

## Etude de la croissance de nanobatonnets de WO<sub>3</sub> sur mica par microscopie electronique en transmission

S. BRUYERE, V. POTIN\*, M. GILLET, E. LESNIEWSKA, S. BOURGEOIS, B.  
DOMENICHINI

*Institut Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS-Université de bourgogne, 9 avenue Alain Savary, 21000 Dijon*

.....  
**Résumé** – Le trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub> est un semi-conducteur très étudié pour ces différentes propriétés en catalyse et dans les capteurs. Des nanobatonnets de WO<sub>3</sub> ont été synthétisés par une technique de dépôt en phase vapeur sur un substrat de mica. Ils ont été observés par Microscopie à Force Atomique et par Microscopie Electronique en Transmission afin de déterminer leur structure atomique et d'analyser les premiers instants de la croissance.  
.....

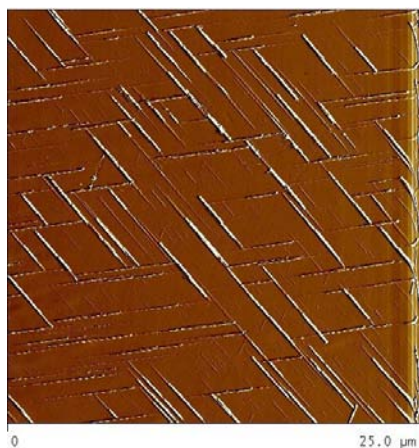
### 1. Introduction

WO<sub>3</sub> est un semi-conducteur de type *n* très intéressant pour ces propriétés en catalyse et dans la détection des gaz [1,2]. Récemment, des matériaux de taille nanométrique ont été étudiés en raison de la découverte de nouvelles propriétés différentes liées à leur taille. Certaines études ont montré que les nanobatonnets de WO<sub>3</sub> ont de remarquables propriétés électriques qui pourraient être utilisées, entre autres, dans la détection de gaz [2]. Pour ces applications, les caractéristiques morphologiques du matériau comme leur taille est très importante et dépend en grande partie de la méthode de synthèse utilisée [3-6]. Il est aussi certain que certaines propriétés du matériau ne sont pas uniquement gouvernées par la structure mais aussi par les défauts présents dans le matériau [7].

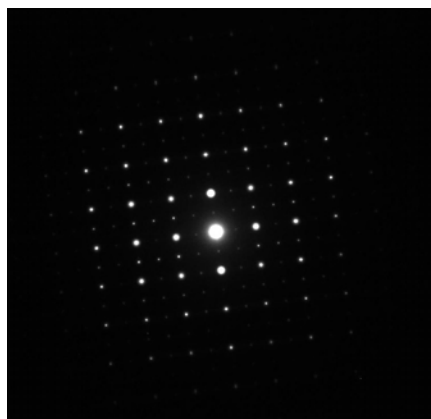
Les nanobatonnets de WO<sub>3</sub> étudiés ici ont été préparés par une simple technique de déposition par vapeur. Une vapeur d'oxyde de tungstène est obtenue à partir d'une couche de WO<sub>3</sub> préalablement déposée sur un substrat chauffé de SiO<sub>2</sub>. La vapeur est ensuite recondensée sur un substrat de mica.

Les échantillons de nanobatonnets de WO<sub>3</sub> obtenus ont été observés par Microscopie à Force Atomique (AFM) pour déterminer leur morphologie puis par Microscopie Electronique en Transmission (MET) pour déterminer leur structure cristallographique et étudier leurs éventuels défauts.

### 2. Résultats



**Fig 1:** Image AFM de nanobatonnets de WO<sub>3</sub> sur mica



**Fig 2:** Cliché de diffraction d'un nanobatonnet de WO<sub>3</sub>

\* auteur à contacter: [valerie.potin@u-bourgogne.fr](mailto:valerie.potin@u-bourgogne.fr) Tel: 03 80 39 59 23

Les images obtenues par AFM montrent que les nanobatonnets de WO<sub>3</sub> (Figure 1) ont poussé parallèlement dans deux directions privilégiées. Ces nanobatonnets ont une longueur moyenne d'1 $\mu$ m, une largeur moyenne de 30 nm et une hauteur d'environ 5nm. Certains nanobatonnets présents sur la Figure 1 ont poussé les uns sur les autres jusqu'à une hauteur de 80nm. Les nanobatonnets sont observés au MET (JEOL 2100 LaB<sub>6</sub>) après préparation par technique de répliques. Les spots intenses observés sur le cliché de diffraction (Figure 2) ont des distances  $d_1=0,376$ nm et  $d_2=0,366$ nm et sont indexés comme correspondant aux distances interréticulaires des plans (200) et (020) du WO<sub>3</sub> monoclinique. Ce cliché de diffraction est donc interprété comme du WO<sub>3</sub> monoclinique de paramètres  $a=7,29\text{\AA}$ ,  $b=7,53\text{\AA}$ ,  $c=7,68\text{\AA}$ ,  $\beta=90,91^\circ$  (fiche JCPDS n°083-0950). L'analyse des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (Figure 3) des nanobatonnets indique, outre le tungstène et l'oxygène, une présence de potassium comprise entre 1 et 3% (le cuivre et le carbone proviennent de la grille autosupportée). Des images haute résolution (Figure 4) ont été réalisées et mettent en évidence la présence de défauts sous forme de fautes d'empilement. Des simulations sont actuellement en cours de réalisation pour expliquer ces phénomènes.

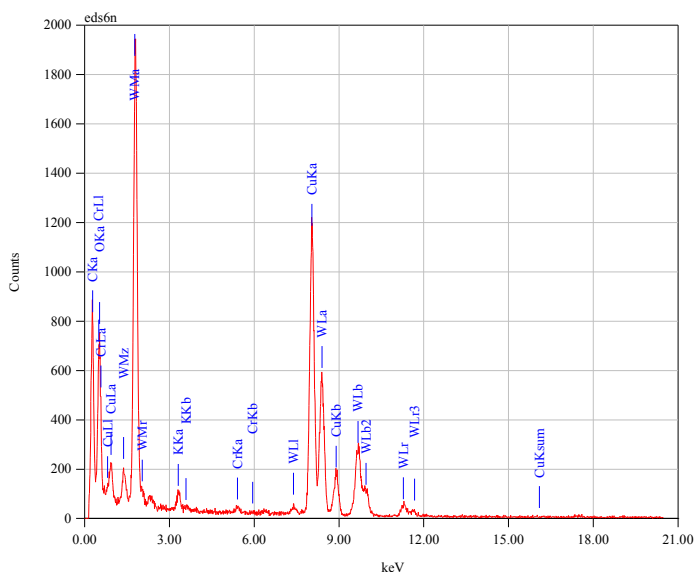


Fig 3: Analyse EDX

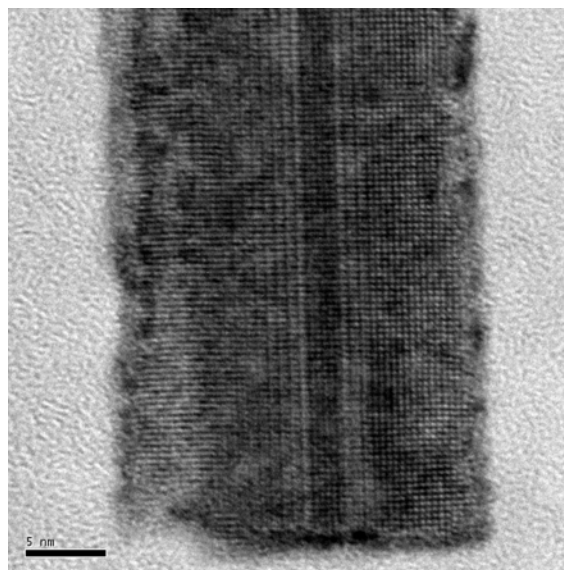


Fig 4: Image Haute Résolution

Une récente étude [8] a montré que les nanobatonnets de WO<sub>3</sub> croissent en agrégats tridimensionnels sur des substrats de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors qu'ils croissent en épitaxie dans des directions prédéfinies sur substrat de mica. Les auteurs suggèrent que le mécanisme de croissance des nanobatonnets de WO<sub>3</sub> dépend de la présence de potassium [9]. La croissance en épitaxie observée en AFM et la présence de potassium relevée par EDX corroborent ces deux études. La superposition de nanobatonnets pourrait être dû à une quantité plus importante de potassium à ces endroits et il y aurait aussi formation d'un composé K<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> comme le suggèrent les analyses EDX.

### 3. Conclusion

Des nanobatonnets de WO<sub>3</sub> ont été obtenus avec une technique de déposition par phase vapeur. Ils croissent en épitaxie sur le substrat de mica avec une structure cristallographique de type monoclinique. Les analyses EDX ont permis de mettre en évidence la présence de potassium dans les nanobatonnets.

### 4. Références

- [1] I. Jiménez, J. Arbiol, G. Dezaneeu, A. Cornet, J.R. Morante, Sensors and Actuators B 93 (2003) 475
- [2] L.F. Reyes, A. Hoel, S. Saukko, P. Heszler, V. Lantto, C.G. Granqvist, Sensors and Actuators B 117 (2006) 128
- [3] F. Di Fonzo, A. Bailini, V. Russo, A. Baserga, D. Cattaneo, M.G. Beghi, P.M. Ossi, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, Catalysis Today 116 (2006) 69
- [4] Z. Liu, Y. Bando, C. Tang, Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 179
- [5] Y.B. Li, Y. Bando, D. Golberg, K. Kurashima, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 214
- [6] Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, K. Kurashima, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 214
- [7] H. Zhang, M. Feng, F. Lei, L. Liu, H. Chen, H. Gao, J. Li, Chem. Phys. Lett. 389 (2004) 337
- [8] M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, Crystal Growth 279 (2005) 93-99
- [9] M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, Eur. Phys. J.D. 34 (2005) 291-294