

Croissance de phases d'oxydes de tungstène sur différents substrats

Valérie Potin, Peter Krüger, Bruno Domenichini, Marcel Gillet, Sylvie Bourgeois

- tungsten oxide, nanostructure, sensor -

Cadre

Thèses de S. Bruyère (2007-2010) et I. Koutiri (2008-2011).
Contrat européen STREP "Nanostructures for Chemical Sensors"
(NanoChemSens) fin en mars 2007.
Collaborations avec E. Fonda, A.M. Flank (synchrotron SOLEIL),
V. Matolin (Université Charles, Prague).

Contexte

Les capteurs de gaz doivent maintenant être à même de détecter de plus en plus faibles quantités de gaz tout en conservant leurs propriétés. Les oxydes de tungstène (WO_x) utilisés depuis de nombreuses années comme capteurs de gaz polluants se doivent de supporter cette évolution. Or, des études ont montré que la sensibilité des phases WO_x augmente dès lors qu'elles se présentent sous forme de nano objets.

Objectifs

Afin d'être en mesure de comprendre et d'appréhender leurs propriétés, la croissance des nano phases d'oxydes de tungstène a été étudiée sur différents substrats. Ce travail suivait trois axes principaux : la caractérisation morphologique, structurale et chimique des phases obtenues en relation avec les différents supports, la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu, ainsi qu'une étude théorique sur la stabilité des phases.

Résultats

Les premiers nano objets que nous avons obtenus sont des nano-bâtonnets d'oxyde de tungstène déposés sur mica. La caractérisation de ces nano bâtonnets par différentes techniques de microscopie (figure 1) a permis de mettre en évidence la présence simultanée de deux phases cristallographiques d'oxyde de tungstène : une phase monoclinique (stable) et une phase hexagonale nécessitant des conditions particulières d'élaboration et étant à l'origine de l'activité exaltée des nano bâtonnets.

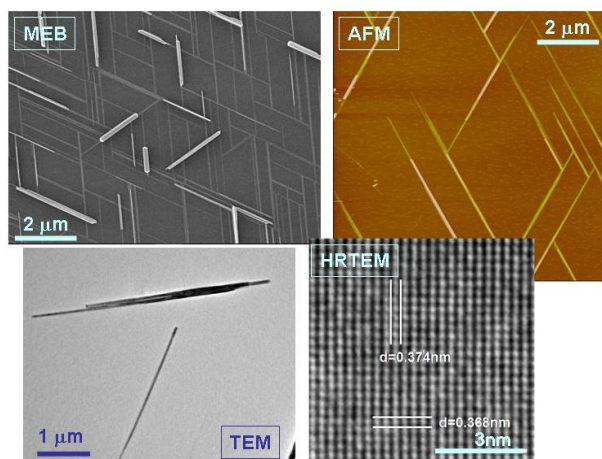


Figure 1: Nano bâtonnets d'oxyde de tungstène obtenus sur un substrat de mica et caractérisés par MEB, AFM, TEM et HR-TEM. Cette dernière technique permet de mettre en évidence les paramètres cristallographiques d'une phase hexagonale métastable.

Le mica n'étant pas un matériau utilisé par les industriels du fait de la difficulté à le mettre en œuvre, d'autres substrats ont été envisagés tels que le silicium (couramment utilisé) ou le dioxyde de titane. Sur ces supports comme sur le mica, les travaux ont montré le rôle central joué par le potassium sur la formation d'une phase interfaciale particulière qui peut être assimilée à un bronze de tungstène. Cette interface semble être la condition nécessaire à l'apparition de la phase hexagonale du fait d'un processus d'épitaxie. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons élaboré des phases d'oxyde de tungstène supportées par

SiO_2/Si ainsi que des substrats équivalents modifiés par la présence de potassium. Celui-ci a été introduit dans la couche d'oxyde natif par un traitement à chaud dans des solutions de potasse ou de carbonate de potassium. Sur ces différents substrats, les étapes de la synthèse sont analysées par spectroscopie de photoémission utilisant le rayonnement synchrotron (SR-PES). Le résultat le plus frappant de cette étude est que la présence de potassium dans le substrat modifie radicalement la chimie du dépôt (figure 2) qui peut alors être assimilé à un bronze de tungstène.

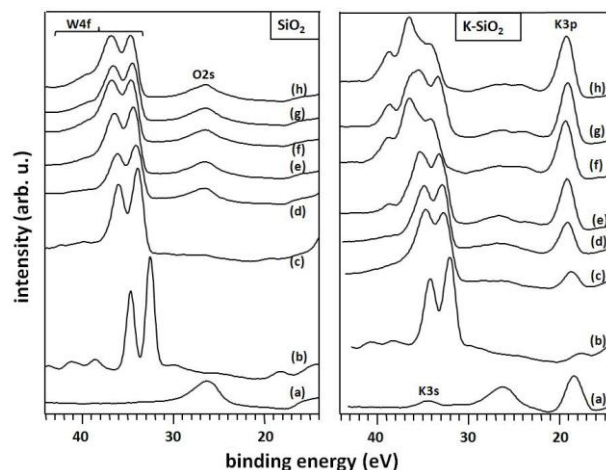


Figure 2 : Evolution des niveaux de cœur W4f, O2s et K3p lors des différentes étapes de l'élaboration de nano phases d'oxydes de tungstène supportées par SiO_2/Si . Les différences principales concernent la signature du massif W4f qui révèle une influence remarquable du potassium sur la chimie de l'oxyde de tungstène.

Sur TiO_2 , une étude équivalente a donné des résultats comparables tout en révélant, en outre, un processus d'encapsulation des phases de tungstène résultant de l'étape de traitement thermique sous oxygène du protocole de synthèse.

Parallèlement, des calculs *ab initio* portant sur les stabilités respectives des différentes structures de l'oxyde WO_3 ont été réalisés. Les premiers résultats, pour lesquels un bon accord existe entre l'expérience et les calculs (cf. figure 3) ont en outre montré que, dans le cas d'oxyde de tungstène dopé par du potassium, la structure hexagonale K_xWO_3 est la plus stable dans le domaine de concentration $0,03 \leq x \leq 0,4$.

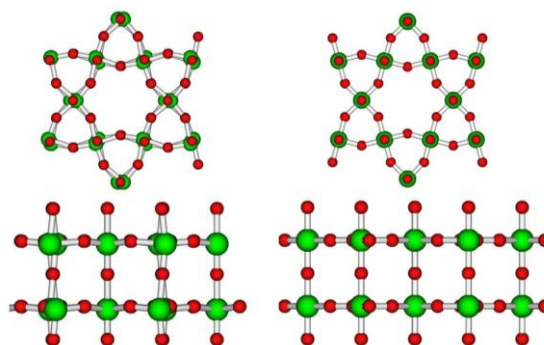


Figure 3: Structure hexagonale calculée par DFT (code VASP, à gauche) et observée expérimentalement (DRX, à droite).

Production

- 3 publications, 9 communications

- **Publication la plus significative :**

Evidence of hexagonal WO_3 structure stabilization on mica substrate, S. Bruyère, V. Potin, M. Gillet, B. Domenichini, S. Bourgeois, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6565-6568 (doi : [10.1016/j.tsf.2009.04.029](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.029))