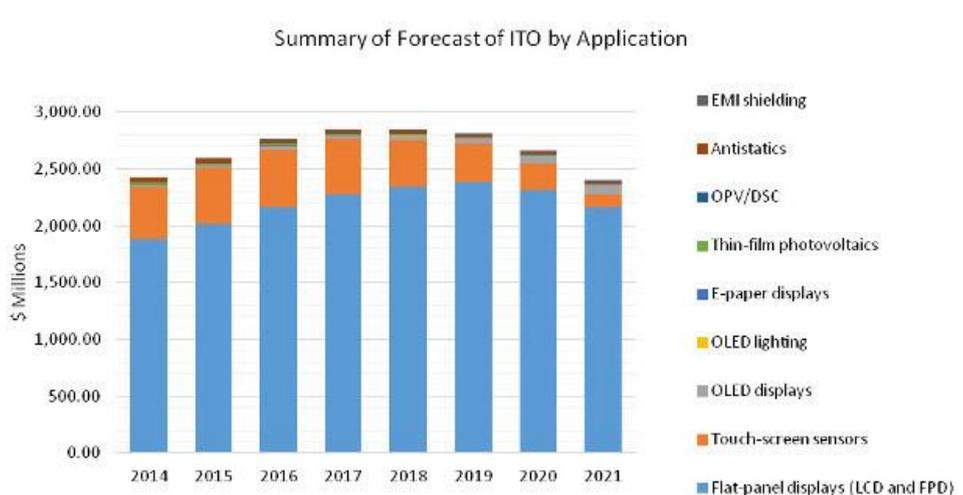


Figure 1 : Prédications de l'évolution des marchés des matériaux transparents conducteurs et de l'ITO sur huit ans, rapport Insight Media 2014 [19]

Dans ces deux graphes extraits d'un rapport de 2014 présentant des prédictions sur huit ans du marché de l'ITO, il est possible de noter plusieurs choses.

Le premier graphe montre la croissance du marché des matériaux transparents conducteurs dont le principal est l'ITO, cela sera abordé plus en détail ensuite. Ainsi ce marché est croissant et donc prometteur et à étudier avec attention. Le second graphe montre l'évolution potentielle du marché de l'ITO. Alors que la première prédiction respecte globalement la tendance du marché actuel, la seconde se relève fautive car le marché de l'ITO suit la courbe du marché des transparents conducteurs et n'a pas l'air de se stabiliser actuellement comme le prévoyait ce graphe, ceci s'explique par la diminution récente du cours de l'indium qui sera abordée dans la partie d'après.

Toutefois ce qu'il est important de noter ici, c'est la répartition des applications. Il est donc facile de remarquer que l'application principale de ce produit concerne les écrans qu'ils soient tactiles ou non, ceci est lié à la forte utilisation de smartphones, tablettes, ordinateurs et autres nouvelles technologies. Les cellules photovoltaïques quant à elles ont l'air de disparaître seulement dans le marché des matériaux transparents conducteurs mais en réalité aujourd'hui celles-ci utilisent principalement l'ITO, leur part dans le marché de l'ITO bien que moindre par rapport aux écrans n'est pas à négliger.

### III. L'indium, production et constats

#### a) Description

L'indium est un métal rare découvert en Allemagne en 1863 par Ferdinand Reich et Hieronimus Theodor Richter à la suite d'analyses spectroscopiques d'échantillons de blende. Il est extrait en même temps que le zinc (ou l'étain, le cuivre ou le plomb minoritairement) : c'est un « sous-produit », obtenu par électrolyse, des industries minières. Ainsi, il n'y a pas à proprement parler de gisement d'indium. D'abord considéré comme une impureté, l'indium a très vite été utilisé comme métal malléable. Il faut attendre la moitié du 20<sup>ème</sup> siècle pour

l'utiliser en tant que semi-conducteur. Par ailleurs, c'est à ce moment (autour des années 1980) que l'ITO trouve ses premières applications en tant que couche anodique pour les écrans à cristaux liquides.

### b) Extraction et métallurgie

Même si la grande part des réserves de l'indium mondial semblait être située en Chine, les chiffres les plus récents semblent s'accorder pour dire que d'autres gisements plus massifs existent en Australie, en Russie, ou au Canada. La Chine reste en revanche premier producteur mondial de ce matériau, mais cède de plus en plus de parts de marché à la Corée du Sud, son principal rival. A ce jour, on estime la production d'indium par extraction autour de 655 tonnes par an [7]. Le monopole de production de la Chine crée cependant des tensions économiques et diplomatiques qui impactent directement le prix de cette matière, à la hausse comme en 2011, ou à la baisse en 2015. De plus, la demande d'indium explose pour de nouvelles utilisations comme les écrans plats LCD, des détecteurs infrarouges, la médecine nucléaire, l'électrochimie, etc. On peut voir différentes sources et avis commentant la date de pénurie de l'Indium. Ainsi, on trouve des informations rassurantes, par exemple que ces ressources supposées sont de 380 kt et correspondent à 500 ans de production au niveau de 2015, ou 65 ans avec une poursuite du taux de croissance à 5,1%/an [22], comme des informations plus pessimistes, puisque la commission européenne classe l'Indium parmi ses 14 matières premières critiques, annonçant une pénurie d'ici 2030 [23]. Ces informations lacunaires et très disperses, combinées à d'autres facteurs comme les tensions géopolitiques, poussent dès aujourd'hui les industries dépendantes de l'ITO à investir dans la recherche de matériaux de substitution.

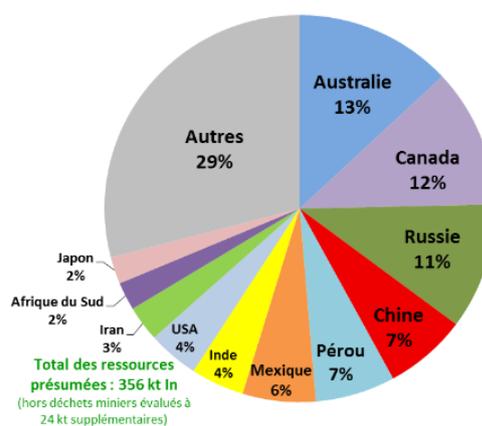


Figure 2 : Répartition des ressources de l'indium présumées en 2017 [22]

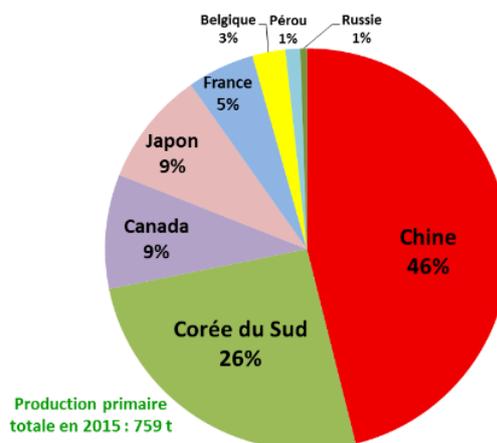


Figure 3 : Répartition de la production métallurgique de l'indium en 2015 [22]

Ainsi en regardant les deux graphes précédents, il est possible de voir que les ressources sont réparties sur tous les continents. Néanmoins leur extraction est principalement effectuée en Chine et en Corée du Sud ce qui peut poser des problèmes géopolitiques. Le deuxième diagramme présente les lieux de métallurgie et non pas les lieux d'extraction, la plupart ont les deux situés dans le même pays mais d'autres pays achètent des minerais bruts et les traitent eux-mêmes comme la France qui possède des filières de raffinage.

Par ailleurs, l'extraction de ce métal est coûteuse en ressources et en énergie, présente de grands risques de pollution pour l'environnement des mines : fractionnement, déversement de produits chimiques, etc. Cette extraction est de plus coûteuse. Ainsi remplacer l'utilisation de l'indium par des matériaux dont l'origine est moins polluante fait partie des enjeux majeurs.

### c) Cours boursier

Il a été noté précédemment que le marché de l'indium dont dépend l'ITO était peu stable et que ce matériau était coûteux. En réalité cette dernière information date d'il y a quelques années et était vrai jusqu'en 2015. Aujourd'hui le cours de l'indium a beaucoup diminué, néanmoins. En effet, depuis trois ans le prix n'est donc plus un problème mais la stabilité du marché encore dépendant de la Chine peut poser problème dans le futur. Un remplacement peut donc sembler pertinent en ce sens. Ainsi en regardant le cours de l'indium (disponible sur le site Les Echos investir) lors de la réalisation de ce rapport en avril 2019, il est possible de confirmer ces informations. Au premier janvier 2015 l'indium valait 700 \$/kg tandis que le premier janvier 2017 il en valait 207 \$/kg et le premier janvier 2019 il en valait 237 \$/kg. La figure ci-dessous illustre bien la non-stabilité du marché qui est un problème.

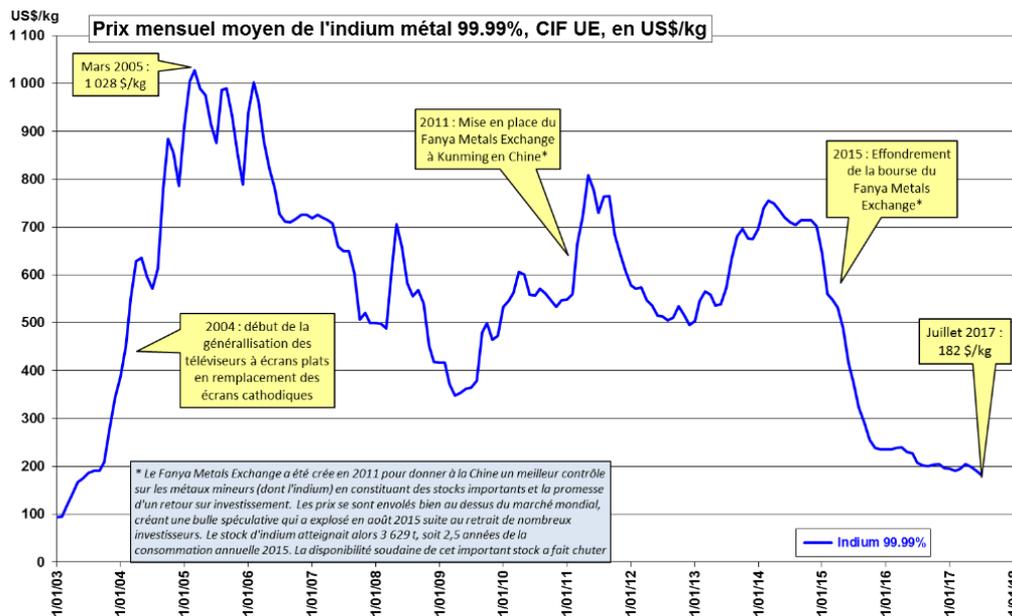


Figure 4 : Prix mensuel moyen de l'indium par BRGM, Août 2017 [22]

Ce diagramme datant d'août 2017 permet de bien visualiser l'évolution du cours de l'indium depuis 2003 et de comprendre les variations de celui-ci. La courbe démarre en 2003 et montre une augmentation brutale dès cette année, en effet c'est à partir de ce moment-là que l'étude de l'indium est pertinente car elle montre l'augmentation de la demande en indium qui est lié à l'augmentation de la demande en TCO, elle-même liée à la production en quantité des écrans dits "plats". Une autre variation intéressante est celle qui a causé la chute du prix en 2015. Jusque-là comme il avait été dit le prix était relativement élevé et cela posait problème. Mais en 2015, une bulle spéculative Chinoise explosa et le stock de matière première qui jusque-là était important est apparu d'un seul coup sur le marché faisant diminuer les prix. Cela confirme donc le fait que ce marché est totalement dépendant de la Chine

#### d) Recyclage

Pour ce qui est du recyclage, plusieurs choses sont à noter. Au niveau de la conception des films minces d'ITO, seulement 25% à 50% du l'indium est déposé, les pourcentages restants sont ensuite récupérés et peuvent être recyclés, avec des pertes, dans le cadre d'un procédé industriel [20],[22]. Ce recyclage est très présent au Japon. Ainsi en 2012 sur un total de 1408 tonnes d'indium produite, 902 était issues de ce recyclage [7]. Pour ce qui est de la fin de vie, celle-ci est rarement prise en charge par le recyclage vu la faible quantité d'indium dans les produits et la non-rentabilité du processus [22]. Le procédé s'est toutefois amélioré technologiquement et le recyclage est aujourd'hui possible, il est possible de noter que par exemple Umicore, en Belgique, récupère des déchets électroniques afin d'en extraire l'indium. Ce recyclage peut se faire par fragmentation mécanique des films d'ITO en particules millimétriques puis par dissolution dans un acide de ses particules afin de permettre la récupération de l'indium suite à un procédé de purification complexe et encore

principalement secret. [20] La quantité d'indium recyclé dans le monde de cette manière n'est pas encore très clair vu la nouveauté du procédé.

### e) Criticité

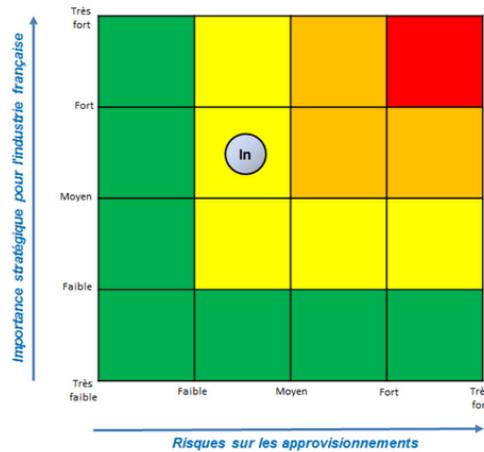


Figure 5 : Diagramme de criticité des matériaux par BRGM [22]

Le service géologique national fournit la criticité de tous les métaux en France. Pour cela il prend en compte deux axes : l'importance de ce métal pour l'industrie Française et les risques sur les approvisionnements en France. Ces échelles sont qualitatives et faites en comparaison des autres matériaux. Il est donc possible de remarquer qu'aujourd'hui comme tous les métaux, l'indium n'a pas une criticité faible. Néanmoins il possède une criticité moyenne qui le place dans les métaux standards donc la criticité n'est pas encore alarmante. Cela explique pourquoi les substituts ne sont pas considérés comme une urgence.

## IV. Législations

Le marché de l'ITO dépend de la réglementation internationale conclue entre différents organismes mondiaux : le World Trade Organization WTO (ou OMC en français), la Commission Européenne, le Comité permanent de l'Assemblée populaire nationale de Chine. Nous allons commencer par présenter les différents organismes, puis nous spécifions les accords conclus entre ces Etats et/ou organismes ; enfin nous présenterons l'état actuel des relations internationales concernant le marché de l'ITO.

### a) Législations conclues entre les organismes et ou Etats

- par WTO:
  1. **Le protocole d'accèsion de la République populaire de Chine le 10 novembre 2001 :**
    - Partie 1 Dispositions générales, section 1 Généralités, point 2 ;

- Partie 1 Dispositions générales, section 2 Administration du régime de commerce A) Administration uniforme, point 2 ;
- Partie 1 Dispositions générales, section 2 Administration du régime de commerce, C) Transparence, points : 1/ 5.1/ 5.2/ 7.2/ 8.2/11.3.

**2. Le “GATT de 1994” fait à Marrakech en 1994** ou l’Accord Général sur les Tarifs Douaniers et le Commerce succédant au GATT de 1947 :

- article VII (Valeur en douane) ;
  - article VIII (Redevances et formalités se rapportant à l'importation et à l'exportation) ;
  - article X (Publication et application des règlements relatifs au commerce) ;
  - article XI (Élimination générale des restrictions quantitatives).
- par la Commission Européenne:
    - **Relever les défis posés par les marchés des produits de base et les matières premières** en 2011 ;  
 “Elle propose différentes actions fondées sur un triptyque : accès équitable et non discriminatoire aux matières premières sur les marchés globaux ; meilleure exploitation des ressources disponibles en Europe ; réduction de la demande par un usage plus efficace des ressources et un effort de recyclage.”  
 Extrait issu du rapport de la CE : L’Union européenne et les minerais stratégiques
  - par la République populaire de Chine :
    - **The Mineral Resources Law in China** adoptée par the **Standing Committee of the National People’s Congress**;  
*“Article 1 This Law is enacted in accordance with the Constitution of the People's Republic of China, with a view to developing the mining industry, promoting the exploration, development, utilization and protection of mineral resources and ensuring the present and long-term needs of the socialist modernization programme.”*
    - **Loi douanière de la République populaire de Chine** (adoptée par le Comité permanent du sixième Congrès national du peuple à sa dix-neuvième session du 22 janvier 1987, modifiée le 28 décembre 2013 par l'Ordonnance n° 8) ;
    - **Règlement de la République populaire de Chine concernant les droits d'importation et d'exportation** (Ordonnance n° 392 du Conseil d’État, adoptée à la vingt-sixième réunion exécutive

du Conseil d'État le 29 octobre 2003, modifiée le 6 février 2016 par l'Ordonnance n° 666) ;

- **Avis de la Commission tarifaire du Conseil d'État sur la publication du Programme 2016 d'ajustement des droits de douane** (Commission tarifaire du Conseil d'État, Shui Wei Hui [2015] n° 23, publié le 4 décembre 2015, entré en vigueur le 1er janvier 2016) ;
- **Avis de l'Administration générale des douanes sur le Programme 2016 d'application des droits de douane** (Administration générale des douanes, Zong Shu Gong Gao [2015] n° 69, publié le 28 décembre 2015, entré en vigueur le 1er janvier 2016)

#### **b) Etat actuel des relations internationales entre les parties :**

On constate que l'exploitation de l'ITO est fortement soutenue et contrôlée par le gouvernement chinois, en témoignent les nombreuses lois adoptées par le gouvernement chinois ces dernières années impactant directement la production/vente de l'indium. Par ces lois, la Chine oppose : **“trois types distincts de restrictions** à l'exportation de terres rares, de tungstène et de molybdène : premièrement, elle impose des droits (**taxes**) sur les exportations de diverses formes de ces matières ; deuxièmement, elle impose un **contingent d'exportation sur la quantité** de ces matières pouvant être exportée au cours d'une période donnée ; troisièmement, elle impose certaines **limitations aux entreprises autorisées** à exporter ces matières.” (OMC). Ces oppositions aux lois internationales sont à l'origine des tensions géopolitiques observées autour de l'ITO et expliquent les fluctuations très prononcées du prix de l'indium. Ces tensions sont la raison principale, avec la raréfaction de l'indium, de la course observée depuis une dizaine d'années pour remplacer l'ITO utilisé dans les applications comme les écrans OLEDs.

Les taxes chinoises de l'exportation d'indium peuvent changer, celles-ci sont passées de 5 à 2% en 2014 avant d'être annulées en 2017 avec les quotas d'exportation qui étaient de 237 tonnes en moyenne. Il est probable que la Chine devrait mettre en place des licences d'exportation prochainement. L'union européenne ajoute une taxe de plus puisque certains produits contenant de l'indium sont taxés à 5,5% à l'importation. [22]

---

## B. Analyse technique

---

Une notion de matériaux transparents et conducteurs a pu être abordée précédemment dans le rapport. En effet, l'ITO étant un semi-conducteur transparent il possède des propriétés intéressantes et recherchés qu'il convient d'étudier. Ainsi cela permettra d'aborder en connaissance de cause l'analyse du fonctionnement de potentiels substituts

### I. Etude des propriétés de l'ITO

#### 1. Propriétés de semi-conducteurs

##### a) Propriétés de la conduction

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à laisser circuler des porteurs de charges et donc à conduire un courant électrique. C'est l'inverse de la résistivité électrique et elle s'exprime en Siemens/m.

Le comportement des matériaux vis-à-vis de la conductivité est décrit d'après la théorie quantique des bandes d'énergie. Selon cette théorie, un électron dans un solide ne peut être que dans certains niveaux (ou bandes) d'énergie. Ces bandes « permises » sont séparées par des bandes « interdites ». On appelle « bande de valence » la dernière bande énergétique complètement remplie d'électrons et « bande de conduction » la bande d'énergie suivante.

Ainsi les matériaux peuvent être séparés en deux catégories : les isolants dont les bandes de valences et de conduction sont trop « éloignés » pour permettre le passage d'électrons et les conducteurs dont les deux bandes se « superposent », ne s'opposant pas au passage d'électrons à travers le matériau.

En termes de conductivités, les conducteurs ont des conductivités bien supérieures à 1 Siemens/m tandis que les isolants possèdent des conductivités inférieures à 1 Siemens/m.

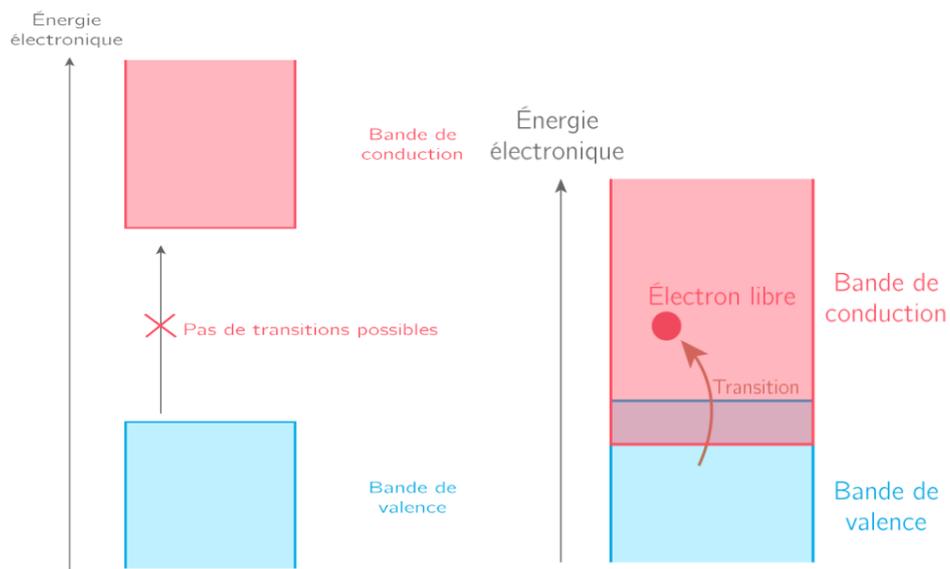


Figure 6 : schémas du fonctionnement de la théorie des bandes : isolant et conducteur [8]

### b) Les semi-conducteurs : définitions et caractéristiques

Un semi-conducteur est un matériau cristallin possédant une conductivité électrique intermédiaire entre celle d'un isolant et celle d'un conducteur. Selon la théorie des bandes, on trouve donc dans un semi-conducteur que les deux bandes sont séparées par un espace assez fin, appelé le gap, qui permet dans certaines conditions le passage du courant.

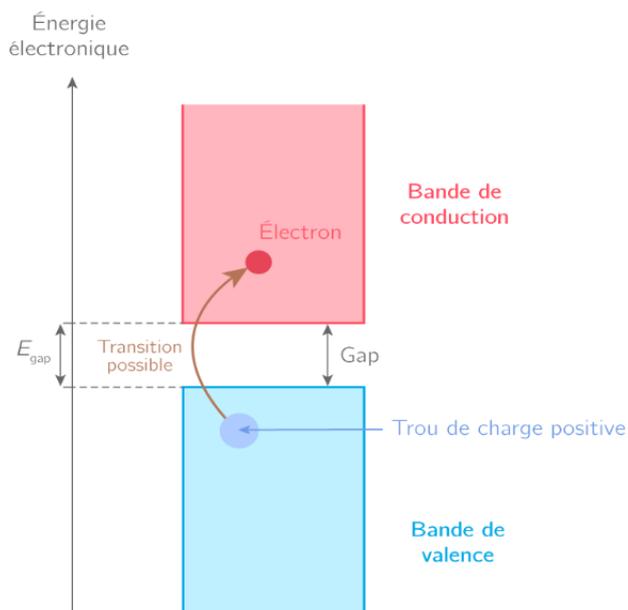


Figure 7 : Schéma d'un semi-conducteur selon la théorie des bandes [8]

Il est possible de doper les semi-conducteurs afin de les rendre plus ou moins chargés en électrons. On trouve ainsi le dopage N, qui consiste à ajouter des impuretés afin de produire un excès d'électrons dans la bande de valence ou bien le dopage P, qui consiste à ajouter des impuretés afin de produire un excès de trous dans cette même bande.

L'ITO est un semi-conducteur de type N, l'étain étant l'impureté qui apporte des charges négatives et qui dope l'oxyde semi-conducteur. L'ordre de grandeur de la résistivité de l'ITO est de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , bien plus faible que la résistivité électrique du silicium de  $40 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , semi-conducteur essentiel pour l'électronique (les transistors notamment). Un isolant typique transparent tel que le verre possède une résistivité électrique comprise entre  $10^{11}$  et  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ , alors que l'argent, conducteur utilisé dans certains substituts, possède une résistivité électrique de  $16 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ .

## 2) Propriétés optiques, lien avec la conduction

### a) Propriétés optiques

L'ITO possède aussi des propriétés optiques. Nous allons d'abord définir quelques propriétés optiques. La transmittance correspond au pourcentage d'énergie d'un rayon sortant d'un matériau par rapport à l'énergie d'un rayon entrant. Elle représente la capacité d'un matériau à se laisser traverser par une onde lumineuse. La diffusion, caractérisée par un coefficient de diffusion, caractérise la déviation des ondes, notamment de la lumière, dans différentes directions. La transparence est liée à la transmittance, en effet, dans le cas de l'optique, elle représente la capacité d'un matériau à laisser passer la lumière sans la diffuser. La turbidité (haze en anglais) dans le cas d'un solide transparent est définie comme le « pourcentage de lumière incidente dévié de plus de  $2.5^\circ$  par rapport à l'angle d'incidence ». Elle est donc liée à la diffusion de la lumière. Cette grandeur permet de caractériser la présence de petites particules qui dévient la lumière dans un matériau transparent, ce qui est le cas pour l'ITO ou les matériaux pouvant le remplacer. Cette faculté de turbidité semble être un atout pour le photovoltaïque, puisqu'il faudra diffuser un maximum de lumière afin de la récolter plutôt que de la réfléchir, là où il sera bien moins intéressant de la posséder dans le domaine des écrans OLEDs puisqu'on ne possède pas de lumière entrante.

La seconde propriété importante recherchée pour notre matériau est la transmittance. Afin que le matériau soit convenable, celle-ci doit être élevée : Elle est de 85 à 90% dans la plupart des cas. Il est à noter que plus la transmittance est haute, plus la turbidité sera basse, puisque si 90% de la lumière est transmise, seulement moins de 10% pourra être diffusée.

Ainsi, les éléments optiques sont prépondérants pour le bon fonctionnement du matériau. La dépose de la couche mince d'ITO sur un substrat sera donc une étape qu'il

faudra maîtriser de bout en bout, par exemple en appliquant une procédure de nettoyage au substrat afin d'éviter que des particules ne viennent perturber les propriétés optiques de l'ITO.

### b) Les matériaux opto-électriques

Les matériaux opto-électriques requièrent des propriétés électriques et optiques. Comme nous l'avons montré, l'ITO est un matériau opto-électrique de par sa relative transparence et sa conductivité. En effet ces propriétés en font un candidat pertinent pour des objets exigeant le passage d'un courant électrique sans absorber de lumière. Cette exigence est nécessaire dans le cas où de la lumière doit être émise par l'objet électrique (OLED) ou dans le cas où la lumière doit être captée (capteur photovoltaïque).

Toutefois, ces propriétés ne sont pas évidentes à rassembler : dans de nombreux exemples, la conductivité semble augmenter lorsque la transmittance diminue. Par exemple, les métaux sont opaques et très conducteurs tandis que le verre, très isolant, présente une transparence quasi-parfaite. Il y a donc toujours un compromis à optimiser selon l'application visée.

Les oxydes transparents sont couramment utilisés en tant que matériaux opto-électriques et sont appelés TCO (Transparent Conductive Oxide) : l'ITO est le TCO le plus couramment utilisé notamment car il est le plus conducteur (figure suivante, [6]). Les TCO recherchés ont une résistivité de quelques  $\Omega \cdot \text{cm}$  (semi-conducteurs) et une transmittance supérieure à 80 % dans le domaine du visible. Ces conditions nécessaires sont respectées par l'ITO.

Property application	Simple
Highest transparency	ZnO:F
Highest conductivity	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn
Highest plasma frequency	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn
Highest work function	SnO <sub>2</sub> :F
Lowest work function	ZnO:F
Best thermal stability	SnO <sub>2</sub> :F
Best mechanical durability	SnO <sub>2</sub> :F
Best chemical durability	SnO <sub>2</sub> :F
Easiest to etch	ZnO:F
Best resistance to H plasmas	ZnO:F
Lowest deposition temperature	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn ZnO:B a-InZnO
Least toxic	ZnO:F, SnO <sub>2</sub> :F
Lowest cost	SnO <sub>2</sub> :F
TFT channel layer	ZnO
Highest mobility	CdO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ti In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Mo
Resistance to water	SnO <sub>2</sub> :F

Figure 8 : Choix de différents TCO selon leurs propriétés [7]

## II. L'ITO dans les OLEDs et les photovoltaïques

Dans cette partie l'étude se concentrera sur l'ITO sur les domaines des OLEDs et des cellules photovoltaïques. Ces deux industries représentent en effet l'essentiel du marché de l'ITO comme cela a été vu. Ainsi la première étape sera de comprendre le fonctionnement de ces objets afin de comprendre le rôle de l'ITO

### 1. Principe des OLEDs

Une OLED (Organic Light-Emitting Diode = Diode Électroluminescente Organique) est un appareil optoélectronique produisant de la lumière visible grâce à des composants électroluminescents organiques. Une OLED est la superposition de matériaux sous forme de films : un substrat transparent (comme du verre ou du PET) laissant la lumière formée se propager, une anode (+), un film conducteur organique, une cathode (-).

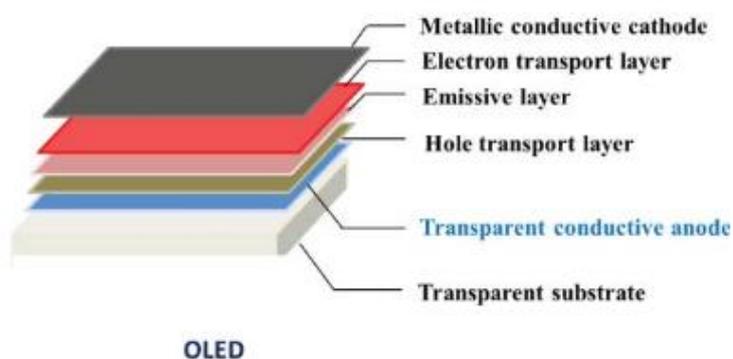


Figure 9 : Couches d'une OLED [9]

Le modèle classique des semi-conducteurs minéraux ne permet pas de décrire correctement le fonctionnement d'un semi-conducteur organique, celui-ci fonctionne plutôt sur les orbitales moléculaires que sur les bandes de valence et de conduction.

Pour attirer les charges vers le film organique, on applique un champ électrique extérieur entre les deux électrodes. On génère des trous dans les molécules composant l'anode (un déficit d'électrons) au niveau de leur orbital moléculaire LUMO (la plus petite orbitale moléculaire occupée). Du côté de la cathode, des courants d'électrons se créent pour combler ces trous : les électrons provenant de la cathode sont transférés aux molécules du film organique au niveau de leur orbital moléculaire HOMO (l'orbitale moléculaire occupée la plus éloignée du noyau). A ce niveau, il y a recombinaison d'une paire électron/trou, entraînant l'émission d'un photon dont la longueur d'onde dépend de la différence énergétique entre les couches HOMO et LUMO. (cf. schéma 9).

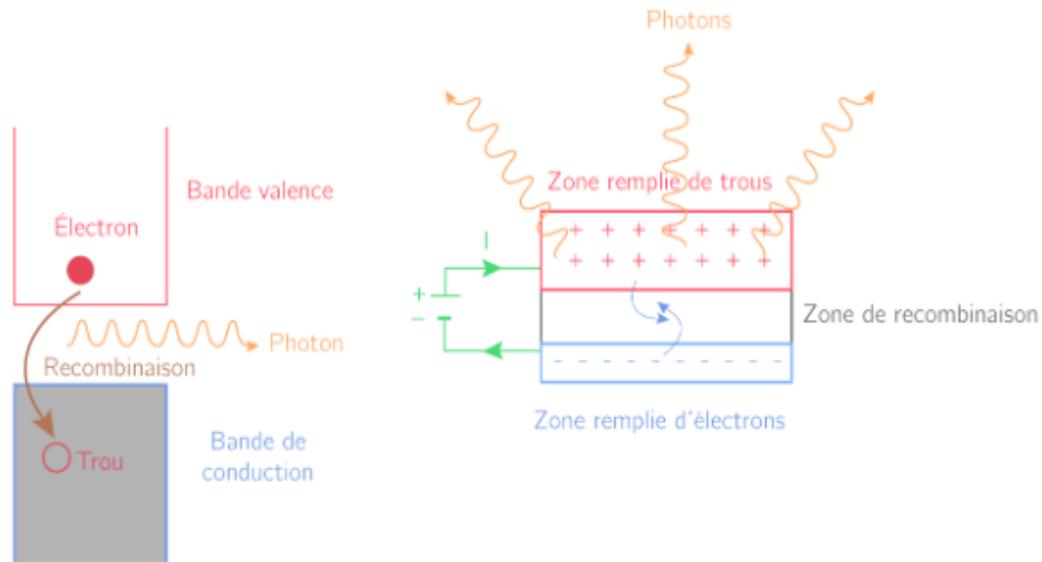


Figure 10 : Schéma de fonctionnement d'une OLED [8]

## 2. Principe des cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est un appareil optoélectronique qui génère un courant électrique lorsqu'un photon y pénètre. Une cellule est composée de plusieurs couches : une anode transparente (une couche semi conductrice P), une cathode (couche semi-conductrice N). C'est l'arrivée du photon qui génère le courant électrique : son absorption produit une paire électron-trou, soit une différence de potentiel entre l'anode et la cathode. A noter que le photon sera absorbé par le semi-conducteur P si son énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur P. Dans le cadre de la théorie des bandes, cela signifie que lorsqu'une paire électron trou se forme suffisamment proche du milieu de l'intervalle entre l'anode et la cathode, le trou sera attiré vers l'anode et l'électron vers la cathode. L'électron devra alors créer un courant en retournant combler le nouveau trou dans la cathode.

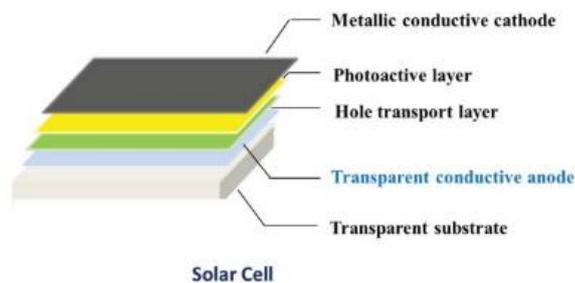


Figure 11 : Couches d'une cellule photovoltaïque [9]

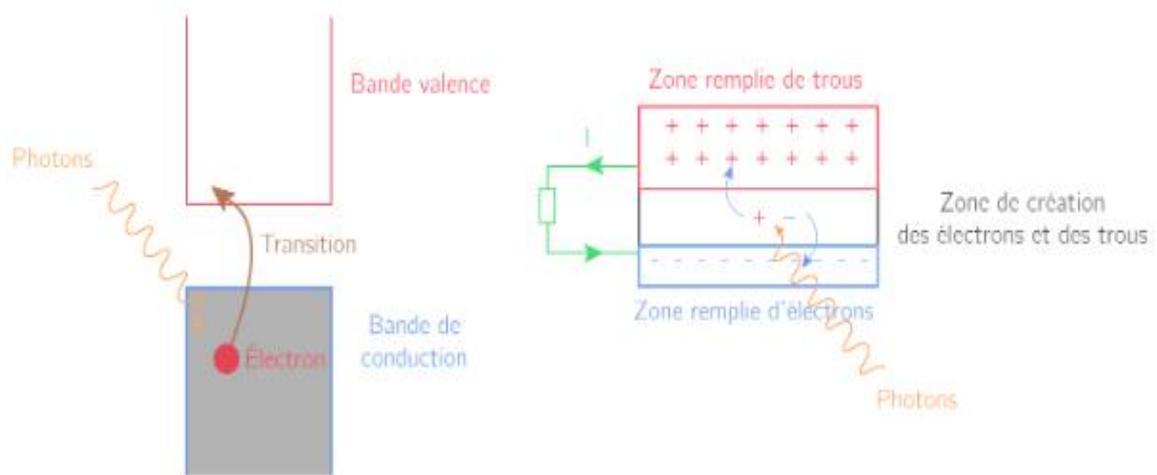


Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [8]

### 3. Conclusion sur l'utilisation de l'ITO dans ces deux appareils

Dans les deux technologies expliquées précédemment, l'objectif est de générer un courant électrique entre une anode et une cathode. Pour ne pas perturber le passage des photons, il est nécessaire d'avoir au moins la cathode ou l'anode transparente.

La solution technique la plus répandue est l'utilisation de l'ITO qui fait toujours office d'anode de par son caractère de semi-conducteur de type N.

	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>Anode en ITO pour les OLEDs et les cellules photovoltaïques</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stable à température ambiante</li> <li>- Transparence de 90% à température ambiante pour la lumière du visible</li> <li>- Très faible résistance électrique à température ambiante : jusqu'à 150 micro Ohms.cm</li> <li>- Haze de 1% pour les OLED</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cher</li> <li>- Raréfaction</li> <li>- Tensions géopolitiques</li> <li>- Impact environnemental</li> <li>- Mauvaise flexibilité</li> </ul>

### III. Matériaux de substitution

#### 1. Cahier des charges

Les matériaux recherchés doivent égaler, si ce n'est dépasser, les performances de l'ITO en terme de :

- Propriété électrique : résistance carrée inférieure à 20 Ohm/sq ;
- Propriétés optiques : transmittance autour de 90% ;
- Haze : pas au-delà de celle de l'ITO qui est de 1% dans le cadre d'OLED ;
- Résistance à la flexion.

#### 2. Matériaux de substitution

Voici une liste non exhaustive des principaux matériaux de substitution envisagés :

- Le graphène, formule brute  $C(n)$ , est l'un des nouveaux matériaux les plus en vogue : on le prédestine à raison pour la confection de batteries ou de circuits informatiques. C'est un matériau bidimensionnel cristallin ayant une forme plane constituée d'atomes de carbones en arrangement hexagonal (motif ci-dessous figure 12) :

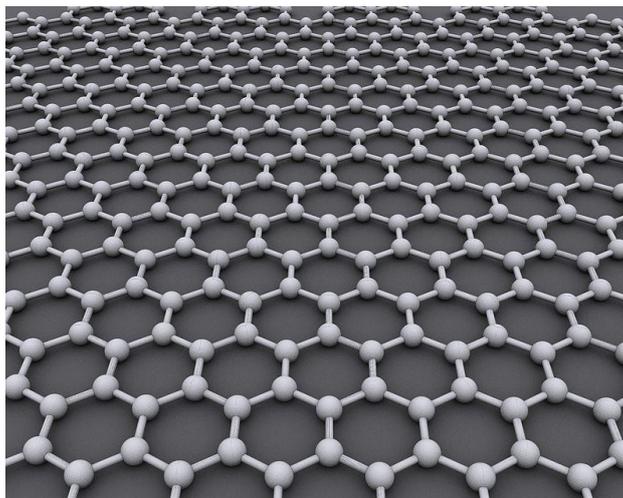


Figure 13 : Motif de carbones en arrangement hexagonal, Wikipédia 2019 [10]

C'est une forme allotropique cristalline du carbone. Il peut être synthétisé soit par extraction mécanique du graphite, soit par chauffage d'un cristal de carbure de silicium. Il a une transmittance entre 80 et 92 % pour la longueur d'onde de 550nm et une résistance électrique pour couche mince entre 50 et 300 Ohm/sq, ce qui en

fait un conducteur moyen. Cependant, il possède une conductivité thermique record : jusqu'à  $5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ; il a une résistance à la rupture 200 fois supérieure à celle de l'acier ; il est imperméable aux gaz, léger et flexible. Pour toutes ces raisons annexes à son utilisation principale, il pourrait être le remplaçant le plus polyvalent à l'ITO. Il possède cependant une mauvaise compatibilité chimique, ce qui le rend difficile à mettre en place.

- Les nanotubes de carbone : ce sont des tubes de diamètre nanométrique constitués d'atomes de carbone, appartenant à la famille des fullerènes. On distingue les nanotubes de carbone mono feuillets (SWNT ou SWCNT) et les nanotubes de carbone multi feuillets (MWNT ou MWWCNT). Les SWNT sont des tubes constitués d'une mince couche de graphène repliée sur elle-même. Les MWNT sont soit selon un modèle dit « en poupée russe » (feuillets ayant un arrangement en cylindre concentrique) soit selon un modèle « en parchemin » (un feuillet enroulé sur lui-même comme un parchemin).

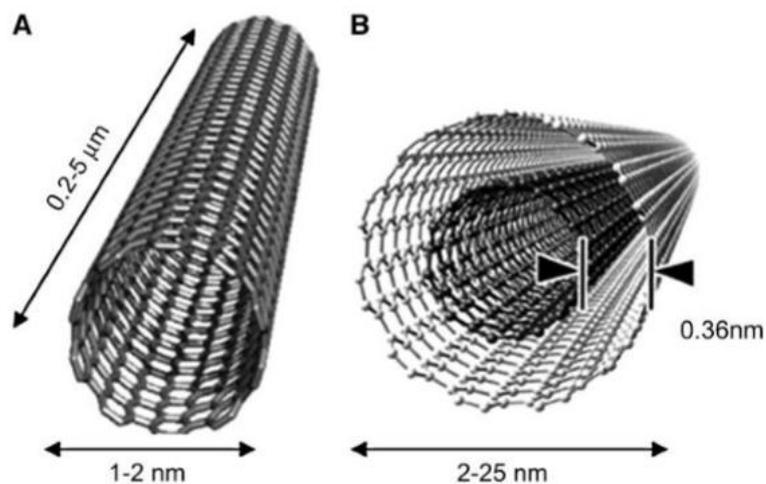


Figure 14 : Structure des nanotubes mono-feuillets et multi-feuillets [24]

#### Structure des nanotubes mono-feuillets et multi-feuillets

Toutes les propriétés des nanotubes de carbone et leurs valeurs obtenues expérimentalement ne font pas encore l'unanimité dans la communauté scientifique (par exemple la mesure du module d'Young). On peut cependant relever des ordres de grandeur des propriétés optiques et électriques : une transmittance entre 80 et 96 % pour la longueur d'onde de 550nm et une résistance électrique pour couche mince entre 1 et 50 Ohm/sq. Tout comme le graphène donc, les nanotubes de carbone possèdent transparence et conductivité. A l'heure actuelle, les nanotubes sont surtout utilisés pour leurs propriétés physiques, dans l'industrie textile par exemple (vêtements résistants et imperméables, ou des gilets pare-balles).

L'application en photovoltaïque ou en écrans OLED comme pour le graphène compromise à cause d'une faible compatibilité chimique. On peut cependant contourner cet inconvénient en le mélangeant à d'autres matériaux comme le PEDOT : PSS ou bien d'autres fullerènes.

- Les grilles de métal : ce sont des arrangements de fin fils de métal disposés dans le plan et formant un pavage carré. Les utilisations actuelles sont faites à partir d'argent, plus flexible, mais l'objectif final serait d'arriver à en minimiser le coût en utilisant des fils de cuivre. Cette technologie possède le désavantage de ne pas être organique.

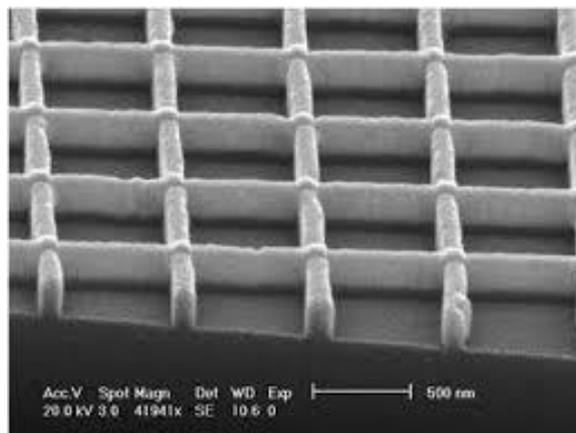


Figure 15 : Grilles de métal [25]

Les recherches indiquent des valeurs de transmittance autour de 90% à 550nm et une résistance électrique pour couche mince entre 0,8 et 5 Ohm/sq. Ce composant sérieux semble être celui qui aurait été utilisé pour les récents écrans pliables développés dans le milieu téléphonique. On peut donc dire qu'il possède une longueur d'avance sur les autres matériaux qui n'ont pas eu droit à cette exposition.

- Les nano fils d'argent : ce sont de fins fils d'argent disposés aléatoirement jusqu'à atteindre le seuil de percolation, afin que le courant puisse passer. Cette technologie peut aussi être utilisée à l'aide de cuivre, moins cher, mais aussi moins flexible.

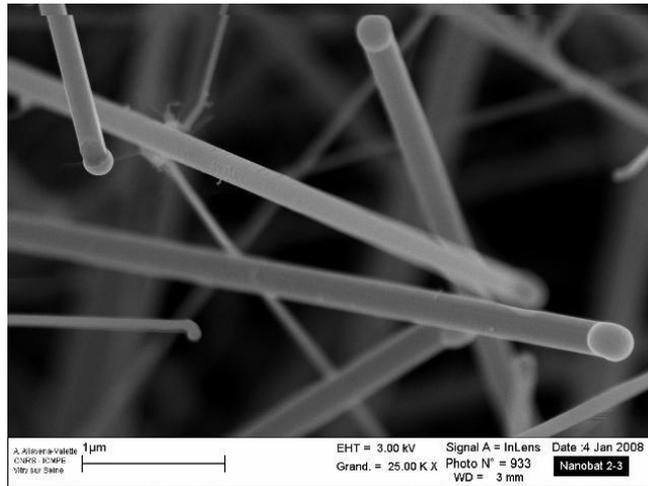


Figure 16 : Nanofils d'argent (26]

Tout comme les grilles de métal, les nano fils d'argent ne sont pas organiques. Les recherches indiquent des valeurs de transmittance entre 80 et 96% à 550nm et une résistance électrique pour couche mince entre 1 et 50 Ohm/sq. A noter que le phénomène de haze s'amplifie à mesure qu'on augmente le diamètre des nano fils. Ces nano fils d'argent sont déjà commercialisés, notamment par l'entreprise américaine Cambrios.

- Les polymères conducteurs sont majoritairement des polymères organiques dopés afin d'augmenter leur conductivité par oxydation ou réduction de la chaîne polymère. La conductivité de ces polymères est toutefois souvent plus faible que celle des semi-conducteurs classiques, même si l'écart tend à se réduire au fur et à mesure des progrès réalisés sur l'opération de dopage. Le plus connu de ces polymères conducteurs est le PEDOT : PSS.

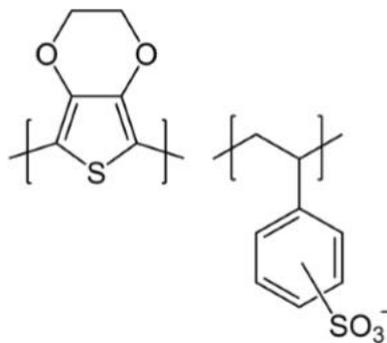


Figure 17 : Structure du PEDOT : PSS [1]

Contrairement à d'autres polymères conducteurs, le PEDOT : PSS reste relativement transparent à conductivités comparables. Cependant il faut faire face à certains problèmes : la résistance électrique est au détriment de la transmittance, et inversement, comparativement aux autres matériaux étudiés dans ce rapport. Ainsi on relève une

transmittance entre 70 et 96% à 550nm pour une résistance électrique pour couche mince entre 70 et 300 Ohm/sq.



Figure 18 : Résistance et transparence des principaux substituants [1]

La figure ci-dessus permet de visualiser des films minces des matériaux précédents et de récapituler leurs caractéristiques.

### 3. Comparaisons

Il est possible d'effectuer un comparatif entre les substituants potentiels et l'ITO en étudiant le rapport transmittance/résistance carrée.

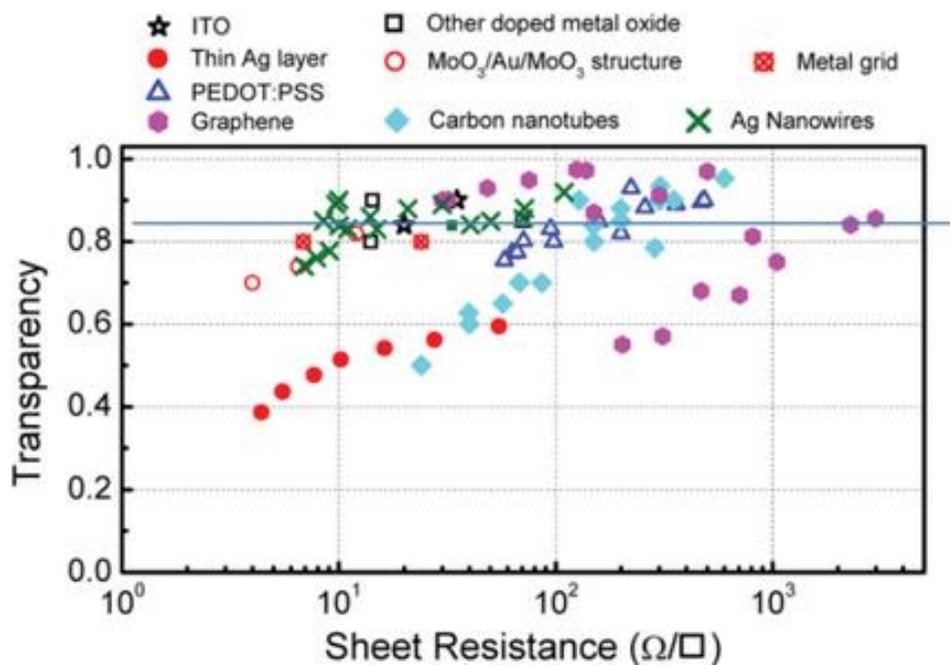


Figure 19 : Transparence en fonction de la résistance pour différents substituants [1]

Les mesures ci-dessus sont faites en  $\Omega/\square$ . Cette unité a été créée afin de mesurer et comparer les résistances de couches fines comme dans notre cas pour l'ITO,

indépendamment de leur forme ou de leur épaisseur. L'avantage de cette unité est aussi de pouvoir aisément revenir à la résistivité en multipliant ces valeurs par l'épaisseur du matériau. Elle se mesure à l'aide d'une méthode à quatre points de mesure, permettant d'être plus précis sur la feuille et donc de mesurer de faibles valeurs de résistance. On constate figure 14 que l'ITO présente une transmittance supérieure à 80% quelle que soit la résistance carrée. Les nano fils d'argent, les nanotubes de carbone, le PEDOT : PSS ont une transmittance qui croît avec la résistance carrée. Les grilles métalliques ont une transmittance relativement indépendante de la résistance carrée. Enfin, le Graphène présente un rapport transmittance/résistance carrée très variable. A la lecture de cette figure 14, on peut dire que c'est le graphène est le meilleur remplaçant à l'ITO : plus de 90% de transmittance pour une gamme de résistance carrée autour de 100 Ohm/sq ; suivi par le PEDOT : PSS et les nanotubes de carbone, pour la même gamme de résistance carrée.

Les deux conclusions divergentes que l'on observe avec les deux tableaux comparatifs étudiés soulignent la difficulté d'établir pour les chercheurs une pyramide définitive des substituants à l'ITO. Cela s'explique par le fait qu'il n'existe pas un type d'électrode transparente unique et universelle pour toutes les applications exploitant pour l'heure l'ITO.

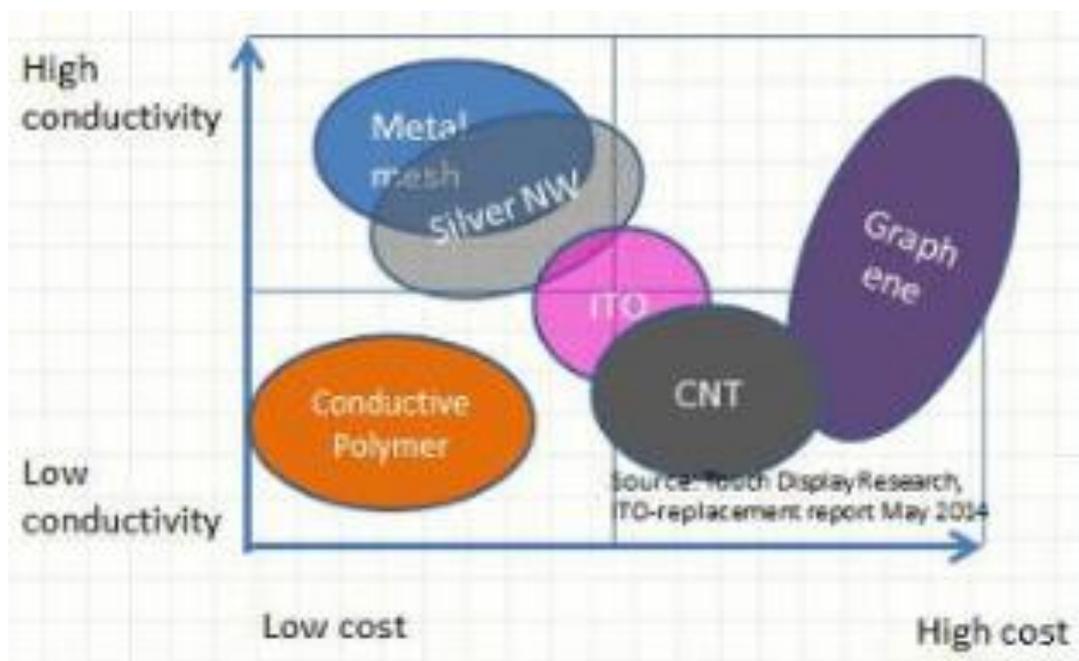


Figure 20 : Substituts de l'ITO comparaison entre prix et conductivité [16]

Ci-dessus il est possible d'observer un graphe permettant de comparer la conductivité au prix et de pouvoir donc avoir une première approche pour choisir ses matériaux. Cet aspect

néglige la transparence qui reste un facteur qui semble au premier abord équivalent entre les différents substituts.

En s'appuyant sur l'ensemble des documents que nous avons pu voir, nous avons récapitulé les informations dans le tableau de synthèse suivant :

	ITO	Graphène	Nanotubes de carbone	Grilles métalliques	Nanofils d'argent	Polymères
Flexibilité	⊖	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Bon marché	⊕	⊖	⊕	⊕⊕	⊕⊕	⊕⊕
Conductivité	⊕	⊕⊕	⊖	⊕⊕	⊕	⊖
Transparence	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Organique	⊖	⊕	⊕	⊖	⊖	⊕
Provenance	⊖	⊕⊕	⊕⊕	⊕	⊕	⊕
Conception	⊖	⊖	⊖	⊕	⊕	⊕

Légende :

⊕⊕ Très élevé, Très Favorable

⊕ Elevé, Favorable

⊖ Bas, Non favorable

Ce tableau permet de faire un bilan sur ce qui a été compris sur les différences entre les différents matériaux. Les grilles métalliques semblent les plus pertinentes d'après cette approche ce qui n'est pas incohérent étant donné que beaucoup d'entreprises misent sur cette technologie. Elle semble aujourd'hui être la plus à même de se développer. Néanmoins cette technologie se dépose sous vide d'une manière proche à celle de l'ITO ce qui est embêtant au niveau du coût et de l'énergie utilisée. Toutefois c'est peut être aussi cette méthode proche de l'ITO qui intéresse les concepteurs d'écrans car leurs lignes de production ont déjà des procédés similaires en place.

---

## C. Analyse du marché

---

### I. Matériaux de substitution

#### 1. Marché actuel et anciennes prévisions



Figure 21 : Profit généré par les matériaux transparents conducteurs excepté l'ITO, prévisions jusqu'en 2022, Touch Display Research [16]

Le graphique ci-dessus représente ce que prédisait en 2014 un rapport de Touch Display Research concernant le remplacement de l'ITO. Ce graphe montre la potentielle évolution de profit généré par les remplaçants cumulés de l'ITO à partir de 2015. A cette époque il était normal de penser que l'ITO allait se faire remplacer rapidement, d'où la croissance des substituts.

Il est intéressant de noter est que la plupart des études de marché disponibles facilement sont des prédictions datant d'il y a quelques années lorsque le cours de l'indium était encore haut et donc lorsque l'ITO devait être remplacé. Le marché des OLED pour écrans et les photovoltaïques avait quant à lui toutes les raisons d'être en pleine croissance, il était donc normal d'imaginer que les substituts allaient observer une forte croissance. Toutefois aujourd'hui, la tendance a changé, en effet malgré une croissance encore plus grandes des secteurs de l'OLED et du photovoltaïques, le prix de l'indium étant redescendu les substituts peuvent avoir de poids dans les prédictions et l'ITO semblent bien se porter. Mais il faut aussi noter, que ce cours de l'indium qui était élevé a permis de développer ces substituts qui aujourd'hui commencent à être présents dans le marché et qui sont se

développent en étant considérés comme des concurrents sérieux sans néanmoins être considérés comme le futur du secteur. [5] [16] [19] [21]



Figure 22 : Prévision succinctes de l'évolution du marché de matériaux transparents conducteurs, IDTech 2018 [5]

L'image ci-dessous est un résumé d'une prévision fait par IDTech en 2018 pour dix ans concernant le marché des matériaux transparents et conducteurs. Il est possible d'y voir plusieurs indications. L'échelle n'est pas visible mais le côté qualitatif reste suffisamment intéressant.

En 2018, l'ITO est toujours et largement le plus utilisé des matériaux transparents et conducteurs, l'utilisation des autres devient négligeable. Cet écart semble rester constant en 2021 d'après la prévision montrant que le marché d'ITO n'est pas en difficulté.

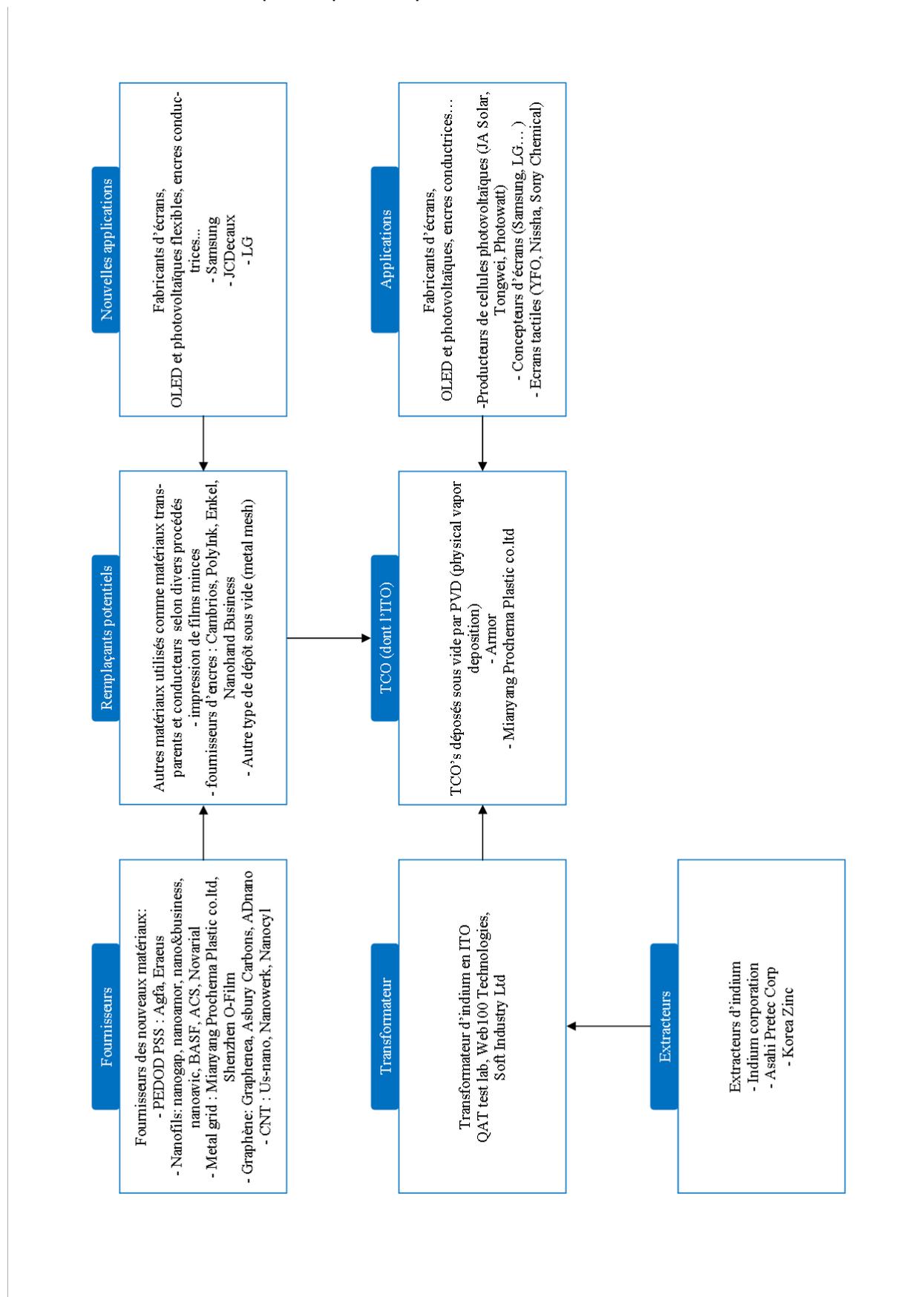
Les marchés visés par les matériaux transparents et conducteurs semble en croissance puisqu'en 2021, il est estimé que tous les matériaux seront plus utilisés. Le diagramme circulaire permet de dire que ce marché est composé principalement de tous les types d'écrans tactiles, le reste ne représentant seulement qu'un sixième du marché.

Avec cette prévision, l'ITO n'est pas remplacé par les potentiels substituts mais ceux-ci apparaissent et 'affirment sur le marché en devenant des concurrents de l'ITO avec leurs avantages et inconvénients.

## 2. Diagramme de Porter

Sur le diagramme de Porter, nous pouvons voir les nombreux nouveaux matériaux entrants ainsi que leurs fournisseurs. Ces nouveaux matériaux seront des remplaçants potentiels des TCOs dans les applications dans lesquelles ils sont actuellement les matériaux les plus utilisés, comme, dans notre cas, les écrans OLEDs ainsi que les cellules photovoltaïques. Ces

TCOs sont fournis par les transformateurs d'Indium, qui l'achètent directement aux extracteurs ou à des entreprises qui le recyclent.



## II. Perspectives

### 1. Variables

Flexibilité

Bon marché

Conductivité

Transparence

Organique

Provenance

Conception

Haze

Méthodes de dépôt

### 2. SWOT

Voici la matrice SWOT des substituts à l'ITO.

<b>Forces</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Certains matériaux déjà utilisés en complément de l'ITO (PEDOT)</li><li>• Procédés de dépositions similaires à l'ITO dans le cas des metal mesh (Chaîne de production plus simple à adapter, machines déjà achetées...)</li><li>• Dépôt par impression : Coût de production moindre, possibilité de choix du substrat (Nanofils, Dérivés carbonés)</li></ul>	<b>Faiblesses</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Coût</li><li>• Chaines de montage/déposition des fines couches d'ITO en place</li><li>• Performances généralement moins bonnes ou équivalentes ne nécessitant pas de changement</li></ul>
<b>Opportunités</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Indium, ressource épuisable, et donc à remplacer</li><li>• Meilleures performances dans certains domaines clés (flexibilité, matériaux organiques, turbidité...)</li><li>• Stabilité des coûts relativement à l'Indium</li></ul>	<b>Menaces</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Découvertes de nouveaux gisements d'Indium ou construction de mines (Russie, Canada, Australie)</li><li>• Découvertes de problèmes de santé et lois sanitaires associées, notamment pour les nanoparticules</li><li>• Problèmes environnementaux non encore visibles</li></ul>

### 3. Scénarios

Scénario 1 optimiste :

Un nouveau matériau découvert en 2061 révolutionne le monde du photovoltaïque.

- 2063, 48% de chances de réalisation :
- découverte d'un nouveau matériau
- marché du photovoltaïque toujours porteur et source d'énergie à l'avenir
- fin des récoltes d'Indium par manque de ressources ou de rentabilité

#### **Un nouveau matériau découvert en 2061 révolutionne le monde du photovoltaïque.**

En effet, les investissements massifs dans ce domaine suite au nouveau décret régulant l'utilisation du pétrole ont permis de synthétiser un matériau qui pourrait remplacer les composants traditionnels des cellules photovoltaïques. En effet, le  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  permet de réinventer le milieu des semi-conducteurs puisqu'il permet grâce à une diffusion importante de la lumière d'augmenter significativement le rendement des cellules photovoltaïques. Il met ainsi de côté pour ce secteur les matériaux vus habituellement sur le marché tel que l'ITO ou les nanotubes de carbone principalement utilisés jusqu'à la.

Scénario 2 tendanciel :

Un nouveau gisement massif d'Indium a été récemment découvert

- 2050, 26% de chances de réalisation :
- Deux nouveaux gisements d'Indium sont trouvés en Tanzanie
- Marchés OLED et photovoltaïque toujours porteurs
- ITO possède des concurrents qui arrivent à son niveau de performance mais pas assez compétitifs en termes de prix

**Un nouveau gisement massif d'Indium a été récemment découvert** et la mise en place du site d'exploitation est déjà en cours. En effet, la rentabilité de ces mines n'est plus à prouver tant l'ITO est présent dans notre monde : bracelets connectés, ordinateurs, ou encore photovoltaïque sont les applications principales de ce matériau. En l'absence de concurrent réel sur le marché (mauvaises performances ou coût trop élevé), l'ITO persiste et reste le matériau le plus utilisé depuis maintenant plus de 20 ans dans tous les appareils possédant un écran.

Scénario 3 pessimiste :

Arrêt d'activité du dernier site extracteur d'Indium en Chine

- 2060, 22% de chances de réalisation :
- Pas de nouveau gisement
- Les marchés concurrents à l'ITO ne se sont pas développés faute de remplaçant réellement pertinent
- Marché du photovoltaïque porteur jusqu'ici

Malgré les efforts des chercheurs afin de combler le vide apporté par l'**arrêt d'activité du dernier site extracteur d'Indium en Chine**, aucun remplaçant n'est aujourd'hui envisagé

pour remplacer les nombreux panneaux photovoltaïques, qu'il va falloir maintenant entretenir ou bien jeter. Si des alternatives ont été trouvées dans des secteurs plus porteurs comme pour les écrans, ces matériaux ne sont pas compatibles pour une utilisation dans le photovoltaïque.

---

## CONCLUSION

---

Ainsi ce matériau qu'est l'ITO est un matériau qui se retrouve aujourd'hui dans tous les écrans et qui semble indispensable à la conception de cellules photovoltaïques, ceci explique la forte augmentation de son utilisation depuis les dix dernières années. Ce matériau semble en effet très intéressant par ses propriétés de semi-conducteur transparent. Toutefois il y a quelques années, le prix élevé de l'ITO, sa géolocalisation et son aspect épuisable ont fait penser à beaucoup d'industriels à changer de matériaux transparent et conducteur. Ceci a amené aux développements de divers matériaux et méthodes représentant chacun des avantages et des inconvénients. Aujourd'hui l'ITO ne semble plus vraiment poser un problème pour les entreprises mais ses remplaçants ont commencé à se faire une place dans le marché et à faire office de concurrents.

- [1] HOENG Fanny. *Potential of nanocellulose for conductive ink preparation* [en ligne]. Thèse de doctorat en Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie. Grenoble Alpes : École doctorale Ingénierie - matériaux mécanique énergétique environnement procédés production, Octobre 2016. Disponible sur <<https://www.theses.fr/2016GREAI078>> (consulté le 04/02/2019)
- [2] The race to replace ITO. *OPE Journal*, 2014, n°9, p. 14-15.
- [3] HOGUIN Sophie. *Les news du graphène : supraconductivité et intégration dans des OLED*. Techniques de L'ingénieur [en ligne]. 27 Janvier 2017. Disponible sur : <<https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/les-news-du-graphene-supraconductivite-et-integration-dans-des-oled-39981/>> (consulté le 04/02/2019)
- [4] GINLEY David. *Handbook of Transparent Conductors*. New York, London : Springer, 2010, 534p. (ISBN 978-1-4419-1638-9)
- [5] Dr GHAFARZADEH Kasha, DAS, Raghu. *Transparent Conductive Films and Materials 2019-2029 : Forecasts, Technologies, Players* [en ligne]. IDTechEx, Février 2019. Disponible sur : <<https://www.idtechex.com/research/reports/transparent-conductive-films-and-materials-2019-2029-forecasts-technologies-players-000656.asp?stv1=1%3A51493%3A14558>> (consulté le 06/02/2019)
- [6] LAM Wing Yui. *Electrical and optical properties of indium tin oxide*. Open Access Theses and Dissertations [en ligne]. Hong Kong Baptist University Institutional Repository, Juillet 2014. Disponible sur <[https://repository.hkbu.edu.hk/etd\\_oa/58](https://repository.hkbu.edu.hk/etd_oa/58)> (consulté le 06/02/2019).
- [7] Indium. *L'élémentarium* [en ligne] (modifié en 2017). Disponible sur : <<https://www.lelementarium.fr/element-fiche/indium/>> (consulté le 20/02/2019)
- [8] Les propriétés des matériaux. *Kartable* [en ligne] (modifié en 2019). Disponible sur : <<https://www.kartable.fr/ressources/physique-chimie/cours/les-proprietes-des-materiaux/22950>> (consulté le 18/02/2019)
- [9] Indium Tin Oxide. *ScienceDirect* [en ligne] (modifié en 2019). Disponible sur : <<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/indium-tin-oxide>> (consulté le 20/02/2019)
- [10] Indium Tin Oxide, Transparent Conducting Film, Semiconductors, Graphene. *Wikipédia* [en ligne]. Disponible sur <<https://www.wikipedia.org/>> (consulté entre le 04/02/2019 et le 18/03/2019)
- [11] *Indium Corporation* [en ligne]. Disponible sur <<https://www.indium.com>> (consulté le 18/03/2019)

- [12] Indium Tin Oxide (ITO) for Evaporation. *Umicore* [en ligne]. Disponible sur <<https://eom.umicore.com/en/tfp/events-media/downloads/indium-tin-oxide-ito-for-evaporation/>> (consulté le 18/03/2019)
- [13] AUGY Sandrine, GUERIN Charlotte, LAMOUR Julien. *Risques sanitaires associés à l'Indium et ses composés* [en ligne]. Rennes : Ecole Nationale de la Santé Publique, 2006. Disponible sur <[https://documentation.ehesp.fr/memoires/2006/ase\\_igs/rap\\_4\\_indium.pdf](https://documentation.ehesp.fr/memoires/2006/ase_igs/rap_4_indium.pdf)> (consulté le 18/02/2019)
- [14] BRUNNER Pierre-Louis, *Dispositifs optoélectroniques à base de semi-conducteurs4 organiques en couches minces* [en ligne]. Thèse de doctorat en Chimie. Montréal : Faculté des arts et des sciences, 2015, 250p. Format PDF. Disponible sur <<http://hdl.handle.net/1866/16002>> (consulté le 20/02/2019)
- [15] J.M. EMMOTT Christopher, URBINA Antonio, NELSON Jen. *Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells [en ligne]. Février 2012, volume 97 p.14-21. Disponible sur <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.024>> (consulté le 20/02/2019)
- [16] COLEGROVE Jennifer, *ITO-replacement report*. Touch Display Research Inc, Mai 2015
- [17] S. A. KNICKERBOCKER and A. K. KULKARNI, *Calculation of the figure of merit for indium tin oxide films based on basic theory*. Journal of Vacuum Science & Technology A [en ligne]. 1995, volume 13, issue 3. Disponible sur <<https://doi.org/10.1116/1.579583>> (consulté le 20/03/2019)
- [18] GUO Er-Jia, GUO Haizhong, LU Huibin, JIN Kuijuan, HE Meng, YANG Guozhen, *Structure and characteristics of ultrathin indium tin oxide films*. Applied Physics Letters [en ligne]. 2011, Volume 98, issue 1. Disponible sur <<https://doi.org/10.1063/1.3536531>> (consulté le 08/04/2019)
- [19] CHINNOCK CHRIS. *Transparent Conductor Markets 2014-2021* [en ligne]. Insight Media, Août 2014. Disponible sur : <<https://technology.ihs.com/api/binary/495466?athttp://www.insightmedia.info/market-reports/transparent-conductor-markets-2014-2021/transparent-conductor-markets-2014-2021-detail/tachment=true>> (consulté le 10/04/2019)
- [20] ROMBACH Elinor, FRIEDRICH Bernd, Chapter 10 - Recycling of Rare Metals. *In : Handbook of Recycling* [en ligne]. Elsevier, 2014, p.125-150. Disponible sur <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00010-6>> (consulté le 18/03/2019). (ISBN 978-0-12-396459-5)
- [21] SINGH Ranjan, *Transparent Conductive Films Market- Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2013 - 2020*. Semiconductors [en ligne]. Insight Media Juillet 2014, 131p Disponible sur : <<https://www.alliedmarketresearch.com/transparent-conductive-films-market>> (consulté le 08/04/2019)

[22] *Fiche de synthèse sur la criticité des métaux -L'indium* [en ligne]. BRGM, Août 2017, 8p. Disponible sur [http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Fiches\\_criticite/fichecriticiteindium170921.pdf](http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Fiches_criticite/fichecriticiteindium170921.pdf) (consulté le 08/04/2019)

[23] 5. Report on critical raw material for the EU. European Commission, Ref. Ares(2015)1819595, Avril 2015.

[24] M.REILLY Raymond, *Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine*. The journal of Nuclear Medicine, vol. 48 no. 7 1039-1042, Juillet 2007

[25] BERGER Michael, *New fabrication techniques could get OLEDs ready for the big screen* [en ligne]. NanoWerk, Juin 2007. Disponible sur <<https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=2045.php>> (consulté le 25/04/2019)

[26] Silver Nanowires A70 (70nm×50µm). *Novarials Store* [en ligne]. Disponible sur <<https://www.novarials-store.com/products/silver-nanowires-70nm>> (consulté le 25/04/2019)