Structure et croissance de nanophases supportées d'oxyde de tungstène

Stéphanie Bruyere

▶ **To cite this version:**

Stéphanie Bruyere. Structure et croissance de nanophases supportées d'oxyde de tungstène. Autre. Université de Bourgogne, 2010. Français. NNT : 2010DIJOS057 . tel-00547618v2

HAL Id: tel-00547618

https://theses.hal.science/tel-00547618v2

Submitted on 13 Dec 2011

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.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques

Ecole doctorale Carnot

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne

Mention Sciences

Spécialité Chimie-Physique

par

Stéphanie BRUYERE

Structure et Croissance de nanophases supportées d'oxyde de tungstène

soutenue le 4 novembre 2010 devant un jury composé de :

Gilles BERTRAND	Professeur, Université de Bourgogne	Examinateur
Marcel GILLET	Professeur bénévole, Université de Bourgogne	Invité
Suzanne GIOGIO	Professeur, Université de Méditerranée	Rapporteur
Patrick LE FEVRE	Scientifique responsable de ligne, Synchrotron Soleil	Examinateur
Karel MASEK	Chargé de recherche, Charles University, Prague	Rapporteur
Bruno DOMENICHINI	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Valérie POTIN	Maitre de Conférences, Université de Bourgogne	Co-directrice de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. Bertrand de m'avoir accueillie dans ce laboratoire ainsi que d'avoir d'accepté de présider mon jury de thèse.

Je souhaite également remercier Madame S. Giorgio, professeur à l'université de Méditerranée et Monsieur K. Masek, chargé de recherche à la Charles University de Prague, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail et pour l'intérêt qu'ils ont montré à juger cette thèse.

Je souhaite exprimer une reconnaissance particulière à Monsieur P. Le Fèvre, scientifique responsable de ligne au synchrotron Soleil pour avoir pris le temps de participer à mon jury de thèse en tant qu'examinateur.

Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur M. Gillet, professeur bénévole à l'université de Bourgogne, qui en plus d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse, m'a fourni échantillons, discussions et conseils tout au long de ces trois années.

Je tiens à témoigner ma plus profonde reconnaissance à Monsieur B. Domenichini et Madame V. Potin, mes directeurs de thèse, ainsi qu'à Madame S. Bourgeois, directrice de l'équipe Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques de l'ICB, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail.

De très chaleureux remerciements vont à l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé lors de cette thèse et qui ont su me faire partager leurs connaissances et leurs compétences dans leur domaine respectif : Valérie Potin, Bruno Domenichini, Sylvie Bourgeois, Paul M Péterlé (notamment pour sa maestria lors des transferts), Carmen Marco De Luca, Luc Imhoff et Peter Krüger de l'équipe SIOM, Eric Lesniewska, Rémi Chassagnon, Claudie Josse-Courty.

Qu'Anne-Marie Flanck et Emiliano Fonda du Synchrotron Soleil trouvent ici l'expression de mes plus sincères remerciements pour l'aide et l'expertise qu'ils m'ont apportées lors des expériences et du traitement des résultats EXAFS.

Je tiens à témoigner mon attachement aux personnes de l'ICB que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces trois ans : à Céline, Farid et Marion, toujours présents en cas de besoin ; à Bruno, Valérie, Sylvie, Paul, Agnès, Carmen, Luc, Peter, Mikhail, Issam, Arnaud et Pierre de l'équipe SIOM, à l'ensemble des membres de l'équipe RSG ainsi qu'à Véronique et Anne-Marie pour la bonne ambiance qui règne au rez-de-chaussée ; à André, Danièle et les autres, pour les cafés du matin à ne pas manquer pour bien démarrer la journée ; aux thésards, ex-thésards et post-doc : Thomas, Lan-Tâm, Ludo et Fouzia avec qui j'ai pris plaisir à partager le bureau et les discussions, aux p'tits chimistes qui n'ont pas encore été cités: Caroline, Jonathan, Brice, Romain, Christophe, Aurélien, Anthony, Sandy, Claire, Gilles, Semra, Jérémy, Martin, Jérôme, Harold, Benoit, Marzena, J.B, Virginie, Magali, Omar, Lionel pour les restos, les pots de thèse et les soirées que nous avons partagés, aux membres de l'ATCPB pour les sorties et les expos auxquelles nous avons participé ensemble ; à la fine équipe de l'Expérimentarium avec qui j'ai eu grand plaisir à partager les sessions d'Expé et les restos. Sans oublier les permanents et non-permanents des autres étages pour les discussions et les soirées en commun. En somme, un bon nombre de personnes que je tenais à remercier pour l'ambiance conviviale et amicale de ces trois dernières années.

J'ai eu l'immense bonheur de travailler avec Bruno Domenichini, Valérie Potin et Sylvie Bourgeois. Chacun d'eux m'a transmis son savoir et son expérience avec infiniment de générosité et de gentillesse. Pendant ce travail leur écoute et leurs conseils m'ont été précieux. Ils ont contribué de façon certaine à l'aboutissement de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute l'amitié que je leur porte.

A mes parents et ma famille pour avoir fait le chemin avec moi….

Sommaire

Introduction…… 1

Chapitre I – Les divers trioxydes de tungstènes 3
I-1 Les différentes phases de type WO_3 et leur cristallographie 4
I-1-1 La phase WO_3 monoclinique (m-WO_3) 6
I-1-2 La phase hexagonale 7
I-2 Les bronzes de tungstène hexagonaux (HTB) 8
I-3 La chimie des phases d'oxydes de tungstène 9
I-3-1 Généralités et degré d'oxydation 9
I-3-2 Evolution des objets élaborés 10
I-4 Les mélanges d'oxydes 11
I-4-1 Le dioxyde de titane 11
I-4-2 Le système WO_3/TiO_2 11
I-4-3 Le système WO_3/SiO_2 12

Chapitre II – Les techniques de caractérisation 13
II-1 Elaboration des nanobâtonnets de WO_3 sur substrat de mica 14
II-1-1 L'élaboration 14
II-1-2 Le substrat de mica 15
II-2 La microscopie électronique en transmission 16
II-2-1 Instruments utilisés 16
II-2-2 L'imagerie en microscopie électronique en transmission 18
II-2-3 Le MET en mode balayage (STEM) 23
II-2-4 La microanalyse X 24
II-2-5 La préparation des échantillons 25
II-3 Les spectroscopies de photoélectrons 25
II-3-1 Principe 25
II-3-2 XPS en angle variable (ARXPS) 26

II-3-3 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie de photoélectrons 29
II-4 Techniques de caractérisation complémentaires 30
II-4-1 L'absorption des rayons X (XAS) 30
II-4-2 La microcopie à force atomique 34
II-4-3 La microscopie électronique à balayage 35
II-4-4 La spectroscopie Raman 35

Chapitre III – La caractérisation des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène 39
III-1 Les dépôts d'oxyde de tungstène supportés par du mica 40
III-1-1 La morphologie des dépôts … 40
III-1-2 … et la composition élémentaire des nanobâtonnets 48
III-1-3 Conclusion 54
III-2 La structure cristallographique des nanobâtonnets 55
III-2-1 Mise en évidence d'une structure hexagonale 55
III-2-2 Pourquoi une phase hexagonale ? 60
III-2-3 Mise en évidence d'une structure monoclinique 60
III-2-4 Une série d'échantillons particuliers 65
III-3 Les nanobâtonnets et le mica : les relations d'épitaxie 68
III-4 Conclusion 72

Chapitre IV – La mise en évidence du rôle singulier du potassium dans la croissance de nanophases d'oxydes de tungstène 75
IV-1 Dopage de nouveaux substrats 76
IV-1-1 Principe et méthode du dopage 76
IV-1-2 Dopage d'un substrat de SiO_2/Si dans une solution d'hydroxyde de potassium 77
IV-1-3 Dopage de TiO_2 81
IV-2 Les phases de WO_x obtenues en présence de potassium 86
IV-2-1 Chimie des nano-objets durant l'élaboration : une étude par photoémission 87
IV-2-2 La cristallographie des nano-objets de WO_x : une étude par EXAFS de surface 100
IV-3 Conclusion 114

Chapitre V – La croissance et la stabilité des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène 115
V-1 - La croissance des nanobâtonnets sur le mica 116
V-1-1 Comment obtenir des indices sur le mode de croissance ? 116
V-1-2 Comment poussent les nanobâtonnets de WO_3 ? 122
V-2 - Stabilité des nanobâtonnets 125
V-2-1 Influence du temps et de la température de recuit sur la morphologie des nanobâtonnets 126
V-2-2 La cristallographie des nanobâtonnets est-elle influencée par la température de recuit ? 130
V-2-3 Le potassium et les nanobâtonnets recuits 135
V-2-4 Discussion 137
V-2-5 Conclusion 139
V-3 Conclusion 140

Conclusion 141

Bibliographie 143

LISTE DES FIGURES

FIGURE I.1 – OCTAEDRE REGULIER DE WO_6 (REPRESENTATION SIMPLIFIEE) 5
FIGURE I.2 – RESEAU WO_3 STŒCHIOMETRIQUE A) 2D B) 3D..... 5
FIGURE I.3 – REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE SOUS-OXYDES AVEC LEURS PLANS DE CISAILLEMENTS
A) SOUS-OXYDE W_4O_{11} AVEC DES PLANS DE CISAILLEMENTS TOUS LES 4 OCTAEDRES
B) SOUS-OXYDE W_5O_{14} AVEC DES PLANS DE CISAILLEMENTS TOUS LES 5 OCTAEDRES 6
FIGURE I.4 – COUPES PERPENDICULAIRES A L'AXE C
A) VUE DE CANAUX FORMES PAR LES OCTAEDRES WO_6 POUR LA STRUCTURE HEXAGONALE
B) VUE DES CANAUX DE LA STRUCTURE HEXAGONALE REMPLIS PAR DES CATIONS..... 7
FIGURE I.5 – EVOLUTION [44] DU SPECTRE W4F LORS D'UN PROCESSUS DE REDUCTION DE 16 MIN. 10
FIGURE II.1 - SCHEMA DU SYSTEME DE DEPOT..... 15
FIGURE II.2 – SCHEMA DE LA SURFACE (001) DU MICA MUSCOVITE..... 16
FIGURE II.3 – SCHEMA DE PRINCIPE D'UN MET 17
FIGURE II.4 – MODE IMAGE ET MODE DIFFRACTION..... 19
FIGURE II.5 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES CONDITIONS DE DIFFRACTION DANS LE RESEAU RECIPROQUE. LA SPHERE D'EWALD N'EST PAS REPRESENTEE AVEC LE BON DIAMETRE..... 21
FIGURE II.6 – SCHEMA DES INSTALLATIONS DE L'ANNEAU ASTRID 30
FIGURE II.7 – SPECTRE XAS AU SEUIL L_{III} DU TUNGSTENE D'UNE POUDRE DE WO_3 MONOCLINIQUE..... 31
FIGURE II.8 – SPECTRE RAMAN AVEC LES RAIES RAYLEIGH, STOKES ET ANTI-STOKES 36
FIGURE III.1 - IMAGES MEB D'UNE ZONE DE MICA MUSCOVITE COUVERTE DE BATONNETS CONNECTES LES UNS AUX AUTRES. A) IMAGE EN ELECTRONS SECONDAIRES, LES CHARGES S'EVACUENT AUTOUR DES BATONNETS B) IMAGE EN ELECTRONS RETRODIFFUSES..... 41
FIGURE III.2 - A) SIMULATION REALISEE AVEC LE LOGICIEL JEMS DE LA SURFACE (001) DU MICA DE TYPE MUSCOVITE AVEC LES TROIS DIRECTIONS DE CROISSANCE B) IMAGE MEB DU DEPOT SUR LA FACE (001) DU MICA. LES TROIS DIRECTIONS DE CROISSANCE Y SONT INDIQUEES..... 42
FIGURE III.3 – IMAGE AFM D'UNE ZONE DE MICA MUSCOVITE COUVERTE DE NANOBATONNETS ET SUR LAQUELLE UNE MARCHE SEPARE EN DEUX LA ZONE OBSERVEE. 43
FIGURE III.4 – A) IMAGE AFM DES NANOBATONNETS CONNECTES, LES FLECHES SONT LES BORNES DU PROFIL D'EPAISSEUR B) PROFIL AFM LE LONG DE LA DIRECTION PRINCIPALE DE CROISSANCE 44
FIGURE III.5 – IMAGE AFM DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON AVEC LE DEPOT EFFECTUE SOUS VIDE PRIMAIRE 45
FIGURE III.6 – A) IMAGE AFM DE LA SURFACE DE L'ECHANTILLON N 10212 B) IMAGE MET AVANT OPTIMISATION C) IMAGE AFM DE LA SURFACE DE L'ECHANTILLON N 100209 D) IMAGE MET APRES PREPARATION OPTIMISEE 46
FIGURE III.7 - A) IMAGE MEB EN ELECTRONS SECONDAIRES D'UN DEPOT TYPIQUE CONSTITUE DE NANOBATONNETS FINS ET PLUS EPAIS. GROSSISSEMENT : X 4000 B) IMAGE AFM CORRESPONDANT AU MEME DEPOT : SUR CETTE IMAGE PLUS LA COULEUR EST CLAIRE PLUS L'EPAISSEUR EST ELEVEE..... 47
FIGURE III.8 – SPECTRE EDS REALISE SUR UN NANOBATONNET AVEC UNE SONDE 15 NM 49
FIGURE III.9 – COURBE DE DESORPTION DU POTASSIUM DANS LE MICA MUSCOVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE..... 50
FIGURE III.10 – IMAGE MET DE NANOBATONNETS AVEC LA LOCALISATION DES POINTS OU DES ANALYSES EDS ONT ETE REALISEES..... 51
FIGURE III.11 – ANALYSES EDS DE NANOBATONNETS A) SPECTRES EDS NORMALISES SUR LA RAIE DU TUNGSTENE B) IMAGE STEM DE LA ZONE ANALYSEE C) CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT TUNGSTENE D) CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT POTASSIUM..... 52
FIGURE III.12 – GRAPHIQUE REPRESENTANT LE POURCENTAGE DE POTASSIUM DETECTE DANS LES BATONNETS DE CHAQUE ECHANTILLON EN FONCTION DE LEUR LARGEUR..... 53
FIGURE III.13 – IMAGE DU PROFIL (EN BAS) ET PROFIL (EN HAUT) DES TAUX EN POTASSIUM ET TUNGSTENE (NORMALISES A 100) LE LONG D'UN NANOBATONNET..... 54
FIGURE III.14 – IMAGE HAUTE RESOLUTION DE L'EXTREMITE D'UN NANOBATONNET ET AGRANDISSEMENTS DE DEUX ZONES PRESENTANT DES MOTIFS DIFFERENTS. 56

FIGURE III.15 – A ET B) CLICHES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE EXPERIMENTAUX, SANS TILT DE L'ECHANTILLON, POUR DES NANOBATONNETS FINS, A' ET B') SIMULATIONS DE CLICHES DE DIFFRACTION AVEC LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3. 56
FIGURE III.16 – A) CLICHE EXPERIMENTAL B) CLICHE SIMULE DE L'AXE DE ZONE [1 0] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE C) CLICHE SIMULE DE L'AXE DE ZONE [010] DE LA STRUCTURE MONOCLINIQUE 57
FIGURE III.17 – A, B, C, D, E) CLICHES DE DIFFRACTION EXPERIMENTAUX ENREGISTRES POUR DIFFERENTS ANGLES DE TILT. F) IMAGE MET DE LA ZONE DU NANOBATONNET FIN ANALYSE 59
FIGURE III.18 - A, B, C, D, E) CLICHES DE DIFFRACTION SIMULES DES AXES DE ZONE DE LA STRUCTURE HEXAGONALE SUIVANT LES ANGLES DE TILT. F) PROJECTION STEREOGRAPHIQUE A PARTIR DE L'AXE DE ZONE DE DEPART [1 0] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3. 59
FIGURE III.19 – A, B, C, D, E) CLICHES DE DIFFRACTION EXPERIMENTAUX D'UN BATONNET INCLINE DE FAÇON A GARDER LA DIRECTION1 COMMUNE A TOUS. F) IMAGE MET DE LA ZONE DU NANOBATONNET EPAIS ANALYSEE 62
FIGURE III.20 – A, B, C, D, E) CLICHES DE DIFFRACTION SIMULES DES AXES DE ZONE DES STRUCTURES HEXAGONALE ET MONOCLINIQUE SUIVANT LES ANGLES DE TILT. F) PROJECTION STEREOGRAPHIQUE A PARTIR DE L'AXE DE ZONE DE DEPART [1 0] DE LA STRUCTURE MONOCLINIQUE DE WO_3 ET SON AGRANDISSEMENT. 62
FIGURE III.21 – A) GRAPHIQUE RECAPITULATIF DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES INDEXEES POUR LES ANGLES DE TILT DE CHACUNE DES DEUX ZONES. B) IMAGE MET DU NANOBATONNET ANALYSE 63
FIGURE III.22 – IMAGE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DE NANOBATONNETS D'OXYDE DE TUNGSTENE SUR UNE SURFACE DE MICA MUSCOVITE. OBJECTIF : X100 (~140 X 90 μM^2) 66
FIGURE III.23 – SPECTRE XPS DES COMPOSANTES W 4F ET K 3S D'UN ECHANTILLON DE MICA APRES DEPOT ... 67
FIGURE III.24 – SPECTRES RAMAN A) EN NOIR : ENREGISTRE POUR UN ECHANTILLON CONSTITUE DE BATONNETS VISIBLES AU MICROSCOPE OPTIQUE B) EN ROUGE : ENREGISTRE POUR UN SUBSTRAT DE MICA SEUL 68
FIGURE III.25 – IMAGE MET DE NANOBATONNETS DE WO_3 ET REPERAGE DES ZONES DE DIFFRACTION 69
FIGURE III.26 – SPECTRE DE L'ANALYSE EDS REALISEE SUR LA ZONE E 70
FIGURE III.27 – CLICHE DE DIFFRACTION EXPERIMENTAL DU MICA (ZONE E). AXE DE ZONE [001] D_1 = D(200) = 0,258 NM ; D_2= D(1-10) = 0,448 NM ; D_3 = D(0-20) = 0,450 NM ; D_4 = D(-1-10) = 0,448 NM. 70
FIGURE III.28 – CLICHE DE DIFFRACTION DE LA ZONE F AVEC D_1 = 0,258 NM ; D_2 = 0,451 NM ; D_3 = 0,460 NM ; D_4 = 0, 449 NM ; D_A = 0,366 NM ET D_B = 0,382 NM. LE RESEAU DU WO_3 EST REPRESENTE EN VERT ET EST INDEXE. 71
FIGURE IV.1 – IMAGE MEB DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON DE SILICIUM (100) APRES IMMERSION DANS KOH (2MOL/L) PENDANT 30 MIN 78
FIGURE IV.2 – TRACE DES RAPPORTS DES AIRES DES SIGNAUX SI2P (COMPOSANTE OXYDEE), K2P ET C1S EN FONCTION DE L'ANGLE D'ANALYSE POUR UN ECHANTILLON DE SIO_2/SI(111) (1H DANS KOH (2MOL/L) A TEMPERATURE AMBIANTE). 80
FIGURE IV.3 – SPECTRE XPS ET DECONVOLUTION DE LA REGION OXYGENE O1S DE LA SURFACE D'UN WAFER DOPE AVEC DU POTASSIUM. ENERGIE PRIMAIRE DE PHOTOEMISSION : 600EV. 81
FIGURE IV.4 – CONCENTRATIONS EN POTASSIUM OBTENUES PAR EDS EN FONCTION DU SEL UTILISE DANS LE CAS GRAINS D'ANATASE 82
FIGURE IV.5 – COMPARAISON DE LA CONCENTRATION EN POTASSIUM OBTENUE PAR EDS DANS L'ANATASE ET LE RUTILE POUR DEUX SELS DE POTASSIUM DIFFERENTS 83
FIGURE IV.6 – SCHEMA D'UN GRAIN DE TIO_2 DOPE 83
FIGURE IV.7 – OSCILLATIONS EXAFS EN BLEU : SPECTRE EXPERIMENTAL EN ROUGE : SPECTRE SIMULE DE TIO2 AVEC UN ATOME DE POTASSIUM DANS UN SITE INTERSTITIEL DE LA STRUCTURE. 85
FIGURE IV.8 – SPECTRES EXPERIMENTAUX DE LA REGION O1S A CHAQUE ETAPE DE L'ELABORATION POUR LE SUBSTRAT DOPE ET POUR LE SUBSTRAT NON DOPE. ENERGIE PRIMAIRE DES PHOTONS : 600 EV 88
FIGURE IV.9 – SPECTRES EXPERIMENTAUX DE LA REGION K3S-W4F-O2S-K3P A CHAQUE ETAPE DE L'ELABORATION POUR LE SUBSTRAT DOPE ET POUR LE SUBSTRAT NON DOPE. ENERGIE PRIMAIRE DES PHOTONS : 140 EV 89
FIGURE IV.10 – EVOLUTION DES INTENSITES NORMALISEES DES SIGNAUX W4F, SI2P EN FONCTION DU TEMPS D'EXPOSITION A $W(CO)_6$ DE 0 A 30 L A 140 K. FORMES VIDES : SUBSTRAT DOPE AVEC DU POTASSIUM, FORMES PLEINES : SUBSTRAT NON DOPE 90
FIGURE IV.11 – SPECTRES XPS APRES LA DERNIERE ETAPE DE L'ELABORATION POUR LE SUBSTRAT DOPE A) SPECTRE DE LA REGION O1S B) SPECTRE DU MASSIF W4F 93
FIGURE IV.12 – SPECTRES XPS ENREGISTRES AUX DIFFERENTES ETAPES DE LA CROISSANCE DES NANOPHASES SUR TIO_2. A) SURFACE INITIALE, B) EVAPORATION DE POTASSIUM SUR LA SURFACE, C) ADSORPTION DE

$W(CO)_6$, D) CHAUFFAGE A 400°C SOUS OXYGENE, E) CHAUFFAGE A 500°C SOUS OXYGENE. ENERGIE PRIMAIRE DES PHOTONS : 140 EV 95
FIGURE IV.13 – SPECTRES XPS ENREGISTRES AUX DIFFERENTES ETAPES DE LA CROISSANCE DES NANOPHASES SUR TIO_2. A) SURFACE INITIALE, B) ADSORPTION DE $W(CO)_6$, C) EVAPORATION DE POTASSIUM SUR LA SURFACE, D) CHAUFFAGE A 500°C SOUS OXYGENE. ENERGIE PRIMAIRE DES PHOTONS : 140 EV 96
FIGURE IV.14 - SPECTRES XPS ENREGISTRES AUX DIFFERENTES ETAPES DE LA CROISSANCE DES NANOPHASES SUR TIO_2. A) SURFACE INITIALE, B) ADSORPTION DE $W(CO)_6$, C) CHAUFFAGE A 500°C SOUS OXYGENE, D) EVAPORATION DE POTASSIUM SUR LA SURFACE, E) CHAUFFAGE A 500°C SOUS OXYGENE. ENERGIE PRIMAIRE DES PHOTONS : 140 EV 97
FIGURE IV.15 – SPECTRES XPS DE LA REGION W4F APRES LA DERNIERE ETAPE DE L'ELABORATION A) EXPERIENCE N°1 B) EXPERIENCE N°2 C) EXPERIENCE N°3 98
FIGURE IV.16 – SPECTRES XPS DE LA REGION W4F APRES LA DERNIERE ETAPE DE L'ELABORATION A) SUBSTRAT DE K-SIO_2 B) SUBSTRAT DE TIO_2 99
FIGURE IV.17 – SPECTRES EXAFS EXPERIMENTAUX APRES DEPOT DE TUNGSTENE SUR UN SUBSTRAT MONOCRISTALLIN DE TIO_2 ET SUR UN SUBSTRAT MONOCRISTALLIN DE K-TIO_2 101
FIGURE IV.18 – OSCILLATIONS EXAFS APRES DEPOT DE TUNGSTENE SUR LES DEUX SUBSTRATS 101
FIGURE IV.19 – SUIVI DE L'EVOLUTION DES OSCILLATIONS EXAFS AU COURS DE L'ELABORATION 103
FIGURE IV.20 – COMPARAISON DES OSCILLATIONS EXPERIMENTALES (DERNIERE ETAPE). EN NOIR : SUBSTRAT DE TIO_2, EN ROUGE : SUBSTRATS DE TIO_2 DOPE AVEC DU POTASSIUM 104
FIGURE IV.21 – DISTRIBUTIONS RADIALES EXTRAITES DES SPECTRES EXPERIMENTAUX POUR LES DEUX SURFACES ANALYSEES 105
FIGURE IV.22 – A GAUCHE : OSCILLATIONS EXAFS DE DIFFERENTS OXYDES DE TUNGSTENE; A DROITE : DISTRIBUTION RADIALE DE DIFFERENTS OXYDES DE TUNGSTENE ; P-WO_3 : WO_3 PYROCHLORE, H-WO_3 : WO_3 HEXAGONAL, $WO_3.1H_2O$: HYDRATE DE WO_3, M-WO_3 : WO_3 MONOCLINIQUE, $CAWO_4$: TUNGSTATE DE CALCIUM, NA_2WO_4 : TUNGSTATE DE SODIUM D'APRES LES EXPERIENCES REALISEES PAR L'EQUIPE DE M. MICHALOWICZ 106
FIGURE IV.23 – RAPPORTS DES INTENSITES DU TUNGSTENE SUR LE TITANE EN FONCTION DE L'ANGLE D'ANALYSE A) : POUR LE SUBSTRAT DE REFERENCE ; B) : POUR LE SUBSTRAT DOPE AVEC DU POTASSIUM 107
FIGURE IV.24 – COMPARAISON DES DISTRIBUTIONS RADIALES POUR LE SUBSTRAT K-TIO_2 AVEC LES SIMULATIONS D'UNE STRUCTURE WO_3 MONOCLINIQUE ET DE LA STRUCTURE CUBIQUE DU TUNGSTENE METALLIQUE 110
FIGURE IV.25 - COMPARAISON DES DISTRIBUTIONS RADIALES POUR LE SUBSTRAT TIO_2 AVEC LES SIMULATIONS D'UNE STRUCTURE WO_3 MONOCLINIQUE ET DE LA STRUCTURE CUBIQUE DU TUNGSTENE METALLIQUE 111
FIGURE IV.26 – COMPARAISON DES OSCILLATIONS EXAFS EXPERIMENTALES ET D'UNE SIMULATION AVEC LES TROIS STRUCTURES. 112
FIGURE IV.27 - COMPARAISON DES OSCILLATIONS EXAFS EXPERIMENTALES ET D'UNE COMBINAISON LINEAIRE DE TROIS STRUCTURES 113
FIGURE V.1 - RAPPORTS DES INTENSITES DU TUNGSTENE SUR LE SILICIUM EN FONCTION DE L'ANGLE D'ANALYSE 117
FIGURE V.2 – MONTAGE D'IMAGES STEM LE LONG D'UN NANOBATONNET AVEC LES ZONES AGRANDIES ENCADREES. 119
FIGURE V.3 – AGRANDISSEMENT (A) DE L'EXTREMITE DU NANOBATONNET. 120
FIGURE V.4 – AGRANDISSEMENT (B) DU NANOBATONNET 120
FIGURE V.5 – AGRANDISSEMENTS DE L'EXTREMITE DROITE DU BATONNET 121
FIGURE V.6 – PROFIL EDS SUR TROIS FILS A L'EXTREMITE GAUCHE DU NANOBATONNET ET SON IMAGE STEM 122
FIGURE V.7 – SCHEMA RECAPITULATIF DES DIFFERENTES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES CONSTITUANT LES NANOBATONNETS 124
FIGURE V.8 – IMAGE MET DE NANOBATONNETS SUPPORTES SUR MICA RECUITS PENDANT 3 HEURES A) RECUIT A 400°C B) RECUIT A 500°C C) RECUIT A 550°C 127
FIGURE V.9 – MONTAGE D'IMAGES STEM DE L'ECHANTILLON RECUIT A 550°C PENDANT 3 HEURES. 127
FIGURE V.10 - IMAGE MET DE NANOBATONNETS SUPPORTES SUR MICA RECUITS PENDANT 3 HEURES A) RECUIT A 600°C B) RECUIT A 650°C 128
FIGURE V.11 – IMAGES MET A) ECHANTILLON DE REFERENCE B) ECHANTILLON RECUIT A 400°C PENDANT 3 HEURES C) ECHANTILLON RECUIT A 400°C PENDANT 6 HEURES 129

FIGURE V.12 – CLICHES DE DIFFRACTION ET IMAGE MET D'UN ECHANTILLON AVEC DES NANOBATONNETS MAJORITAIREMENT DE STRUCTURE HEXAGONALE RECUIT SOUS AIR A 400°C PENDANT 3 HEURES
A) IMAGE MET D'UNE ZONE ANALYSEE
B) AXE DE ZONE [100] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3 AVEC D_1 = 0,386 NM = D_{002H} ET D2 = 0,636 NM = D_{010H} 131
FIGURE V.13 - CLICHES DE DIFFRACTION ET IMAGE MET D'UN ECHANTILLON AVEC DES NANOBATONNETS MAJORITAIREMENT DE STRUCTURE HEXAGONALE RECUIT SOUS AIR A 400°C PENDANT 6 HEURES
A) IMAGE MET D'UNE ZONE ANALYSEE D'UN NANOBATONNET
B) AXE DE ZONE [100] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3 131
FIGURE V.14 - CLICHES DE DIFFRACTION ET IMAGE MET D'UN ECHANTILLON AVEC DES NANOBATONNETS CONSTITUES DES DEUX TYPES DE STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUE RECUIT SOUS AIR A 400°C PENDANT 3 HEURES A) AXE DE ZONE POUVANT APPARTENIR AUX DEUX STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES AVEC D_1 = 0,372 NM ET D_2 = 0,392 NM
B) AXE DE ZONE [1] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3 AVEC D_1 = 0,372 NM =$D_{110\,H}$ ET D_3 = 0,333 NM = D_{-11-2}
C) AXE DE ZONE [10] DE LA STRUCTURE MONOCLINIQUE DE WO_3 AVEC D_1 = 0,372 NM = D_{110M} ET D_4 = 0,269 NM =D_{002M}
D) IMAGE MET D'UNE ZONE ANALYSEE D'UN NANOBATONNET 132
FIGURE V.15 - CLICHES DE DIFFRACTION ET IMAGE MET D'UN ECHANTILLON AVEC DES NANOBATONNETS CONSTITUES DES DEUX TYPES DE STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUE RECUIT SOUS AIR A 500°C PENDANT 3 HEURES A) AXE DE ZONE POUVANT APPARTENIR AUX DEUX STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES AVEC D_1 = 0,386 NM ET D_2 = 0,371 NM B) AXE DE ZONE [100] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3 AVEC D_1 = 0,384 NM = $D_{010\,H}$ ET D_3 = 0,646 NM = $D_{002\,H}$ C) AXE DE ZONE [-110] DE LA STRUCTURE MONOCLINIQUE DE WO_3 AVEC D_1 = 0,385 NM = D_{110M} ET D_4 = 0,527 NM = D_{002M}
D) IMAGE MET D'UNE ZONE ANALYSEE D'UN NANOBATONNET 133
FIGURE V.16 – A) IMAGE MET D'UN ECHANTILLON RECUIT AVEC DES NANOBATONNETS ENTOURES DE PLAQUES DE WO_3 ET RELIES ENTRE EUX PAR UN FILM D'OXYDE DE TUNGSTENE. 134
FIGURE V.17 – CLICHES DE DIFFRACTION ENREGISTRE POUR LES FRAGMENTS DE NANOBATONNETS RECUIT A 650°C PENDANT 3H A) AXE DE ZONE [1-10] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3
B) AXE DE ZONE [2-2-1] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3
C) AXE DE ZONE [20-1] DE LA STRUCTURE HEXAGONALE DE WO_3 135
FIGURE V.18 – CARTOGRAPHIES EDS D'UNE ZONE D'UN ECHANTILLON RECUIT
A) IMAGE STEM DE LA ZONE ANALYSEE
B) CARTOGRAPHIE EDS DE L'ELEMENT POTASSIUM SUR LA ZONE ANALYSEE
C) CARTOGRAPHIE EDS DE L'ELEMENT TUNGSTENE SUR LA ZONE ANALYSEE 136
FIGURE V.19 – A) IMAGE STEM D'UN ECHANTILLON RECUIT A 550°C PENDANT 3 HEURES B) SPECTRES EDS INTEGRES ET NORMALISES (EN NOIR : SPECTRE PROVENANT DES PLAQUETTES ET EN ROUGE : SPECTRE PROVENANT DU NANOBATONNET) 137

Liste des équations

EQ. II.1 18
EQ. II.2 20
EQ. II.3 20
EQ. II.4 20
EQ. II.5 20
EQ. II.6 24
EQ. II.7 26
EQ. II.8 27
EQ. II.9 27
EQ. II.10 27
EQ. II.11 32
EQ. II.12 32
EQ. II.13 34
EQ. IV.1 83
EQ. IV.2 84
EQ. IV.3 84
EQ. IV.4 84
EQ. IV.5 84
EQ. IV.6 108
EQ. IV.7 108
EQ. IV.8 108
EQ. IV.9 108
EQ. V.1 117
EQ. V.2 118
EQ. V.3 118
EQ. V.4 118

Liste des tableaux

TABLEAU I.1 – LES DIFFERENTES PHASES CRISTALLOGRAPHIQUES DU TRIOXYDE DE TUNGSTENE ET LEUR DOMAINE DE TEMPERATURE 5
TABLEAU II.1 – PARAMETRE DE DECOMPOSITION DU MASSIF W4F 29
TABLEAU III.1 – MESURES DE LA HAUTEUR, DE LA LARGEUR ET DE LA LONGUEUR DES NANOBATONNETS OBSERVES FIGURE III.4 44
TABLEAU III.2 – TABLEAU RECAPITULATIF DES DISTANCES EXPERIMENTALES ET DES DISTANCES SIMULEES SELON LES CLICHES DE DIFFRACTION DES STRUCTURES MONOCLINIQUE ET HEXAGONALE DU WO_3. 61

Introduction

Avec l'augmentation de la pollution atmosphérique, des démarches de contrôle et de limitation des émissions de gaz polluants ont été entreprises depuis plusieurs années dans de nombreux pays du monde afin de préserver la santé publique et limiter l'impact sur l'environnement. L'un des principaux facteurs de pollution est l'émission de gaz d'échappement provenant d'un parc automobile mondial plus important d'année en année. Afin de réduire ces polluants, les industriels ont porté leurs efforts sur l'amélioration de la qualité des carburants, l'optimisation des procédés de combustion et de filtration des particules. Les capteurs capables de détecter ces polluants devaient donc eux-aussi subir une évolution marquante de leurs caractéristiques. C'est dans ce contexte qu'a débuté une étude européenne (Nanostructures for Chemical Sensors – STRP 505895-1) menée en collaboration entre des universités de Marseille, Prague, Copenhague, Roskilde, Düsseldorf, Padoue, Londres et Dijon ainsi que cinq partenaires industriels sur l'élaboration de films et de nanostructures d'oxydes métalliques pour la détection de gaz polluants et notamment de nanostructures de trioxydes de tungstène.

Les oxydes de tungstène, comme tous les oxydes semi-conducteurs, présentent, lorsqu'ils sont utilisés comme capteurs, des variations de résistance électrique suivant l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. Dans le cas de la détection d'un gaz réducteur, donc en milieu oxydant, les semi-conducteurs de type n (les porteurs majoritaires sont alors les électrons), tels que les oxydes de tungstène, sont couramment employés. L'adsorption d'un gaz réducteur sur ces oxydes conduit à l'augmentation de leur conductivité. Ce processus nécessite l'ionisation du gaz capté lors de son contact avec l'oxyde impliquant donc une activité catalytique de l'oxyde. Les trioxydes de tungstène, combinent cet aspect de catalyseur avec leurs propriétés de semi-conducteurs. Ils sont donc très appréciés des industriels et ils sont actuellement utilisés essentiellement sous forme de couches minces. Cependant, dans le domaine particulier de la catalyse hétérogène, les structures cristallographiques particulières que peuvent prendre des objets nanométriques ainsi que le grand rapport surface sur volume peuvent être des atouts majeurs pour une meilleure réponse chimique. De récentes études [1] ont ainsi montré que des oxydes métalliques nanostructurés ont de bien meilleures sensibilités comme capteur de gaz comparées aux films minces des mêmes oxydes métalliques.

Par ailleurs, les structures d'oxyde de tungstène, supportées ou non, peuvent être préparées à partir d'un large éventail de techniques telles que l'évaporation thermique, la pulvérisation [2], le dépôt en phase vapeur [3], la méthode synthèse sol-gel [4] ou encore la vaporisation par laser [5]. La plupart des dépôts se présentent sous la forme de films minces, parfois nanostructurés. Ils sont le plus souvent polycristallins et ce sont alors les joints de grains qui contrôlent l'essentiel de la conductivité électrique.

Les efforts se sont portés sur la synthèse de nano-objets monocristallins de trioxyde de tungstène et plus particulièrement sur l'obtention de nanobâtonnets ou de nano-fils qui pourraient présenter à la fois de remarquables propriétés électriques et une très grande activité chimique. Or, dès le début du projet européen, une méthode très simple de dépôt par évaporation d'oxyde de tungstène a été mise en place. Elle permet lorsqu'elle est réalisée sur un substrat de mica de type muscovite, de conduire à la croissance de nanobâtonnets [6]. Du fait de leur structure particulière ainsi que des effets de taille, ces nanobâtonnets semblent posséder de nouvelles propriétés physiques très intéressantes. Leurs propriétés électriques ont notamment été étudiées [7, 8] et leur sensibilité à l'humidité à été déterminée [9]. Les résultats prometteurs obtenus sur ces nanobâtonnets ont encouragé la poursuite de recherches sur la croissance de ces objets tant sur le mica que sur des substrats mieux adaptés à un futur développement industriel.

L'étude présentée ici, s'attache à étudier la cristallographie particulière de ces nanobâtonnets d'oxyde de tungstène, à mieux comprendre les processus mis en jeu lors de leur croissance et à déterminer leur stabilité. Pour cela, ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le chapitre I présente les généralités, utiles à la compréhension de cette étude, notamment en ce qui concerne les oxydes de tungstène et les substrats utilisés. Le deuxième chapitre est axé sur la description de la méthode de dépôt et des différentes techniques d'analyse utilisées. Le chapitre III est consacré à la caractérisation détaillée des nanobâtonnets, notamment en ce qui concerne leur morphologie, leur composition élémentaire et leur cristallographie. Le chapitre IV se concentre sur l'élaboration de nanophases d'oxyde de tungstène sur divers substrats avec pour objectif de mieux comprendre le rôle particulier de l'élément potassium, élément présent dans le mica et qui semble avoir un rôle crucial. Le dernier chapitre porte, quant à lui, sur le mode de croissance des nanobâtonnets supportés par le mica et sur leur stabilité thermique tant en ce qui concerne la morphologie que la cristallographie.

Chapitre I – Les divers trioxydes de tungstènes

Sommaire

Chapitre I – Les divers trioxydes de tungstènes 3

I-1 Les différentes phases de type WO_3 et leur cristallographie 4

I-1-1 La phase WO_3 monoclinique (m-WO_3) 6

I-1-2 La phase hexagonale 7

I-2 Les bronzes de tungstène hexagonaux (HTB) 8

I-3 La chimie des phases d'oxydes de tungstène 9

I-3-1 Généralités et degré d'oxydation 9

I-3-2 Evolution des objets élaborés 10

I-4 Les mélanges d'oxydes 11

I-4-1 Le dioxyde de titane 11

I-4-2 Le système WO_3/TiO_2 11

I-4-3 Le système WO_3/SiO_2 12

Le trioxyde de tungstène, WO_3, est un oxyde dont le métal de transition se trouve en configuration électronique $5d^0$.

Les oxydes de tungstène ont de nombreuses applications notamment dans les domaines de la catalyse [10, 11], des systèmes électrochromes [12] et des capteurs chimiques pour la détection de gaz polluants tels que H_2S [13], NO_x [14], NH_3 [15], H_2 [16]. Suivant leur état d'oxydation la conductivité des oxydes de tungstène passe d'un comportement semi-conducteur voire isolant, pour WO_3, à celui de conducteur, pour WO_2 et même à celui de superconducteur pour certains sous-oxydes, nombreux et complexes entre WO_3 et WO_2. Tous ces oxydes ne diffèrent pas seulement par leur composition mais aussi par leur structure cristallographique. Ces deux paramètres ont une grande influence sur la sensibilité, la sélectivité et la stabilité des capteurs chimiques et des catalyseurs. De ce fait, ils sont très étudiés.

I-1 **Les différentes phases de type WO_3 et leur cristallographie**

La structure cristallographique du trioxyde de tungstène est dérivée de la structure cubique à faces centrées de l'oxyde de rhénium dans laquelle les atomes de tungstène sont localisés aux sommets d'un cube alors que les atomes d'oxygène sont situés au milieu des arêtes du cube. Chaque atome de tungstène est entouré de six atomes d'oxygène (Figure I.1). La structure peut alors se décrire comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres (WO_6), reliés entre eux par les atomes d'oxygène formant leurs sommets (Figure I.2). D'un point de vue cristallographique, la structure dérivée est légèrement distordue car l'atome de tungstène est décalé par rapport au centre de l'octaèdre. Cette distorsion n'est pas locale mais se répète dans les trois directions du réseau. Le déplacement des atomes dans la structure est dépendant de la température et induit le changement de symétrie de WO_3.

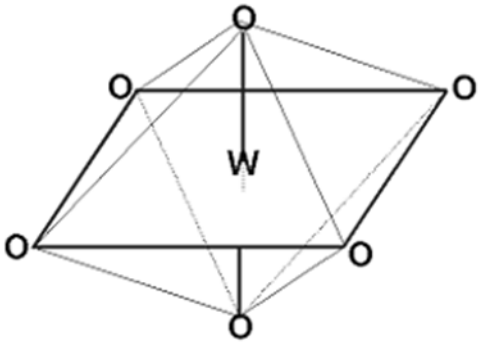

Figure I.1 – octaèdre régulier de WO_6 (représentation simplifiée)

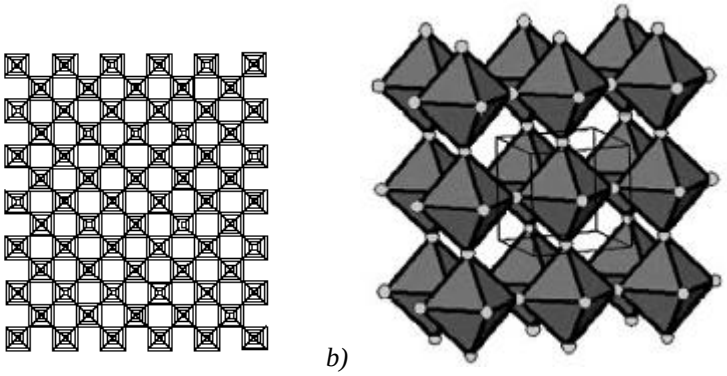

Figure I.2 – Réseau WO_3 stœchiométrique a) 2D b) 3D

Les différentes structures cristallographiques de WO_3 sont stables dans des domaines de température bien définis [17, 18] (Tableau I.1) et se transforment de façon renversable l'une en l'autre.

Phase	symétrie	groupe d'espace	domaine de stabilité	Ref
α-WO_3	Tétragonale	P4/mmm	1010 – 1170 K	[19]
β-WO_3	Orthorhombique	Pmnb	600 – 1170 K	[19, 20]
γ-WO_3	Monoclinique	$P2_1/n$	290 – 600 K	[21]
δ-WO_3	Triclinique	$P1^-$	230 – 290 K	[20, 21]
ε-WO_3	Monoclinique	Pc	0 – 230 K	
h-WO3	Hexagonale	P6/mmm	Conditions particulières de synthèse	[22]

Tableau I.1 – les différentes phases cristallographiques du trioxyde de tungstène et leur domaine de température

Le trioxyde de tungstène peut aussi perdre des atomes d'oxygène pour former une multitude de sous-oxydes. Quand certains atomes d'oxygène sont éliminés du réseau formé par les

octaèdres de WO_6, ceux-ci se réarrangent pour être en contact par certains de leurs côtés. Ce réarrangement crée des plans de cisaillement de différentes périodes dans la structure de base [23]. Deux grandes familles de sous-oxydes (Figure I.3) de formule générale W_nO_{3n-1} et W_nO_{3n-2} (n étant le nombre d'octaèdres séparant les plans de cisaillement) ont été mises en évidence.

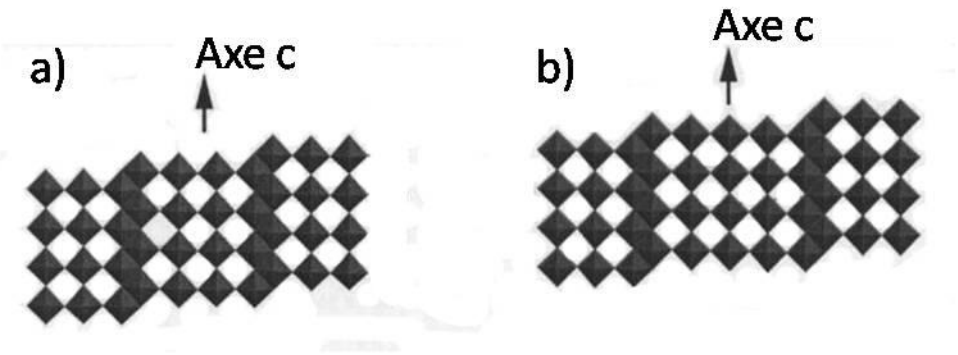

Figure I.3 – Représentation schématique de sous-oxydes avec leurs plans de cisaillements
a) sous-oxyde W_4O_{11} avec des plans de cisaillements tous les 4 octaèdres
b) sous-oxyde W_5O_{14} avec des plans de cisaillements tous les 5 octaèdres

I-1-1 La phase WO_3 monoclinique (m-WO_3)

La structure monoclinique est la structure stable du WO_3 à température ambiante et jusqu'à 600K. Largement étudiés par diffraction des rayons X [21], ses paramètres de maille (a = 0,730 nm, b = 0,754 nm, c = 0,769 nm et β = 90,892°) et son groupe d'espace $P2_1/n$ sont très bien connus.

Comme toutes les phases du trioxyde de tungstène, la phase monoclinique ne diffère de la structure cubique idéale que par un léger décalage des atomes de tungstène reproduit à l'identique tout au long du réseau tridimensionnel. La structure locale des octaèdres a pu être déduite par spectroscopies infrarouge et Raman et par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) [24-26]. Les études par XAS ont été effectuées au seuil L_{III} du tungstène et ont permis de mettre en évidence quatre distances distinctes pour les atomes d'oxygène entourant l'atome absorbeur (0,175 nm, 0,188 nm, 0,206 nm et 0,220 nm).

I-1-2 La phase hexagonale

La structure hexagonale du trioxyde de tungstène a été étudiée pour la première fois par B. Gerand [22]. A la différence des structures stables, elle ne peut être obtenue simplement en changeant de température à partir d'une autre forme de WO_3. Elle est essentiellement synthétisée à partir de la déshydratation de l'hydrate de tungstène, $WO_3.\frac{1}{3}H_2O$ lui-même préparé par traitement hydrothermal à partir d'un gel d'acide tungstique ou d'un sel de tungstate [27]. Elle peut également être obtenue à partir de la déshydratation du bronze de tungstène hexagonal d'hydrogène [28], par voie indirecte en chauffant des nanotubes de tungstène à 800°C sous une atmosphère de vapeur d'eau et d'argon [29], par dépôt en phase vapeur [30] ou encore par synthèse hydrothermale [31, 32]. Quelle que soit la méthode de synthèse employée, la structure cristallographique de la phase obtenue est globalement identique à celle révélée par Gerand. Elle est décrite avec un groupe d'espace P6/mmm et a comme paramètres de maille : a = 0,730 nm et c = 0,780 nm.

En outre, il est à noter que le réseau des octaèdres (Figure I.4 - a) dans la structure hexagonale forme, suivant l'axe $\vec{c}$, des canaux triangulaires ainsi que des canaux hexagonaux pouvant accueillir de gros cations tel que K^+, Ca^{2+}, Na^+ et Pb^{2+} (Figure I.4 - b).

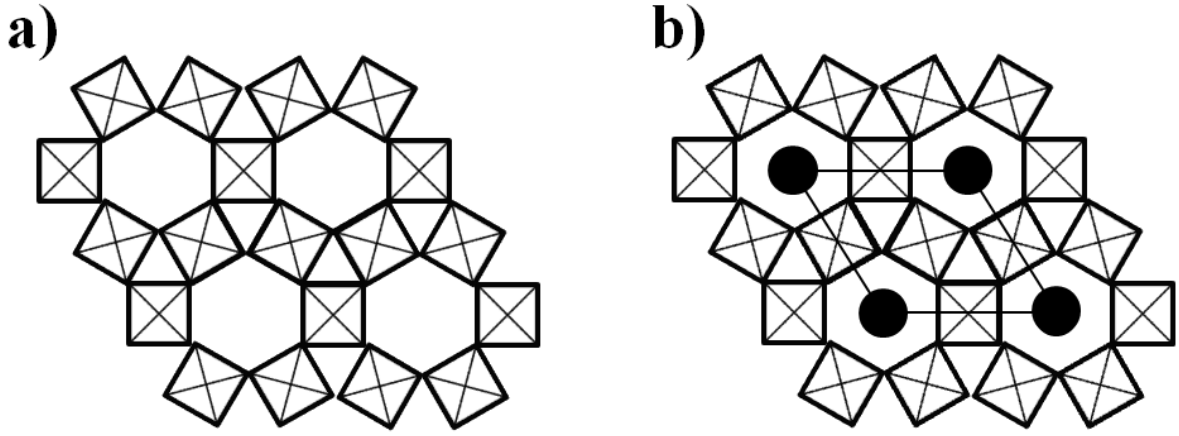

Figure I.4 – Coupes perpendiculaires à l'axe c
a) Vue de canaux formés par les octaèdres WO_6 pour la structure hexagonale
b) Vue des canaux de la structure hexagonale remplis par des cations

Par ailleurs, une étude rapporte la transformation d'aiguilles et de plaquettes d'oxyde de tungstène de structure hexagonale en structure monoclinique [33]. D'après ce travail, la phase hexagonale se transforme de façon non renversable aux environs de 450°C en WO_3 monocli-

nique. Dans cette transformation, la vapeur d'eau a une grande influence sur la cinétique de réaction. En effet, en présence de vapeur d'eau, la transformation est totale au bout de 5 heures au lieu de 50 heures en atmosphère anhydre. Le changement de phase dépend aussi de la morphologie du matériau de départ. En effet, des aiguilles de WO_3 se transforment à partir de 400°C alors que des plaquettes ne se transforment qu'à partir de 500°C.

I-2 **Les bronzes de tungstène hexagonaux (HTB)**

Dans WO_3, les couches d'octaèdres sont connectées et forment un réseau régulier de canaux. Ces canaux peuvent accueillir des cations tels que Li^+, K^+, etc. Ces phases n'ont pas de compositions fixes et sont notées M_xWO_3. Elles sont appelées bronze de tungstène et peuvent dériver des différentes structures cristallographiques du trioxyde de tungstène.

La première étude d'une structure de type bronze de tungstène hexagonal M_xWO_3 est due à Magneli (1953) [34]. Il a notamment étudié l'influence des composés alcalins ($M = K^+$, Rb^+, Cs^+) présents dans WO_3 hexagonal. La présence de ces ions semble stabiliser le réseau des octaèdres WO_6 de la structure hexagonale. En effet, dans les plans perpendiculaires à l'axe 6, les octaèdres forment des canaux de 3 ou 6 éléments qui délimitent des sections triangulaires ou hexagonales de tunnels susceptibles d'être occupés par les ions M^+. Ceux-ci sont en général insérés dans les canaux hexagonaux suffisamment grands pour les contenir. La gamme de composition pour laquelle la structure du bronze de tungstène M_xWO_3 est stable, varie d'un type d'élément inséré à un autre mais se situe typiquement entre x = 0,15 et x = 0,33 [35].

Les bronzes de tungstène peuvent être préparés suivant différentes méthodes à haute température par exemple par calcination de WO_3 monoclinique sous atmosphère de H_2 [36]. Des cristaux de K_xWO_3 peuvent aussi croître à partir d'un mélange de WO_3-K_2WO_4-WO_2 calciné à 900°C sous flux de gaz ($HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2) [37]. Ils peuvent aussi être synthétisés par voie micro-onde [38] ou à partir de la décomposition de précurseurs [39, 40].

I-3 **La chimie des phases d'oxydes de tungstène**

I-3-1 Généralités et degré d'oxydation

L'état d'oxydation du tungstène dans WO_3 est admis comme étant +6 et sa configuration électronique est $5d^0$, bien que, à cause de fortes liaisons covalentes entres les espèces, les ions tungstène (VI) ne peuvent pas être complètement considérés comme chargés +6. Sans tenir compte de la structure cristallographique, un trioxyde de tungstène parfaitement stœchiométrique est, à température ambiante, un isolant avec un gap d'environ 2,6 eV [41]. Cependant, les propriétés électriques sont fortement influencées par des défauts apparaissant dans le volume et à la surface d'un cristal. Ces défauts sont directement liés aux lacunes d'oxygène associées à des composés sous-stœchiométriques [42]. Dans le même temps, les surfaces avec les lacunes d'oxygène, étant des sites actifs de processus d'adsorption, déterminent les propriétés de détecteur de gaz des films minces [43]. D'un point de vue électronique, une lacune d'oxygène entraîne l'augmentation de la densité électronique sur les cations de tungstène conduisant à la formation d'états donneurs d'électrons.

La composition chimique de phases de WO_3 peut être étudiée par spectroscopie de photoémission. La bande de valence et la région W4f des phases sont les zones les plus analysées du spectre global du WO_3. La région W4f correspond à un niveau de cœur et renseigne sur les différents états d'oxydation du tungstène. Par exemple, le suivi des spectres lors de la réduction d'un oxyde de tungstène [44] montre l'évolution du déplacement chimique des doublets caractéristiques tout au long de la réaction.

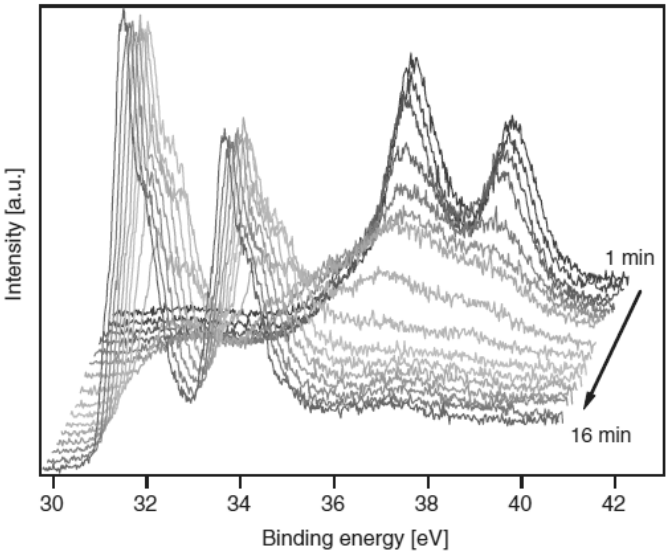

Figure I.5 – Evolution [44] du spectre W4f lors d'un processus de réduction de 16 min.

La bande de valence quant à elle correspond à la densité d'état électronique de l'élément. Dans le cas du WO_3 monoclinique, cette bande est principalement due aux états W5d et O2p du composé.

I-3-2 Evolution des objets élaborés

Des films polycristallins de structure monoclinique d'une épaisseur de 150 nm sont obtenus par évaporation de poudre de trioxyde de tungstène sur un substrat de silicium (100) et chauffage à 300 et 500°C pendant 24 heures [45, 46]. La région W4f des phases a été enregistrée. Les différents spectres ont mis en évidence la présence en surface d'un film d'oxydes sous-stœchiométriques contenant des lacunes d'oxygène. Ces lacunes seraient responsables des propriétés de semi-conduction utiles pour les capteurs de gaz. De même, des dépôts [47] (de 5 à 20 nm d'épaisseur) de WO_3 tout juste élaborés sur une surface de silicium (100) avec son oxyde natif sont amorphes. Seul un recuit conduit ensuite à la formation d'un film cristallisé de structure monoclinique.

En revanche, dans une étude [28, 48] des différentes structures cristallographiques de l'oxyde de tungstène, il a été montré que les pics XPS des régions W4f et O1s ne permettent pas de mettre en évidence les différentes structures. Les variations de position et de largeur à mi-hauteur des pics sont trop faibles pour pouvoir clairement les séparer.

I-4 Les mélanges d'oxydes

I-4-1 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un des systèmes cristallins les plus étudiés en science des surfaces. Il est utilisé dans des domaines nombreux et variés à cause de ses propriétés remarquables. Par exemple, TiO_2 est un photocatalyseur reconnu qui est notamment utilisé dans les tissus [49] et les bétons [50] autonettoyants. Il résiste très bien à la corrosion et est donc utilisé de ce fait comme revêtement [51, 52] ; sa biocompatibilité en fait aussi un atout pour les implants chirurgicaux [53]. Etant un semi-conducteur de type n, sa conductivité est modifiée par l'adsorption d'un gaz à sa surface, ce qui en fait un très bon capteur de gaz [54].

Le dioxyde de titane cristallise sous de nombreuses formes notamment, l'anatase, la brookite et le rutile à l'état naturel.

La brookite cristallise dans le système orthorhombique (a = 0,546 nm, b = 0,918 nm, c = 0,514nm). L'anatase est de structure quadratique (4_1/amd, a = 0,379 nm et c = 0,951 nm). Elle peut notamment être transformée en rutile lorsqu'elle est chauffée à 800°C. Le rutile a également une structure quadratique (P 4/mnm, a = 0,459 nm, c = 0,296 nm).

I-4-2 Le système WO_3/TiO_2

Les mélanges d'oxydes suscitent beaucoup d'intérêt de la part des chercheurs du fait de leurs applications en tant que capteurs de gaz, catalyseurs, systèmes électrochromes [55], etc. En effet, les matériaux finals issus de mélange d'oxydes tels que WO_3/TiO_2, que ce soit sous forme d'un mélange de poudres [56] ou sous forme de multicouches [57], voient leurs propriétés évoluer très loin de leurs caractéristiques initiales. Les propriétés tant électriques [58, 59] que catalytiques [60, 61] de ces mélanges d'oxydes ont été beaucoup étudiées. Les mélanges WO_3/TiO_2 sont notamment très prometteurs dans le domaine de la photocatalyse puisqu'au contraire de TiO_2 qui absorbe seulement dans l'UV, WO_3 absorbe aussi dans le visible [57] permettant d'obtenir un matériau absorbant les rayonnements dans un large spectre.

D'un point de vue cristallographique, il a, par ailleurs, été montré $\frac{1}{3}$ que lors de la synthèse de WO_3 en solution aqueuse en présence de peroxyde d'hydrogène et d'un précurseur organométallique contenant du titane, la structure orthorhombique de WO_3. H_2O peut être

obtenue. Après déshydratation, la structure se transforme alors en un mélange d'une nouvelle phase orthorhombique, stabilisée par la présence des ions Ti^{4+} dans le cristal, et de WO_3 monoclinique [62]. Une autre étude menée par spectroscopie d'absorption des rayons X rapporte que les phases d'oxydes de tungstène préparées par imprégnation sur une poudre de TiO_2 sont liées, sous forme d'espèces hexavalentes et tétravalentes, à la surface de celle-ci par des ponts W-0-Ti [61].

I-4-3 Le système WO_3/SiO_2

Les applications du système WO_3/SiO_2 sont nombreuses mais ces mélanges d'oxydes sont essentiellement étudiés pour leurs remarquables propriétés en tant que catalyseur [63-68]. En effet, ces mélanges peuvent être utilisés dans diverses réactions d'oxydoréduction ainsi que dans l'étape de réduction de NH_3 ou d'autres composés. Ils sont en particulier très utilisés lors de l'oligomérisation des alcènes servant à la fabrication de détergents. Les températures de fonctionnement de ce type de catalyseur se situent entre 300 et 600°C, ce qui leur donne une résistance accrue aux poisons produits lorsque la réaction se fait à basse température. De plus, leur régénération est sans effets négatifs sur leur structure et leur durée de vie est plus importante que celle des catalyseurs mixtes utilisant le molybdène ou le rhénium à la place du tungstène.

Chapitre II – Les techniques de caractérisation

Sommaire

Chapitre II – Les techniques de caractérisation 13

III-1 Elaboration des nanobâtonnets de WO_3 sur substrat de mica 14

III-1-1 L'élaboration 14

III-1-2 Le substrat de mica 15

III-2 La microscopie électronique en transmission 16

III-2-1 Instruments utilisés 16

III-2-2 L'imagerie en microscopie électronique en transmission 18

III-2-3 Le MET en mode balayage (STEM) 23

III-2-4 La microanalyse X 24

III-2-5 La préparation des échantillons 25

III-3 Les spectroscopies de photoélectrons 25

III-3-1 Principe 25

III-3-2 XPS en angle variable (ARXPS) 26

III-3-3 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie de photoélectrons 29

III-4 Techniques de caractérisation complémentaires 30

III-4-1 L'absorption des rayons X (XAS) 30

III-4-2 La microcopie à force atomique 34

III-4-3 La microscopie électronique à balayage 35

III-4-4 La spectroscopie Raman 35

Dans ce chapitre sont décrites les techniques d'élaboration des nanostructures d'oxyde de tungstène sur les substrats de mica. Les techniques de caractérisation utilisées seront regroupées en 3 parties : la microscopie électronique en transmission (MET) permettant des caractérisations tant structurale que morphologique et chimique, les techniques de spectroscopie de photoémission pour les analyses chimiques et enfin les techniques d'analyse complémentaires utilisées avec la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) menant à une caractérisation structurale locale, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) pour les analyses morphologiques.

II-1 **Elaboration des nanobâtonnets de WO_3 sur substrat de mica**

II-1-1 L'élaboration

Les nanobâtonnets de trioxyde de tungstène sur mica élaborés et analysés au cours de cette étude ont été synthétisés à Marseille par Marcel Gillet. Cette synthèse [69] consiste en un dépôt en phase vapeur se déroulant sous air à pression atmosphérique sur une surface de mica muscovite fraîchement clivée. La procédure a consisté à cliver, à l'aide d'un adhésif, les premiers feuillets de mica et à placer le substrat immédiatement dans le montage en vue de l'élaboration. Le dispositif expérimental (Figure II.1) se compose d'une plaque chauffante sur laquelle est posée une plaque de silice recouverte d'un film épais de WO_3. Le substrat de mica est maintenu au dessus de la couche d'oxyde de tungstène par une série de cales de différentes hauteurs. Grâce à ces cales, l'écartement entre la plaque de silice et celle de mica peut varier de 1 à 4 mm ce qui permet de moduler, lors du chauffage, la température du substrat entre 360 et 380°C.

Par chauffage à 500°C de la plaque de silice, une vapeur d'oxyde de tungstène est produite. La vapeur se condense ensuite sur le substrat de mica. Le système dépôt/substrat est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante.

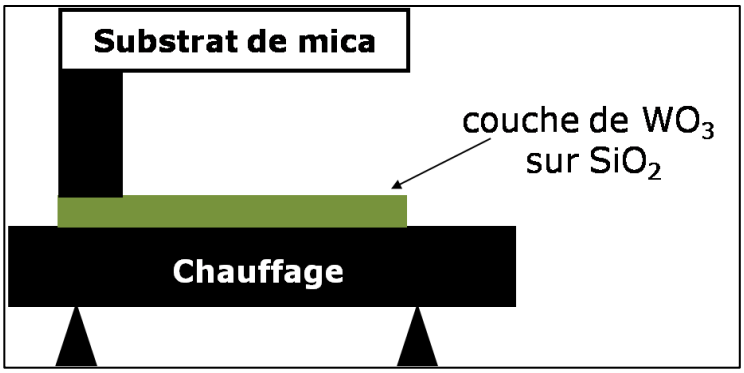

Figure II.1 - Schéma du système de dépôt

II-1-2 Le substrat de mica

Le mica muscovite de formule $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, utilisé comme substrat a une structure monoclinique à base centrée.

Les paramètres de maille ont été définis par diffraction des rayons X [70]:

a = 0,518 nm, b = 0,899 nm, c = 2,009 nm et β = 95,11°.

Le mica muscovite est constitué de feuillets formés d'enchainements tétraèdre de SiO_4 - octaèdre de AlO_6 – tétraèdre de SiO_4 placés les uns parallèlement aux autres et perpendiculaires au plan basal du mica. Les feuillets ainsi formés ont une épaisseur d'environ 1 nm et sont liés entre eux par une monocouche d'atomes de potassium placés dans des cavités formées par le vis à vis de deux tétraèdres de SiO_4. Les atomes de potassium se trouvent donc placés sur le plan basal (001) (Figure II.2). Les liaisons entre les atomes de potassium et les enchainements de silicates étant faibles cela permet de cliver facilement le mica suivant le plan basal offrant ainsi une surface parfaitement plate. Lors du clivage, les atomes de potassium ne sont pas répartis équitablement sur chacune des faces séparées [71].

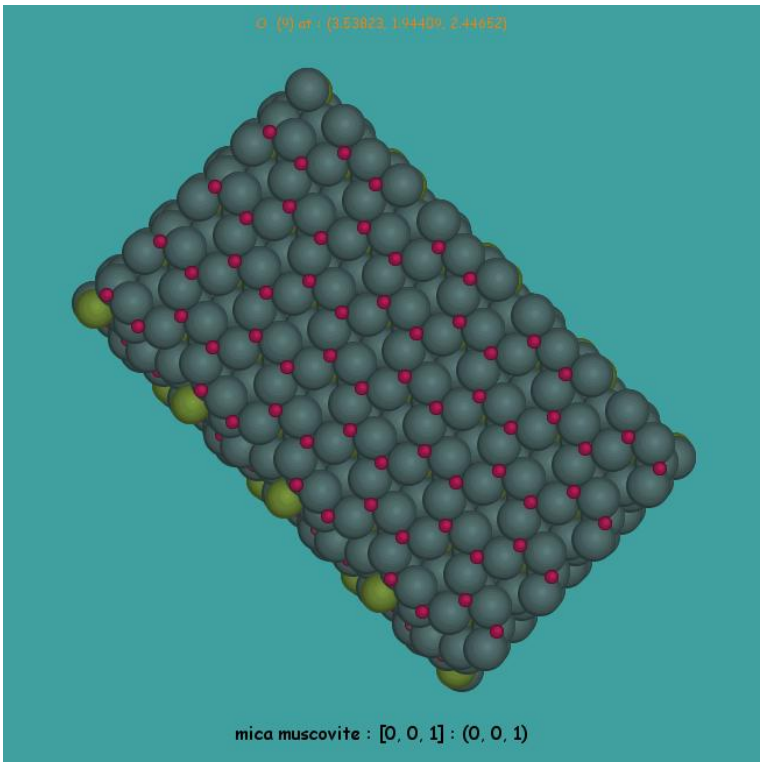

Figure II.2 – Schéma de la surface (001) du mica muscovite

II-2 **La microscopie électronique en transmission**

La microscopie électronique en transmission (MET) a constitué notre principale source d'informations sur la cristallographie des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène, sur leur composition chimique et sur leur morphologie [72].

II-2-1 Instruments utilisés

Les caractérisations réalisées par MET ont été effectuées à Dijon sur des microscopes regroupés au sein de la plateforme Applications, Recherche, Caractérisation à l'Echelle Nanométrique (ARCEN) de l'université de Bourgogne. Les clichés de diffraction et les analyses chimiques ont été obtenus sur un microscope JEOL 2100 LaB_6. Les clichés de microscopie électronique en transmission à balayage et des cartographies élémentaires ont été obtenus sur le JEOL 2100 FEG installé, dans sa version complète, en avril 2010.

La colonne sous vide (Figure II.3) d'un microscope est constituée d'une source d'électrons, de lentilles condenseurs, d'un porte-échantillon, d'une lentille objectif, de plusieurs lentilles intermédiaires et de lentilles de projection, ainsi que de différents systèmes d'observation et d'enregistrement des clichés.

Dans le cas du microscope JEOL 2100 LaB_6, un faisceau d'électrons est extrait par chauffage d'un filament d'hexaborure de lanthane, LaB_6, alors que le JEOL 2100 FEG possède un canon à effet de champ caractérisée par une meilleure brillance et une source plus ponctuelle. Les électrons émis sont accélérés au niveau du canon par une haute tension (200kV). Les lentilles condenseurs focalisent le faisceau et la lentille objectif permet de former une première image de l'objet. Les lentilles intermédiaires agrandissent cette 1ère image et les lentilles projectrices projettent l'image agrandie de l'objet sur l'écran fluorescent. Une caméra grand-angle Gatan CCD Erlangshen (Charge-Coupled Device, dispositif à transfert de charge) et une caméra Gatan CCD Ultrascan permettent ensuite d'enregistrer les images obtenues.

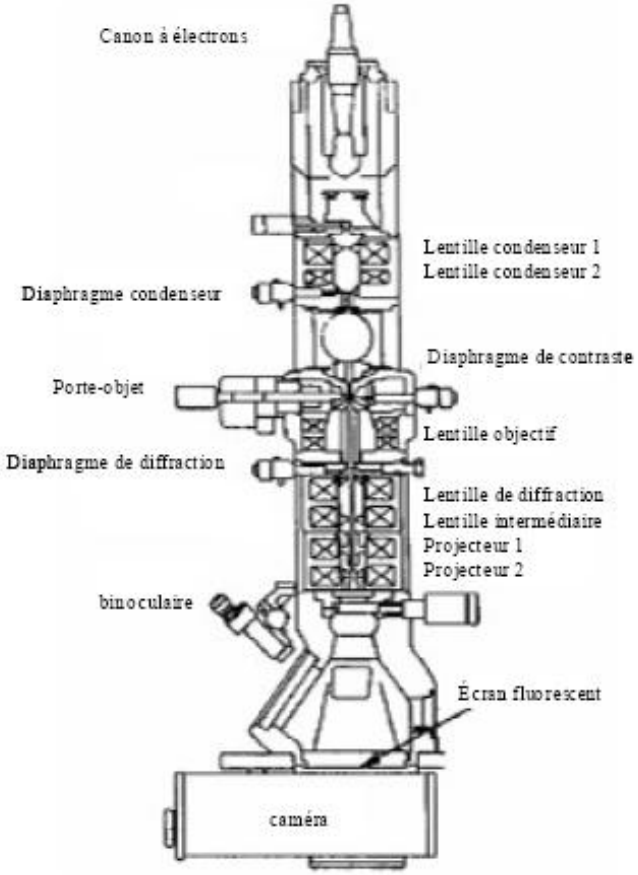

Figure II.3 – Schéma de principe d'un MET

Les interactions électron-matière sont la base de la microscopie électronique en transmission. Dans le cas présent, on s'intéresse principalement aux électrons ayant subi des interactions élastiques et qui ont traversé l'échantillon.

II-2-2 L'imagerie en microscopie électronique en transmission

En microscopie électronique en transmission, il existe deux modes complémentaires de formation de l'image : le mode image et le mode diffraction. L'imagerie haute résolution est quant à elle très bien détaillée dans plusieurs ouvrages de référence [73].

II-2-2-1 *La limite de résolution*

La limite de résolution en microscopie électronique en transmission est donnée par la formule générale :

$$R = 0{,}65(Cs\lambda^3)^{1/4}$$

Eq. II.1

avec Cs le coefficient d'aberration sphérique et λ la longueur d'onde.
Si le microscope était parfait, la limite de résolution serait comparable à la longueur d'onde des électrons. Malheureusement, l'optique électronique est sujette à un certain nombre d'aberrations dues aux lentilles (aberration sphérique, astigmatisme) ainsi qu'à la non-chromaticité du faisceau (aberration chromatique). La résolution ponctuelle du microscope LaB_6 utilisé est de 0,25 nm et celle du FEG est de 0,19 nm alors que l'information limite est de 0,14 nm pour le LaB_6 et de 0,10 nm pour le FEG.

II-2-2-2 *Le mode image*

Une projection 3D du matériau peut être observée, en mode image (Figure II.4), sur l'écran fluorescent. Pour un matériau cristallin, le contraste observé dépend de l'épaisseur de la zone observée, de l'orientation du cristal ainsi que du numéro atomique des éléments de l'échantillon. Si le diaphragme objectif est centré sur le faisceau transmis, seuls les électrons non diffractés contribuent à la formation de l'image. Une zone sombre correspondra sur

l'image à une région de l'échantillon diffractant fortement les électrons. Les parties du cristal en condition de diffraction apparaitront alors en sombre sur fond clair, c'est ce qu'on appelle une image en champ clair. Si le diaphragme objectif est centré sur un faisceau diffracté par l'échantillon, une image en champ sombre est alors obtenue, c'est à dire que la zone qui diffracte, apparaîtra en clair sur fond sombre. Si l'échantillon est polycristallin, seules les cristallites dont un faisceau diffracté est sélectionné apparaîtront en clair. L'imagerie champ clair / champ sombre peut, en particulier, être utilisée pour étudier les défauts présents dans les cristaux.

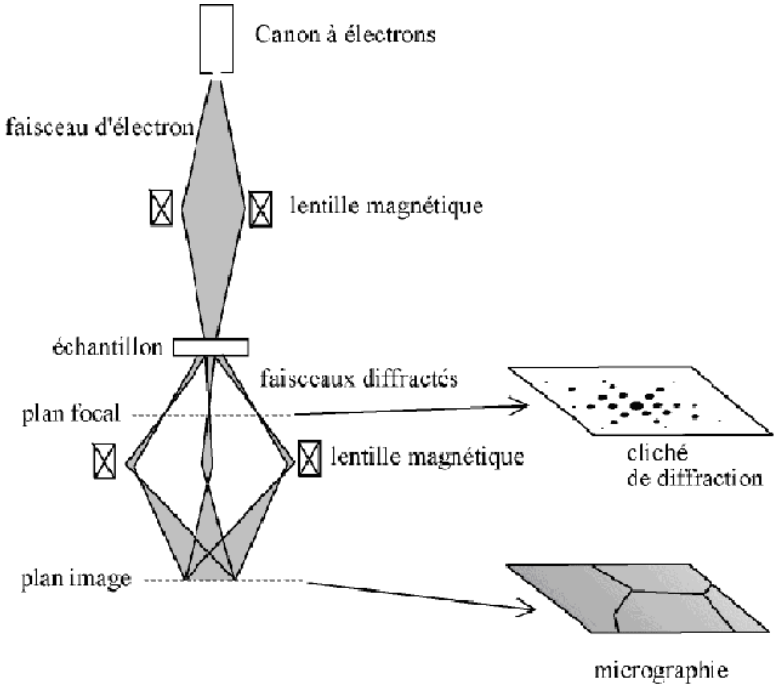

Figure II.4 – Mode image et mode diffraction

II-2-2-3 *Le mode diffraction*

II-2-2-3-1 Principe

Les courants dans les lentilles intermédiaires peuvent être modifiés de façon à ce que le plan de l'échantillon ne soit plus conjugué au plan image ; il est alors possible d'observer une figure de diffraction dans le plan focal de la lentille.

Dans le cas d'un matériau cristallin parfait, les atomes sont répartis de façon périodique dans les trois directions de l'espace. Dans l'espace direct, pour qu'il y ait diffraction[74] des

électrons par le cristal il faut que tous les nœuds du réseau direct diffusent le rayonnement en phase dans une même direction. Le réseau est défini par trois vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Si $\boldsymbol{r_n}$ est un vecteur d'une rangée quelconque [uvw] et $\vec{R}$ le vecteur de diffusion, alors la condition de diffraction s'écrira :

$$\overrightarrow{r_n}.\vec{R} = u\vec{a}.\vec{R} + v\vec{b}.\vec{R} + w\vec{c}.\vec{R}$$

Eq. II.2

En appliquant les conditions de Laue :

$$\vec{a}.\vec{R} = h$$
$$\vec{b}.\vec{R} = k$$
$$\vec{c}.\vec{R} = l$$

Eq. II.3

où h, k, l, sont des entiers, on obtient la relation suivante :

$$\overrightarrow{r_n}.\vec{R} = uh + vk + wl = m \quad \text{(entier)}$$

Eq. II.4

ce qui exprime le fait que la rangée [*uvw*] a tous ses nœuds en phase avec la direction définie par le vecteur de diffusion. Dans le cas où l'approche utilisée ne décrit pas la diffraction comme la diffusion de l'onde électronique par des atomes individuels mais en utilisant la notion de plans réticulaires, l'approche aboutie aux conditions de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

Eq. II.5

où λ est la longueur d'onde des électrons incidents, $\boldsymbol{d_{hkl}}$ la distance interréticulaire et en ne considérant que les faisceaux diffractés au premier ordre. Dans l'espace réciproque, la condition de diffraction est vérifiée lorsque le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque et que l'extrémité du vecteur d'onde $\vec{K}$ correspond à un nœud du réseau réciproque. Cette condition peut aussi se représenter sous forme géométrique. En utilisant la sphère d'Ewald, centrée à l'origine des vecteurs d'onde et ayant comme rayon 1/λ, il n'y aura réflexion de Bragg sur une famille de plans (hkl) que si le nœud hkl du réseau réciproque se

trouve sur la sphère d'Ewald. Autrement dit, le diagramme de diffraction obtenu correspond à l'intersection de la sphère d'Ewald avec les points du réseau réciproque du cristal (Figure II.5).

Le rayon de la sphère d'Ewald étant très grand (~ 400 nm^{-1}) par rapport au pas du réseau réciproque (~ 10 nm^{-1}), cette portion de la sphère peut être assimilée, au premier ordre, à un plan. Le diagramme de diffraction représente donc dans sa partie centrale, une section plane du réseau réciproque perpendiculaire à l'axe optique du microscope.

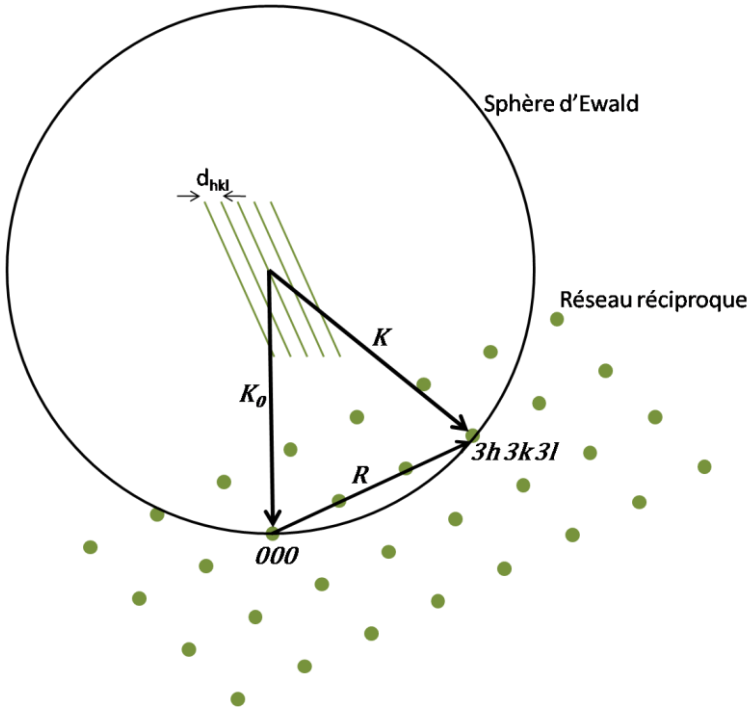

Figure II.5 - Représentation schématique des conditions de diffraction dans le réseau réciproque. La sphère d'Ewald n'est pas représentée avec le bon diamètre.

La diffraction en aire sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction) permet de sélectionner une zone de l'échantillon à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire. Les faisceaux diffractés observés ne proviennent plus que de la zone sélectionnée et apparaissent sur le cliché de diffraction sous forme de réflexions ponctuelles.

II-2-2-3-2 Obtention et analyse des résultats

L'enregistrement et le traitement des clichés de diffraction ont été réalisés avec le logiciel DigitalMicrograph de la société GATAN. L'échantillon est orienté grâce à un porte-objet

double tilt de façon à obtenir un axe de zone (Figure II.6). Une fois ce premier axe de zone trouvé, l'échantillon est de nouveau incliné tout en conservant l'une des rangées cristallographiques du premier axe de zone enregistré jusqu'à obtenir l'axe de zone suivant. Les angles d'inclinaison de l'échantillon sont ensuite relevés afin de pouvoir classer les clichés de diffraction. Sur les clichés expérimentaux, le centre de la tache centrale indiquant l'emplacement du faisceau transmis, est défini. Les distances et les angles entre les taches de diffraction sont déterminés à l'aide de l'outil de mesure du logiciel. L'étude du cliché permet alors d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de la zone sélectionnée.

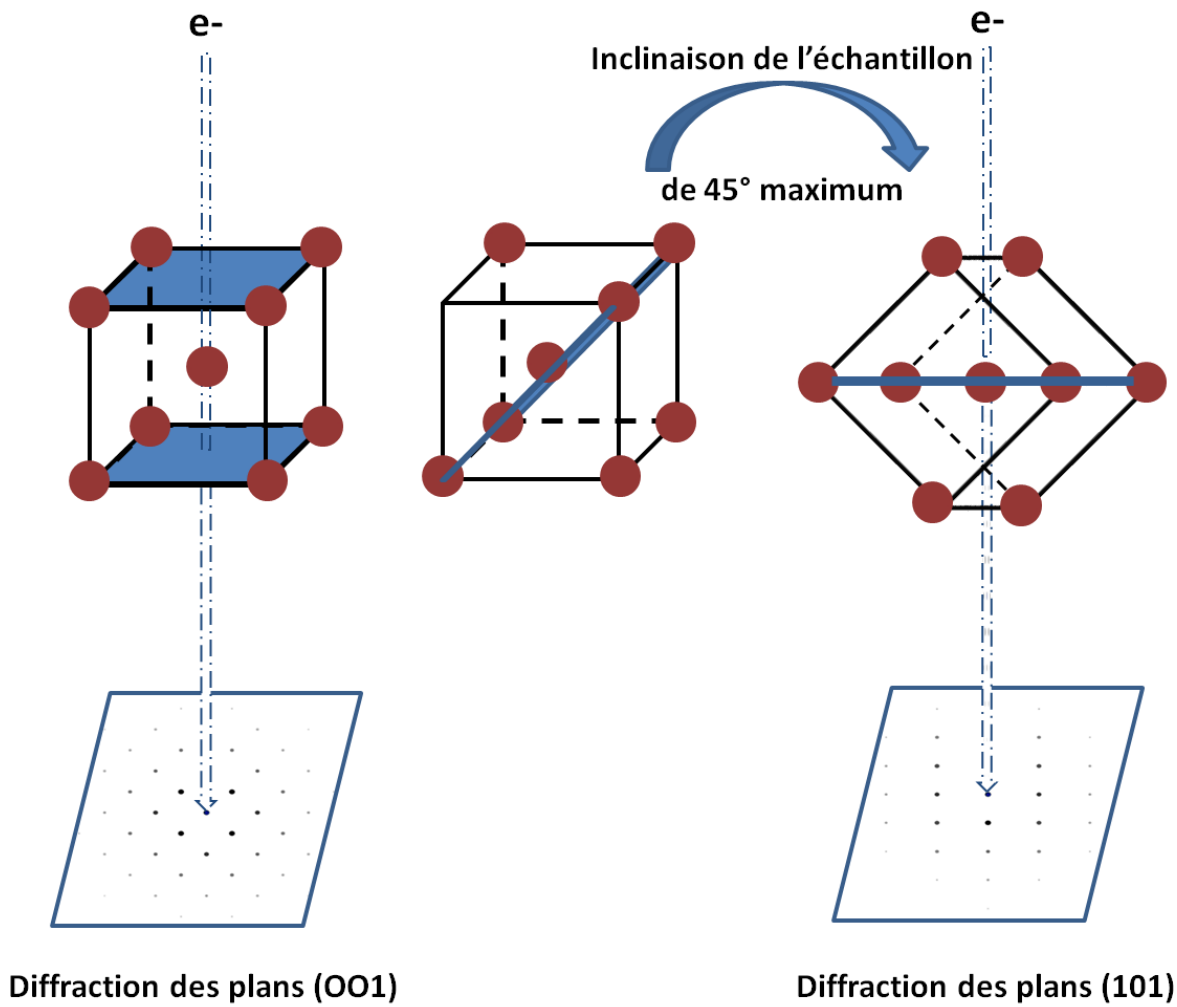

Figure II.6 – Représentation schématique de l'obtention des clichés de diffractions en fonction de l'inclinaison de l'échantillon

Les clichés expérimentaux ont aussi été comparés à des clichés théoriques simulés à l'aide du logiciel JEMS (Java Electron Microscopy Software) développé par Pierre Stadelman[75]. En effet, différentes structures cristallographiques des oxydes de tungstène (WO_2,

WO_3 monoclinique, WO_3 hexagonal, …etc.) choisies en fonction de leurs paramètres de maille et des distances interréticulaires intenses donnés par les fiches JCPDS, ont été simulées avec le logiciel JEMS. Une rapide comparaison (motif formé par les taches de diffraction, distances et angles entre les taches) entre les principaux clichés de diffraction expérimentaux et simulés a permis de limiter les structures cristallographiques probables. En plus de la comparaison visuelle entre les clichés, les angles entre les axes de zone enregistrés et les angles calculés d'après les projections stéréographiques simulées ont aussi été comparés. La présence d'une structure cristallographique n'a été validée que lorsque plusieurs clichés de diffraction d'axes de zone différents ont pu être interprétés comme appartenant à la même structure.

Lors de la recherche de nouveaux axes de zone, il arrive que ceux-ci restent en axe de zone pendant 2 degrés d'inclinaison. En effet, le cristal analysé n'étant pas parfait, il y a relâchement dans les conditions de diffraction. Comme l'échantillon observé est très mince et fini, le réseau réciproque n'est alors plus représenté par des points mais par des taches allongées. La sphère d'Ewald ne coupe plus le réseau réciproque en un point bien précis (un seul angle) mais peut couper ce nouveau réseau en différents endroits de la tache allongée c'est à dire avec une plus grande liberté sur l'angle de diffraction. Ceci se traduit expérimentalement par des clichés en axe de zone sur plusieurs degrés d'inclinaison de l'échantillon au lieu d'une seule valeur exacte.

II-2-3 Le MET en mode balayage (STEM)

Le MET en configuration TEM/STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) est constitué d'une colonne classique de MET mais équipé de déflectrices pré et post-échantillon permettant le balayage d'une sonde électronique très fine (< 10 nm) et convergente sur l'échantillon. Des détecteurs annulaires champ clair et champ sombre sont placés de part et d'autre de la colonne sous l'échantillon, et permettent de reconstruire par ordinateur les images en champ clair et champ sombre de la zone observée.

En STEM-HAADF (High-angle annular dark field detector), il est possible de détecter les électrons diffusés aux grands angles. L'image obtenue présente alors un contraste proportionnel au numéro atomique suivant l'équation suivante:

$$I = \delta . t . Z^{\alpha}$$

Eq. II.6

avec *I*, l'intensité transmise,

δ, la densité du matériau,

t, l'épaisseur de l'objet,

Z, le numéro atomique de l'élément,

et α compris entre 1,5 et 2.

Les éléments de Z élevés apparaîtront plus clairs sur l'image (image en champ sombre)[72].

II-2-4 La microanalyse X

Tout échantillon irradié par un faisceau d'électrons émet un rayonnement X. Les microscopes utilisés sont équipés d'un détecteur de rayons X qui permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électrons primaires. La zone analysée sera donc celle qui est sous le faisceau focalisé. Leur détection et leur analyse permettent d'obtenir la composition élémentaire de la zone sélectionnée. En pratique, la taille de sonde utilisée peut varier de 0,5 à 25 nm. Afin d'optimiser le rapport entre la taille de la sonde et le rapport signal/bruit, la sonde utilisée pour ce travail était de 10 ou 15 nm.

Le détecteur permet d'acquérir simultanément l'ensemble de tous les éléments présents dans l'échantillon sur un écran multicanaux et donc de tracer un spectre d'émission photonique. Les signaux des éléments présents avec un pourcentage en masse inférieur à 0,2% et les éléments légers (Z<5) ne sont pas détectés. Les détecteurs utilisés étaient un détecteur JEOL 2300 EDT installé sur le microscope JEOL 2100 LaB_6 et un détecteur BRUKER Quantax XFlash® 5030 T SDD installé sur le MET JEOL 2100 FEG.

L'analyse qualitative des spectres obtenus est ensuite réalisée grâce à un logiciel, alors que l'analyse quantitative nécessite en plus l'utilisation d'étalons.

L'utilisation simultanée de la microanalyse X et du mode STEM permet l'acquisition de cartographies chimiques des éléments présents sur une zone donnée et de profils.

II-2-5 La préparation des échantillons

Les échantillons étudiés doivent être compatibles avec les méthodes de caractérisation utilisées. Dans le cas de la microscopie électronique en transmission, ils doivent supporter l'irradiation des électrons et un séjour sous vide. Pour analyser les nanobâtonnets supportés par le mica, une préparation est nécessaire puisque le mica est isolant et que les nanobâtonnets semiconducteurs ne percolent parfois pas, empêchant l'évacuation des charges. De plus l'utilisation des électrons nécessite une épaisseur d'échantillon inférieure au micron.

La méthode de préparation retenue est une technique dite « de réplique » qui se déroule en deux étapes : une fine couche conductrice de carbone (5 nm d'épaisseur) est tout d'abord déposée sur l'échantillon. Celui-ci est ensuite plongé dans un bain d'acide fluorhydrique / eau distillée et permutée (ratio de 20 : 80) pendant une seconde puis immergé dans une coupelle remplie d'eau. La réplique de carbone et les nanobâtonnets se détachent du support de mica et flottent à la surface de l'eau. Une grille à trous en cuivre est ensuite utilisée pour récupérer la réplique carbone/nanobâtonnets.

II-3 **Les spectroscopies de photoélectrons**

Les spectroscopies de photoélectrons sont des techniques d'analyse chimique sensibles uniquement aux couches superficielles du matériau. Du fait des fortes interactions inélastiques se produisant entre le matériau et les électrons, ceux–ci ne peuvent en effet provenir que des dernières couches atomiques du matériau analysé.

II-3-1 Principe

L'effet photoélectrique est la base des spectroscopies de photoélectrons. La surface d'un matériau, irradiée par des rayons X ou UV, peut être ionisée et peut mener à l'émission de photoélectrons. Ces électrons qui quittent le matériau, sont détectés avec une énergie cinétique particulière en fonction de l'atome qu'ils viennent de quitter. Grâce à la relation de conservation de l'énergie, il est possible d'écrire la relation suivante pour l'énergie cinétique :

$$E_c = h\nu - BE - \phi$$

Eq. II.7

où $h\nu$ désigne l'énergie des rayons incidents, BE, l'énergie de liaison du niveau électronique de l'élément considéré et , le travail de sortie du spectromètre et de l'échantillon.

La mesure du nombre de photoélectrons détectés et la détermination des énergies de liaisons correspondantes ne servent pas uniquement à l'identification des éléments présents en surface du matériau analysé. Les énergies de liaison des électrons des niveaux de cœur renseignent également sur l'environnement chimique des atomes tels que l'état d'oxydation, l'environnement moléculaire, etc. La modification de cet environnement se traduit par un déplacement chimique de l'énergie de liaison de la transition étudiée.

L'électron issu d'un atome excité doit parcourir une certaine distance à travers le solide avant de pouvoir ressortir. Durant ce trajet, il subit des interactions inélastiques qui lui font perdre une partie de son énergie cinétique. Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques. Cette distance dépend entre autres de son énergie cinétique initiale et de la nature du milieu qu'il traverse. Le libre parcours moyen est noté λ et, dans la gamme d'énergie utilisée, est de l'ordre de quelques angströms à quelques nanomètres. La probabilité qu'a alors l'électron de ressortir du matériau est fonction de ce λ. Il en résulte que 95% du signal détecté provient d'une épaisseur de 3λ mais 63% du signal provient en fait d'une épaisseur de λ.

II-3-2 XPS en angle variable (ARXPS)

En plus de la mise en évidence des composantes de surface dans les niveaux de cœur, l'XPS en angle variable [76-78] s'utilise principalement pour confirmer la présence d'une couche mince sur un substrat. Il permet de distinguer une hétérogénéité de composition à la surface d'un échantillon. En effet, en faisant varier l'angle de détection d'un angle normal à l'échantillon à un angle rasant, il est possible de moduler l'épaisseur d'analyse e en fonction de l'angle de détection choisit θ. L'épaisseur analysée est maximale lorsque $\theta = 0°$ soit avec un angle normal à la surface. L'augmentation de l'angle entraîne une diminution de la profon-

deur d'analyse. Les informations recueillies sont alors plus représentatives de la surface que du volume.

L'une des conséquences est que la forme des courbes obtenues en traçant le rapport des intensités de deux signaux en fonction de l'angle de collection, est représentative de leur répartition l'un par rapport à l'autre dans l'échantillon.

II-3-2-1 *Cas d'une couche mince sur un substrat : l'équation de C.S. Fadley*

En utilisant les informations obtenues pour différents angles de collection, il est possible de déterminer l'épaisseur et le taux de recouvrement γ de la couche superficielle à l'aide du modèle établi par C.S. Fadley [79]. L'intensité d'un dépôt A uniforme et non rugueux, I_A^d et celle du substrat B, I_B^d s'expriment sous les formes suivantes :

$$I_A^d = \gamma . I_A^\infty . \left[1 - exp\left(-\frac{e}{\lambda_A . cos\theta}\right)\right]$$

Eq. II.8

$$I_B^d = I_B^\infty . \left[(1-\gamma) + \gamma . exp\left(-\frac{e}{\lambda_B . cos\theta}\right)\right]$$

Eq. II.9

En combinant ces deux équations on obtient alors :

$$\frac{I_A^d}{I_B^d} = K . \frac{\left[1 - exp\left(-\frac{e}{\lambda_A . cos\theta}\right)\right]}{\left[(1-\gamma) + \gamma . exp\left(-\frac{e}{\lambda_B . cos\theta}\right)\right]}$$

Eq. II.10

Grâce à cette relation et en choisissant judicieusement des paramètres γ et e, il est possible d'ajuster les valeurs du rapport obtenues I_A^d/I_B^d expérimentalement aux valeurs théoriques et par conséquent d'identifier le taux de recouvrement et l'épaisseur du film analysé.

II-3-2-2 *Le matériel utilisé*

La chambre d'analyse est équipée d'une double source à rayons X pouvant produire des rayonnements Al Kα (*hν* = 1486,6 eV) et Mg Kα (*hν* = 1253,6 eV). L'essentiel des analyses a été effectué avec la source Al Kα du tube à rayons X. Les électrons sont détectés à l'aide d'un analyseur hémisphérique CLAM 4 MCD de *Thermo VG Scientific*. Le spectromètre est équipé d'un plateau de quatre fentes d'entrée d'un diamètre de 0,5 à 5 mm et les acquisitions se font avec une résolution constante en énergie (mode *CAE*). Avant l'enregistrement, le signal est amplifié par 9 channeltrons alimentés par une haute tension.

Le porte-échantillon peut s'incliner jusqu'à 90° permettant ainsi de changer l'angle de collection des électrons.

II-3-2-3 *Le traitement des spectres*

Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel *CasaXPS Version 2.3.12 © Neal Fairley*. Pour contrer les effets de charge dus à l'analyse des échantillons isolants, les spectres sont calibrés avant le traitement informatique. Pour cela, les pics des photoélectrons Si $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{3/2}$ provenant des différents substrats servent de référence et sont systématiquement établi à 99,3 eV pour le silicium oxydé et à 458,8 eV pour le titane. De plus, une vérification est effectuée sur la position du pic du carbone de pollution à 284,5 eV qui sert de référence auxiliaire. Ce calibrage des spectres permet de comparer les positions des pics en fonction des différents traitements effectués.

Le logiciel nous a permis de réaliser une étude semi-quantitative des différentes espèces en présence. Pour cela, l'aire sous pic des pics XPS de l'oxygène, du potassium, du tungstène et des substrats a été déterminée ainsi que leur déplacement chimique. Le fond continu est éliminé avec la méthode de Shirley [80]. Les décompositions des spectres ont été réalisées en modélisant les composantes par une fonction, produit d'une gaussienne et d'une lorentzienne, dans les proportions respectives 70% / 30%.

Lorsque le tungstène est oxydé, l'apparition d'ions tungstène positifs a pour conséquence de déplacer le signal initialement détecté à 31,3 eV pour le tungstène métallique vers de plus hautes énergies de liaison. Ce déplacement est d'autant plus élevé que le degré d'oxydation

est élevée. Il est possible, dans le cas du tungstène, de déterminer avec précision la nature de l'oxyde analysé. Un spectre de la région W4f peut donc contenir jusqu'à cinq doublets différents $W4f_{7/2}$ et $W4f_{5/2}$. Les cinq doublets caractéristiques ont tous des positions bien définies[46, 81, 82] et correspondent chacun à un degré d'oxydation du tungstène. Dans cette étude, le traitement des spectres est réalisé en accord avec les valeurs déjà établies pour les écarts énergétiques dus au couplage spin-orbite et le rapport d'intensité entre les niveaux $W4f_{7/2}$ et $W4f_{5/2}$. Pour la décomposition du massif du tungstène, les valeurs sont les suivantes (Tableau II.1) :

paramètre	W^0	W^{2+}	W^{4+}	W^{5+}	W^{6+}	couplage spin orbite	$4f_{7/2} : 4f_{5/2}$
valeur	31,3 eV	32 eV	33,4 eV	34,6 eV	35,4 eV	2,1 eV	0,66

Tableau II.1 – Paramètre de décomposition du massif W4f

II-3-3 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie de photoélectrons

En plus des expériences effectuées au laboratoire, des expériences de photoémission ont été réalisées sur l'anneau ASTRID (Aarhus Storage Ring in Denmark). Ce synchrotron de 40 mètres de circonférence dispose d'une énergie de 580 MeV. Parmi les huit lignes de lumières qui le composent, SX700 est particulièrement adaptée aux analyses de surface dans le domaine de l'UV et des X mous. Le monochromateur SX700 permet de sélectionner des énergies allant de 30 à 700 eV et est couplé à un analyseur VG CLAM II.

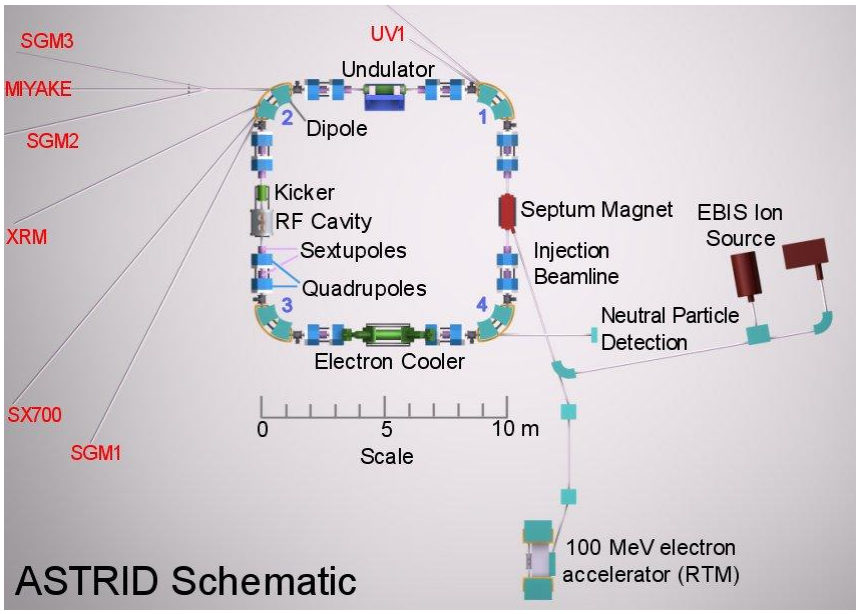

Figure II.7 – Schéma des installations de l'anneau ASTRID

Grâce au monochromateur, il est possible de sélectionner l'énergie des photons incidents de manière à optimiser la section efficace de photoionisation et le libre parcours moyen des électrons en fonction de l'élément à analyser. Par exemple, les niveaux de cœur K3s, W4f, O2s et K3p ont été suivis avec une énergie incidente de 140 eV. L'énergie des photons primaires permettant le suivi du niveau de cœur O1s était de 600 eV et celle du niveau Si2p de 130 eV. Les niveaux de cœur K2p et C1s ont, quant à eux, été suivis, lors de l'élaboration des nanophases, avec une énergie de 400 eV alors que les bandes de valence ont été enregistrées avec une énergie incidente de 55 eV. Ces valeurs d'énergie permettent une plus grande sensibilité à la surface.

Les spectres obtenus ont été traités de la façon décrite dans le paragraphe II-3-2-3.

II-4 **Techniques de caractérisation complémentaires**

II-4-1 L'absorption des rayons X (XAS)

II-4-1-1 *Principe*

Le XAS est une mesure d'absorption des rayons X dans un solide. En mesurant le coefficient d'absorption X (μ) au delà du seuil d'un atome donné, un signal sensible à

l'environnement cristallographique de cet atome peut être enregistré. Cette technique n'est sensible qu'à l'ordre local à courte distance et permet donc d'étudier la structure des matériaux amorphes mais aussi de films extrêmement minces dès lors que le signal détecté est suffisamment sensible à la surface. Dans ce dernier cas, on parle de SEXAFS (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

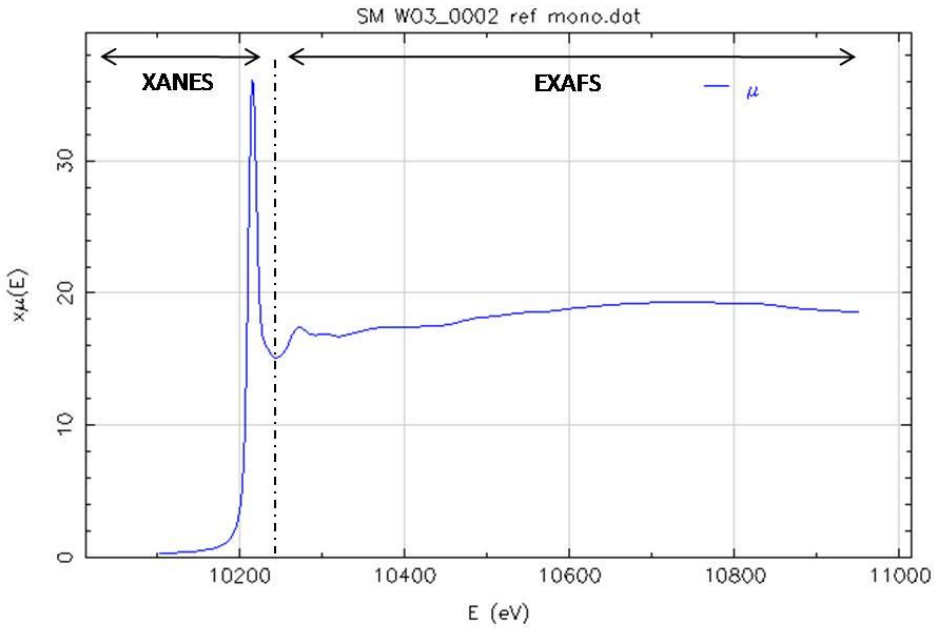

Figure II.8 – Spectre XAS au seuil L_{III} du tungstène d'une poudre de WO_3 monoclinique

Le spectre d'absorption obtenu (le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des rayons X) peut être décomposé en deux zones.

- Avant et jusqu'à 40 eV après le seuil. Le coefficient d'absorption augmente brutalement dans un domaine d'énergie très étroit, cela correspond à la transition électronique lorsque l'électron arrive dans les états vides au dessus du niveau de Fermi. Quand le pic est très intense (raie blanche) cela correspond a une forte densité de niveaux vides au niveau de Fermi. La région qui s'étend du seuil jusqu'à 40 eV est nommée XANES[83] (X-Ray Absorption Near Edge Structure).
- La partie qui s'étend de 40 eV à 1000 eV après le seuil. Dans cette zone, le coefficient d'absorption présente des oscillations. Cette région qui correspond à l'EXAFS [83, 84] n'est sensible qu'à l'environnement structural de l'atome absorbeur. L'expression des oscillations EXAFS, notée ***χ (hv),*** est donnée par la relation suivante:

$$\chi(h\nu) = \frac{\mu(h\nu) - \mu_0(h\nu)}{\mu_0(h\nu)}$$

Eq. II.11

où (***hν***) est le vecteur d'onde du photoélectron,
μ***(hν)*** le coefficient d'absorption de l'atome dans le matériau
et μ_0***(hν)*** le coefficient d'absorption de l'atome isolé.

(***hν***) est calculé par la relation suivante :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E0)}{\hbar^2}}$$

Eq. II.12

Pour cela la valeur du seuil ***E0*** doit être déterminée avec précision sur le spectre afin de ne pas introduire d'erreur sur le vecteur d'onde (***hν***) qui se reporterait sur la détermination des distances interatomiques.

Dans ce trvail, la technique de détection des oscillations EXAFS a été utilisée lors de la croissance *in situ* d'un film mince d'oxyde de tungstène sur un substrat de TiO_2 (110) mono-cristallin dopé ou non par du potassium. La technique de détection des photons par mesure directe de l'absorption des rayons X n'est pas appropriée dans le cas d'un film mince puisque l'étude des variations de distances atomiques au voisinage de la surface nécessite un signal qui soit sensible essentiellement aux premières couches atomiques. Nous avons donc enregistré les photons de fluorescence provenant du dépôt.

II-4-1-2 *Traitement des données EXAFS*

Dans la pratique, le traitement des spectres se ramène à comparer le spectre d'un matériau de structure inconnue et celui d'une référence connue. Ce traitement se fait en plusieurs étapes à l'aide des logiciels Athena0.8.061 [85] et Artemis [86] faisant intervenir les sous-programmes Atoms [87] et Iffefit1.2.11c [88].

Lors des expériences réalisées sur SAMBA, le ***E0*** de la référence est choisie juste après le point d'inflexion du seuil L_{III} d'absorption du tungstène, à 10214 eV, afin d'éliminer la contribution de la raie blanche. Les spectres EXAFS enregistrés sur LUCIA l'ont été au seuil K du potassium avec un ***E0*** égal à 3607 eV.

A l'aide du logiciel, un pré-seuil et un post-seuil sont créés. Le coefficient μ_0***(hv)***, partie monotone de μ, est soustraite du spectre permettant l'extraction des oscillations EXAFS.

Les fonctions de distribution radiale ***F(R)*** ont été calculées par la transformée de Fourier ***kw(k)χ(k)*** entre 2,5 et 12 $Å^{-1}$, où ***w(k)*** est un filtre de Kaiser-Bessel. On obtient alors une succession de pics centrés en Ri d'amplitudes variables. En utilisant le logiciel Artemis associé au programme Iffefit, le spectre EXAFS d'une structure cristallographique simulée est reconstruit puis ajusté sur le spectre expérimental filtré de façon à retrouver le nombre de voisins de l'atome absorbeur et les distances correspondantes. Tous les ajustements sont réalisés en comparant le spectre expérimental avec un spectre simulé.

II-4-1-3 *Dispositifs expérimentaux*

Les données EXAFS obtenues au cours de ce travail, ont été enregistrées au synchrotron SOLEIL sur les lignes de lumière SAMBA et LUCIA.

La ligne "LUCIA" (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) est dédiée aux expériences de micro-absorption X (μXAS) dans le domaine des rayons X dits "tendres" (0,8 - 8 keV). Elle possède un monochromateur à double cristaux sélectionnant les photons de 800 eV à 8000 eV, couplé à un analyseur permettant une résolution de 0,3 à 0,7 eV. Sur cette ligne, les oscillations EXAFS des seuils K du potassium ont été enregistrées par mesure du rendement de fluorescence sur les monocristaux de TiO_2 et en transmission sur les poudres.

La ligne SAMBA (Spectroscopies Applied to Materials Based on Absorption) est dédiée aux expériences d'absorption des rayons X dits "durs" (4 à 40 keV). Elle possède un monochromateur à deux cristaux placé entre deux miroirs paraboliques focalisant le faisceau et éliminant les harmoniques. Les expérimentations sur cette ligne ont permis d'enregistrer le

signal de fluorescence au seuil L_{III} du tungstène à chaque étape du dépôt de WO_x sur TiO_2 à l'aide d'un détecteur solide multi éléments.

II-4-2 La microcopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) sert à visualiser la topologie de la surface d'un échantillon. L'AFM est utilisé pour tous les types de matériaux qu'ils soient organiques ou inorganiques, isolants ou conducteurs. Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur la mesure de la force d'interaction à courte distance existant entre l'échantillon et une pointe qui balaie la surface à analyser.

Cette force d'interaction est obtenue en mesurant la déflexion verticale du levier, *d*, sur lequel se trouve la pointe. La force *F* est alors donnée par la relation de Hooke :

$$d = k_c \times F$$

Eq. II.13

avec k_c, la constante de raideur du levier

Dans cette étude, l'AFM a été utilisée en mode « tapping » pour préserver l'intégrité des nanostructures caractérisées et éviter de casser la pointe. Dans ce mode, le micro levier portant la pointe ultra fine à son extrémité oscille à sa fréquence de résonnance. A chaque oscillation, la pointe frappe légèrement la surface de l'échantillon pendant le balayage. L'amplitude de vibration du levier est maintenue constante par le déplacement vertical de la pointe qui est enregistré et traité par un système informatique pour redonner une image topographique de la surface.

Ces caractérisations ont été effectuées par E. LESNIEWSKA de l'ICB à l'aide d'un Nanoscope III A Quadex ou d'un Nanoscope III Extender.

II-4-3 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une des techniques les plus utilisées pour imager la morphologie d'échantillons. Elle repose principalement sur la détection des électrons secondaires et rétrodiffusés émis par un matériau sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires. Ce faisceau d'électrons d'une énergie E0 de plusieurs kiloélectrons-volts balaye la surface observée. Des détecteurs spécifiques permettent de recueillir les électrons provenant de l'échantillon et de former une image de la surface.

Les électrons secondaires sont issus de l'interaction des électrons primaires avec les électrons de valence des atomes ; ils ont une faible énergie de 10 à 50 eV. Du fait de cette faible énergie, leur libre parcours moyen n'est que de quelques nanomètres, ils proviennent donc de la très proche surface et sont très sensibles aux irrégularités de celle-ci. C'est pourquoi une image en électrons secondaires donnera une information sur la topographie du matériau.

Les électrons rétrodiffusés, eux, appartenaient initialement au faisceau primaire et ont une énergie très proche de E0. Les électrons rétrodiffusés sont très sensibles au numéro atomique *Z* des atomes atteints par le faisceau. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une épaisseur entre 0,1 et 1 µm. Ils permettent de créer une image de contraste élémentaire.

Du fait du caractère isolant du mica, pour limiter au maximum les effets de charge et éviter de devoir faire un dépôt d'une couche de carbone conductrice sur la surface, les échantillons ont été observés en utilisant les électrons rétrodiffusés et avec une tension d'accélération des électrons primaires de 5 kV.

Les analyses MEB ont été réalisées à l'université Charles de Prague sur un microscope TESCAN – MIRA I LMH.

II-4-4 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive permettant d'obtenir un champ d'information très étendu sur tous types d'échantillons (gazeux, liquide ou solide) :

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux

- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins

La lumière diffusée lors de l'interaction lumière-matière comporte deux contributions. La première, très majoritaire en intensité, est la diffusion élastique ou Rayleigh qui se produit sans changement d'énergie (et donc de longueur d'onde) par rapport aux photons incidents. La deuxième composante est la diffusion Raman. Elle correspond au processus de diffusion inélastique qui implique une perte ou un gain d'énergie (Figure II.9) par rapport au faisceau lumineux incident. La variation d'énergie observée nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule (ou du solide).

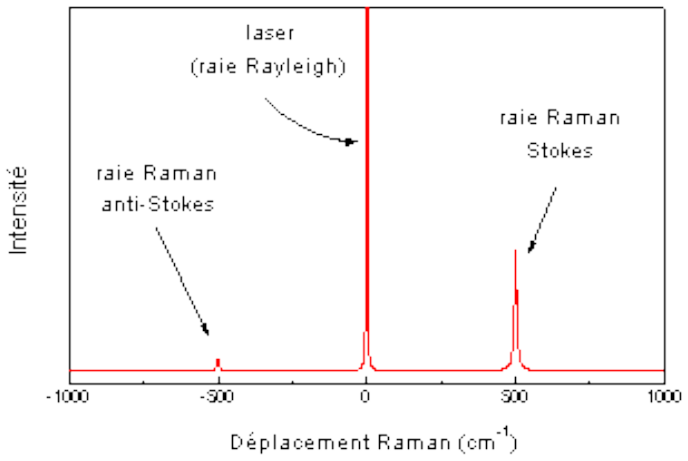

Figure II.9 – Spectre Raman avec les raies Rayleigh, Stokes et anti-stokes

Dans le cas de cette étude, les spectres obtenus ont été comparés à des spectres de référence afin d'identifier la structure cristallographique des objets élaborés.

Le laser utilisé pour l'excitation était un Spectra-Physics modèle Stabilite 2018 Argon-Krypton et la raie à 514,5 nm de longueur d'onde à été utilisée comme excitatrice pour ce travail. Le faisceau a été appliqué avec une puissance suffisamment faible sur l'échantillon pour éviter tout échauffement de celui-ci. Le faisceau incident a été focalisé et la lumière rétrodiffusée a été récoltée à travers un microscope confocale Olympus BX40 utilisant un objectif x100 qui permet une résolution spatiale de l'ordre du micron. Les spectres Raman ont, quant à eux, été obtenus grâce à un spectromètre T64000 de Jobin-Yvon constitué d'un prémonochromateur avec deux réseaux de 1800 traits par mm dans un montage soustractif et d'un

spectrographe constitué d'un réseau de 1800 traits par mm. Le détecteur était une caméra CCD de grande sensibilité, refroidie par azote liquide.

Les analyses effectuées sur les dépôts d'oxyde de tungstène sur mica ont été réalisées à Dijon au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne l'Université de Bourgogne par C. MARCO DE LUCAS.

Chapitre III – La caractérisation des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène

Sommaire

Chapitre III – La caractérisation des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène 39

III-1 Les dépôts d'oxyde de tungstène supportés par du mica 40

III-1-1 La morphologie des dépôts … 40

III-1-2 … et la composition élémentaire des nanobâtonnets 48

III-1-3 Conclusion 54

III-2 La structure cristallographique des nanobâtonnets 55

III-2-1 Mise en évidence d'une structure hexagonale 55

III-2-2 Pourquoi une phase hexagonale ? 60

III-2-3 Mise en évidence d'une structure monoclinique 60

III-2-4 Une série d'échantillons particuliers 65

III-3 Les nanobâtonnets et le mica : les relations d'épitaxie 68

III-4 Conclusion 72

La compréhension et la maîtrise de la croissance de nanophases d'oxyde de tungstène supportées par des feuilles de mica nécessitent une bonne connaissance des caractéristiques morphologiques et cristallographiques des dépôts en relation avec celles du substrat. Dans ce chapitre, seront mises en évidence les morphologies spécifiques des nanophases après élaboration sur une surface de mica de type muscovite ainsi que leur cristallographie particulière.

III-1 **Les dépôts d'oxyde de tungstène supportés par du mica**

III-1-1 La morphologie des dépôts …

III-1-1-1 *Des nanobâtonnets en réseau*

Les dépôts d'oxyde de tungstène élaborés sur des substrats tels que Al_2O_3 [89] à l'aide de la technique d'élaboration présentée au chapitre précédent, mènent à la formation de couches minces homogènes et amorphes. Au lieu de la couche attendue et quelles que soient les conditions de dépôt, sur la surface (001) du mica de type muscovite fraîchement clivée, le dépôt se présente sous forme de bâtonnets de plusieurs micromètres de longueur et de quelques centaines de nanomètres de largeur [6, 9, 69], formant un réseau en deux dimensions à la surface du mica. Le grandissement utilisé pour réaliser les images MEB (Figure III.1) a permis d'observer le dépôt dans sa totalité. Il apparaît alors que les bâtonnets ne couvrent pas toute la surface de l'échantillon et ne sont pas répartis de façon homogène sur celui-ci mais sont regroupés en zones plus ou moins larges (plusieurs micromètres carrés) entourées d'aires où les bâtonnets semblent cassés ou même de zones dépourvues d'objets. Les bâtonnets sont connectés les uns aux autres sur de grandes aires, formant ainsi un réseau conducteur suffisant pour évacuer les charges engendrées par le faisceau d'électrons sur le mica isolant lors d'une analyse MEB (voir notamment sur la Figure III.1 – a où les charges s'évacuent autour des bâtonnets) ce qui permet d'en révéler la répartition sur la surface de façon remarquable.

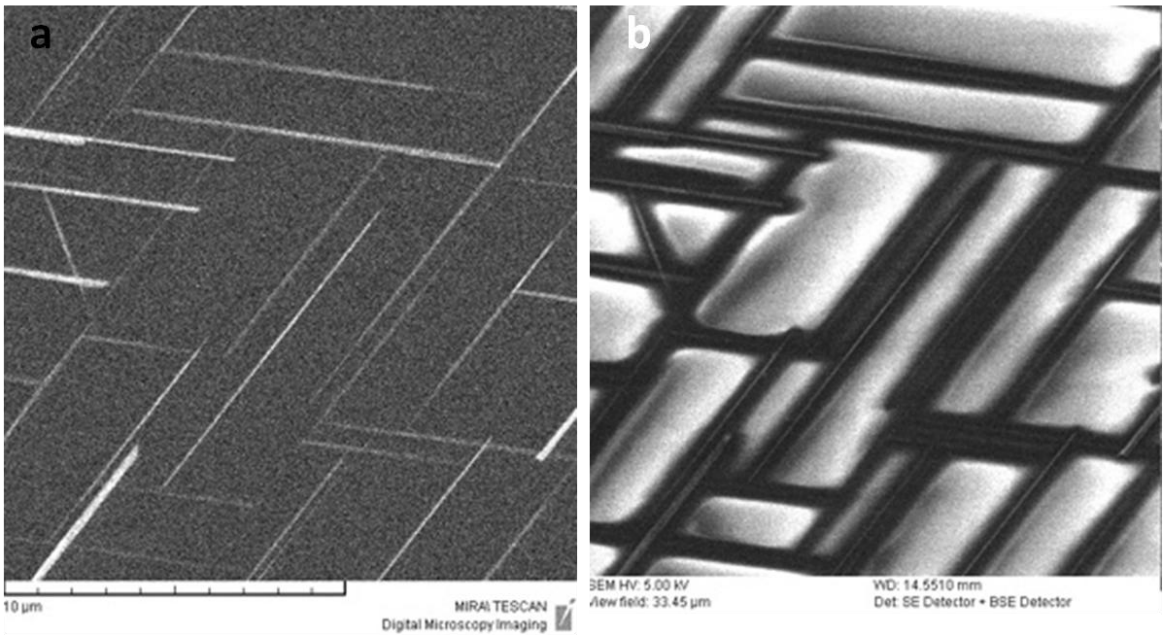

Figure III.1 - Images MEB d'une zone de mica muscovite couverte de bâtonnets connectés les uns aux autres. a) image en électrons secondaires, les charges s'évacuent autour des bâtonnets b) image en électrons rétrodiffusés

III-1-1-2 *Orientation des nanobâtonnets*

Lors de la croissance des bâtonnets sur le mica muscovite, deux directions à 120° (ou 60°) l'une de l'autre sont mises en évidence. Ces directions peuvent correspondre à deux des trois directions de haute symétrie [90] (notées A, B et C sur la Figure III.2 – a), de la surface (001) du mica muscovite. Cette surface peut être schématisée comme un assemblage d'hexagones ayant pour sommets les atomes d'oxygène des silicates formant la base des feuillets du mica. Trois directions privilégiées de croissance sont ainsi décrites en reliant les sommets des hexagones distordus (voir Figure III.2 – a). Il arrive qu'en de rares endroits d'une même zone, les bâtonnets poussent selon les trois directions mais généralement, seules deux directions sont observées. Sur la Figure III.2 – b, l'une de ces trois directions (A) est toujours présente quelle que soit la zone analysée alors que la seconde direction de croissance peut indifféremment être la direction B ou C. Sur cette figure, les différentes zones sont séparées par des traits verts et l'orientation des nanobâtonnets varie d'une zone à l'autre.

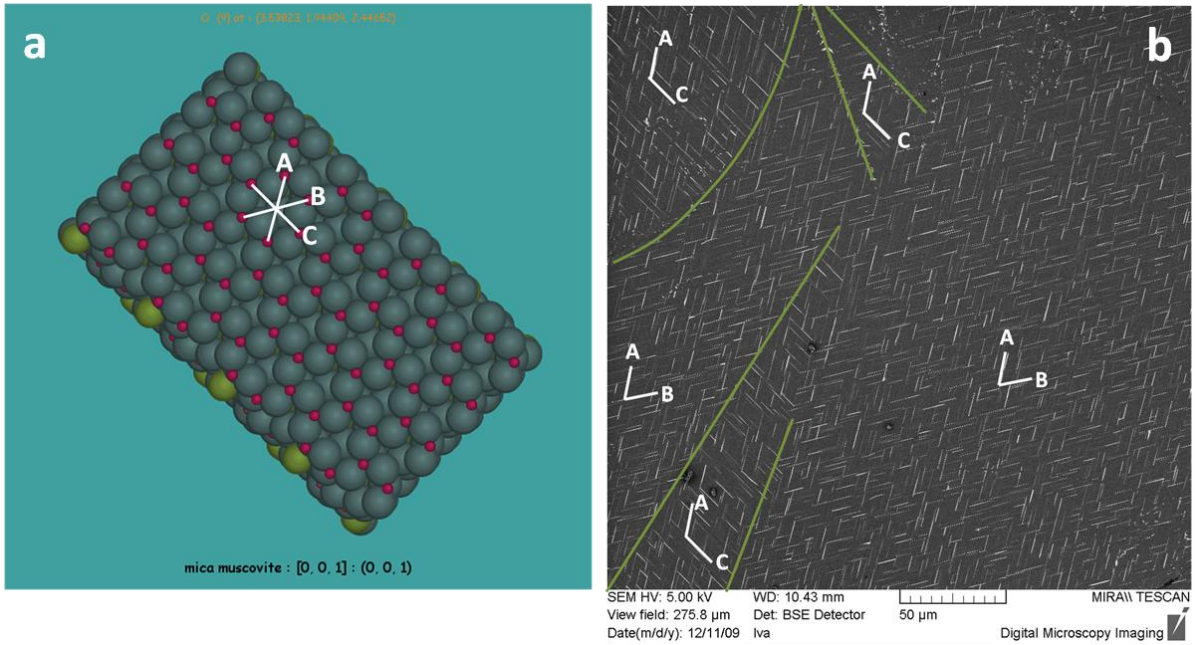

Figure III.2 - a) simulation réalisée avec le logiciel JEMS de la surface (001) du mica de type muscovite avec les trois directions de croissance b) image MEB du dépôt sur la face (001) du mica. Les trois directions de croissance y sont indiquées.

Sur certains échantillons, les observations AFM révèlent la présence de marches atomiques. Elles apparaissent lors du clivage de la surface de mica avant le dépôt. En effet, même si la technique « du scotch » est l'une des plus efficaces pour obtenir une surface plane, il arrive que les derniers feuillets ne soient pas arrachés de façon homogène formant ainsi des terrasses sur la surface du substrat [91] (Figure III.3). Leur hauteur peut varier de l'épaisseur d'un à plusieurs feuillets [91, 92]. Sur ces terrasses (sur Figure III.2 – b, elles sont délimitées par les traits verts), les bâtonnets suivent toujours la direction A ainsi que l'une des deux autres directions équivalentes à la surface du substrat. En revanche sur la Figure III.3, les nanobâtonnets continuent de pousser selon les mêmes directions indépendamment de la présence d'une marche à la surface du substrat. Ce phénomène a pu être expliqué précédemment [91, 93, 94] par la hauteur des marches. En effet, les substrats de mica sont un assemblage de feuillets (plan (001) de la structure monoclinique du mica) où chaque feuillet est entouré d'une couche d'atomes de potassium. Du fait de la faible interaction entre la couche de potassium et le feuillet de silicates, les plans de clivage sont les plans (001) du mica muscovite. Cependant, en prenant en compte l'arrangement des atomes dans les directions de haute symétrie, il apparaît que tous les plans (001) du mica ne sont pas équivalents entre eux. D'après ces études, il existerait en effet deux types de plans (001) du mica muscovite de structure monoclinique où,

à chaque fois, seules deux des trois directions principales auraient véritablement le même arrangement des atomes de surface. Suivant le nombre de feuillets arrachés et donc la hauteur des terrasses créées, les arrangements d'atomes selon les directions de haute symétrie peuvent donc être différents ce qui explique le changement d'orientation possible des nanobâtonnets suivant les terrasses sur lesquelles ils apparaissent [91].

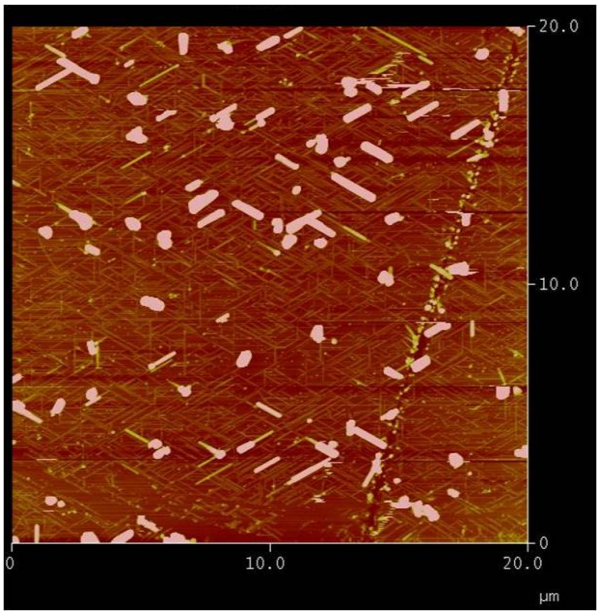

Figure III.3 – Image AFM d'une zone de mica muscovite couverte de nanobâtonnets et sur laquelle une marche sépare en deux la zone observée.

III-1-1-3 *Longueur, largeur et hauteur des nanobâtonnets*

Selon l'échantillon ou la zone analysée, la longueur des bâtonnets peut varier de plusieurs centaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres. En outre, sur un même échantillon, les bâtonnets ont des distributions en hauteur et en largeur allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Sur un même échantillon, il est possible de trouver certains nanobâtonnets poussant les uns à côté des autres voire les uns sur les autres augmentant ainsi la largeur et la hauteur apparente de ces derniers. Les nanobâtonnets n'ont donc pas une épaisseur constante. Dans l'exemple présenté Figure III.4 – a et - b, un long nanobâtonnet de 3 nm d'épaisseur est recouvert de deux autres bâtonnets courts d'une à deux fois son épaisseur. Le profil AFM permet de révéler cette superposition notamment à travers la modulation des hauteurs enregistrées le long du bâtonnet (tableau III-1, une hauteur nulle est attribuée à la

flèche « ref » localisant le substrat nu) qui met parfaitement en évidence la superposition notamment aux points 1 et 2 (Figure III.4 - b).

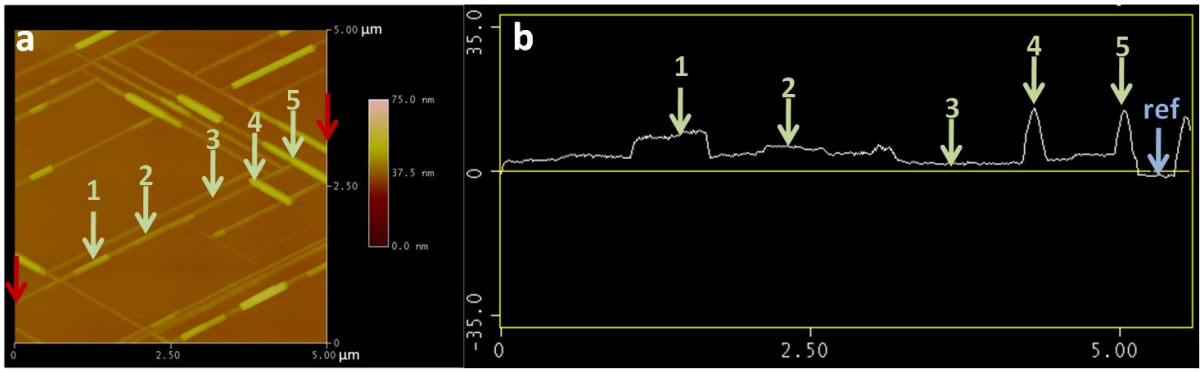

Figure III.4 – a) image AFM des nanobâtonnets connectés, les flèches sont les bornes du profil d'épaisseur b) profil AFM le long de la direction principale de croissance

	mesures (en nm)	
	hauteur	largeur
flèche 1	11	127
flèche 2	7,3	127
flèche 3	3	123
flèche 4	16,1	
flèche 5	15,8	

Tableau III.1 – Mesures de la hauteur, de la largeur et de la longueur des nanobâtonnets observés Figure III.4

III-1-1-4 *Les conditions de dépôt et de préparation des échantillons*

Lors de l'élaboration, les paramètres de dépôts pouvant varier étaient la durée du dépôt (entre 10 et 90 min), la distance entre le mica et la couche de WO_3 pré-déposée et la température de la source (entre 500 et 600°C). Différentes séries d'échantillons faisant varier uniquement l'un de ces paramètres ont été élaborés. En tout, une cinquantaine d'échantillons avec des conditions de dépôt différentes ont été analysés par AFM et par MEB. Néanmoins, après analyse des images enregistrées aucune conclusion définitive n'a pu être émise concernant l'influence d'un de ces trois paramètres sur la croissance des nanobâtonnets. En effet, des échantillons d'une même série ou des échantillons avec des paramètres de dépôt similaires peuvent présenter des surfaces avec ou sans bâtonnets ou avec des bâtonnets de taille complè-

tement différentes. Il semble donc qu'outre les paramètres mobiles de l'expérience, d'autres éléments non maitrisés jouent un rôle fondamental lors du dépôt.

Une précédente étude avançait que la croissance des objets de WO_3 était notamment liée au taux de molécules d'eau présent dans l'air lors du dépôt. Une expérience de dépôt sous vide primaire a alors été réalisée et la surface observée ne possède pas de bâtonnets mais est constellée de plots nanométriques. De même une surface de mica clivée et exposée plusieurs heures à l'air ambiant ou encore sur un substrat de mica préalablement recuit, conduisent de nouveau à l'apparition de plots nanométriques disparates (Figure III.5). Il semble donc qu'en plus des paramètres de dépôt fixés, la préparation du substrat et la composition de l'atmosphère lors de l'élaboration jouent un rôle primordial pour l'obtention des nano-objets. Une surface de mica fraîchement clivée est alors utilisée lors du dépôt afin d'améliorer le taux de réussite de l'élaboration. Cependant, le montage expérimental utilisé ne permet pas le contrôle de l'atmosphère dans le réacteur.

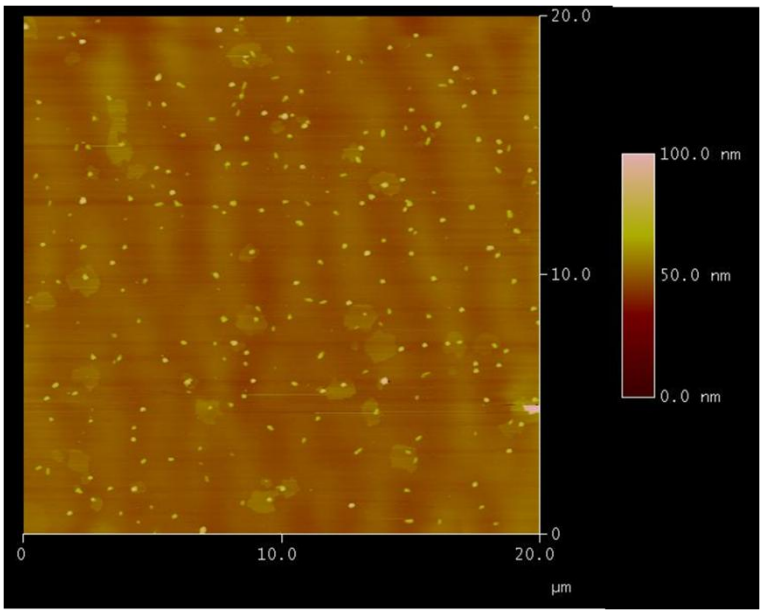

Figure III.5 – Image AFM de la surface d'un échantillon avec le dépôt effectué sous vide primaire

En plus des difficultés liées à l'élaboration, les observations MET (Figure III.6) ont mis en évidence un taux variable d'arrachage des nanobâtonnets avec la technique de la réplique. En effet, tous les nanobâtonnets ne sont pas arrachés du substrat lors de la préparation pour le MET (Figure III.6 – a et - b). Les observations a et b de la Figure III.6 montrent clairement le faible taux d'arrachage des nanobâtonnets avec la réplique de carbone. Il arrive même parfois

que la couche de carbone ne se décolle pas du substrat ou bien qu'aucun bâtonnet ne soit arraché. Les conditions de dépôt et l'épaisseur du film carbone ainsi que le rapport acide fluorhydrique / eau de la solution d'attaque ont alors été ajustés au mieux afin d'optimiser l'arrachage des nanobâtonnets (Figure III.6 – c et - d).

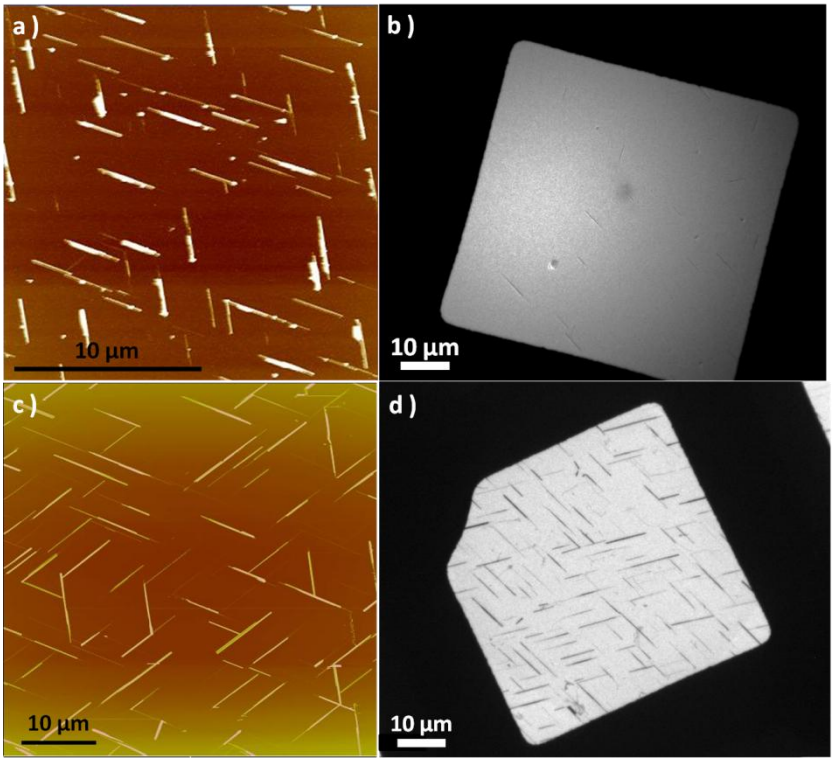

Figure III.6 – a) Image AFM de la surface de l'échantillon N 10212 b) Image MET avant optimisation c) Image AFM de la surface de l'échantillon N 100209 d) Image MET après préparation optimisée

Une analyse des résultats en fonction des échantillons et donc des conditions de dépôt et de préparation des grilles étant très aléatoires, un classement a été effectué à partir des caractéristiques des nanobâtonnets et non à partir des échantillons sur lesquels ils se trouvent.

III-1-1-5 *Classement de deux types de bâtonnets*

Les analyses AFM ont été effectuées sur plusieurs zones à partir du centre des différents échantillons. Les épaisseurs apparentes des objets formés ont été classées en deux gammes d'épaisseur avec des bornes assez bien définies. Dans la première, se trouvent des nanobâtonnets considérés comme « fins » ayant des épaisseurs ne dépassant pas 70 nm. La seconde catégorie est constituée des bâtonnets dits « épais » pouvant résulter de la superposition de

plusieurs nanobâtonnets fins et atteignant au moins 180 nm d'épaisseur jusqu'à 500 nm. En revanche, statistiquement, sur l'ensemble des échantillons, les analyses AFM n'ont révélé que très peu de bâtonnets ayant une épaisseur entre 70 nm et 180 nm. Une hypothèse pourrait être qu'au delà de l'épaisseur critique de 70 nm, les nanobâtonnets jouent le rôle de germes sur lesquels des couches supplémentaires de nanobâtonnets s'ajoutent (en largeur et en hauteur) afin d'atteindre une forme plus stable. Les nanobâtonnets épais ne forment donc pas un réseau propre mais apparaissent sur le réseau déjà construit de nanobâtonnets « fins ». Ceci est très bien mis en évidence par les Figure III.7 – a et b qui montrent clairement que les nanobâtonnets « épais » croissent à l'aplomb des nanobâtonnets « fins ».

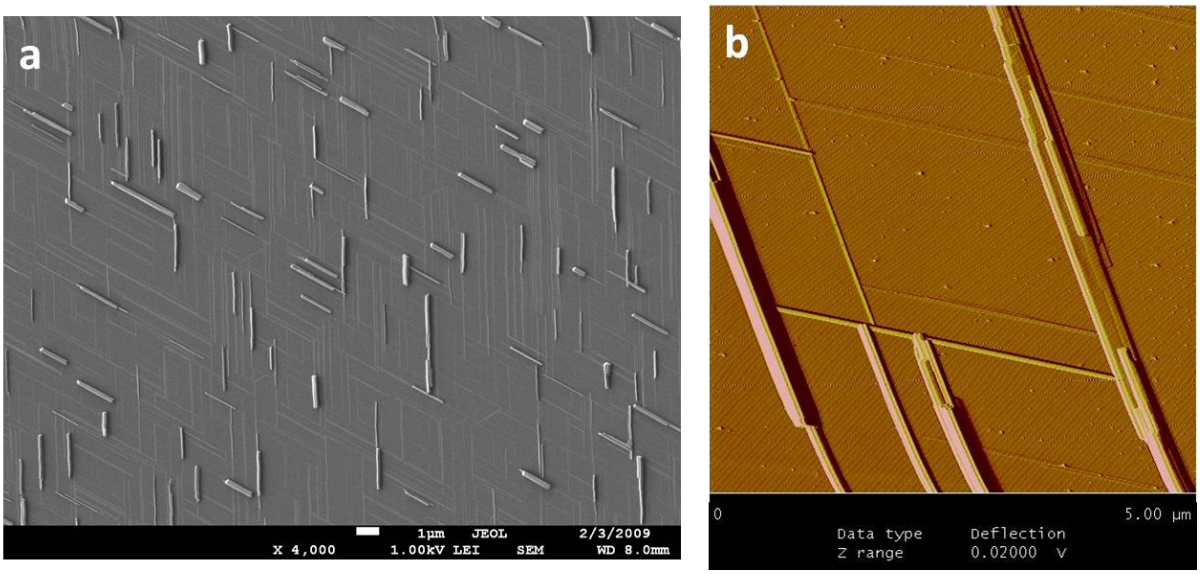

Figure III.7 - a) image MEB en électrons secondaires d'un dépôt typique constitué de nanobâtonnets fins et plus épais. Grossissement : x 4000 b) image AFM correspondant au même dépôt : sur cette image plus la couleur est claire plus l'épaisseur est élevée.

III-1-1-6 *Conclusion*

Sur le mica muscovite, l'évaporation de trioxyde de tungstène mène à la croissance de nanobâtonnets. Les nanobâtonnets présentent tous des caractéristiques morphologiques similaires. Sur de larges zones, ils constituent un réseau, et croissent selon deux directions à 60° l'une de l'autre. En outre, les nanobâtonnets ont des longueurs pouvant atteindre plusieurs micromètres alors que les hauteurs et les largeurs restent d'ordre nanométrique.

Par ailleurs, même si le montage expérimental n'a pas permis de définir précisément des conditions de croissances optimales, il a permis de mettre en évidence le rôle fondamental joué par la surface du substrat et la composition de l'atmosphère lors de la croissance des nanobâtonnets.

III-1-2 … et la composition élémentaire des nanobâtonnets

III-1-2-1 *De quelles espèces sont constitués les nanobâtonnets ?*

Lors de la préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission, les nanobâtonnets sont arrachés du substrat avec la réplique de carbone. La microscopie électronique en transmission donnant une image en deux dimensions d'une structure en trois dimensions, l'épaisseur des bâtonnets arrachés ne peut être connue avec précision. En revanche, la largeur de ces bâtonnets donne une bonne indication de la catégorie (« fins » ou « épais ») à laquelle ils appartiennent. Une hypothèse néanmoins étayée par des résultats AFM, est que plus la largeur du bâtonnet est importante plus celui-ci a de probabilités d'être épais. Une seconde indication concernant l'épaisseur des bâtonnets peut être le nombre de coups détecté avec le détecteur EDS. En effet, dans des conditions d'analyse similaires, plus le nombre de coups est important, plus la quantité de matière impliquée est importante et donc plus l'épaisseur analysée est élevée.

Les pointés EDS (Figure III.8) réalisés sur les nanobâtonnets indiquent qu'ils sont constitués de tungstène, d'oxygène et de potassium. Du cuivre provenant de la grille, du carbone provenant de la réplique et du chrome provenant de la pièce polaire du microscope sont systématiquement détectés. Grâce à la technique de préparation utilisée, les analyses EDS se font spécifiquement sur les bâtonnets sans interférence du substrat. Une analyse réalisée à côté d'un bâtonnet ne révèle effectivement que la présence du carbone constituant la réplique. Lorsque, très rarement, il arrive que quelques feuillets de mica se détachent du substrat et restent sur la réplique de carbone, les analyses EDS montrent clairement les raies caractéristiques du silicium et de l'aluminium, constituants majoritaires du mica. La raie Kα du silicium se trouvant juste à côté de la raie Mα du tungstène, elle est dissimulée par celle-ci; la présence de mica est alors révélée essentiellement par l'observation de la raie Kα de l'aluminium. Quand cette raie apparaît, l'analyse de la composition élémentaire des bâtonnets est faussée puisque

l'oxygène et le potassium détectés peuvent alors provenir aussi bien du substrat que des bâtonnets.

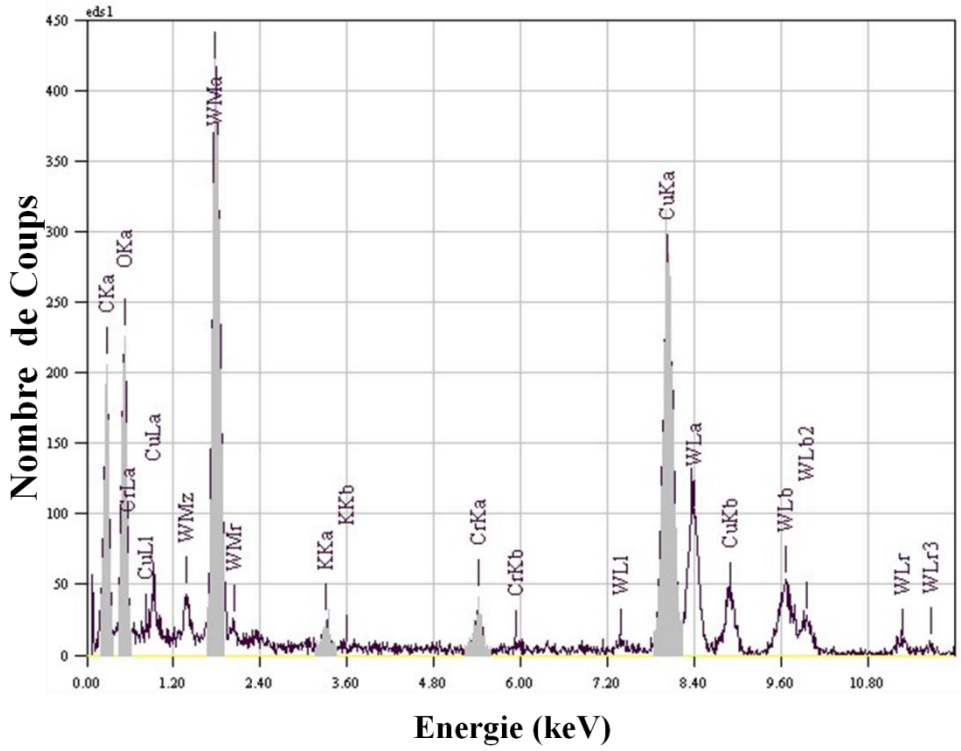

Figure III.8 – spectre EDS réalisé sur un nanobâtonnet avec une sonde 15 nm

Les pourcentages qui seront donnés ultérieurement sont des pourcentages atomiques relatifs. Les résultats de ces analyses montrent que les nanobâtonnets, qu'ils soient « fins » ou « épais », sont majoritairement composés de tungstène et d'oxygène. Cependant, du potassium est systématiquement détecté dans les nanobâtonnets. Le rapport des pourcentages O/W reste invariablement constant et égal à 3,0 (+/- 0,2) indiquant que, malgré la présence du potassium, les nano-objets formés sont essentiellement constitués de trioxyde de tungstène. Le pourcentage de potassium détecté varie selon les échantillons analysés mais reste inférieur à 5%. Les observations MET et les analyses EDS indiquent qu'en moyenne les nanobâtonnets « fins » ont un pourcentage de potassium supérieur aux nanobâtonnets considérés comme « épais ».

III-1-2-2 *D'où provient le potassium ?*

Le potassium est un constituant du substrat. En particulier il faut noter que le mica fraîchement clivé exhibe en théorie en surface un plan d'atomes de potassium. De plus, une expérience de désorption a été réalisée sur un substrat de mica muscovite fraichement clivé. La courbe de désorption obtenue (Figure III.9) indique clairement que la désorption du potassium s'effectue (probablement sous forme de molécules KOH) entre 270 et 400°C avec une intensité maximum entre 350 et 380°C. Ces températures de désorption du potassium correspondent aux températures d'élaboration des nanostructures sur le mica.

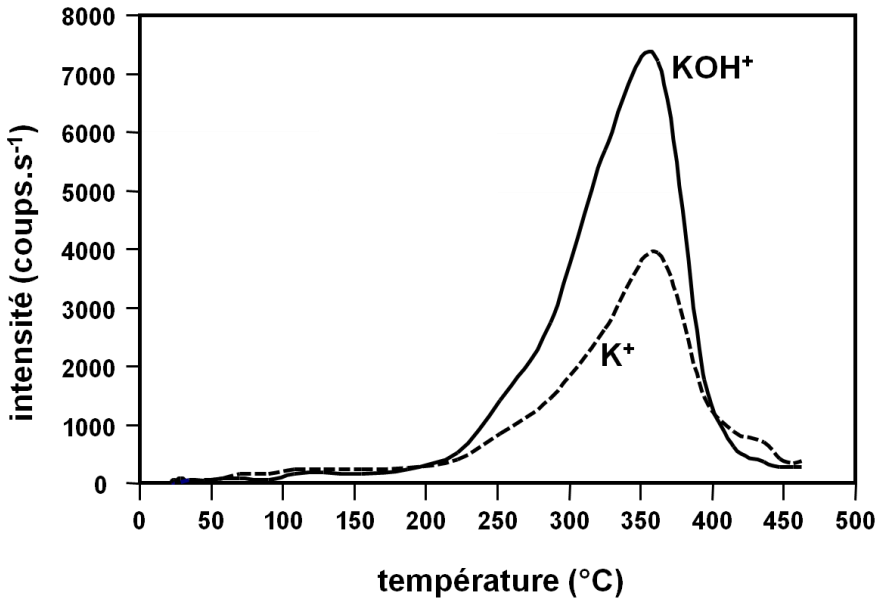

Figure III.9 – courbe de désorption du potassium dans le mica muscovite en fonction de la température

Par ailleurs, une thèse [95] sur la reconstruction d'une surface de mica clivée à l'air a montré que lors du clivage, les atomes de potassium ne se répartissent pas équitablement entre les deux faces clivées mais forment des zones inégalement réparties et de plus ou moins grandes aires sur chaque face. Une expérience a mis en évidence de façon remarquable ce phénomène : en clivant un échantillon de mica et en réalisant un dépôt sur chacune des faces créées, il est apparu que l'une des faces est dépourvue des nanobâtonnets sur de grandes zones alors que l'autre est couverte de nanobâtonnets sur des zones équivalentes. Les zones où il y a formation de nanobâtonnets pourraient donc correspondre à des zones prédéfinies lors du clivage où se trouverait le potassium dans la mesure où cet élément est systématiquement détecté dans

chacun des nanobâtonnets. Ceci permettrait d'expliquer la présence des zones dépourvues de bâtonnets observées au MEB et à l'AFM.

III-1-2-3 *Où se trouve le potassium dans les bâtonnets ?*

Le pourcentage moyen en potassium détecté dans les bâtonnets varie de 0,5 à 4,5% suivant les échantillons et la taille des objets (cf. III-1-2-1) mais l'incertitude sur la valeur de ce pourcentage augmente lorsque l'épaisseur analysée diminue. Par ailleurs, le pourcentage relatif mesuré en potassium varie le long d'un même bâtonnet (Figure III.10).

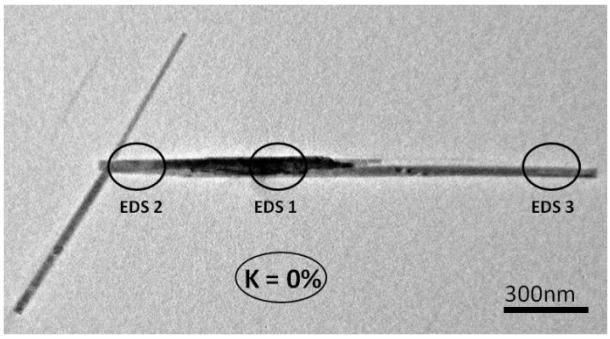

Figure III.10 – Image MET de nanobâtonnets avec la localisation des points où des analyses EDS ont été réalisées

En effet, dans la majorité des cas, la proportion de potassium apparaît plus importante aux extrémités des bâtonnets là où ils sont généralement les plus fins. Ceci peut être illustré par la Figure III.10 où des analyses EDS ont été réalisées le long d'un nanobâtonnet. Sur la zone considérée comme épaisse puisque plusieurs nanobâtonnets sont superposés (EDS 1), la proportion de potassium est d'environ 1% alors qu'aux extrémités sur des endroits plus fins (EDS 2 et EDS 3), elle est d'environ 3%. Ainsi, lorsque l'épaisseur du bâtonnet augmente en un point particulier, par exemple du fait de la croissance d'un bâtonnet supplémentaire au-dessus d'un autre bâtonnet, la proportion relative globale de potassium dans cette zone diminue sensiblement.

Ce résultat a été confirmé en cartographiant par EDS en mode STEM (Figure III.11) une partie du réseau des nanobâtonnets. Les différentes cartographies EDS localisent l'emplacement de chaque élément. Les cartographies EDS « hypermap » permettent d'intégrer, sur une zone sélectionnée, le spectre EDS réalisé en chaque pixel de l'image

(Figure III.11 - b). Les spectres EDS de trois zones de contraste différents et donc d'épaisseur différentes ont donc extraient de l' « hypermap » (Figure III.11 - a). En effet, dans ce cas, comme les espèces en présence sont les mêmes, le contraste provient uniquement de l'épaisseur des objets. Les spectres ont ensuite été normalisés sur la raie Mα du tungstène et sur le fond continu (partie grisée Figure III.11 - a). Le spectre rouge provenant de la zone la plus épaisse a un pourcentage de potassium plus faible que ceux obtenus (spectres vert et noir) pour des zones plus fines.

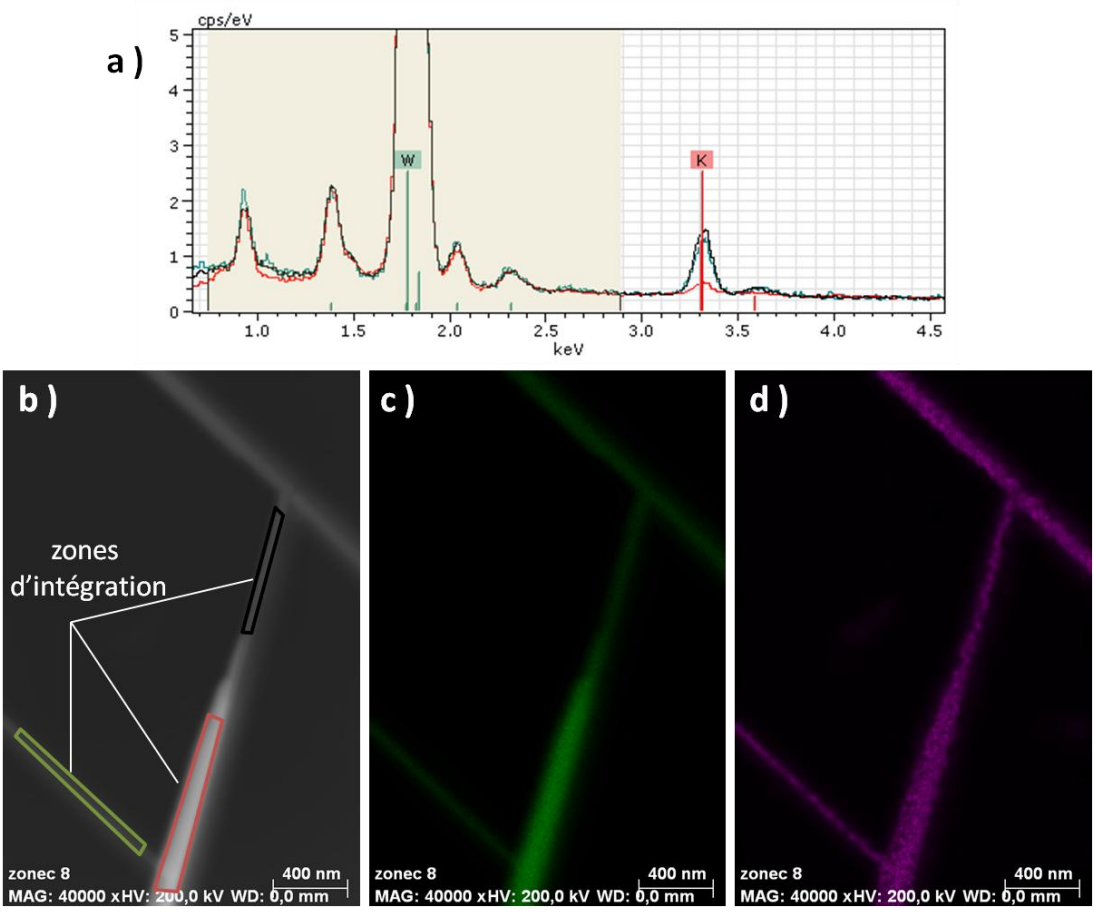

Figure III.11 – Analyses EDS de nanobâtonnets a) spectres EDS normalisés sur la raie du tungstène b) image STEM de la zone analysée c) cartographie de l'élément tungstène d) cartographie de l'élément potassium

Les pourcentages de potassium dans les nanobâtonnets en fonction de la largeur du nanobâtonnet analysé ont été reportés dans un graphique pour chaque type d'échantillon (Figure III.12). Les largeurs des nanobâtonnets ont été définies à partir d'images MET des zones analysée à l'aide de l'outil de mesure fourni dans le logiciel DigitalMicrograph. Suivant le grandissement des images utilisées, la détermination de la largeur peut alors varier de plusieurs dizaines de nanomètres.

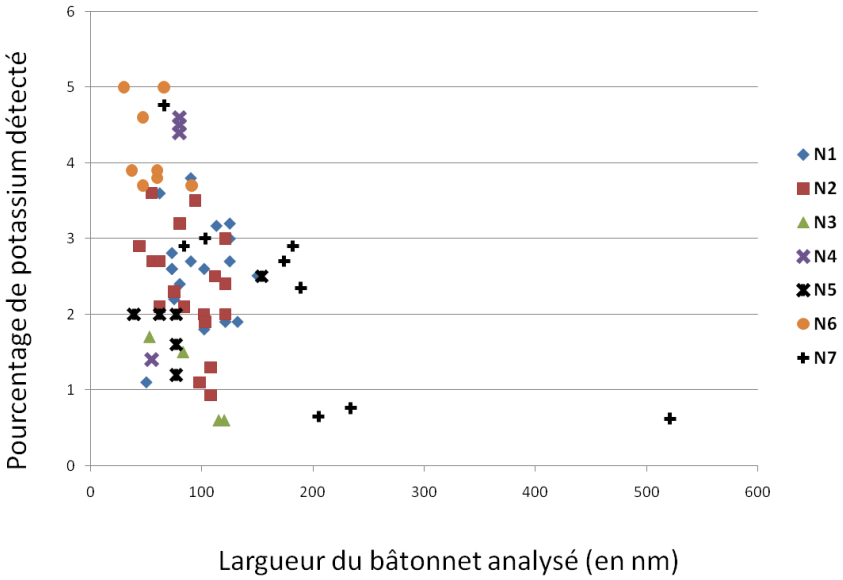

Figure III.12 – graphique représentant le pourcentage de potassium détecté dans les bâtonnets de chaque échantillon en fonction de leur largeur.

Ce graphique montre bien que le pourcentage de potassium détecté dans les nanobâtonnets est fonction de l'échantillon analysé et donc varie fortement avec les conditions de dépôt. En revanche, si l'hypothèse selon laquelle l'épaisseur des nanobâtonnets est fonction de leur largeur, est considérée et en prenant en compte l'erreur effectuée sur les mesures de largeurs, il semble que plus les nanobâtonnets sont larges et donc épais plus le pourcentage de potassium détecté diminue. Ce graphique regroupant les analyses de différents échantillons va donc dans le sens de l'hypothèse d'un pourcentage de potassium qui serait fonction de l'épaisseur du bâtonnet analysé, de façon systématique.

Par ailleurs, un profil réalisé par EDS au MET en configuration STEM (voir Figure III.13), montre que l'intensité totale du signal émis par le potassium varie peu lorsque le sonde balaye la longueur d'un nanobâtonnet alors que le signal émis par le tungstène diminue de moitié à une extrémité de l'objet. En négligeant les effets de matrice tels que l'absorption et la fluorescence secondaire, les intensités des signaux détectés correspondent directement à des quantités de matière. Il apparaît en particulier que le nombre d'atomes de tungstène détectés diminue fortement lorsque l'épaisseur des bâtonnets décroît aux extrémités des bâtonnets. Cependant, le nombre d'atomes de potassium reste lui quasiment constant le long des objets même si le signal est assez bruité du fait que le potassium ne représente ici, en pourcentage atomique relatif, que un à quelques pourcents des atomes composant le bâtonnet. Il apparait

donc que la proportion absolue de potassium reste constante quelle que soit l'épaisseur des nanobâtonnets analysés.

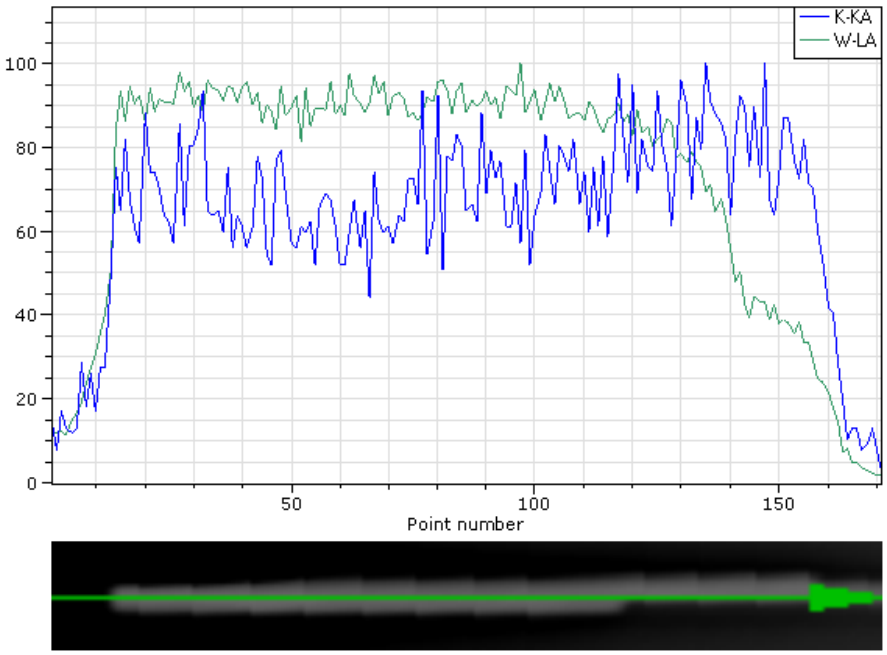

Figure III.13 – Image du profil (en bas) et profil (en haut) des taux en potassium et tungstène (normalisés à 100) le long d'un nanobâtonnet

L'explication la plus plausible de ce phénomène est la localisation du potassium spécifiquement dans la zone interfaciale du dépôt en contact avec le substrat de mica. Si cette zone, dans laquelle le potassium peut avoir diffusé, a une épaisseur et un taux de potassium constant, la proportion relative détectée de cet élément sera d'autant plus faible que le bâtonnet sera épais mais la quantité totale sera identique. Il est aussi important de noter que les analyses EDS ne révèlent aucunement la présence de silicium et d'aluminium (constituants du mica) à l'intérieur de bâtonnets ni la présence de potassium autour des bâtonnets. Ceci implique que cet élément est bien issu des bâtonnets eux-mêmes et non pas d'un résidu de substrat de mica arraché avec la réplique.

III-1-3 Conclusion

Les nanobâtonnets de WO_3, élaborés par une simple méthode de dépôt en phase vapeur, poussent selon deux directions principales sur le mica muscovite. Ces nanobâtonnets ne sont pas uniquement constitués d'oxyde de tungstène mais contiennent aussi du potassium sur

quelques couches atomiques interfaciales. Cet élément est réparti de façon homogène le long des bâtonnets.

III-2 **La structure cristallographique des nanobâtonnets**

L'identification des phases cristallographiques a été réalisée uniquement en utilisant la diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) au MET. La densité de nanobâtonnets sur la surface des échantillons est trop faible pour une mesure par diffraction des rayons X. En outre, la diffraction en aire sélectionnée a permis d'analyser des zones très bien définies de chaque nanobâtonnet (extrémités, zones plus épaisses…)

Contrairement aux couches amorphes de WO_3 obtenues, en particulier, sur des substrats d'alumine ou de silicium, l'étude de la cristallographie des nanobâtonnets par SAED a permis de mettre en évidence leur cristallinité. Les clichés SAED obtenus le long d'un bâtonnet sont rigoureusement identiques quelle que soit la zone sélectionnée. Les nanobâtonnets d'oxyde de tungstène sont donc monocristallins et semblent pousser en épitaxie sur le substrat de mica puisque leur orientation respective obéit apparemment à l'orientation du substrat (cf. III-1-1).

III-2-1 Mise en évidence d'une structure hexagonale

III-2-1-1 *Diffraction des nanobâtonnets fins*

Une image haute résolution de l'extrémité d'un nanobâtonnet met en évidence deux motifs d'arrangement des colonnes atomiques (Figure III.14) c'est-à-dire deux orientations cristallographiques. Dans le cas général comme sur l'image haute résolution présentée ici, seules deux sortes de clichés de diffraction sont observés (Figure III.15) lorsque l'échantillon analysé n'est pas ou que faiblement incliné. Il semble donc que pour ce type d'objet deux orientations seulement soient observées (Figure III.15 – a et b). Sur la plupart des échantillons où les nanobâtonnets élaborés sont considérés comme « fins », ces deux orientations se retrouvent dans des proportions similaires. En revanche, sur les échantillons présentant des mélanges de nanobâtonnets « fins » et « épais », le cliché de diffraction présenté sur la Figure III.15 – a est celui qui est le plus fréquemment obtenu.

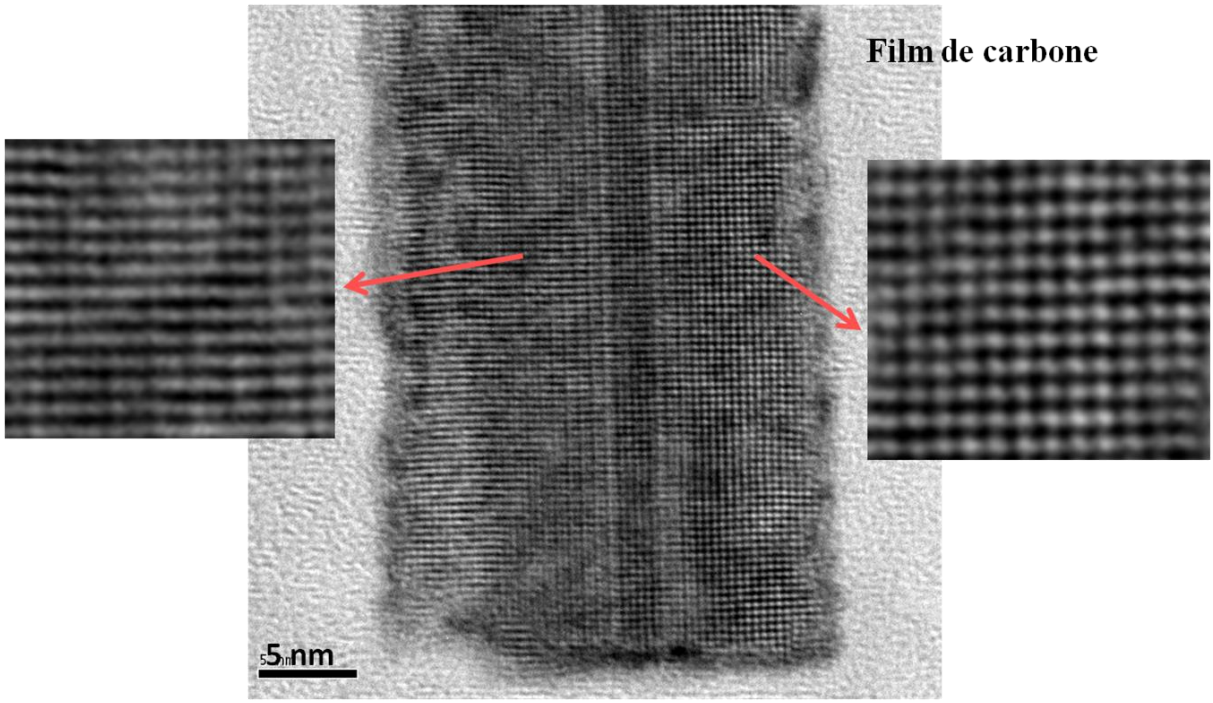

Figure III.14 – image haute résolution de l'extrémité d'un nanobâtonnet et agrandissements de deux zones présentant des motifs différents.

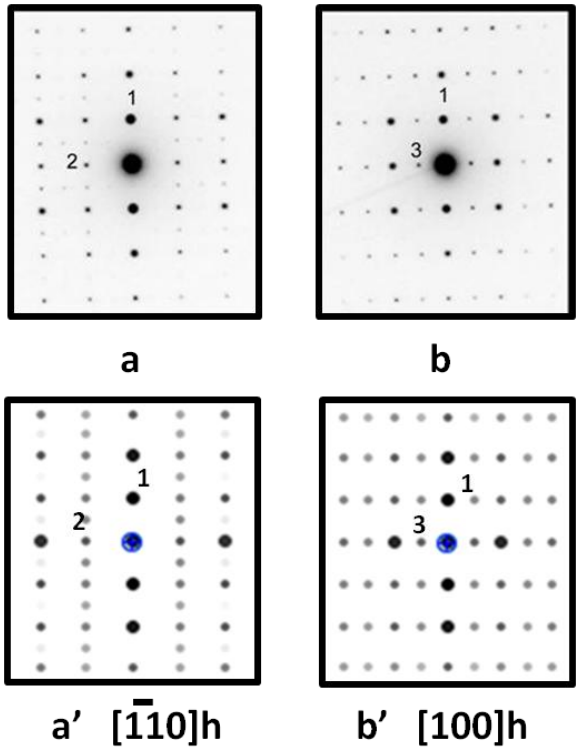

Figure III.15 – a et b) Clichés de diffraction électronique expérimentaux, sans tilt de l'échantillon, pour des nanobâtonnets fins, a' et b') simulations de clichés de diffraction avec la structure hexagonale de WO_3 avec $d_1 = d_{(002)h} = 0{,}374$ nm, $d_2 = d_{(110)h} = 0{,}368$ nm et $d_3 = d_{(010)h} = 0.638$ nm

Les nanobâtonnets présentent donc deux orientations de départ (Figure III.15). Le cliché b (Figure III.15 – b), peut être indexé sans ambigüité comme étant l'axe de zone [100] de la structure hexagonale du WO_3. La distance d_1 = 0,374 nm correspond au plan (002) de la structure hexagonale de WO_3 alors que la distance d_3 = 0,638 nm correspond au plan (010) de la même structure. Les distances et les angles correspondent au cliché simulé avec JEMS (Figure III.15 – b') de l'axe de zone [100] de cette structure, les paramètres de maille étant a = 0,732 nm et c = 0,760 nm tandis que le groupe d'espace est P6/mmm.

III-2-1-2 *Y a-t-il une autre phase que la phase hexagonale ?*

Le second axe de zone observé (Figure III.15 – a et Figure III.16 - a) est un peu plus compliqué à indexer. En effet, pour ce cliché de diffraction, les distances entre les taches correspondent à les distances entre plans de : d_1 = 0,374 nm et d_2 = 0,368 nm. Le cliché peut correspondre aussi bien à la structure hexagonale mise en évidence précédemment qu'à la structure monoclinique de WO_3 qui est la structure stable à la température à laquelle est réalisé le dépôt ainsi qu'à température ambiante. Cette dernière structure présente les paramètres de maille suivants : a = 0,730 nm, b = 0,754 nm, c = 0,769 nm et β = 90,892°.

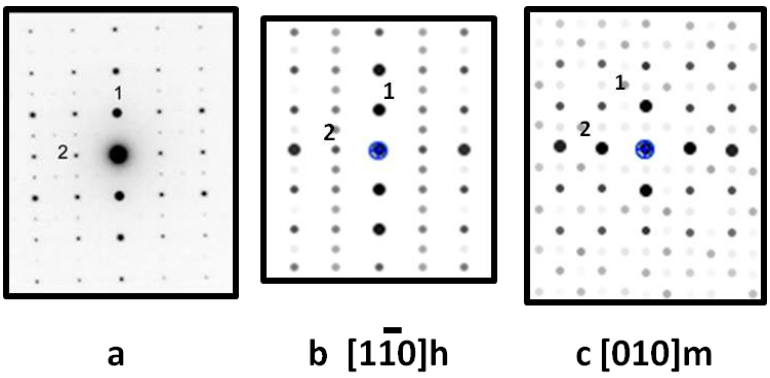

Figure III.16 – a) cliché expérimental b) cliché simulé de l'axe de zone [1 0] de la structure hexagonale c) cliché simulé de l'axe de zone [010] de la structure monoclinique

Les différences respectives entre les distances interatomiques d_{002} = 0,384 nm et d_{200} = 0,365 nm de la structure monoclinique et d_{002} = 0,380 nm et d_{110} = 0,366 nm de la structure hexagonale sont très faibles. Il est donc très difficile d'indexer sans ambiguïté le cliché de diffraction de la Figure III.16 - a. De plus, le cliché de diffraction simulé de l'axe de zone [010] de la structure monoclinique (Figure III.16 - c) est extrêmement semblable à celui

correspondant à l'axe de zone [$1\bar{1}0$] de la structure hexagonale (Figure III.16 – b). En d'autres termes, le cliché (Figure III.16 - a) peut être indexé comme correspondant à l'axe de zone [$1\bar{1}0$] de la structure hexagonale de WO_3 ou à l'axe de zone [010] de la structure monoclinique.

Un unique cliché de diffraction ne suffisant pas pour trancher, l'échantillon a été incliné perpendiculairement à l'une des directions principales de façon à garder l'autre direction présente sur le cliché de diffraction. Les distances et les angles des clichés de diffraction expérimentaux (Figure III.17) ainsi que les angles de tilt entre les axes de zone ont ensuite été comparés aux clichés simulés (Figure III.18 et Figure III.20) et aux projections stéréographiques des différentes structures de WO_3 (Figure III.18 – f et Figure III.20 – f).

Le cliché présenté sur la Figure III.17 – b, a été obtenu en inclinant l'échantillon de 27° tout en conservant la direction 1. Les distances interatomiques trouvées sont : d_1 = 0,374 nm et d_3 = 0,638 nm. Ce cliché ne peut alors être interprété que comme appartenant à la structure hexagonale (voir cliché simulé Figure III.18 – b). Dans ce cas, le spot d_3 correspond à la distance du plan (010) et le cliché à l'axe de zone [100]. Pour la seconde direction, trois clichés de diffractions sont obtenus. Le premier (Figure III.17 – c) est réalisé en inclinant l'échantillon de 16° tout en gardant la direction 2 visible. Il correspond à un axe de zone de la structure hexagonale. Les distances interatomiques trouvées sont alors d_2 = 0,368 nm et $d_4 = d_5$ = 0,323 nm. Le spot à la distance d_4 correspond au plan ($0\bar{1}2$) et le spot à la distance d_2 correspond au plan (110). Ce cliché peut donc être interprété comme la structure hexagonale avec l'axe de zone [$2\bar{2}\bar{1}$] (voir cliché simulé Figure III.18 – c). En inclinant l'échantillon de 30°, un second cliché (Figure III.17 – d) est obtenu. Les distances interatomiques sont d_2 = 0,369 nm et d_6 = 0,321 nm correspondant aux plans (110) et ($1\bar{1}\bar{2}$) de l'axe de zone [$1\bar{1}\bar{1}$] de la structure hexagonale de WO_3 (voir cliché simulé Figure III.18 – d). A 42° de l'axe de zone d'origine (Figure III.17 – e), se trouve un nouveau cliché de diffraction qui peut être indexé comme l'axe de zone [$2\bar{2}\bar{3}$] de la structure hexagonale avec des distances interatomiques (d_2 = 0,368 nm et $d_7 = d_8$ = 0,264 nm) correspondant aux angles et aux distances du cliché simulé (Figure III.18 – e).

L'inclinaison de l'échantillon jusqu'à plus de 45° ne permet pas de trouver d'axe de zone supplémentaire à indexer appartenant, par exemple, à la structure monoclinique.

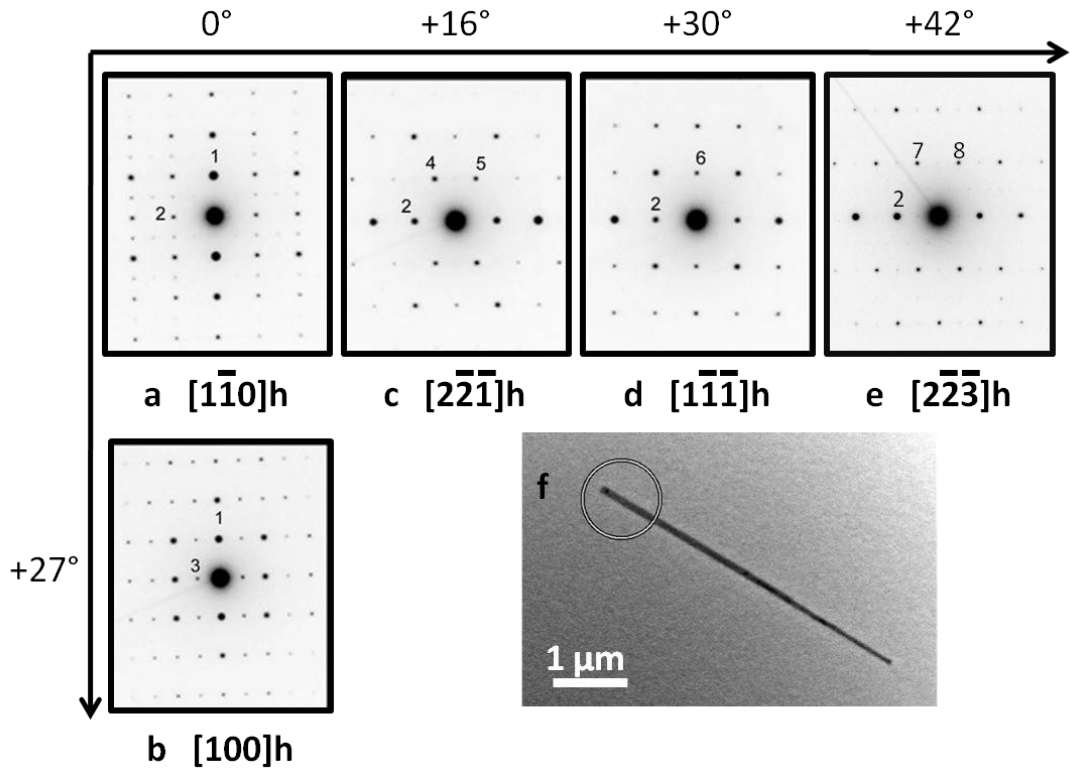

Figure III.17 – a, b, c, d, e) Clichés de diffraction expérimentaux enregistrés pour différents angles de tilt. f) image MET de la zone du nanobâtonnet fin analysé

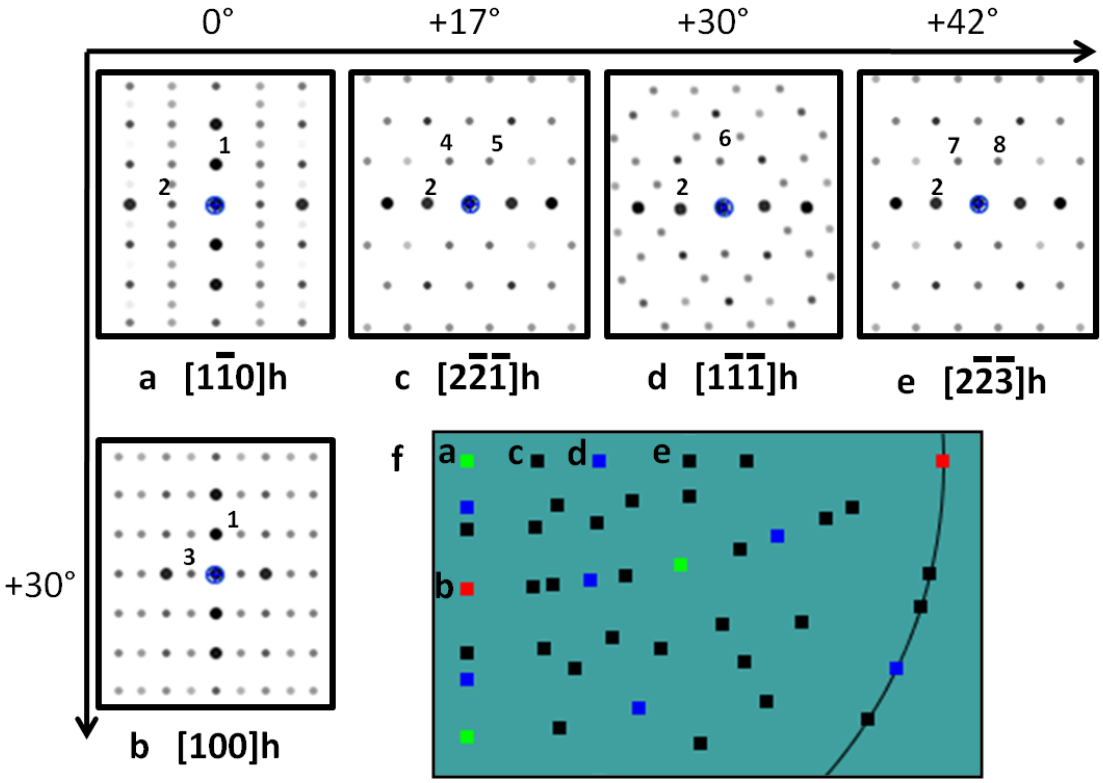

Figure III.18 - a, b, c, d, e) Clichés de diffraction simulés des axes de zone de la structure hexagonale suivant les angles de tilt. f) projection stéréographique à partir de l'axe de zone de départ [1 0] de la structure hexagonale de WO_3.

III-2-1-3 *Conclusion*

Les clichés de diffraction de départ (Figure III.17 – b) ont donc été indexés comme étant uniquement des axes de zone de la structure hexagonale du WO_3. Il faut noter que deux orientations différentes de la structure hexagonale ont été mises en évidence. Il semble donc que la plupart des nanobâtonnets « fins » soient constitués d'une seule et unique structure cristallographique : la structure hexagonale.

III-2-2 Pourquoi une phase hexagonale ?

Certains nanobâtonnets correspondent manifestement à des phases monocristallines de WO_3 de structure hexagonale. L'apparition de cette phase métastable n'était a priori pas un phénomène attendu. La présence de potassium interfacial en quantité non négligeable dans les nanobâtonnets ainsi que leur structure hexagonale peuvent alors apparaître comme des processus liés. Il est notamment possible d'imaginer qu'une phase formée de bronze de tungstène K_xWO_3, de structure hexagonale, constitue les premières couches des nanobâtonnets. Sur cette couche interfaciale de K_xWO_3, du trioxyde de tungstène pourrait alors croître en épitaxie.

En fait, le bronze de tungstène envisagé serait alors dérivé de la structure hexagonale du WO_3 dans laquelle des atomes de potassium s'insèrent dans les canaux hexagonaux le long de l'axe c. La masse atomique des atomes de potassium étant très inférieure à celle des atomes de tungstène, les clichés de diffraction électronique simulés avec le logiciel JEMS pour le bronze de tungstène sont malheureusement similaires à ceux simulés pour la structure hexagonale de WO_3, ne permettant pas de différencier ces deux structures.

III-2-3 Mise en évidence d'une structure monoclinique

III-2-3-1 *Recherche de nouveaux axes de zone*

Le cliché de diffraction obtenu, sans inclinaison de l'échantillon pour des nanobâtonnets « épais » ou sur certaines parties comprenant plusieurs bâtonnets superposés est présenté sur

la Figure III.19 - a. Comme dans le cas précédent, ce cliché peut être indexé soit comme l'axe de zone [1 0] de la structure hexagonale de WO_3 soit comme l'axe de zone [010] de la structure monoclinique de WO_3. Afin de déterminer précisément la cristallographie des bâtonnets épais, la méthode consistant à incliner l'échantillon dans différentes directions a de nouveau été employée.

Les clichés de diffraction obtenus le long d'un axe de tilt sont plus nombreux que dans le cas des nanobâtonnets « fins » pour la même direction. La succession des clichés de diffraction expérimentaux (Figure III.19) est obtenue en inclinant l'échantillon à partir de l'axe de zone de départ et jusqu'à 45° de celui-ci. L'un d'entre eux (Figure III.19 – d) correspond sans ambiguïté au cliché déjà indexé pour l'axe de zone [100] de la structure hexagonale du WO_3. Les distances et les angles des autres clichés de diffraction (Figure III.19 – b, - c, - e) ainsi que les angles de tilt par rapport à la position d'origine ont été comparés aux clichés simulés des deux structures et à la projection stéréographique de la structure monoclinique (Figure III.20 – b, c, e). Les clichés expérimentaux correspondent à des axes de zone de cette structure stable du WO_3. Le tableau récapitulatif (Tableau III.2) des distances expérimentales et simulées pour chaque cliché de diffraction montre le bon accord des résultats.

nom du cliché	distance "expérimentale"	distance "simulée"	axe de zone
a	d_1 = 0,384 nm	$d_{(002)m}$ = 0,384 nm ou $d_{(002)h}$ = 0,380 nm	[010]m
	d_2 = 0,373 nm	$d_{(200)m}$ = 0,365 nm ou $d_{(110)h}$ = 0,366 nm	[110]h
b	d_1 = 0,385 nm	$d_{(002)m}$ = 0,384 nm	[130]m
	d_3 = 0,234 nm	$d_{(310)m}$ = 0,232 nm	
c	d_1 = 0,384 nm	$d_{(002)m}$ = 0,384 nm	[120]m
	d_4 = 0,331 nm	$d_{(210)m}$ = 0,329 nm	
d	d_1 = 0,386 nm	$d_{(002)h}$ = 0,380 nm	[100]h
	d_5 = 0,649 nm	$d_{(020)h}$ = 0,640 nm	
e	d_1 = 0,382 nm	$d_{(002)m}$ = 0,384 nm	[110]m
	d_6 = 0,262 nm	$d_{(220)m}$ = 0,262 nm	

Tableau III.2 – Tableau récapitulatif des distances expérimentales et des distances simulées selon les clichés de diffraction des structures monoclinique et hexagonale du WO_3.

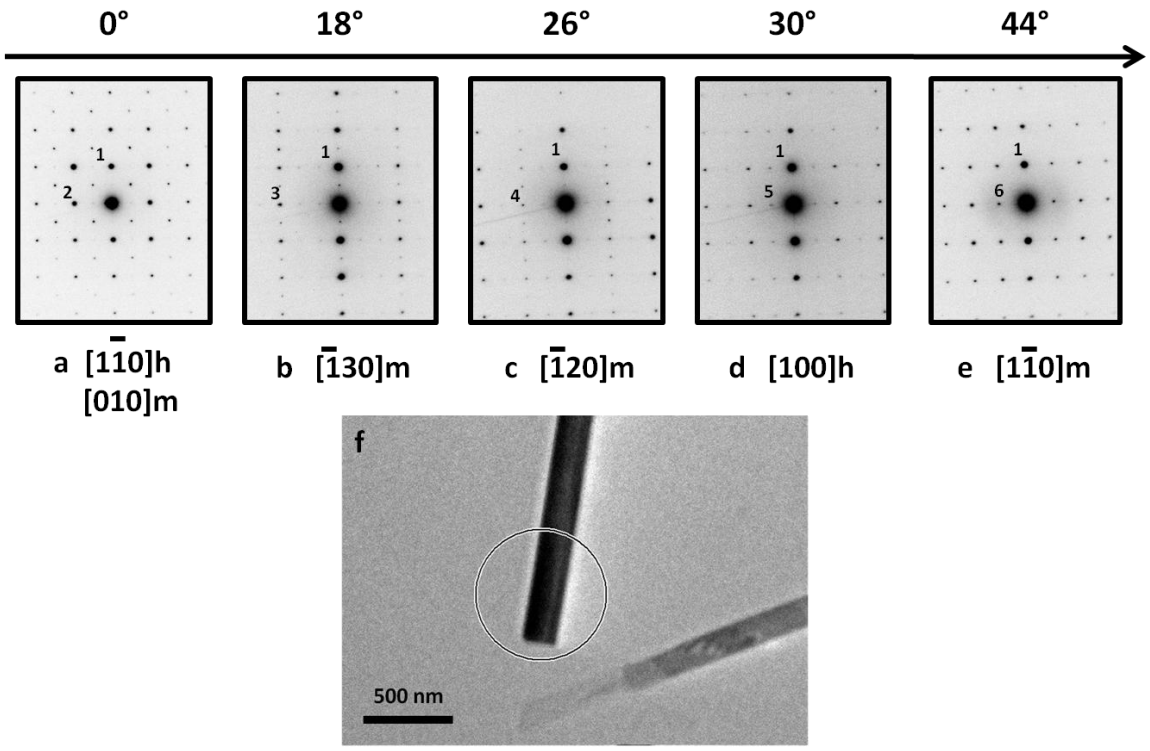

Figure III.19 – a, b, c, d, e) clichés de diffraction expérimentaux d'un bâtonnet incliné de façon à garder la direction1 commune à tous. f) image MET de la zone du nanobâtonnet épais analysée

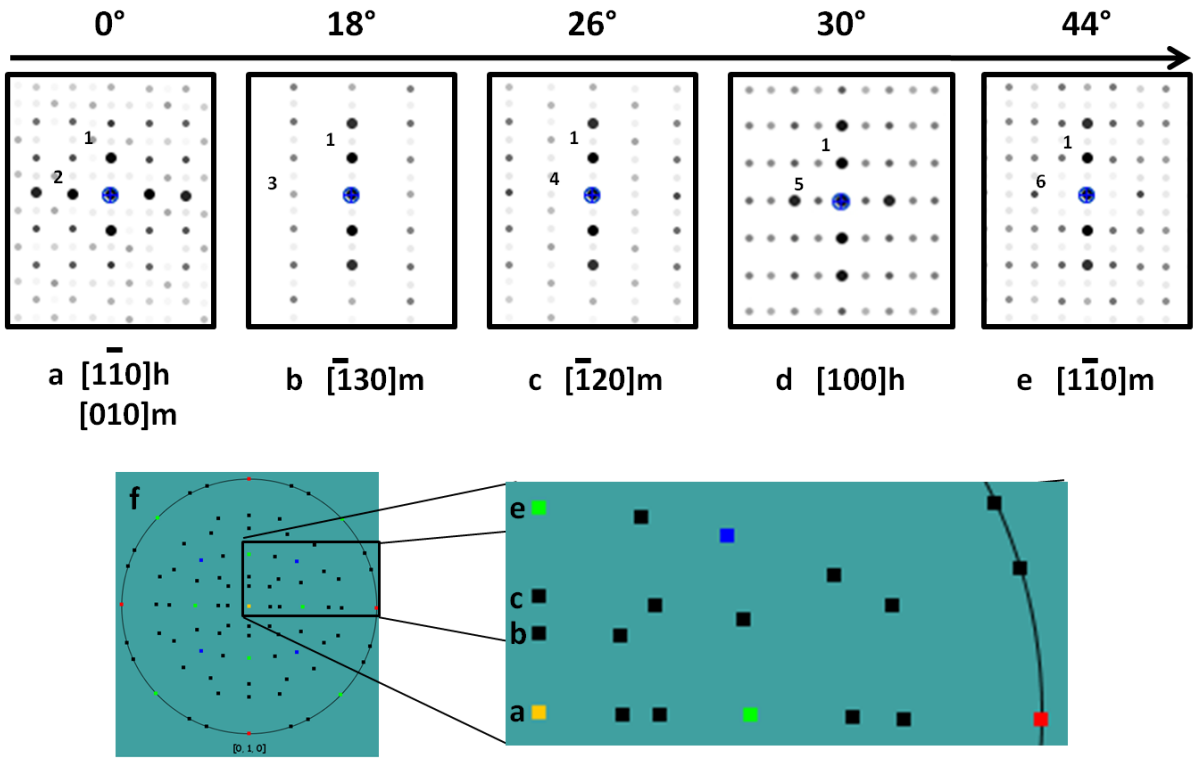

Figure III.20 – a, b, c, d, e) Clichés de diffraction simulés des axes de zone des structures hexagonale et monoclinique suivant les angles de tilt. f) projection stéréographique à partir de l'axe de zone de départ [1 0] de la structure monoclinique de WO_3 et son agrandissement.

La comparaison entre la forme, les distances et les angles obtenus pour les clichés expérimentaux et les clichés simulés démontre donc que certains nanobâtonnets sont constitués de deux structures cristallographiques distinctes : hexagonale et monoclinique.

III-2-3-2 *Structure cristallographique le long d'un nanobâtonnet*

Les nanobâtonnets de WO_3, élaborés par dépôt en phase vapeur sur la face (001) d'un substrat de mica muscovite, peuvent être constitués de deux structures cristallographiques distinctes (monoclinique et hexagonale). Différentes zones d'un même bâtonnet ont été analysées par diffraction en aire sélectionnée. La zone « a » est la zone située à l'extrémité du bâtonnet (voir Figure III.21- image b). La zone « b » est enregistrée au milieu du bâtonnet, là où la largeur du bâtonnet augmente.

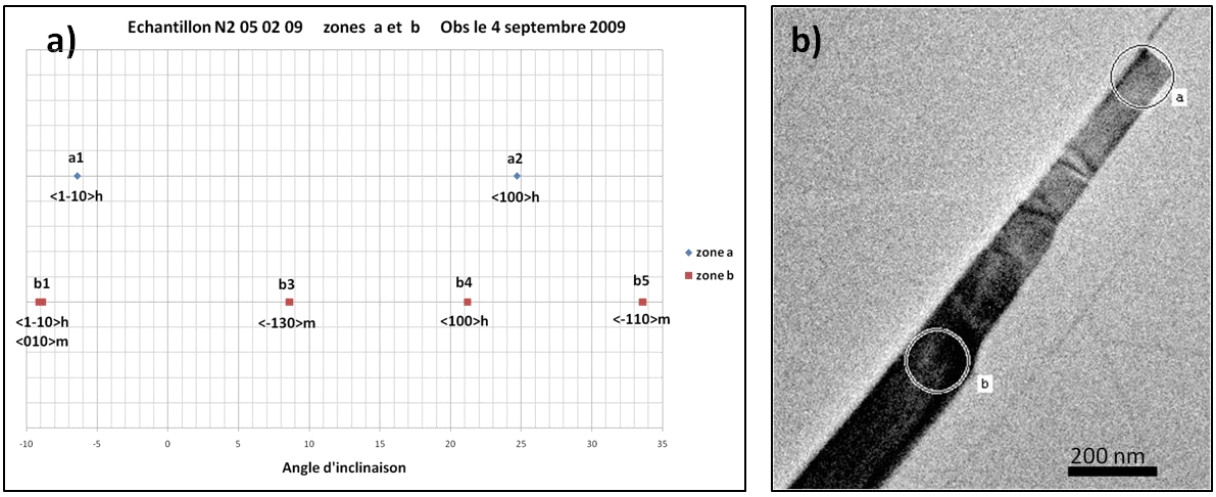

Figure III.21 – a) Graphique récapitulatif des structures cristallographiques indexées pour les angles de tilt de chacune des deux zones. b) Image MET du nanobâtonnet analysé

Pour chacune des deux zones du nanobâtonnet, des clichés de diffraction ont été enregistrés à différents angles d'inclinaison du porte-échantillon. Le résultat de leur indexation est reporté dans le graphique a (cf Figure III.21 - a) représentant les différents axes de zones observés pour chacune des deux zones suivant les angles d'inclinaison.

Les seuls axes de zone trouvés pour l'extrémité du nanobâtonnet (Figure III.21 – image b zone a) ont pu être indexés comme appartenant à la structure hexagonale du WO_3. (Figure III.21 – graphique a première ligne). De plus, aucun axe de zone n'a été enregistré vers 45°

(angle auquel se trouve un des principaux axes de zone de la structure monoclinique) indiquant ainsi que seule la structure hexagonale constitue l'extrémité du bâtonnet.

En revanche, dans la zone b (Figure III.21 – graphique deuxième ligne) des axes de zones de chacune des deux structures ont été enregistrés à différents angles d'inclinaison de l'échantillon. Les deux structures semblent superposées au niveau des axes de zone [010] de la structure monoclinique et $[1\bar{1}0]$ de la structure hexagonale c'est à dire que les plans (010) de la structure monoclinique et $(1\bar{1}0)$ de la structure hexagonale sont parallèles. En effet, le cliché de diffraction enregistré perpendiculairement à la surface est celui qui correspond simultanément aux deux structures cristallographiques. Les plans interréticulaires observés ont donc des distances interatomiques équivalentes puisque les clichés de diffractions obtenus sont similaires. De plus, le désaccord paramétrique entre ces deux plans ($(1\bar{1}0)$ de la structure hexagonale et (010) de la structure monoclinique) est de moins de 1%. Il est donc possible que la structure monoclinique pousse en épitaxie sur la structure hexagonale.

Pour ce bâtonnet, les analyses (Figure III.21 – a) montrent clairement que la structure hexagonale de la zone « a » est dans le prolongement de la structure hexagonale de la zone « b ». En effet, à quelques degrés près, les axes de zone de la structure hexagonale ont été observés au même angle d'inclinaison. Cette légère différence peut provenir d'un relâchement des conditions de diffraction qui donnent quelques degrés de latitude pour obtenir un cliché en axe de zone. Une légère torsion du bâtonnet durant sa préparation pour l'observation MET pourrait aussi donner le même résultat. Dans tous les cas, les clichés de diffraction a1 et b1 (Figure III.21 – tableau a) ont été considérés comme enregistrés au même angle. La structure monoclinique n'est alors détectée que dans des zones considérées, au MET, comme épaisses puisque plus larges en comparaison des zones où se trouve uniquement la structure hexagonale. La comparaison des zones a et b permet donc de mettre en évidence la présence de la structure monoclinique, sur certaines parties « épaisses » des bâtonnets (Figure III.21 - zone b), au-dessus d'une couche de WO_3 de structure hexagonale. De plus, comme les analyses EDS l'ont montré (voir Chapitre III-1-2-3), le potassium se trouve dans cette couche interfaciale d'épaisseur constante le long du bâtonnet. Le potassium semble donc présent dans la structure hexagonale et former un bronze de tungstène K_xWO_3.

III-2-3-3*Conclusion*

Les nanobâtonnets épais sont constitués de deux structures cristallographiques de WO_3, non pas dans la longueur du bâtonnet mais dans son épaisseur. En effet, quelle que soit la zone analysée dans la longueur d'un bâtonnet épais, le cliché de diffraction ne change pas. En revanche puisqu'en inclinant l'échantillon, une nouvelle structure cristallographique apparaît, il est possible de conclure que les bâtonnets épais sont composés de deux structures cristallographiques distinctes semblant en épitaxie l'une sur l'autre.

La structure hexagonale majoritairement trouvée pour des nanobâtonnets considérés comme fins semble constituer la base de l'édifice des nano-objets. La structure monoclinique ne semble être présente que sur la partie supérieure des nanobâtonnets. Ces hypothèses sont corroborées par la présence du potassium dans une couche interfaciale de bronze de tungstène de structure hexagonale, indifférenciable de la structure hexagonale du WO_3.

Après plusieurs années de stockage sous air, la structure cristallographique et la composition élémentaire des nanobâtonnets ont, pour certains échantillons, été réétudiées. Les résultats obtenus ont été similaires aux premiers. Les nanobâtonnets ne subissent pas de changement cristallographique, morphologique ou de composition après un long séjour sous air.

III-2-4 Une série d'échantillons particuliers

Sur les échantillons obtenus à l'aide d'un nouveau montage (nouveau dispositif de chauffage), la zone de dépôt est visible à l'œil nu. Les échantillons concernés présentent une très forte densité de bâtonnets dont certains peuvent même être distingués au microscope optique (Figure III.22).

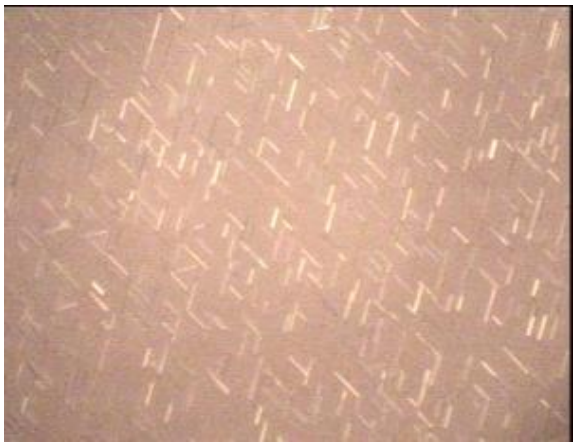

Figure III.22 – Image par microscopie optique de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène sur une surface de mica muscovite. Objectif : x100 (~140 x 90 µm^2)

Par ailleurs, ces bâtonnets sont trop épais pour des mesures de diffraction au MET (épaisseur > 500 nm). Cependant, la forte densité de bâtonnets en réseau sur la surface a permis d'effectuer une analyse par XPS. En effet, malgré le fait que le mica soit un substrat isolant, les spectres obtenus ne sont que peu perturbés par un effet de charge puisque les bâtonnets couvrent l'intégralité de la surface, percolent et sont donc à même d'évacuer les charges. Le léger décalage observé malgré tout sur les spectres a été corrigé en fixant la position du pic C1s du carbone (de pollution) à 284,5 eV.

Le spectre XPS de la région W4f (Figure III.23) des nanobâtonnets sur la surface de mica peut être décomposé en deux contributions. La première est constituée d'un doublet $W4f_{7/2}$ – $W4f_{5/2}$ dont le couplage spin-orbite induit un décalage entre les deux pics de 2,1 eV. Ceux-ci ont une largeur à mi-hauteur d'environ 1,8 eV et un rapport d'aires de 0,66. Les positions en énergie du doublet sont 35,9 et 38 eV et correspondent à l'état d'oxydation W^{6+} du tungstène. Le second élément constituant le massif est la composante K3s du potassium à 33,5 eV, proche de la valeur trouvée pour le mica de type muscovite[91]. La décomposition du massif W4f étant un exercice délicat, le rapport des sections efficaces des composantes K3s/K3p (égal à 0,77 lorsque l'énergie d'excitation est de 1486,6 eV) a été utilisé pour définir une aire théorique de la composante K3s à partir de celle de K3p, permettant de proposer une estimation correcte de la contribution pic K3s dans le massif W4f. Le taux de potassium défini à partir de l'aire du pic K3p est d'environ 16% alors que cette concentration déterminée à partir de la composante K3s obtenue après décomposition du massif se situe vers 17,7%. Ce potassium ne compose apparemment pas seulement les bâtonnets mais correspond aussi aux parties

de substrat non recouvert. Les trois composantes ($W^{6+}4f_{7/2} - W^{6+}4f_{3/2}$ et K3s) suffisent à décomposer le massif et l'XPS ne permet donc pas de révéler des sous-oxydes de tungstène. Les nanobâtonnets sont donc constitués de trioxyde de tungstène en surface.

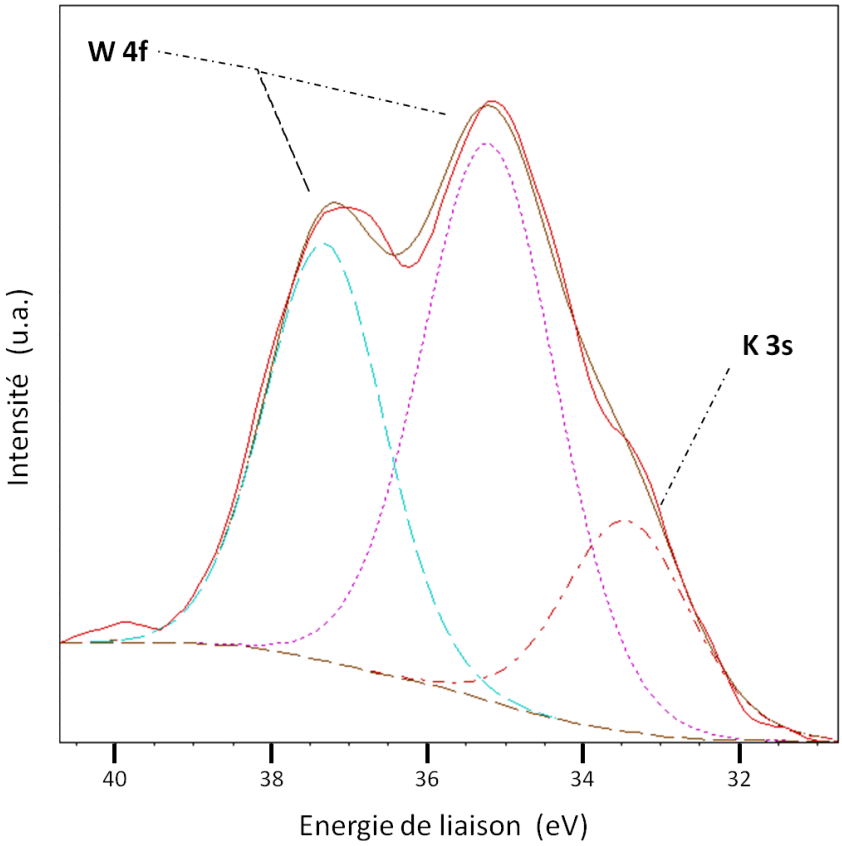

Figure III.23 – Spectre XPS des composantes W 4f et K 3s d'un échantillon de mica après dépôt

Une analyse Raman a aussi été effectuée sur cet échantillon. Le spectre obtenu (Figure III.24 – spectre noir) en focalisant le laser sur un bâtonnet, présente les pics caractéristiques de la structure du WO_3 monoclinique (massif de pics entre 50 et 80 cm^{-1}, pics à 133, 715 et 806 cm^{-1}) [96]. Le pic situé à 270 cm^{-1} pourrait être le résultat de la combinaison d'un pic appartenant au mica (à 260 cm^{-1}) et d'un pic appartenant au WO_3 dont l'intensité varie en fonction de la taille de l'objet analysé [97]. Seul l'un des pics caractéristiques du mica muscovite ressort lorsque le laser est focalisé sur un bâtonnet. Ce pic correspond au pic le plus intense observé pour le mica muscovite sans dépôt (Figure III.24 – spectre rouge). Le spectre a aussi été comparé aux spectres expérimentaux des oxydes de tungstène trouvés dans la littérature [96-98]. Les pics présents ne peuvent correspondre qu'à la structure monoclinique du WO_3. De plus, l'analyse des bâtonnets n'a pas permis de détecter la structure hexagonale. Il est pourtant pro-

bable qu'elle soit présente mais indécelable par spectroscopie Raman du fait de sa faible proportion à l'intérieur des nanobâtonnets.

La spectroscopie Raman n'a pu être utilisée que pour obtenir des informations sur ces bâtonnets visibles par microscopie optique. En effet, sur un échantillon constitué de nanobâtonnets classiques seul le substrat de mica est détecté, la quantité de matière constituant les nanobâtonnets n'atteignant pas le seuil de détection de la technique.

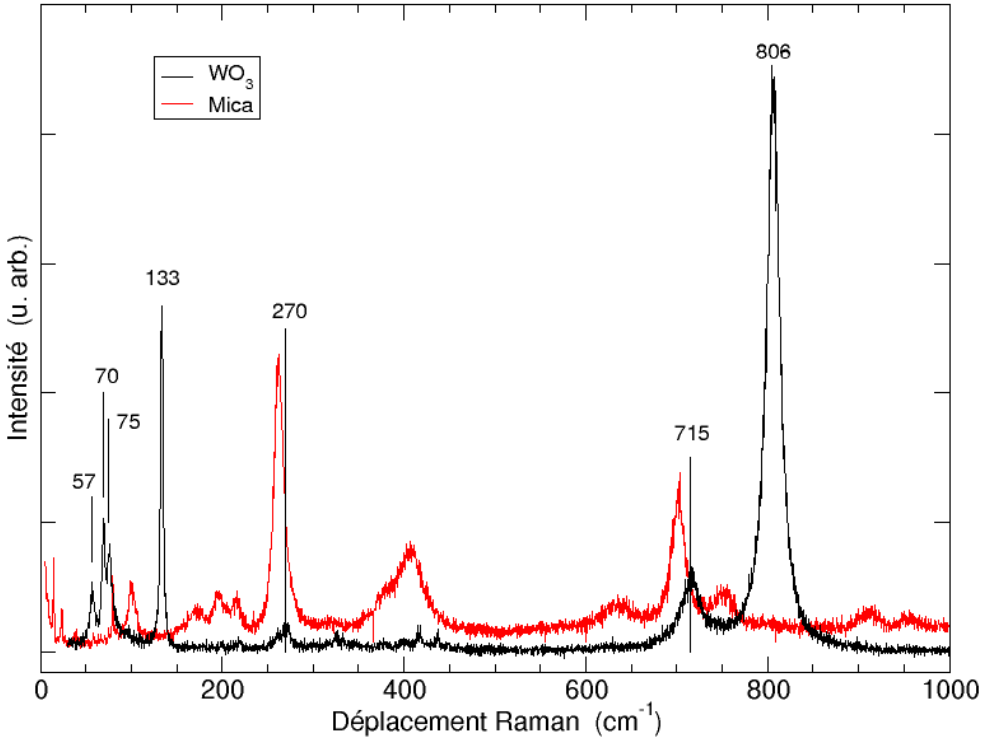

Figure III.24 – Spectres Raman a) en noir : enregistré pour un échantillon constitué de bâtonnets visibles au microscope optique b) en rouge : enregistré pour un substrat de mica seul

III-3 **Les nanobâtonnets et le mica : les relations d'épitaxie**

Les analyses effectuées par microscopie électronique à balayage ont montré que les nanobâtonnets se structurent en réseau sur le substrat suivant deux des trois directions principales exhibées par la surface du mica révélant un processus de croissance en épitaxie. Pour déterminer avec précision les relations d'épitaxie, une préparation singulière d'un échantillon a été mise à profit. Il s'agit d'un échantillon où une partie du substrat à été arraché et se retrouve sur la réplique de carbone (Figure III.25). Une partie du substrat étant présente sur la grille

lors de l'analyse par microscopie électronique en transmission, il est alors possible de déterminer avec précision en analysant le cliché de diffraction quelles sont les relations d'épitaxie entre les nanobâtonnets et le mica.

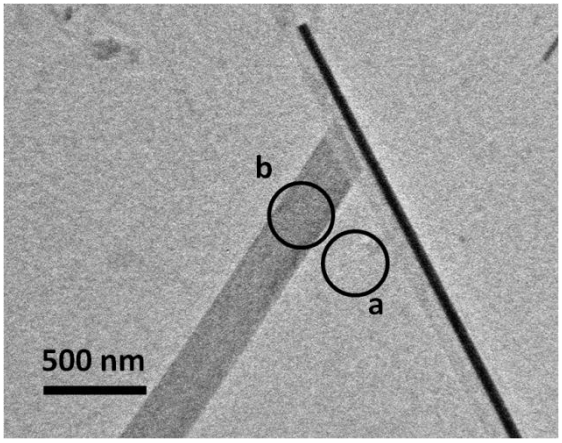

Figure III.25 – Image MET de nanobâtonnets de WO_3 et repérage des zones de diffraction

Pour cet échantillon, la zone se trouvant entre les deux nanobâtonnets (zone a de la Figure III.25) a été analysée par EDS (Figure III.26). Cette analyse révèle que cette zone est composée d'oxygène, de potassium, de silicium et d'aluminium mais ne contient pas de tungstène. Il s'agit donc clairement de feuillets de mica qui ont été arrachés lors de la préparation. L'analyse de cette zone par diffraction électronique en aire sélectionnée (Figure III.27) permet d'obtenir le cliché de diffraction correspondant à l'axe de zone [001] du mica de type muscovite, perpendiculaire au plan (001) sur lequel poussent les nanobâtonnets.

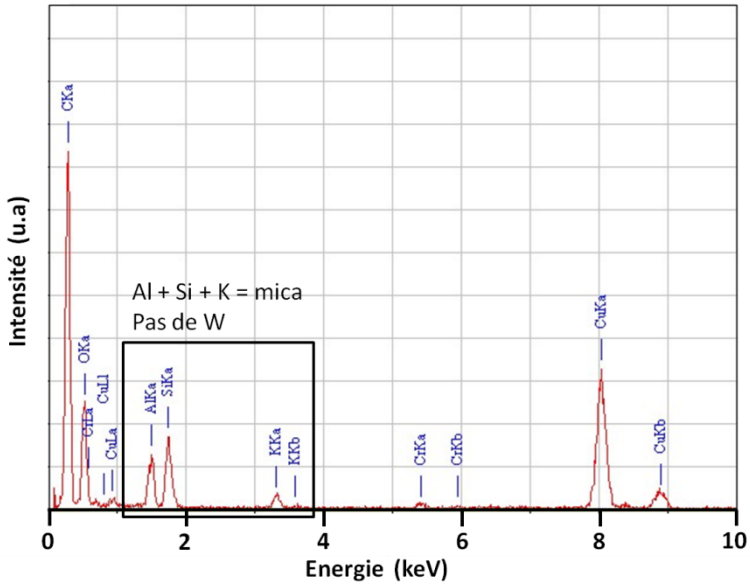

Figure III.26 – Spectre de l'analyse EDS réalisée sur la zone a

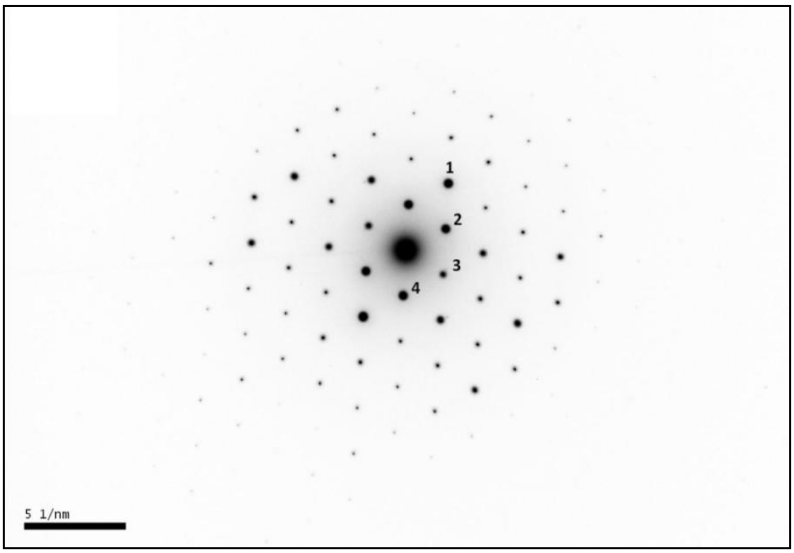

Figure III.27 – Cliché de diffraction expérimental du mica (zone a). Axe de zone [001] d_1 = d(200) = 0,258 nm ; d_2= d(1-10) = 0,448 nm ; d_3 = d(0-20) = 0,450 nm ; d_4 = d(-1-10) = 0,448 nm.

Un cliché de diffraction (Figure III.28) a également été enregistré pour une zone (zone b de la Figure III.25) englobant une partie d'un nanobâtonnet et une partie des feuillets de mica. Sur ce cliché apparait non seulement les axes de zones des nanobâtonnets de WO_3 mais aussi l'axe de zone [001] du mica. Connaissant l'axe de zone du mica ainsi que les structures cristallographiques des nanobâtonnets, il est alors possible de retrouver les relations d'épitaxie entre les nanobâtonnets et le mica. Ainsi, pour chacun des deux clichés, les distances d_a = 0,366 nm et d_b = 0,382 nm peuvent correspondre aux plans (200) et (002) de la structure

monoclinique (axe de zone [010]) et aux plans (110) et (002) de la structure hexagonale (axe de zone [$1\bar{1}0$]). Pour les deux clichés de diffraction, l'axe de zone trouvé pour les nanobâtonnets est celui similaire aux deux structures cristallographiques du WO_3.

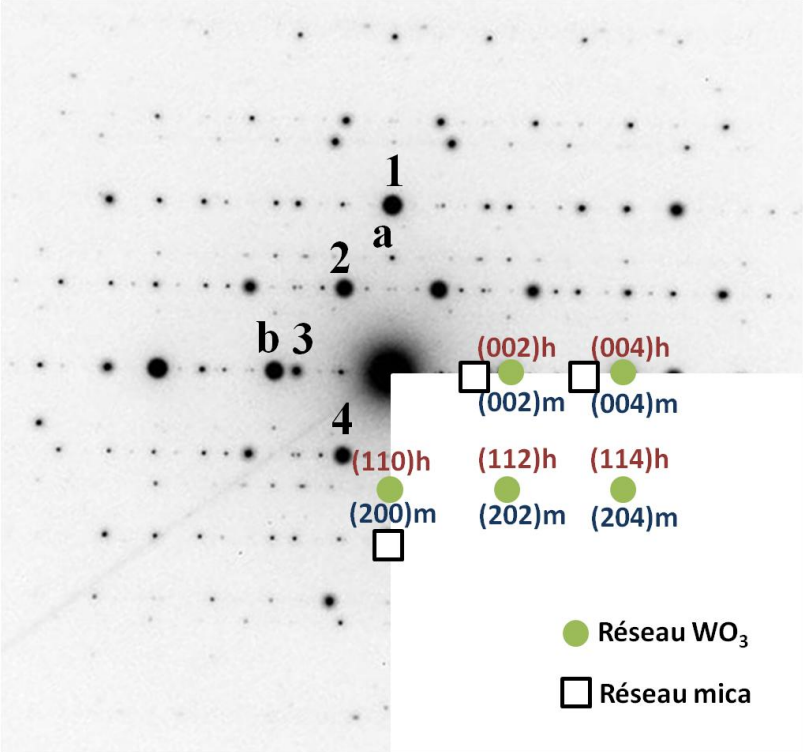

Figure III.28 – Cliché de diffraction de la zone b avec d_1 = 0,258 nm ; d_2 = 0,451 nm ; d_3 = 0,460 nm ; d_4 = 0, 449 nm ; d_a = 0,366 nm et d_b = 0,382 nm. Le réseau du WO_3 est représenté en vert et est indexé.

Connaissant l'axe de zone du mica et l'axe de zone des nanobâtonnets, il est alors possible de trouver les relations d'épitaxie liant les deux structures. En effet, pour cela il suffit de lire directement sur les clichés de diffraction quelles sont les directions parallèles. Les relations d'épitaxie des nanobâtonnets supportées sur du mica ainsi déterminées sont les suivantes :

- [010] WO_3 monoclinique et [$1\bar{1}0$] WO_3 hexagonal (ou K_xWO_3) // [001] mica,
- (002) WO_3 monoclinique et (002) WO_3 hexagonal (ou K_xWO_3) // $(0\bar{2}0)$mica.

En d'autres termes, les axes de zones [010] du WO_3 monoclinique et [$1\bar{1}0$] du WO_3 hexagonal (ou K_xWO_3) sont perpendiculaires au plan (001) du mica. De plus, les plans (200) du WO_3 monoclinique et (110) du WO_3 hexagonal (ou K_xWO_3) sont parallèles à la direction [200] du mica. Le désaccord paramétrique calculé pour les plans parallèles entre le substrat de mica et la structure WO_3 hexagonale est de 15%.

En revanche, la seconde orientation, pour les nanobâtonnets fins, n'a pas pu être directement observée au MET mais il est quant même possible de déduire la relation d'épitaxie correspondante :

- [100] WO_3 hexagonal (ou K_xWO_3) // [001] mica,
- (002) WO_3 hexagonal (ou K_xWO_3) // (020) mica.

Ces relations d'épitaxie ont été confirmées par une observation MEB en diffraction d'électrons rétrodiffusés réalisée à l'université de Prague sur des échantillons préparés de manière similaire [99]. Dans ce cas, les lignes de Kikuchi du mica ont pu être observées et comparées à une image MEB des nanobâtonnets sur leur substrat permettant de les corréler avec la direction de croissance des bâtonnets. L'axe c des deux structures cristallographique des nanobâtonnets semble être leur direction de croissance.

L'étude d'un échantillon en coupe transverse aurait permis de confirmer ces résultats mais aussi d'étudier la diffusion du potassium dans les bâtonnets ou encore l'épaisseur des structures observées. Cependant, les diverses tentatives de préparation des échantillons (les nanobâtonnets supportés sur le mica) en coupe transverse n'ont pas abouti. La technique dite du « sandwich », l'amincissement par faisceau d'ions ou encore l'ultra-microtomie ont échoué du fait de la structure en feuillet du mica. En effet, au cours ces tentatives de préparations, les feuillets se sont désolidarisés les uns des autres, rendant inutilisables les préparations.

III-4 **Conclusion**

Avec une méthode simple de dépôt en phase vapeur, des nanobâtonnets de WO_3 peuvent être élaborés en épitaxie dans une structure métastable (hexagonale) sur un substrat de mica. Quelles que soient les conditions de dépôt, les nanobâtonnets forment un réseau recouvrant des zones de plusieurs micromètres carrés. Ces nanobâtonnets croissent sur le mica selon deux directions distinctes à 60° l'une de l'autre correspondant à deux rangées cristallographiques équivalentes de la surface (001) du substrat. Lors de leur croissance, les nanobâtonnets poussent les uns sur les autres et les uns à côté des autres augmentant ainsi la largeur et l'épaisseur des bâtonnets jusqu'à plus de 500 nm.

Grâce aux observations par diffraction des électrons en aire sélectionnée couplées aux analyses de spectroscopie des rayons X, il a été possible d'identifier la structure cristallographique des différents types de bâtonnets selon la taille des objets. Les nanobâtonnets épais (d'épaisseur supérieure à 180 nm) cristallisent en partie sous la forme monoclinique du WO_3 tandis que les nanobâtonnets fins de WO_3 (d'épaisseur inférieure à 70 nm) ainsi que la base des bâtonnets épais sont de structure hexagonale. Pour les nanobâtonnets fins, deux orientations cristallographiques de la structure hexagonale ont été observée. Ces deux orientations se trouvent sur la projection stéréographique de la structure à 30° l'une de l'autre. Des calculs d'énergie de surface sont actuellement en cours (thèse I. KOUTIRI) afin de comprendre la croissance de ces deux orientations.

Cette structure nécessitant des conditions particulières de croissance, c'est le potassium présent à la surface du mica clivé qui semble stabiliser la structure hexagonale. Il s'insère dans les canaux hexagonaux de l'axe c, dans quelques couches interfaciales, créant ainsi un bronze de tungstène K_xWO_3. En absence de potassium, le mode d'élaboration ne conduit qu'à des plots et non pas à des nanobâtonnets.

Le potassium joue donc un rôle primordial dans la croissance de ces phases d'oxyde de tungstène. Il est donc nécessaire d'étudier en détail ce rôle du potassium afin de comprendre les mécanismes de croissance des nanobâtonnets.

Chapitre IV – La mise en évidence du rôle singulier du potassium dans la croissance de nanophases d'oxydes de tungstène

Sommaire

Chapitre IV – La mise en évidence du rôle singulier du potassium dans la croissance de nanophases d'oxydes de tungstène 75

IV-1 Dopage de nouveaux substrats 76

IV-1-1 Principe et méthode du dopage 76

IV-1-2 Dopage d'un substrat de SiO_2/Si dans une solution d'hydroxyde de potassium 77

IV-1-3 Dopage de TiO_2 81

IV-2 Les phases de WO_x obtenues en présence de potassium 86

IV-2-1 Chimie des nano-objets durant l'élaboration : une étude par photoémission 87

IV-2-2 La cristallographie des nano-objets de WO_x : une étude par EXAFS de surface 100

IV-3 Conclusion 114

Dans le chapitre précédent, le rôle majeur du potassium a été mis en exergue lors de l'élaboration de nanophases d'oxyde de tungstène sur le mica muscovite. Ce substrat contient naturellement du potassium qui se combine lors du chauffage avec l'oxyde de tungstène pour former des nanophases stables ou, pour le moins, métastables, sur le substrat. Cependant, du fait de sa structure en feuillets, le mica est difficilement mis en œuvre par les industriels ce qui nécessite le choix d'autres substrats mieux adaptés à une future utilisation à grande échelle. En outre, afin de comprendre le mécanisme de la croissance des phases d'oxyde de tungstène associées aux atomes de potassium, le rôle de cet élément devait être étudié plus en détails. Dans ce chapitre, ce problème est abordé en modifiant les conditions de synthèse, notamment en utilisant de divers substrats tel que TiO_2 (substrat modèle couramment utilisé) et SiO_2/Si (substrat de base utilisé par les industriels dans le cadre de la microélectronique) dopés ou non avec du potassium.

Le dioxyde de titane a été choisi car il est l'un des matériaux les plus étudiés et son comportement vis-à-vis de molécules d'oxyde métallique adsorbées à sa surface a été l'objet de nombreuses études, notamment au sein de l'équipe SIOM[100-104]. De plus, les poudres de TiO_2 sont connues pour former, avec les oxydes de tungstène, des composés possédant de très intéressantes propriétés catalytiques[60]. Les *wafers* de silicium avec leur couche d'oxyde natif de quelques nanomètres de SiO_2 ont été choisis car ils constituent le support de toute la technologie[105, 106] de la micro et, maintenant, de la nanoélectronique.

IV-1 **Dopage de nouveaux substrats**

La première étape dans l'étude de la croissance des phases d'oxyde de tungstène sur de nouveaux substrats est le dopage de ces supports par du potassium. Outre le problème central de l'insertion de potassium dans les échantillons, cette étude a aussi porté sur l'influence du procédé de dopage utilisé sur la morphologie finale de la surface. En effet, l'une des conditions pour une utilisation future est d'obtenir la surface la moins dégradée et, en particulier, la plus plane possible.

IV-1-1 Principe et méthode du dopage

Différentes techniques semblaient pouvoir être utilisées pour réaliser l'introduction de potassium dans les substrats :

- le dopage par diffusion à partir d'un gaz, d'un liquide ou même d'un solide,
- le dopage par implantation ionique,
- le dopage par électrodéposition.

Parmi les différentes techniques possibles, cette étude a été axée sur la technique de dopage par diffusion car jugée la plus facile à mettre en œuvre et la moins onéreuse. En effet, cette méthode peut être simplifiée au maximum puisque, dans le cas présent, qu'elle consiste à immerger les substrats pendant un temps donné dans une solution de sel de potassium.

Un protocole de dopage a été mis en place pour les monocristaux et les *wafers*. Il a consisté à préparer une solution concentrée (2 $mol.dm^{-3}$) de KOH dans de l'eau distillée et permutée (c'est-à-dire sans carbonates pouvant réagir avec la solution). L'échantillon (un monocristal de TiO_2 ou un *wafer* de silicium) a ensuite été plongé dans la solution basique pendant un temps donné (de 30 à 60 min) et à une température définie (température ambiante ou 60°C). Il a ensuite été brièvement trempé dans de l'eau distillée et permutée pour le rincer puis enfin séché sous flux d'azote gazeux avant d'être stocké.

Dans le cas des poudres de dioxyde de titane, le protocole précédent a été légèrement modifié. Différentes solutions de sel de potassium (KOH ou K_2CO_3 ou KNO_3 ou CH_3COOK) à 2 $mol.L^{-1}$ ont été préparées. Les poudres ont alors été immergées sous agitation constante dans l'une de ces solutions pendant un temps défini (de 5 à 120 min). La poudre a ensuite été filtrée, triturée et rincée avec de l'eau distillée et permutée puis finalement séchée à l'éthanol avant d'être placée dans une étuve à 50°C.

IV-1-2 Dopage d'un substrat de SiO_2/Si dans une solution d'hydroxyde de potassium

IV-1-2-1 *Face (100) du silicium*

Les premiers essais de dopage ont été réalisés sur des wafers de silicium orientés selon la direction [100]. Ces dopages ont été réalisés à température ambiante et à 60°C pendant des temps variant entre 5 et 120 min. Lors de cette étude, outre les effets de la température et du

temps d'immersion, l'influence de la concentration de la solution d'hydroxyde de potassium (entre 0,1 et 2 mol.dm^{-3}) a aussi été analysée. Les analyses EDS pratiquées au MEB sur les échantillons ne montre aucune trace de potassium dans la couche de SiO_2. De plus, indépendamment de la température ou du temps d'immersion, les images MEB réalisées indiquent que la solution de KOH attaque la surface de l'échantillon et conduit à la formation de pyramides convexes ou concaves (Figure IV.1) sur le substrat.

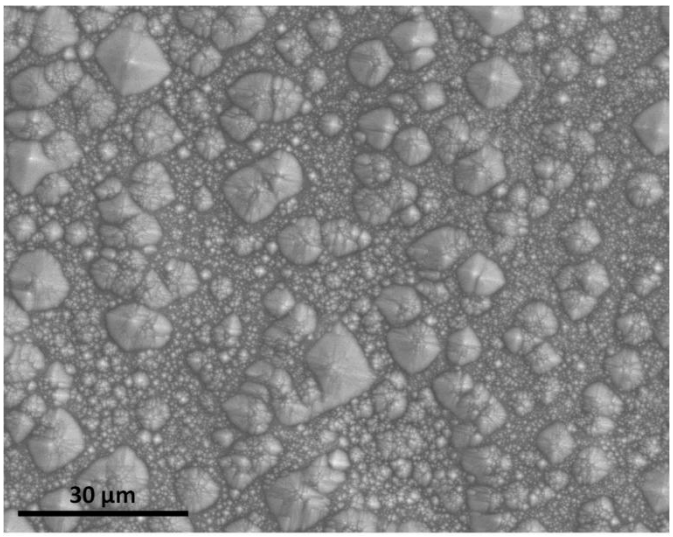

Figure IV.1 – Image MEB de la surface d'un échantillon de silicium (100) après immersion dans KOH (2mol/L) pendant 30 min

Les différentes analyses effectuées indiquent que la température et le temps d'immersion sont les principaux paramètres affectant la dégradation de la surface. En effet, plus la température d'immersion est élevée, plus la dégradation de la surface est importante. Il en va de même pour le temps d'immersion. De plus, aucune des analyses XPS réalisées sur les surfaces obtenues ne révèle la présence de potassium dans les couches superficielles du matériau. Apparemment, l'hydroxyde de potassium dégrade ou dissout plus vite la surface (100) du silicium que le potassium ne diffuse à l'intérieur de la couche d'oxyde, cette face ne peut être choisie pour le dopage et donc pour l'élaboration.

IV-1-2-2 *Face (111) du silicium*

Des études[107, 108] ont montré l'attaque préférentielle de la face (100) du silicium par rapport à la face (111) dans les mêmes conditions d'immersion. C'est cette particularité qui peut

expliquer en partie pourquoi l'orientation [100] du silicium est la plus utilisée dans les techniques de gravure. Des essais de dopage ont alors été effectués sur des échantillons orientés selon la direction cristallographique [111]. Même pour les conditions les plus sévères (2 mol.dm^{-3} à 60°C pendant 1 heure), les observations MEB réalisées après immersion ne révèlent aucune dégradation de la morphologie du matériau. En effet, la surface reste relativement plane et aucun stigmate de l'attaque par la solution d'hydroxyde de potassium n'apparaît.

Un échantillon de type SiO_2/Si (111) a été immergé dans une solution d'hydroxyde de potassium à 2 mol.dm^{-3} pendant 1 heure à température ambiante. Sur cet échantillon, les spectres XPS relatifs aux transitions K2p, C1s et Si2p ont été enregistrés pour divers angles d'émission des électrons. Les résultats sont résumés Figure IV.2. Par ailleurs, la composante Si2p présente un doublet caractéristique du silicium « métallique » du substrat centré à 99,1 eV et une composante oxydée à 103,4 eV provenant de la couche d'oxyde natif et/ou du résultat de l'attaque par la solution basique. Pour chaque angle d'analyse, les aires des pics K2p et C1s ont été normalisées par rapport à la composante oxydée du silicium, notée Si2p (ox), (voir Figure IV.2). La comparaison de l'évolution respective de ces deux rapports en fonction de l'angle de collection des électrons montre clairement que le carbone et le potassium ne sont pas répartis de la même façon dans/sur l'échantillon. Pour les faibles angles d'émission des électrons, c'est-à-dire pour une analyse très sensible aux espèces présentes en surface, le rapport C1s/Si2p (ox) (Figure IV.2 – courbe formée de ronds) est très important, indiquant que le carbone se trouve majoritairement localisé à la surface de l'échantillon, en tout cas au dessus du silicium oxydé. En revanche, le rapport K2p/Si2p (ox) (Figure IV.2 – courbe formé de carrés) est constant quel que soit l'angle d'analyse ce qui signifie que le potassium et le silicium sous sa forme oxydée sont répartis de façon identique au sein de l'échantillon. Le potassium semble donc parfaitement réparti dans la couche d'oxyde et non uniquement en surface. Deux hypothèses sont alors possibles pour expliquer ces résultats. Le potassium a pu pénétrer sur plusieurs nanomètres dans la couche d'oxyde natif de silicium ou une nouvelle couche d'oxyde s'est créée lors de l'attaque chimique emprisonnant le potassium en son sein.

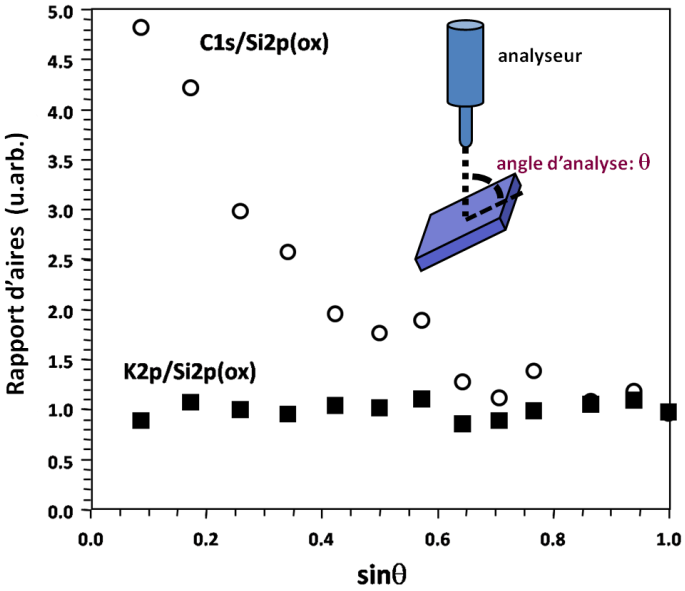

Figure IV.2 – Tracé des rapports des aires des signaux Si2p (composante oxydée), K2p et C1s en fonction de l'angle d'analyse pour un échantillon de SiO_2/Si(111) (1h dans KOH (2mol/L) à température ambiante).

Après le dopage, le spectre XPS de la région O1s (Figure IV.3) présente deux composantes distinctes (à 532,1 eV et 529,7 eV) indiquant la présence de deux états chimiques pour l'oxygène. Il faut noter que le rapport entre ces deux composantes n'est pas fonction de l'angle de détection des électrons ce qui permet d'infirmer l'hypothèse d'une composante de surface relative à la présence d'hydroxyle ou d'eau adsorbée. Il apparaît donc que ces deux composantes sont le signe de la présence de deux oxydes différents. En considérant les éléments présents, il est probable que la composante située à 532,1 eV en énergie de liaison corresponde à de l'oxygène d'un oxyde de silicium alors que la composante située à plus faible énergie de liaison (529,7 eV) trahit une liaison beaucoup plus ionique et pourrait correspondre, de ce fait, au composé K_2O formé lors de l'immersion de l'échantillon dans la solution de KOH.

Même s'il n'est pas possible, aux vues de ces résultats, de préciser la micro (ou nano) structure de la couche d'oxyde, il semble qu'il soit possible de doper une couche de SiO_2 par du potassium en immergeant un wafer de silicium brut orienté (111) dans une solution d'hydroxyde de potassium. Le potassium se combine alors avec des atomes d'oxygène de façon à former une phase de type K_2O qui se retrouve parfaitement dispersée dans la couche d'oxyde natif. Un tel système présente une stabilité thermique certaine puisqu'après un recuit à 400°C sous UHV aucune évolution n'est observée.

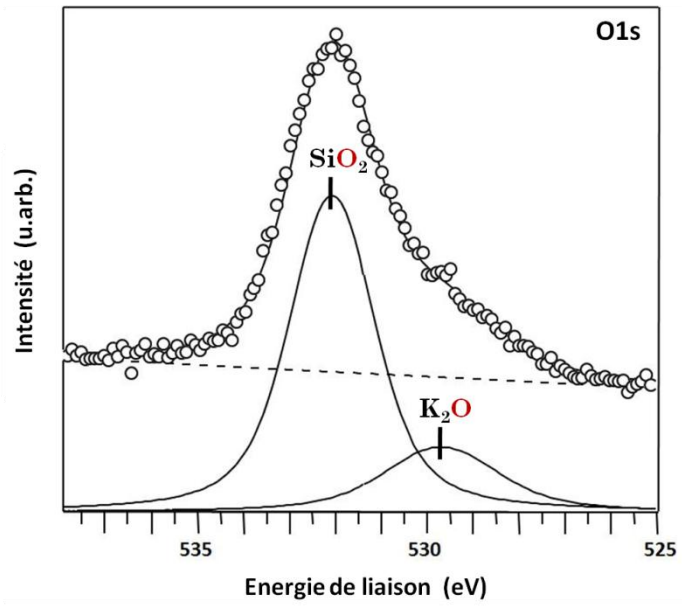

Figure IV.3 – Spectre XPS et déconvolution de la région oxygène O1s de la surface d'un wafer dopé avec du potassium. Energie primaire des photons : 600eV.

IV-1-3 Dopage de TiO_2

IV-1-3-1 *Cas de monocristaux de rutile*

Divers monocristaux de TiO_2 rutile (exhibant des faces (110), (100) et (001)) ont été immergés dans une solution d'hydroxyde de potassium. Les différentes observations effectuées indiquent que, quel que soit le temps d'immersion, la concentration de la solution de KOH ou la température de la solution, du potassium pénètre dans la structure du TiO_2. Des analyses XPS confirment que le potassium pénètre à l'intérieur des monocristaux. De plus, le nettoyage de la surface, en vue de l'élaboration de phases d'oxyde de tungstène, par des chauffages répétés à 700°C ne permet pas d'éliminer le potassium présent dans le monocristal.

IV-1-3-2 *Cas des poudres de TiO_2*

Des poudres de rutile et d'anatase ont également été immergées dans différentes solutions de sels de potassium à 2 mol/L, à différentes températures et pendant des temps plus ou moins longs (de 5 à 120 min). Les analyses EDS réalisées sur les poudres traitées indiquent la présence de potassium dans chacun des échantillons mais dans des concentrations parfois fort

différentes. Le dopage des poudres a notamment été plus efficace lors de l'utilisation d'une base moins forte que KOH (Figure IV.4). En effet, indépendamment de la température et du temps d'immersion, une solution de K_2CO_3 semble induire une concentration de potassium dans la poudre plus importante que la solution de KOH ou que d'autres sels tel que KNO_3 et CH_3COOK.

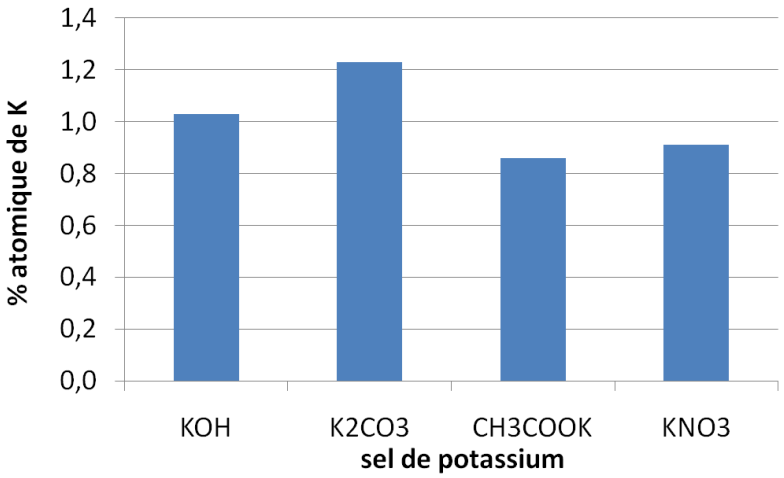

Figure IV.4 – Concentrations en potassium obtenues par EDS en fonction du sel utilisé dans le cas grains d'anatase

Les résultats EDS mettent aussi en évidence un dopage différent suivant la structure cristallographique des échantillons. En effet, quel que soit le temps d'immersion, la température et le sel de potassium utilisé, les poudres de TiO_2 anatase présentent une concentration de potassium plus élevée que les poudres de rutile (Figure IV.5).

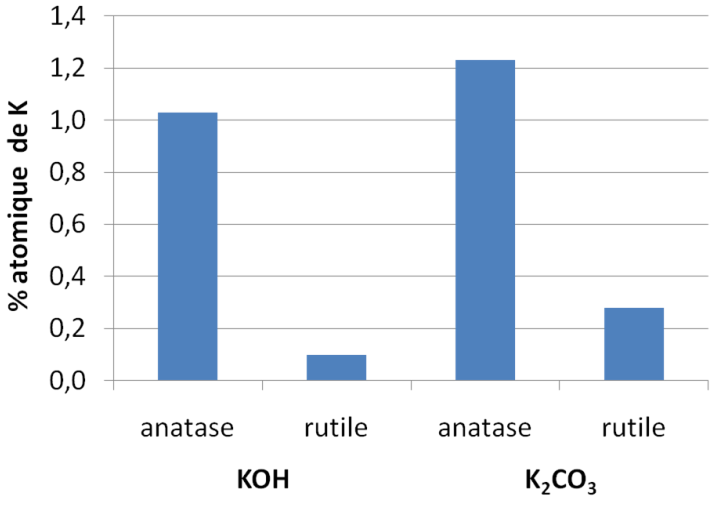

Figure IV.5 – Comparaison de la concentration en potassium obtenue par EDS dans l'anatase et le rutile pour deux sels de potassium différents

Il faut toutefois nuancer ces dernières affirmations. En effet, cette constatation pourrait n'être que le résultat de la différence de taille entre les grains observés. Les grains de TiO_2 rutile ont un diamètre d'environ 70 nm alors que les grains de TiO_2 anatase n'ont qu'un diamètre de 30 nm. Il faut donc déterminer les concentrations réelles de potassium dans chaque type de grain et l'épaisseur **e** de pénétration du potassium. Pour pouvoir réaliser ces calculs, les hypothèses selon lesquelles le potassium est inséré dans une couronne d'épaisseur **e** sur le tour d'un grain circulaire (Figure IV.6) et forme un composé de type $Ti(1-(x/4))K_xO_2$ ont été posées.

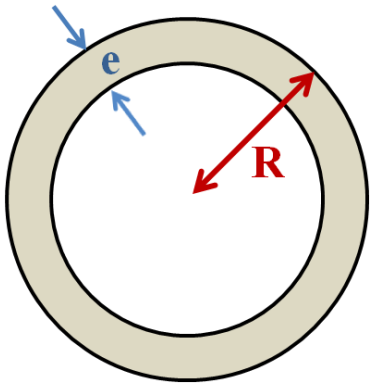

Figure IV.6 – schéma d'un grain de TiO_2 dopé

Afin de connaître l'épaisseur réelle dans laquelle est contenu le potassium pour chacune des phases, des analyses XPS et EDS des échantillons ont été réalisées. Le rapport des concentrations pour le contour est obtenu par XPS en utilisant les aires sous pic du Ti2p et du K2p dans la formule suivante (Eq. IV.1) :

$$r = \frac{[K]}{[Ti]} = \frac{I_K}{I_{Ti}} \cdot \frac{\sigma_K}{\sigma_{Ti}} \cdot \sqrt{\frac{Ec_K}{Ec_{Ti}}}$$

Eq. IV.1

avec = 0,053 et = 0,107 les sections efficaces de photo-ionisation, et avec = 1192,6 eV et = 1027,8 eV les énergies cinétiques des photoélectrons détectés. La

concentration en potassium X_{XPS} est liée au rapport des concentrations **r** par la relation (X_{EDS} suit la même équation):

$$r = \frac{X_{XPS}}{1 - \frac{X_{XPS}}{4}}$$

Eq. IV.2

d'où

$$X_{XPS} = \frac{4r}{4 + r}$$

Eq. IV.3

Si l'on considère que l'intégralité du potassium inséré se trouve dans la couronne extérieure du grain, on peut écrire :

$$X_{XPS} . V_{contour} = X_{EDS} . V_{tot}$$

Eq. IV.4

avec le volume total du grain $V_{tot} = 4/3\pi R^3$,
le volume du contour $V_{contour} = 4/3\pi R^3 - 4/3\pi(R - e)^3$,

donc l'épaisseur **e** est donnée par :

$$e = R - \sqrt[3]{\left(\frac{4}{3}\pi V_{tot}\left(1 - \frac{X_{EDS}}{X_{XPS}}\right)\right)}$$

Eq. IV.5

D'après ce calcul, l'épaisseur d'insertion du potassium dans les grains de TiO_2 est de l'ordre du nanomètre.

IV-1-3-3 *Analyses structurales complémentaires*

Afin d'étudier l'influence de l'insertion du potassium dans les échantillons cristallisés, les monocristaux et les poudres ont été étudiés par diffraction des rayons X. Les diffracto-

grammes ne révèlent pas de changement dans la structure cristallographique des phases de TiO_2. Les pics des structures anatase et rutile ne semblent pas influencés par l'insertion de potassium. En revanche, une étude par EXAFS au seuil K du potassium a été entreprise sur chacun des échantillons de façon à connaître l'ordre local autour des atomes de potassium. Les spectres EXAFS obtenus en transmission et par fluorescence sont extrêmement bruités. Tous les spectres n'ont pas encore pu être analysés et l'extraction des données se révèle délicate. Cependant, des oscillations ont pu être extraites du spectre d'une poudre d'anatase dopée dans KOH à 2mol.dm^{-3} pendant 60 min (Figure IV.7). Elles ont été comparées à une simulation de TiO_2 anatase avec un atome de potassium placé en site interstitiel. Les premiers résultats obtenus sur les oscillations sont encourageants mais les paramètres doivent néanmoins être ajustés puisque les distributions radiales des deux composés présentent de nombreuses différences.

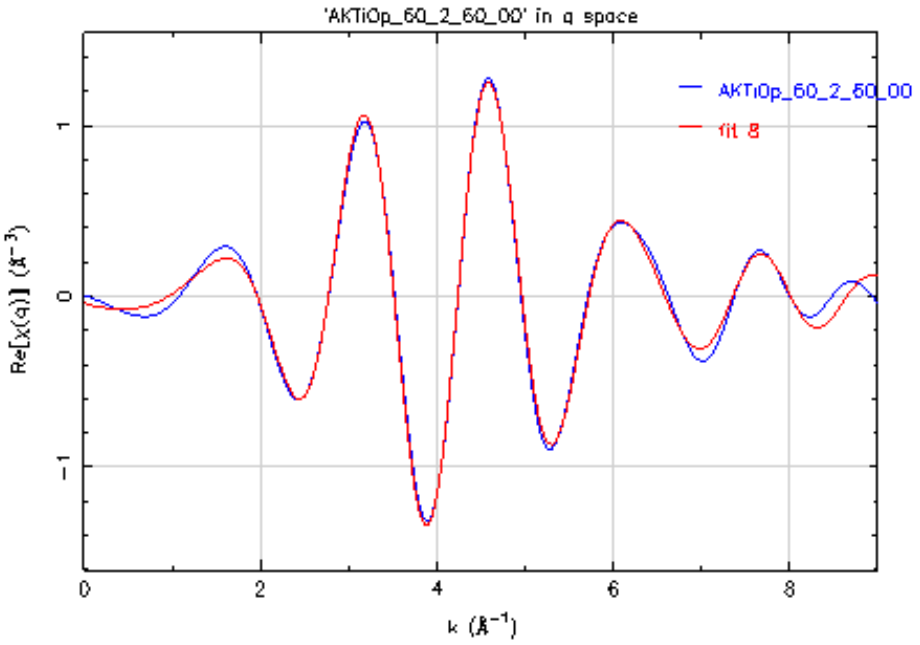

Figure IV.7 – oscillations EXAFS en bleu : spectre expérimental en rouge : spectre simulé de TiO2 avec un atome de potassium dans un site interstitiel de la structure.

Bien que la position du potassium dans le TiO_2 ne soit pas encore clairement établie, plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer l'insertion de celui-ci dans les couches supérieures de TiO_2 :

$$K^{+}_{aq} + OH^{-}_{aq} \rightarrow K_{Ti}^{'''} + 1/2\ O_O + 3/2\ V_O^{\cdot\cdot} + 1/2\ H_2O \qquad (1)$$

$$K^{+}_{aq} + OH^{-}_{aq} \rightarrow K_i^{\cdot} + 1/2\ O_O + 1/4\ V_{Ti}^{''''} + 1/2\ H_2O \qquad (2)$$

Le premier chemin conduit à un potassium en substitution à la place d'un titane, la charge créée est alors contrebalancée par la création d'une lacune d'oxygène. Le second chemin place le potassium en position interstitielle dans TiO_2 avec la création, cette fois, d'une lacune de titane. Dans chacun de ces deux cas, des lacunes, oxygène ou titane, sont créées. En revanche, l'insertion d'un ion potassium en substitution d'un titane et dans un site interstitiel dans un ratio 1/3 conduit à une équation sans création de lacune.

$$4\ K^{+}_{aq} + 4\ OH^{-}_{aq} \rightarrow K_{Ti}^{'''} + 3\ K_i^{\cdot} + 2\ O_O + 2\ H_2O \qquad (3)$$

Parmi ces trois hypothèses, aucune ne peut, pour l'instant, être choisie au vu des résultats EXAFS obtenus jusqu'à présent.

IV-1-3-4 *Conclusion*

Le dopage de monocristaux et de poudres de TiO_2 par du potassium est donc possible en utilisant une méthode simple comme la diffusion à partir d'une solution de sel de potassium. Cette technique de dopage nécessite toutefois une optimisation des paramètres expérimentaux. Même si de premières conclusions ont pu être obtenues concernant le dopage, il parait nécessaire d'éclaircir le rôle de l'étape de rinçage. En effet, cette étape semble critique puisque la concentration en potassium peut varier du simple au double suivant la méthode de rinçage utilisée.

IV-2 **Les phases de WO_x obtenues en présence de potassium**

Pour mettre en évidence et comprendre le rôle du potassium lors de l'élaboration, chaque croissance est réalisée à la fois sur un substrat dopé par du potassium et sur le substrat identique non dopé.

IV-2-1 Chimie des nano-objets durant l'élaboration : une étude par photoémission

IV-2-1-1 *Croissance de phases d'oxyde de tungstène sur un substrat de silice supporté par un wafer de silicium orienté (111)*

IV-2-1-1-1 Protocole d'élaboration

Ces expériences ont été conduites au synchrotron ISA à Aarhus au Danemark afin d'étudier la croissance de nanophases d'oxyde de tungstène sur des échantillons de SiO_2/Si (111) dopé (ou non) avec du potassium. L'élaboration a été effectuée chaque fois sous ultra-vide. Dans le cas des échantillons de silicium non dopé, l'élimination de la couche de pollution a été réalisée en chauffant les échantillons jusqu'à 700°C. En revanche, le cas des échantillons dopés a nécessité plus de précautions puisqu'un chauffage des échantillons à trop haute température risquait d'entraîner la désorption du potassium. Dans ce cas, le traitement préalable au dépôt a consisté à irradier la surface avec des ions Ar^+ de faible énergie (500 eV) pendant un temps assez court (5 min) puis à chauffer l'échantillon à 600 °C. Si un tel traitement ne permet pas d'éliminer complètement la couche de pollution, il permet de diminuer sensiblement la quantité de carbone présent en surface sans décomposer l'oxyde superficiel.

La croissance de l'oxyde de tungstène est ensuite réalisée par voie chimique[109, 110]. Cette méthode originale consiste à physisorber, dans un premier temps, un précurseur (de l'hexacarbonyle de tungstène $W(CO)_6$) à température cryogénique (-160°C) sur le substrat. La surface est ensuite irradiée par le rayonnement synchrotron (rayonnement blanc) pendant quelques minutes. Les molécules de précurseur sont alors décomposées et se lient par chimisorption à la surface. L'échantillon est enfin ramené à température ambiante pour subir plusieurs cycles de chauffage à 300°C et des expositions à 1000 L d'oxygène pour compléter la décomposition des molécules jusqu'à la création de phases d'oxydes de tungstène. Toutes les étapes ont été suivies *in situ* par photoémission. Aucune analyse complémentaire n'a pu être réalisée sur ces échantillons. En effet, la zone présentant des nanostructures ne mesure que quelques dizaines de micromètres carrés et les quantités de précurseur déposé sont trop infimes pour être détectées par EDS. Cette zone n'a pu être observée au MEB.

IV-2-1-1-2 Résultats et discussion

L'élaboration des nanophases d'oxyde de tungstène a pu être suivie, étape après étape, pour les deux types de substrats (dopé et non dopé par du potassium). Le suivi de l'évolution des spectres XPS de la région O1s est reporté Figure IV.8 tandis que celui de la région K3s-W4f-O2s-K3p est tracé Figure IV.9. Sur chacune de ces deux figures, les surfaces initiales sont référencées « a » et les spectres correspondants aux différentes étapes de l'élaboration sont représentés les uns au dessus des autres de « b » jusqu'à « h ». Ainsi, il est possible de suivre, pas-à-pas, l'évolution des espèces présentes depuis l'adsorption de $W(CO)_6$ (Figure IV.8 – b et Figure IV.9 - b) jusqu'aux structures finales (Figure IV.8 - h et Figure IV.9 - h) crées après les différents cycles chauffage/exposition à O_2.

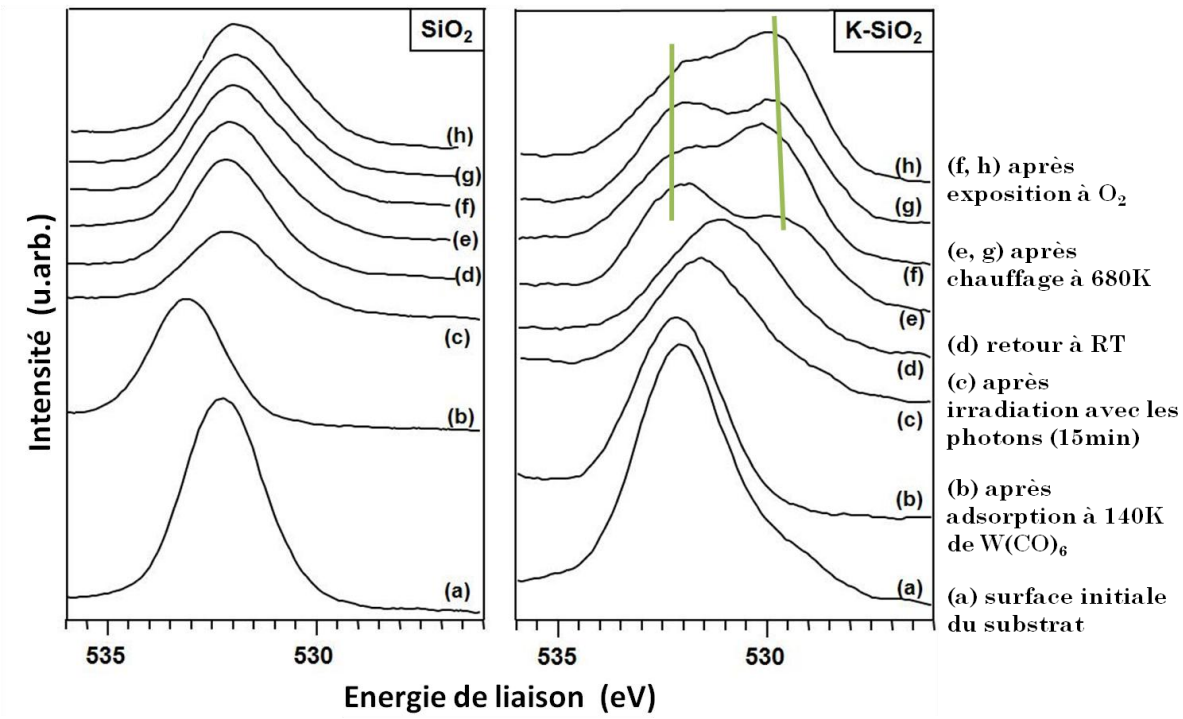

Figure IV.8 – Spectres expérimentaux de la région O1s à chaque étape de l'élaboration pour le substrat dopé et pour le substrat non dopé. Energie primaire des photons : 600 eV

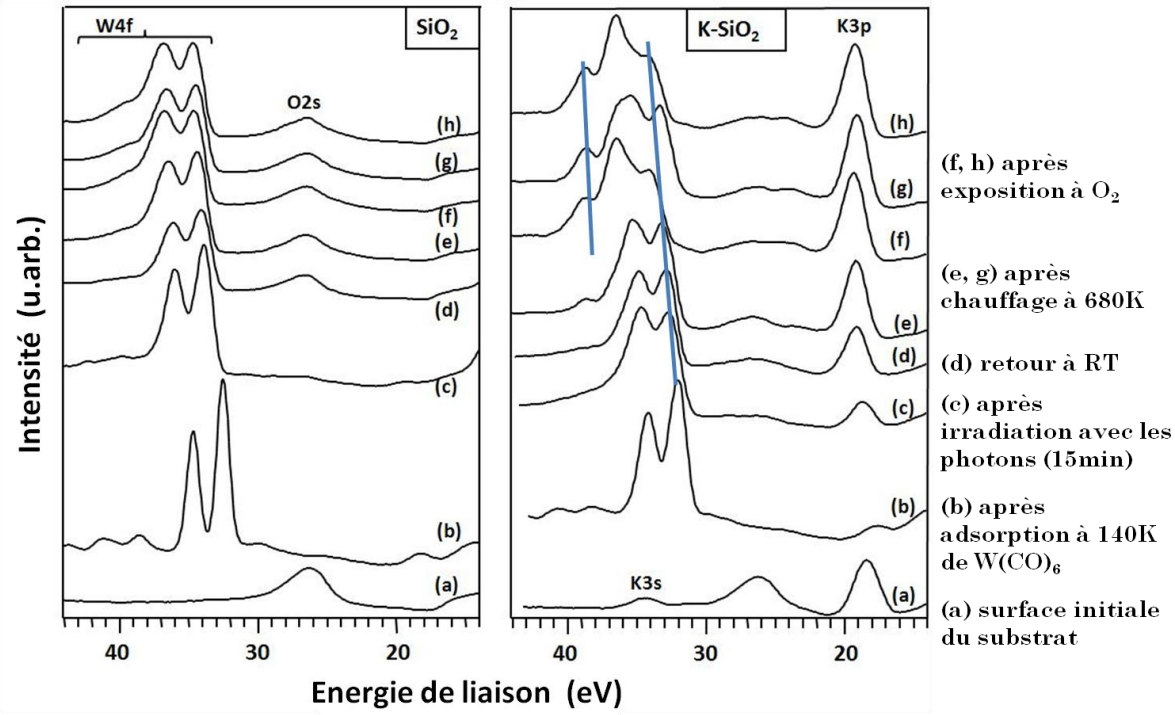

Figure IV.9 – Spectres expérimentaux de la région K3s-W4f-O2s-K3p à chaque étape de l'élaboration pour le substrat dopé et pour le substrat non dopé. Energie primaire des photons : 140 eV

IV-2-1-1-2-a Etape d'adsorption du précurseur $W(CO)_6$

L'adsorption du précurseur $W(CO)_6$ sur la couche de SiO_2 non dopée s'accompagne d'un déplacement notable vers les hautes énergies de liaison du pic de l'oxygène (Figure IV.8 – SiO_2 b). Celui-ci correspond en fait aux atomes d'oxygènes des groupements carbonyles qui ont un caractère plus covalent que SiO_2. L'oxygène du substrat est alors masqué par les molécules de précurseur adsorbé sur celui-ci. Sur la Figure IV.9 – SiO_2 b, le doublet W4f (correspondant aux atomes de tungstène liés aux groupements carbonyles) apparaît.

En revanche, sur le substrat dopé avec le potassium, alors que l'énergie de liaison du pic de l'oxygène (Figure IV.8 – K-SiO_2 b) ne change pas lors du dépôt, la disparition du pic K3p du potassium indique que les molécules de précurseur recouvrent la surface (Figure IV.9 – $KSiO_2$ b). De plus, le doublet W4f (Figure IV.9 – K-SiO_2 b) a une forme moins bien définie que le doublet obtenu pour le substrat non dopé. Le pic présente en particulier la même forme que celui observé sur le substrat non dopé après début de décomposition du précurseur du fait de l'irradiation avec les photons (Figure IV.9 - SiO_2 c). Ceci indique que les molécules de

précurseur ont réagit au contact du substrat dopé et que celui-ci a commencé à se décomposer. L'hypothèse de la décomposition partielle du précurseur au contact du substrat dopé peut être confirmée par le suivi des signaux du substrat (Si2p) et du dépôt (W4f) enregistrés lors de l'adsorption progressive de $W(CO)_6$ sur les deux types de substrat (Figure IV.10).

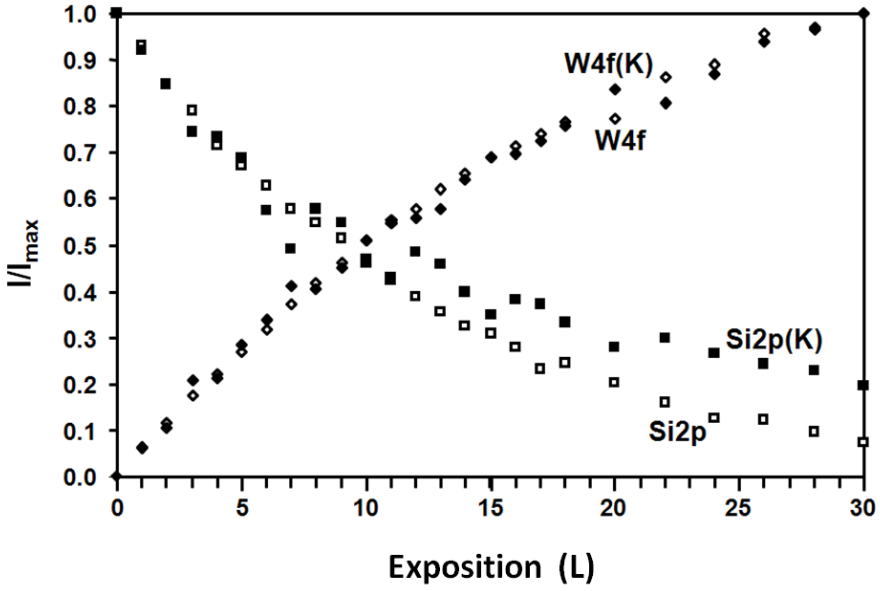

Figure IV.10 – Evolution des intensités normalisées des signaux W4f, Si2p en fonction du temps d'exposition à $W(CO)_6$ de 0 à 30 L à 140 K. formes pleines : substrat dopé avec du potassium, formes vides : substrat non dopé

Tout au long de l'adsorption, l'intensité du signal du substrat (Si2p) décroît en même temps que l'intensité du W4f augmente. En revanche, alors que les courbes du signal W4f pour les deux substrats sont superposées, les courbes représentant l'intensité d'un élément constitutif du substrat (Si2p) ne suivent pas la même allure de décroissance, notamment à partir de l'exposition à 10 Langmuir [a] de précurseur. En effet, dans le cas du substrat K-SiO_2, le signal Si2p est moins atténué que pour SiO_2, indiquant que le substrat est moins masqué. La seule interprétation plausible de ce résultat est de considérer qu'une partie des groupements carbonyles a disparu du substrat dopé bien que la quantité de tungstène reste identique. Ceci ne peut être le cas que si une partie des molécules de précurseur se décompose, libérant la surface d'une partie des groupements CO.

[a] Le Langmuir est une unité de mesure utilisé lors des dépôts. Un Langmuir correspond a une pression de 1.10^{-6} torr pendant 1seconde.

IV-2-1-1-2-b Etape d'irradiation du précurseur $W(CO)_6$ et retour à la température ambiante

Après irradiation des surfaces, les pics de l'oxygène, dans le cas des deux substrats, se re-décalent vers des énergies de liaison plus faibles indiquant la présence d'espèces plus ioniques en surface. Ce décalage pourrait provenir de la décomposition du précurseur et de sa chimisorption sur les deux substrats. Ce phénomène s'accentue après le retour des substrats à température ambiante (Figure IV.8 – d). Suite à ces deux étapes, le substrat réapparaît, notamment dans le cas du substrat dopé puisque le pic K3p du potassium est à nouveau visible (Figure IV.9 – K-SiO_2 c, d). Il semble que certaines des molécules qui masquaient les substrats aient quitté la surface des échantillons. Il s'agit probablement des molécules qui n'ont pas été irradiées et étaient juste physisorbées sur la surface. La physisorption étant un processus renversable, ces molécules désorbent alors simplement lors du retour à température ambiante.

IV-2-1-1-2-c Cycles chauffage / exposition à l'oxygène

Dans le cas du substrat non dopé, l'exposition à l'oxygène et les chauffages successifs entraînent une augmentation de l'aire du pic de l'oxygène (Figure IV.8 - SiO_2 e à g) (peut-être constitué de plusieurs composantes) et le déplacement graduel du doublet du tungstène vers les énergies de liaison les plus hautes (Figure IV.9 - SiO_2 e à g) c'est à dire vers un composé sensiblement plus oxydé. La forme de ce doublet montre en outre un épaulement vers les plus hautes énergies de liaison pouvant trahir des degrés d'oxydation liés au début de la croissance de plusieurs sous oxydes de tungstène.

Le cas de l'échantillon dopé avec du potassium est totalement différent. En effet, les dernières étapes entraînent l'apparition d'une seconde composante de plus en plus visible au fil des cycles chauffage/exposition à O_2 sur le pic de l'oxygène (Figure IV.8 – K-SiO_2 e à g). Cette nouvelle composante peut être associée à l'apparition d'une nouvelle phase d'oxyde de tungstène. De plus, un nouveau pic est apparu à gauche du massif du tungstène (Figure IV.9 – K-SiO_2 e à g). Ceci pourrait indiquer la croissance d'une phase très particulière d'oxyde de tungstène avec, en tout cas, un degré d'oxydation important, certainement +VI.

IV-2-1-1-2-d Suivi du pic K3p du potassium pendant l'élaboration sur le substrat dopé

Le pic K3p du potassium évolue tout au long de l'élaboration (Figure IV.9 - K-SiO_2). Lors de l'adsorption du précurseur sur le substrat, la disparition du pic K3p indique que le substrat est totalement recouvert de molécules adsorbées. A partir de l'étape d'irradiation du dépôt, le pic du potassium augmente régulièrement jusqu'à être plus important que le pic exhibé par la surface initiale. Si la réapparition du pic dans les premières étapes pourrait être la conséquence du départ de molécules de précurseur de la surface, il semble néanmoins que le potassium contenu dans la couche de SiO_2 migre vers la surface de l'échantillon, lorsque le pic K3p devient plus important qu'initialement. Ce pic évolue tout au long de la croissance en même temps que le massif du tungstène change de forme et se déplace vers des composantes plus oxydées. Cette évolution en parallèle des deux constituants semble indiquer qu'ils ont manifestement une forte affinité l'un pour l'autre et sont liés lors la création des nanophases.

IV-2-1-1-2-e Structures oxydées finales

La décomposition du spectre XPS de la région O1s (Figure IV.11 - a), après la dernière étape de l'élaboration sur le substrat dopé, indique la présence de deux composantes. La première composante située à 532 eV est présente depuis l'analyse de la surface initiale. Elle correspond donc à l'oxygène de l'oxyde de silicium. Cette composante étant visible, elle signifie que le dépôt ne couvre pas toute la surface de l'échantillon. En ce qui concerne la composante majoritaire située à 529 eV, elle pourrait être attribuée à un mélange d'oxyde tungstène potassium. Cette composante est celle qui s'est formée au fur et mesure des étapes de l'élaboration.

Dans les mêmes conditions, la décomposition du massif du tungstène W4f peut être effectuée en utilisant trois composantes plus ou moins oxydées. La composante majoritaire (doublet le plus foncé) se trouve à 36 eV ce qui pourrait correspondre à un degré d'oxydation +VI. Les deux autres composantes étant situées vers des énergies de liaison plus faibles sont révélatrices de composants moins oxydés. Le second doublet plus intense pourrait, en fait, être caractéristique du tungstène métallique (puisque le pic W4f7/2 est situé à 33 eV) dans lequel de l'oxygène serait dissout. En effet, le doublet caractéristique du tungstène métallique est très fin et bien défini alors que de l'oxygène dissout dans la structure entraine un élargissement du pic sans en changer la position. Après le dernier cycle de chauffage/exposition à O_2, le précurseur de tungstène n'est donc pas complètement oxydé et les

nanophases formées semblent être constituées d'au moins deux sous-oxydes et de tungstène métallique avec de l'oxygène dissout.

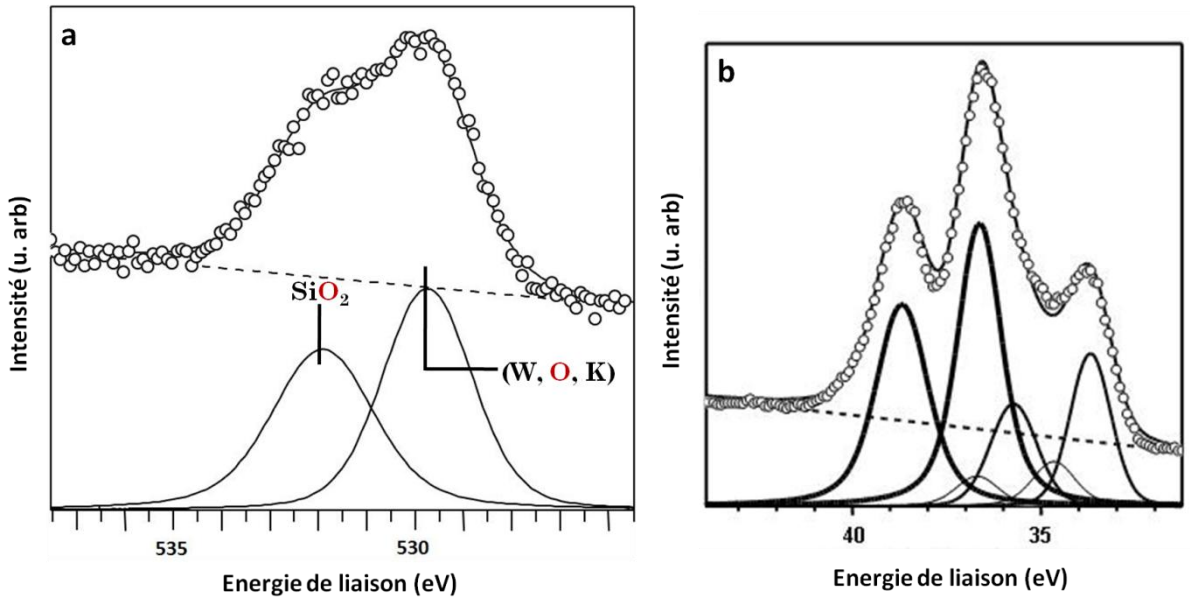

Figure IV.11 – spectres XPS après la dernière étape de l'élaboration pour le substrat dopé a) spectre de la région O1s b) spectre du massif W4f

IV-2-1-1-3 Conclusion

La comparaison des spectres obtenus à chaque étape de l'élaboration pour les deux substrats montre clairement que les phases oxydées sont différentes suivant le substrat sur lequel elles sont élaborées. En effet, les nanostructures élaborées sont plus oxydées dans le cas du substrat contenant du potassium. Ceci indique que le potassium agit sur le précurseur de tungstène lors de la création des phases d'oxyde.

L'affinité manifeste liant le potassium et le tungstène semble induire, même à température cryogénique, un début de décomposition du précurseur. De plus, l'augmentation de l'aire du pic du potassium au fil de l'élaboration, pourrait être la conséquence de cette affinité qui pourrait alors entraîner la migration des atomes de potassium du substrat jusque vers la surface dans les phases d'oxyde de tungstène.

IV-2-1-2 *Croissance de phases d'oxyde de tungstène sur un substrat de TiO_2 rutile (110)*

Si le potassium et le tungstène ont une grande affinité lorsqu'ils sont simultanément sur un substrat de SiO_2 qu'en est-il sur un substrat différent ? Le potassium permet-il d'obtenir des phases plus oxydées sur un substrat de TiO_2 dopé ? Cette étude a été entreprise afin de préciser le rôle du potassium lors de la croissance des phases d'oxyde de tungstène sur un substrat de référence tel qu'un monocristal de TiO_2 rutile (110).

IV-2-1-2-1Principe

Du tungstène, du potassium et de l'oxygène ont été successivement introduits dans le système sous ultra-vide, en suivant des ordres différents de façon à révéler ce qui provient de processus cinétiques et ce qui provient de processus thermodynamiques.

Le dépôt du tungstène métallique a été réalisé par décomposition du précurseur $W(CO)_6$ sur la surface du substrat à une température de 600°C [100]. Le potassium métallique a été déposé par chauffage résistif d'une bande de métal contenant un complexe de potassium libérant ce métal à haute température. L'oxygène quant à lui a été introduit dans le système au cours de recuits sous O_2. Les expériences ont été menées au synchrotron ASTRID à Aarhus (Danemark) sur la ligne SGM1 permettant à la fois l'élaboration et le suivi des étapes *in-situ* par photoémission.

IV-2-1-2-2 Résultats et discussion

IV-2-1-2-2-a Première expérience

Une première expérience, (Figure IV.12), a consisté à insérer les éléments dans le système dans l'ordre suivant : potassium puis tungstène et enfin oxygène. Pour cela, un dépôt de potassium sur la surface (Figure IV.12 - b) puis la décomposition du précurseur (Figure IV.12 - c) suivi par trois chauffages sous oxygène (1000 L) (Figure IV.12 – d, e, f) on été réalisés successivement. Le spectre XPS de la surface initiale indique qu'il est uniquement constitué de titane, d'oxygène et vierge de potassium (Figure IV.12 - a). Après dépôt de potassium métallique sur le substrat, le pic K3p apparaît (Figure IV.12 - b) mais les pics du titane et de

l'oxygène bien qu'un peu atténués sont toujours présents sur le spectre. Ceci pourrait indiquer qu'une monocouche unique et peut-être incomplète de potassium s'est déposée sur le substrat. Par ailleurs, le pic K3p reste présent sur tous les spectres suivants même après décomposition du précurseur du tungstène (Figure IV.12 - c) et les différents cycles chauffage / exposition à l'oxygène.

Aux différents stades de l'élaboration, en lieu et place du doublet W4f du tungstène, c'est un massif de pics qui apparaît. Il est donc possible que diverses phases de différents degrés d'oxydation soient progressivement formées. Néanmoins, il apparaît que les pics du tungstène situés vers les basses énergies de liaison (vers 33 eV) s'atténuent de plus en plus au fil des cycles chauffage/exposition à O_2 en faveur des composantes correspondant à des degrés d'oxydation plus élevés.

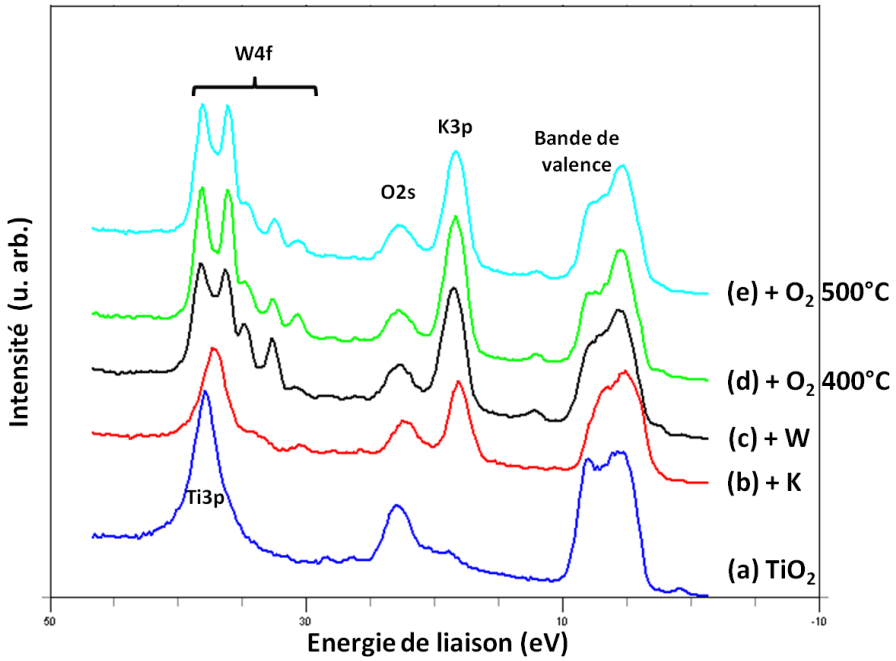

Figure IV.12 – Spectres XPS enregistrés aux différentes étapes de la croissance des nanophases sur TiO_2. a) surface initiale, b) évaporation de potassium sur la surface, c) adsorption de $W(CO)_6$, d) chauffage à 400°C sous oxygène, e) chauffage à 500°C sous oxygène. Energie primaire des photons : 140 eV

IV-2-1-2-2-b Seconde expérience

Cette fois, les éléments ont été insérés dans le système dans l'ordre suivant : tungstène puis potassium et enfin oxygène. Aussi, du potassium a-t-il été évaporé sur une surface de TiO_2 où du tungstène avait déjà été déposé. Le système obtenu est ensuite soumis à un chauffage sous

oxygène. Chaque étape de l'élaboration des phases d'oxyde de tungstène a été analysée successivement *in situ* par photoémission (Figure IV.13). Le spectre obtenu après dépôt du tungstène (Figure IV.13 - b) est très différent de celui obtenu dans l'expérience précédente (Figure IV.12 - c). En effet, le massif du W4f est mal défini et comporte moins de composantes oxydées que lorsque le potassium est initialement présent. Cependant, après ajout de potassium sur la surface, le massif de tungstène évolue. En effet, la contribution Ti3p du titane qui se superpose au massif W4f semble avoir diminuée et le massif W4f s'est déplacé vers des énergies de liaisons plus élevées correspondant à des composés plus oxydés. Après les chauffages sous oxygène, le massif W4f est très bien défini et est constitué d'une composante dominante correspondant à du tungstène très oxydé, probablement à l'état +VI.

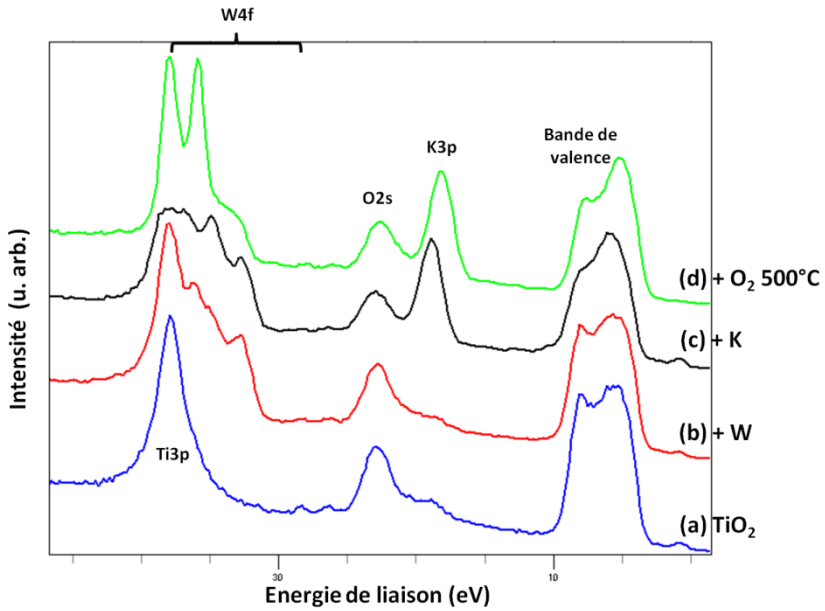

Figure IV.13 – Spectres XPS enregistrés aux différentes étapes de la croissance des nanophases sur TiO_2. a) surface initiale, b) adsorption de $W(CO)_6$, c) évaporation de potassium sur la surface, d) chauffage à 500°C sous oxygène. Energie primaire des photons : 140 eV

IV-2-1-2-2-c Troisième expérience

En dernier lieu, les éléments ont été insérés dans le système dans l'ordre suivant : tungstène puis oxygène et enfin potassium. Pour cela, du tungstène a été déposé sur le substrat (Figure IV.14) puis partiellement oxydé lors d'un recuit sous oxygène (Figure IV.14). Du potassium est ensuite déposé sur la surface. Cet ajout entraîne de nouveau une modification des composantes du massif W4f. La forme du massif indique que même si le pic du titane est

toujours présent, les phases élaborées semblent s'oxyder du fait de l'ajout de potassium. Après un chauffage sous oxygène supplémentaire, la composante oxydée du tungstène devient, encore une fois, très nettement la composante majoritaire.

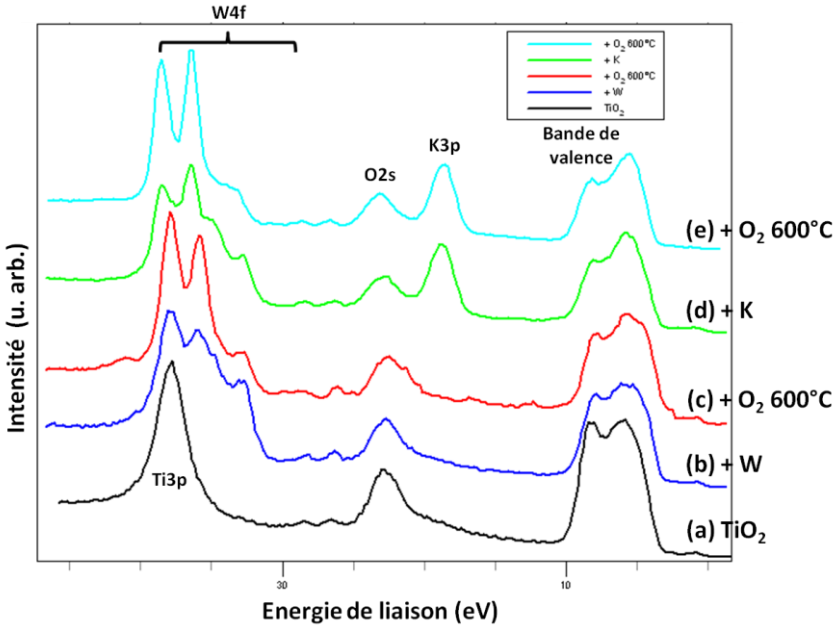

Figure IV.14 - Spectres XPS enregistrés aux différentes étapes de la croissance des nanophases sur TiO_2. a) surface initiale, b) adsorption de $W(CO)_6$, c) chauffage à 500°C sous oxygène, d) évaporation de potassium sur la surface, e) chauffage à 500°C sous oxygène. Energie primaire des photons : 140 eV

IV-2-1-2-3 Structures oxydées finales des trois expériences

Les différentes nanostructures élaborées ont été comparées (Figure IV.15). Les massifs W4f les représentants ont tous des formes similaires, il est donc probable que les trois structures finales soient relativement équivalentes en composition. Ils sont constitués de deux pics intenses puis d'une traine vers les énergies de liaison plus faibles. Pour chacun des trois spectres, le pic du titane Ti3p apporte sa contribution au massif et se retrouve donc intégré dans l'aire du pic ayant la plus grande énergie de liaison. Le reste du massif pourrait être constituée de plusieurs sous oxydes dont notamment un oxyde de degré +VI correspondant en partie au second pic intense du massif.

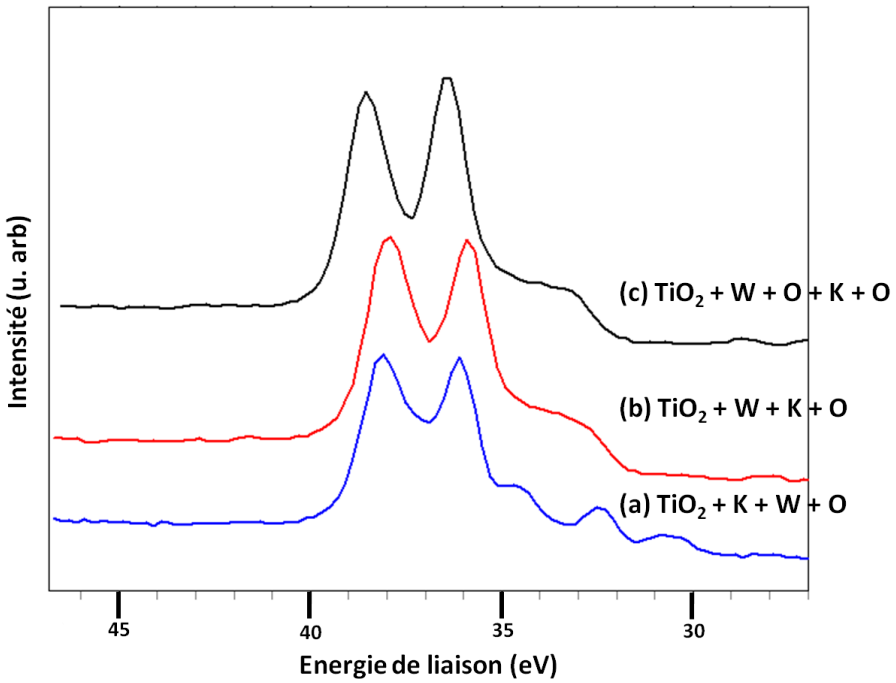

Figure IV.15 – Spectres XPS de la région W4f après la dernière étape de l'élaboration
a) expérience n°1 b) expérience n°2 c) expérience n°3

IV-2-1-2-4 Conclusion

Au vue des constations établies lors de ces trois expériences, il semble que quel que soit l'ordre dans lequel on insère les éléments tungstène, potassium et oxygène dans le système, la présence du potassium entraîne une augmentation du degré d'oxydation des phases crées. Ce processus n'étant pas ou en tout cas peu lié à l'ordre des choses, il est très certainement d'ordre thermodynamique.

IV-2-1-3 *Le potassium et l'élaboration des phases d'oxyde de tungstène*

En conclusion de ces expériences sur différents substrats, il semble que le potassium joue toujours le même rôle lors des élaborations. Quel que soit le substrat, les phases élaborées sont plus oxydées lorsque le potassium est présent dans le protocole de synthèse. En comparant les phases obtenues pour chacun des deux substrats (Figure IV.16), il est difficile de conclure si l'une des phases est plus oxydée que l'autre. En effet, dans cette comparaison il faut tenir compte de la composante Ti3p qui est présente dans le massif du W4f de la structure élaborée sur TiO_2. En revanche, les contributions des sous-oxydes semblent moins nom-

breuses dans le cas de phases élaborées sur TiO_2 que sur le *wafer* de silicium Si les phases obtenues semblent un peu plus oxydées sur le substrat de TiO_2, cela pourrait provenir des différences dans les protocoles expérimentaux. En effet, dans le cas du TiO_2, le chauffage de l'échantillon est réalisé en même temps que l'apport d'oxygène entraînant ainsi une croissance accrue des composantes oxydées.

Les différentes expériences ont révélé la forte affinité du potassium et du tungstène l'un pour l'autre. En effet, il semble qu'indépendamment du substrat sur lequel ils se trouvent et même de leur ordre d'arrivée lors de l'élaboration, le potassium et le tungstène présentent une très forte affinité l'un pour l'autre, notamment si de l'oxygène participe au système.

Au cours de l'élaboration, le potassium peut aussi tenir le rôle de catalyseur de la décomposition du précurseur de tungstène. Dès que les deux espèces sont en présence, les massifs W4f enregistrés évoluent vers des énergies de liaison plus élevées correspondant donc à des composantes plus oxydées.

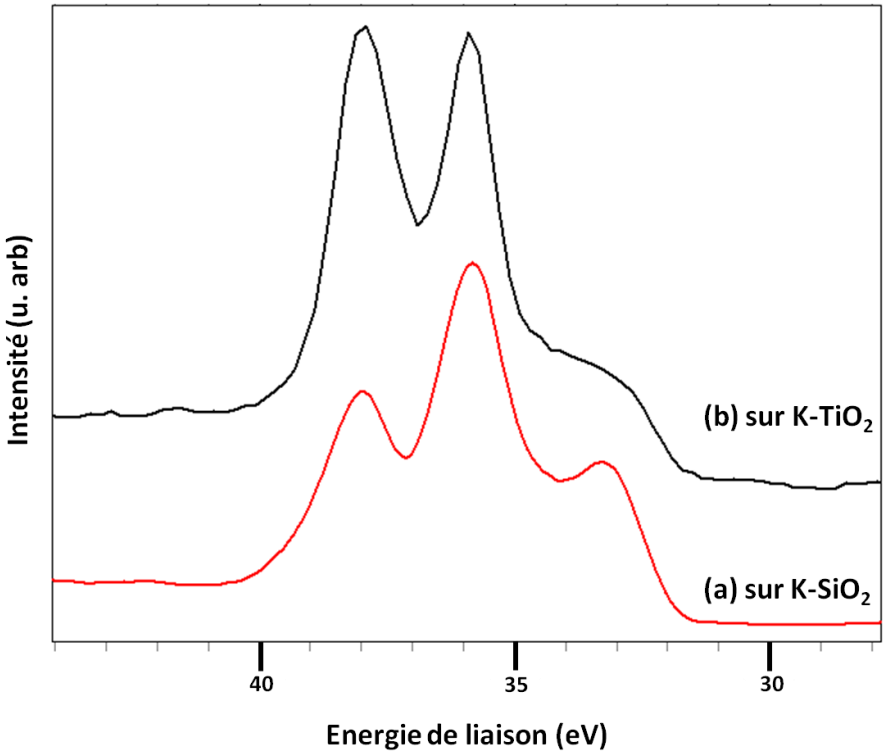

Figure IV.16 – Spectres XPS de la région W4f après la dernière étape de l'élaboration
a) substrat de K-SiO_2 b) substrat de TiO_2

IV-2-2 La cristallographie des nano-objets de WO_x : une étude par EXAFS de surface

Si l'affinité manifeste du tungstène pour le potassium (ou du potassium pour le tungstène) lors de l'élaboration de nanophases de WO_x sur les substrats K-TiO_2 et K-SiO_2 est une donnée importante, elle n'est pas suffisante pour comprendre la formation d'un bronze de tungstène sur le mica. Aussi, des expériences ont-elles été menées sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL pour tenter de suivre la structure cristalline des phases élaborées en présence de potassium lors des premiers instants de la croissance. La technique analytique utilisée est l'EXAFS de surface qui peut permettre de suivre l'ordre à courte distance autour du tungstène lors de l'élaboration.

IV-2-2-1 *Principe de l'expérience*

Les substrats utilisés étaient des monocristaux de TiO_2 (110) rutile dopés ou non par du potassium. Le substrat sans potassium a servi de référence et de point de comparaison pour tenter de mettre en évidence le rôle du potassium lors de la création de la phase de type K-WO_x. Sur chaque substrat, les étapes ont été suivies *in situ* par EXAFS de surface au seuil L_{III} du tungstène. Comme dans les cas des expériences menées par photoémission, pour des raisons techniques liées à l'ultravide, la croissance de l'oxyde a été réalisée en deux étapes. Dans le cas présent, du tungstène a tout d'abord été déposé à température ambiante avant de subir une oxydation sous oxygène moléculaire à diverses températures.

IV-2-2-2 *Le dépôt de tungstène*

La première étape a consisté à évaporer du tungstène métallique (l'équivalent de quelques nanomètres) sur la surface des monocristaux. Après cette étape, les spectres d'absorption des deux surfaces (Figure IV.17) ont été enregistrés. Le pré-seuil, le post-seuil et l'énergie du seuil ont été définis afin de retirer le fond continu. Pour chaque spectre (cf. Figure IV.17), le seuil d'absorption du tungstène produit une raie blanche.

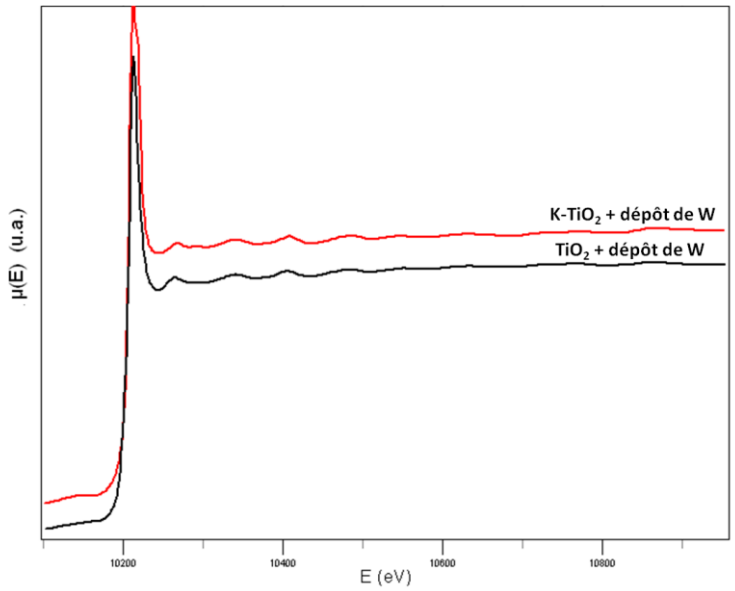

Figure IV.17 – Spectres EXAFS expérimentaux après dépôt de tungstène sur un substrat monocristallin de TiO_2 et sur un substrat monocristallin de K-TiO_2. Expériences réalisées au seuil L_{III} du Tungstène.

La raie blanche a été intégrée dans le fond continu. Les oscillations EXAFS ont ensuite été extraites des spectres (Figure IV.18).

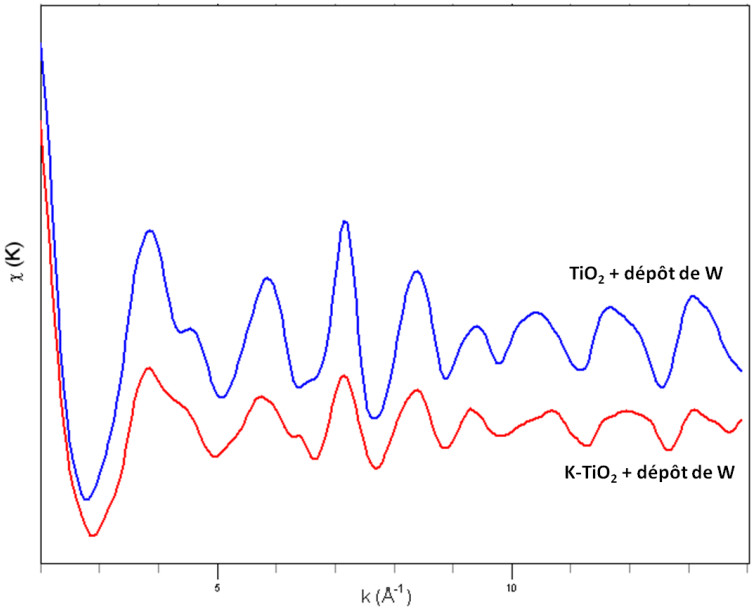

Figure IV.18 – oscillations EXAFS après dépôt de tungstène sur les deux substrats

Lors du traitement du signal avec le logiciel *Athena*, la majeure partie de la raie blanche a été incluse dans le fond continu mais la partie résiduelle peut néanmoins influencer l'extraction des oscillations et leur intensité.

Les maxima et minima constituant les oscillations EXAFS des spectres expérimentaux après le dépôt du tungstène métallique sur les deux surfaces sont placés environ aux mêmes endroits. En revanche, l'intensité et la forme de ces oscillations varient sensiblement. Les oscillations caractéristiques observées dans le cas de la croissance réalisée sur le substrat de TiO_2 non dopé (Figure IV.18 - oscillations bleues) sont sensiblement plus fines et plus intenses que celles enregistrées dans le cas du substrat dopé par du potassium (Figure IV.18 – oscillations rouges). Aux vues des similitudes notées entre les deux types de spectres expérimentaux, deux hypothèses sont à considérer : soit le potassium ne se trouve pas parmi les proche voisins soit il perturbe extrêmement peu la structure globale des phases obtenues. Dans tous les cas, le rôle du potassium semble très difficile à mettre en évidence par EXAFS de surface.

IV-2-2-3 *La tentative d'oxydation des dépôts de tungstène*

Après le dépôt de tungstène, les échantillons ont été recuits sous oxygène à différentes températures afin de tenter former une phase oxydée. L'évolution des oscillations (Figure IV.19) lors de ces chauffages sous oxygène a notamment été suivie pas à pas pour le substrat dopé avec le potassium. Le suivi de ces oscillations dans le cas du substrat référence exempt de potassium donne un résultat similaire.

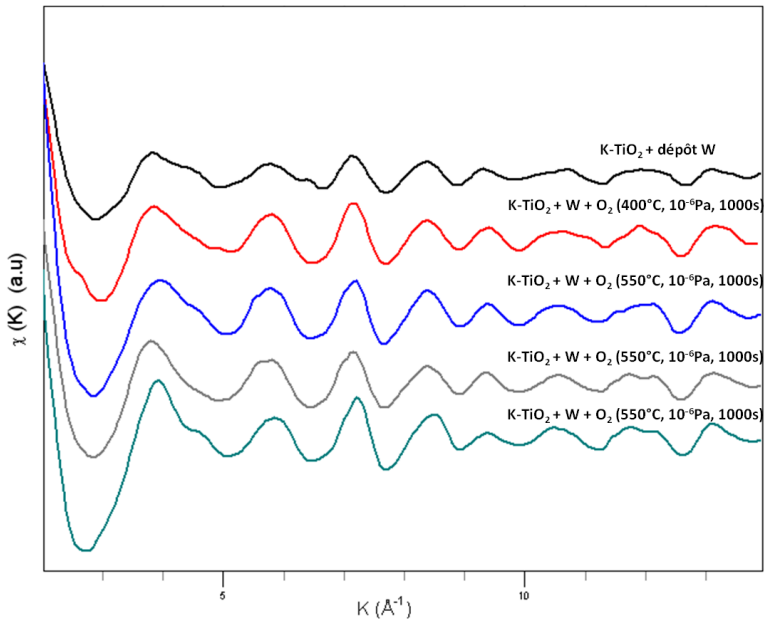

Figure IV.19 – Suivi de l'évolution des oscillations EXAFS au cours de l'élaboration

Les oscillations (Figure IV.19 - spectre noir) observées après le dépôt de tungstène n'évoluent que très peu lors des recuits. En effet, les positions des oscillations ne changent pratiquement pas. En revanche, au fur et à mesure des étapes, la forme des premiers pics se dessine de plus en plus et leur intensité augmente. Notamment, entre 3 et 9 $Å^{-1}$, les oscillations apparaissent de mieux en mieux définies et une nouvelle oscillation apparaît entre 4 et 5 $Å^{-1}$. Ce constat semble donc indiquer que lors des recuits la structure locale autour du tungstène évolue très peu, signifiant que la phase obtenue à température ambiante est très métastable.

Dans le cas du substrat référence, les intensités augmentent et les oscillations sont aussi plus fines après ajout d'oxygène. En revanche, une comparaison entre les oscillations observées pour l'échantillon de référence et pour l'échantillon dopé (Figure IV.20) montre que la nouvelle oscillation qui apparaissait entre 4 et 5 $Å^{-1}$ est quasiment absente du spectre de la référence.

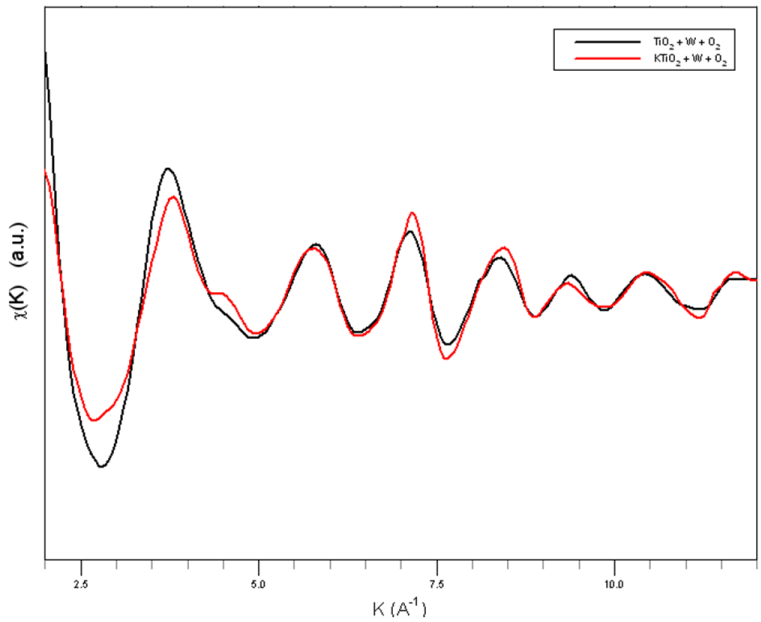

Figure IV.20 – Comparaison des oscillations expérimentales (dernière étape). En noir : substrat de TiO_2, En rouge : substrats de TiO_2 dopé avec du potassium

Le plus grand changement a donc lieu pour des distances éloignées de l'atome absorbeur. Les oscillations représentant des atomes proches de celui-ci ne voient leur intensité augmentée que très légèrement. Parmi d'autres hypothèses, l'intensité des oscillations peut être simplement liée au nombre d'atomes disposés à égale distance de l'atome absorbeur. Ainsi, il semble que les proches voisins de l'atome absorbeur restent aux mêmes distances mais que leur nombre pourrait augmenter.

IV-2-2-4 *Comparaison des distributions radiales des premiers voisins et des oscillations EXAFS*

Le spectre obtenu après la série de recuits pour chaque substrat a tout d'abord été comparé aux données expérimentales et théoriques trouvées dans la littérature puis simulé. Les distributions radiales (Figure IV.21) des premiers voisins autour de l'atome absorbeur de tungstène ont été extraites des spectres expérimentaux pour chacun des deux substrats.

Comme pour les oscillations EXAFS, les pics indiquant les distances entre l'atome absorbeur et ses voisins ont des formes et des positions similaires pour les deux substrats. Seules les intensités et la forme des pics placés à 1,5 Å et 4,5 Å diffèrent.

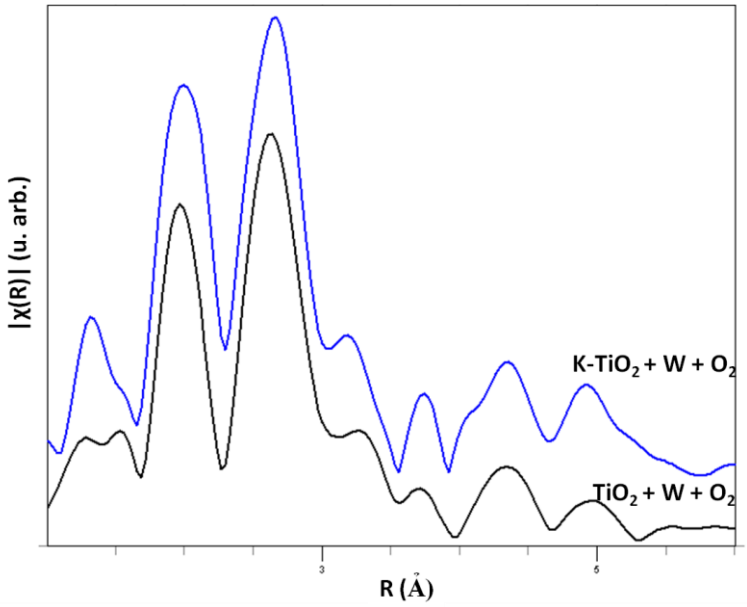

Figure IV.21 – Distributions radiales extraites des spectres expérimentaux pour les deux surfaces analysées

Les spectres EXAFS expérimentaux des structures inconnues ont, tout d'abord, été comparés au spectre EXAFS d'une poudre de WO_3 monoclinique enregistré dans des conditions similaires (la poudre étant plaquée sur une feuille d'indium, la mesure est faite par fluorescence) sur la ligne SAMBA. Seul le premier pic de la distribution radiale a une position et une forme comparable à ceux obtenus pour les structures inconnues. Ce pic correspond à la distance entre le tungstène et un atome d'oxygène de la structure WO_3. En revanche, le reste du spectre ne correspond en rien à la distribution radiale du WO_3 monoclinique. Les oscillations EXAFS et la distribution radiale de la poudre de WO_3 monoclinique ont ensuite été comparées aux oscillations (Figure IV.22 - oscillations m-WO_3) et à la distribution (Figure IV.22 - distribution m-WO_3) obtenues par l'équipe du Professeur Michalowicz [25]. L'accord entre les spectres étant bon, les spectres expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus par Michalowicz pour différentes structures cristallographiques et différentes stœchiométries des oxydes de tungstène.

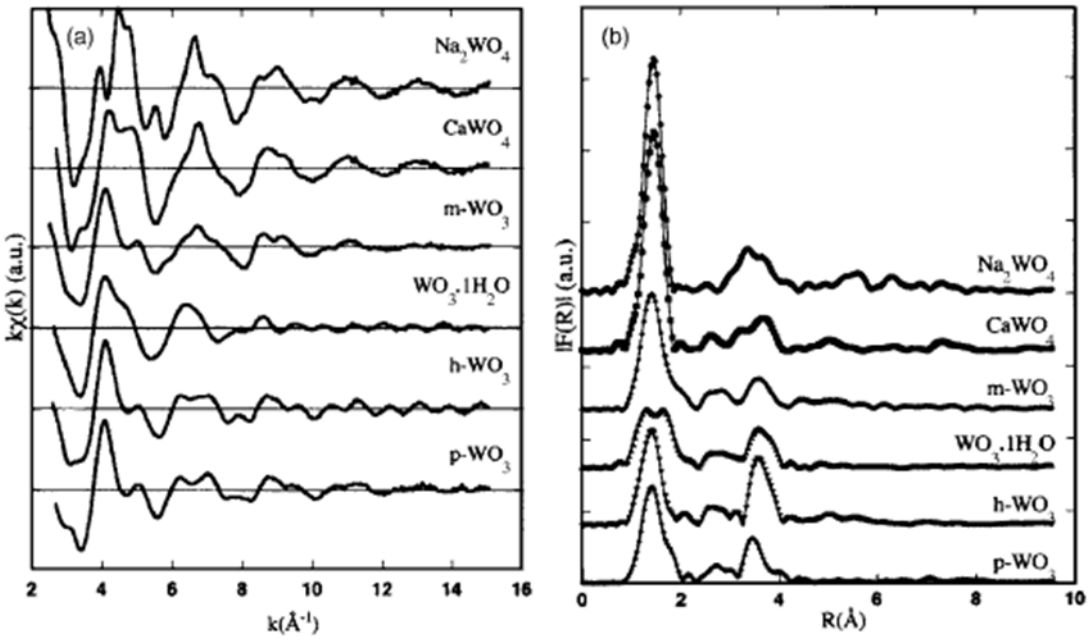

Figure IV.22 – à gauche : Oscillations EXAFS de différents oxydes de tungstène; à droite : Distribution radiale de différents oxydes de tungstène ; p-WO_3 : WO_3 pyrochlore, h-WO_3 : WO_3 hexagonal, $WO_3.1H_2O$: hydrate de WO_3, m-WO_3 : WO_3 monoclinique, $CaWO_4$: tungstate de calcium, Na_2WO_4 : tungstate de sodium D'après les expériences réalisées par l'équipe de A. Michalowicz

Il a été montré dans cette publication que la première distance correspondait, pour les différents oxydes de tungstène testés, à la distance entre un tungstène et un oxygène. Certains pics des distributions radiales ont des positions similaires mais leur forme et leur intensité diffèrent d'un oxyde à l'autre. En comparant avec les structures inconnues élaborées ici, certaines formes et intensités pourraient correspondre. Cependant, aux vues des résultats des différentes comparaisons effectuées, la simulation d'une seule structure ne suffit pas à décrire les oscillations des structures élaborées. En effet, ces dernières pourraient être constituées de différentes phases d'oxyde de tungstène voire de tungstène métallique. Des analyses ex-situ par XPS ont donc été réalisées à ce stade du traitement des données pour circonscrire quelques hypothèses.

IV-2-2-5 *Analyses XPS complémentaires des échantillons*

Afin de concevoir une hypothèse de travail pour la simulation des structures inconnues, la chimie des échantillons a donc été étudiée par photoémission ex-situ, c'est à dire après stoc-

kage sous air des échantillons pendant quelques semaines. L'analyse s'est focalisée sur les signaux relatifs aux substrats (Ti2p et K2p) et aux dépôts (W4f).

Pour les deux substrats, les objets élaborés ont des compositions chimiques presque similaires. Deux composantes ont été extraites des spectres des régions W4f. Elles correspondent à du tungstène sous formes oxydées. De plus, le taux de potassium étant très important dans le substrat de TiO_2 dopé, une composante du potassium (K3s) doit être extraite du massif W4f.

Le rapport des intensités enregistrées *I(W)/I(Ti)* en intégrant l'aire sous chaque courbe ont été tracés en fonction de l'angle d'analyse (Figure IV.23_carrés blancs).

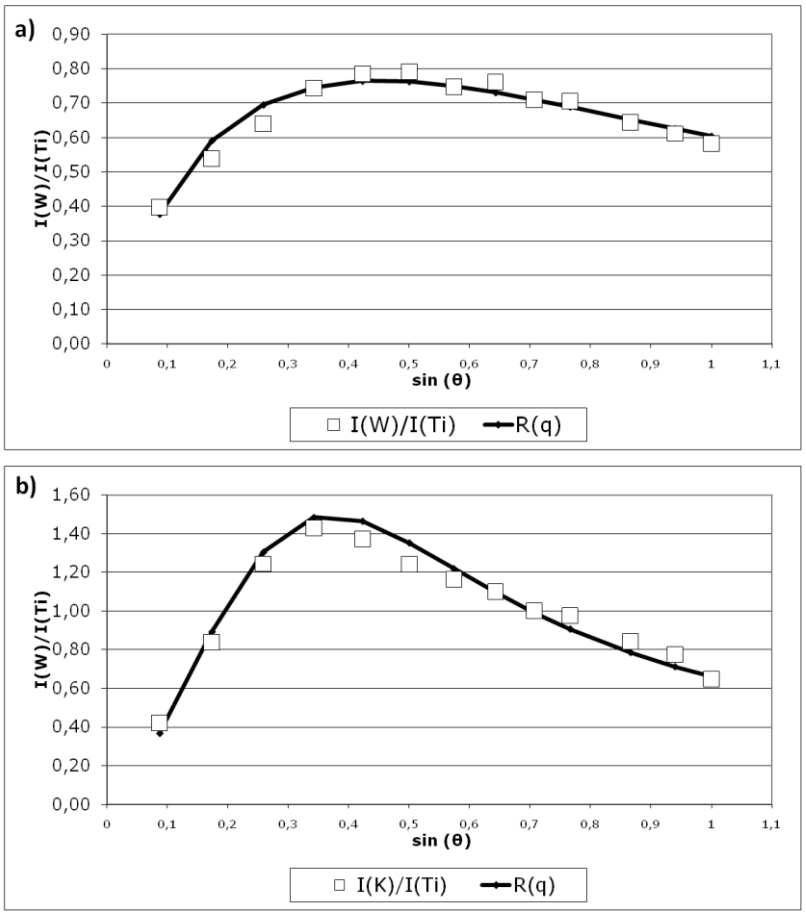

Figure IV.23 – Rapports des intensités du Tungstène sur le Titane en fonction de l'angle d'analyse
a) : pour le substrat de référence ; b) : pour le substrat dopé avec du potassium

Pour les deux substrats, les courbes obtenues ont une forme de cloche. Celle-ci est plus accentuée dans le cas du dépôt réalisé sur le substrat dopé avec le potassium. La forme de la courbe indique notamment que lorsque l'échantillon est perpendiculaire au détecteur

l'intensité du signal du Ti2p est grande alors qu'elle diminue lorsque l'échantillon est incliné pour ensuite ré-augmenter lorsque l'angle d'analyse est presque parallèle au détecteur. Le dépôt de tungstène semble donc se trouver à l'intérieur même du substrat ce qui suggère une forme d'encapsulation des phases contenant le tungstène par le substrat de TiO_2.

La méthode de Fadley usuellement utilisée pour calculer le taux de recouvrement et l'épaisseur de dépôts sur des substrats a été modifiée et complétée de façon à prendre en compte une couche d'oxyde de titane recouvrant les nanophases d'oxyde de tungstène. Pour cela, l'intensité enregistrée du signal du titane a été décomposée en deux signaux (Eq. IV.6), l'un en provenance du titane du substrat (Eq. IV.7) et l'autre en provenance du titane de la couche superficielle (Eq. IV.8). La simulation du signal du tungstène prend donc en compte le passage au travers d'une fine couche de TiO_2 (Eq. IV.9).

$$I_W/I_{Ti} = I_W/(I_{Ti_{sub}} + I_{Ti_{over}})$$

Eq. IV.6

$$I_{(Ti_{sub})} = I_{0_{Ti_{sub}}}((1-\gamma) + \left(\gamma.\exp\left(-\left(\frac{d_1}{\lambda_{Ti}.sin\theta}\right)\right)\right))$$

Eq. IV.7

$$I_{Ti_{over}} = I_{0_{Ti_{over}}}\gamma(1-\exp\left(-\left(\frac{d_2}{\lambda_{Ti}sin\theta}\right)\right))$$

Eq. IV.8

$$I_W = I_{0_W}.\gamma\left(1-\exp\left(-\left(\frac{d_1}{\lambda_W sin\theta}\right)\right)\right).\exp\left(-\left(\frac{d_2}{\lambda_W sin\theta}\right)\right)$$

Eq. IV.9

avec I_x les intensités théoriques de chaque espèce, I_0 l'intensité transmise, λ_W le libre parcours moyen du tungstène, λ_{Ti} le libre parcours moyen du titane, θ l'angle d'analyse, γ le taux de recouvrement des nanophases sur le substrat de TiO_2, d_1 l'épaisseur de la couche d'oxyde de tungstène formée et d_2 l'épaisseur de la couche superficielle de TiO_2. La courbe des rapports des intensités I_W/I_{Ti} obtenus par la simulation (Figure IV.23_courbe noire) est ajustée grâce aux paramètres d_1, $d_2$et γ afin que la courbe théorique soit superposée à la courbe expérimentale.

Il est donc possible de simuler la forme en cloche de ces courbes, grâce au nouveau terme correspondant à une couche, supposée totalement couvrante, de TiO_2 au dessus du dépôt.

A l'aide du nouveau modèle d'atténuation, la courbe simulée (Figure IV.23 - courbes noires) peut parfaitement ajuster la courbe expérimentale. De cette façon, les épaisseurs du dépôt et de la couche couvrante peuvent être déduites pour les dépôts réalisés pour chacun des deux substrats. Dans le cas du dépôt sur l'échantillon référence, des ilots de WO_x de 4,1 nm d'épaisseur avec un taux de recouvrement de 0,45 sont apparemment encapsulés sous 0,17 nm de TiO_2. En revanche, pour l'échantillon dopé avec le potassium, un dépôt de 2,35 nm d'épaisseur serait totalement couvrant et recouvert, comme pour l'échantillon référence, d'une couche de 0,21 nm de TiO_2.

Si l'encapsulation des structures commence lors du dépôt de tungstène, cela pourrait expliquer pourquoi les oscillations EXAFS restent relativement constantes tout au long de l'expérience et ne correspondent pas à un oxyde de tungstène totalement oxydé. En effet, dans ce cas et quel que soit le substrat (dopé potassium ou non), si les structures sont encapsulées l'oxygène ajouté ne pourra pas conduire à une oxydation supplémentaire puisqu'il ne se trouvera pas au contact du tungstène et les oscillations EXAFS changeront peu.

IV-2-2-6 *Simulation de structures et comparaison avec les oscillations EXAFS*

La mise en évidence du processus d'encapsulation ainsi que les spectres obtenus lors du dépôt de tungstène sur les substrats laisse penser que le tungstène réagit avec l'oxygène des substrats dès les premières étapes de la croissance. Cette hypothèse avait déjà été avancée dans le cadre d'une étude [61] XANES et EXAFS d'oxydes de tungstène supportés sur des poudres de TiO_2 et Al_2O_3. En effet, un modèle proposait la présence de ponts W-O avec le substrat de TiO_2 et de liaisons W-O-W entre les groupes d'oxydes de tungstène.

En prenant en compte les différents résultats obtenus jusqu'ici (distances appartenant au tungstène métallique, tungstène présent à l'intérieur même du substrat, …), des structures complémentaires ont donc été simulées, notamment des clusters contenant :

- des atomes de tungstène en substitution sur les sommets de la structure rutile du TiO_2 (a = 0.459 nm, c = 0.296 nm, P42/mnm) le tungstène remplaçant le titane (0,0,0),
- un atome de tungstène au centre de la structure rutile (a = 0.459 nm, c = 0.296 nm, P42/mnm), le tungstène étant en substitution du titane (0,5 ; 0,5 ; 0,5),
- des oxygènes interstitiels dans la structure cubique du tungstène métallique (a = 0.316 nm, Im-3m)
- …

Les distributions radiales obtenues à partir des spectres expérimentaux ont ensuite été comparées aux simulations de chaque nouvelle structure (Figure IV.24 et Figure IV.25).

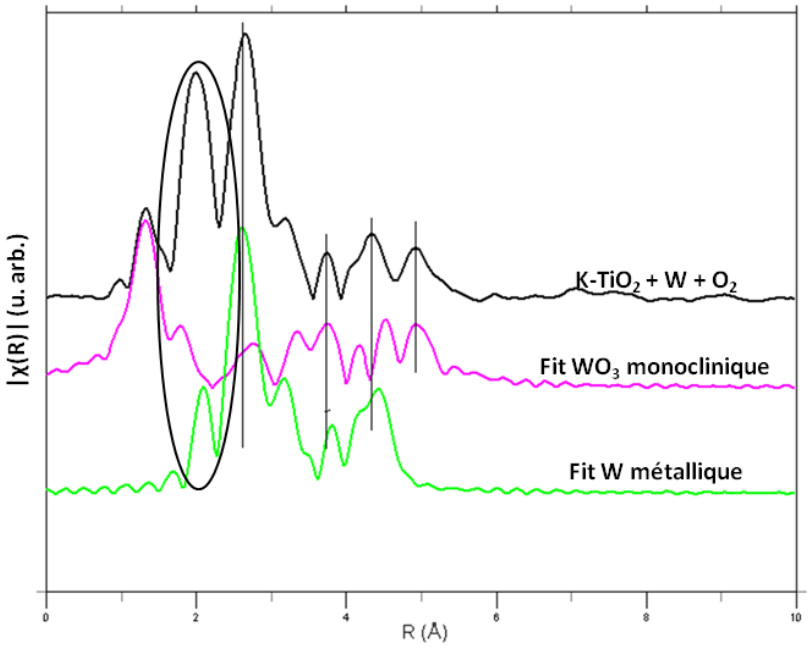

Figure IV.24 – Comparaison des distributions radiales pour le substrat K-TiO_2 avec les simulations d'une structure WO_3 monoclinique et de la structure cubique du tungstène métallique

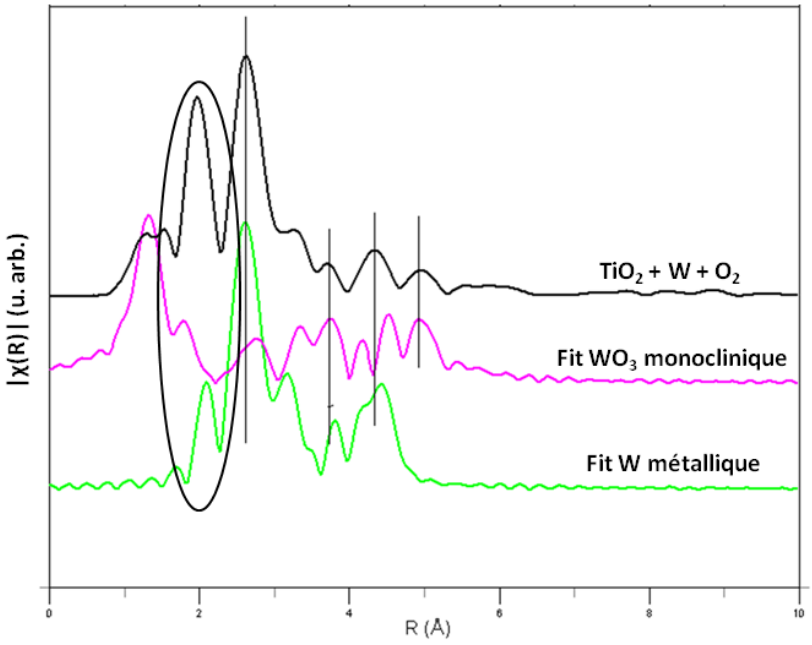

Figure IV.25 - Comparaison des distributions radiales pour le substrat TiO_2 avec les simulations d'une structure WO_3 monoclinique et de la structure cubique du tungstène métallique

Dans le cas du substrat de TiO_2 et du substrat de TiO_2 dopé potassium, la comparaison des distributions radiales (Figure IV.24 et Figure IV.25) pour l'expérience et pour les simulations montre qu'une partie des pics expérimentaux ont des distances et des formes de pics proche de la simulation obtenue pour un cluster de tungstène métallique. D'autre part, certains autres pics peuvent correspondre aux pics provenant de la simulation de WO_3 monoclinique. En revanche, certains pics (voir Figure IV.24 et Figure IV.25) ne correspondent ni à la simulation du tungstène métallique ni à celle de l'oxyde de tungstène. Ces pic étant présents dans le cas d'un substrat dopé ou non, ils ne peuvent provenir d'une distance W-K mais pourraient correspondre à une distance entre un atome de tungstène et un des atomes de la structure rutile (oxygène ou titane).

Etant donné la complexité du système, les oscillations EXAFS enregistrées ne proviennent assurément pas d'une unique structure mais de plusieurs. Afin d'interpréter le plus précisément possible les résultats expérimentaux, ceux-ci ont été ajustés à partir de combinaisons linéaires des spectres simulés pour du tungstène métallique, du WO_3 monoclinique et des atomes de tungstène placé en substitution dans la structure de TiO_2 rutile. Les ajustements entre expérience et simulation ont alors été effectués directement à partir des oscillations EXAFS.

Dans le cas de dépôts réalisés sur un substrat de TiO_2 non dopé, la Figure IV.26 montre le résultat du meilleur ajustement. Celui-ci correspond aux proportions de phases suivantes : environ 60 % de tungstène métallique, 20 % de WO_3 monoclinique et 20 % de « tungstène en substitution sur les sommets de la structure de TiO_2 ».

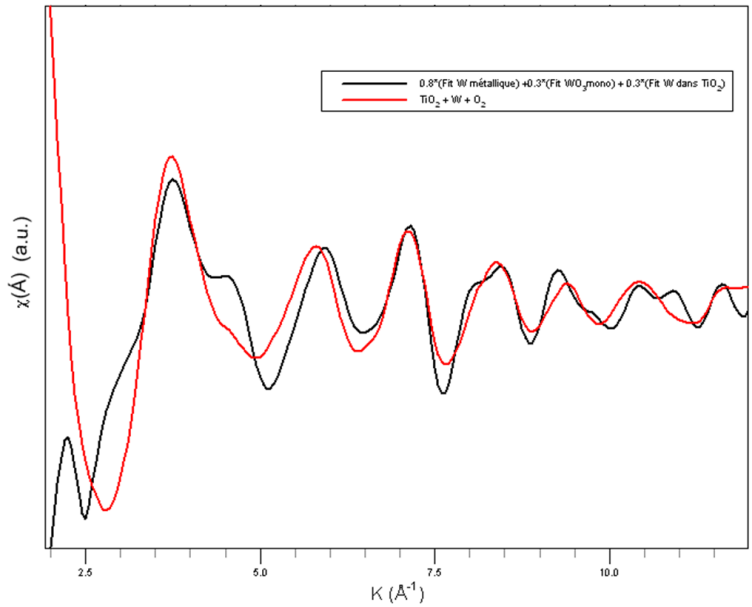

Figure IV.26 – Comparaison des oscillations EXAFS expérimentales et d'une simulation avec les trois structures.

La forme et l'intensité des oscillations à partir de la troisième oscillation du spectre simulé (Figure IV.26_oscillations noires) sont en assez bon accord avec les oscillations expérimentales (Figure IV.26_oscillations rouges). En revanche, le début du spectre simulé ne correspond pas parfaitement au spectre expérimental. Cette différence pourrait provenir d'un retrait incorrect de la raie blanche du fond continu.

Dans le cas de dépôts réalisés sur un substrat de TiO_2 dopé avec du potassium, pour simuler la structure expérimentale les trois mêmes phases ont été utilisées dans des proportions assez équivalentes : environ 55% de tungstène métallique, 22,5% de WO_3 monoclinique et 22,5% de « tungstène en substitution sur les sommets de la structure de TiO_2 ». Cependant, les intensités des pics simulés sont un peu différentes et leurs positions respectives semblent légèrement décalées. Ceci pourrait être un effet de la présence du potassium au sein des phases qui ont été formées sans que cela ne soit véritablement démontrable.

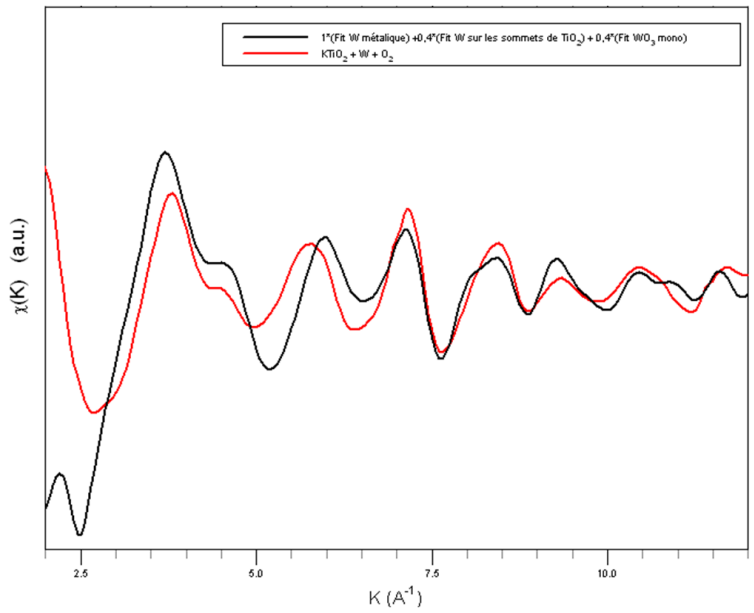

Figure IV.27 - Comparaison des oscillations EXAFS expérimentales et d'une combinaison linéaire de trois structures

IV-2-2-7 *Conclusion*

La majeure partie des spectres EXAFS expérimentaux peut être simulée comme une combinaison d'atomes de tungstène en site interstitiel dans une structure rutile, de trioxyde de tungstène et de tungstène métallique. Néanmoins, l'expérience n'a pas permis de mettre en évidence de façon claire le rôle du potassium dans la croissance de structures d'oxyde de tungstène sur un substrat de TiO_2. Le système avec ou sans potassium reste délicat à simuler et d'autres structures (peut-être avec des paramètres de maille différents) devraient être simulées afin d'aboutir à un meilleur accord entre les oscillations expérimentales et la simulation. En particulier, les systèmes déjà simulés devraient être relaxés afin de tenir compte de l'influence du diamètre de l'atome de tungstène sur la structure.

En revanche, il a été clairement démontré que les nanostructures obtenues ne coïncident pas avec la structure stable WO_3 monoclinique ni avec aucune autre forme simple d'oxyde de tungstène. En outre, les structures étant encapsulées au sein du substrat, le tungstène est donc lié à des atomes d'oxygène ou de titane du substrat. Cet effet n'a pas pu être introduit dans la simulation du fait de la complexité du système.

IV-3 **Conclusion**

Dans ce chapitre, le rôle fondamental du potassium lors de la croissance de nanophases d'oxyde de tungstène et l'affinité manifeste entre le potassium et le tungstène ont été mis en évidence. En effet, après l'utilisation d'une méthode simple de dopage, du potassium a été inséré dans deux substrats : du TiO_2 sous forme de poudre et de monocristaux et des wafers de silicium bruts. Lorsque la technique de déposition nécessite l'adsorption de précurseurs $W(CO)_6$, le potassium semble, en outre, permettre la décomposition partielle de celui-ci et aider à la formation de phases plus oxydées. De plus, quel que soit l'ordre dans lequel le potassium est introduit dans le système lors de l'élaboration, notamment avant ou après l'introduction du tungstène, le potassium semble toujours jouer le même rôle, c'est à dire se lier avec le tungstène et aider à l'apparition des phases les plus oxydées.

Chapitre V – La croissance et la stabilité des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène

Sommaire

Chapitre V – La croissance et la stabilité des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène 115

V-1 - La croissance des nanobâtonnets sur le mica 116

V-1-1 Comment obtenir des indices sur le mode de croissance ? 116

V-1-2 Comment poussent les nanobâtonnets de WO_3 ? 122

V-2 - Stabilité des nanobâtonnets 125

V-2-1 Influence du temps et de la température de recuit sur la morphologie des nanobâtonnets 126

V-2-2 La cristallographie des nanobâtonnets est-elle influencée par la température de recuit ? 130

V-2-3 Le potassium et les nanobâtonnets recuits 135

V-2-4 Discussion 137

V-2-5 Conclusion 139

V-3 Conclusion 140

Dans ce chapitre seront développés les expériences menées et les résultats obtenus afin de définir des hypothèses concernant le mode de croissance des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène. L'étude de leur stabilité thermique tant en ce qui concerne l'aspect morphologique que l'aspect cristallographique y est aussi développée.

V-1 - La croissance des nanobâtonnets sur le mica

Les chapitres précédents ont montré que, sur un substrat de mica de type muscovite, les nanobâtonnets d'oxyde de tungstène poussent en épitaxie, essentiellement avec une structure cristallographique hexagonale et que le potassium joue un rôle important dans cette croissance. La question du mode de croissance reste cependant en suspend. Comment et pourquoi ces nanobâtonnets se forment-ils sur la surface ?

V-1-1 Comment obtenir des indices sur le mode de croissance ?

V-1-1-1 *Apport de la photoémission*

Ne pouvant pas suivre pas-à-pas la croissance des nanobâtonnets du fait de la spécificité du montage expérimental, une analyse XPS en angle variable a été réalisée sur un échantillon de mica recouvert de nanobâtonnets percolant, de façon à minimiser les effets de charges induits par le faisceau d'électrons incidents. L'analyse XPS en angle variable permet d'obtenir des renseignements concernant la morphologie d'un dépôt sur un substrat. La morphologie des nanobâtonnets ayant été étudiée en détails dans le chapitre III, cette étude pouvait paraître superflue. Cependant, cette analyse pouvait éventuellement mettre en évidence de nouveaux éléments indétectables par les différents types de microscopie précédemment utilisés. L'échantillon étudié ici présentait en surface du mica un dépôt visible annonciateur de bâtonnets de WO_3 observables par microscopie optique.

Les signaux K2p et K3s du potassium, W4f du tungstène et Si2p du silicium ont donc été enregistrés pour différents angles d'analyse. Le potassium analysé provenant à la fois des objets et du substrat, il n'a pas réellement pu être utilisé lors de l'analyse des résultats. Par contre, les signaux du tungstène (provenant uniquement du dépôt) et du silicium (provenant uniquement du substrat) ont été utilisés afin de déterminer le taux de recouvrement et

l'épaisseur du dépôt. Pour chaque angle, le signal correspondant à la région du W4f/K3s a été décomposé en deux composantes : le doublet du tungstène (W4f 5/2 et W4f 7/2) et le pic K3s caractéristique du potassium. Le pic du silicium correspond à la composante oxydée de cet élément puisqu'il se trouve au centre de tétraèdres « SiO_4 » dans le mica. Le rapport des intensités *I(W)/I(Si)* a été tracé en fonction de l'angle d'analyse (Figure V.1 – courbe en carrés blanc).

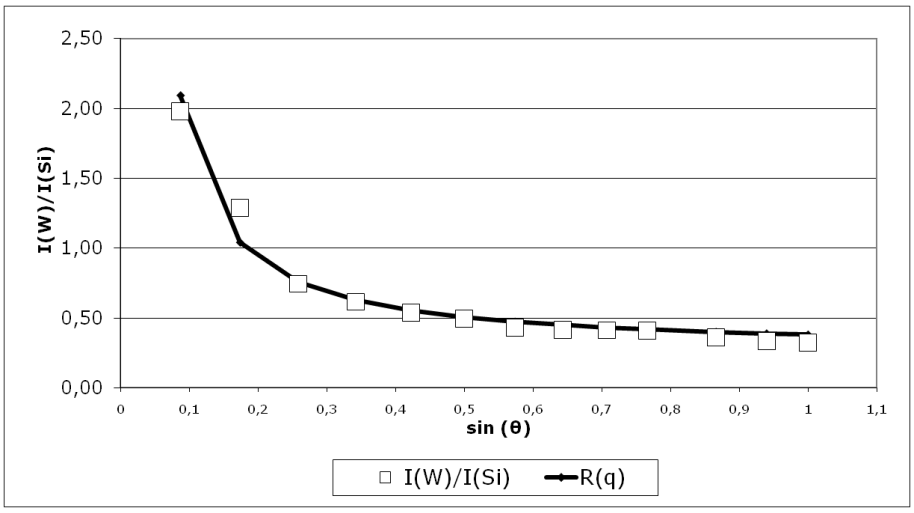

Figure V.1 - Rapports des intensités du Tungstène sur le Silicium en fonction de l'angle d'analyse

L'utilisation de l'équation de Fadley (cf. Chapitre II-3-2-1 Eq. II.10) pour simuler la courbe expérimentale à partir d'un dépôt de hauteur définie ayant un taux de recouvrement donné n'a pas permis d'ajuster correctement les résultats. Elle a donc été modifiée afin de prendre en compte le fait que le dépôt d'oxyde de tungstène se décompose en deux parties distinctes ayant chacune leur taux de recouvrement et leur épaisseur. Le taux de recouvrement γ_1 d'une couche intermédiaire d'oxyde de tungstène placée sous les nanobâtonnets ainsi que son épaisseur d_1 ont donc été insérés dans la formule en plus des paramètres des nanobâtonnets (γ_2, d_2). Il est alors possible de simuler le rapport de l'intensité du tungstène sur celle du silicium avec l'équation suivante (Eq. V.1) :

$$\frac{I_W}{I_{Si}} = \frac{I_{W_{d_1}} + I_{W_{d_2}}}{I_{Si}}$$

Eq. V.1

où I_{Si} est l'aire obtenue pour le pic du silicium oxydé et I_w représente l'aire obtenue pour le massif du tungstène. I_w est décomposé en deux intensités : la première provenant du signal du tungstène de la couche (I_{Wd1}) et la seconde du tungstène des nanobâtonnets (I_{Wd2}).

L'équation correspondant à l'intensité du signal du silicium oxydé (Eq. V.2) tient compte du passage des électrons provenant du silicium au travers de cette partie du substrat (λ_{Si}, le libre parcours moyen) ainsi qu'au travers de la première couche d'oxyde de tungstène puis des nanobâtonnets. Cette intensité prend alors l'expression suivante :

$$I_{Si} = I_{0_{Si}} \cdot ((1-\gamma_2)\left((1-\gamma_1) + \left(\gamma_1 . \exp\left(-\left(\frac{d_1}{\lambda_{Si} sin\theta}\right)\right)\right)\right) + \left(\gamma_2(1-\gamma_1) + \left(\gamma_1 \exp\left(-\left(\frac{d_1}{(\lambda_{Si} sin}\theta\right)\right)\right)\right)\right)$$

Eq. V.2

Le signal du tungstène est quant à lui constitué de deux composantes. La première, I_{Wd1}, représente l'intensité des électrons provenant du tungstène de la couche interfaciale et passant au travers de cette même couche puis au travers des nanobâtonnets (Eq. V.3) alors que la seconde, I_{Wd2}, représente l'intensité produite par les nanobâtonnets (Eq. V.4) :

$$I_{W_{d_1}} = I_{0_{W_{d_1}}} ((1-\gamma_2).\gamma_1.\left(1-\exp\left(-\left(\frac{d_1}{\lambda_W sin\theta}\right)\right)\right) + \left(\gamma_2.\gamma_1.\left(1-\exp\left(-\left(\frac{d_1}{\lambda_W sin\theta}\right)\right)\right).\exp\left(-\left(\frac{d_2}{\lambda_W sin\theta}\right)\right)\right)$$

Eq. V.3

$$I_{W_{d_2}} = I_{0_{W_{d_2}}} \gamma_2 (1-\exp\left(-\left(\frac{d_2}{\lambda_W sin\theta}\right)\right))$$

Eq. V.4

A partir d'un ajustement judicieux effectué sur les paramètres γ_1, d_1, γ_2 et d_2, une courbe simulée (Figure V.1) se superpose parfaitement avec la courbe expérimentale. Dans ce cas, le substrat est recouvert totalement ($\gamma_1 = 1$) d'une couche interfaciale d'oxyde de tungstène d'épaisseur $d_1 = 0{,}16$ nm (correspondant à environ la moitié d'une monocouche de WO_3 hexagonal) sur laquelle reposent des nanobâtonnets de trioxyde de tungstène d'épaisseur supérieure à 20 nm (dans ce cas, probablement supérieur à 500 nm puisque certains sont visibles au microscope optique) avec un taux de recouvrement de l'ordre de 0,12.

Ce résultat est particulièrement étonnant puisqu'il semble qu'une fine couche (de moins ou de l'ordre d'une monocouche) d'oxyde de tungstène recouvre l'ensemble du substrat. La présence d'une telle couche est peut-être antérieure à la croissance des nanobâtonnets et pourrait résulter d'une croissance de type Stranski-Krastanov. En effet, ce type de croissance nécessite deux étapes. Dans la première, une couche atomique recouvre la totalité de la surface du substrat puis dans un second temps, des îlots croissent sur cette couche.

Cependant, cette couche interfaciale n'a pas pu être observée en microscopie électronique en transmission. Il est simplement possible que, pour la plupart des échantillons, elle n'ait pas été arrachée avec la réplique de carbone. En revanche, si elle a effectivement été arrachée avec une partie du substrat de mica, il est possible que la raie Kα du silicium puisse masquer la raie Mα du tungstène dans le cas d'une intensité extrêmement faible pour cette dernière.

Même si les résultats MET ne peuvent confirmer l'hypothèse retenue pour le modèle de croissance, les résultats XPS pourraient indiquer que la croissance des nanobâtonnets suit le modèle Stranski-Krastanov.

V-1-1-2 *Apport du STEM*

Sur l'un des échantillons préparés pour la microscopie, quelques feuillets superficiels du substrat de mica ont été arrachés en même temps que l'ensemble des nanobâtonnets. Ceci a donc permis d'observer tous ces objets et en particulier les plus minces qui ne sont pas systématiquement arrachés avec la réplique de carbone. L'utilisation du MET en mode STEM se révèle alors un outil très performant d'étude permettant d'appréhender les différentes étapes de la croissance d'un nanobâtonnet (Figure V.2).

Figure V.2 – Montage d'images STEM le long d'un nanobâtonnet avec les zones agrandies encadrées.

Les observations réalisées le long des 17 µm du nanobâtonnet révèlent en effet des largeurs mais aussi des épaisseurs extrêmement différentes. Ce dernier paramètre, très difficile à estimer lors d'une analyse MET, peut être appréhendé en mode « STEM » puisqu'alors, pour un objet ayant une composition élémentaire homogène, celui-ci apparaît d'autant plus brillant que son épaisseur est importante. Le nanobâtonnet (Figure V.2) est donc constitué de plusieurs zones. A son extrémité gauche (Figure V.3 – flèche 1), trois très fins nanobâtonnets de 5 nm de largeur sont parfaitement mis en évidence. A droite de cette extrémité, de nouveaux nanobâtonnets apparaissent entre les premiers jusqu'à combler tout l'espace comme si de la matière venait occuper ce vide (Figure V.3 – flèche 2).

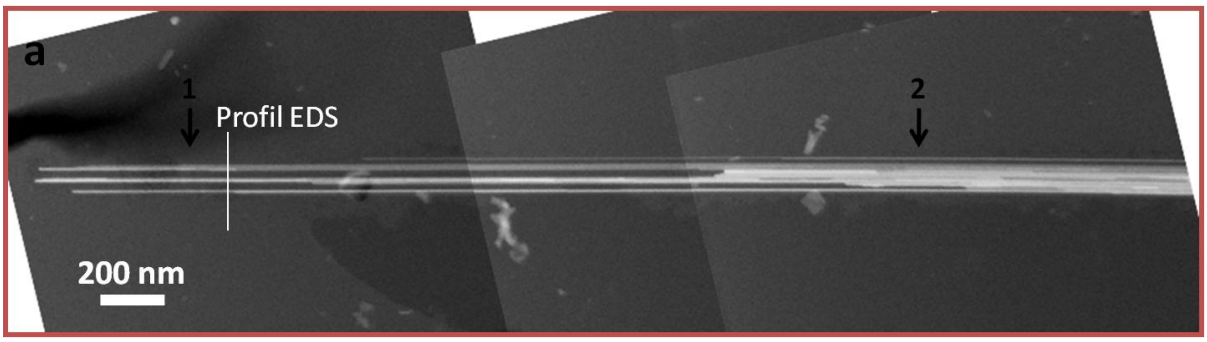

Figure V.3 – Agrandissement (a) de l'extrémité du nanobâtonnet.

La suite de l'agrandissement révèle les étapes suivantes de la croissance du nanobâtonnet (Figure V.4 – flèche 3) lorsque l'épaisseur (Figure V.4 – flèche 4) puis la largeur du nanobâtonnet augmentent jusqu'à atteindre 420 nm pour cette dernière (Figure V.4 - flèche 5).

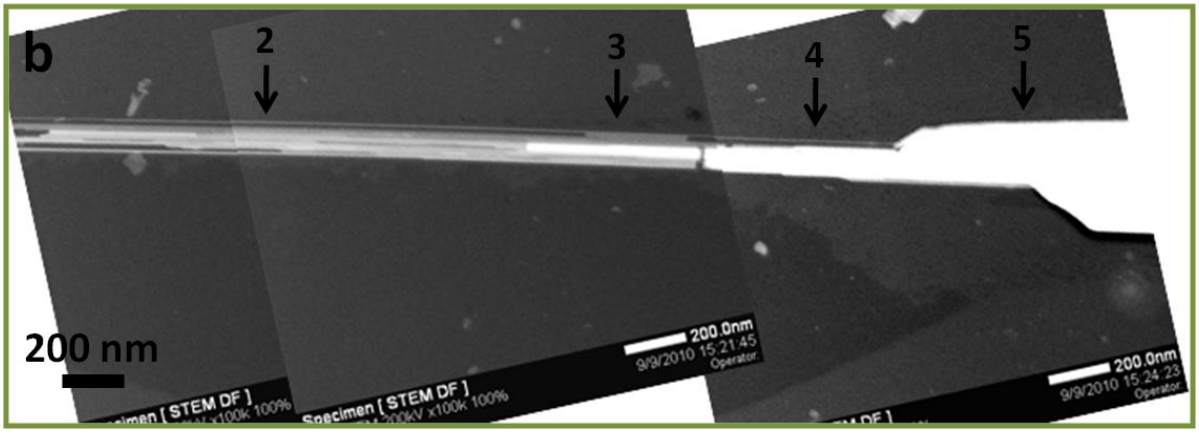

Figure V.4 – Agrandissement (b) du nanobâtonnet

Une observation similaire peut être faite à l'autre extrémité du bâtonnet où de fins nano-bâtonnets réapparaissent (Figure V.5 - c). Un agrandissement d'un de ces nanobâtonnets (Figure V.5 - d) semble montrer qu'il est formé d'objets élémentaires d'environ 2 nm qui ne coalescent pas encore bien que leur très faible épaisseur induise un contraste peu intense.

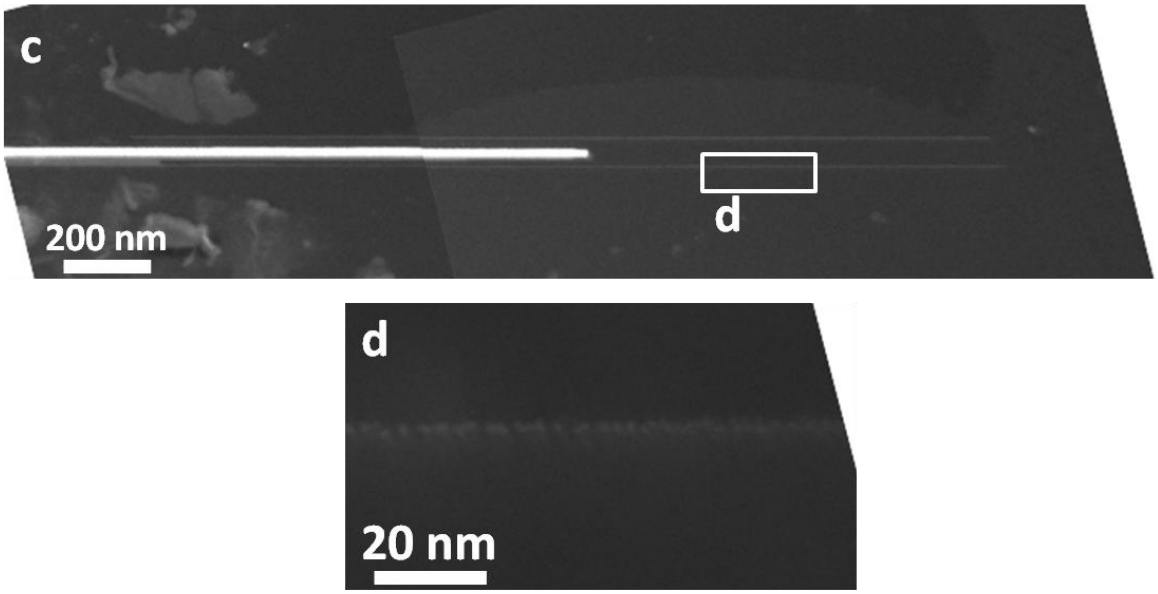

Figure V.5 – Agrandissements de l'extrémité droite du bâtonnet

Les signaux relatifs au substrat (silicium, aluminium, oxygène et potassium) sont Les fils très fins continuant le bâtonnet sont constitués de tungstène et d'oxygène mais des signaux relatifs au substrat de mica apparaissent aussi lors de l'analyse EDS. Il est tout de même probable qu'une partie du potassium détecté se trouve à l'intérieur des fils formant un bronze de tungstène interfacial. De plus, un profil EDS réalisé latéralement révèle un signal du tungstène non nul entre les nanofils (figure V.6), indiquant le début de la formation d'un nouvel objet.

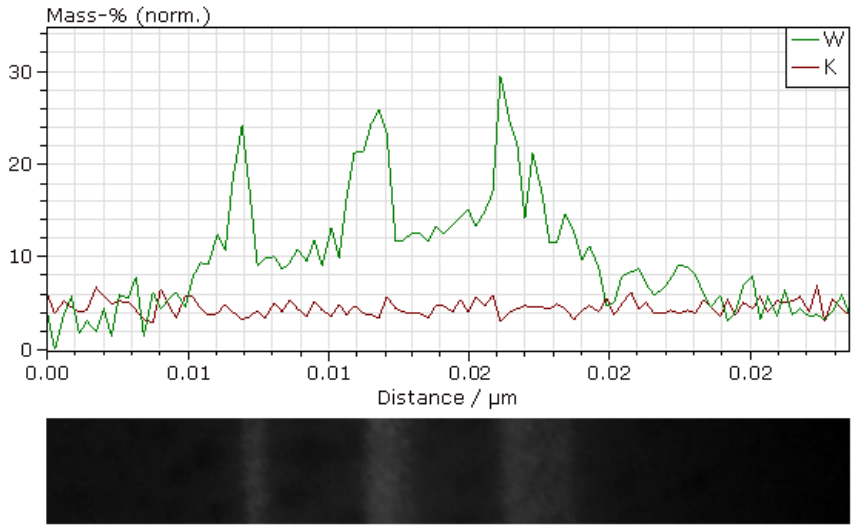

Figure V.6 – Profil EDS sur trois fils à l'extrémité gauche du nanobâtonnet et son image STEM

V-1-2 Comment poussent les nanobâtonnets de WO_3 ?

V-1-2-1 *L'hypothèse « Stransky-Krastanov » est-elle cohétente ?*

Des études sur le mode de croissance de nanophases ou de films minces sur le mica ont déjà été entreprises[111-113]. Elles ont toutes démontré l'importance des conditions de dépôt et de la préparation du substrat pour la croissance des objets. En effet, une étude[113] portant sur de l'aluminium déposé sur du mica muscovite à différentes températures, montre la possibilité d'observer la croissance de grains épitaxiés. Un recuit ultérieur de l'échantillon peut ensuite entraîner la formation d'un film compact toujours en épitaxie sur la surface qui conduit à un minimum d'énergie et donc à une forme plus stable. A ce processus thermodynamique peut cependant se superposer un effet cinétique qui pourrait aussi être à l'origine de la formation des bâtonnets sur le substrat.

Par ailleurs, des études portant sur la croissance de l'argent[111] et du para-hexaphenyl[112] sur du mica muscovite ont montré que le mode de croissance est alors de type Stranski-Krastanov. Une couche de mouillage pousse en épitaxie sur la surface puis des îlots orientés apparaissent sur cette couche. Dans ce cas, lorsque la surface du mica est polluée ou lorsque la surface est déstructurée par une irradiation ionique, l'épitaxie ne peut apparaître et seuls des îlots circulaires non épitaxiés sont détectés. Dans le cas des nanobâtonnets, le clivage pré-déposition du mica rend possible l'épitaxie puisque la surface du mica est propre et organisée lors de la réalisation du dépôt et donc propice à une épitaxie. Ces études mettent clairement en

évidence la possibilité d'une croissance de type Stranski-Krastanov impliquant l'épitaxie sur le mica. Même si la croissance des nanobâtonnets sur le mica n'a pu être suivie in situ, les résultats XPS font du modèle de croissance « Stranski-Krastanov » l'hypothèse la plus probable.

V-1-2-2 *Que se passe-t-il dans le sens de la hauteur ?*

Les analyses réalisées par diffraction des électrons en aire sélectionnée révèlent qu'une partie des nanobâtonnets présents sur les échantillons sont constitués d'une unique structure hexagonale de WO_3 associée à des atomes de potassium. Cette association est le signe de la présence d'un bronze de tungstène de potassium. Cette couche de K_xWO_3 est celle qui est véritablement en épitaxie sur le substrat. Ce sont très certainement les atomes de potassium insérés dans les canaux hexagonaux qui stabilisent la structure. Celle-ci ne peut être différenciée par diffraction en aire sélectionnée de la structure hexagonale de WO_3. Il est donc tout à fait possible que la transition entre le bronze de tungstène et WO_3 de structure hexagonale soit progressive.

Les nanobâtonnets les plus épais sont ceux où les clichés de diffraction révèlent la présence d'une seconde structure, la structure monoclinique. C'est cette structure qui est normalement la structure cristallographique stable dans la gamme de température considérée dans ce travail (température ambiante – 400°C). De plus, les axes de zones $[1\bar{1}0]$ de la structure hexagonale et [100] de la structure monoclinique ont des distances et des angles similaires permettant à la structure monoclinique de pousser en épitaxie sur la structure hexagonale. La croissance de la phase monoclinique pourrait avoir lieu lorsque la structure hexagonale ne pourrait plus être stabilisée par le phénomène d'épitaxie sur le bronze de tungstène.

En résumé, il est possible de schématiser la croissance selon l'axe z (en épaisseur) des nanobâtonnets en trois étapes (Figure V.7). Tout d'abord une couche interfaciale de bronze de tungstène apparaît grâce aux atomes de potassium présents sur le substrat. Ensuite, du WO_3 de structure hexagonale est stabilisé puis, lorsque l'effet de l'épitaxie ne suffit plus, une couche de WO_3 de structure monoclinique apparaît.

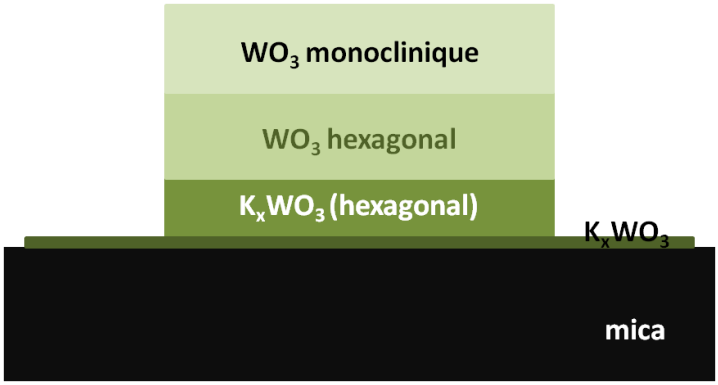

Figure V.7 – Schéma récapitulatif des différentes structures cristallographiques constituant les nanobâtonnets

Un calcul réalisé sur un nanobâtonnet de 30 nm d'épaisseur et contenant presque 4% de potassium montre que le potassium diffuse dans une dizaine de couches atomiques. Il semble donc qu'en plus de la monocouche de K_xWO_3, la base du nanobâtonnet soit bien constituée de K_xWO_3.

V-1-2-3 *Pourquoi les nanobâtonnets n'apparaissent que sur certaines zones ?*

Les chapitres précédents ont démontré la part importante que prend le potassium dans la croissance des objets constitués d'oxyde de tungstène, que se soit sur le mica ou sur un autre substrat. Cependant, lors de l'élaboration des nanobâtonnets, le mica muscovite a été simplement clivé. A chaque clivage, les atomes de potassium qui sont présents sur la surface de clivage sont arbitrairement répartis sur les deux faces [114]. Chaque face compte alors des zones avec du potassium et des zones qui en sont dépourvues. Or, certaines zones sont dépourvues de nanobâtonnets (cf chapitre III-1-2-2). La présence d'atomes de potassium à la surface du mica pourrait donc être une des conditions sine qua none pour l'obtention de bâtonnets.

V-1-2-4 *Aspect cinétique ou «Que se passe-t-il latéralement ?»*

D'une manière générale, les nanobâtonnets de WO_3 n'apparaissent que le long de deux des trois directions apparemment équivalentes de la surface (001) du mica muscovite [90]. L'observation de nanobâtonnets dans les trois directions est exceptionnelle. Or, des études récentes démontrent que les plans (001) du mica muscovite ne sont pas tous équivalents [91, 92]. Il semble alors que l'une des directions soit défavorisée par rapport aux autres. Dans ce cas, ce sont les

processus cinétiques qui contrôleraient la croissance des objets sous la forme de bâtonnets sur le mica.

En outre, l'observation détaillée en mode « STEM » d'un nanobâtonnet sur le mica a permis de mettre en évidence la présence de fils très fins (5 nm de large) et à peine formés aux deux extrémités d'un bâtonnet qui atteint en sa partie la plus épaisse 420 nm de largeur. Il semble alors que la croissance à partir d'un bâtonnet déjà créé se fasse en premier lieu dans le sens de la longueur par l'apparition de nanobâtonnets très fins parallèles les uns aux autres. Elle continuerait ensuite par le comblement de l'espace entre les fils. Une fois l'espace rempli, le nanobâtonnet commence alors à croître en épaisseur. La croissance d'un nanobâtonnet peut se faire à partir des deux extrémités. La direction de croissance correspond alors à l'axe c des structures cristallographiques. Les processus cinétiques permettent à toutes ces étapes de la croissance de se succéder mais aussi de se produire en plusieurs endroits à partir de germes déjà formées.

V-2 - **Stabilité des nanobâtonnets**

Le contrôle de la structure et de la composition des nanobâtonnets est primordial dans la mesure où de nombreuses propriétés sont gouvernées par les défauts présents dans les matériaux. Une exposition à des températures supérieures à la température ambiante pourrait introduire des changements de morphologie, de structure cristallographique et même de composition dans les nanobâtonnets.

Afin d'étudier la stabilité thermique de ceux-ci, une série de recuits a été réalisée sous différentes conditions. Pour cette étude, une grande attention a été portée aux échantillons utilisés. En effet, chaque échantillon étant le résultat d'une croissance particulière, ils sont tous différents les uns des autres. La morphologie des nanobâtonnets (épaisseur, largeur, …) et la répartition des phases hexagonale et monoclinique sont en particulier différentes. Comme chaque échantillon élaboré ne mesure qu'un centimètre carré, il ne peut, au plus, être découpé qu'en quatre parties égales. Plusieurs échantillons ont donc été nécessaires à cette étude afin d'étudier les influences respectives de la température de recuit et du temps de recuit à la fois sur la morphologie des bâtonnets et sur leur cristallographie. Les échantillons choisis ont tous,

avant recuit, été observés par microscopie à force atomique et/ou par microscopie électronique à balayage afin de vérifier que les différentes zones de l'échantillon étaient bien couvertes de façon homogène par des nanobâtonnets.

Les nanobâtonnets ont été recuits sur leur support de mica au delà de leur température d'élaboration c'est à dire à des températures comprises entre 400°C et 650°C puisqu'à partir de 700°C le substrat de mica muscovite est endommagé [115]. Les échantillons ont été recuits dans un four sous air. Les conditions de recuits étaient les suivantes :

- une rampe de montée en température de 2°C par minute,
- un palier à la température pendant un temps défini,
- une rampe de descente en température de 2°C par minute.

Les échantillons recuits ont ensuite été préparés par réplique de carbone pour une étude par microscopie électronique en transmission. Cependant, ils n'ont pas été observés par AFM avant leur préparation pour la microscopie électronique en transmission. Il n'est donc pas possible de connaître avec précision l'impact du recuit sur l'arrachage des nanobâtonnets. De plus, étant donné que les échantillons recuits n'ont été étudiés que par MET, aucune épaisseur n'a pu être déterminée.

V-2-1 Influence du temps et de la température de recuit sur la morphologie des nanobâtonnets

V-2-1-1 *Morphologie des dépôts en fonction de la température de recuit*

L'étude de l'influence de la température a été réalisée pour des échantillons recuits pendant 3h à différentes températures (de 400°C à 550°C) (Figure V.8 et Figure V.9).

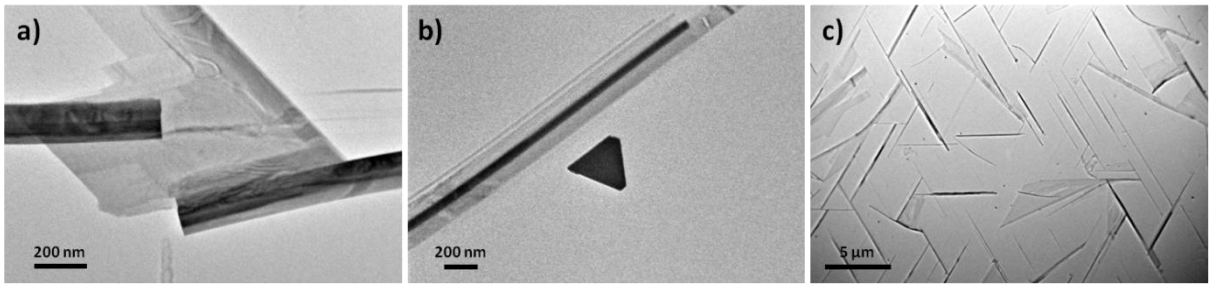

Figure V.8 – image MET de nanobâtonnets supportés sur mica recuits pendant 3 heures
a) recuit à 400°C b) recuit à 500°C c) recuit à 550°C

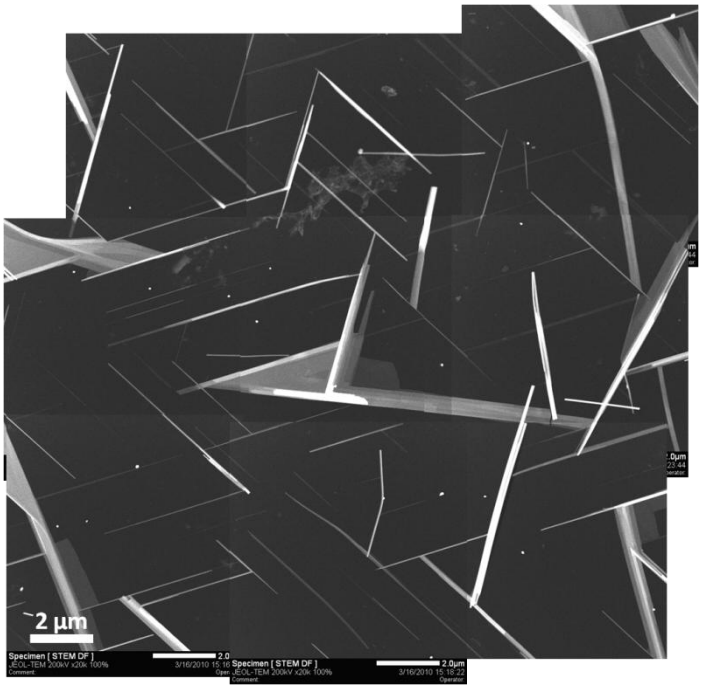

Figure V.9 – Montage d'images STEM de l'échantillon recuit à 550°C pendant 3 heures.

Pour les recuits jusqu'à 550°C, la morphologie des dépôts semble peu évoluer par rapport à l'échantillon non recuit : le réseau de nanobâtonnets subsiste (Figure V.8 – c et Figure V.9) même si des plaques d'oxyde de tungstène cristallisé (cf. V-2-2) (Figure V.8 – b) semblent apparaître autour de certains bâtonnets en les reliant les uns aux autres (Figure V.8 – a). En outre, les analyses EDS révèlent que le taux de potassium augmente sensiblement dans les bâtonnets (jusqu'à 5 % atomique) et atteint 4 % atomique dans les plaquettes entourant désormais les bâtonnets.

Le cas des échantillons recuits à 600°C (Figure V.10 - a) et à 650°C (Figure V.10 - b) pendant 3 h est très différent. En effet, les nanobâtonnets sont alors totalement détruits par le

recuit et sur la surface ne subsistent que des plots au sein desquels les analyses EDS ne permettent pas de détecter la présence de potassium.

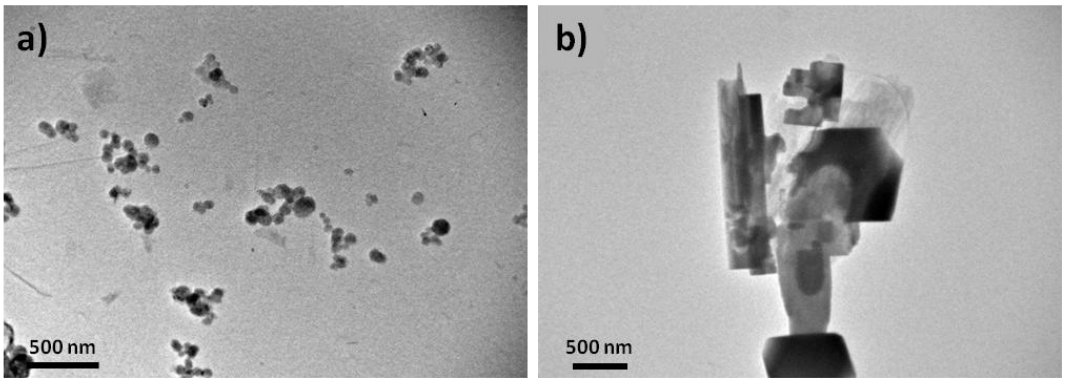

Figure V.10 - image MET de nanobâtonnets supportés sur mica recuits pendant 3 heures
a) recuit à 600°C b) recuit à 650°C

V-2-1-2 *Effet du temps de recuit sur la morphologie des dépôts*

Une partie d'un échantillon à été recuit à 400°C pendant 3 heures tandis qu'une seconde a été maintenue à cette température pendant 6 heures afin d'étudier l'influence du temps de recuit sur la morphologie des bâtonnets. Les images MET montrent que l'échantillon avant recuit (Figure V.11 - a) présente une forte densité de nanobâtonnets sur toute la zone analysée, formant un véritable réseau sur la surface de l'échantillon. Le taux moyen de potassium détecté dans les nanobâtonnets, déterminé par des analyses EDS, était d'environ 2 %.

Lors du recuit à 400°C pendant 3 h (Figure V.11 – b), les nanobâtonnets semblent plus dispersés sur la surface. Ils sont aussi, en majorité, plus courts et plus larges que les bâtonnets de l'échantillon de référence. Cependant, le réseau de bâtonnets reste visible à certains endroits et une partie des nanobâtonnets conserve les dimensions d'origine déterminées à partir de l'échantillon de référence c'est-à-dire avant tout recuit. En revanche, des différences importantes sont à noter puisqu'un film cristallisé d'oxyde de tungstène semble croître autour de certains bâtonnets allant jusqu'à les relier (cf. Figure V.11 – b). Les analyses EDS révèlent en outre un accroissement du taux de potassium dans les nanobâtonnets (jusqu'à 5 %) ainsi qu'un pourcentage élevé de potassium (environ 3 %) dans les plaquettes nouvellement formées.

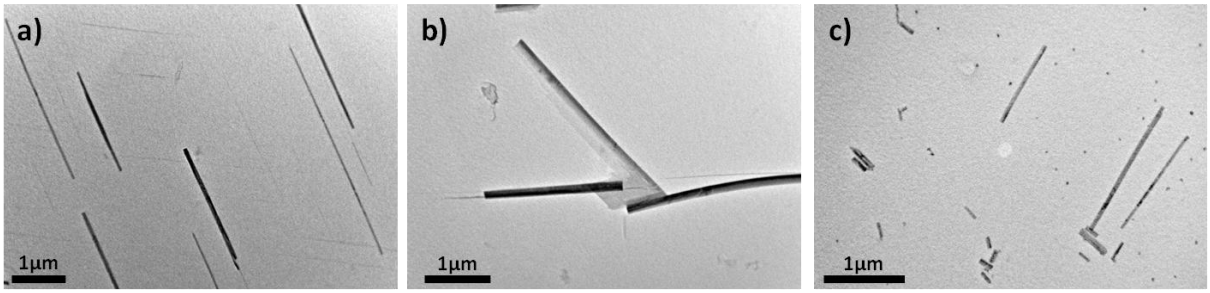

Figure V.11 – images MET a) échantillon de référence b) échantillon recuit à 400°C pendant 3 heures c) échantillon recuit à 400°C pendant 6 heures

Après le recuit à 400°C pendant 6 h (Figure V.11 – c), le réseau de nanobâtonnet n'est plus visible sur la zone analysée. Seuls sont observés, sur le film de carbone, quelques bâtonnets épars très souvent scindés en petits morceaux de moins de 0,5 µm de long. Quelques objets conservant les dimensions des bâtonnets de l'échantillon de référence ont malgré tout été observés. De plus, sur cet échantillon, des plots d'oxyde de tungstène exempts de potassium apparaissent. Ces plots nanométriques ne diffractent pas, soit du fait de leur trop petite taille (< 10 nm de circonférence) soit parce qu'ils ne sont pas cristallisés. Une simple analyse EDS qualitative a pu être réalisée sur ces plots, l'analyse quantitative étant peu réaliste puisque les limites de détection ont été quasiment atteintes.

V-2-1-3 *Conclusion*

Lors d'un recuit d'une durée inférieure à 3 heures, la température critique apparaît être 600°C, pour garder l'intégrité des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène sur du mica. En deçà de cette température, la morphologie des objets se modifie sensiblement mais ceux-ci conservent leur forme de bâtonnets connectés partiellement les uns aux autres.

Par ailleurs, le temps de chauffage des échantillons joue un rôle important, mettant en évidence un effet cinétique et révélant le caractère métastable des bâtonnets. Progressivement, le réseau de nanobâtonnets disparaît au profit de structures d'oxyde de tungstène sous forme de plaques contenant du potassium autour et entre les bâtonnets puis de plots d'oxyde de tungstène ne contenant pas de potassium ainsi que des morceaux de bâtonnet scindés sur la surface.

V-2-2 La cristallographie des nanobâtonnets est-elle influencée par la température de recuit ?

Les premiers recuits ont montré que les nanobâtonnets restent sous leur forme de bâtonnets jusqu'à une température de 600°C mais qu'en est-il de leur structure cristallographique ? La structure hexagonale se transforme-t-elle en structure monoclinique (la structure stable dans la gamme de température considérée) ? Que devient le potassium qui est le moteur de la croissance des nanobâtonnets de structure hexagonale ?

Le choix des échantillons de départ est un point sensible si l'on souhaite obtenir des résultats clairs et reproductibles. Pour cela, la cristallographie des échantillons de référence a été préalablement analysée par MET de façon à contrôler quelles étaient les structures cristallographiques présentes sur l'échantillon avant le recuit. Deux types d'échantillons ont été sélectionnés :

- des échantillons constitués majoritairement de nanobâtonnets fins de structure hexagonale,
- des échantillons constitués de nanobâtonnets fins et épais présentant les deux structures cristallographiques.

V-2-2-1 *Recuit d'une phase hexagonale*

L'analyse par diffraction des électrons en aire sélectionnée de nanobâtonnets recuits d'un échantillon comportant initialement majoritairement des nanobâtonnets de structure hexagonale (Figure V.12 - a) révèle que cette structure cristallographique (Figure V.12 - b) est toujours la seule présente après un chauffage de 3 h à 400°C sous air. Les analyses EDS ont mis en évidence que le taux de potassium présent dans les nanobâtonnets n'a presque pas augmenté en comparaison avec le pourcentage détecté dans les nanobâtonnets avant le recuit.

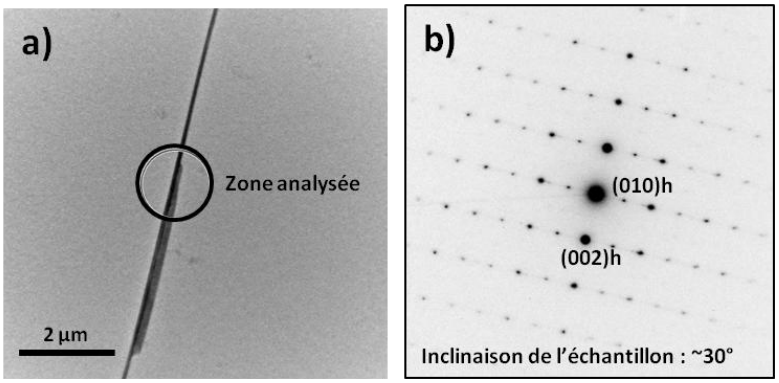

Figure V.12 – clichés de diffraction et image MET d'un échantillon avec des nanobâtonnets majoritairement de structure hexagonale recuit sous air à 400°C pendant 3 heures
a) image MET d'une zone analysée
b) axe de zone [100] de la structure hexagonale de WO_3 avec d_1 = 0,386 nm = d_{002h} et d2 = 0,636 nm = d_{010h}

Si le recuit effectué pendant 6 h à 400°C détruit la morphologie initiale d'une majorité des nanobâtonnets initialement présents, il n'induit aucune transformation, même partielle, de la structure hexagonale en structure monoclinique. En effet, l'étude par diffraction des morceaux de nanobâtonnets restant (Figure V.13 - a) sur le substrat ne présente aucun cliché de diffraction de la structure monoclinique même en inclinant l'échantillon lors de l'analyse. Les seuls clichés de diffraction enregistrés pour cet échantillon ont été indexés comme appartenant à la structure hexagonale (cf Figure V.13 - b).

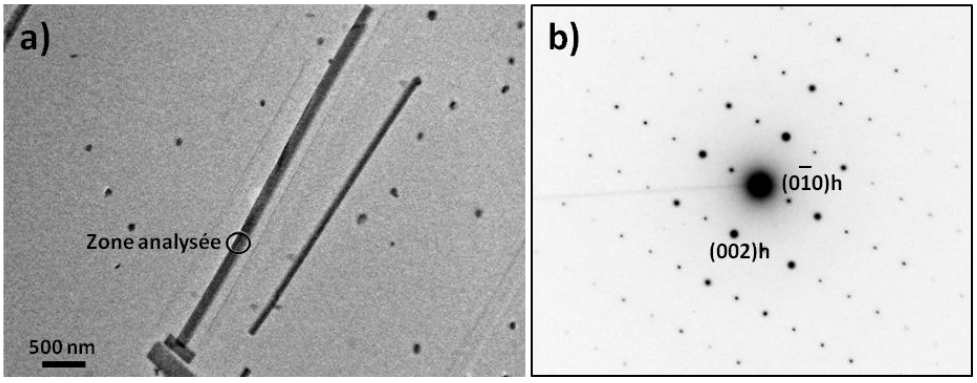

Figure V.13 - clichés de diffraction et image MET d'un échantillon avec des nanobâtonnets majoritairement de structure hexagonale recuit sous air à 400°C pendant 6 heures
a) image MET d'une zone analysée d'un nanobâtonnet
b) axe de zone [100] de la structure hexagonale de WO_3

En conclusion, même si la morphologie des nanobâtonnets change après recuit, la structure hexagonale est toujours présente. Il semble donc que le substrat et le potassium jouent tou-

jours leur rôle de stabilisateur de la structure hexagonale. Ce point est extrêmement important car il permet d'affirmer que la morphologie des nanobâtonnets et la structure hexagonale sont deux phénomènes qui ne sont pas intimement liés.

V-2-2-2 *Recuit de bâtonnets présentant les deux structures cristallographique*

Les mêmes types de recuit ont été effectués sur un échantillon comportant des nanobâtonnets constitués à la fois de la structure hexagonale et de la structure monoclinique. Après un recuit de 400°C pendant 3 h (Figure V.14), la structure hexagonale des nanobâtonnets est toujours observable (Figure V.14 - b) de même que la structure monoclinique (Figure V.14 - c). Par ailleurs, le taux de potassium les constituant a augmenté passant de 2 % à 4 % atomique. Il semble donc que des atomes de potassium supplémentaires aient pu diffuser dans les nanobâtonnets stabilisant la structure hexagonale de la zone interfaciale.

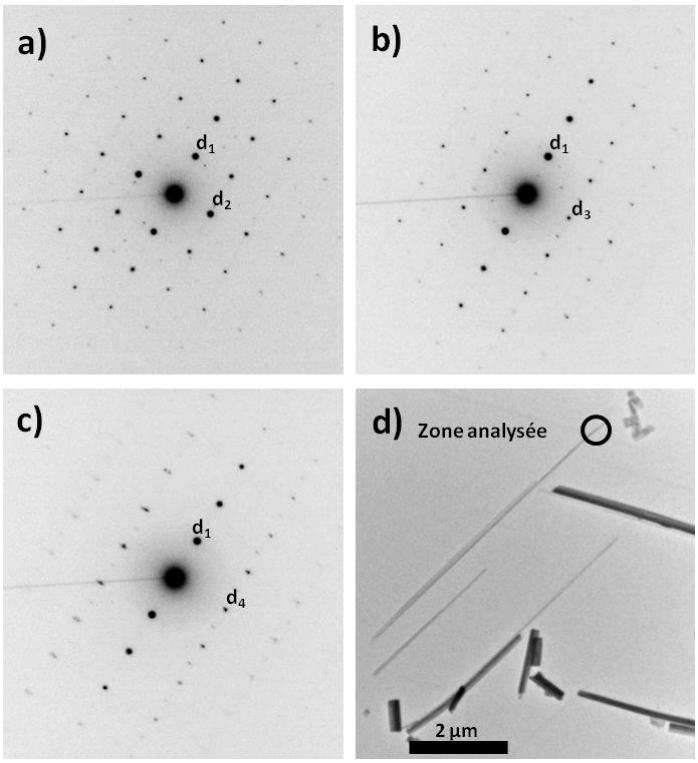

Figure V.14 - clichés de diffraction et image MET d'un échantillon avec des nanobâtonnets constitués des deux types de structures cristallographique recuit sous air à 400°C pendant 3 heures

a) axe de zone pouvant appartenir aux deux structures cristallographiques avec d_1 = 0,372 nm et d_2 = 0,392 nm

b) axe de zone [1] de la structure hexagonale de WO_3 avec d_1 = 0,372 nm = $d_{110\ h}$ et d_3 = 0,333 nm = $d_{11\text{-}2}$

c) axe de zone [10] de la structure monoclinique de WO_3 avec d_1 = 0,372 nm = d_{110m} et d_4 = 0,269 nm = d_{002m}

d) image MET d'une zone analysée d'un nanobâtonnet

L'analyse d'un échantillon recuit à 500°C (Figure V.15), montre que les nanobâtonnets toujours présents en réseau sur la surface contiennent un taux de potassium légèrement supérieur à celui des nanobâtonnets recuits à 400°C (passant de 4 à 4,5 %). Du potassium est aussi retrouvé dans les plaquettes formées autour des bâtonnets. Après analyse par diffraction en aire sélectionnée de ces plaques, il apparaît qu'elles présentent la même structure hexagonale que les bâtonnets. Les structures hexagonale et monoclinique ont été observées (voir clichés de diffraction Figure V.15 – a, b, c) par diffraction de différentes zones appartenant aux nanobâtonnets (Figure V.15 – d). L'augmentation du taux de potassium dans ceux-ci semble indiquer, une fois de plus, que des atomes de potassium diffusent dans la structure hexagonale.

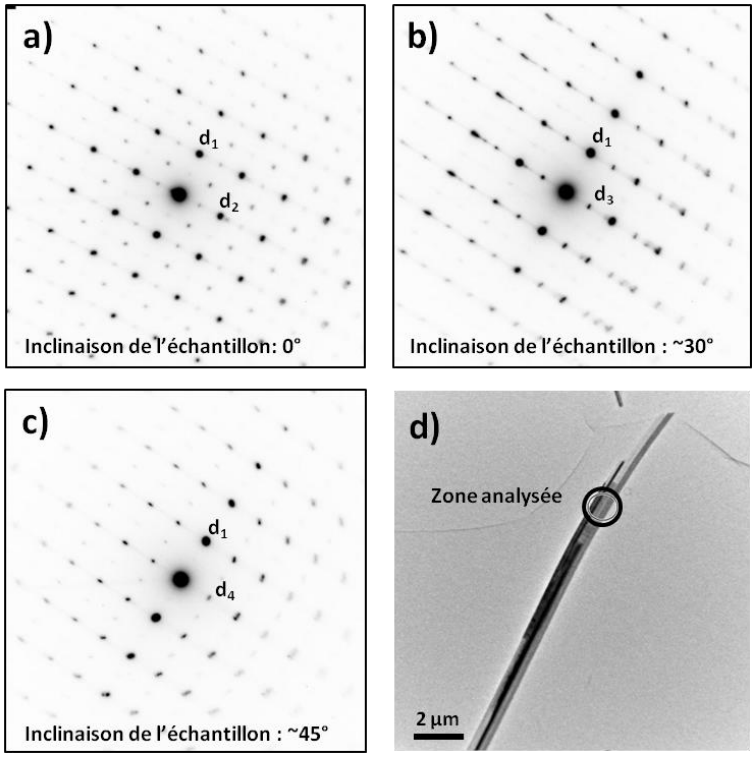

Figure V.15 - clichés de diffraction et image MET d'un échantillon avec des nanobâtonnets constitués des deux types de structures cristallographique recuit sous air à 500°C pendant 3 heures

a) axe de zone pouvant appartenir aux deux structures cristallographiques avec d_1 = 0,386 nm et d_2 = 0,371 nm

b) axe de zone [100] de la structure hexagonale de WO_3 avec d_1 = 0,384 nm = $d_{010\ h}$ et d_3 = 0,646 nm = $d_{002\ h}$

c) axe de zone [-110] de la structure monoclinique de WO_3 avec d_1 = 0,385 nm = d_{110m} et d_4 = 0,527 nm = d_{002m}

d) image MET d'une zone analysée d'un nanobâtonnet

Des recuits à 550°C et 600°C durant 3h, produisent des résultats équivalents à ceux enregistrés dans le cas des bâtonnets plus fins et constitués uniquement de phase hexagonale : la

structure hexagonale subsiste et les plaquettes présentes autour des bâtonnets croissent jusqu'à former des films d'oxyde de tungstène reliant les nanobâtonnets entre eux (Figure V.16). En outre, le taux de potassium présent dans les nanobâtonnets continue d'augmenter jusqu'à atteindre les 6%. La structure monoclinique est, elle aussi, toujours détectée.

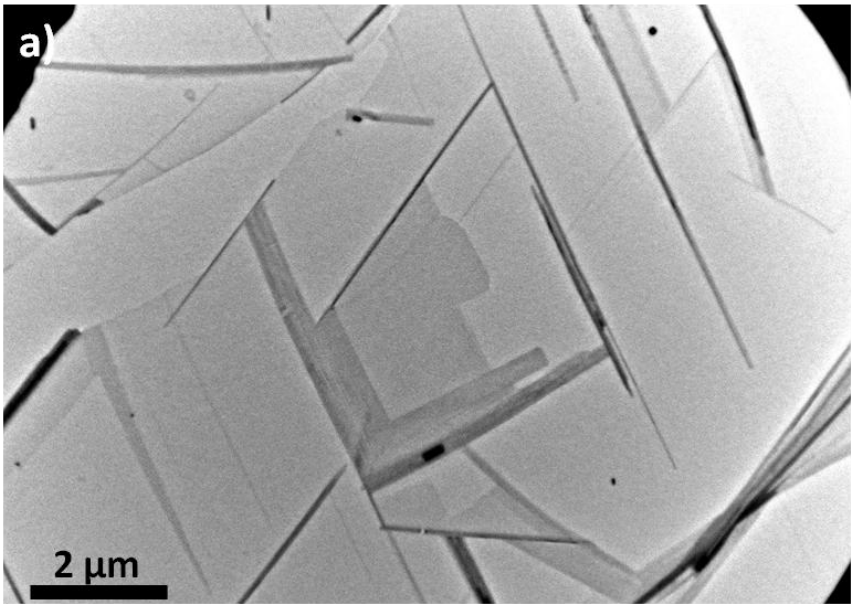

Figure V.16 – a) Image MET d'un échantillon recuit avec des nanobâtonnets entourés de plaques de WO_3 et reliés entre eux par un film d'oxyde de tungstène.

Après un recuit à 650°C, seuls des fragments de nanobâtonnets ont pu être arrachés de surface de l'échantillon. Ces petits bâtonnets sont répartis inégalement sur la surface de la réplique de carbone. La diffraction n'a permis de mettre en évidence que la structure hexagonale de WO_3. En effet, comme pour des grains de poudre dispersés, les nanobâtonnets diffractent suivant des axes de zone très différents et donc beaucoup plus complexes à indexer (Figure V.17 – b, - c). L'indexation sans ambigüité de certains clichés de diffraction n'a permis de mettre en évidence que la structure hexagonale. Aucun cliché caractéristique de la structure monoclinique n'a pu être enregistré. Vu la complexité de cette analyse, cela ne prouve pas que les nanobâtonnets recuits en sont dépourvus seulement qu'elle n'a pas été trouvée. Dans ces morceaux, les analyses EDS indiquent la présence d'un faible taux de potassium (environ 1%).

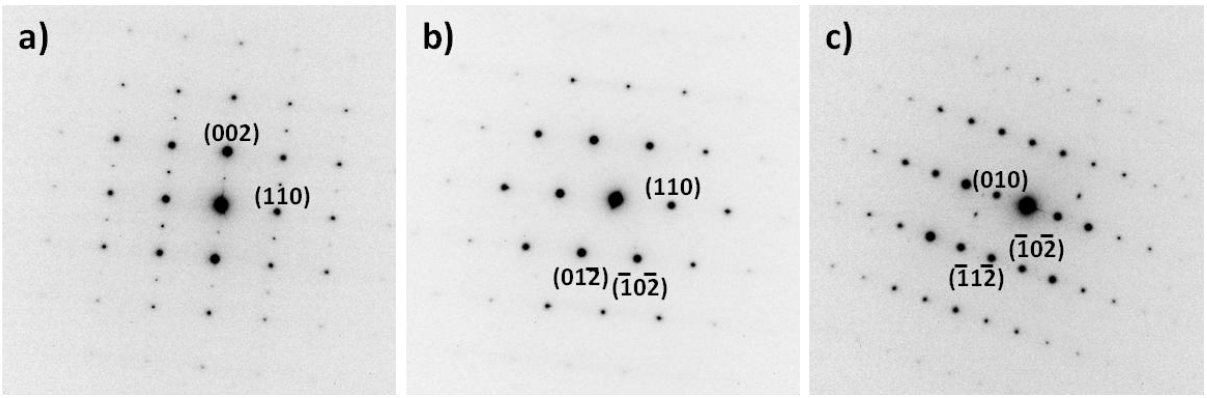

Figure V.17 – clichés de diffraction enregistré pour les fragments de nanobâtonnets recuit à 650°C pendant 3h
a) axe de zone [1-10] de la structure hexagonale de WO_3
b) axe de zone [2-2-1] de la structure hexagonale de WO_3
c) axe de zone [20-1] de la structure hexagonale de WO_3

Comme dans le cas des nanobâtonnets de structure hexagonale, si les recuits ont provoqués un changement dans la morphologie des nanobâtonnets, ils n'ont pas altéré leur structure cristallographique.

V-2-3 Le potassium et les nanobâtonnets recuits

Les plaquettes cristallisées qui sont apparues autour des nanobâtonnets sont constituées de trioxyde de tungstène (rapport O/W = 2,9 en EDS) de structure hexagonale et contiennent du potassium (environ 1%).

Des analyses EDS des échantillons de référence et des différents recuits ont été réalisées en mode STEM (Figure V.18) permettant ainsi d'obtenir des cartographies EDS des différents éléments détectés. L'élément tungstène étant présent en plus grande quantité, il ressort moins bruité sur l'image que le potassium. Grâce à cette technique, il est en outre possible d'extraire des spectres EDS des zones analysées.

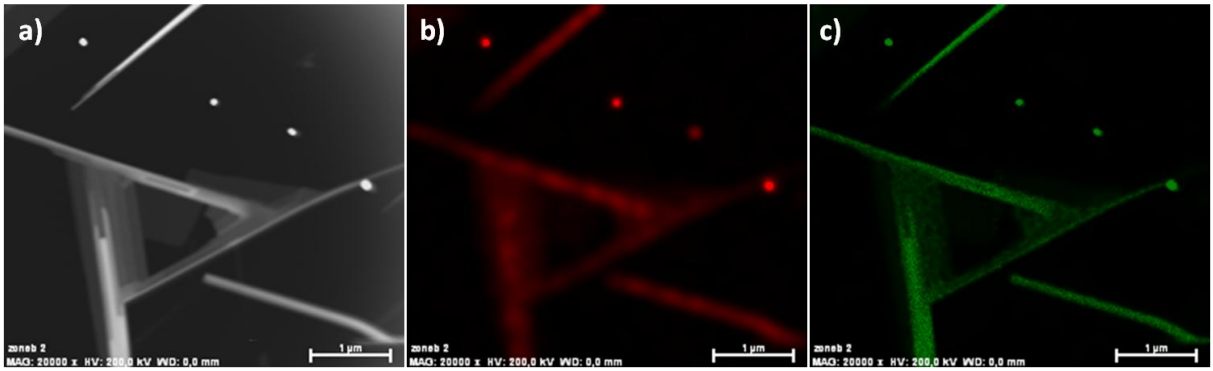

Figure V.18 – Cartographies EDS d'une zone d'un échantillon recuit
a) image STEM de la zone analysée
b) cartographie EDS de l'élément potassium sur la zone analysée
c) cartographie EDS de l'élément tungstène sur la zone analysée

Pour un échantillon recuit, les images présentées Figure V.18 – c et Figure V.18 – b confirment la localisation du tungstène et de potassium dans l'ensemble des nanobâtonnets ainsi que dans les plaquettes les entourant. En revanche, le taux de potassium apparaît nettement plus important dans les nanobâtonnets que dans les plaquettes (Figure V.18). Les conclusions du chapitre III (cf. chapitre III-1-2-3) indiquaient clairement que pour un échantillon, avant recuit, des atomes de potassium sont localisés dans une couche interfaciale de type K_xWO_3 d'épaisseur constante.

Une étude présentée au chapitre III (cf. chapitre III-1-2-2) a mis en évidence que la désorption du potassium d'un substrat de mica muscovite commence vers 380 – 400°C. Il semble donc que l'activation thermique apportée lors des recuits au-delà de la température d'élaboration soit suffisante pour faire migrer des atomes de potassium vers la surface du mica puis de la surface du mica vers les bâtonnets. Si l'on considère qu'un des rôles du recuit est d'activer la diffusion de potassium du volume (du substrat) vers les objets supportés (bâtonnets préexistants et plaques en formation), la quantité de potassium finale qui doit se trouver dans les plaques après recuit devra être moins importante que dans les bâtonnets puisque ces derniers en contenaient déjà avant le recuit. C'est ce que montrent les analyses EDS réalisées sur un échantillon recuit (Figure V.19). En normalisant les raies du tungstène, il apparaît que la proportion de potassium est plus importante dans le bâtonnet que dans la plaquette.

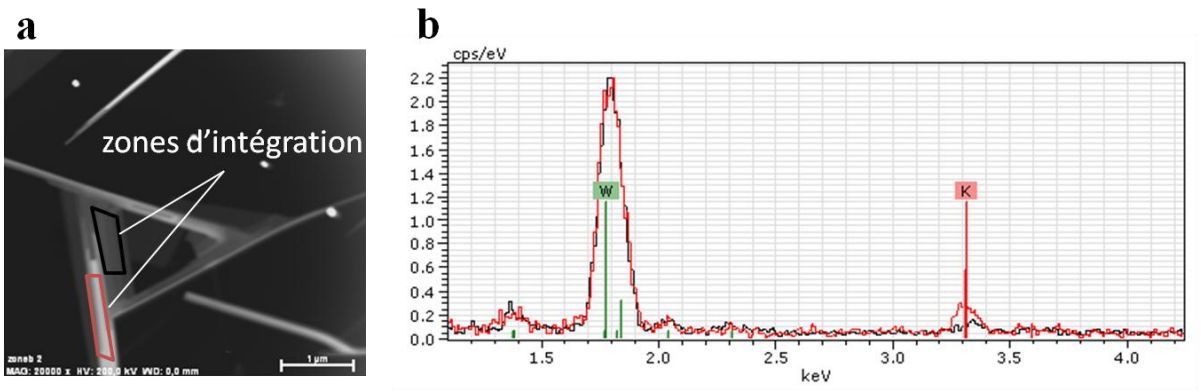

Figure V.19 – a) Image STEM d'un échantillon recuit à 550°C pendant 3 heures b) spectres EDS intégrés et normalisés (en noir : spectre provenant des plaquettes et en rouge : spectre provenant du nanobâtonnet)

En tout état de cause, dans le cas des échantillons recuits, du potassium a diffusé du substrat jusque dans les nanostructures et cet élément se trouve alors en plus grande quantité dans les nanobâtonnets.

V-2-4 Discussion

Au vu des résultats obtenus, il semble, encore une fois, que le potassium joue un rôle majeur dans la stabilité cristallographique des bâtonnets mais pas en ce qui concerne leur stabilité morphologique puisque si la structure hexagonale est conservée après le recuit, la morphologie résultante est très perturbée. En outre, les plaquettes qui se forment alors présentent aussi une structure hexagonale.

Par ailleurs, l'affinité du potassium pour le tungstène ou du tungstène pour le potassium est largement confirmée puisqu'en plus d'une augmentation de la quantité de potassium dans les nanobâtonnets l'activation thermique induit la migration de potassium dans des plaquettes nouvellement formées autour des nanobâtonnets. Le potassium qui provient du substrat au delà de 400°C reste piégé dans les nanostructures de WO_3 jusqu'à ce que celles-ci soient détruites vers 600°C ou par un chauffage prolongé.

L'oxyde de tungstène formant les plaquettes ne peut provenir que de l'échantillon lui-même, c'est-à-dire des nanobâtonnets ou de la couche mouillante mise en évidence au chapitre V-1. Or, les observations MET montrent que, bien que certains nanobâtonnets soient toujours

en réseau après recuit, ils sont, en moyenne, plus courts que les nanobâtonnets observés pour les échantillons de référence. Si l'énergie apportée par le chauffage est suffisante, des briques d'oxyde de tungstène composant les bâtonnets pourraient donc se réorganiser pour former des plaquettes tout autour des bâtonnets en réagissant notamment avec le potassium migrant depuis le volume. Cette hypothèse impliquerait néanmoins que les nanobâtonnets de trioxyde de tungstène sont moins stables sur le substrat que le bronze. Ceci semble être effectivement le cas puisque c'est cette phase qui se forme initialement à l'interface. Sa croissance s'interrompt rapidement puisque la quantité d'atomes de potassium présents en surface reste limitée tant que la température d'élaboration n'atteint pas une limite permettant la diffusion du potassium du volume.

La seconde hypothèse pouvant expliquer l'apparition des plaquettes tient compte de la couche d'oxyde de tungstène mouillante résultant du mode de croissance « Stranski-Krastanov ». Il est en effet possible de supposer que lors du chauffage, les blocs d'atomes composant cette couche migrent en direction des nanobâtonnets (les objets stables déjà présents en surface) pour tenter de coalescer afin de former les plaquettes puis les films plus épais contenant du potassium.

Par ailleurs, les plots apparaissant sur l'échantillon, lors d'un long recuit ou d'un chauffage à 600°C, sont caractéristiques des dépôts réalisés sur des surfaces désorganisées. Après 6h de recuit à 400°C ou 3h de recuit à 600°C, il est possible que tous les atomes de potassium présents dans les couches superficielles aient désorbé du substrat de mica. De l'oxyde de tungstène pur doit alors apparaître, par exemple sous forme de plots ou de demi-sphères limitant la surface de ces objets.

Il est maintenant admis que les nanobâtonnets sont constitués d'une couche uniforme interfaciale de bronze de tungstène probablement recouverte d'une couche de WO_3 hexagonal lui-même recouvert d'une couche de WO_3 monoclinique. En ce qui concerne la diffusion du potassium du substrat jusque dans les nanobâtonnets, il est difficile de savoir si cet excès d'atomes de potassium provenant du substrat se localise uniquement dans la structure hexagonale ou atteint la phase monoclinique des nanobâtonnets. Le taux moyen de potassium dans les nanobâtonnets peut tripler, dans des bâtonnets épais, puisqu'il peut passer de 0,7% à 1,4% après un recuit de 3 h à 400°C puis à 3,5% après un recuit de 3 h à 500°C. Est-il alors raisonnable de penser que les atomes de potassium puissent diffuser dans la couche de WO_3 mono-

clinique ? Une étude théorique en cours (thèse Issam Koutiri) montre qu'à partir d'un certain pourcentage de potassium dans la structure du trioxyde de tungstène (K_xWO_3 avec x 0,4), la structure monoclinique devient la structure stable. Les atomes de potassium pourraient donc s'insérer dans la structure monoclinique. Cependant, il semble peut probable qu'il y ait assez de potassium pour diffuser dans les bâtonnets sur plusieurs dizaines de nanomètres jusqu'à atteindre la structure monoclinique.

En ce qui concerne la métastabilité de la structure hexagonale, une étude sur la stabilité cristallographique d'aiguilles et de plaquettes de trioxyde de tungstène [33] a montré que sans substrat, la structure hexagonale de WO_3 reste métastable jusqu'à 400°C sous une atmosphère mélangée d'azote et d'oxygène. A cette température, la transformation des aiguilles de la structure hexagonale en structure monoclinique est complète après 5 h de recuit. Du WO_3 de structure hexagonale sous forme de plaquettes subit la même transformation mais à partir de 500°C et 17 h sont nécessaires pour parfaire la transformation. La morphologie initiale des phases d'oxyde a donc une influence importante sur la métastabilité de la structure hexagonale. Il semble cependant qu'il en aille autrement pour les phases supportées sur le mica. En effet, les différents recuits effectués ont révélé que quel que soit la température de recuit ou même sa durée, la structure hexagonale est toujours observée et semble donc stabilisée sur la surface alors même que la morphologie des nanobâtonnets se délite.

Les nanobâtonnets ne sont pas seulement posés sur le substrat, ils sont en épitaxie. Ce phénomène stabilise certainement la structure, en augmentant donc la stabilité thermique. De plus, le potassium initialement présent dans le mica joue aussi un rôle de stabilisateur de la structure hexagonale. Il semble donc que l'action conjuguée de l'épitaxie sur le substrat et de la présence du potassium dans les objets stabilise la structure hexagonale.

V-2-5 Conclusion

L'étude de la stabilité tant morphologique que cristallographique des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène élaborés sur une surface de mica muscovite a confirmé le rôle fondamental du potassium dans la stabilité de la structure cristallographique hexagonale alors que la présence du potassium dans l'oxyde de tungstène n'implique pas forcement une morphologie en nanobâtonnets.

V-3 **Conclusion**

Dans ce chapitre, une étude indirecte du mode de croissance des nanobâtonnets ainsi qu'une investigation concernant leur stabilité thermique tant en ce qui concerne leur cristallographie que leur morphologie ont été menées.

Concernant le mode de croissance, des analyses XPS réalisées ex-situ indiquent que la croissance des nanobâtonnets suit un mode de type « Stranski-Krastanov ».

Concernant l'étude des recuits, il semble que le potassium soit un des éléments clef dans la stabilité structure hexagonale des nanobâtonnets. En effet, lors des recuits, des plaques d'oxyde de tungstène de structure hexagonale et contenant du potassium croissent entre les nanobâtonnets qui, eux-mêmes contiennent, des taux plus important de potassium et conservent leur structure hexagonale.

Au vu des résultats expérimentaux obtenus tout au long de cette étude, il apparaît donc que le mica et le potassium jouent des rôles complémentaires dans la croissance des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène de structure hexagonale :

- le potassium stabilise la structure hexagonale par la formation d'un bronze de tungstène interfacial,
- par sa présence ou non en surface après clivage, le potassium est responsable de l'apparition des nanobâtonnets à tel ou tel endroit de la surface du substrat,
- par épitaxie, le substrat participe à la stabilisation de la phase hexagonale,
- du fait de sa structure de surface particulière, par effet cinétique, le mica est à l'origine de l'apparition de la morphologie particulière en nanobâtonnets.

Conclusion

Une méthode simple d'élaboration permet aujourd'hui d'élaborer, des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène supportés qui poussent en réseau et percolent sur une surface de mica de type muscovite. Ces objets dont la longueur atteint souvent plusieurs micromètres mais dont la largeur et l'épaisseur peuvent ne pas excéder une ou quelques dizaines de nanomètres, se superposent parfois pour former des objets plus épais (jusqu'à 500 nm).

Ces nanobâtonnets sont clairement en épitaxie sur le mica et semblent croître selon un mode de type Stranski-Krastanov. En effet, une expérience de photoémission réalisée en angle variable met en évidence la présence d'une monocouche d'oxyde de tungstène qui recouvre totalement la surface du mica et à partir de laquelle les nanobâtonnets vont croitre.

Les nanobâtonnets sont majoritairement constitués de trioxyde de tungstène mais du potassium provenant du substrat est aussi détecté à la base des objets sur quelques couches atomiques. Parallèlement, la faible densité des bâtonnets sur la surface ne permettant pas une étude cristallographique par DRX, le MET, et notamment la diffraction électronique en aire sélectionnée, s'est révélée la technique d'analyse la plus adaptée et la plus fine pour l'étude de la structure de ces objets. Cette approche a permis de mettre en évidence la présence d'une structure pourtant métastable du trioxyde de tungstène : la structure hexagonale. Ce WO_3 particulier serait alors stabilisé sur le mica du fait de la présence de potassium provenant du substrat. Le potassium participerait à la formation d'un bronze de tungstène K_xWO_3 à l'interface avec le substrat et sur lequelle pourrait croitre du WO_3 hexagonal.

Les nanobâtonnets les plus épais seraient, quant à eux, composés d'un empilement de trois structures cristallographiques : l'interface constituée de bronze de tungstène sur lequel le WO_3 hexagonal croît en épitaxie puis, au delà d'une épaisseur critique du WO_3 monoclinique. Cette dernière structure qui constitue la partie supérieure des plus gros bâtonnets est normalement la structure stable du WO_3 dans la gamme de température considérée (température ambiante - 400°C).

Une étude de la stabilité des bâtonnets a mis en évidence que l'épitaxie sur le mica et la présence du potassium peuvent stabiliser la structure hexagonale alors même que la morpho-

logie en bâtonnets est détruite. Les recuits ont aussi montré que des plaques et des films d'oxyde de tungstène de structure hexagonale contenant du potassium apparaissent autour et entre les nanobâtonnets. Il pourrait provenir d'un film monocouche d'oxyde de tungstène recouvrant totalement le substrat. La création et la stabilité de la phase hexagonale est alors indépendante de la morphologie des objets. Une étude théorique est actuellement en cours (thèse d'Issam KOUTIRI) afin de comprendre l'influence du mica sur la structure cristallographique des nanobâtonnets ainsi que sur leur orientation.

Afin de mettre en évidence le rôle du potassium dans la croissance des phases de WO_3, deux substrats ont été dopés et utilisés lors de l'élaboration de nanophases d'oxyde de tungstène. En particulier, la couche d'oxyde natif d'un *wafer* de silicium orienté (111) a été dopée par une simple méthode d'immersion dans un sel de potassium. Le suivi in situ et pas-à-pas par photoémission de l'élaboration des phases montre que le potassium a une influence dès les premières étapes de la croissance (dans le cas présent, dès l'adsorption du précurseur du dépôt). Par ailleurs, les phases finales obtenues contiennent une proportion importante de potassium et sont plus oxydées que dans le cas de croissances réalisées sur des substrats non dopés. Des résultats similaires ont été obtenus pour des expériences réalisées sur des substrats de TiO_2 rutile monocristallin. Le potassium et le tungstène semblent donc avoir une forte affinité l'un pour l'autre et la présence du potassium conduit à la formation de phases plus oxydées qu'en absence de celui-ci.

Bien que les nanobâtonnets de WO_3 en épitaxie sur le mica ne puissent être utilisés par les industriels du fait de leur substrat isolant, il semble nécessaire d'étudier leurs caractéristiques électriques face à des gaz tels que les NO_x. En effet, l'unicité de la structure hexagonale des nanobâtonnets pourraient leur conférer une plus[116] grande sensibilité et/ou une meilleure sélectivité pour certains polluants. Des études complémentaires sont aussi nécessaires concernant la caractérisation électrique des différentes phases d'oxyde de tungstène obtenues sur les substrats dopés par le potassium.

Bibliographie

1. Qu, W.; Wlodarski, W., A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000,** 64, (1-3), 42-48.
2. Azens, A.; Hjelm, A.; Le Bellac, D.; Granqvist, C. G.; Barczynska, J.; Pentjuss, E.; Gabrusenoks, J.; Wills, J. M., Electrochromism of W-oxide-based thin films: Recent advances. *Solid State Ionics* **1996,** 86-88, (Part 2), 943-948.
3. Sivakumar, R.; Moses Ezhil Raj, A.; Subramanian, B.; Jayachandran, M.; Trivedi, D. C.; Sanjeeviraja, C., Preparation and characterization of spray deposited n-type WO3 thin films for electrochromic devices. *Materials Research Bulletin* **2004,** 39, (10), 1479-1489.
4. Solarska, R.; Alexander, B. D.; Augustynski, J., Electrochromic and photoelectrochemical characteristics of nanostructured WO3 films prepared by a sol-gel method. *Comptes Rendus Chimie* **2006,** 9, (2), 301-306.
5. Depero, L. E.; Groppelli, S.; Natali-Sora, I.; Sangaletti, L.; Sberveglieri, G.; Tondello, E., Structural Studies of Tungsten-Titanium Oxide Thin Films. *Journal of Solid State Chemistry* **1996,** 121, (2), 379-387.
6. Gillet, M.; Delamare, R.; Gillet, E., Growth, structure and electrical properties of tungsten oxide nanorods. *European Physical Journal D* **2005,** 34, (1-3), 291-294.
7. Gillet, M.; Delamare, R.; Gillet, E., Growth, structure and electrical conduction of WO3 nanorods. *Applied Surface Science* **2007,** 254, (1), 270-273.
8. Gillet, M.; Delamare, R.; Gillet, E., Structure and electrical conduction of WO3 nanorods epitaxially grown on mica. *European Physical Journal D* **2007,** 43, (1-3), 295-298.
9. Delamare, R.; Gillet, M.; Gillet, E.; Guaino, P., Structure and electrical properties of tungsten oxide nanorods epitaxially organized on a mica substrate. *Surface Science* **2007,** 601, (13), 2675-2679.
10. Gondal, M. A.; Dastageer, M. A.; Khalil, A., Synthesis of nano-WO3 and its catalytic activity for enhanced antimicrobial process for water purification using laser induced photocatalysis. *Catalysis Communications* **2009,** 11, (3), 214-219.
11. Darwent, J. R., Photo-oxydation of water sensitized by WO3 powder. *Journal of chemical society* **1982,** 78, (2), 359-367.
12. Granqvist, C. G., Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000,** 60, (3), 201-262.
13. Rout, C. S.; Hegde, M.; Rao, C. N. R., H2S sensors based on tungsten oxide nanostructures. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2008,** 128, (2), 488-493.
14. Wang, S. H.; Chou, T. C.; Liu, C. C., Nano-crystalline tungsten oxide NO2 sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2003,** 94, (3), 343-351.
15. Balázsi, C.; Wang, L.; Zayim, E. O.; Szilágyi, I. M.; Sedlacková, K.; Pfeifer, J.; Tóth, A. L.; Gouma, P.-I., Nanosize hexagonal tungsten oxide for gas sensing applications. *Journal of the European Ceramic Society* **2008,** 28, (5), 913-917.
16. Davazoglou, D.; Dritsas, T., Fabrication and calibration of a gas sensor based on chemically vapor deposited WO3 films on silicon substrates Application to H-2 sensing. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2001,** 77, (1-2), 359-362.
17. LeGore, L. J.; Lad, R. J.; Moulzolf, S. C.; Vetelino, J. F.; Frederick, B. G.; Kenik, E. A., Defects and morphology of tungsten trioxide thin films. *Thin Solid Films* **2002,** 406, (1-2), 79-86.
18. Hirose, T., Structural phase transitions and semiconductor metal transition in WO3. *Journal of the Physical society of Japan* **1980,** 49, (2), 562-568.

19. Salje, E., The orthorhombic phase of WO3. *Acta Crystallographica B* **1977,** 33, (2), 574-577.
20. Schröder, F. A., Contributions to the chemistry of Mo and W. The structures of the triclinic and orthorhombic modifications of WO3. *Acta Crystallographica A* **1976,** 32, (2), 342-344.
21. Woodward, P. M.; Sleight, A. W.; Vogt, T., Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1995,** 56, (10), 1305-1315.
22. Gerand, B.; Nowogrocki, G.; Guenot, J.; Figlarz, M., Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry* **1979,** 29, (3), 429-434.
23. Frey, G. L.; Rothschild, A.; Sloan, J.; Rosentsveig, R.; Popovitz-Biro, R.; Tenne, R., Investigations of Nonstoichiometric Tungsten Oxide Nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry* **2001,** 162, (2), 300-314.
24. Yamazoe, S.; Hitomi, Y.; Shishido, T.; Tanaka, T., XAFS study of tungsten L-1- and L-3-edges: Structural analysis of WO3 species loaded on TiO2 as a catalyst for photooxidation of NH3. *Journal of Physical Chemistry C* **2008,** 112, (17), 6869-6879.
25. Moscovici, J.; Rougier, A.; Laruelle, S.; Michalowicz, A., Apparent mismatch between extended x-ray absorption fine structure and diffraction structures of crystalline metastable WO3 phases. *Journal of Chemical Physics* **2006,** 125, (12).
26. Poirier, G.; Cassanjes, F. C.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; Michalowicz, A.; Poulain, M., Local order around tungsten atoms in tungstate fluorophosphate glasses by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005,** 351, (46-48), 3644-3648.
27. Gotic, M.; Ivanda, M.; Popovic, S.; Music, S., Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. *Materials Science and Engineering B* **2000,** 77, (2), 193-201.
28. Khyzhun, O. Y.; Solonin, Y. M.; Dobrovolsky, V. D., Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies. *Journal of Alloys and Compounds* **2001,** 320, (1), 1-6.
29. Wu, Y.; Xi, Z.; Zhang, G.; Yu, J.; Guo, D., Growth of hexagonal tungsten trioxide tubes. *Journal of Crystal Growth* **2006,** 292, (1), 143-148.
30. Li, Y. B.; Bando, Y.; Golberg, D.; Kurashima, K., WO3 nanorods/nanobelts synthesized via physical vapor deposition process. *Chemical Physics Letters* **2003,** 367, (1-2), 214-218.
31. Gu, Z.; Li, H.; Zhai, T.; Yang, W.; Xia, Y.; Ma, Y.; Yao, J., Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry* **2007,** 180, (1), 98-105.
32. Ha, J.-H.; Muralidharan, P.; Kim, D. K., Hydrothermal synthesis and characterization of self-assembled h-WO3 nanowires/nanorods using EDTA salts. *Journal of Alloys and Compounds* **2009,** 475, (1-2), 446-451.
33. Figlarz, M., Etude de la transformation de phase WO3 hexagonal en WO3 monoclinique. *Journal de microscopie et de spectroscopie électroniques* **1982,** 7, 371-386.
34. Magnéli, A., Studies on the Hexagonal Tungsten Bronzes of Potassium, Rubidium and Cesium. *Acta Crystallographica Scandinavica* **1953,** 7, 315-324
35. Tilley, R. J. D., The crystal chemistry of the higher tungsten oxides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **1995,** 13, (1-3), 93-109.
36. Castro, F. J.; Tonus, F.; Bobet, J.-L.; Urretavizcaya, G., Synthesis of hydrogen tungsten bronzes HxWO3 by reactive mechanical milling of hexagonal WO3. *Journal of Alloys and Compounds* 495, (2), 537-540.
37. Hussain, A.; Gruehn, R.; Rüscher, C. H., Crystal growth of alkali metal tungsten brozes MxWO3 (M --- K, Rb, Cs), and their optical properties. *Journal of Alloys and Compounds* **1997,** 246, (1-2), 51-61.

38. Guo, J.; Dong, C.; Yang, L.; Fu, G., A green route for microwave synthesis of sodium tungsten bronzes NaxWO3 (0<x<1). *Journal of Solid State Chemistry* **2005,** 178, (1), 58-63.
39. Tatsumi, K.; Hibino, M.; Kudo, T., Synthesis of new tungsten bronze phases from peroxo-polytungstate precursors. *Solid State Ionics* **1997,** 96, (1-2), 35-40.
40. Fouad, N. E.; Nohman, A. K. H.; Mohamed, M. A.; Zaki, M. I., Characterization of ammonium tungsten bronze [(NH4)0.33WO3] in the thermal decomposition course of ammonium paratungstate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2000,** 56, (1), 23-31.
41. Dixon, R. A.; Williams, J. J.; Morris, D.; Rebane, J.; Jones, F. H.; Egdell, R. G.; Downes, S. W., Electronic states at oxygen deficient WO3(001) surfaces: a study by resonant photoemission. *Surface Science* **1998,** 399, (2-3), 199-211.
42. Stoneham, A. M. T., P.W. , *Theory of Ceramic Surfaces* 1988; p 1-22.
43. Ottaviano, L.; Maccallini, E.; Santucci, S., Visualisation of the preferential adsorption sites of oxygen onto WO3 nano-particles. *Surface Science* **2001,** 492, (1-2), L700-L704.
44. Masek, K.; Libra, J.; Skála, T.; Cabala, M.; Matolín, V.; Cháb, V.; Prince, K. C., SRPES investigation of tungsten oxide in different oxidation states. *Surface Science* **2006,** 600, (8), 1624-1627.
45. Bussolotti, F.; Lozzi, L.; Passacantando, M.; La Rosa, S.; Santucci, S.; Ottaviano, L., Surface electronic properties of polycrystalline WO3 thin films: a study by core level and valence band photoemission. *Surface Science* **2003,** 538, (1-2), 113-123.
46. Santucci, S.; Cantalini, C.; Crivellari, M.; Lozzi, L.; Ottaviano, L.; Passacantando, M., X-ray photoemission spectroscopy and scanning tunneling spectroscopy study on the thermal stability of WO3 thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2000,** 18, (4), 1077-1082.
47. Ottaviano, L.; Rossi, M.; Santucci, S., Initial stages of WO3 growth on silicon substrates. *Thin Solid Films* **2005,** 490, (1), 59-67.
48. Khyzhun, O. Y., XPS, XES and XAS studies of the electronic structure of tungsten oxides. *Journal of Alloys and Compounds* **2000,** 305, (1-2), 1-6.
49. Yuranova, T.; Mosteo, R.; Bandara, J.; Laub, D.; Kiwi, J., Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO2/TiO2 coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006,** 244, (1-2), 160-167.
50. Lackhoff, M.; Prieto, X.; Nestle, N.; Dehn, F.; Niessner, R., Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement--influence of semiconductor type and cement ageing. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003,** 43, (3), 205-216.
51. Shen, G. X.; Chen, Y. C.; Lin, L.; Lin, C. J.; Scantlebury, D., Study on a hydrophobic nano-TiO2 coating and its properties for corrosion protection of metals. *Electrochimica Acta* **2005,** 50, (25-26), 5083-5089.
52. Shen, G. X.; Chen, Y. C.; Lin, C. J., Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* **2005,** 489, (1-2), 130-136.
53. Sanzana, E. S.; Navarro, M.; Macule, F.; Suso, S.; Planell, J. A.; Ginebra, M. P., Of the in vivo behavior of calcium phosphate cements and glasses as bone substitutes. *Acta Biomaterialia* **2008,** 4, (6), 1924-1933.
54. Rothschild, A.; Edelman, F.; Komem, Y.; Cosandey, F., Sensing behavior of TiO2 thin films exposed to air at low temperatures. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000,** 67, (3), 282-289.
55. Hsu, C.-S.; Lin, C.-K.; Chan, C.-C.; Chang, C.-C.; Tsay, C.-Y., Preparation and characterization of nanocrystalline porous TiO2/WO3 composite thin films. *Thin Solid Films* **2006,** 494, (1-2), 228-233.

56. Pintér, Z.; Sassi, Z.; Kornely, S.; Pion, C.; Perczel, I. V.; Kovács, K.; Bene, R.; Bureau, J. C.; Réti, F., Thermal behaviour of WO3 and WO3/TiO2 materials. *Thin Solid Films* **2001,** 391, (2), 243-246.
57. Shinguu, H.; Bhuiyan, M. M. H.; Ikegami, T.; Ebihara, K., Preparation of TiO2/WO3 multilayer thin film by PLD method and its catalytic response to visible light. *Thin Solid Films* **2006,** 506-507, 111-114.
58. Depero, L. E.; Ferroni, M.; Guidi, V.; Marca, G.; Martinelli, G.; Nelli, P.; Sangaletti, L.; Sberveglieri, G., Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO2---WO3 as a novel material with high sensitivity towards NO2. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1996,** 36, (1-3), 381-383.
59. Gerlich, M.; Kornely, S.; Fleischer, M.; Meixner, H.; Kassing, R., Selectivity enhancement of a WO3/TiO2 gas sensor by the use of a four-point electrode structure. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003,** 93, (1-3), 503-508.
60. Bröer, S.; Hammer, T., Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V2O5-WO3/TiO2 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000,** 28, (2), 101-111.
61. Hilbrig, F.; Gobel, H. E.; Knozinger, H.; Schmelz, H.; Lengeler, B., X-Ray Absorption-Spectroscopy Study of the Titania-Supported and Alumina-Supported Tungsten-Oxide System. *Journal of Physical Chemistry* **1991,** 95, (18), 6973-6978.
62. Pecquenard, B.; Lecacheux, H.; Livage, J.; Julien, C., Orthorhombic WO3Formed via a Ti-Stabilized WO3·H2O Phase. *Journal of Solid State Chemistry* **1998,** 135, (1), 159-168.
63. Xia, X.; Jin, R.; He, Y.; Deng, J.-F.; Li, H., Surface properties and catalytic behaviors of WO3/SiO2 in selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde. *Applied Surface Science* **2000,** 165, (4), 255-259.
64. Erdohelyi, A.; Németh, R.; Hancz, A.; Oszkó, A., Partial oxidation of methane on potassium-promoted WO3/SiO2 and on K2WO4/SiO2 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2001,** 211, (1), 109-121.
65. Lu, G.; Li, X.; Qu, Z.; Wang, Y.; Chen, G., Selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde over the WO3/SiO2 catalyst. *Applied Surface Science* **2008,** 255, (5, Part 2), 3117-3120.
66. Spamer, A.; Dube, T. I.; Moodley, D. J.; van Schalkwyk, C.; Botha, J. M., The reduction of isomerisation activity on a WO3/SiO2 metathesis catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2003,** 255, (2), 153-167.
67. Spamer, A.; Dube, T. I.; Moodley, D. J.; van Schalkwyk, C.; Botha, J. M., Application of a WO3/SiO2 catalyst in an industrial environment: part II. *Applied Catalysis A: General* **2003,** 255, (2), 133-142.
68. Schalkwyk, C. v.; Spamer, A.; Moodley, D. J.; Dube, T.; Reynhardt, J.; Botha, J. M., Application of a WO3/SiO2 catalyst in an industrial environment: part I. *Applied Catalysis A: General* **2003,** 255, (2), 121-131.
69. Gillet, M.; Delamare, R.; Gillet, E., Growth of epitaxial tungsten oxide nanorods. *Journal of Crystal Growth* **2005,** 279, (1-2), 93-99.
70. Yoder, H. S.; Eugster, H. P., Synthetic and natural muscovites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1955,** 8, (5-6), 225-242, IN1-IN2, 243-258, IN3, 259-280.
71. Campbell, P. A.; Sinnamon, L. J.; Thompson, C. E.; Walmsley, D. G., Atomic force microscopy evidence for K+ domains on freshly cleaved mica. *Surface Science* **1998,** 410, (2-3), L768-L772.
72. Hirsch, P. H. A., *Electron microscopy of thin crystals*. Kriger: 1965.
73. Spence, J. C. H., *High Resolution Electron Microscopy*. third ed.; Oxford Science Publications: 1980.
74. Williams D.B; Carter, C. B., *Diffraction*. Plenum Press: new york, 1996; Vol. 2.

75. Stadelmann, P. A., *Ultramicroscopy* **1987,** 21, 131.
76. Seelmann-Eggebert, M.; Richter, H. J., Theoretical aspects for depth profiling by ARXPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1990,** 52, 273-283.
77. Lassen, T. S.; Tougaard, S.; Jablonski, A., Practical correction procedures for elastic electron scattering effects in ARXPS. *Surface Science* **2001,** 481, (1-3), 150-162.
78. Cumpson, P. J., Angle-resolved XPS and AES: Depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1995,** 73, (1), 25-52.
79. Fadley, C. S., Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science* **1984,** 16, (3), 275-388.
80. Shirley, D. A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* **1972,** 5, (12), 4709.
81. Bailey, P.; Cowie, B. C. C.; Norman, D., Operation and oxidation of thermionic dispenser cathodes studied by high resolution photoemission. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1998,** 16, (4), 2309-2317.
82. Occhiuzzi, M.; Cordischi, D.; Gazzoli, D.; Valigi, M.; Heydorn, P. C., WOx/ZrO2 catalysts: Part 4. Redox properties as investigated by redox cycles, XPS and EPR. *Applied Catalysis A: General* **2004,** 269, (1-2), 169-177.
83. Rehr, J. J.; Ankudinov, A. L., Progress in the theory and interpretation of XANES. *Coordination Chemistry Reviews* **2005,** 249, (1-2), 131-140.
84. Rehr, J. J.; Ankudinov, A. L., New developments in the theory of X-ray absorption and core photoemission. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001,** 114, 1115-1121.
85. Ravel, B. N. M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. synchrotron Rad.* **2005,** 12, (4), 537-541.
86. Rehr, J. J. A., R.C., Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure *Rev. Mod. Phys.* **2000,** 72, 621-654.
87. Ravel, B., ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist. *J. synchrotron Rad.* **2001,** 8, (2), 314-316.
88. Newville, M., IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. synchrotron Rad.* **2001,** 8, (2), 322-324.
89. Gillet, M.; Al-Mohammad, A.; Lemire, C., Microstructural analysis of WO3 thin films on alumina substrates. *Thin Solid Films* **2002,** 410, (1-2), 194-199.
90. Müller, K.; Chang, C. C., Low energy electron diffraction observations of electric dipoles on mica surfaces. *Surface Science* **1968,** 9, (3), 455-458.
91. Matolinova, I.; Gillet, M.; Gillet, E.; Matolin, V., A study of tungsten oxide nanowires self-organized on mica support. *Nanotechnology* **2009,** 20, (44).
92. Balzer, F.; Rubahn, H. G., Chain-length dependent para-phenylene film- and needle-growth on dielectrics. *Surface Science* **2004,** 548, (1-3), 170-182.
93. Balzer, F.; Rubahn, H. G., Growth control and optics of organic nanoaggregates. *Advanced Functional Materials* **2005,** 15, (1), 17-24.
94. Plank, H.; Resel, R.; Andreev, A.; Sariciftci, N. S.; Sitter, H., Structural relationship between epitaxially grown para-sexiphenyl and mica (001) substrates. *Journal of Crystal Growth* **2002,** 237, 2076-2081.
95. Dorel, S. Nanostructuration de la muscovite : Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant. Université Paris Sud Centre d'Orsay, Paris, 2000.
96. Balaji, S.; Djaoued, Y.; Albert, A. S.; Ferguson, R. Z.; Bruning, R.; Su, B. L., Construction and characterization of tunable meso-/macroporous tungsten oxide-based transmissive electrochromic devices. *Journal of Materials Science* **2009,** 44, (24), 6608-6616.

97. Boulova, M.; Lucazeau, G., Crystallite Nanosize Effect on the Structural Transitions of WO3 Studied by Raman Spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry* **2002,** 167, (2), 425-434.
98. Balaji, S.; Djaoued, Y.; Albert, A. S.; Ferguson, R. Z.; Bruning, R., Hexagonal Tungsten Oxide Based Electrochromic Devices: Spectroscopic Evidence for the Li Ion Occupancy of Four-Coordinated Square Windows. *Chemistry of Materials* **2009,** 21, (7), 1381-1389.
99. Matolinova, I. G., M., Application of indentation and electron Channeling to the determination of epitaxial orientation of tungsten oxide nanorods on mica. *à paraitre*.
100. Domenichini, B.; Prunier, J.; Petukov, M.; Li, Z.; Møller, P. J.; Bourgeois, S., From tungsten hexacarbonyl adsorption on TiO2(1 1 0) surface to supported tungsten oxide phases. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2008,** 163, (1-3), 19-27.
101. Prunier, J.; Domenichini, B.; Li, Z.; Møller, P. J.; Bourgeois, S., A photoemission study of molybdenum hexacarbonyl adsorption and decomposition on TiO2(1 1 0) surface. *Surface Science* **2007,** 601, (4), 1144-1152.
102. Domenichini, B.; Krüger, P.; Brevet, A.; Bourgeois, S.; Li, Z.; Møller, P. J., Reactivity between molybdenum and TiO2(1 1 0) surfaces: evidence of a sub-monolayer mode and a multilayer mode. *Applied Surface Science* **2005,** 244, (1-4), 403-407.
103. Domenichini, B.; Blondeau-Patissier, V.; Casanove, M. J.; Lian, G. D.; Bourgeois, S., Effect of the Mo atom flow on the molybdenum growth on TiO2 (1 1 0) surface. *Journal of Crystal Growth* **2004,** 263, (1-4), 256-262.
104. Domenichini, B.; Petukhov, M.; Rizzi, G. A.; Sambi, M.; Bourgeois, S.; Granozzi, G., Epitaxial growth of molybdenum on TiO2(1 1 0). *Surface Science* **2003,** 544, (2-3), 135-146.
105. Pei, Z. J.; Fisher, G. R.; Liu, J., Grinding of silicon wafers: A review from historical perspectives. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **2008,** 48, (12-13), 1297-1307.
106. Hahn, P. O., The 300 mm silicon wafer -- a cost and technology challenge. *Microelectronic Engineering* **2001,** 56, (1-2), 3-13.
107. Singh, P. K.; Kumar, R.; Lal, M.; Singh, S. N.; Das, B. K., Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001,** 70, (1), 103-113.
108. Baum, T.; Schiffrin, D. J., Kinetic isotopic effects in the anisotropic etching of p-Si<100> in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997,** 436, (1-2), 239-244.
109. Bruyere, S.; Domenichini, B.; Potin, V.; Li, Z.; Bourgeois, S., WOx phase growth on SiO2/Si by decomposition of tungsten hexacarbonyl: Influence of potassium on supported tungsten oxide phases. *Surface Science* **2009,** 603, (20), 3041-3048.
110. Lai, K. K.; Lamb, H. H., Tungsten chemical vapor deposition using tungsten hexacarbonyl: microstructure of as-deposited and annealed films. *Thin Solid Films* **2000,** 370, (1-2), 114-121.
111. Dumont, J.; Wiame, F.; Ghijsen, J.; Sporken, R., Growth of atomically flat Ag on mica. *Surface Science* **2004,** 572, (2-3), 459-466.
112. Frank, P.; Hlawacek, G.; Lengyel, O.; Satka, A.; Teichert, C.; Resel, R.; Winkler, A., Influence of surface temperature and surface modifications on the initial layer growth of para-hexaphenyl on mica (0 0 1). *Surface Science* **2007,** 601, (10), 2152-2160.
113. Higo, M.; Fujita, K.; Mitsushio, M.; Yoshidome, T.; Kakoi, T., Epitaxial growth and surface morphology of aluminum films deposited on mica studied by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. *Thin Solid Films* **2007,** 516, (1), 17-24.
114. Dorel, S. Nanostructuration de la muscovite : une étude par diffraction des électrons lents en mde oscillant. . Université Paris Sud Centre d'Orsay, Paris, 2000.

115. Anton, A. S., J.L., Micas et produits micacés. *Techniques de l'ingénieur* **1997,** D, 2360.
116. Akiyama, T.; Nakamura, K.; Ito, T., Structures and electronic properties of Si nano-wires grown along the [110] direction: Role of surface reconstruction. *Surface Science* **2008,** 602, (18), 3033-3037.