

# Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Si et Si-Sn par décharges dans l'azote liquide

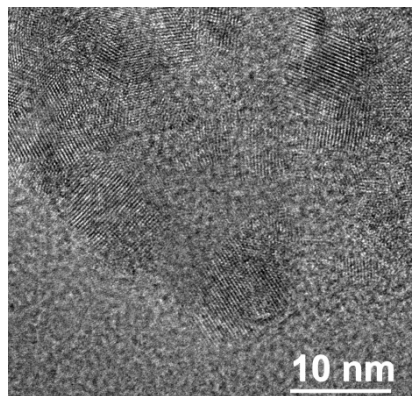
**H. Kabbara<sup>1</sup>, C. Noël<sup>1</sup>, J. Ghanbaja<sup>1</sup>, K. Hussein<sup>2</sup>, T. Belmonte<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institut Jean Lamour, UMR7198 CNRS - Université de Lorraine, – CP2S, Parc de Saurupt – CS 50840, F-54011 Nancy cedex France*

<sup>2</sup>*Faculty of Science, section III, Department of applied physics, Lebanese University, Tripoli, Lebanon.*

Des nanoparticules de silicium peuvent être synthétisées par décharges dans l'azote liquide [1]. Ce procédé, facile à mettre en œuvre pour préparer de grandes quantités de nanoparticules, est potentiellement intéressant pour une production à faible coût dans des applications comme le photovoltaïque ou les batteries au lithium. Cependant, il se trouve que la distribution en taille des nanoparticules produites se situe dans la gamme 10-20 nm, si bien qu'une post-gravure par HF est ensuite nécessaire pour avoir une réponse en photoluminescence dans le domaine visible. L'introduction d'un atome métallique dopant dans le silicium peut conférer au nouvel alliage une largeur de bande optique réduite [2] et permettre des transitions directes sous l'effet des contraintes générées [3]. Ce matériau peut être synthétisé par ablation laser femtoseconde d'une cible d'étain – silicium mais avec des rendements faibles [4]. Dans ce travail, nous voulons étudier la possibilité de le synthétiser par des décharges dans les liquides, un procédé qui serait beaucoup plus rapide et moins cher.

A l'aide d'un générateur d'impulsions nanosecondes, nous avons reproduire les expériences de Kobayashi *et al.* [1]. En utilisant deux électrodes en silicium, il est possible de produire de nanoparticules de silicium cristallines ayant les mêmes caractéristiques de distribution de taille et avec des rendements identiques (de l'ordre de quelques  $10 \text{ mg h}^{-1}$ ). Dans un deuxième temps, en utilisant une électrode en matériau fritté (Si-10at%Sn), nous avons obtenu des nanoparticules plus petites avec une distribution en taille comprise entre 3 et 10 nm (figure 1).



**Figure 1:** Image en microscopie électronique à transmission haute résolution de nanoparticules Si-10%Sn synthétisées dans l'azote liquide.

Les décharges ont été créées en appliquant une impulsion de haute tension (10 kV – 200 ns – 3 Hz) entre deux électrodes immergées dans l'azote liquide. La configuration des électrodes

utilisées est pointe-plan avec une pointe Sn et un plan Si ou une pointe Si et un plan Si-Sn fritté. Les spectres d'émission optique des décharges ont été enregistrés en fonction du temps grâce à un monochromateur équipé soit d'un réseau  $100 \text{ gr.mm}^{-1}$  pour une acquisition entre 250-900 nm en longueur d'onde, soit d'un réseau  $1800 \text{ gr.mm}^{-1}$  pour une acquisition des transitions nécessitant une résolution spectrale supérieure. Les deux réseaux étaient couplés à une caméra ICCD. Chaque spectre a été moyenné sur 20 enregistrements obtenus avec un pas d'acquisition de 25 ns.

Des analyses des nanoparticules formées à partir d'une cathode en matériau fritté (Si-Sn) en micro-EDX, en spectroscopie à perte d'énergie des électrons (EELS) et en microscopie à transmission à haute résolution (MET) ont été réalisées pour vérifier la présence d'étain dans les nanoparticules de silicium. Une oxydation à l'air non contrôlée des nanoparticules avant les analyses MET conduit à la formation de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{SnO}_2$  en plus de Si et Sn. Des particules contenant à la fois Si et Sn ont également été trouvées. Leur présence est associée à l'existence de décharges à fort courant qui par un mécanisme de détachement et de chauffage des grains du matériau fritté conduisent à la formation de particules de SiSn ayant sensiblement la taille des grains du matériau. A faible courant, aucune particule de type SiSn n'a pu être observée. En choisissant un frittage flash qui permettrait de réaliser des matériaux nanostructurés, il serait ainsi possible de former des particules de SiSn avec des cinétiques élevées.

Les spectres d'émission optique montrent les émissions des raies élargies de SnI, SiI et SiII superposées à un rayonnement continu dû principalement à la recombinaison électrons-ions. Les premiers résultats des mesures résolues dans temps montrent l'apparition de la raie de Si 25 ns avant celle de Sn. L'apparition des vapeurs de chaque élément ne suit pas dans le cas présent les températures de fusion des éléments (*i.e.* le matériau à plus faible température de fusion fond le premier), ce qui n'a jamais été observé à notre connaissance. Ceci serait dû à un refroidissement très efficace par l'azote liquide de l'étain peu résistif tandis que le silicium, moins bon conducteur thermique et présentant une très forte résistance électrique à 77 K, s'échaufferait beaucoup plus rapidement.

### Remerciements

Nous tenons à remercier le réseau international Leverhulme (IN-2012-136 "Materials processing by atmospheric pressure plasmas for energy applications") pour l'aide financière apportée à ce travail.

### Références

- [1] M. Kobayashi, S.-M. Liu, S. Sato, H. Yao and K. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 6146 (2006)
- [2] A.M. Hussain, H.M. Fahad, N. Singh, G.A.T. Sevilla, U. Schwingenschlögl and M.M. Hussain, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* **8**, 332 (2014)
- [3] R.V.S. Jensen, T.G. Pedersen and A.N. Larsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 345501 (2011)
- [4] V. Svrcek, D. Mariotti, R. A. Blackley, W. Z. Zhou, T. Nagai, K. Matsubara and M. Kondo, *Nanoscale* **5**, 6725 (2013)