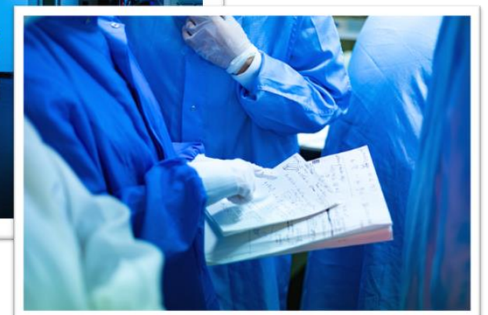
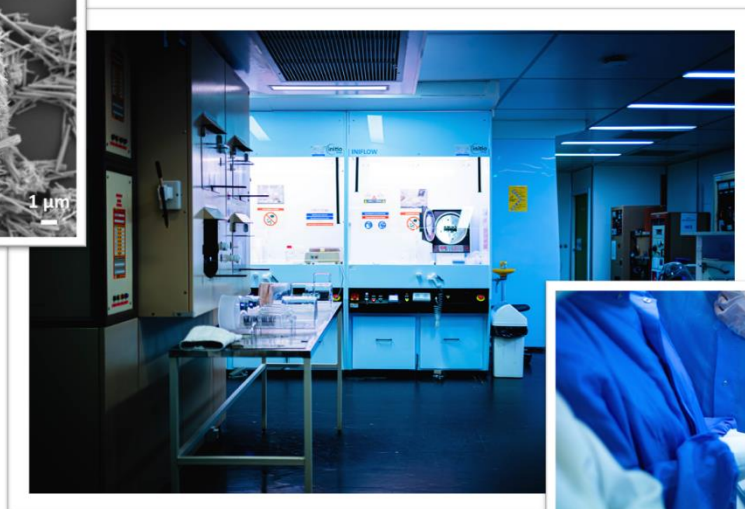
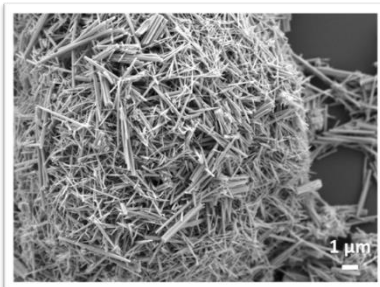


# Capteurs de gaz à base de nanoparticules

## Protocole de fabrication

*Synthèse chimique de nanoparticules de  $WO_3$  et intégration sur des dispositifs de micro-électronique pour la réalisation d'un capteur de gaz. Evaluation des performances du capteur sous atmosphère contrôlée.*



## Protocoles des travaux pratiques

# Table des matières

I.	CONSIGNES D'EVACUATION DESTINEES AUX ENSEIGNANTS.....	3
II.	CONSIGNES DE SECURITE .....	4
III.	DIRECTIVES de MANIPULATION .....	4
IV.	PROCEDURE D'ENTREE EN SALLE BLANCHE .....	5
V.	INTRODUCTION .....	6
VI.	FICHE DE PROCESS POUR LA REALISATION DES PUCES.....	7
A.	OXYDATION DE MASQUAGE.....	7
B.	DEPOT POLY-SILICIUM.....	8
C.	DOPAGE DU POLYSILICIUM (type n).....	8
D.	PHOTOGRAVURE N°1 : "GRAVURE POLYSILICIUM" .....	10
E.	DECONTAMINATION ORGANIQUE .....	11
F.	OXYDATION SECHE .....	11
G.	PHOTOGRAVURE N° 2 : « OUVERTURE CONTACTS » .....	12
H.	METALLISATION.....	13
I.	PHOTOGRAVURE N° 3 : "GRAVURE METAL" .....	13
J.	RECUIT METAL.....	14
K.	MONTAGE.....	14
VII.	SYNTHESE DES NANOPARTICULES.....	16
	PREPARATION DES NANOBATONNETS DE WO <sub>3</sub> .....	16
VIII.	INTEGRATION DES NPS PAR DIELECTROPHORESE .....	18
	Matériel .....	18
	Protocole d'intégration .....	18
IX.	MESURES SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE .....	19
	Initialisation du banc de test .....	19
	Caractérisation des capteurs.....	19
I.	ANNEXES.....	22
	Protocole de synthèse des nano bâtonnets de WO <sub>3</sub> .....	22
	Courbe de calibration température/tension de la résistance d'aluminium. ....	26
	Protocole de caractérisation des capteurs de gaz (proposition) .....	27

## CONSIGNES D'EVACUATION DESTINEES AUX ENSEIGNANTS

**RAPPEL :** Chaque enseignant est responsable de l'évacuation dans l'ordre et le calme de tous les étudiants qu'il a en charge au moment du sinistre.

### **EN SALLE BLANCHE N°1 :**

- ⇒ Évacuer les étudiants par l'issue de secours qui donne directement dans le hall. Ne pas repasser par le sas; ne pas se déshabiller.

### **EN SALLE BLANCHE N°2 :**

- ⇒ Évacuer les étudiants par l'issue de secours qui donne en salle de tests électriques. Ne pas repasser par le sas; ne pas se déshabiller.

**Rassembler tous les étudiants par l'issue de secours qui donne en salle de tests électriques.**

**Effectuer un recensement.**

Ne pas réintégrer les locaux sans l'avis des pompiers ou du directeur (ou du responsable technique présent).

## I. CONSIGNES DE SECURITE

REPEREZ LES EQUIPEMENTS DE SECURITE :

- issues de secours
- douches de sécurité
- extincteurs
- équipements respiratoires autonomes

LE PORT DES LUNETTES DE PROTECTION EST OBLIGATOIRE POUR :

- nettoyages chimiques (RCA et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- toutes attaques humides

IL EST **INTERDIT** AUX STAGIAIRES DE TRANSPORTER LES PRODUITS CHIMIQUES d'un poste de travail à un autre.

Gardez présent à l'esprit que :

- le port des gants est obligatoire mais ils ne constituent pas une protection suffisante contre les hautes températures ou les produits corrosifs,
- certains bains dégagent des vapeurs nocives, normalement aspirées par les hottes à flux laminaire,
- les couvre-chaussures rendent parfois le sol très glissant.

## II. DIRECTIVES de MANIPULATION

- Pendant toute la durée du « process », le contrôle de la qualité de chaque étape doit être un souci permanent si l'on veut aboutir à un composant final en état de marche, ainsi qu'à un bon rendement sur l'ensemble de la plaquette. Dans ce but, on utilisera, en parallèle avec la plaquette « composants », une plaquette témoin qui permettra de caractériser chaque étape réalisée.
- Attention : les boîtes à plaquettes s'ouvrent en tournant le couvercle dans le **sens** des aiguilles d'une montre.
- Pour prendre une plaquette avec la pince :
  - profiter du méplat dans le cas où la plaquette est dans la boîte
  - pincer à au moins **5 mm du bord** de la plaquette pour réduire le risque de rupture
  - si la plaquette est sur une surface plane, la faire glisser jusqu'au bord pour la saisir plus facilement.
- **Toute plaquette sortant d'un traitement humide doit subir à la fin un rinçage à l'eau D.I. et un séchage mécanique avant d'être rangée dans sa boîte.**
- Un bon rinçage doit inclure un changement de pince, il faut avoir une seconde pince disponible et propre.
- Les becs des pinces ne doivent pas être essuyés (ni sur la blouse, ni sur du papier), ils doivent être rincés à l'eau et séchés à l'azote.
- La fonction des gants est de protéger les composants contre la contamination. Il faut aussi éviter

- de contaminer les gants. Ils ne sont absolument pas une protection efficace aux acides.
- Le plastique des boîtes ne supporte pas les températures supérieures à 250°C. En particulier, la température des plaquettes sortant juste d'un four, laisser celles-ci refroidir environ 20 secondes à l'air libre.
  - Le papier est une source de contamination, faites-en l'usage minimum.

### III. PROCEDURE D'ENTREE EN SALLE BLANCHE

- Laisser les vêtements de ville et les sacs dans la salle de séminaire.
- Six casiers, fermant à clé, peuvent être utilisés dans le SAS pour des objets de valeur.

#### **Entrée en Salle Blanche:**

Blouse : blanche : personnel permanent

bleue: stagiaire

verte : visiteur.

Couvre-chaussure : Placer la couture à l'intérieur

Ne poser le pied dans la partie propre qu'une fois chaussé.

Charlotte : Mise à disposition dans le distributeur mural.

Gants latex: 2 tailles mises à disposition dans 2 distributeurs muraux

Lunettes de sécurité : Mise à disposition sur le comptoir du SAS

Masque chirurgical : amené par l'utilisateur. Masques tissus non autorisés.

#### **Sortie de la salle Blanche :**

Blouse/charlotte/lunettes de sécurité : déposer dans la boîte correspondant à chaque binôme.

Couvre-chaussure : déposer dans le casier dédié à chaque binôme, à côté de la boîte .

Gants latex: jeter à la poubelle.

#### **Recommandations :**

- Veiller à ne pas entrer dans le SAS avec des chaussures de ville boueuses ou mouillées (utiliser le paillason à l'entrée de l'AIME).
- Limiter le nombre d'objets et de documents qui entrent en salle Blanche (crayon à mine carbone proscrit).

## IV.INTRODUCTION

Les capteurs de gaz sont des équipements utilisés dans de nombreux domaines (médecine, industrie automobile, industrie agro-alimentaire ...). Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité ou de contrôle de procédé, faisant des capteurs de gaz un enjeu important. Dans le domaine de la détection des gaz, il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques. Les capteurs chimiques possèdent de nombreux avantages, notamment un faible encombrement, une faible consommation énergétique, un faible coût, et un temps de réponse court. Ils peuvent donc être utilisés pour des contrôles de procédés en ligne. Leur principal inconvénient est leur sélectivité. En effet, l'analyse de mélange de gaz nécessite souvent l'emploi de plusieurs capteurs sensibles à l'une ou l'autre des espèces gazeuses. Les capteurs à oxydes métalliques de type semi-conducteurs, tel que l'oxyde de tungstène  $WO_3$  que nous allons utiliser, ont l'avantage de s'intégrer relativement facilement dans des circuits électroniques comme nous le verrons au cours de ce procédé.

### **OBJECTIFS :**

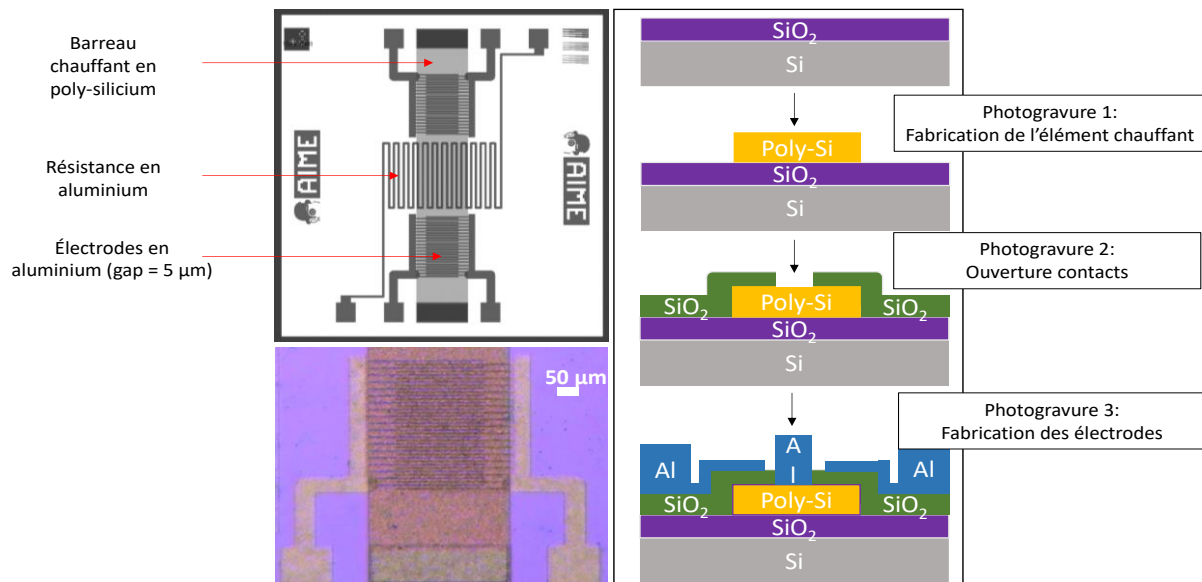
L'objectif est de réaliser un capteur de gaz à base de nanoparticules de  $WO_3$  puis de l'évaluer sous atmosphère gazeuse contrôlée. Le procédé se décompose alors en 4 étapes majeures :

- Synthèse des nanoparticules de  $WO_3$
- Elaboration de la puce micro-électronique
- Intégration de la couche sensible de nanoparticules sur la puce
- Caractérisation électrique du capteur obtenu sous atmosphère contrôlée

## V. FICHE DE PROCESS POUR LA REALISATION DES PUCES

Les puces produites sont constituées de 4 composants :

- Une résistance de chauffage enfouie en polysilicium dopé n
- Une résistance en aluminium pour le chauffage ou la mesure, située en surface
- Deux peignes interdigités qui accueilleront la couche de nanoparticules et qui deviendront alors des capteurs sensibles à l'environnement gazeux.



## A. OXYDATION DE MASQUAGE

L'épaisseur de l'oxyde de masquage est de 4500 Å environ.

### 1- Nettoyage avant oxydation

- ☐ **Dégraissage :** acétone puis eau (à chaud)
- ☐ **Oxydation chimique :**  $H_2SO_4 + H_2O_2$  (1/1) 2 min, puis rinçage eau DI
- ☐ **Attaque  $SiO_2$  :** HF dilué 30 s, puis rinçage eau DI
- ☐ **Séchage :** Tournette
- ☐ **Lavage-séchage :** Laveur-sécheur

**2- Oxydation thermique humide:** cette opération s'effectue en 5 étapes dans le four N°2-2



Température	Temps	Débits
☐ T = 800 à 1100°C	t = 25 min.	N <sub>2</sub> = 1 l/min.
☐ T = 1100 °C	t = 40 min.	H <sub>2</sub> = 2,7 l/min. O <sub>2</sub> = 1,5 l/min.
☐ T = 1100 °C	t = 30 min.	O <sub>2</sub> = 2,2 l/min.
☐ T = 1100 °C	t = 10 min.	Ar = 1,5 l/min.
☐ T = 1100 à 800°C	t = 60 min.	N <sub>2</sub> = 1 l/min.

## B. DEPOT POLY-SILICIUM

Cette opération s'effectue dans le four LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) n°4-3.



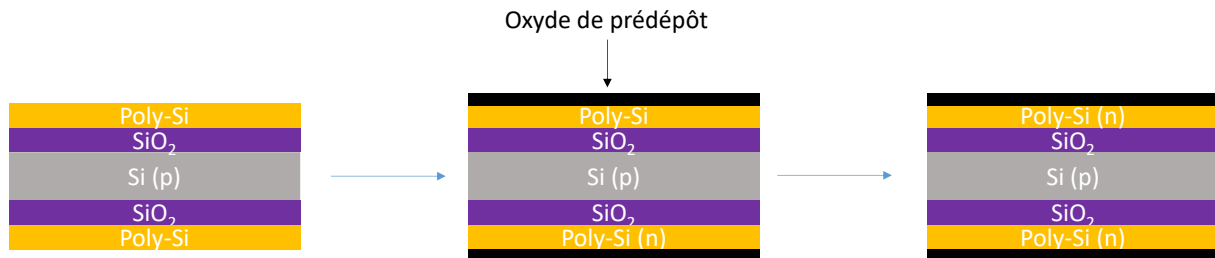
Conditions			
☐ Enfourner aussi le témoin			
Températures	Temps	Débits	Pressions
T= 400°C à 585°C	t = 45 min.	N <sub>2</sub> = 1 l/min.	p = 1 Torr
T= 585°C	t = 25 min.	SiH <sub>4</sub> = 50 cc/min	p=250 mTorr
T= 585°C à 400°C	t = 4 x 2 min.	N <sub>2</sub> = 1 l/min. : cycles de purges et vides	p=1 Torr

## C. DOPAGE DU POLYSILICIUM (type n)



Le dopage du polysilicium est obtenu par diffusion d'impuretés de phosphore P dans toute son épaisseur.

**1- Prédépôt :** Cette opération s'effectue en 3 étapes dans le four n°1-1



Conditions		
☞ Enfourner aussi le témoin		
Température	Durée	Débits
☞ 1050°C	5 min	N <sub>2</sub> = 2 l/min - O <sub>2</sub> = 0,1 l/min
☞ 1050°C	10 min	N <sub>2</sub> = 2 l/min - O <sub>2</sub> = 0,1 l/min – POCl <sub>3</sub> = 10 mg/min
☞ 1050°C	6 min	N <sub>2</sub> = 2 l/min - O <sub>2</sub> = 0,1 l/min

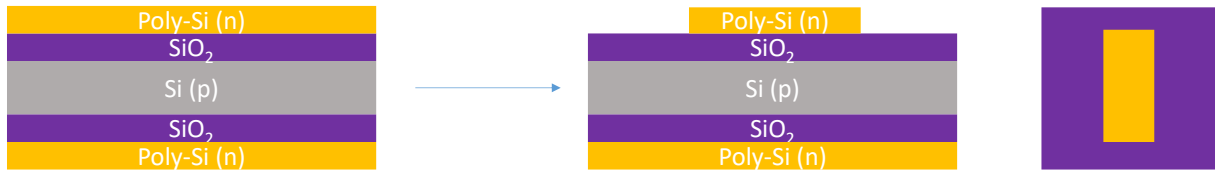
**1- Redistribution :** Cette opération s'effectue dans le four n°1-1 dans les conditions :

Température	Durée	Débits
☞ 1050°C	7 min	N <sub>2</sub> = 1 l/min

**2- Retrait de l'oxyde de prédépôt :** Cette opération s'effectue sur la paillasse HF dédiée :

☞ 1°) Gravure SiO <sub>2</sub>	Buffer HF : temps d'attaque d'après témoin /transition hydrophile-hydrophobe
☞ 2°) Rinçage	Eau DI
☞ 3°) Séchage	Tournette séchage

## D. PHOTOGRAVURE N°1 : "GRAVURE POLYSILICIUM"



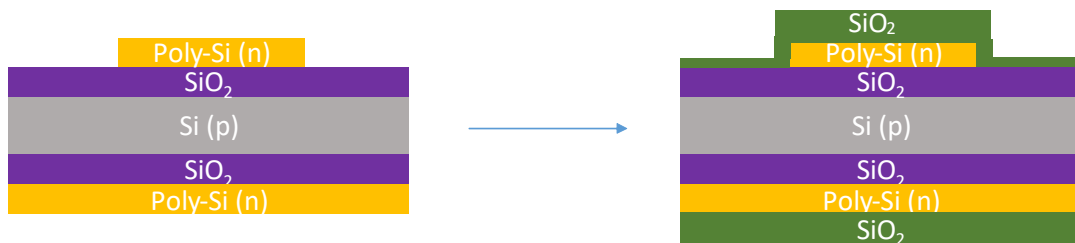
Le barreau de polysilicium dopé fabriqué servira de résistance chauffante enfouie sous les capteurs de gaz.

<b>Visa de l'encadrant pour la poursuite des opérations</b>		▼
Opérations	Conditions	
☞ 1°) Séchage	Plaque chauffante 120°C – 2 min	
☞ 2°) Dépôt résine positive	Résine Shipley S1813 Tournette 4000 t/min - 30 s	
☞ 3°) 1ère cuisson	Plaque chauffante 100°C - 60 s.	
☞ 4°) Alignement - Insolation	Masque n°1 – 5 s	
☞ 5°) Développement	Bain à 20 °C - 25 s	
☞ 6°) Rinçage	Eau DI	
☞ 7°) Séchage	Tournette séchage	
☞ 8°) Observation	Microscope optique	
☞ 9°) 2ème cuisson	Plaque chauffante 120° C - 45 s	
☞ 10°) Gravure Polysilicium (face composants)	Gravure ionique réactive Débit SF <sub>6</sub> : 30 cc/min. Pression : 0,02 mbar Puissance RF : 50 W	
☞ 11°) Observation	Microscope optique	
☞ 12°) Dissolution résine	Acétone + eau DI	
☞ 14°) Rinçage	Eau DI	
☞ 15°) Séchage	Tournette séchage	

## E. DECONTAMINATION ORGANIQUE

Opérations	Conditions
☞ 1°) Nettoyage	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 2 min
☞ 2°) Rinçage	Eau DI -2 min
☞ 3°) Séchage	Tournette séchage

## F. OXYDATION SECHE

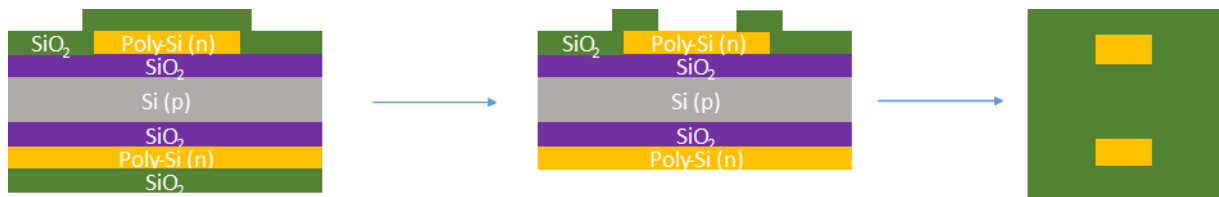


Cette oxydation thermique sèche se fait dans le four N° 2-1 et comporte deux étapes :

Conditions		
☞ Enfourner aussi le témoin		
Température	Durée	Débits
☞ 1100°C	180 min	O <sub>2</sub> = 2 l/min
☞ 1100°C	10 min	Ar = 2 l/min

Cette étape consiste à isoler électriquement le polysilicium conducteur des pistes d'aluminium des composants en surface et en l'oxydant.

## G. PHOTOGRAVURE N° 2 : « OUVERTURE CONTACTS »



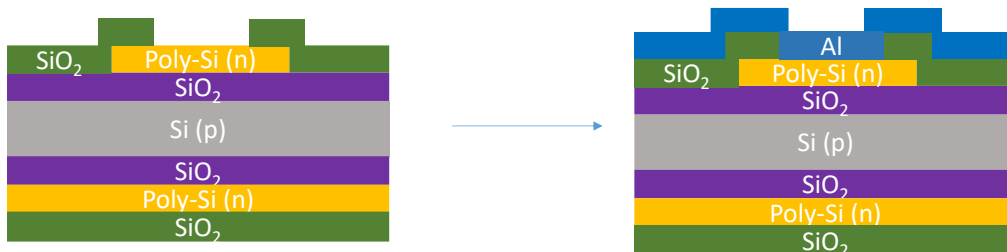
Afin de pouvoir contacter électriquement la résistance en polysilicium, la couche d'oxyde sec est ouverte à ses deux extrémités, avant l'étape de métallisation.

<b>Visa de l'encadrant pour la poursuite des opérations</b>		▼
Opérations	Conditions	
☞ 1°) Séchage	Plaque chauffante 120°C – 2 min	
☞ 2°) Dépôt HMDS (Promoteur d'adhérence)	Tournette 4000 t/min - 30 s	
☞ 3°) Dépôt résine	Résine Shipley S1813 Tournette 4000 t/min - 30 s	
☞ 4°) 1ère cuisson	Plaque chauffante 100°C – 60 s	
☞ 5°) Alignement - Insolation	Masque n°2 – 5 s	
☞ 6°) Développement	Bain à 20 °C - 35 s	
☞ 7°) Rinçage	Eau DI	
☞ 8°) Séchage	Tournette séchage	
☞ 9°) Observation	Microscope optique	
☞ 10°) 2ème cuisson	Plaque chauffante 120° C - 45 s	
☞ 11°) Gravure SiO <sub>2</sub>	Buffer HF : temps d'attaque d'après témoin ( <b>opération 1</b> )	
☞ 12°) Rinçage	Eau DI	
☞ 13°) Séchage	Tournette séchage	
☞ 14°) Observation	Microscope optique	

15°) Dissolution résine	Acétone
16°) Rinçage	Eau DI
17°) Séchage	Tournette de séchage
18°) Donner la plaquette « composants » au personnel technique pour la mise sous vide	

18°) Mesure épaisseur polysilicium sur le témoin - **Opération n°2**

## H. METALLISATION



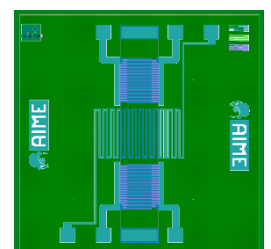
Cette opération consiste à déposer sur la face composant une couche de 500 nm d'aluminium.

Par pulvérisation  
cathodique :

18°) Dépôt	Pression avant dépôt =	$10^{-7}$ mbar
	Pression pendant dépôt =	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar
	Puissance RF =	150 W
	Distance cible-substrat =	90 mm
	Temp de dépôt =	20 min.

## I. PHOTOGRAVURE N° 3 : "GRAVURE METAL"

Cette étape permet de graver l'aluminium et ainsi de définir les électrodes des capteurs et les reprises de contact électriques.



Opérations	Conditions
⇨ 0°) Homogénéiser attaque alu.	Mettre le bain d'attaque aluminium dans le bac à ultrasons
⇨ 1°) Séchage	plaque chauffante : (120°C) 5 min.
⇨ 2°) Dépôt résine	réf : Shipley S1813 - Tournette (4000 t/min., 30 s.)
⇨ 3°) 1ère cuisson	Plaque chauffante (100 °C) 60 s.
⇨ 4°) Alignement - Insolation	Masque n°3 – 5 s
⇨ 5°) Développement	(20 °C), 25 s.
⇨ 6°) Observation	Microscope optique
⇨ 7°) 2ème cuisson	Plaque chauffante (120° C), 45 s.
⇨ 8°) Bain attaque aluminium	Arrêter le bain ultrasons, et en sortir le bain attaque alu.
⇨ 9°) Gravure aluminium	bain attaque (40vol. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 7vol. HNO <sub>3</sub> + 7vol. H <sub>2</sub> O) avec <b>contrôle final visuel</b> + 20 s. d'attaque supplémentaire
⇨ 10°) Observation	Microscope optique
⇨ 11°) Nettoyage résine (2 faces)	Acétone + eau + séchage avec tournette

## J. RECUIT METAL

⇨ Cette opération se fait dans le four n°5-1 suivant les conditions :

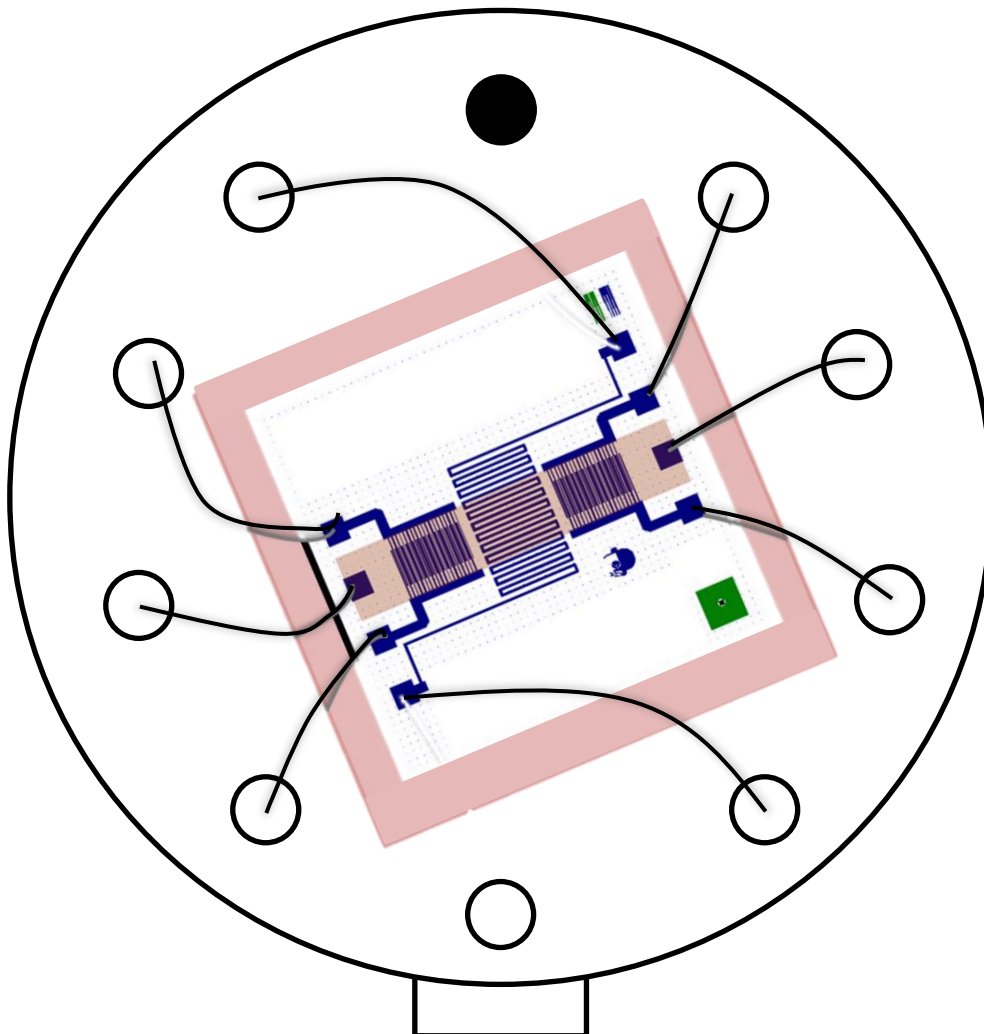
Température	Temps	Débits
⇨ T = 400 °C	t = 20 min.	N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> (5%)= 1 l/min.

⇨ Mesurer, au profilomètre, l'épaisseur d'aluminium sur la plaquette « composants », entre deux plots de contacts.

## K. MONTAGE

⇨ DECOUPE des puces à la scie diamantée.


- ☐ SELECTION des meilleures puces (pistes des composants non abîmées) au microscope.
- ☐ MONTAGE sur embase : coller à la colle époxy un carré de verre sur l'embase. Y coller ensuite la puce à sa surface, toujours à la colle époxy. Effectuer la polymérisation de la colle pendant le temps requis en fonction de la température du four (15 min à 120°C). Vérifier délicatement la bonne tenue mécanique de l'ensemble.
- ☐ MICROSOUDURE par ultra-sons (Wedge bonding de fil d'aluminium-silicium 5%, 25  $\mu\text{m}$ ) : connexion de l'ensemble des plots de contact composant sur ceux de l'embase selon le schéma suivant.



## VI. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES

### PRÉPARATION DES NANOBATONNETS DE WO<sub>3</sub>

La synthèse des nanoparticules (NP) suit le protocole que l'on retrouve dans un article scientifique donné en annexe 1 (Wang, J., Khoo, E., Lee, P. S., Ma, J. (2009) Journal of Physical Chemistry C, 113 (22), 9655-9658). Il est détaillé ci-dessous.

Opérations	Conditions
<p>☞ 1°) Mise en température de l'étuve</p>	<p>La température de l'étuve sera réglée à 180°C. Dans ces conditions hydrothermales, il est nécessaire d'utiliser des réacteurs adaptés comme celui présenté sur l'image ci-contre.</p> 
<p>☞ 2°) Préparation des précurseurs</p>	<p>Peser 0,825 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O avec un sabot de pesée et transférer-les avec 7 mL d'eau D.I. prélevée à la pipette automatique, en versant l'eau à travers le sabot de pesée dans un Erlenmeyer de 50 mL (solution A).</p> <p>m Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O pesée = ..... g</p>
<p>☞ 2°) Préparation des précurseurs</p>	<p>Peser 1,169 g de NaCl avec un sabot de pesée et transférez-les avec 5 mL d'eau D.I. prélevée à la pipette automatique, en versant l'eau à travers le sabot de pesée dans la solution A.</p> <p>m NaCl pesée = ..... g</p> <p>Ajouter un agitateur magnétique. Démarrer l'agitation à 350 tours par minute.</p>
<p>☞ 3°) Préparation de l'acide</p>	<p>Prudemment diluer 10 mL D'HCl (37%) prélevés à la pipette automatique dans 30 mL d'eau DI dans un bécher de 100 mL (solution B). Calculer la concentration molaire de la solution.</p> <p>Concentration molaire HCL = ..... M</p>
<p>☞ 4°) Ajout de l'acide</p>	<p>Ajouter goutte à goutte la solution B de HCl à la solution A jusqu'à ce que le pH atteigne 2. (Quantité approximative à ajouter = 1,6 mL)</p> <p>Contrôler le pH avec du papier pH. (Arrêter l'agitation pour faire la mesure. )</p>
<p>☞ 5°) Transfert</p>	<p>Retirer l'agitateur magnétique avec l'aimant. Transférer la solution dans le bécher en Téflon.</p>



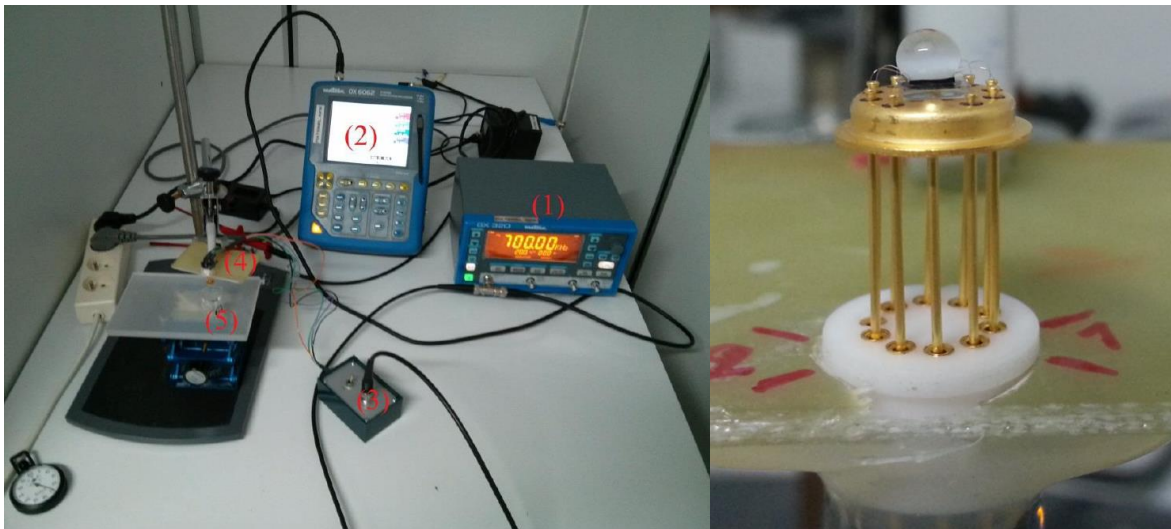
<p>☐ 6°) Fermeture</p>	<p>Placer le bécher en Teflon avec son couvercle dans la bombe hydrothermale. La fermer à l'aide de son support et de la clé dédiée.</p>
<p>☐ 7°) Recuit</p>	<p>Placer la bombe hydrothermale dans le four à 180°C pendant 5 h.</p>
<p>☐ 8°) Refroidissement</p>	<p>Sortir la bombe hydrothermale du four. La poser sur une pailasse en métal 5 minutes puis la placer sous le robinet d'eau D.I. jusqu'à complet refroidissement (environ 15 min)</p>
<p>☐ 9°) Ouverture</p>	<p>Ouvrir la bombe hydrothermale et transférer son contenu dans un tube de centrifugation. On pourra s'aider de 3 mL d'eau D.I. pour bien la rincer.</p>
<p>☐ 10°) Centrifugation</p>	<p>Peser les tubes et équilibrer les masses. Placer les tubes bien équilibrés en opposition dans la centrifugeuse.</p> <p>Centrifuger à 10000 tr/min pendant 5 min.</p>
<p>☐ 11°) Rinçage</p>	<p>Éliminer le surnageant et répéter le rinçage par centrifugation des bâtonnets avec 3 mL d'eau D.I.</p>
<p>☐ 12°) Stockage</p>	<p>Transférer les bâtonnets dans un pilulier.</p> <p>Étiqueter correctement votre solution.</p>

<p>↳ 13°) Nettoyage et gestion des déchets</p>	<p>Nettoyer la verrerie utilisée et jeter les déchets contaminés liquides dans un bidon de récupération Nano + Acide et les déchets contaminés solides dans le contenant de récupération Nano.</p>
--	--

## VII. INTEGRATION DES NPS PAR DIELECTROPHORESE

### Matériel

- un générateur de tension
- un oscilloscope
- des connecteurs
- la solution contenant les nanoparticules



### Protocole d'intégration

Une faible quantité de solution aqueuse de nanoparticule est prélevée à la micropipette (autour de 100  $\mu$ L) et une goutte est déposée directement sur la puce.

On polarise alors le peigne inter-digité avec une tension sinusoïdale de fréquence 100 kHz et d'amplitude 20 V. Cette tension est laissée toute la durée de l'intégration.

Au bout d'une durée d'intégration de 60s, le surplus d'eau est épongé à l'aide d'un papier absorbant appliqué sur le côté de la puce, sans détériorer le bonding. A ce moment seulement, on coupe la tension de polarisation des peignes inter-digités.

Le capteur intégré peut ensuite être observé au microscope optique.

A ce stade, les capteurs sont prêts à être évalués.

## VIII. MESURES SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

### Initialisation du banc de test

Vous disposez à présent de capteurs de gaz prêts à être évalués. Nous voulons mesurer la variation de leur résistance en présence d'un gaz spécifique à une concentration donnée.

Les deux gaz dont nous disposons sont l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), à une concentration de 0,1 % dans l'air sec (80%  $\text{N}_2$  - 20%  $\text{O}_2$ ).

Pour démarrer la mesure :

- Connecter le boîtier sur le support de l'enceinte en respectant la position de l'ergo. Enlever le capuchon protecteur et fermer l'enceinte.
- Ouvrir les vannes des gaz qui se trouvent sur le mur.
- Allumer les appareils de mesure.
- Lancer le programme Labview et préparer la mesure en rentrant les paramètres de travail :
  - Vérifier ou modifier les paramètres du multimètre. La tension de polarisation des capteurs doit être de 20V pour toutes les mesures.
  - Choisir le dossier approprié à l'enregistrement des données. (il est nécessaire de d'abord entrer un nom de fichier pour pouvoir se promener dans l'arborescence... Le nom de fichier peut ensuite être retiré)

### Caractérisation des capteurs

Pour modifier la température de travail du capteur, il est nécessaire de choisir la tension appliquée en fonction de la courbe de calibration donnée en annexe.

Attention ! Ne changer de calibre de tension qu'après être revenu à une tension nulle sous peine d'induire un pic de tension fatal à la résistance d'aluminium. De plus, éviter les variations brusques de tension afin de ne pas induire de chocs thermiques importants dans la résistance.

A présent, vous pouvez définir votre propre protocole de caractérisation de vos capteurs ou choisir le protocole fourni en annexe.

Une fois que vous aurez trouvé la température de fonctionnement optimal de vos capteurs, vous pourrez évaluer l'influence des autres paramètres sur leur réponse (nanoparticules forme/taille, dépôt, tension appliquée...).



## Controlled Synthesis of WO<sub>3</sub> Nanorods and Their Electrochromic Properties in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolyte

Jinmin Wang, Eugene Khoo, Pooi See Lee,\* and Jan Ma

School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore

Received: February 23, 2009; Revised Manuscript Received: April 23, 2009

Uniform crystalline WO<sub>3</sub> nanorods were synthesized by a lithium- or sulfate-free hydrothermal process with NaCl as a capping agent. It is found that variations in the pH and amount of capping agent have critical influence on the morphologies of the resultant WO<sub>3</sub> nanostructures. The electrochromic film comprised of the as-synthesized crystalline WO<sub>3</sub> nanorods exhibits a fast coloration/bleaching switching, coloration efficiency comparable to that of conventional amorphous WO<sub>3</sub> films, and a high H<sup>+</sup> ion-insertion ability in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution without degradation.

### 1. Introduction

Tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) has attracted considerable attention due to its applications in electrochromic,<sup>1–3</sup> photocatalytic,<sup>4</sup> photoluminescent,<sup>5</sup> and gas sensing materials.<sup>6</sup> The generation of a color change that requires little or no additional input of power is the unique energy-saving or color-memory effect of electrochromic films, which is absent in other display devices such as liquid crystal displays (LCDs). As a well-known inorganic electrochromic material, WO<sub>3</sub> can display colorless and blue color by alternately applying positive and negative electrical voltages.<sup>7</sup> The electrochromic properties of WO<sub>3</sub> are of interest in energy-saving smart windows, antiglare mirrors, high contrast displays, and active camouflage.<sup>8</sup>

In the past decades, amorphous WO<sub>3</sub> was widely studied because of its fast electrochromic switching response<sup>9–11</sup> arising from its large specific surface area. However, amorphous WO<sub>3</sub> can only be used in lithium-based electrolytes due to its incompact structure and high dissolution rate in acidic electrolyte solutions. It is well-known that H<sup>+</sup> ions are smaller than Li<sup>+</sup>, with an order of magnitude higher chemical diffusion coefficient than Li<sup>+</sup>, resulting in a faster switching response in acidic electrolytes than that in lithium-based electrolytes.<sup>12</sup> Therefore, electrochromic materials that can endure acidic electrolytes without degradation should be developed. Crystalline WO<sub>3</sub> nanostructures with their much denser structures and small particle sizes are promising to be used as suitable electrochromic material in acidic electrolytes. Lee and Dillon et al.<sup>12</sup> have synthesized crystalline WO<sub>3</sub> nanoparticles by hot-wire chemical-vapor deposition and fabricated an electrochromic film by an electrophoresis deposition process at a high voltage of 300 V. The crystalline WO<sub>3</sub> nanoparticle films show comparable coloration efficiency and high stability compared to conventional amorphous WO<sub>3</sub> films. However, the actual coloration effect, contrast, and coloration/bleaching switching response were not reported. Recently, we have synthesized crystalline WO<sub>3</sub> nanorods, a type of one-dimensional (1D) nanostructures, from a simple solution route using NaCl as a capping agent and studied their electrochromic properties in a lithium-based electrolyte.<sup>13</sup>

In this report, we demonstrate the morphology-control approaches and establish the correlation between the solution

reaction conditions and the resultant morphologies of WO<sub>3</sub> nanostructures. Besides, we present the electrochromic properties of the WO<sub>3</sub> nanostructured films carried out in an acidic electrolyte, which provides small and quickly inserted ions (H<sup>+</sup> ions).

### 2. Experimental Section

**2.1. pH of the Precursor Solutions.** WO<sub>3</sub> nanorods were synthesized using the recently reported hydrothermal process with NaCl as a capping agent.<sup>13</sup> Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.825 g, 0.0025 mol) was used as the tungsten source and dissolved into 19.0 mL of deionized H<sub>2</sub>O. The pH value of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solution is 7.9 and a precipitate was formed when excess HCl was added into the precursor solution to reach a pH of 1.2 at room temperature. Thus, hydrothermal reactions were carried out for the precursors with pH 1.2–7.9. Since the suitable amount of capping agent NaCl has not been defined, we used 1.160 g (0.020 mol) of NaCl capping agent for the hydrothermal synthesis. To all of the precursors 1.169 g of NaCl was added.

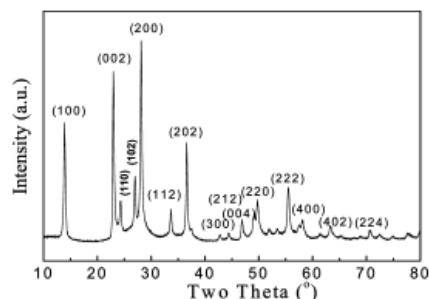
**2.2. Amount of Capping Agent NaCl.** A series of weights of NaCl were examined to find the optimum amount of NaCl; 0.290 g (0.005 mol), 0.580 g (0.010 mol), 1.160 g (0.020 mol), and 2.320 g (0.040 mol) of NaCl were respectively added into Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solution to obtain the precursor solutions. As comparison, a solution of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> without NaCl (0 g of NaCl) was used as a reference precursor. All of the hydrothermal experiments were carried out at 180 °C for 24 h.

**2.3. Preparation of Electrochromic Film.** The electrochromic film was prepared using the as-synthesized WO<sub>3</sub> nanorods following the reported method.<sup>13</sup> Drop-assembly of the stable WO<sub>3</sub> suspension was carried out on a cleaned ITO glass and has been found to follow the aggregation–deposition mechanism.

**2.4. Characterization.** The phase of the product was identified by X-ray powder diffraction (XRD, Shimadzu), using Cu Kα (λ = 0.154 06 nm) radiation at 50 kV and 50 mA in a 2θ range from 10° to 80° at room temperature. The morphologies of the as-synthesized WO<sub>3</sub> nanorods and the nanorod-coated film were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), using an accelerating voltage of 5 kV and beam current of ~12 μA. Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images and selected area electron diffraction (SAED) pattern of the WO<sub>3</sub> nanorods were obtained on a JEM-2010

\* Author to whom correspondence should be addressed. Tel: 65-67906661. Fax: 65-67909081. E-mail: pslee@ntu.edu.sg.





**Figure 1.** XRD pattern of the hydrothermal product.

microscope, using an accelerating voltage of 200 kV. Electrochromic properties of the as-synthesized  $\text{WO}_3$  nanorods were measured by a two-electrode electrochemical cell with 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution as the electrolyte. The measurements were carried out by using the Autolab Potentiostat (PG-STAT302). The electrochromic film coated by  $\text{WO}_3$  nanorods was vertically inserted into the electrolyte and acted as the working electrode; Pt wire was used as the counter electrode. In situ transmittance spectra were measured by UV-vis spectrophotometer (UV-2501 PC SHIMADZU) in standard cuvettes in the spectral region between 300 and 900 nm. In situ coloration/bleaching switching characteristics of the electrochromic film were recorded with an absorbance wavelength of 632.8 nm by alternately applying voltages of  $-1.0$  and  $+1.0$  V, respectively.

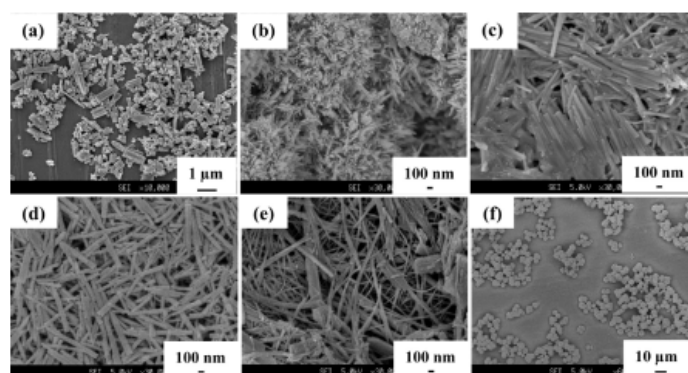
### 3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD pattern of the as-synthesized  $\text{WO}_3$  nanorods. All of the peaks can be well-indexed to the hexagonal phase of  $\text{WO}_3$  (JCPDS 85-2460). The sharp peaks indicate the as-synthesized product was well-crystallized.

To determine the optimum reaction condition for the synthesis of uniform crystalline  $\text{WO}_3$  nanorods, the influence of pH value and the amount of capping agent NaCl on the morphologies of the hydrothermal products was investigated. The pH value is the most critical parameter for the synthesis of one-dimensional  $\text{WO}_3$  nanostructures. No precipitate was formed by hydrothermal treatment when only  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  solution was used as the precursor (pH 7.9, 0 g of NaCl). However, hydrothermal products can be obtained when the pH values of the precursors are 1.5–3.0 by adding HCl solution.

Figure 2 shows the FESEM images of the hydrothermal products synthesized at pH 1.2, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5, and 3.0. It can be seen that the hydrothermal product synthesized at pH 2.0 consists of uniform nanorods (Figure 2d). However, the products are irregularly aggregated smaller-sized nanostructures (Figure 2a–c) and larger-sized microspheres (Figure 2e,f) at smaller pH values and larger pH values, respectively. This result can be explained by the well-known theory for crystal nucleation and growth.<sup>14</sup> The formation of  $\text{WO}_3$  nanorods depends on the decomposition of  $\text{H}_2\text{WO}_4$  formed by  $\text{WO}_4^{2-}$  ions and  $\text{H}^+$  ions.<sup>13</sup> For the formation of  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}^+$  ions served as one of the reactants. The acidity of the precursor and therefore the pH values affect the crystal growth of  $\text{WO}_3$  nanorods. It is well-known that crystal growth comprises two major stages: nucleus formation and subsequent growth. Supersaturation is the driving force for nucleus formation, and the number of crystals increases with increasing supersaturation.<sup>14</sup> At a smaller pH value (a larger concentration of  $\text{H}^+$  ions), a great deal of small  $\text{WO}_3$  nuclei are quickly generated, due to the larger supersaturation of  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , and then the supersaturation reaches a low level, which results in a slow subsequent growth. The formed small nuclei possess a large active specific surface area, so they are easily aggregated. As a result, dense and small nanostructures with a serious agglomeration are formed. At a larger pH value, less crystal nuclei are generated, because of the smaller supersaturation of  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , which favors the subsequent growth. As a result, bigger particles are formed finally. An optimum pH value for the growth of  $\text{WO}_3$  nanorods should lie in the middle pH range; this is found to be pH 2.0 according to our experimental results. The effects of pH on the morphologies of a variety of nanostructures have also been reported in the formation of  $\text{WO}_3$  nanowires,<sup>15</sup> ZnO nanorods,<sup>16</sup> and  $\text{BaSO}_4$  nanofibers.<sup>17</sup>

To assess the optimum amount of capping agent NaCl for the synthesis of  $\text{WO}_3$  nanorods, hydrothermal reactions were carried out with NaCl amounts of 0, 0.290, 0.580, 1.160, and 2.320 g at pH 2.0, respectively. Figure 3 shows the FESEM images of the hydrothermal products (the FESEM image of the product synthesized with 1.160 g of NaCl is shown in Figure 2d). It can be seen that excess NaCl (2.320 g) results in a poor uniformity in the rodlike morphology of  $\text{WO}_3$  nanostructures (Figure 3d). Lower amounts (0.290–1.160 g) of NaCl attained the uniform rodlike morphology of  $\text{WO}_3$  nanostructures (Figures 2d and 3b,c). However, a serious agglomeration of nanorods occurred when no NaCl was used in the precursor; as a result, nanorod bundles with larger diameters were formed (Figure 3a).



**Figure 2.** FESEM images of hydrothermal products synthesized at pH (a) 1.2, (b) 1.5, (c) 1.8, (d) 2.0, (e) 2.5, and (f) 3.0.

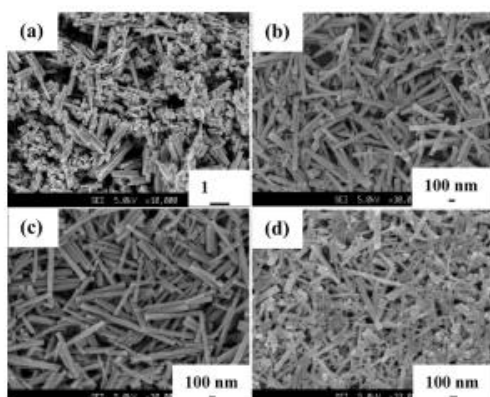


Figure 3. FESEM images of hydrothermal products synthesized with (a) 0 g, (b) 0.290 g, (c) 0.580 g, and (d) 2.320 g of NaCl.

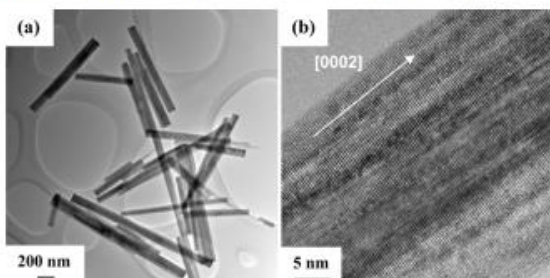


Figure 4. (a) TEM and (b) HRTEM images of the as-synthesized WO<sub>3</sub> nanorods.

Figure 4 shows the TEM and HRTEM images of the as-synthesized WO<sub>3</sub> nanorods. The lattice spacing of 0.38 nm corresponds to the *d*-spacing of (0002) planes, which indicates that the growth direction of the as-synthesized WO<sub>3</sub> nanorods is the [0002] direction (*c*-axis).

Much progress in the synthesis of WO<sub>3</sub> nanowires and nanorods has been achieved by Guo and Yao et al.<sup>15,18</sup> They used lithium salts (Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as tungsten source and capping agent. They found that capping agent Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cannot be replaced by sodium salts; Li<sup>+</sup> ions and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions play an important role in the formation of one-dimensional WO<sub>3</sub> nanostructures. However, in our experiments, we found that the very abundant and economical sodium salts can be used as tungsten source (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) and capping agent (NaCl) to synthesize high-quality crystalline WO<sub>3</sub> nanorods, which has more advantages in the large-scale production of crystalline WO<sub>3</sub> nanorods. The growth mechanism of the WO<sub>3</sub> nanorods has been proposed in our previous work.<sup>13</sup> In brief, WO<sub>3</sub> nanorods preferentially grow along the *c*-axis with the capping action of NaCl after the decomposition of H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> formed by the reaction between H<sup>+</sup> ions and WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions in an acidic solution. Different growth rates of crystal planes resulted from the capping action of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions, resulting in the preferential growth of WO<sub>3</sub> nanorods along their *c*-axis.<sup>13</sup> From our experimental results, it can be found that a low amount of NaCl realizes a successful selective capping action for some crystal planes. However, excess NaCl has an adverse effect on the formation of uniform nanorods. It is believed that the excess capping agent covered the growth planes of some nanorods, resulting in the formation of irregular nanorods and nanoparticles.

The electrochromic properties of the WO<sub>3</sub> nanorods were measured by a two-electrode electrochemical cell in 0.5 mol/L

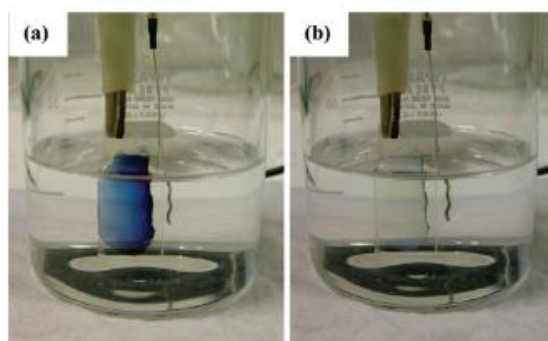


Figure 5. Color changes of the as-prepared electrochromic film between (a) coloration at  $-1.0$  V and (b) bleaching at  $+1.0$  V.

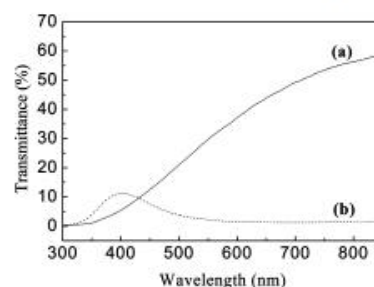
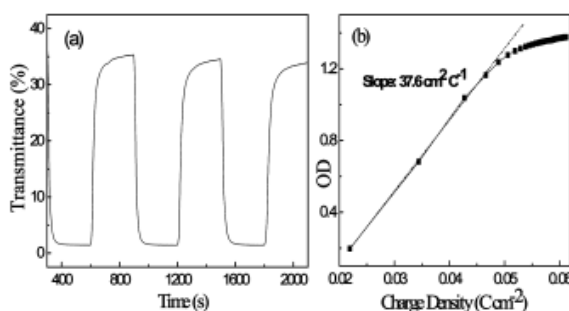


Figure 6. Transmittance spectra of the as-prepared electrochromic film measured at (a)  $+1.0$  V and (b)  $-1.0$  V for 300 s, respectively.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. WO<sub>3</sub>-nanorod-coated ITO glass and Pt wire were used as working electrode and counter electrode, respectively. The as-prepared electrochromic film is almost colorless before electrochemical experiments. It quickly displayed a deep blue color at  $-1.0$  V and bleached to colorless state at  $+1.0$  V, as shown in Figure 5. The colored electrochromic film can retain its colors for several days after the applied voltages were removed. It is promising that significant energy-saving can be realized using this kind of electrochromic film.

Figure 6 shows the in situ measured transmittance spectra of the electrochromic film measured at  $+1.0$  V and  $-1.0$  V for 300 s, respectively. It can be calculated that the maximum contrast of  $\sim 54.9\%$  occurs at the wavelength of  $\sim 800$  nm. There is a clear transmittance peak at  $\sim 400$  nm, which indicates that the film can show blue color at a voltage of  $-1.0$  V and it has maximum absorption at a red-end wavelength. Some literatures<sup>9–11</sup> reported the transmittance by using a wavelength of 632.8 nm as the maximum absorbance wavelength of WO<sub>3</sub> electrochromic films. For the purpose of comparison, the in situ coloration/bleaching switching of the as-prepared electrochromic film was measured at 632.8 nm, as shown in Figure 7a. The maximum optical modulation (*T*%) of coloration/bleaching was found to be  $\sim 33.9\%$  after applying a  $\pm 1.0$  V voltage biasing for 300 s, respectively, which corresponds to the transmittance study in Figure 6. The coloration and bleaching times are extracted as the time required for 70% changes in the whole transmittance modulation at 632.8 nm. The coloration time and bleaching time for 70% transmittance changes are found to be 25.2 and 18.0 s, respectively; both of them are faster than that measured in lithium-based electrolyte<sup>13</sup> and comparable to amorphous structures,<sup>9–11</sup> which makes crystalline WO<sub>3</sub> nanorod film suitable for electrochromic devices in acidic electrolytes. This should be attributed to the large active specific surface of the





**Figure 7.** (a) Coloration/bleaching switching response of the electrochromic film measured at +1.0 V and -1.0 V and (b) OD variation with respect to the charge density (measured at 632.8 nm, +1 V bias for 300 s).

crystalline  $\text{WO}_3$  nanorods, which facilitated the ion intercalation and deintercalation. The total cathodic charge density is found to be  $114.5 \text{ mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$  after 300 s of -1 V biasing. The value is much higher than those of the other reported  $\text{WO}_3$  electrochromic materials, which usually have values of  $\sim 3 \text{ mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$  for crystalline,  $\sim 9 \text{ mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$  for amorphous films,<sup>19</sup> and  $32 \text{ mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$  for the recently reported crystalline  $\text{WO}_3$  nanoparticles.<sup>12</sup> The highly enhanced  $\text{H}^+$  ions insertion should be attributed to a large active specific surface area and the special tunnel structure<sup>15</sup> of hexagonal crystalline  $\text{WO}_3$  nanostructures.

The coloration efficiency (CE) represents the change in the optical density (OD) per unit charge density ( $Q/A$ ) during switching and can be calculated according to the formula:  $\text{CE} = \Delta\text{OD}/(Q/A)$ , where  $\text{OD} = \log(T_{\text{bleach}}/T_{\text{color}})$ . Figure 7b shows a plot of OD versus the extracted charge density at +1 V of bleaching potential and at the wavelength of 632.8 nm. The CE was extracted as the slope of the line fitted to the linear region of the curve. The calculated CE value is  $37.6 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ . This value is lower than that of the amorphous film reported by Lee et al.,<sup>20</sup> which could probably be attributed to the slower diffusion of  $\text{H}^+$  ions in crystalline  $\text{WO}_3$  as compared to the amorphous structure. However, this value is comparable to the other reported crystalline nanostructures,<sup>12</sup> such as the mixture of nanospheroids/nanorods and nanoparticles, which have the values of 24 and  $42 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ , respectively. Another point to notice: although the charge density continued to increase under the biasing, the OD was almost a constant value after a short time during the voltage switching. In our case, the OD "saturation" corresponding to a slope change in Figure 7b, occurred at  $52 \text{ mC cm}^{-2}$ . Relating back to Figure 7a, the transmittance of film at this moment was obtained after 42 s of switching, which corresponds to  $\sim 87\%$  of the total optical modulation. It implies that the major optical modulation was completed in the short duration during the voltage switching, whereas further biasing only leads to small optical modulation. A similar trend has been observed in the other reported crystalline  $\text{WO}_3$  nanostructures.<sup>12,21</sup>

#### 4. Conclusion

Uniform crystalline  $\text{WO}_3$  nanorods were synthesized by a facile hydrothermal process with  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as the tungsten

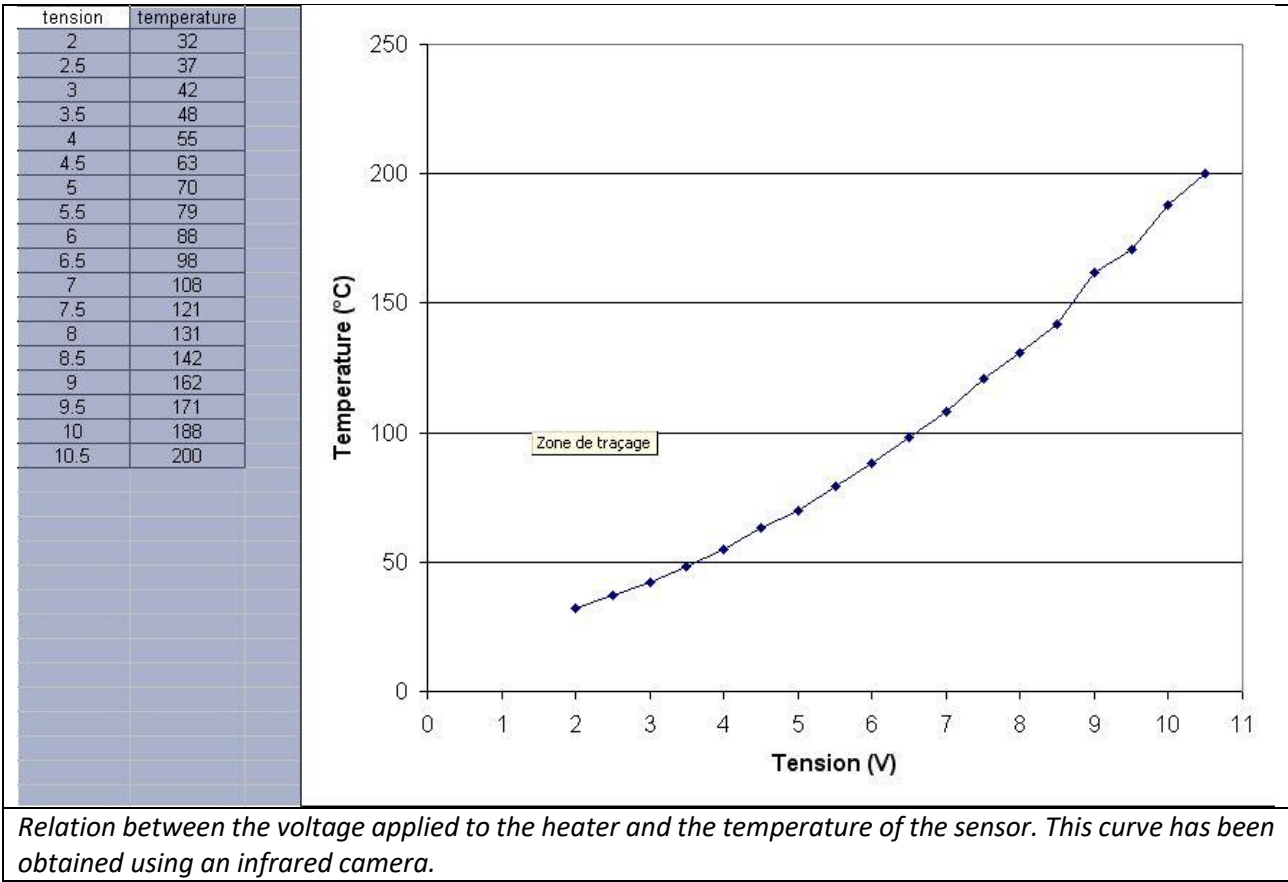
source and NaCl as the capping agent. Systematic investigations of the influence of precursor pH and the amount of capping agent on the morphologies of the products have been carried out. It was found that uniform crystalline  $\text{WO}_3$  nanorods can be synthesized at pH 2.0 with suitable NaCl content. A transparent thin film was successfully prepared by coating the as-synthesized  $\text{WO}_3$  nanorods onto the surface of ITO-coated glass. The film shows fast electrochromic switching response, comparable contrast and coloration efficiency, and much higher charge density ( $114.5 \text{ mC cm}^{-2} \text{ mg}^{-1}$ ) than conventional amorphous  $\text{WO}_3$  films in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  electrolyte. The fast switching response and high  $\text{H}^+$  insertion ability of the as-prepared electrochromic film are attributed to the large active specific surface area of the as-synthesized  $\text{WO}_3$  nanorods and the application of acidic electrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) containing smaller inserted ions ( $\text{H}^+$ ) than  $\text{Li}^+$  ions in lithium-based electrolytes. The as-synthesized crystalline  $\text{WO}_3$  electrochromic film has potential applications in energy-saving smart windows due to the fast switching response and in capacitors due to the enhanced ion-insertion ability.

#### References and Notes

- (1) Granqvist, C. G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 1995.
- (2) Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Auustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10639.
- (3) Deb, S. K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 245.
- (4) Baek, S.-H.; Choi, K.-S.; Jaramillo, T. F.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1269.
- (5) Feng, M.; Pan, A. L.; Zhang, H. R.; Li, Z. A.; Liu, F.; Liu, H. W.; Shi, D. X.; Zou, B. S.; Gao, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 141901.
- (6) Rossinyol, E.; Prim, A.; Pellicer, E.; Arbiol, J.; Hernández-Ramírez, F.; Peiró, F.; Cornet, A.; Morante, J. R.; Solovyov, L. A.; Tian, B.; Bo, T.; Zhao, D. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1801.
- (7) Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 127.
- (8) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201.
- (9) Deepa, M.; Joshi, A. G.; Srivastava, A. K.; Shivaprasad, S. M.; Agnihotry, S. A. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C365.
- (10) Deepa, M.; Saxena, T. K.; Singh, D. P.; Sood, K. N.; Agnihotry, S. A. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1974.
- (11) Subrahmanyam, A.; Karuppasamy, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 266.
- (12) Lee, S.-H.; Deshpande, R.; Parilla, P. A.; Jones, K. M.; To, B.; Mahan, A. H.; Dillon, A. C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 763.
- (13) Wang, J. M.; Khoo, E.; Lee, P. S.; Ma, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14306.
- (14) Cao, G. Z. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*; Imperial College Press: London, 2004.
- (15) Gu, Z. J.; Li, H. Q.; Zhai, T. Y.; Yang, W. S.; Xia, Y. Y.; Ma, Y.; Yao, J. N. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 98.
- (16) Lee, Y.-J.; Sounart, T. L.; Liu, J.; Spoerke, E. D.; McKenzie, B. B.; Hsu, J. W. P.; Voigt, J. A. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2036.
- (17) Yu, S.-H.; Antonietti, M.; Collfen, H.; Hartmann, J. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 379.
- (18) Gu, Z. J.; Ma, Y.; Yang, W. S.; Zhang, G. J.; Yao, J. N. *Chem. Commun.* **2005**, 3597.
- (19) Deshpande, R.; Lee, S.-H.; Mahan, A. H.; Parilla, P. A.; Jones, K. M.; Norman, A. G.; To, B.; Blackburn, J. L.; Mitra, S.; Dillon, A. C. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 895.
- (20) Lee, S. H.; Cheong, H. M.; Tracy, C. E.; Mascarenhas, A.; Czanderna, A. W.; Deb, S. K. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1541.
- (21) Deepa, M.; Srivastava, A. K.; Agnihotry, S. A. *Acta Mater.* **2006**, *54*, 4583.

JP901650V

**Courbe de calibration température/tension de la résistance d'aluminium.**



## Protocole de caractérisation des capteurs de gaz (proposition)

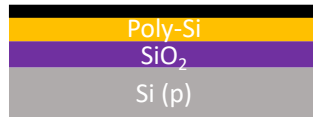
Perform a characterization of your sample at the following temperatures: 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C.

For each temperature:

- Create a first file in which you will record what happens when you increase the temperature with no air flow. Wait until the resistance is roughly stabilized.
- Create a second file in which you will record the sensor response to gas. The protocol can be the following:
  - apply the voltage during 30s with no air flow
  - dry air during 2 min
  - ethanol during 2 min
  - dry air during 2 min
  - ethanol during 2 min
  - dry air during 2 min
  - NH<sub>3</sub> during 2 min
  - dry air during 2 min
  - NH<sub>3</sub> during 2 min
  - dry air until stabilization

# Traitement témoin

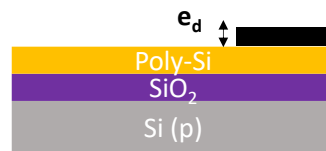
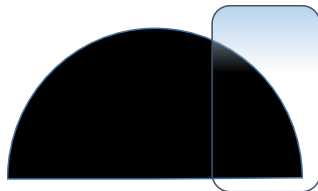
La plaquette témoin est composée au départ d'une superposition de couches représentée ci-dessous :



La couche noire représente l'oxyde de prédépôt.

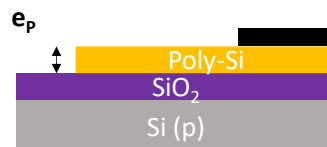
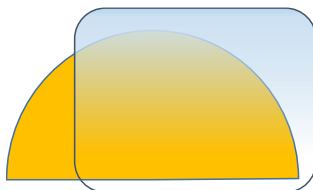
## Etape 1 :

- Protéger le wafer sur 1/4 de sa largeur, puis attaquer l'oxyde de prédépôt. En déduire son épaisseur  $e_d$ .
- Mesurer le V/I du poly-Si.



## Etape 2 :

- Protéger le wafer sur 3/4 de sa largeur, puis attaquer le poly-Si. En déduire son épaisseur  $e_p$ .
- Déduire la résistivité du poly-Si.



⇒ Enfourner le témoin dans le four d'oxydation sèche

## Etape 3 :

- Protéger le wafer sur la moitié de sa largeur, puis attaquer l'oxyde sec. Mesurer son épaisseur  $e_{ox}$ .

