

# Caractérisation de nanoparticules de silicium dans une matrice de silice par EFTEM

C. Zoller<sup>a,\*</sup>, F. Lacour<sup>b</sup>, C. Chanéac<sup>c</sup>, N. Herlin<sup>b</sup>, F. Béclin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (UMR 8008), USTL, 59655 Villeneuve d'Ascq

<sup>b</sup> Service des Photons Atomes et Molécules (CEA-CNRS URA 2453), CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette cedex

<sup>c</sup> Laboratoire Chimie de la Matière Condensée (UMR 7574), UPMC, 75252 Paris Cedex 05

---

**Résumé** – Dans le cadre d'un projet visant à la réalisation d'amplificateurs optiques dopés par des nanoparticules semi-conductrices, nous nous sommes intéressés à l'observation de nanoparticules de silicium imprégnées dans une matrice de silice massive. Pour cela nous avons eu recours à l'imagerie filtrée en microscopie électronique en transmission. Cette technique s'est avérée efficace pour contrôler l'intégrité des nanoparticules lors des traitements thermiques de vitrification des gels de silice.

---

## 1. Introduction

La photoluminescence des nanostructures de silicium a été mise en évidence par Canham [1]. De nombreuses études sur les nanocristaux de silicium seuls ou intégrés en optique planaire ont montré l'influence de la taille et de l'état de surface des nanoparticules sur les caractéristiques de photoluminescence (position et largeur de la bande d'émission, section efficace, durée de vie) [2]. Dans la finalité d'une application fibres optiques, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de nanoparticules de silicium intégrées dans un monolithe de silice pure. La microscopie classique ne nous permettant pas de distinguer les nanoparticules de leur matrice, nous avons utilisé un filtre en énergie.

## 2. Matériaux et dispositif expérimental

Les nanoparticules ont été obtenues par pyrolyse laser. Le réactif gazeux ( $\text{SiH}_4$ ) se dissocie suite à l'absorption d'un faisceau laser conduisant à la formation des nanoparticules de silicium. Celles-ci sont récupérées sur une barrière filtrante. Un spectromètre de masse par temps de vol permet de déterminer *in situ* la taille des nanoparticules. Deux séries de nanoparticules ont été utilisées. Elles sont cristallines (vérifié par microscopie haute résolution), photoluminescentes et mesurent respectivement 4,5 nm et 7,5 nm. Les nanoparticules de la première série ont été oxydées en surface à l'air (sur la barrière filtrante) avant d'être mises en suspension, tandis que celles de la seconde se sont oxydées directement dans la suspension. Les nanoparticules sont ensuite intégrées à un sol d'alkoxyde de silicium. Par des réactions d'hydrolyse-condensation, le sol est gélifié en étuve à 60°C. Différents traitements thermiques ont ensuite été appliqués pour densifier et vitrifier la silice.

Le microscope en transmission utilisé pour cette étude est un FEI Tecnai G2-20 twin (tension d'accélération : 200 kV) avec filament  $\text{LaB}_6$ , équipé d'un filtre en énergie post-colonne Gatan (GIF). Compte tenu de l'épaisseur de matrice qui entoure les nanoparticules, il n'était pas possible d'utiliser la technique classique de microscopie haute résolution pour les observer [3]. Nous avons donc eu recours à l'imagerie filtrée sur les bandes plasmon en utilisant le déplacement du pic plasmon entre le silicium (4 électrons de valence par atome Si) et la silice (16 électrons de valence par atome Si) [4]. Le plasmon du silicium (cristallin ou amorphe) se situe autour de 16 eV tandis que celui de la silice se situe à 23 eV [5]. En réglant le filtre sur l'une ou l'autre de ces valeurs, on peut obtenir une image filtrée où le silicium ou la silice apparaîtra en clair sur un fond noir.

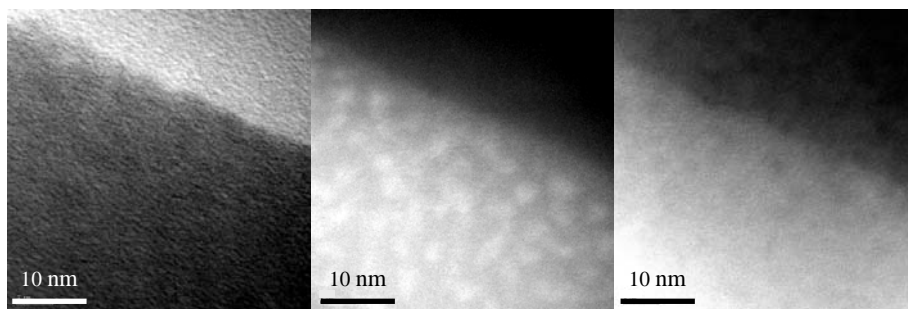
## 3. Résultats

Les nanoparticules de la première série (4,5 nm) apparaissent clairement sur les images filtrées par rapport au plasmon du silicium à 16 eV (figures 1 et 2). Le diamètre apparent moyen est de 3,9 nm après traitement thermique à 300 puis 850°C, ce qui est légèrement inférieur à la valeur initiale. Cela est probablement dû à l'oxydation de surface. La différence entre les deux valeurs, soit 0,6 nm, correspondrait en effet à l'oxydation d'une couche atomique en surface. En positionnant le filtre sur le plasmon de la silice (23 eV), les nanoparticules apparaissent en contraste négatif.

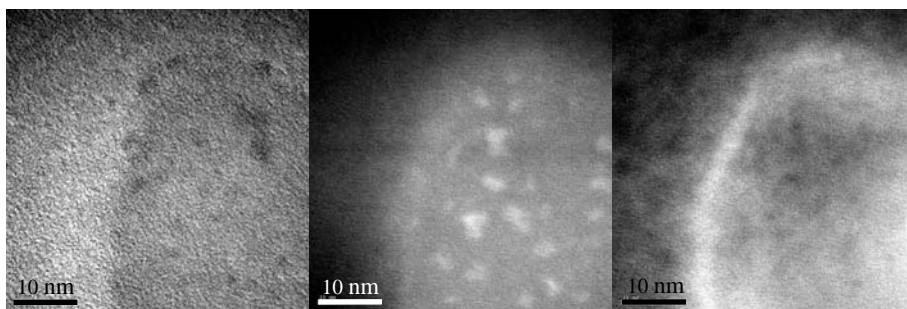
Les nanoparticules de la seconde série (7,5 nm) sont présentées figure 3 sans traitement thermique et après traitement à 850 puis 1200°C. Sur les deux premières images, le diamètre mesuré est bien de 7,5 nm. Après le traitement à 1200°C, les nanoparticules ont coalescé, formant des amas d'environ 20 nm.

---

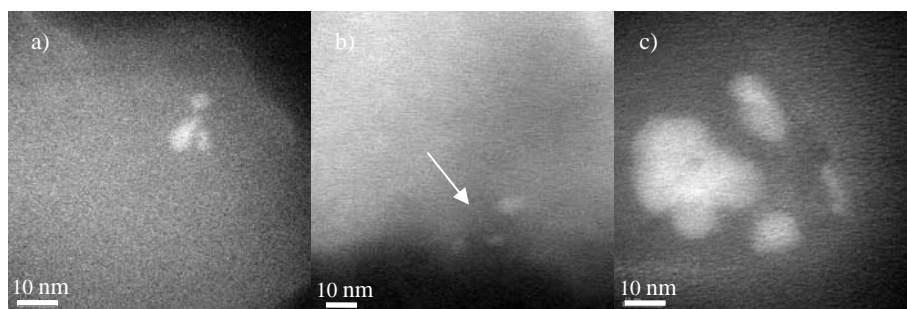
\* Auteur à contacter : carine.zoller@ed.univ-lille1.fr – Tel : 03 20 43 47 79



**Figure 1** – Gel de silice dopé par des nanoparticules de silicium de taille 4,5 nm après traitement thermique à 300°C : image non filtrée – image filtrée sur le plasmon du silicium – image filtrée sur le plasmon de la silice



**Figure 2** – Gel de silice dopé par des nanoparticules de silicium de taille 4,5 nm après traitement thermique à 850°C : image non filtrée – image filtrée sur le plasmon du silicium – image filtrée sur le plasmon de la silice



**Figure 3** – Image filtrée sur le plasmon du silicium d'un gel de silice dopé par des nanoparticules de silicium de taille 7,5 nm a) avant traitement thermique b) après traitement thermique à 850°C (les nanoparticules sont indiquées par la flèche) c) après traitement thermique à 1200°C

#### 4. Conclusion

L'imagerie filtrée sur les bandes du plasmon nous a permis d'observer l'intégrité et l'oxydation des nanoparticules au cours des traitements thermiques de densification. Il nous faut encore caractériser la dispersion des nanoparticules dans les échantillons et faire des mesures de photoluminescence pour vérifier si elles ont gardé leurs propriétés initiales.

#### 5. Références

- [1] L.T. Canham, *Porous Silicon Photoluminescence*, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046
- [2] M. Pauthe, E. Bernstein, J. Dumas, L. Saviot, A. Pradel, M. Ribesa, *Preparation and characterisation of Si nanocrystallites embedded in silica matrix*, J. Mat. Chem. **9** (1999) 187-191
- [3] M. Mitome, *Visibility of Si nanoparticles embedded in an amorphous SiO<sub>2</sub> matrix*, J. of Electron Microscopy **55**(4) (2006) 201-207
- [4] S. Schamm, R. Berjoan, P. Barathieu, *Study of the chemical and structural organization of SIPOS films at the nanometer scale by TEM-EELS and XPS*, Materials Science and Engineering **B107** (2004) 58-65
- [5] R.F. Egerton, *EELS in the electron microscope*, Plenum Press (1986)