



HAL
open science

Caractérisation électrique et optique de couches minces de WO₃ et MoO₃ préparées par décomposition en phase vapeur (CVD)

M. Regragui, A. Donnadiou

► **To cite this version:**

M. Regragui, A. Donnadiou. Caractérisation électrique et optique de couches minces de WO₃ et MoO₃ préparées par décomposition en phase vapeur (CVD). Journal de Physique III, 1992, 2 (3), pp.383-394. 10.1051/jp3:1992136 . jpa-00248752

HAL Id: jpa-00248752

<https://hal.science/jpa-00248752>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification
Physics Abstracts
72.80J — 78.65J

Caractérisation électrique et optique de couches minces de WO_3 et MoO_3 préparées par décomposition en phase vapeur (CVD)

M. Regragui et A. Donnadiéu

Laboratoire d'Electro-optique des Couches Minces, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

(Reçu le 16 juillet 1991, accepté le 12 novembre 1991)

Résumé. — Les variations de la conductivité électrique et des paramètres optiques de dispersion, définis par Wemple et Didomenico, de couches minces de WO_3 et MoO_3 , préparées par décomposition chimique en phase vapeur, ont été étudiées. L'influence des modes d'oxydation et de l'épaisseur est mise en évidence et analysée en liaison avec la morphologie des couches.

Abstract. — The variations of electrical conductivity and optical dispersion parameters, developed by Wemple and Didomenico, of WO_3 and MoO_3 thin films prepared by chemical vapour deposition (CVD) are studied. The influence of oxidation modes and thickness is exhibited and analysed in connexion with the film morphology.

1. Introduction.

Le phénomène électrochrome est la particularité de certains matériaux, organiques ou minéraux, de changer de coloration de manière réversible lors du passage, au travers de leur volume, d'un courant ayant une origine électronique et/ou ionique. Parmi les matériaux minéraux, les oxydes des métaux de transitions, WO_3 et MoO_3 , ont suscité un vif intérêt ces dernières années par leur utilisation possible dans l'affichage électro-optique [1-4] ou le transfert contrôlé d'énergie [5-9].

Les performances électrochromes (temps de réponse, rendement de coloration...), atteintes avec ces oxydes, dépendent d'un grand nombre de paramètres (cristallinité, désordre, stœchiométrie...) et varient suivant les méthodes de préparation utilisées (vaporisation, pulvérisation cathodique, spray, oxydation anodique, déposition en phase vapeur, etc...) [3-6, 10-22]. Dans notre laboratoire les couches polycristallines de WO_3 et MoO_3 sont préparées par recuits de différentes façons de films de « tungstène noir » ou « molybdène noir » obtenus par décomposition en phase vapeur (CVD) de l'hexacarbonyle correspondant [23-25]. Ces couches ont fait l'objet de mesures de caractérisations électriques, optiques, structurales et électrochromes [23-32]. Dans cet article nous présentons les résultats relatifs aux variations en fonction des paramètres de préparation, de la conductivité électrique et des paramètres optiques de dispersion, définis par Wemple et Didomenico [33]. Ces résultats sont ensuite analysés en liaison avec la morphologie des couches.

2. Procédés expérimentaux.

2.1 PRÉPARATION. — Les détails concernant la préparation des couches minces de WO_3 et MoO_3 sur support de quartz ou pyrex sont donnés dans les références [23-25]. On rappelle cependant que le dépôt se fait, dans une enceinte en quartz, en deux étapes. La première consiste en la décomposition pyrolitique en phase vapeur de l'hexacarbonyle de tungstène $\text{W}(\text{CO})_6$ ou de molybdène $\text{Mo}(\text{CO})_6$, à 400 °C pour le premier ou 300 °C pour le second, en présence d'un flux d'oxygène. Les matériaux « noirs » obtenus sont le tungstène noir, WN, de formule $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ [26] ou le molybdène noir, MoN, de formule MoO_2 [24]. La deuxième étape correspond à un recuit thermique de ces matériaux « noirs » de trois manières différentes : à 600 °C ou à 500 °C dans l'air (mode 1 ou mode 2) ou à 500 °C dans l'air enrichi en oxygène par un courant d'un mélange 90 % Ar-10 % O_2 dont le débit est de 1,5 cc/min (mode 3). Tous les recuits sont réalisés dans la même enceinte que celle utilisée pour la pyrolyse. L'oxydation est considérée comme terminée quand les films deviennent transparents. L'épaisseur, d , des films de WO_3 ou MoO_3 est calculée par multiplication par un coefficient de gonflement, G , (l'épaisseur augmentant au cours de l'oxydation), de celle, déterminée par pesée, du matériau initial WN ou MoN. Les différents coefficients G , égaux aux rapports $d(\text{WO}_3 \text{ ou } \text{MoO}_3)/d(\text{WN ou MoN})$ et variables suivant le mode de recuit et le matériau initial, ont été déterminés préalablement à partir de mesures optiques pour les deux types d'oxyde [23, 25, 28].

2.2 MESURES ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES. — Les mesures de résistances électriques ont été effectuées à l'aide d'un multimètre AOIP MN 5128 pour les couches de WO_3 et d'un multimètre Keithley 610 BR pour celles, plus résistantes, de MoO_3 . A partir des valeurs obtenues entre deux électrodes d'argent déposées sur les couches et des dimensions géométriques de celles-ci ont été déterminées les variations de la conductivité électrique en fonction des paramètres de préparation, de l'épaisseur et de la température [34].

Les mesures de réflexion et transmission optique ont été effectuées dans un domaine spectral s'étendant de 0,25 à 2,5 μm au moyen d'un spectromètre Beckman UV 5240 à double faisceau muni d'une sphère intégrante (ACTA UV 5200). C'est à partir des spectres obtenus que les caractéristiques optiques (indices, largeur de bande interdite optique) des couches ont été déterminées.

3. Résultats.

3.1 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES.

3.1.1 *Couches minces de WO_3 .* — Sur la figure 1 sont tracées les courbes de variation de $\text{Ln } \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour quatre échantillons de WO_3 de différentes épaisseurs obtenus suivant le 2^e mode (500 °C dans l'air). Toutes ces couches présentent un comportement semiconducteur et la variation de leur conductivité électrique peut être représentée par la relation

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1)$$

où E_A est l'énergie d'activation.

On constate que la conductivité diminue lorsque l'épaisseur augmente. Des comportements semblables pour les couches obtenues suivant les deux autres modes de recuit ont été observés.

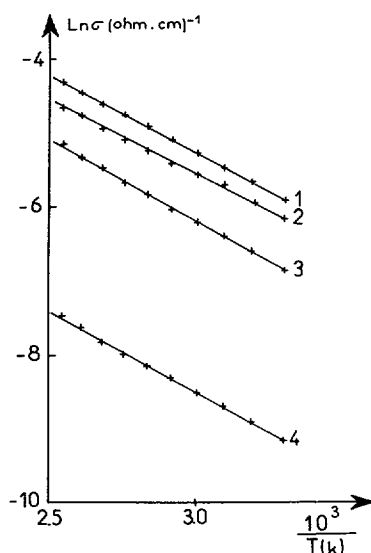


Fig. 1. — Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de couches de WO_3 , de différentes épaisseurs (1-139 nm, 2-209 nm, 3-370 nm, 4-401 nm), obtenues par recuit de WN suivant le 2^e mode.

[Variation of the electrical conductivity *versus* the temperature of WO_3 films of different thickness (1-139 nm, 2-209 nm, 3-370 nm, 4-401 nm) prepared by annealing of WN from the second mode.]

Le tableau I regroupe les résultats, obtenus à température ambiante, sur trois familles de couches préparées suivant les trois modes et sur une couche de WN avant oxydation. On constate, pour cette dernière, une valeur élevée de la conductivité. Il a été montré que le WN se comportait comme un métal [35] et que l'oxyde, WO_3 , à plus forte teneur en oxygène, était un semiconducteur de type n [13, 34-36].

Pour le trioxyde de tungstène, WO_3 , la littérature indique des variations considérables de la valeur de la conductivité, valeur allant de $\cong 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour des couches amorphes préparées par pulvérisation réactive [37] jusqu'à $\cong 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour des couches cristallines vaporisées [38, 39]. Tous les auteurs [10, 13, 36-41] indiquent que les valeurs trouvées dépendent de plusieurs paramètres (méthode de préparation, température du substrat), pression résiduelle, cristallinité, stœchiométrie, teneur en eau, teneur en oxygène...). Nous pouvons conclure que les valeurs que nous avons déterminées pour les échantillons polycristallins CVD, comprises entre 1 et $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, sont en accord avec celles (comprises entre 10^{-1} et $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) fournies par des travaux antérieurs sur les couches polycristallines préparées par d'autres méthodes [10, 38, 39].

Sur la figure 2 sont reportées les variations, en fonction de l'épaisseur, de la conductivité électrique à température ambiante pour les trois familles d'échantillons. On observe, pour les couches recuites suivant les modes 1 et 2, une lente diminution de la conductivité pour les faibles épaisseurs, diminution s'amplifiant au-delà de 300 nm. Pour les couches recuites suivant le 3^e mode, la diminution de la conductivité s'observe dès les faibles épaisseurs et est plus marquée que pour les autres types de couches.

3.1.2 Couches minces de MoO_3 . — Les variations, en fonction de la température, de la conductivité électrique des couches de MoO_3 préparées suivent les trois modes de recuit suivant la relation (1) et leurs représentations sont semblables aux courbes de la figure 1.

Tableau I. — *Caractéristiques électriques de couches minces de WO₃.*
 [Electrical characteristics of WO₃ thin films.]

Matériau	Mode de recuit	Épaisseur (nm)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	E_A (eV)
WN (W ₁₈ O ₄₉)	—	145	$2,8 \times 10^2$	—
WO ₃ obtenu à partir de WN	600 °C dans l'air	176	$3,6 \times 10^{-3}$	0,14
		439	$2,8 \times 10^{-3}$	0,14
		730	$0,4 \times 10^{-3}$	0,15
	500 °C dans l'air	139	$2,4 \times 10^{-3}$	0,18
		209	$1,9 \times 10^{-3}$	0,17
		370	$0,9 \times 10^{-3}$	0,19
		401	$0,09 \times 10^{-3}$	0,19
	500 °C dans l'oxygène	160	850×10^{-3}	0,09
		329	76×10^{-3}	0,12
		371	14×10^{-3}	0,17

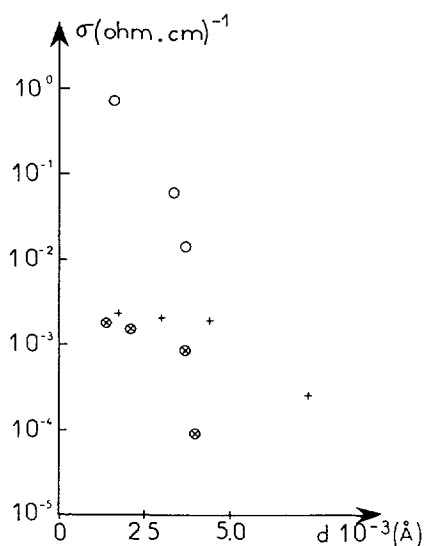


Fig. 2. — Variation de la conductivité électrique, à température ambiante, en fonction de l'épaisseur de couches de WO₃ obtenues par recuit de WN suivant les trois modes. (+) 1^{er} mode de recuit, (⊗) 2^e mode de recuit, (○) 3^e mode de recuit.

[Variation of the electrical conductivity, at room temperature, *versus* the thickness of WO₃ films prepared by annealing of WN from the three modes.]

Elles indiquent un comportement semiconducteur de cet oxyde. Les différents résultats obtenus sont reportés dans le tableau II. Nous observons comme pour les couches de WO₃ une diminution de la conductivité à température ambiante lorsque l'épaisseur de la couche croît. La grande différence entre les valeurs relatives au MoN (MoO₂) et au MoO₃ est due, en grande partie, à la différence de teneur en oxygène. Peu de valeurs de conductivité pour le MoO₃ sont fournies dans la littérature. Cependant celles que nous avons trouvées sur des couches polycristallines CVD, comprises entre 10^{-9} et 10^{-6} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ sont en accord avec celles (10^{-12} à $0,4 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) obtenues sur des couches préparées par pulvérisation réactive [42] ou ($10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) présentées par des couches évaporées [17] ou pulvérisées [43]. Les différences observées dépendent, comme pour le WO₃, de plusieurs paramètres liés aux méthodes de préparation (en particulier la teneur en oxygène dont l'augmentation est associée à une diminution de la conductivité [42]).

La comparaison des tableaux I et II montre que les couches de MoO₃ sont 10³ fois moins conductrices que celles de WO₃ préparées de la même façon et présentent une énergie d'activation sensiblement quatre fois supérieure. Ceci peut se comprendre en considérant la composition des matériaux initiaux MoN (MoO₂) et WN (W₁₈O₄₉). Pour atteindre les compositions finales MoO₃ et WO₃, il était donc nécessaire d'introduire plus de molécules d'oxygène dans le MoN, ce qui s'accompagnait d'une diminution importante de la conductivité. Signalons aussi que les études de structure des couches de MoO₃ et WO₃ ont montré une moins bonne cristallinité pour les premières donc plus de désordre [25]. Cette différence de conductivité entre les oxydes MoO₃ et WO₃ a été constatée sur des couches préparées par vaporisation [10, 17] puisque les valeurs obtenues étaient 6×10^{-6} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ pour le MoO₃ et 180×10^{-6} pour le WO₃.

Sur la figure 3 sont tracées les variations, en fonction de l'épaisseur, de la conductivité électrique à température ambiante pour les trois familles d'échantillons de MoO₃. On constate une diminution de la conductivité lorsque l'épaisseur croît, sensiblement identique quel que soit le mode de recuit.

Tableau II. — *Caractéristiques électriques de couches minces de MoO₃.*

[Electrical characteristics of MoO₃ thin films.]

Matériau	Mode de recuit	Epaisseur (nm)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	E_A (eV)
MoO ₂	—	180	$2 \cdot 10^2$	—
MoO ₃	600 °C dans l'air	156	$7,4 \times 10^{-7}$	0,45
		312	$0,9 \times 10^{-7}$	0,45
		435	$0,1 \times 10^{-7}$	0,83
	500 °C dans l'air	190	$2,2 \times 10^{-7}$	0,46
		292	$2,1 \times 10^{-7}$	0,45
		770	$0,01 \times 10^{-7}$	0,65
	500 °C dans l'oxygène	169	$1,0 \times 10^{-7}$	0,73
		220	$1,0 \times 10^{-7}$	0,47
		365	$0,5 \times 10^{-7}$	0,33

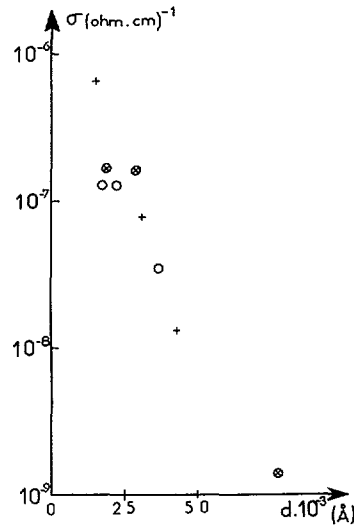


Fig. 3. — Variation de la conductivité électrique, à température ambiante, en fonction de l'épaisseur de couches de MoO_3 obtenues par recuit de MoN suivant les trois modes. (+) 1^{er} mode de recuit, (⊗) 2^e mode de recuit, (○) 3^e mode de recuit.

[Variation of the electrical conductivity, at room temperature, versus the thickness of MoO_3 films prepared by annealing of MoN from the three modes.]

3.2 PROPRIÉTÉS OPTIQUES. — La dispersion de l'indice de réfraction dans les semiconducteurs a été analysée dans le cadre du modèle à un oscillateur introduit par Wemple et Didomenico [33]. L'indice de réfraction, pour une énergie E inférieure au gap fondamental, est exprimé par la relation

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (2)$$

dans laquelle E_0 et E_d sont les paramètres énergétiques de dispersion. E_0 , appelée énergie moyenne, est définie dans le même esprit que le gap moyen du modèle de Penn [44] et mesure une énergie moyenne de transition interbande. E_d , appelée énergie de dispersion, est reliée à la densité des électrons de valence intervenant dans les transitions correspondant à E_0 . A partir de la représentation graphique de $(n^2 - 1)^{-1}$ en fonction de E^2 on déduit de la détermination de la pente $\left(-\frac{1}{E_0 E_d}\right)$ et de l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{n(0)^2 - 1} = \frac{E_0}{E_d}$ les valeurs de E_0 et E_d .

Les caractérisations optiques des couches minces de WO_3 et MoO_3 préparées par CVD ont été effectuées antérieurement et publiées [23, 25, 30, 32, 36]. A partir des courbes de variations de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie incidente, Taro Toyada [45] a déterminé et publié les variations de l'énergie moyenne E_0 et de l'énergie de dispersion E_d pour les couches de WO_3 préparées par recuits suivant les trois modes de films de WN. Les valeurs trouvées sont reportées dans le tableau III. Observant, pour les valeurs de E_0 , des variations non monotones, de sens différent en fonction du mode de recuit et de l'épaisseur et d'amplitude inférieure aux erreurs expérimentales ($\cong 0,6$ eV), l'auteur conclut à une valeur moyenne de E_0 de 4,47 eV, indépendante du mode de recuit et de l'épaisseur des

Tableau III. — Valeurs de E_0 et de E_d pour des couches de WO₃ [45] et de MoO₃ de différentes épaisseurs.[E_0 and E_d values for WO₃ [45] and MoO₃ thin films of various thicknesses.]

Matériau	Mode de recuit	Epaisseur (nm)	E_0 (eV)	E_d (eV)
WO ₃	1 ^{er} (600 °C dans l'air)	216	4,67	9,4
		369	4,61	10,8
		747	4,55	13,3
	2 ^e (500 °C dans l'air)	184	4,44	14,4
		464	4,61	20,3
		715	4,72	21,0
	3 ^e (500 °C dans l'oxygène)	158	4,67	17,8
		319	4,33	14,0
		640	3,78	9,5
778		4,22	10,6	
MoO ₃	1 ^{er}	174	4,80	21,3
		254	4,56	22,4
		378	4,56	26,7
	2 ^e	160	5,54	17,0
		240	4,86	15,4
		450	4,58	22,0
	3 ^e	150	3,68	10,9
		290	3,88	19,7
		345	4,10	23,8

couches. L'énergie de dispersion, E_d , varie avec l'épaisseur et le mode de recuit comme le montre la figure 4. On constate que pour le 1^{er} et le 2^e mode de recuit E_d augmente avec l'épaisseur alors que pour le 3^e mode c'est l'inverse qui se produit.

Nous avons effectué le même type de calcul à partir des travaux relatifs au MoO₃ [25] préparé par recuit de MoN (Tab. III). Pour des raisons semblables à celles avancées pour le WO₃ (sens différent des variations de E_0 qui restent inférieures aux erreurs expérimentales), nous avons moyenné la valeur de E_0 à 4,45 eV tout en observant une légère évolution avec l'épaisseur. Sa similitude avec celle de WO₃ n'est pas surprenante compte tenu des valeurs rapprochées pour la largeur de la bande interdite optique de ces deux oxydes : 2,8 eV pour MoO₃ [25] et 3 eV pour WO₃ [30, 36]. Les variations de E_d en fonction de l'épaisseur des couches sont représentées sur la figure 5. On constate ici que quel que soit le mode de recuit, E_d augmente avec l'épaisseur des couches.

4. Discussion et conclusion.

Les mesures électriques effectuées sur les couches minces de WO₃ et MoO₃ ont mis en évidence un comportement semiconducteur de ces oxydes et une diminution de conductivité

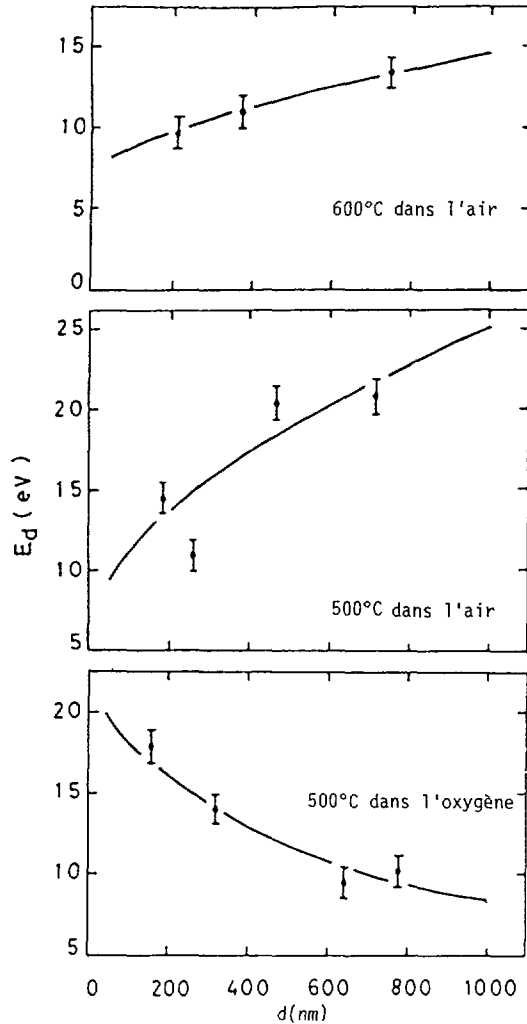


Fig. 4. — Variation de l'énergie de dispersion en fonction de l'épaisseur de couches WO_3 obtenues par recuit de WN suivant les trois modes, d'après Taro Toyoda [45].

[Variation of dispersive energy *versus* the thickness of WO_3 films prepared by annealing from the three modes (after Taro Toyoda Ref. [42]).]

quand l'épaisseur croît. Les valeurs de l'énergie d'activation, E_A , calculées (Tab. I et II) sont inférieures à celles de la largeur de bande interdite optique ($\cong 3$ eV) [25, 30, 36]. Cette énergie d'activation peut donc être associée à des niveaux d'énergie situés à l'intérieur de la bande interdite. La conduction électrique impliquerait des électrons activés thermiquement depuis ces états vers des états étendus de la bande de conduction.

Des mesures d'effet Hall [36] effectuées sur des couches similaires de WO_3 (CVD) ont montré que la valeur de la concentration en porteurs diminuait lorsque l'épaisseur de la couche augmentait et que conjointement la cristallinité s'améliorait. On peut donc associer qualitativement à l'amélioration de la cristallinité (augmentation de l'amplitude des pics de diffraction de RX et croissance de la taille des cristallites observée en microscopie

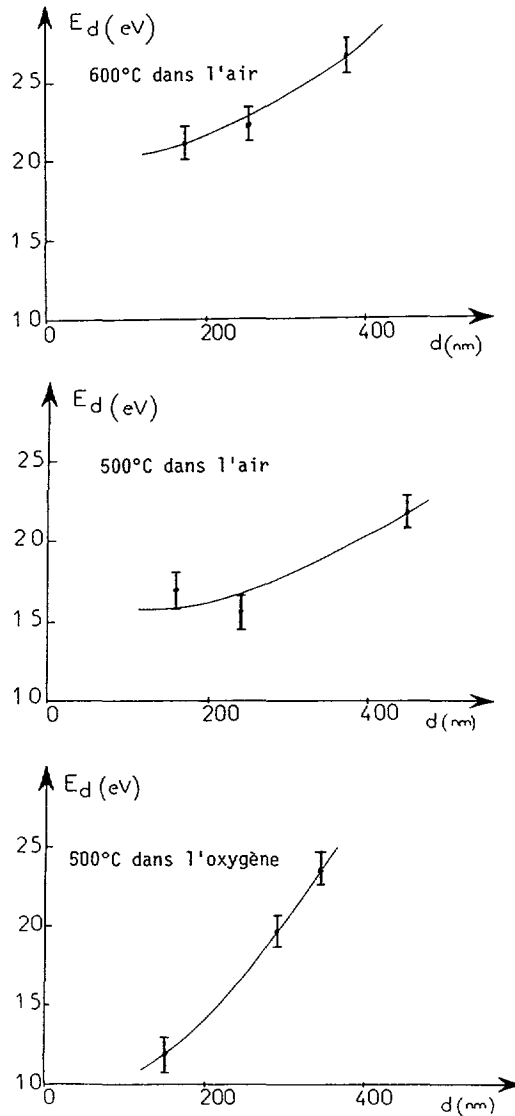


Fig. 5. — Variation de l'énergie de dispersion en fonction de l'épaisseur de couches de MoO_3 obtenues par recuit de MoN suivant les trois modes.

[Variation of dispersive energy *versus* the thickness of MoO_3 films prepared by annealing of MoN from the three modes.]

électronique) une diminution du nombre des impuretés et des défauts abaissant ainsi celui des états localisés à l'intérieur de la bande interdite. Lorsque pour une famille de couches donnée (type de recuit) l'épaisseur croît, on devrait donc observer une diminution de la conductivité électrique (ce qui est vérifié pour toutes les familles de couches de WO_3 et MoO_3) et une augmentation de l'énergie d'activation. Les variations observées de l'énergie d'activation (Tab. I et II) seraient conformes à cette conclusion pour les couches de WO_3 et MoO_3 recuites suivant les modes 1 et 2 ; pour celles recuites selon le mode 3 (oxydation dynamique, air enrichi d'un courant argon-oxygène) elles s'effectueraient avec une grande

amplitude dans le bon sens pour les couches de WO_3 mais en sens inverse pour les couches de MoO_3 .

Les travaux effectués sur les propriétés optiques de ces mêmes couches minces ont montré une diminution de la valeur de la bande interdite optique quand l'épaisseur croît. Si on rapproche ces observations de l'amélioration de la cristallinité, ce résultat rejoindrait les résultats électriques. Cependant les valeurs numériques de conductivité électrique fournies par la littérature pour les couches de WO_3 , sont plus faibles pour les couches amorphes ($\cong 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [37] que pour les couches cristallines ($\cong 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [38, 39]. Il y a donc ici une certaine contradiction entre le raisonnement et l'expérience si on ne considère que la cristallinité des matériaux.

Taro Toyoda [45], pour les couches de WO_3 , a associé les variations de l'énergie de dispersion, E_d , en fonction de l'épaisseur des couches à la concentration en « vides » (espaces vides ou cavités entre les cristallites), en se basant sur des résultats optiques obtenus par Piloni *et al.* [46] sur des couches de germanium amorphe, variations dans le même sens de la largeur de bande interdite optique et de la concentration en « vides ». Donc à une diminution de la largeur de bande interdite optique correspondrait une diminution de concentration en « vides » et une augmentation de l'énergie de dispersion. Pour les couches recuites suivant le troisième mode, la diminution de E_d lorsque l'épaisseur augmente a été attribuée à un excès d'oxygène qui aurait fait augmenter la concentration en « vides ». L'application de cette explication aux couches de MoO_3 n'est pas satisfaisante car les variations de E_d pour la famille de couches recuites suivant le 3^e mode sont semblables à celles des deux autres familles (Fig. 5).

L'effet de l'épaisseur des couches sur la conductivité électrique, la largeur de bande interdite optique, les énergies d'activation, E_A , et de dispersion E_d ne peut pas être relié à une seule cause : la cristallinité ou la concentration en « vides ». La dépendance de ces grandeurs doit être attribuée, en plus du mode de recuit, à plusieurs paramètres (cristallinité, concentration en « vides », rugosité, défauts ponctuels, joints de grains, etc...) entre lesquels une relation d'influence (rapport de forces) doit s'établir en fonction du mode de recuit. Rappelons aussi qu'il a été montré [47] sur des couches de WO_3 que si, en volume, les cristallites étaient bien cristallisées, leurs surfaces présentaient un certain « amorphisme ». On pourrait donc considérer qu'une couche mince de WO_3 , ou MoO_3 , est essentiellement polycristalline avec des « vides » entre grains et du matériau désordonné à la limite des grains. L'influence des deux dernières « phases », pouvant être différente suivant le mode de recuit et le matériau initial, nécessite, pour pouvoir être séparée, d'autres expériences (par exemple : variations de la composition des mélanges ou des débits gazeux) et des investigations théoriques (application des modèles des milieux effectifs pour calculer les indices optiques).

Nous pouvons cependant en conclusion considérer que la morphologie et la cristallinité des couches sont deux conséquences des méthodes de préparation et en particulier, pour les couches CVD, des modes de recuits. La morphologie étant plus en relation avec la concentration en « vides », la cristallinité avec la taille des grains et leur désordre en surface. Il semblerait que l'ensemble des grandeurs électriques et optiques étudiées sur les couches CVD de WO_3 et MoO_3 peuvent dans le cas des deux premiers modes de recuits (recuits statiques dans l'air à 600 °C et 500 °C) être compris en considérant que l'amélioration de la cristallinité s'accompagne d'une diminution de la concentration en « vides ». Dans le cas des couches recuites suivant le 3^e mode (recuit dynamique en présence d'un excès d'oxygène) il y a une certaine compétitivité entre les deux paramètres qui est différente suivant le matériau initial WN ou MoN.

Bibliographie

- [1] ARNOLDUSSEN T. C., *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 527.
- [2] DENEUVILLE A., GERARD P. et BILLAT R., *Thin Solid Films* **70** (1980) 203.
- [3] BOHNKÉ O., Thèse Besançon (1984).
- [4] FALARAS P., Thèse Paris (1986).
- [5] LAMPERT C. M., *Sol. Energy Mater.* **11** (1984) 1.
- [6] SVENSSON F. S. E. M. et GRANQVIST C. G., *Proc. SPIE* **502** (1984) 30.
- [7] SCHUSTER A. P., NGUYEN D. et CAPORALETTI O., *Sol. Energy Mater.* **13** (1986) 153.
- [8] MATSUHIRO K. et MASUDA Y., *SID Digest* **10** (1979) 78.
- [9] MATSUHIRO K. et MASUDA Y., *Proc. SID* **21** (1980) 101.
- [10] DEB S. K., *Phil. Mag.* **27** (1973) 801.
- [11] FAUGHNAN B. W., CRANDALL R. S. et HEYMAN P. M., *RCA Rev.* **36** (1975) 177.
- [12] FAUGHNAN B. W. et CRANDALL R. S., Display devices, Topics in Applied Physics **40**, J. I. Pankove Ed. (Springer-Verlag, 1980) p. 181.
- [13] AGNIHOTRY S. A., SAINI K. K. et CHANDRA S., *Indian J. Pure Appl. Phys.* **24** (1986) 19.
- [14] DIQUARTO F., DI PAOLA A., PIAZZA S. et SUNSERI C., *Sol. Energy Mat.* **11** (1985) 419.
- [15] CHEMSEDDINE A., MORINEAU R. et LIVAGE J., *Solid State Ionics* **9** (1983) 357.
- [16] GERAUD G., NOWOGROCKI G., GUENOT J. et FIGLARZ M., *J. Solid State Chem.* **19** (1979) 429.
- [17] DEB S. K. et CHOPOORIAN J. A., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 4818.
- [18] FAUGHNAN B. W. et CRANDALL R. S., *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 834.
- [19] ZELAYA-ANGLEL O., MENEZES C., SANCHEZ-SINENCIO F. et LEAL-FERREIRA G. F., *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 6022.
- [20] HIRUTA Y., KITAO M. et YAMADA S., *Jpn J. Appl. Phys.* **23** (1984) 1624.
- [21] BABA N., MORISAKI S. et NISHIYAMA N., *Jpn J. Appl. Phys.* **23** (1984) L638.
- [22] HARB F., GERAUD B., NOWOGROCKI G. et FIGLARZ M., *C. R. Acad. Sci. (France) (Sér. II)* **303** (1986) 349.
- [23] DAVAZOGLU D. et DONNADIEU A., *Thin Solid Films* **147** (1987) 131.
- [24] CARVER G. E., KARBAL S., DONNADIEU A., CHAOUI A., MANIFACIER J. C., *Mat. Res. Bull.* **17** (1982) 527.
- [25] ABDELLAOUI A., MARTIN L. et DONNADIEU A., *Phys. Stat. Sol.* **109** (1988) 455.
- [26] YOUS B., DONNADIEU A. et ROBIN S., *J. Phys. France Coll. C10* **12** (1983) 91.
- [27] YOUS B., ROBIN S., DONNADIEU A., DUFOUR G., MAILLOT C., ROULET H. et SENEMAUD C., *Mat. Res. Bull.* **19** (1984) 1349.
- [28] DONNADIEU A. et DAVAZOGLU D., 3rd SPIE Symp. Innsburg (14-18 April 1986) **653** (1986) 36.
- [29] DAVAZOGLU D., DONNADIEU A. et BOHNKÉ O., *Sol. Energy. Mat.* **16** (1987) 55.
- [30] DONNADIEU A., DAVAZOGLU D. et ABDELLAOUI A., *Thin Solid Films* **164** (1988) 333.
- [31] DAVAZOGLU D., DONNADIEU A., FOURCADE R., HUGOT-LEGOFF A., DELICHÈRE P. et PÉREZ A., *Rev. Phys. Appl.* **23** (1988) 265.
- [32] DONNADIEU A., Large-Area chromogenics: Materials and Devices for transmittance control, C. M. Lampert and C. G. Granqvist Eds., *SPIE IS 4* (1990) 191.
- [33] WEMPLE S. M. et DI DOMENICO M., *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1338.
- [34] DONNADIEU A., REGRAGUI M., ABDELLAOUI A. et DAVAZOGLU D., *Proc. SPIE* **1272** (1990) 197.
- [35] REGRAGUI M., Thèse Montpellier (1991).
- [36] DONNADIEU A., DAVAZOGLU D. et ABDELLAOUI A., *Proc. SPIE* **1016** (1988) 125.
- [37] MIYAKE K., HANEKO H., SUEDOMI N. et NISHIMOTO S., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 5256.
- [38] ZHANG J., WESSEL S. A. et COLBOW K., *Thin Solid Films* **185** (1990) 265-277.
- [39] MIYAKE K., KANEKO H., SUEDOMI N. et NISHIMOTO S., *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2747.
- [40] DANTREMONT-SMITH W. G., GREEN M. et KANG K. S., *Electrochim. Acta* **22** (1977) 751.
- [41] WITTEW W., SCHIRMER O. F. et SCHOLTER P., *Solid State Commun.* **25** (1978) 977.
- [42] MIYATA N. et AKIYOSHI S., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 1651.

- [43] DIVIGALPITIYA W. M. R., FRINDT R. F. et MORRISON S. R., *Thin Solid Films* **188** (1990) 173.
- [44] PENN D. R., *Phys. Rev.* **128** (1962) 2093.
- [45] TARO TOYODA, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 5166.
- [46] PILIONE L. J., VEDAM K., YEHODA J. F., MESSIER R. et MESSIER P. J., *Phys. Rev. B* **35** (1987) 9368.
- [47] DAVAZOGLU D. et DONNADIEU A., *Thin Solid Films* **164** (1988) 369.