

Thèse de doctorat
pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université de Strasbourg

**Tomographie électronique analytique : développement de
la cartographie chimique 3D à l'échelle du nanomètre et
applications aux catalyseurs hétérogènes**

Lucian Roiban

Jury :

Ovidiu ERSEN	Co-encadrant
Loïc SORBIER	Invité
Marc DRILLON	Président
Pascale BAYLE-GUILLEMAUD	Rapporteur externe
Clément SANCHEZ	Rapporteur externe
Bruno CHAUDRET	Examineur
Jacques WERCKMANN	Directeur de thèse
Yves CHAUVIN	Invité



Strasbourg, le 7 octobre 2010

Table des matières

<i>Remerciements</i>	vii
<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I : Introduction à la tomographie électronique. Etat de l'art et bibliographie</i>	7
1.1. Microscopie électronique en transmission : modes de travail existants et nécessité des informations 3D pour l'étude des catalyseurs	7
1.1.1. Microscopie électronique conventionnelle	8
1.1.2. Mode d'analyse en microscopie électronique en transmission basé sur le balayage du faisceau sur l'échantillon (STEM)	9
1.1.3. Imagerie chimique qualitative en mode balayage : champ sombre annulaire à grand angle	12
1.2. Introduction à l'imagerie de pertes d'énergie	13
1.2.1. Etat de l'art de l'imagerie filtrée	23
1.3. Principe et mise en œuvre de la microscopie électronique en trois dimensions (ou tomographie électronique).....	24
1.3.1. Introduction à la tomographie électronique : son intérêt et ses contraintes	24
1.3.2. Acquisition des séries d'images	27
1.3.3. Première étape de la reconstruction : alignement des images	28
1.3.4. Influence de la zone aveugle sur la reconstruction	30
1.3.6. Résolution d'un tomogramme	36
1.3.7. Logiciels utilisés pour la reconstruction, modélisation et analyse du volume	37
1.4. État de l'art de la tomographie électronique	38
1.5. De la troisième à la quatrième dimension	47

Chapitre II : Étude par tomographie électronique à haute résolution de nanoparticules de Pd sur alumine δ	51
2.1. Présentation de l'échantillon étudié	54
2.2. Préparation de l'échantillon pour l'analyse par tomographie ; choix des paramètres expérimentaux et du mode de travail	55
2.3. Caractérisation morphologique du support d'alumine δ	57
2.4. Distribution des nanoparticules de Pd sur l'alumine δ . Influence de la morphologie du support sur la distribution de la phase active.	64
2.5. Conclusions	67
Chapitre III : Mise en œuvre de la tomographie électronique analytique	69
3.1. Acquisition des séries d'images filtrées	72
3.2. Exploitation des séries de tilt : de l'acquisition à une reconstruction 3D chimique	75
3.2.1. Alignement des séries d'images filtrées. Calcul des projections chimiquement sélectives	75
3.2.2. Calcul des reconstructions	78
3.3. Modélisation, représentation et analyse des volumes chimiques.....	79
3.4. Exigence de la tomographie en terme de proportionnalité entre l'intensité des images 2D et le signal chimique d'intérêt	84
3.5. Validation de l'approche utilisée en tomographie analytique	87
3.6. Résolution atteinte dans les volumes chimiquement sélectifs	95
3.7. Conclusion.....	97

Chapitre IV : Étude par tomographie analytique des supports de catalyseurs de type silice-alumine 101

4.1. Caractéristiques générales des échantillons étudiés 102

4.2. Choix des conditions expérimentales EFTEM : définition d'une méthode empirique pour séparer les signaux chimiques de l'Al et du Si..... 104

Méthode empirique pour l'extraction du signal EELS du Si dans les composées mixtes silice-alumine en extrapolant le signal de l'Al (R-map) 105

4.3. Particularités de l'acquisition en mode tomographique et du traitement des séries de tilt; calcul des projections chimiques..... 109

4.4. Reconstruction et représentation des volumes. Modélisation et analyse. 113

4.5. Quantification des reconstructions 3D élémentaires pour la série des silice-alumine 127

4.6. Résolution atteinte dans les reconstructions élémentaires pour la série des silice-alumine 129

4.7. Conclusions 133

Chapitre V : Étude par tomographie électronique analytique de supports de catalyseurs de type alumine-oxyde de titane..... 135

5.1. Caractéristiques des échantillons étudiés 138

5.2. Choix des conditions expérimentales et extraction des signaux de l'Al et du Ti..... 140

5.3. Validation de la première condition requise par la tomographie 143

5.4. Reconstruction et représentation des volumes. Modélisation et analyse. 144

5.5. Quantification des reconstructions 3D analytiques obtenues pour les échantillons de la série alumine – oxyde de titane 152

5.6. Résolution atteinte dans les reconstructions élémentaires obtenues pour la série alumine-oxyde de titane	153
5.7. Conclusions	155
<i>Conclusions et perspectives</i>	159
<i>Annexe I : Diffusion des électrons de haute énergie par une cible. Modèle de Rutherford</i>	165
<i>Bibliographie</i>	g

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le groupe de microscopie de l'IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg) grâce à une bourse cofinancée par l'IFP Energie Nouvelles et ANRT-CIFRE. A cette occasion je veux remercier Monsieur Marc DRILLON, directeur de l'IPCMS, pour son accueil dans l'institut, et à Monsieur Thierry BECUE, responsable de la Direction de recherche Physique et Analyse de l'IFP Energies Nouvelles, pour son soutien tout au long de la thèse.

Je tiens également à remercier Mme Pascale BAYLE-GUILLEMAUD et M. Clément SANCHEZ, les deux rapporteurs de ma thèse, pour avoir pris de leur temps et évaluer mon travail. Merci également à M. Bruno CHAUDRET qui m'a fait l'honneur d'être pour la deuxième fois mon examinateur au cours de cette thèse. Un très grand merci aussi à Monsieur Yves CHAUVIN pour avoir pris le temps de s'intéresser à mon travail.

Je veux exprimer ma gratitude envers Ovidiu ERSEN, pour tous les moments passés au laboratoire et en dehors ; il a été bien plus qu'un simple co-encadrant et la réussite de ce travail lui appartient en grande partie.

Un grand merci pour ma collègue Ileana FLOREA, pour tout le soutien dont j'ai bénéficié de sa part pendant ces trois ans.

Je dois aussi remercier M. Cuong PHAM-HUU de l'LMSPC pour tous les cours privés de catalyse qu'il m'a donné, ainsi que pour la patience avec laquelle il m'a fait comprendre les phénomènes de la catalyse.

Un grand merci à mon directeur de thèse M. Jacques WERCKMANN pour tous ses conseils. Merci également à Mme Christine BOEGLIN et M. Charles HIRLMANN pour toutes les discussions que nous avons eu pendant cette période.

Même si les collègues de l'IFP avec lesquels j'ai eu l'occasion d'interagir sont nombreux, je tiens plus particulièrement à remercier Loïc SORBIER, mon tuteur à l'IFP Energie Nouvelles, pour son implication dans ce travail, Christophe PICHON, le directeur de la direction R05, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ainsi qu'à Fanny TIHAY, qui a amplement contribué au départ de ce voyage dans le monde des nanomatériaux.

Je veux remercier tous mes amis du groupe de microscopie de l'IPCMS, Ovidiu CREȚU, Julio RODRIGUEZ-MANZO, Dris IHIAWAKRIM, Simona MOLDOVAN, Corinne ULHAQ-BOUILLET et Florian BANHART pour tous les moments passés ensemble. Merci également aux autres proches de l'IPCMS, Silviu COLIȘ, Petru LUNCA-POPA,

Mircea VOMIR, Gabriela POPA, Mircea GEORGESCU, Mircea Rastei, Cristian IACOVIȚĂ, Deung-Jang CHOI pour tous les bons souvenirs qu'ils m'ont laissés.

Je remercie à tous les membres du Département Surfaces et Interfaces (DSI) de l'IPCMS, département dont fait partie le groupe de microscopie, pour m'avoir supporté pendant ses trois ans, ainsi qu'aux autres membres de l'IPCMS, chercheurs, ingénieurs, techniciens et secrétaires, pour l'aide qu'ils m'ont apporté, à différents niveaux.

Les meilleurs résultats ont été obtenus quand je m'éclatais sur la scène avec « Les Comédiens du Rhin » et quand je me défoulais dans la salle du « Karaté Club de Cronenbourg » ; je leur remercie à tous pour la multitude des souvenirs que je garderai toute ma vie.

Nu în ultimul rând vreau sa le mulțumesc din suflet parinților, Elisabeta si Ioan ROIBAN pentru toate sacrificiile facute ca să ajung aici, în aceeași măsură fraților mei, Cristina si Ciprian pentru tot sprijinul acordat.

Introduction

Dans son esprit curieux l'homme a toujours essayé de comprendre, d'imaginer, d'apprendre. Il y a quelques dizaines d'années il conquérirait l'espace, mais depuis quelques années le nouveau défi qu'il s'impose est de conquérir le monde *NANO*. Les nanomatériaux sont de plus en plus présents dans notre vie quotidienne : ils se trouvent dans une très large gamme de produits, comme par exemple en cosmétique, médecine, industrie pétrolière. D'autre part, le développement de nouvelles méthodes de synthèse permet de réaliser aujourd'hui des nano-objets et des nanomatériaux toujours plus complexes. Leurs propriétés étant imposées par des caractéristiques telles que la taille, la forme, la structure interne ou la composition chimique, ils demandent des techniques de caractérisation très pointues pour optimiser leur fabrication en fonction de l'application visée.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène et notamment dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie, de nombreux nanomatériaux avec des propriétés catalytiques très diverses sont synthétisés, dans le but de diminuer l'impact environnemental des procédés de transformation des carburants ou des bases pétrochimiques. L'optimisation des performances (activité, sélectivité) de ces catalyseurs nécessite une meilleure compréhension et contrôle de la relation entre la structure, la morphologie et la chimie de surface de ces nanomatériaux. Pour obtenir ces informations, de nombreuses techniques sont couramment utilisées : d'une part, nous avons les techniques de diffraction et de spectroscopie de rayons X telles que DRX, SAXS/GISAXS, XAS afin d'obtenir des informations de structure étendue ou locale ; d'autre part, on dispose de techniques de microscopie très variées basées sur la microscopie en champ proche (STM, AFM) ou sur la microscopie électronique (SEM ou TEM), qui sont capables de nous fournir des informations plus détaillées de nature morphologique ou même structurale à l'échelle nanométrique. Du point de vue de la caractérisation des nanomatériaux, toutes ces techniques présentent l'un des inconvénients suivants : les informations de nature chimique sont moyennées, les variations de concentrations sont difficilement observables, les images obtenues sont limitées en résolution spatiale et en champ observé, les informations sont intégrées en épaisseur (étant obtenues par l'analyse d'une seule projection de l'objet).

Afin de résoudre les caractéristiques des objets dans les trois dimensions de l'espace, il faut s'orienter vers des techniques capables de reconstruire leurs volumes à partir des observations bi-dimensionnelles. À l'échelle nanométrique, la technique correspondante est la tomographie électronique, la seule capable de nous dévoiler un nano-objet dans ses trois

dimensions et de déterminer ses caractéristiques spatiales. Elle consiste à reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de ses projections enregistrées en l'inclinant autour d'un axe de tilt par rapport au faisceau électronique. Elle a été développée dans les années 1970 mais son application dans le domaine des nanomatériaux est relativement récente. Cependant, elle semble devenir un outil indispensable pour l'étude des nanomatériaux, grâce en partie à la présence de plusieurs modes permettant sa mise en œuvre (champ clair en TEM, champ sombre en STEM) et, en conséquence, à la multitude d'informations qui en résulte.

Afin de progresser encore dans la caractérisation des nanomatériaux chimiquement inhomogènes de morphologie complexe, l'une des orientations possibles serait de combiner la tomographie électronique à une technique d'imagerie chimique et d'obtenir ainsi un outil d'analyse doublement sélectif, au caractère 3D de l'objet et à sa composition chimique. Dans ce contexte, très récemment les derniers progrès en instrumentation ont rendu possible la mise en place de la tomographie EFTEM qui combine l'approche tomographique et l'imagerie filtrée en énergie. Ce mode d'imagerie est basé sur la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons traversant l'échantillon dans un microscope électronique et permet d'obtenir, en combinant plusieurs images, une cartographie chimique d'un seul élément. Bien entendu, utilisée de manière habituelle (comme l'imagerie TEM classique, à cause de la profondeur de champ relativement importante), elle fournit une image qui est la projection du signal d'intérêt sur le plan d'observation. En revanche, si l'on dispose d'une série de cartographies chimiques 2D correspondant à plusieurs directions d'observation (et si ces cartographies chimiques peuvent être interprétées comme les « projections » de la distribution spatiale de l'élément d'intérêt), l'algorithme de reconstruction tomographique va nous permettre d'obtenir des volumes mais cette fois-ci chimiquement sélectifs. Grâce à sa capacité de résoudre conjointement la morphologie d'un nano-objet dans ses plus fins détails et la distribution chimique en trois dimensions, cette nouvelle technique (que nous proposons d'appeler "tomographie analytique") doit pouvoir offrir des informations inédites sur les nanomatériaux en général, et les catalyseurs hétérogènes en particulier. De plus, elle a l'avantage de pouvoir analyser des zones de quelques centaines de nanomètres en taille, par rapport à la technique similaire de sonde atomique tomographique qui fournit des informations beaucoup plus localisées et donc pas suffisamment pertinentes si l'échelle d'intérêt dépasse une dizaine de nanomètres.

Du point de vue de la tomographie, les microscopes électroniques, de nos jours, sont dotés de goniomètres qui permettent d'incliner les objets à plus de $\pm 80^\circ$. Des logiciels capables de piloter le microscope et d'enregistrer des images de manière quasi-automatique

permettent l'acquisition de grandes séries de projections. Des progrès considérables ont également été réalisés dans le traitement des données : alignement des images, reconstruction des volumes et modélisation pour lesquels des logiciels spécialisés ont été développés. Ces opérations post-acquisition demandent aussi de grandes puissances de calcul, mais l'évolution croissante de la puissance de calcul des ordinateurs offre aujourd'hui des temps raisonnables de traitement sur de simples ordinateurs. Malgré tous ces progrès technologiques d'une part, et le fort potentiel de la tomographie analytique pour la caractérisation des nanomatériaux chimiquement hétérogènes d'autre part, la complexité de sa mise en œuvre a fortement limité son utilisation jusqu'à présent. À ce sujet, parmi les rares études publiées dans la littérature, qui ont été généralement réalisées sur des échantillons modèles, une résolution spatiale d'uniquement quelques dizaines de nanomètres a été rapportée. Cette résolution n'est absolument pas suffisante pour caractériser les nanomatériaux développés aujourd'hui, de plus en plus petits et complexes du point de vue de leur morphologie, structure et composition chimique.

Dans ce contexte, le but essentiel de notre étude sera de définir une méthodologie de travail pour permettre l'application de ce nouveau mode tomographique à des nanomatériaux chimiquement inhomogènes à une échelle approchant le nanomètre. Pour ceci, une attention particulière sera donnée aux choix des conditions expérimentales et à l'ajustement de tous les paramètres intervenant au cours de chaque étape de l'analyse. Comme cette technique associe l'approche tomographique à l'imagerie chimique par pertes d'énergie, elle hérite certainement de leurs inconvénients et difficultés. Une validation du protocole utilisé pour sa mise en œuvre sera donc indispensable, en analysant des échantillons modèles (de préférence chimiquement homogènes et de morphologie connue). Finalement, nous nous proposons aussi de déterminer les limites de son application à l'étude des nanomatériaux, en termes de caractéristiques spatiales et chimiques des échantillons, mise en œuvre et résolution spatiale.

Le deuxième grand objectif de la thèse concerne son application de manière quantitative à l'étude de deux familles de supports de catalyseurs hétérogènes qui présentent un grand intérêt pour l'industrie pétrolière en général et pour IFP Énergies nouvelles en particulier. Il s'agit de supports de catalyseurs mixtes silice-alumine et alumine-oxyde de titane dont les propriétés, comme pour tout catalyseur ou support de catalyseur hétérogène, dépendent de leur morphologie et de leur distribution chimique spatiale relative. Pour mieux contrôler leur synthèse et améliorer leurs performances catalytiques, une caractérisation fine à l'échelle nanométrique s'impose. Dans ce contexte, une étude quantitative de l'agencement en 3D des deux composés du support de catalyseur est primordiale. Précisons qu'il s'agit des

échantillons pour lesquels la tomographie analytique est la seule technique capable de déterminer ce type d'informations, en sachant que la faible différence de densité (ou de numéro atomique moyen) entre les deux composants ne permet pas leur séparation par tomographie classique en champ clair TEM ou champ sombre STEM. En revanche, chaque famille présente des caractéristiques particulières dont va dépendre la mise en place de la tomographie analytique : pour les échantillons de silice-alumine, la proximité des seuils d'ionisation L_{23} du Si et de l'Al va nécessiter un travail spécifique pour séparer les deux signaux en mode image ; pour les supports de type alumine-oxyde de titane, l'espacement énergétique entre les seuils L_{23} du Ti et de l'Al va certainement nous obliger à utiliser des conditions d'acquisition différentes en mode imagerie filtrée.

La présente thèse est divisée en cinq parties. Dans la première partie seront présentés le contexte scientifique actuel, l'état de l'art de la tomographie, la description individuelle des techniques utilisées et finalement les premiers travaux réalisés par tomographie analytique publiés dans la littérature. Dans le deuxième chapitre, avant la présentation des résultats obtenus par tomographie analytique, nous nous proposons d'illustrer les potentialités de la tomographie classique appliquée à un échantillon typique utilisé en catalyse (composé d'un support sur lequel sont déposées des nanoparticules constituant la phase active) ; cette présentation nous permettra de mieux situer l'intérêt général de la tomographie dans le domaine de la catalyse, ainsi que de définir une procédure de travail en tomographie (type d'alignement, algorithme de reconstruction, etc.) qui sera utilisée en tomographie analytique. La troisième partie sera entièrement consacrée à la description de la mise en place de la tomographie analytique et de ses difficultés et limites. Les résultats des études réalisées sur les échantillons modèles seront également présentés et discutés. Une attention particulière sera donnée à l'estimation de la résolution spatiale obtenue qui est au cœur de ce travail, car son amélioration est l'un de nos principaux objectifs. Dans les chapitres quatre et cinq seront présentés les points spécifiques concernant l'étude par tomographie analytique des échantillons silice-alumine et alumine-oxyde de titane, ainsi que les résultats obtenus suite à une exploitation quantitative. L'intérêt de ces informations pour la compréhension des propriétés catalytiques de ces supports sera également abordé. Enfin, nous présenterons les conclusions de ce travail, les principaux résultats ainsi que quelques perspectives.

Chapitre I : Introduction à la tomographie électronique. Etat de l'art et bibliographie

1.1. Microscopie électronique en transmission : modes de travail existants et nécessité des informations 3D pour l'étude des catalyseurs

Les catalyseurs sont des phases actives qui participent à une réaction chimique et qui sont retrouvés entièrement à la fin de la réaction. Un catalyseur est dit hétérogène lorsqu'il est dans une autre phase que les réactifs et produits de la réaction. C'est la plupart du temps le cas dans l'industrie du raffinage et la pétrochimie où les réactifs et les produits sont le plus souvent en phase liquide et/ou gazeuse et le catalyseur en phase solide. Les catalyseurs sont alors souvent constitués d'un support poreux de grande surface spécifique possédant parfois une activité catalytique propre sur lequel est dispersée une phase active, le plus souvent très divisée, c'est-à-dire sous la forme de particules de l'ordre du nanomètre. Les catalyseurs utilisés dans l'industrie pétrolière ont été considérés, en général, comme « des échantillons difficiles à étudier », car la quantification de leur réactivité chimique dépend essentiellement de leur morphologie et de leur texture. Généralement, ces paramètres ont été peu accessibles et incomplètement décrits (souvent limités à des informations en deux dimensions) par les techniques d'investigations utilisées jusqu'à présent. Par exemple, le volume total des pores peut être approximé avec différentes techniques d'absorption ou d'intrusion mais la taille exacte d'un pore et sa morphologie restent difficiles à obtenir sans l'aide de modèles très simplificateurs. En utilisant la microscopie à effet tunnel (STM) ou la microscopie à force atomique (AFM) nous pouvons obtenir une image en deux dimensions de la surface avec une résolution atomique (STM), mais la morphologie globale externe et interne (poreuse) ne peut pas être visualisée. La microscopie électronique à balayage peut offrir une image apparemment tridimensionnelle du catalyseur, mais la distribution et la taille des pores restent toujours inaccessibles.

Les techniques qui peuvent fournir une information pertinente sur les caractéristiques des catalyseurs réels sont la microscopie électronique en transmission (TEM) et la microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM), parce qu'elles offrent la possibilité d'acquisition de séries d'images tout autour du même grain de catalyseur. Ces images en deux dimensions sont en fait des projections qui contiennent toute l'information volumique projetée sur un plan. A partir de ces observations bidimensionnelles il est possible

de reconstruire le volume du catalyseur, en faisant par exemple appel à une procédure inverse à celle utilisée pour obtenir une projection. Cette technique s'appelle tomographie électronique (*Electronic Tomography, ET*) et son intérêt pour l'étude des catalyseurs poreux est de pouvoir caractériser localement (à l'échelle du nanomètre) la taille des pores, leur distribution en taille ou d'identifier leur morphologie. Dans le cas où différentes particules sont logées dans les cavités poreuses, elle permet de déterminer précisément leur distribution spatiale par rapport au support, à condition que le support du catalyseur soit de numéro atomique bien différent de la phase active (en considérant que les intensités des pixels dans le volume reconstruit sont proportionnelles à une densité massique moyenne). Pour faciliter leur séparation, la tomographie électronique peut être associée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (ou plus précisément à l'imagerie par énergie filtrée en microscopie électronique en transmission (*Energy Filtered Transmission Electron Microscopy, EFTEM*)). Dans ce cas, dans le volume reconstruit ultérieurement, on pourra plus précisément quantifier et déterminer la distribution chimique des éléments dans les trois dimensions de l'espace.

L'association de la tomographie électronique avec la spectroscopie de perte d'énergie des électrons offre donc la possibilité de caractériser les catalyseurs en détail à tout point de vue : morphologie, structure des pores, taille des pores, distribution 3D des éléments chimiques en surface des pores et dans le volume du catalyseur. Une fois connus tous ces paramètres, la mise en place d'une corrélation entre la texture (taille des pores, agencement) d'un catalyseur, la morphologie de sa phase active et sa réactivité seront certainement facilités.

1.1.1. Microscopie électronique conventionnelle

La microscopie électronique en transmission avec ses différents modes (champ clair, champ sombre, haute résolution, diffraction d'électrons, spectroscopie de rayons X et par perte d'énergie d'électrons, Figure 1) est une technique puissante de caractérisation et certainement la plus utilisée en science des matériaux. Elle permet de caractériser et d'examiner les matériaux dans leurs détails intimes jusqu'à l'échelle nanométrique. Les informations fournies sont d'ordre morphologique (taille des particules, forme, existence des domaines), cristallographique (structure cristalline, relations d'orientation entre les grains, existence de domaines cristallographiquement cohérents, diffusion aux interfaces) ou magnétique (image des domaines ferromagnétiques). Utilisée de manière classique, elle reste une technique d'investigation en deux dimensions, car elle fournit des informations provenant d'un objet observé dans la direction du faisceau électronique. Pour que l'information soit

pertinente, il faut que la projection obtenue soit représentative de la structure interne de l'objet. Par ailleurs, les échantillons doivent avoir une faible épaisseur, cette contrainte ayant pour origine les fortes interactions entre les électrons et la matière. Cependant, à cause de la grande profondeur de champ en microscopie électronique, l'image obtenue est une projection de l'objet observé. Par conséquent, une grande partie de l'information concernant l'objet étudié est perdue car sa structure tridimensionnelle est résumée à une projection bidimensionnelle.

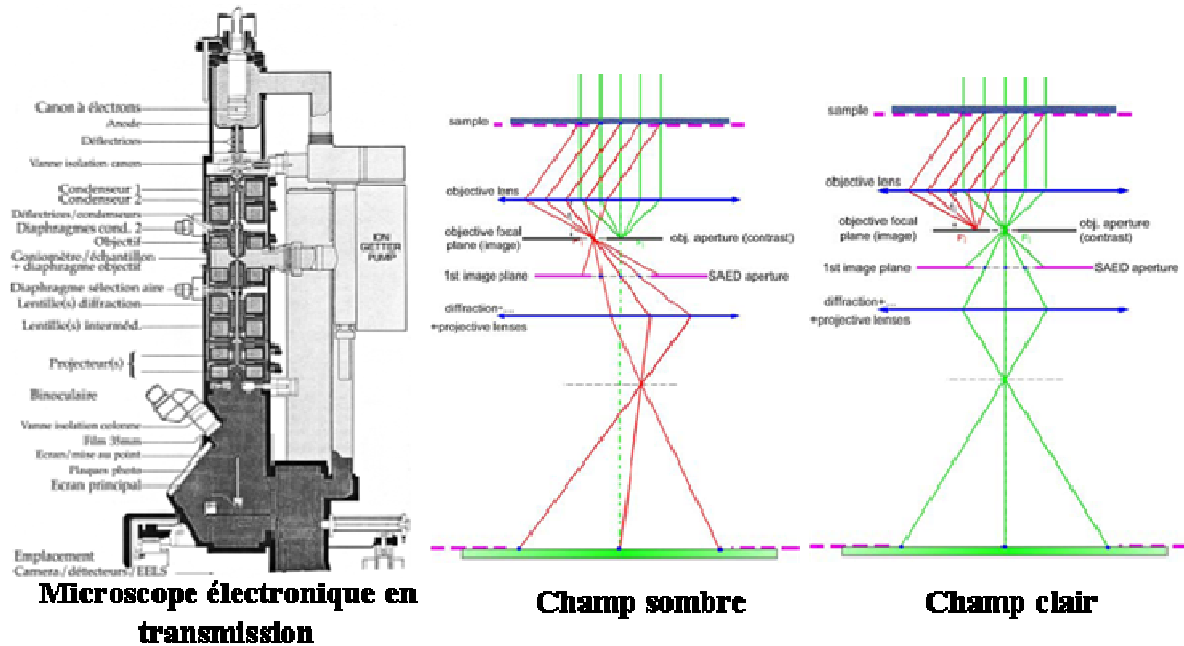


Figure 1 : Le schéma de principe d'un microscope électronique en transmission avec les différents modes de fonctionnement: champ clair, champ sombre conventionnel (en mode parallèle).¹

1.1.2. Mode d'analyse en microscopie électronique en transmission basé sur le balayage du faisceau sur l'échantillon (STEM)

La microscopie électronique en transmission en mode balayage (*Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM*) a été mise en place à la fin des années 70². Elle est devenue rapidement un outil indispensable pour les chercheurs travaillant dans le domaine de la biologie. La technique STEM permet l'acquisition des images en mode champ clair (*Bright Field, BF*), champ sombre (*Dark Field, DF*) ou champ sombre annulaire à grand angle (*High Angle Annular Dark Field, HAADF*). A la différence du mode en transmission qui utilise un faisceau quasiment parallèle, l'image ne se forme plus sur un écran d'observation situé dans un plan bien précis et correspondant à la première image de l'objet ou à son cliché de diffraction mais elle est reconstituée par le balayage du faisceau sur une zone choisie de l'échantillon. Dans ce mode STEM, en utilisant des détecteurs qui vont compter les électrons transmis sous différents angles, l'image BF est formée par les électrons non diffusés ou

diffusés à très petits angles, alors que l'image DF est formée par les électrons diffusés à petits angles dans la direction du détecteur, ce qui la rend donc assez sensible à des effets de diffraction. En revanche, l'image HAADF est formée principalement par les électrons diffusés élastiquement à grands angles. Ce dernier mode d'imagerie offre une information qualitative sur la composition chimique de l'échantillon car le nombre d'électrons diffusés à grands angles dépend fortement du numéro atomique^{3,4} Z . Ce mode d'analyse est principalement utilisé pour l'étude des éléments lourds qui ont un pouvoir diffuseur beaucoup plus important que les éléments légers, ce qui se traduit par un plus grand nombre d'électrons diffusés au grands angles, donc par des images avec un rapport signal sur bruit plus important. Plus généralement, le mode STEM permet aussi de coupler l'image et l'analyse élémentaire, ce qui l'a rendu très utile en science des matériaux. Globalement, la résolution spatiale en microscopie analytique est donnée par la taille de la sonde d'électrons, tout en étant limitée par l'intensité du courant dans la sonde. Cependant, dans un microscope dédié exclusivement à l'utilisation en mode STEM, où l'intensité du courant est maximale dans une petite sonde, l'intensité totale du courant est insuffisante pour assurer la formation d'une image proprement dite en mode TEM. Ce problème a été résolu par les constructeurs de microscopes qui ont conçu des microscopes hybrides qui regroupent le mode transmission et le mode balayage dans un seul appareil TEM/STEM. Ces types de microscopes assurent une grande performance pour les deux modes de fonctionnement.

L'interaction des électrons avec la matière dépend des espèces chimiques qui entrent en interaction avec le rayonnement électronique. La diffusion des électrons incidents sur l'échantillon est provoquée par leur interaction coulombienne avec les noyaux atomiques et les électrons du cortège atomique. Les principaux paramètres qui caractérisent la diffusion sont l'angle de diffusion des électrons et l'énergie perdue suite à l'interaction avec la cible. En effet, les interactions sont partagées en interactions élastiques (l'énergie est conservée en négligeant le recul du noyau, les électrons changent uniquement de direction de propagation) et inélastiques (l'énergie des électrons est différente avant et après interaction). On peut représenter la distribution des électrons en fonction de l'interaction subie à l'intérieur d'un cône, avec au sommet le centre de diffusion et à la base l'étendue des électrons diffusés (Figure 2). Pour des angles inférieurs à 1° on a à la fois des électrons diffusés élastiquement et inélastiquement, entre les angles de 1° à 10° il y a principalement des électrons diffusés élastiquement, et pour les angles supérieurs à 10° on trouve en grande majorité les électrons diffusés élastiquement qui n'ont plus de relation de phase entre eux, donc un rayonnement électronique qui a perdu sa cohérence⁵. Une description plus complète de ce phénomène de

diffusion, à travers la dépendance de la section efficace en fonction de l'angle de diffusion, du numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon et de l'énergie initiale des électrons, est donnée dans l'annexe I.

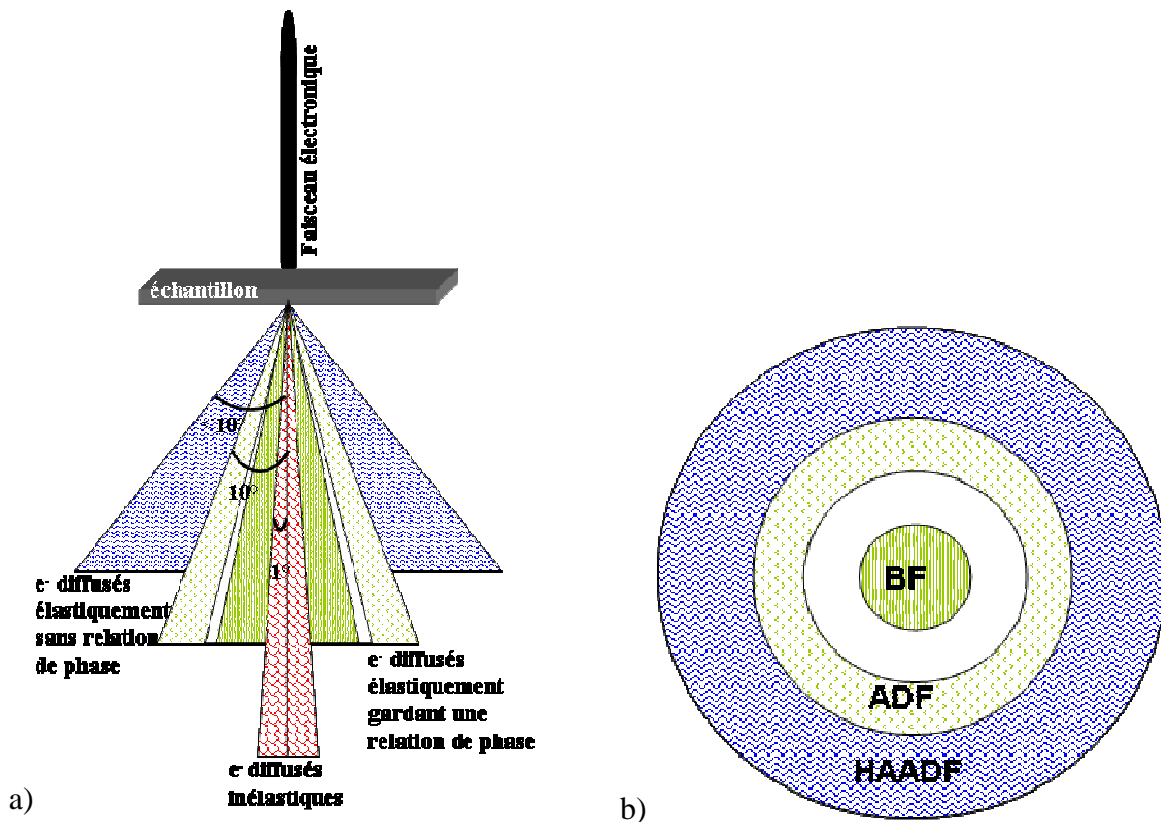


Figure 2 : a) La distribution angulaire des électrons diffusés selon le type d'interaction qu'ils ont subi; b) La géométrie du détecteur HAADF utilisé en mode STEM.

Des informations de nature chimique peuvent également être obtenues en exploitant le phénomène de diffusion inélastique ; pendant leur interaction avec la cible, les électrons ont une certaine probabilité de transférer une partie de leur énergie aux électrons des atomes qu'ils rencontrent qui vont transiter sur des niveaux d'énergie supérieure. L'énergie transférée peut être mesurée dans un TEM /STEM si les électrons transmis sont collectés avec un spectromètre qui les séparera en fonction de leur énergie.

Après diffusion inélastique, différents processus de relaxation de l'atome excité, simple ou éventuellement combiné, peuvent mener à :

- l'éjection d'un électron secondaire ;
- l'émission d'un photon dans la gamme des rayons X (transition radiative) ;
- l'émission d'un électron Auger (transition non radiative dite transition Auger) ;
- l'excitation collective d'électrons des couches externes (plasmons).

Tous ces processus peuvent fournir des informations complémentaires, utiles dans la caractérisation qualitative et quantitative des éléments présents dans le volume d'interaction rayonnement électronique – matière étudiée.

1.1.3. Imagerie chimique qualitative en mode balayage : champ sombre annulaire à grand angle

Le contraste dans les images STEM est dépendant de l'angle de collection du signal. Les images en champ clair (BF – bright field) sont formées avec les électrons diffusés aux petits angles et les électrons non diffusés. Dans ces images, le contraste correspond grossièrement à une variation de la densité de masse. Si pour les échantillons amorphes le contraste de densité est le seul qui intervient dans la formation des images, dans le cas des objets cristallins le contraste de diffraction est également présent, ce qui rend l'exploitation des images plus difficile. Cependant, le STEM offre la possibilité de travailler en mode champ sombre annulaire (ADF- annular dark field).

L'une des différences entre le mode champ sombre DF-TEM et le mode ADF-STEM est que les images ADF-STEM ne souffrent pas des aberrations de lentilles objectives. Ensuite, le contraste dans une image ADF-STEM est plus fort que dans une image DF-TEM, puisque l'image ADF est formée par tous les électrons diffusés à un certain angle grâce à un détecteur annulaire, alors que l'image DF ne cumule qu'une petite partie des électrons diffractés, en fonction du faisceau choisi pour former l'image. Pour les angles de collection faibles, le mode de travail ADF-STEM collecte également les électrons provenant de la diffraction de Bragg, mais dans ce cas l'image est formée à l'aide de toutes les réflexions équivalentes données par une famille de plans cristallins et correspond grossièrement à l'inverse de l'image en champ clair. En ADF, si la résolution le permet, il est relativement facile de mettre en évidence de petits clusters des métaux lourds dans une matrice plus légère. Le contraste dans ce genre d'images est dominé par la diffusion Rutherford où l'intensité est proportionnelle à Z^2 .

En STEM, dans les deux modes de travail BF et ADF les électrons diffusés élastiquement de manière cohérente participent dans une proportion plus ou moins importante à la formation des images, ce qui complique leur interprétation. Cependant, si on collecte les électrons à des angles encore plus grands (Figure 2), l'image est formée essentiellement avec les électrons diffusés élastiquement de manière incohérente. Le mode de travail correspondant s'appelle Champ Sombre Annulaire à Grand Angle (HAADF, High Angle Annular Dark Field). Les intensités dans les images HAADF dépendent fortement de Z . L'expression

$I = e^{-\frac{t}{\lambda}} \left(e^{\frac{t}{\lambda_e}} - 1 \right)$ décrit le signal diffusé dans un détecteur par un échantillon d'épaisseur t

dans lequel les électrons subissent une seule interaction (λ – libre parcours moyen des électrons représentant la diffusion élastique et inélastique en dehors du détecteur, λ_e – le libre parcours moyen effectif)⁶.

Le contraste d'une image enregistrée en mode HAADF peut être interprété comme étant un contraste chimique, mais la quantification des images est plus difficile. Les intensités observées sont proportionnelles à l'épaisseur de l'objet et à Z^n (où n dépend du rayon interne et externe du détecteur et de l'angle de collection^{7,82}). Concernant la résolution d'une image, elle est donnée comme en mode BF-STEM par la convolution entre la forme de la sonde et l'échantillon (si les échantillons sont minces, c'est la taille de la sonde qui est le paramètre primordial). Le seul élément qui dépend des caractéristiques et du réglage du microscope est la forme de la sonde, qui doit fournir un faisceau suffisamment intense et concentré pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisamment bon, corrélé à une bonne résolution spatiale. A titre d'exemple, les microscopes actuels ont une taille de sonde sub-nanométrique qui permet d'acquérir des images en mode STEM-HAADF avec une résolution atomique.

1.2. Introduction à l'imagerie de pertes d'énergie

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (en anglais Electron Energy Loss Spectroscopy ou EELS) est une technique basée sur la mesure des interactions de nature inélastique entre l'électron et la matière. Elle exploite donc essentiellement les électrons diffusés inélastiquement par un échantillon et constitue une technique de prédilection en microscopie électronique si l'on s'intéresse à des informations de nature chimique ou électronique. Son principe est le suivant : un électron primaire qui rencontre la matière provoque l'excitation d'un électron situé sur un niveau occupé, généralement profond dans l'atome, vers un niveau inoccupé ou non lié (Figure 3). Cette énergie nécessaire pour faire transiter un électron entre deux états énergétiques ou entre un état et le vide, est fournie par l'électron primaire, qui, naturellement, va perdre une énergie équivalente. La perte d'énergie de l'électron incident dépend des caractéristiques de l'état initial (atome dans l'état fondamental) et de l'état final (atome excité mais le plus souvent atome ionisé plus un électron d'énergie cinétique généralement non nulle).

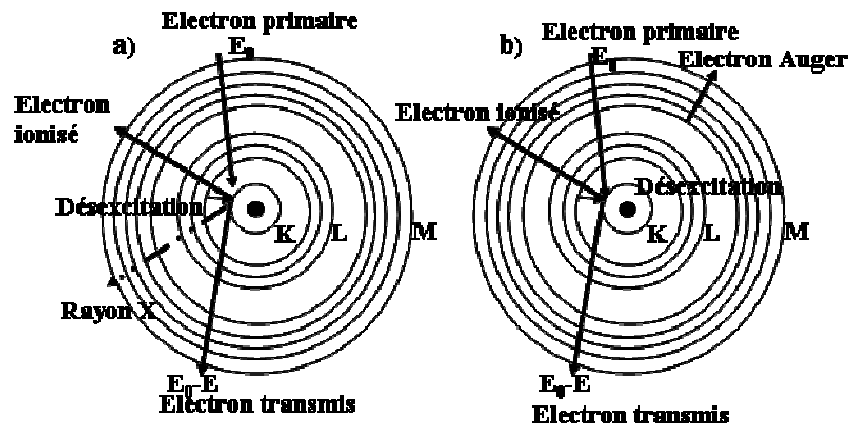


Figure 3 : Représentation schématique de l'interaction inélastique entre un électron incident d'énergie E_0 et un atome avec ses niveaux électroniques représentés par des orbites circulaires⁹. L'électron incident provoque l'excitation d'un électron de cœur et l'énergie perdue pendant l'excitation est caractéristique de l'atome excité. La désexcitation de l'atome ayant perdu l'électron peut se produire par : a) émission d'un photon X ; b) émission d'un électron Auger.

La transition provoquée par l'électron incident ayant lieu entre des niveaux énergétiques atomiques discrets, et donc facilement identifiables, la détermination de l'énergie des électrons diffusés inélastiquement par l'échantillon offre la possibilité d'obtenir des informations de nature chimique ; il s'agit en particulier de l'identification du numéro atomique de l'atome ayant interagi avec l'électron incident. En fait, les informations que nous pouvons obtenir en analysant les pertes d'énergie des électrons incidents sont beaucoup plus variées, elles concernent par exemple :

- la répartition spatiale des différents éléments chimiques, comme évoqué précédemment, mais également des gradients de concentration ;
- la largeur de la bande interdite ou encore les caractéristiques des états inoccupés (pour les semi-conducteurs) ainsi que l'étude des plasmons (pour les métaux) ;
- l'ordre local autour des atomes (dans les modes ELNES et EXELFS) ;
- en biologie, l'imagerie Zero Loss (où l'image est formée uniquement avec les électrons n'ayant pas perdu d'énergie) est souvent utilisée pour augmenter le contraste (car dans ce cas on élimine les électrons diffusés inélastiquement qui ne portent pas d'information directe sur la densité moyenne dans l'échantillon qui est habituellement le paramètre d'intérêt).

De manière générale, la technique est sensible surtout pour l'analyse des éléments chimiques légers en complément de l'EDX qui est plus sensible pour les éléments lourds¹⁰. L'EELS a l'avantage de capter la plupart des électrons qui ont interagi inélastiquement avec l'échantillon car ces électrons sont très faiblement déviés et peuvent être facilement collectés

par un spectromètre. Par contre, l'émission de rayons X est isotrope et l'EDX est mis en œuvre avec des détecteurs présentant des angles solides assez faibles (typiquement 0,3 stéradians¹¹ pour les systèmes les plus performants) ce qui correspond à une efficacité de détection liée à la géométrie de l'acquisition de l'ordre de 2,5 %. De plus une ionisation d'un niveau de cœur ne produit pas nécessairement un photon X : des transitions non radiatives sont d'autant plus probables que l'élément ionisé est léger ; dans ce cas on dit que le rendement de fluorescence est faible.

Concernant les caractéristiques du spectromètre, les électrons, après avoir interagi avec les atomes de l'échantillon sondé et qui ont perdu une partie de leur énergie, sont captés et filtrés grâce à un prisme magnétique dans lequel un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la direction de propagation des électrons. Sous l'action de la force de Lorentz, les électrons suivent alors une trajectoire circulaire de rayon $R = \frac{\gamma m_e |\vec{v}|}{e |\vec{B}|}$ avec les

paramètres suivants :

- γ – la correction relativiste due à la vitesse élevée des électrons ;
- \vec{B} – le champ magnétique ;
- m_e – la masse au repos de l'électron ;
- \vec{v} – sa vitesse.

Les électrons seront donc déviés plus ou moins en fonction de leur vitesse. En particulier, ceux qui ont subi une certaine perte d'énergie (donc de vitesse plus faible que celle initiale) seront plus déviés (voir sur la Figure 4 leur trajectoire schématisée en pointillé) que les électrons qui n'ont pas perdu d'énergie¹² (la même figure, ligne continue). Autrement dit, le spectromètre EELS se comporte comme un prisme optique qui sépare les différentes longueurs d'onde d'un rayonnement lumineux.

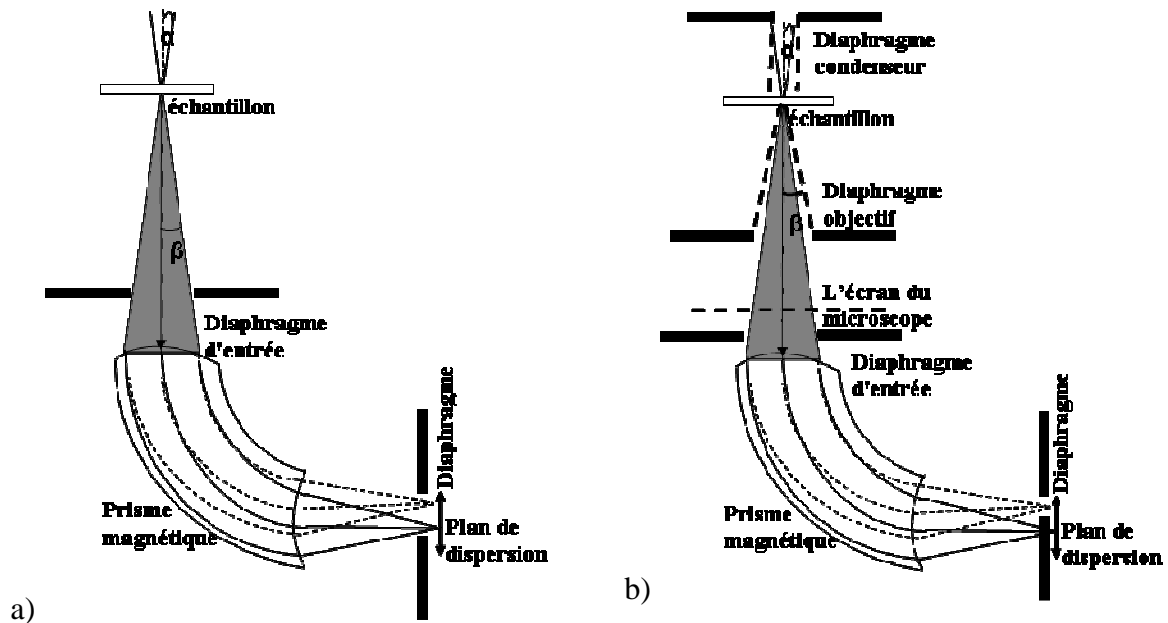


Figure 4 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre EELS. a) Dans ce schéma le détecteur situé après le spectromètre travaille en mode spectre car il permet d'enregistrer simultanément des électrons ayant des énergies différentes mais qui sont séparés spatialement (dans la direction verticale) ; dans ce mode, l'acquisition d'un spectre de perte d'énergie (qui donne le nombre d'électrons en fonction de la perte d'énergie) est possible. b) Le schéma de principe du spectromètre en mode image filtrée EFTEM¹³.

Un élément à prendre en considération dans l'acquisition d'un spectre EELS concerne la focalisation des électrons ayant la même énergie au même endroit, ce qui revient à définir un spectromètre qui se comporterait comme une lentille asymétrique (voir encore la figure ci-dessus). Il doit être donc impérativement conçu pour assurer une focalisation commune des électrons qui possèdent la même énergie. Cette fonctionnalité est assurée par la géométrie particulière des facettes d'entrée et de sortie du spectromètre qui ne sont pas planes et normales à l'axe.

Un spectromètre EELS a plusieurs modes de fonctionnement :

- EELS en mode diffraction : cette méthode consiste à utiliser le microscope en mode diffraction et le détecteur en mode spectre, on enregistre un spectre EELS qu'on associe au cliché de diffraction ;
- EELS en mode image : cette fois le microscope sera en mode image, le détecteur toujours en mode EELS et on va acquérir un spectre EELS qu'on peut associer à l'image.
- EFTEM : le microscope est en mode image et le détecteur en mode image filtrée. Dans ce mode on obtient directement sur le détecteur (habituellement une caméra CCD) une image filtrée en énergie, formée uniquement par les électrons sélectionnés par le spectromètre.

– EFTEM en mode CBED (pour « Convergent Beam Electron Diffraction ») : cette fois-ci le microscope est en mode diffraction et le spectromètre en mode EFTEM, ce qui nous permet d’obtenir un cliché de diffraction filtré en énergie.

Dans tous les modes de travail nécessitant le spectromètre réglé en mode EELS, il est possible d’acquérir un spectre sur une gamme d’énergie choisie, autrement dit il peut séparer en fonction de leur énergie tous les électrons captés dans un *angle de collection* β (Figure 4). L’angle de collection est déterminé par le diaphragme d’entrée du spectromètre. Son diamètre peut être calibré en mode diffraction avec un échantillon cristallin de paramètre de maille connu. Ce paramètre est essentiel pour comparer des spectres expérimentaux avec des spectres calculés. Un autre paramètre est l’*angle de convergence du faisceau* sur l’échantillon α déterminé par le diaphragme condenseur du microscope, à condition de travailler en mode STEM.

De manière générale, dans un spectre EELS (Figure 5) nous avons les contributions suivantes :

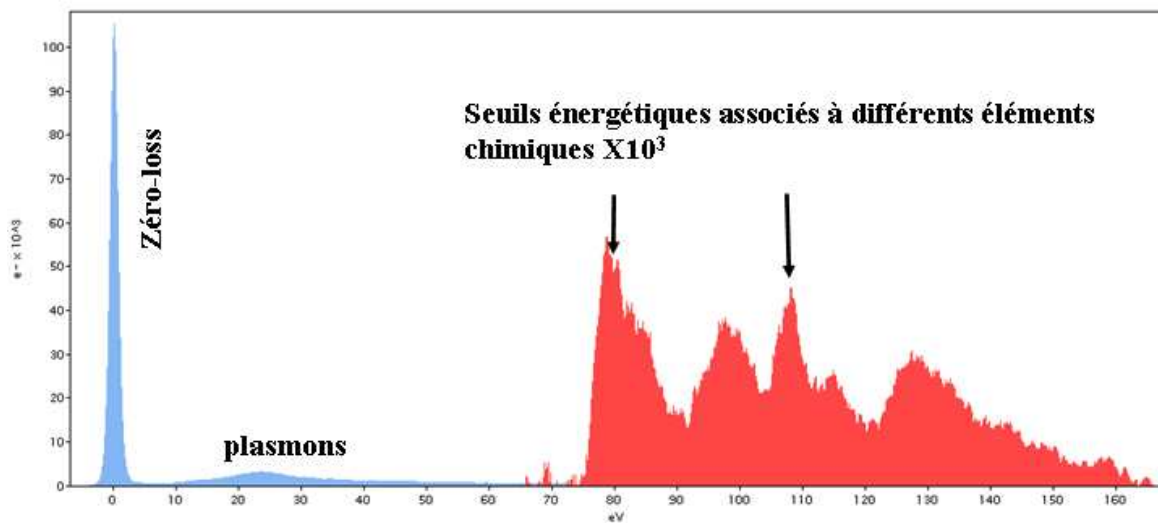


Figure 5 : Spectre EELS représenté dans une échelle linéaire ; dans ce type d’échelle on peut observer uniquement le pic de perte nulle (appelé Zero-loss, très intense et de largeur à mi-hauteur d’environ 1-2 eV) et la contribution des plasmons (les deux en bleu). L’intervalle correspondant aux pertes « lointaines », qui contiennent les seuils d’ionisation des différents éléments chimiques, est agrandi 10^3 fois et tracé en rouge.

– le pic de perte nulle (Zero Loss). Il provient des électrons ayant subi une ou plusieurs interactions élastiques avec l’échantillon. Il est le plus intense et sa largeur à mi-hauteur (entre 1 à 2 eV) est directement liée à la résolution énergétique de l’ensemble

microscope - spectromètre. Sa position en énergie est très importante pour la calibration en énergie d'un spectre.

– les pics correspondant aux pertes proches. Il s'agit essentiellement d'une part, des contributions issues de l'excitation des plasmons (définis comme étant des oscillations collectives des électrons de valence) et d'autre part, des contributions correspondant aux excitations des électrons de valence sur des niveaux énergétiques libres (dans les cas des semi-conducteurs et isolants).

– les pics correspondant aux pertes lointaines. Ils sont dus à l'excitation des électrons situés sur des niveaux énergétiques profonds qui, grâce à leur position bien définie en énergie, sont caractéristiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Ils sont moins intenses et sont utilisés souvent pour l'identification et la quantification de la présence des éléments chimiques dans l'échantillon.

En considérant les paramètres du microscope et certaines caractéristiques de l'échantillon comme étant connus (l'angle de collection β , la taille du faisceau sur l'échantillon, l'intensité du faisceau d'électrons incidents, l'épaisseur de l'échantillon et le temps d'exposition) le calcul de la concentration absolue d'un élément chimique dans la zone sondée devient possible, à condition que la section efficace différentielle d'interaction inélastique soit connue. Elle est définie comme étant la probabilité de trouver un électron diffusé inélastiquement dans un angle compris entre θ et $\theta+d\theta$, avec une perte d'énergie comprise entre E et $E+dE$, $\frac{d^2\sigma_{in}(\theta, E)}{d\theta dE}$, si l'on considère qu'un électron incident est diffusé par un seul atome¹³. Plus précisément, pour obtenir des informations quantitatives concernant la concentration d'un élément chimique dans l'échantillon, il faut tout d'abord négliger les diffusions inélastiques multiples et ensuite passer par les deux étapes suivantes :

–extraire le fond continu du spectre ; il peut être approximé généralement par une fonction de type $F(E) = AE^r$ (où A et r sont deux paramètres à déterminer en ajustant cette fonction au spectre expérimental) ; bien évidemment, il doit être estimé dans les zones du spectre ne présentant pas de pics spécifiques (Figure 6) ;

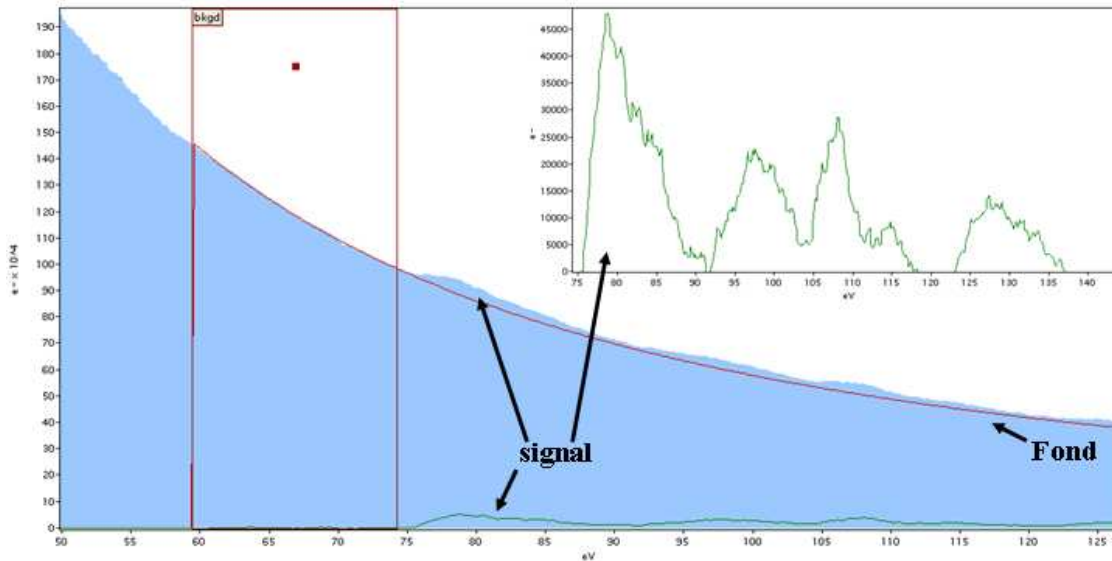


Figure 6 : Spectre EELS : pour extraire le signal, le fond peut être approximé par une fonction $F(E) = AE^{-\beta}$.

– utiliser une expression adéquate de la section efficace, à condition de connaître l’angle de collection β , l’épaisseur de l’échantillon, le temps d’exposition et l’intensité du faisceau d’électrons ; si tous ces paramètres sont bien connus ou peuvent être déterminés à partir du spectre expérimental, la hauteur du pic d’intérêt (appelé également « le saut au seuil ») peut être convertie en concentration chimique de l’élément correspondant. Si certains de ces paramètres ne sont pas connus, on peut toujours raisonner en termes de concentrations chimiques relatives entre les différents éléments présents dans l’échantillon (si les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales), ce qui revient à calculer des rapports d’intensités pour faire disparaître les paramètres inconnus.

Toute cette démarche est valable dans le cas d’un spectre. Si l’on considère le mode image filtrée (EFTEM) (Figure 4) qui peut être implémenté sur les spectromètres de dernière génération, il offre la possibilité d’obtenir une image de la zone choisie de l’échantillon mais filtrée en énergie. En choisissant convenablement les fenêtres en énergie au voisinage d’un seuil de l’élément chimique d’intérêt, nous pouvons déterminer sa cartographie dans l’échantillon. Ce mode permet d’obtenir une très bonne résolution spatiale, mais au détriment de la résolution en énergie. En effet, dans ce mode on travaille en faisceau quasi-parallèle, comme en TEM, et non en faisceau focalisé comme on le fait généralement pour acquérir un spectre à un endroit bien précis de l’échantillon. En conséquence, on est contraint de choisir des fenêtres en énergie relativement larges pour avoir suffisamment de signal provenant d’un endroit spécifique. D’autre part, en raison de la présence du fond continu dans le spectre, une seule image filtrée enregistrée sur le seuil chimique de l’élément d’intérêt ne suffit pas si l’on

souhaite obtenir une vraie cartographie chimique. Il faut donc estimer et soustraire précisément le fond continu correspondant à chaque pixel de l'image. Pour faire ceci, tout en gardant un bon rapport signal sur bruit (en anglais Signal to Noise Ratio ou SNR), deux méthodes sont généralement utilisées :

- la méthode des trois fenêtres¹⁴ (en anglais three-window method) ;
- la méthode du saut au seuil (en anglais jump-ratio method).

La méthode des trois fenêtres permet d'obtenir une vraie cartographie chimique élémentaire, c'est-à-dire une image dans laquelle l'intensité de chaque pixel est proportionnelle à la concentration chimique de l'élément choisi (à condition que l'épaisseur soit constante). Pour obtenir cette image, trois images filtrées en énergie sont acquises, deux images correspondant à deux fenêtres énergétiques avant le seuil (« pre-edge1 » et « pre-edge2 ») et une image en utilisant les électrons qui traversent un intervalle énergétique (fenêtre) situé après le seuil (« post-edge »). Les deux images avant le seuil sont utilisées pour l'estimation du fond continu en utilisant une loi de type AE^{-r} . Le fond est ensuite approximé au niveau de l'énergie centrale de la fenêtre après le seuil et retiré de l'image correspondante. Même s'il ne s'agit pas d'une détermination de la concentration absolue d'un élément, ce mode d'imagerie est très utile pour mettre en évidence des variations de composition chimique ou estimer des concentrations chimiques relatives entre plusieurs éléments. Cependant, à cause de la grande profondeur de champ en microscopie électronique, cette cartographie chimique correspond toujours à la projection d'un objet tridimensionnel sur un plan perpendiculaire à la direction d'observation, ce qui ne permet pas d'effectuer des analyses chimiques résolues spatialement dans la direction parallèle au faisceau électronique.

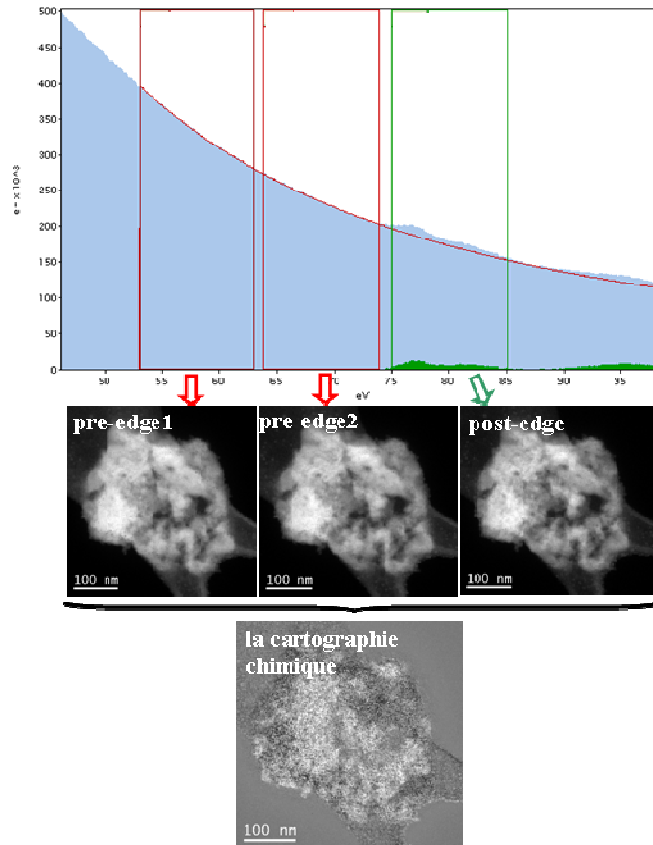


Figure 7 : Le principe de la méthode des trois fenêtres. Deux images appelées « pre-edge » sont acquises et utilisées pour estimer le fond en considérant généralement une loi exponentielle $F(E)=AE^{-r}$. Une fois le fond modélisé et calculé au niveau de l'énergie de la fenêtre « post-edge », il est soustrait de l'image correspondante, c'est-à-dire de l'image « post-edge ». L'image ainsi obtenue est une cartographie chimique car l'intensité en chacun de ses pixels est proportionnelle à la concentration de l'élément ayant son seuil d'ionisation dans la fenêtre post-edge¹⁵.

Les paramètres expérimentaux à ajuster lorsqu'on utilise cette méthode sont :

- les positions des trois fenêtres d'énergie ;
- la largeur de ces fenêtres ;
- le temps d'exposition.

Plus le temps est important, plus le rapport signal sur bruit sera bon, néanmoins un temps trop long entraîne la saturation du détecteur situé après le spectromètre ou une dérive trop importante de l'échantillon ; il résulte donc la nécessité d'un compromis.

Comme pour un spectre EELS, d'autres paramètres sont à prendre en considération pour bien choisir les conditions expérimentales :

- l'épaisseur de l'échantillon : plus l'échantillon est épais, plus le signal collecté sera intense ;
- la section efficace d'interaction qui est plus importante pour les éléments légers.

La deuxième méthode, alternative à la cartographie élémentaire obtenue en utilisant la méthode des trois fenêtres, est la méthode du saut au seuil, appelée Jump-ratio. Cette méthode utilise uniquement deux images filtrées, une « pre-edge » et une « post-edge ». En divisant pixel par pixel l'image post-edge par l'image pre-edge on obtient une image qui contient des informations chimiques qualitatives, en particulier sur la présence des éléments chimiques d'intérêt, à travers le choix des fenêtres énergétiques dans la zone étudiée. Elle ne peut pas offrir des informations quantitatives car le fond continu n'est pas vraiment soustrait, donc l'intensité dans l'image ainsi obtenue n'est pas uniquement de nature chimique. Cependant, la technique a l'avantage d'éliminer le contraste de diffraction dans les images mais surtout elle diminue les conséquences de la dérive de l'objet car le temps d'exposition est moindre.

Le rapport signal sur bruit (SNR) est l'un de paramètres les plus importants, car avec la résolution spatiale de l'ensemble microscope-spectromètre, il conditionne la résolution spatiale de l'image. Pour l'améliorer, il faut adapter les paramètres expérimentaux décrits ci-dessus, tout en sachant qu'un temps d'exposition long augmente la dérive de l'échantillon entre les images filtrées correspondant aux différentes fenêtres, mais également pendant l'acquisition d'une seule image. Pour un microscope fonctionnant en mode TEM, la résolution spatiale théorique est définie comme le diamètre du disque d'Airy (défini comme la tache de diffraction donnée par la lentille objective pour un objet ponctuel) qui contient 59% de l'intensité totale¹⁶. Pour l'ensemble microscope-spectromètre, elle dépend de la résolution du microscope mais également de l'angle de collection et de l'angle de convergence du faisceau. Généralement, dans les microscopes récents équipés de canons FEG et de spectromètre de dernière génération, la résolution spatiale dans une image filtrée est inférieure à 3-4 Å et celle énergétique inférieure à 0,7 eV.

A titre informatif, l'EELS donne également l'accès à des informations sur la structure électronique et sur l'ordre à courte distance dans les échantillons étudiés :

– en mode ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) – La technique est basée sur l'analyse de la structure fine du spectre au voisinage du seuil considéré. Elle donne une mesure de la densité d'états locale. Son principe est le suivant : un électron situé sur un niveau de cœur est expulsé de l'atome mais n'a pas suffisamment d'énergie pour devenir un électron libre. L'énergie finale de l'électron sera celle correspondant à l'un des états situés au dessus du niveau de Fermi. Le nombre d'électrons de perte d'énergie donnée sera proportionnel à la densité d'états au dessus du niveau de Fermi.

– EXELFS (EXtended Energy Loss Fine Structure) – un électron qui provient d'un atome ionisé devient un électron libre et peut être diffusé par un atome du voisinage. L'onde

électronique diffusée (réfléchi) peut interférer avec celle de l'électron émis par le voisin et donner lieu à un phénomène d'interférence. Loin du seuil on observe des oscillations caractéristiques de ce phénomène d'interférence qui permettent d'accéder à l'ordre local. Ce mode d'analyse correspond à la forme du spectre à des pertes d'énergies un peu plus élevées que pour le mode ELNES¹⁷.

1.2.1. Etat de l'art de l'imagerie filtrée

Hofer a été le premier à comparer pour la première fois des cartographies chimiques élémentaires obtenues en utilisant la méthode des trois fenêtres et la méthode « jump-ratio », en prenant comme exemple un échantillon d'alliage de NiCr contenant différentes impuretés comme Ti, Al, Y₂O₃¹⁸. Suite à cette étude, il a conclu que, même si la méthode « jump-ratio » est utile pour l'analyse des précipités, la cartographie élémentaire obtenue par la méthode des trois fenêtres offre plus d'informations concernant la visualisation de la distribution des éléments chimiques mais surtout la quantification de leur concentration. Il a également réalisé des cartographies chimiques sur des échantillons de Ti-carbonitride, TiC et SiC déposés sur la surface d'un métal lourd ; à cette occasion il a proposé une démarche à suivre dans le but d'obtenir une cartographie chimique et la quantification élémentaire¹⁹. Il a développé également un algorithme dédié au traitement des spectres EELS enregistrés en modes STEM et EFTEM, basé sur l'application des filtres numériques²⁰.

Moore a réalisé une étude concernant l'influence du contraste de diffraction sur les images filtrées, il a présenté un calcul détaillé à ce sujet²¹.

Verbeeck propose une méthode intéressante pour la quantification des spectres EELS. Il présente en détail les différentes étapes à suivre pour obtenir une quantification de plus en plus précise, mais également les difficultés qui peuvent être rencontrées. En particulier, il a développé un logiciel appelé EELSMODEL²² qui permet d'obtenir une bonne approximation du fond pour un spectre EELS acquis avec un détecteur de caractéristiques données²³. Il s'est également intéressé à l'influence des paramètres du microscope (l'angle de convergence, la taille du diaphragme de collection) ou de l'échantillon (l'épaisseur) sur les résultats de la quantification élémentaire²⁴. Ses travaux ont été consacrés également à l'étude de la structure fine d'un spectre EELS pour laquelle il propose un modèle de quantification²⁵. Toutes ces modélisations ont été testées et appliquées à des échantillons de type semiconducteur (GaAs) et oxyde (SrTiO₃). De plus, l'auteur propose une alternative à l'acquisition des séries d'images pour la tomographie en perte d'énergies *data cube*²⁶, qui consiste dans l'acquisition d'un spectre EELS dans chaque pixel d'une image STEM. Comme il sera expliqué

ultérieurement, dans la tomographie EELS, au lieu de disposer d'une projection associée à un angle de tilt donné, nous avons un ensemble de spectres qui contiennent la totalité des informations de nature chimique, et ceci pixel par pixel. Par rapport à ce mode, Verbeeck propose une autre méthode d'acquisition des données de type data cube, il s'agit de l'imagerie tomographique spectroscopique (ou *Tomographic Spectroscopic Imaging* en anglais)²⁷. Elle consiste à défocaliser de manière contrôlée le spectre post colonne pour obtenir une image qui est la projection du data cube sur la caméra, avec un angle de projection dépendant de la défocalisation du spectromètre.

Une revue générale concernant l'imagerie en énergie filtrée a été publiée par Thomas²⁸. Il a introduit de façon pédagogique les modes EELS et EFTEM en insistant sur leurs principes et modes de travail. Comme applications, il donne des exemples de cartographies chimiques réalisées sur un alliage de AlZnMgCu et sur des particules catalytiques de Pd-Ru dispersées dans un mésoporeux de type MCM-41. Dans ce même contexte, une remarquable œuvre scientifique a été réalisée par Egerton²⁹ qui aborde d'une manière exhaustive et très formatrice tous les phénomènes intervenant dans la spectroscopie de perte d'énergie. Il a également traité la résolution spatiale et énergétique en comparant la spectroscopie EELS à la spectroscopie à sélection d'énergie des rayons X (EDX). Il démontre à ce titre la meilleure sensibilité de l'EELS pour certains éléments (légers) et son apport pour obtenir des informations sur la structure électronique. En revanche, ses principales limitations proviennent d'une connaissance très approximative de l'épaisseur, de l'effet néfaste de la diffusion multiple, d'une valeur relativement faible du rapport signal sur bruit dans certaines situations³⁰ ou encore de la limitation physique de l'appareil. Pour essayer d'avoir une estimation la plus précise possible de la résolution, plusieurs outils ont été créés, comme par exemple le plugin « EFTEM assistant » développé par Perez³¹.

1.3. Principe et mise en œuvre de la microscopie électronique en trois dimensions (ou tomographie électronique)

1.3.1. Introduction à la tomographie électronique : son intérêt et ses contraintes

Les progrès actuels en science des matériaux imposent une analyse et un contrôle de la microstructure de plus en plus précis. D'autre part, durant les prochaines années, la complexité des dispositifs nanométriques va encore augmenter en s'approchant de celle des structures « naturelles » comme par exemple les assemblages des protéines ou les structures cellulaires. Une technique inévitable pour fournir des informations sur ces structures

complexes dans les trois dimensions de l'espace est la tomographie électronique, encore appelée microscopie électronique 3D. Quant à son principe, la tomographie électronique consiste à reconstruire des structures en trois dimensions à partir d'une ou de plusieurs séries de projections en deux dimensions. Son atout essentiel est la capacité de retrouver la troisième dimension de l'objet, donc de récupérer des informations qui sont perdues en microscopie conventionnelle 2D. Par rapport à la tomographie aux rayons X, elle possède une bien meilleure résolution allant jusqu'en dessous du nanomètre pour les échantillons suffisamment minces et contrastés. La reconstruction du volume de l'objet est réalisée à partir d'une série de projections en deux dimensions de cet objet. Comme la profondeur de champ en microscopie est assez grande et l'échantillon mince, la mise au point (le focus) s'effectue en première approximation sur toute l'épaisseur de l'échantillon, surtout si l'on travaille en mode parallèle TEM. L'image obtenue est donc une projection de l'échantillon dans un plan perpendiculaire à la direction d'observation. En inclinant l'échantillon à l'aide du goniomètre du microscope à différents angles d'inclinaison précis (appelés « angles de tilt ») et en réajustant à chaque reprise la mise au point de la projection, on obtient une série de projections de ce même échantillon. Cette série va nous permettre ensuite de remonter à une reconstruction 3D de l'objet à l'aide de différents algorithmes capables de passer d'un ensemble de projection à une représentation volumique. La résolution finale dans le volume reconstruit dépend essentiellement du nombre des projections acquises et de l'angle maximal de tilt, mais également des caractéristiques de l'objet. Finalement l'analyse du volume consiste à visualiser et extraire les parties à analyser et calculer les paramètres d'intérêt.

Le principal avantage de la tomographie électronique est le fait qu'elle permet d'obtenir des informations volumiques sur des échantillons pour lesquels la détermination de la morphologie, de la structure interne et de l'organisation à l'échelle du nanomètre est essentielle pour comprendre et optimiser leurs comportements et fonctionnalités. Il n'y a pas de limitation causée par la structure cristalline de l'échantillon (amorphe ou cristallin), elle peut être appliquée à tous les matériaux. En ce qui concerne ses premières applications dans le domaine des matériaux, son point fort était le fait qu'elle a permis d'accéder aux paramètres difficiles à obtenir par d'autres techniques (distribution des pores, volume des pores, distribution des connectivités pour les matériaux poreux). Il est important de préciser que pour les matériaux cristallisés le contraste de diffraction intervient dans la formation des images enregistrées en champ clair (BF) en TEM ou STEM. Or en tomographie l'intensité dans les images doit être liée uniquement au numéro atomique et à l'épaisseur traversée. Le contraste de diffraction est donc un contraste « parasite » et doit être fortement réduit. L'une des

solutions consiste à utiliser le mode d'imagerie HAADF qui est un mode incohérent mais qui nécessite d'une part l'option balayage sur le microscope, et d'autre part la présence d'un détecteur spécifique pour détecter uniquement les électrons diffusés à grands angles.

Concernant la mise en œuvre de la tomographie, la condition essentielle est donnée par la présence d'un goniomètre porte-échantillon avec un angle de tilt le plus élevé possible. Plus l'intervalle balayé sera grand (idéalement entre -90° et $+90^\circ$) et l'incrément faible, plus le nombre de projections correspondant aux différentes orientations sera élevé et finalement, plus la ressemblance entre le volume calculé et l'objet étudié sera grande. Actuellement les progrès faits par les constructeurs des microscopes (en particulier la présence de correcteurs d'aberrations sphériques ainsi que le développement des porte-objets de tilt élevé de moins en moins encombrants) rendent compatibles la très haute résolution (HRTEM) et la tomographie. En effet, il y a quelques années dans les microscopes vraiment spécialisés en imagerie à haute résolution, l'espace limité entre les pièces polaires n'autorisait pas un grand angle de tilt aux goniomètres porte-échantillon. D'autre part, pour améliorer la proportion du signal à l'intensité totale dans les projections acquises, plusieurs solutions peuvent être aujourd'hui envisagées. Par exemple, dans les images enregistrées en champ clair, l'une des origines du bruit est la faible cohérence spatiale et temporelle du rayonnement électronique ; une autre contribution néfaste qui est cette fois-ci à l'origine de la présence d'un fond continu dans les images est liée à la présence des diffusions inélastiques (non-négligeables pour les échantillons d'une épaisseur d'environ 100 nm constitués d'éléments légers). Pour le diminuer et améliorer ainsi la qualité des reconstructions, il est possible aujourd'hui de bénéficier de la meilleure cohérence des canons électroniques à effet de champ (FEG, *Field Emission Gun*), ou encore d'enregistrer les projections en mode imagerie filtrée. Dans ce cas, le filtre d'énergie permet de sélectionner uniquement les électrons ayant une certaine énergie, en particulier les électrons n'ayant pas subi de perte d'énergie, ce qui permet d'éliminer la contribution de la diffusion inélastique.

Un autre progrès réalisé dans les dernières années par les constructeurs qui facilite d'autant la mise en place de la tomographie concerne le développement des logiciels spécialisés de plus en plus performants pour automatiser l'acquisition. En effet, en passant d'un angle de tilt au suivant l'objet se déplace du champ d'observation et la mise au point change légèrement (à cause de la mécanique imparfaite du goniomètre) ; pour s'affranchir de ces effets, les logiciels spécialisés sont capables d'incliner automatiquement l'échantillon, de corriger la dérive de l'objet ainsi que sa mise au point et d'enregistrer chaque projection.

Concernant la résolution dans la reconstruction finale, elle est malheureusement anisotrope. Sa valeur limite est inférieure au nanomètre en mode STEM et dépend du nombre de projections, de l'intervalle angulaire balayé et de la taille de l'échantillon. En particulier, comme cet intervalle n'est jamais complet (plutôt de l'ordre de $\pm 70^\circ$ tandis que l'idéal serait $\pm 90^\circ$), la résolution dans la direction d'observation est dégradée considérablement et peut être estimée en utilisant les relations données au paragraphe 1.3.6. Dans le plan d'observation (perpendiculairement au faisceau électronique) si on regarde dans la direction perpendiculaire à l'axe d'inclinaison (nommé « axe de tilt ») la résolution dépend du nombre de projections et de la taille de l'objet, tandis que parallèlement à l'axe de tilt elle est égale à la résolution des projections 2D initiales.

1.3.2. Acquisition des séries d'images

L'acquisition des données (donc des séries de projections) peut s'effectuer sur tout microscope qui possède un angle de tilt suffisamment élevé (sur certains des nouveaux microscopes l'amplitude angulaire théorique est de $\pm 80^\circ$, option pas tout à fait compatible avec une pièce polaire destinée à la très haute résolution), une caméra et de préférence un canon FEG pour bénéficier d'un rayonnement électronique le plus cohérent possible.

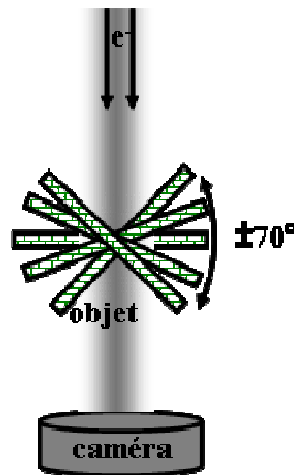


Figure 8 : Le schéma de principe pour l'acquisition d'une série de projections en tomographie électronique.

De nos jours, l'acquisition se fait automatiquement à l'aide des logiciels spécialisés. L'objet est incliné dans le microscope par rapport au faisceau d'électrons autour d'un axe de tilt, avec une amplitude angulaire la plus grande possible. A titre d'exemple, une amplitude comprise entre -80° à $+80^\circ$ garantit une reconstruction très bien définie de l'objet. Pour chaque angle de tilt, l'image projetée de l'objet est enregistrée à l'aide d'une caméra numérique ou, en mode STEM, reconstruite à partir du nombre d'électrons détectés pour

chaque position du faisceau sur l'objet. En raison de la mécanique imparfaite du porte-objet, l'objet se déplace légèrement lorsqu'on passe d'un angle de tilt au suivant, mais les logiciels sont capables de corriger cette dérive ainsi que la mise au point pour chaque angle de tilt. Pour ceci, ils utilisent généralement la fonction de *corrélation croisée* pour comparer deux images acquises à des angles de tilt successifs ou au même angle de tilt pour deux mises au point différentes.

1.3.3. Première étape de la reconstruction : alignement des images

La reconstruction du volume est l'étape primordiale de l'analyse d'un objet par tomographie électronique, car son résultat conditionne entièrement sa représentation en 3D ainsi que l'obtention des paramètres définissant son comportement et ses propriétés. C'est l'étape la plus longue et qui pose le plus de difficultés. La première sous-étape concerne l'alignement de la série de projections. Ceci consiste à effectuer des déplacements relatifs entre les différentes projections pour les mettre dans un système de coordonnées 3D unique (Figure 9).

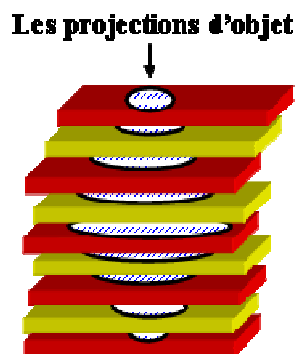


Figure 9 : L'alignement des projections afin de les positionner dans un système de coordonnées 3D unique, avec l'axe de tilt commun à toutes les projections.

D'autre part, pour obtenir une reconstruction avec le moins d'artefacts possible et qui soit une vraie représentation de l'objet à étudier, il est recommandé d'appliquer à la série des projections d'autres types de corrections ayant comme origine le fait que :

- les angles de tilt sont différents de ceux indiqués par le microscope, à cause des imperfections mécaniques (rattrapage du jeu) ; à ce titre, il peut y avoir des différences allant jusqu'à $0,5^\circ$;
- le grandissement n'est pas identique sur toutes les images car la mise au point peut être légèrement différente d'une image à l'autre ;
- des distorsions sont présentes sur une même image, car l'objet n'est pas positionné perpendiculairement à la direction d'observation, surtout aux grands angles de tilt ;

- la position de l'axe de tilt par rapport à une projection (dans le plan perpendiculaire à la direction du faisceau électronique) n'est pas parfaitement définie, elle dépend de la position de l'objet sur la grille et varie légèrement avec l'angle de tilt.

Comme indiqué précédemment, la première sous-étape consistant en l'alignement de la série de projections se fait, pour une première approche, de manière automatique. Pour ceci, les logiciels spécialisés utilisent différents algorithmes, le plus connu étant celui qui fait appel à la fonction de corrélation croisée entre deux images. Cette fonction calcule le produit de convolution entre deux images consécutives pour différentes positions relatives de la deuxième image par rapport à la première et fournit pour chaque déplacement relatif une mesure de la similarité entre les deux images. La deuxième image est translatée ensuite à la position correspondant à la meilleure ressemblance entre les deux et l'opération est répétée pour chaque binôme d'images successives. Cependant, l'alignement ainsi obtenu n'est jamais parfait car tout d'abord, le maximum obtenu par la fonction de corrélation croisée n'est pas toujours pertinent (en sachant que les projections successives sont tout de même différentes) et ensuite, l'alignement se fait en fonction des détails les plus contrastés des images, qui ne sont pas toujours les mêmes tout au long de la série. Après ce premier alignement considéré comme préliminaire, il est fortement conseillé d'appliquer à la série de projections un deuxième alignement encore plus précis. L'idée est d'aligner la série de projections en considérant toujours les mêmes repères tout au long de la série qui soient bien définis et identifiables. Pour faire ceci, la méthode la plus efficace est de définir un modèle géométrique qui soit basé sur la position d'une famille de points de repère (appelés marqueurs, en anglais « fiducials markers »), et ceci sur toutes les projections de la série. Généralement, en tomographie électronique on utilise des billes d'or de différentes tailles en fonction du grandissement auquel on travaille. Leur avantage est d'être bien contrastées et d'avoir toujours la même forme pour toutes les directions d'observation et une taille suffisamment faible pour repérer leurs positions avec peu d'incertitude. En utilisant ce modèle géométrique nous pouvons d'une part, effectuer un alignement beaucoup plus précis et d'autre part, appliquer à la série de projections les corrections évoquées ci-dessus, à condition que les billes soient réparties sur toute l'image.

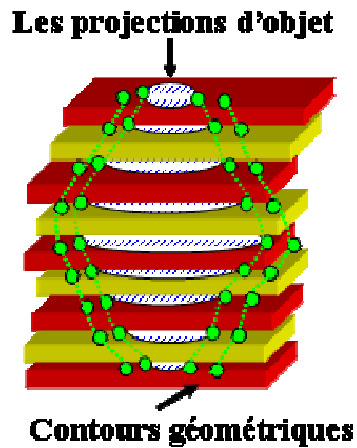


Figure 10 : L'alignement fin de la série de projections en utilisant des marqueurs repères (leurs positions sont représentées par les points verts) ; les images sont translatées et corrigées pour que le modèle défini par les billes d'or considérées puisse définir le mouvement de l'ensemble tout au long de la série de projections.

1.3.4. Influence de la zone aveugle sur la reconstruction

Si l'alignement est satisfaisant, l'étape suivante est le calcul du volume. Pour l'illustrer, nous faisons appel au théorème de la coupe centrale, qui stipule que dans l'espace réciproque toute transformée de Fourier d'une projection 2D de l'objet est une section centrale dans l'espace de Fourier (qui passe donc par le centre de l'espace) orientée perpendiculairement à la direction de projection (Figure 11). En rajoutant au fur et à mesure les transformées de Fourier de toutes les projections on commence à remplir l'espace de Fourier correspondant de l'objet.

Un paramètre non négligeable qui influe sur la qualité de la reconstruction en termes de similarité avec l'objet initial est la présence d'une « zone aveugle » dans l'espace de Fourier de l'objet, causée par le fait que l'angle de tilt maximum est limité. Idéalement, l'intervalle angulaire balayé serait de $\pm 90^\circ$, mais en pratique il est impossible de le couvrir dans un microscope en transmission (sauf si l'échantillon est préparé sous forme de pointe et collé à un porte-objet spécial). L'influence de la zone aveugle est concrétisée dans la reconstruction par un manque d'information dans la direction de l'axe optique, ce qui induit une perte de résolution et une distorsion de l'objet dans cette direction.

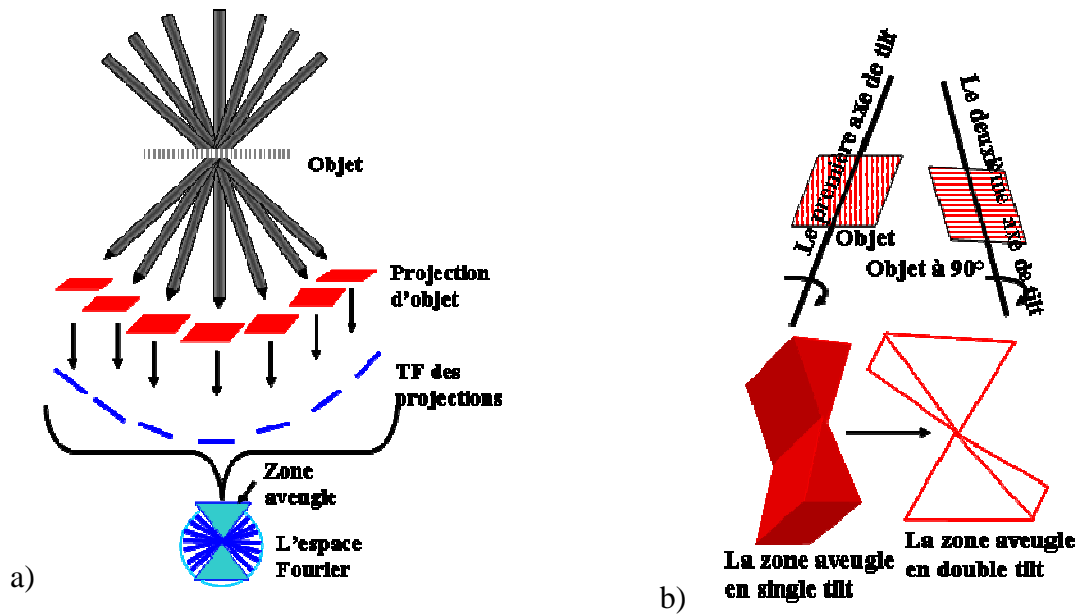


Figure 11 : a) L'espace direct de l'objet considéré (en haut), dans lequel les projections sont enregistrées à différents angles d'inclinaison, et l'espace de Fourier correspondant (en bas) qui est rempli au fur et à mesure qu'on rajoute les transformées de Fourier des projections. b) Représentation des zones aveugles dans l'espace de Fourier, caractérisées par un manque d'information sur l'objet étudié. Utilisation de deux axes de tilt au lieu d'un seul : une solution pour réduire la taille de la zone aveugle.

Une possibilité de réduction de la zone aveugle consiste dans l'acquisition de deux séries de projections (nommés « séries de tilt ») du même objet, généralement autour de deux axes de tilt perpendiculaires. En particulier, une première série de projections est enregistrée avec une certaine orientation de l'axe de tilt par rapport à l'objet. Ensuite, l'objet est tourné autour de l'axe du faisceau électronique de 90° et une deuxième série est acquise en considérant donc un axe de tilt perpendiculaire au premier. Cette méthode qui met en œuvre une double acquisition a été appliquée tout d'abord en biologie³² et a commencé à être utilisée également sur les matériaux. Une description de ses avantages ainsi qu'un exemple d'application sur des polymères a été rapportée par Sugimori³³. Finalement, l'équipe de Midgley, en utilisant un porte-objet spécifique qui permet d'effectuer cette rotation dans le microscope³⁴, a réussi à calculer des reconstructions en utilisant deux séries de projections, en travaillant en particulier sur des nanoparticules de CdTe³⁵. Aujourd'hui, plusieurs microscopes bénéficient de ce type de porte-objets (appelé « tilt-rotation », avec un angle de tilt relativement élevé et une rotation complète), donc l'acquisition de plusieurs séries de projections avec des axes de tilt différents ne présente plus de difficulté. Cependant, même si une amélioration de la résolution finale a été bien observée dans la direction du faisceau électronique ayant comme origine la réduction de la zone aveugle, la difficulté supplémentaire

qui se rajoute est de combiner les différentes reconstructions pour en obtenir une seule, de meilleure qualité que celles initiales.

Pour expliquer l'amélioration de la qualité de la reconstruction au cas où on dispose de deux séries de projections, le plus utile est de se placer dans l'espace de Fourier et de considérer les représentations volumiques de l'objet. La zone aveugle est définie dans le cas d'une seule série d'acquisition par deux parties manquant d'informations correspondant à deux prismes orientés le long de l'axe de tilt. En revanche, pour deux séries de projections acquises autour de deux axes perpendiculaires, cette zone est réduite à deux pyramides avec le sommet dans le centre de l'espace de Fourier (Figure 11). Ces deux séries vont fournir deux volumes qui doivent être recombinaés par la suite pour donner lieu à un seul volume, généralement plus ressemblant à l'objet initial, surtout si les angles de tilt maximum sont aussi grands que dans l'acquisition « uniaxe ».

Il est évident que pour éliminer cette zone d'information manquante il faut faire tourner l'échantillon sur 360° autour d'un axe orthogonal par rapport à la direction du faisceau électronique (méthode employée dans la tomographie des rayons X). Ceci permet de couvrir l'intervalle angulaire dans son ensemble et donc de disposer de toutes les informations qui peuvent être contenues dans l'une de ses projections. Évidemment, les distorsions dans la reconstruction seront plus faibles, mais pour mettre cette méthode en place dans un microscope électronique un porte-échantillon adapté est absolument nécessaire, ainsi qu'une préparation spécifique de l'échantillon à étudier, comme il sera expliqué dans le chapitre suivant.

1.3.5. Méthodes utilisées pour le calcul de la reconstruction

La reconstruction de l'objet peut être réalisée en utilisant des algorithmes de calculs analytiques ou itératifs. Parmi les méthodes analytiques, la plus utilisée est la rétroprojection (en anglais, *Backprojection*). La particularité de cette technique est qu'elle opère dans l'espace réel où elle étale les intensités de chaque projection pixel par pixel dans une direction perpendiculaire à la projection considérée (voir la Figure 13).

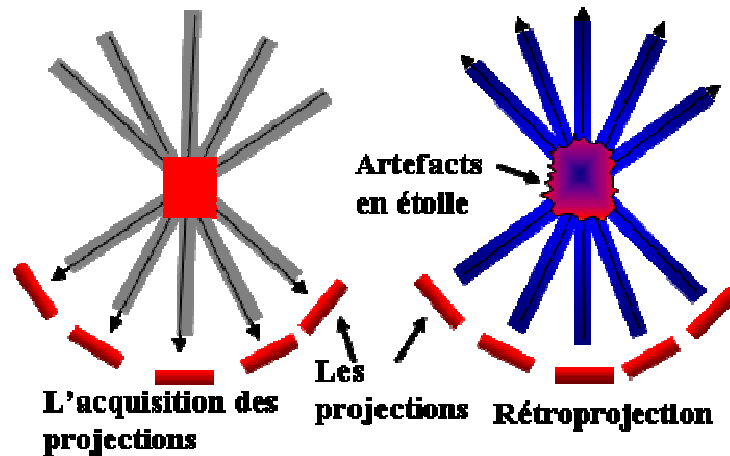


Figure 12 : Projection et rétroprojection, l'objet est projeté pour obtenir ses projections, tandis que les projections sont rétroprojetées pour retrouver le volume de départ ; dans ce dernier cas, l'objet reconstruit est une approximation de l'objet initial et présente en particulier des artefacts « en étoile » dus au fait que le nombre de projections disponible est limité.

De manière plus détaillée, la rétroprojection est basée sur le principe suivant : chaque point de l'objet peut être décrit par trois coordonnées spatiales. Une projection est une représentation 2D de l'objet, où l'une des trois coordonnées est perdue car tous les points de l'objet situés sur une droite parallèle à la direction de projection sont projetés au même point de la projection. Dans la rétroprojection, la situation est inverse : en partant de plusieurs représentations 2D on en retrouve une représentation 3D. En particulier, pour tous les pixels de chaque projection l'information (matérialisée sous forme d'intensité) est étalée dans la direction perpendiculaire à la projection sur une droite. Dans la reconstruction ainsi obtenue, chaque voxel (pixel dans l'espace, ayant trois coordonnées) est à l'intersection d'autant de droites que le nombre de projections et l'intensité est la moyenne de celles des pixels correspondant dans les projections⁷. De cette manière on obtient une représentation 3D qui est uniquement une approximation de l'objet initial, la différence entre les deux provenant du fait qu'on ne dispose pas d'une infinité de projections.

Du point de vue mathématique, la densité massique locale de l'objet (qui est proportionnelle à l'intensité) peut être définie en chaque point par une fonction tridimensionnelle $f(x,y,z)$. L'ensemble des projections de l'objet correspond à la transformée de Radon de cette fonction, qui est une famille de fonctions $R_p(x_i, y_i, \theta_p)$. La reconstruction tomographique consiste à inverser la transformée de Radon pour revenir à la fonction $f(x,y,z)$ de départ correspondant à la densité locale moyenne (Figure 12).

La rétroprojection est une méthode rapide et facile à mettre en œuvre, mais la reconstruction obtenue est généralement floue, ce qui peut être expliqué par le fait que les basses fréquences contribuent plus au calcul de la reconstruction que les hautes fréquences.

En effet, dans l'espace de Fourier chaque projection est une droite qui traverse le centre de l'espace. Au centre de l'espace de Fourier (là où sont situées les basses fréquences) l'information est donc plus dense que vers les extrémités (Figure 13).

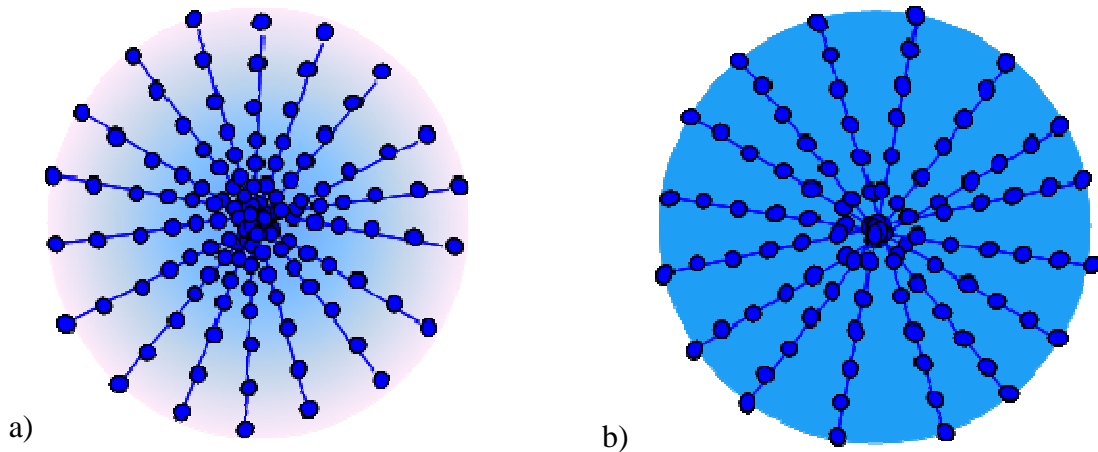


Figure 13 : a) L'espace de Fourier construit en considérant tout simplement les transformées de Fourier des projections acquises (à base du théorème de la coupe centrale). b) L'espace de Fourier correspondant à l'objet, après l'application du filtre ; cette fois-ci l'information est distribuée uniformément sur une section passant par le centre de l'espace (qui correspond en fait à une projection dans l'espace réel)³⁶.

Pour diminuer ce déséquilibre entre les deux types de fréquences, on filtre tout d'abord les projections et on applique ensuite une rétroprojection classique ; cette fois-ci la méthode s'appelle rétroprojection filtrée (en anglais, *weighted backprojection*). Ce filtre est une fonction radiale dans l'espace de Fourier, nulle au centre et maximale vers les extrémités, qui multiplie la transformée de Fourier de la reconstruction dans l'espace de Fourier, où la transformée de Fourier est convoluée avec la reconstruction dans l'espace réel. Comme évoqué précédemment, son rôle est d'étaler uniformément l'information dans l'espace de Fourier, pour attribuer le même poids à toutes les fréquences utilisées pour reconstruire le volume de l'objet³⁷.

Comme expliqué précédemment, un autre paramètre qui détériore la qualité d'une reconstruction en termes de similarité avec l'objet initial est la présence des artefacts en étoile dans le volume reconstruit, qui a pour origine un nombre limité de projections et un angle de tilt maximum bien inférieur à 90° . Dans ce cas, la méthode analytique de rétroprojection, même filtrée, n'est plus suffisante pour obtenir une représentation 3D réaliste, surtout si l'objet a une morphologie et une structure complexes et d'autant plus que le nombre des projections N et l'angle α_{Max} sont limités. Une alternative proposée à ce stade est l'utilisation des méthodes itératives de reconstruction. Ces méthodes sont plus difficiles à mettre en œuvre, plus lentes, mais l'un de leurs avantages est de pouvoir considérer comme variable le

bruit statistique dans les images de départ. Le paramètre essentiel qui détermine la convergence de l'algorithme est défini en comparant la reconstruction calculée à l'objet initial, matérialisé par l'ensemble des projections expérimentales.

Parmi les méthodes itératives pouvant être employées pour la reconstruction de l'objet, les plus utilisées sont la technique de reconstruction itérative simultanée (en anglais, *Simultaneous Iterative Reconstruction Techniques (SIRT)*)^{38,39} et celle de reconstruction algébrique (*Algebraic Reconstruction Technique (ART)*)⁴⁰. La différence entre les deux est liée au fait que la technique SIRT compare simultanément toutes les projections calculées à partir de la reconstruction avec les projections expérimentales. La qualité de la reconstruction est moins bonne, mais cet algorithme est plus stable mathématiquement⁷. Quant à l'ART, la reconstruction est corrigée au fur et à mesure qu'on compare une projection calculée à celle expérimentale correspondant au même angle de tilt, ce qui conduit à une reconstruction meilleure que celle obtenue par SIRT, pour le même temps de calcul.

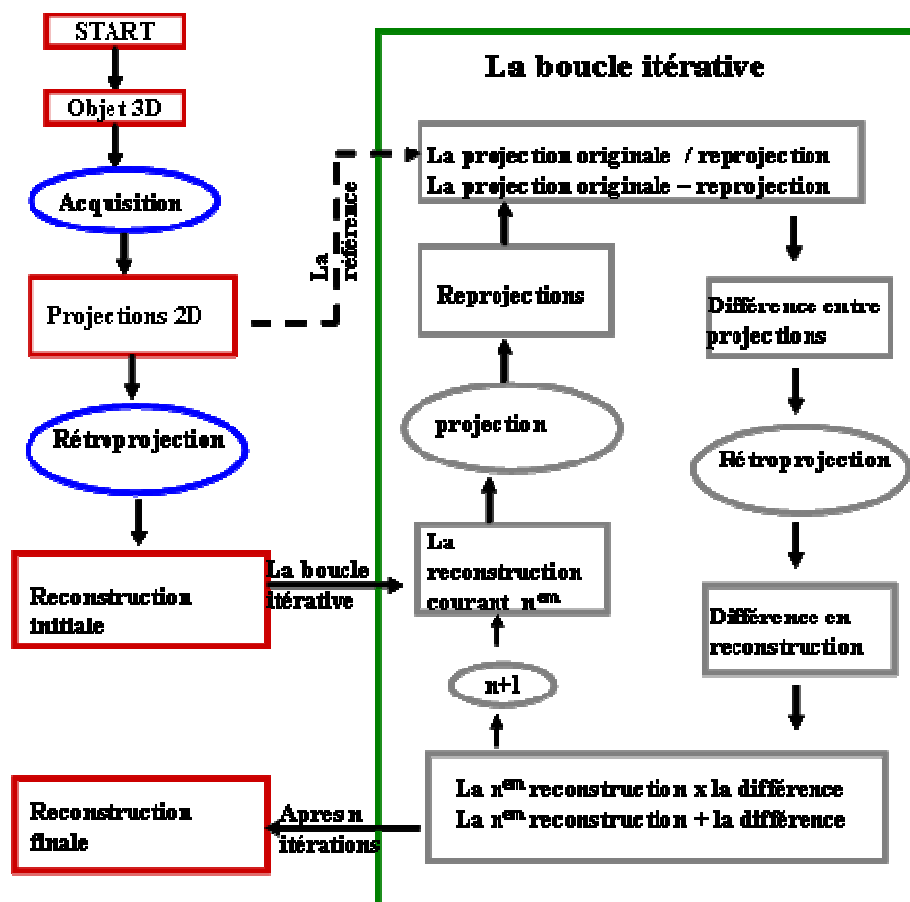


Figure 14 : Représentation d'une boucle d'itérations utilisée par les algorithmes de reconstruction itérative (SIRT et ART).

Un paramètre très important dans ce type de méthodes est le nombre d'itérations à réaliser. Il doit être suffisamment grand pour que l'algorithme de reconstruction converge, c'est-à-dire là où la différence entre les projections calculées et expérimentales devient négligeable, par rapport à sa valeur à la première itération. Généralement, pour observer une amélioration par rapport à la technique de rétroprojection, il faut effectuer au moins 10 à 15 itérations. Une représentation schématique d'une boucle d'itération suivie par ce type d'algorithme est donnée dans la Figure 14, pour une reconstruction itérative constituée de n itérations⁷.

1.3.6. Résolution d'un tomogramme

A cause d'une part, de la géométrie de l'acquisition qui consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe de tilt (considéré comme étant la direction x) situé dans un plan perpendiculaire à la direction du rayonnement électronique (direction z) et d'autre part, du fait que l'intervalle angulaire de tilt n'est pas entièrement couvert, la résolution dans une reconstruction volumique est anisotrope. Plus particulièrement, dans la direction x , comme la distance entre deux points situés le long de cette direction reste toujours la même indépendamment de l'angle de tilt, la résolution dans cet axe est identique à celle des projections.

Concernant les résolutions dans les directions perpendiculaires à l'axe de tilt, elles sont plus difficiles à estimer. Le théorème de Radon qui stipule que : « *un objet peut être reconstruit à partir de ses projections si toutes les projections sont connues* », ne fait pas référence à un nombre fini de projections. Pour estimer la résolution dans le cas d'un nombre fini de projections, le plus simple est de se placer dans l'espace de Fourier et d'analyser comment la transformée de Fourier de l'objet est obtenue à partir de l'ensemble des projections. Chaque projection donne une section centrale dans la transformée de Fourier orientée perpendiculairement à la direction de projection. Pour un objet de taille infinie, cette section est infiniment mince, mais si l'objet a une taille finie, son épaisseur est proportionnelle à l'inverse de la taille de l'objet dans l'espace direct le long de cette direction, $\frac{1}{D}$ (voir la Figure 15). La résolution dans l'espace réel correspond à la fréquence pour laquelle le remplissage de l'espace de Fourier par les sections centrales correspondant aux projections est encore intégral⁴¹. En conséquence, la résolution dans la direction y (perpendiculaire à l'axe de tilt et au rayonnement électronique) est donnée par la relation :

$$d_y = \frac{\pi D}{N}$$

où D est le diamètre d'objet et N le nombre de projections.

Cette expression est valable également dans la direction z (la direction du rayonnement électronique) si et seulement si les projections couvrent la totalité de l'intervalle de tilt de -90° à $+90^\circ$. Mais comme en pratique on est limité en angle de tilt par la présence des pièces polaires de la lentille objectif et par la grille qui peut masquer l'échantillon, la zone aveugle correspondante induit une dégradation de la résolution dans la direction parallèle à l'axe optique par un facteur³⁶ e_{yz} .

$$e_{yz} = \sqrt{\frac{\alpha + \sin \alpha \cos \alpha}{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}}$$

où α est l'angle de tilt maximum.

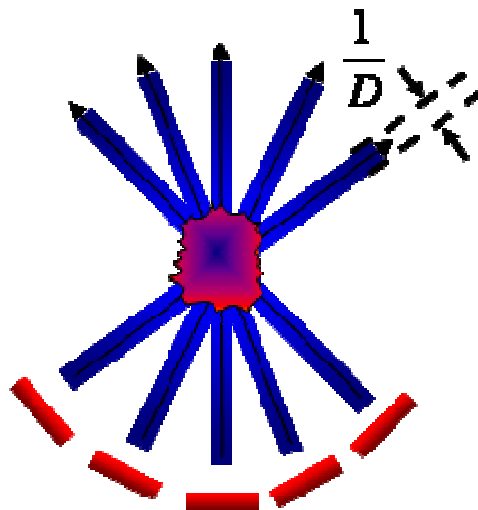


Figure 15 : Le remplissage de l'espace de Fourier d'un objet de diamètre D à partir d'une série de projections (le théorème de la coupe centrale). Chaque section a une épaisseur $1/D$, due à la taille finie de l'objet.

1.3.7. Logiciels utilisés pour la reconstruction, modélisation et analyse du volume

Pour obtenir la reconstruction d'un objet, modéliser et analyser le volume ainsi obtenu, il existe plusieurs logiciels spécialisés dédiés essentiellement à la tomographie électronique. La plupart de ces logiciels ont été développés pour des applications dans le domaine de la biologie⁴². Grâce à l'essor de la tomographie électronique dans les dernières années, de plus en plus d'équipes de chercheurs s'intéressent aujourd'hui au développement ou à l'adaptation des logiciels spécialisés parmi lesquels certains sont même mis gratuitement à la disposition des utilisateurs. Comme évoqué précédemment, certains de ces logiciels ont été conçus au

départ pour l'analyse par tomographie des échantillons biologiques mais ils peuvent être aussi adaptés et utilisés pour les applications dans le domaine des matériaux. A titre d'exemple nous pouvons mentionner :

- Digital Micrograph – il s'agit d'un logiciel commercial, vendu par la société GATAN qui offre une large gamme d'accessoires et logiciels pour tous les domaines de la microscopie électronique^{43, 44} ;
- IMOD – conçu par l'équipe de microscopie 3D de l'Université du Colorado pour des études en biologie moléculaire^{45,46,47,48} ;
- TOMOJ – développé par une équipe de l'Institut Curie de Paris pour l'étude par tomographie électronique (reconstruction et analyse) des structures subcellulaires^{49,50}. Ce logiciel est en fait un plugin dans le logiciel de traitement d'images ImageJ⁵¹ ;
- Slicer – il s'agit d'une plateforme pour visualiser et analyser des images en 3D, ayant à l'origine une collaboration entre plusieurs laboratoires⁵² ;
- ParaView – il est né d'une collaboration entre Kitware Inc. et Los Alamos National Laboratory, pour visualiser toute sorte des données 3D⁵³ ;
- Chimera – logiciel créé par le laboratoire d'imagerie et visualisation de l'Université de San Francisco en Californie, dans le but de développer des outils spécifiques pour permettre la visualisation de grandes structures moléculaires⁵⁴.
- Avizo – logiciel commercial créé et commercialisé par la société Computer Systems Mercury, dédié essentiellement à la visualisation des données tomographiques, mais avec un spectre plus large en ce qui concerne les techniques auxquelles il peut être appliqué ; sa particularité est d'être plutôt orienté vers des études applicatives⁵⁵ ;
- Amira – produit par la société Visage Imaging, il possède de nombreuses options pour visualiser et analyser des données tridimensionnelles⁵⁶.

1.4. État de l'art de la tomographie électronique

La microscopie électronique en trois dimensions (ou la tomographie électronique) a commencé vraiment à se développer uniquement vers les années 1990, lorsque les microscopes se sont informatisés pour l'acquisition des images. Cependant, les premiers développements ont été réalisés en biologie bien avant par Franck⁵⁷ dont l'essentiel du travail était consacré initialement à l'étude des structures biologiques en utilisant la microscopie à haute résolution. Par rapport à des travaux antérieurs qui utilisaient uniquement quelques

images pour accéder à des informations portées par la troisième dimension de l'objet, dans les années 80 Radermacher évoque la possibilité d'acquérir une série d'images en inclinant au maximum l'échantillon, pour réduire la zone aveugle dans l'espace de Fourier et pour augmenter la résolution dans la direction⁵⁸ z . D'autres équipes ont encore amélioré la procédure d'acquisition en choisissant une approche de type dual axis qui consiste, comme expliqué précédemment, en l'enregistrement de deux séries de projections sur l'échantillon autour de deux axes de tilt orthogonaux. Ce mode « dual axis » a été utilisé pour la première fois par Taylor⁵⁹ et Penczek⁶⁰. Même si la théorie mathématique de la tomographie a été mise en place au début du siècle à travers la transformée de Radon⁶¹, les premières applications sont plus tardives. En effet, la première reconstruction volumique en utilisant la transformée de Radon a été réalisée par Radermacher⁶², qui a insisté dans ses travaux sur l'importance de l'alignement des images avant de procéder à la reconstruction. Les premières séries d'images exploitables ont été acquises en utilisant les rayons X et datent de 1968^{63,64,65}. L'application la plus connue de ce mode de travail est le tomographe X (ou le scanner)⁶⁶, un outil utilisé en diagnostic médical.

A partir des années 90, la tomographie électronique, où les images sont formées par un rayonnement électronique traversant l'échantillon, est devenue un outil indispensable pour étudier les structures biologiques complexes. De plus, depuis une dizaine d'années cette technique se développe en physico-chimie des matériaux. Les premiers résultats concluants ont été obtenus par l'équipe de de Jong de l'Université d'Utrecht en 2000 dont le but était de localiser des particules métalliques d'argent dans une zéolithe de type NaY⁶⁷. Cette équipe a continué ses travaux sur des catalyseurs hétérogènes en étudiant par exemple la distribution de particules d'or dans un support de catalyseur de type SBA-15⁶⁸. Pour ce type de support ils ont pu observer en 3D, avec une assez bonne résolution, la structure poreuse hexagonale^{69,70} ainsi que la morphologie détaillée des pores⁷¹. La morphologie a été aussi au centre des études réalisées sur des zéolithes Y ayant subi différents traitements post-synthèse, études dans lesquelles les volumes mésoporeux ont été précisément calculés⁷². D'autres travaux de cette même équipe ont été dédiés à l'analyse de la distribution spatiale des particules de Pd dans les pores des catalyseurs de type xerogel⁷³. Tous ces résultats ont été obtenus en utilisant la tomographie électronique dans le mode d'acquisition champ clair. Des études tomographiques plus récentes de cette même équipe concernent des systèmes plus « exotiques », constitués des particules de NiO et MoS₂ insérées dans des supports de type SBA-15⁷⁴, ou des particules similaires insérées dans des supports de catalyseur Ni-Mo/ γ -Al₂O₃⁷⁵. Même si leurs thématiques de prédilection sont plutôt dédiées aux matériaux catalytiques, cette même équipe

a réalisé aussi des études cristallographiques par tomographie sur des super-réseaux binaires de type PbSe, CdSe et Au. Dans ce cas, les paramètres d'intérêt ont été les paramètres de maille, les distorsions du réseau et les différents défauts présents⁷⁶.

Une fois l'utilité de la tomographie électronique dans le domaine des nanomatériaux prouvée, de plus en plus de chercheurs ont commencé à la mettre en œuvre pour résoudre la texture et la morphologie de leurs matériaux à des échelles de plus en plus fines : des nanoparticules individuelles⁷⁷ ou organisées en réseau tridimensionnel^{78,79}, incorporées⁸⁰ ou déposées sur un support biologique⁸¹ ou encapsulées dans des systèmes tels que des nanotubes de carbone⁸², films de polymères⁸³, ou silices mésostructurées de type SBA-15⁸⁴. Dans un autre contexte, pour différencier deux mésostructures complexes concentriques circulaires et hélicoïdales et déterminer l'architecture exacte des pores, la tomographie électronique en mode champ clair s'est relevée être le choix optimal⁸⁵. En démontrant que la structure des mésoporeux de type FDU-12 est en fait un mélange de structures cubique à face centrée et hexagonale compacte et en permettant de visualiser directement les défauts d'empilement, la tomographie électronique a encore prouvé son utilité⁸⁶. Des études à des échelles plus grandes sont possibles si la densité du matériau reste faible comme par exemple pour une silice avec une structure macroporeuse ordonnée double ou multi-parois⁸⁷. Toujours grâce à sa facilité de mise en œuvre par rapport aux autres modes de travail (DF, HAADF), la tomographie en champ clair a été aussi utilisée pour étudier la distribution des particules métalliques dans des matériaux mous de type MOF-5⁸⁸. À préciser ici que dans ce mode, on bénéficie d'une intensité du rayonnement électronique moins concentrée et par conséquent les échantillons sensibles aux irradiations présenteront moins de risque de subir des dégâts d'irradiations. Dans ce cadre Patersen⁸⁹ a utilisé la tomographie électronique pour caractériser la morphologie d'un échantillon sous forme de pointe en proposant en plus un algorithme géométrique de reconstruction. Connaître l'influence de la morphologie et de la distribution des composantes dans des matériaux hybrides avec des propriétés de donneur et accepteur d'électrons sur l'efficacité des cellules solaires à base de polymères a été le but du travail réalisé par Oosterhout⁹⁰. Le changement de morphologie provoqué par l'irradiation avec des ions lourds d'une couche mince granulaire de FePt inséré dans une matrice de Si⁹¹ a été aussi intéressant à quantifier par tomographie électronique. Ce changement est anisotrope par rapport à la direction d'irradiation et est donc difficile à étudier par microscopie électronique classique.

Initialement utilisée uniquement en biologie⁹² la tomographie électronique à basse température a commencé à susciter de plus en plus d'intérêt dans le domaine des matériaux,

comme par exemple dans une étude dédiée à l'analyse des caractéristiques d'un système hybride composé des particules d'Or synthétisées dans des éthosomes⁹³ ; dans ce même contexte, un logiciel a été développé dans le but de calculer les volumes en temps réel pour permettre un meilleur ajustement des paramètres d'acquisition⁹⁴.

Tous les travaux présentés ci-dessus ont été réalisés en utilisant un seul axe de tilt. De manière bien plus réduite, la tomographie électronique à deux axes en mode champ clair a été aussi utilisée, comme par exemple pour déterminer la morphologie des nanoparticules de PbSe synthétisées sous différentes formes ou encore celle des particules de TiO₂⁹⁵.

Une autre équipe novatrice en ce qui concerne l'implémentation de la tomographie électronique dans le domaine des nanomatériaux est le groupe de Midgley de l'Université de Cambridge. Ils se sont d'abord intéressés à des systèmes modèles, en particulier des particules bimétalliques de Pd-Ru insérées dans un support mésoporeux dans le but de déterminer leur distribution spatiale⁹⁶. Leur forte particularité est le fait qu'ils ont réussi à définir les concepts et à mettre en place la tomographie électronique en mode balayage du faisceau incident (STEM). En utilisant ce mode, cette équipe a étudié la morphologie et la distribution des particules d'étain dans une matrice de silicium, système très utilisé pour la fabrication de composants optoélectroniques⁹⁷. En particulier, ils ont utilisé des images enregistrées en mode HAADF, qui ont l'avantage de ne pas être sensibles au contraste de diffraction. De plus, dans ce type d'image le contraste entre les différents constituants de nature différente est sensiblement plus grand que dans les images en champ clair, ce qui est très utile pour mettre en évidence des éléments lourds dans des matrices légères. Par exemple, des particules bimétalliques catalytiques Ru₁₀Pt₂ situées dans des silices mésoporeuses ont été étudiées de cette manière afin de mesurer la taille des pores et des particules^{98,99}, ainsi que des particules de Ru₃PtSn dans des matrices siliciques¹⁰⁰. Toujours en utilisant l' HAADF en mode STEM, ils ont reconstruit par tomographie des petits cristaux de Ce_{0,62}Zr_{0,38}O₂¹⁰¹, ou encore des particules d'Or déposées sur un support de catalyseur de type oxyde de métal lourd Ce_{0,50}Tb_{0,12}Zr_{0,38}O_{2-x}; dans ce cas ils ont plus particulièrement déterminé les faces exposées et les angles correspondants¹⁰². Les nanocomposites de TiN-Ag synthétisés par des méthodes « plasma-arc »¹⁰³ ont fait aussi l'objet de leurs études, ou encore des particules de CeO₂¹⁰⁴ ou de Pt^{105,106} déposées sur un support ou synthétisées in-situ dans les pores de mésoporeux ordonnés de carbone OMC¹⁰⁷ ou des mésostructurés de type SBA-15¹⁰⁸. Une autre application typique de ce mode de tomographie concerne l'analyse détaillée des paramètres tels que la taille des particules et des pores, leur forme, la distribution des particules dans la porosité, avec une résolution autour du nanomètre, des catalyseurs d'oxyde de cobalt dispersés sur un

support d'alumine pure ou dopée au nickel utilisés habituellement pour la réaction Fischer-Tropsch¹⁰⁹. Un autre exemple d'application de la tomographie HAADF-STEM concerne la caractérisation purement morphologique de nanofils de GaN et AlN, étude qui a permis d'observer la section triangulaire des fils et les défauts présents, informations inaccessibles dans une projection¹¹⁰. Toujours dans le domaine de la catalyse, une autre étude de ce même groupe a eu comme but principal la mesure de la surface des nanotubes de TiO₂ préparés dans une matrice composée des nanotubes de carbone multi parois¹¹¹, ou encore une caractérisation très détaillée des nanotubes de CeO₂¹¹². Comme parfois les domaines des matériaux et des biomatériaux se rejoignent, ils ont utilisé également la tomographie comme moyen d'investigation de la toxicité d'un nanotube de carbone multi-paroi inséré dans une cellule humaine¹¹³.

Le mode balayage STEM a été utilisé également en tomographie mais en mode d'acquisition ADF : de cette manière, des déformations typiques des parois des nanotubes de carbone induites par des particules de Au-Pd ont pu être observées¹¹⁴. L'ADF a été aussi choisi comme méthode d'acquisition pour la caractérisation de défauts dans des couches minces de GaN¹¹⁵. L'une des particularités de cette dernière étude a été aussi en l'utilisation d'un faisceau faible d'électrons (weak beam)¹¹⁶ pour l'acquisition des séries d'images. A ce stade, il est évident que la principale originalité des études tomographiques de l'équipe de Midgley concerne l'implémentation en tomographie électronique des autres modes d'acquisition à 2D, en plus du mode classique en champ clair^{117,118,119,120}.

Ce groupe a également été pionnier pour l'introduction de la tomographie électronique en perte d'énergie d'électrons³⁶ (EFTEM). Dans ce mode de travail, les images de la série de tilt sont formées par les électrons qui ont subi une interaction inélastique avec les atomes de l'échantillon. En conséquence, la reconstruction résultante peut être, dans certaines conditions, une cartographie volumique d'un élément en choisissant la perte d'énergie des électrons incidents au seuil chimique de l'élément considéré. A titre illustratif, ils ont étudié des bactéries magnétostatiques pour lesquelles ils se sont intéressés à la détermination des cartographies chimiques du Ni, du Fe et de l'O¹²¹.

L'application des modes ADF-STEM et HAADF-STEM à la tomographie s'est avérée être extrêmement utile et adaptée à la caractérisation des échantillons cristallins. Ces modes ont été employés aussi par d'autres équipes pour caractériser par exemple la distribution et la configuration des fractures dans un cristal de Si¹²².

Différentes revues¹²³ sur l'évolution et l'utilité de la tomographie électronique et des techniques associées, appliquées à divers types de matériaux, ont été publiées tout d'abord par

Weyland&Midgley^{124,125,126}. Ils ont principalement abordé et traité la tomographie électronique dans ses modes BF et HAADF-STEM. Dans ce contexte, ils ont pointé les principaux problèmes concernant l'acquisition des images et la reconstruction de l'objet, ainsi que des solutions envisageables pour les améliorer. Ils ont également proposé l'utilisation de relations analytiques, adaptées de la théorie de la tomographie, pour pouvoir estimer expérimentalement la résolution des tomogrammes en fonction des paramètres d'acquisition, en présentant comme exemple des catalyseurs de type MCM-41¹²⁷. Ikeda¹²⁸ évoque, à son tour, l'importance de la tomographie électronique pour l'étude des matériaux « mous », en particulier les polymères. Parallèlement, Anderson¹²⁹ présente une revue globale dédiée à la présentation des techniques de microscopie moderne, dont la tomographie électronique fait partie, pour la caractérisation des matériaux complexes, comme par exemple les zéolithes de type SSZ-48, les structures de type FAU, SBA-6, SBA-1. De Jong^{130,131} a publié à son tour une étude comparative très détaillée et complète des différents travaux réalisés en microscopie 3D sur des catalyseurs et supports de catalyseurs en accentuant l'ampleur des développements récents dans ce domaine ayant comme but la compréhension de l'activité catalytique des catalyseurs hétérogènes et plus généralement des nanomatériaux. Thomas¹³² a orienté principalement ses études sur la tomographie HAADF appliquée aux catalyseurs, mais il a également abordé les autres modes tomographiques et aussi les autres types de matériaux.

Un autre groupe de référence en microscopie 3D est l'équipe de Möbus de l'Université de Sheffield. Le groupe a orienté ses travaux vers l'étude des nanomatériaux par tomographie électronique dans les deux modes, TEM et STEM. Il a réalisé les premières analyses 3D en utilisant comme projections de départ des séries d'images chimiquement sélectives, et ceci sur des matériaux nanocomposites. Dans ce contexte, ils donnent une première idée de la résolution attendue pour un volume élémentaire calculé, environ 2 nm¹³³. D'autre part, ce groupe teste la possibilité d'aller encore plus loin en résolution théorique limite en calculant des volumes théoriques à partir des projections haute résolution simulées, mais la conclusion finale est que la tomographie à haute résolution reste pour l'instant un défi¹³⁴. Cependant, ils ont été les premiers à évoquer le réel potentiel de la tomographie électronique en mode analytique en insistant sur sa grande palette d'applications ainsi que sur les difficultés expérimentales que cette méthode implique. En particulier, ils font une étude comparative des différents modes d'acquisition en tomographie électronique, parmi lesquels la tomographie analytique. Dans ce cas, ils proposent différentes solutions pour l'acquisition des images filtrées en donnant comme exemples des cartographies chimiques 3D obtenues pour l'oxygène à partir des images EFTEM, ou encore pour certains métaux (Fe, Al, Y) sous forme

de particules avec des images 2D acquises cette fois-ci en mode cartographie EDS¹³⁵. Une deuxième étude comparative évoque l'intérêt de différentes techniques de tomographie (avec des rayons X, électrons, et en utilisant la technique FIB où l'on abruse au fur et à mesure l'échantillon), en les classifiant en fonction de la résolution latérale et perpendiculaire à la direction d'observation. Les applications présentées illustrent une fois de plus les possibilités de cette technique à travers des études sur des nanoparticules catalytiques insérées dans des mésoporeux SBA-15, des nanoparticules d'oxydes individuelles de morphologie variable ou encapsulées dans des verres de type borosilicate¹³⁶ ou même des systèmes hybrides à base des biomatériaux¹³⁷. Une autre étude typique qui illustre une fois de plus l'utilité de la tomographie a été réalisée sur des pointes de tungstène utilisées pour la microscopie à effet tunnel¹³⁸, dans le but d'estimer leurs tailles caractéristiques. Finalement, en utilisant comme échantillon de référence des nanoparticules d'oxyde de cérium de différentes morphologies, ce groupe de Möbus¹³⁹ a souligné les vertus et les inconvénients des trois modes d'acquisition en tomographie électronique, le champ clair (BF), le champ sombre annulaire (ADF) et l'imagerie filtrée à une seule fenêtre (EFTEM). Il combine également le FIB et la tomographie électronique en champ clair pour créer un nouveau mode appelé *Nanofabrication Tomographique*, qui consiste à utiliser le faisceau d'ions du FIB pour fabriquer une pointe nanométrique de Ni qui est ensuite caractérisée par tomographie¹⁴⁰. Et finalement, pour améliorer le contraste dans les volumes reconstruits, ils proposent l'utilisation des algorithmes de type « *La forme à partir de la silhouette* » associés à une opération de projection non linéaire¹⁴¹. Plus particulièrement, l'algorithme est basé sur le principe que dans une projection on détient quand même toutes les dimensions de l'objet : les dimensions x et y qui sont visibles sur les projections mais également z qui est incluse dans les intensités projetées si on connaît à priori la variation de l'épaisseur de l'objet. L'utilisation de cet algorithme aux nanoparticules de CeO_2 et à une pointe de tungstène conduit à une bonne définition des volumes correspondants.

Un autre groupe appartenant à l'Institut National de Santé de Bethesda, plus spécialisé dans les études des structures biologiques, propose une méthode de quantification pour les cartographies chimiques en trois dimensions qui est plutôt adaptée aux éléments légers. Ce groupe, dirigé par Leapman propose également l'utilisation de deux axes de tilt orthogonaux pour l'acquisition des séries d'images filtrées. Avec le but d'étudier la distribution volumique du phosphore dans des échantillons biologiques¹⁴², il compare les cartographies chimiques du phosphore obtenues en utilisant trois fenêtres en énergie avec celles à partir de deux fenêtres. Dans ce même travail, une méthode d'estimation de l'épaisseur des échantillons en utilisant

les intensités des spectres images STEM-EELS dans la région de pertes proches a été également proposée. En combinant toutes ces informations, ils obtiennent les cartographies 3D du phosphore dans des objets de forme variable à l'aide seulement de deux images filtrées. Cette méthode appelée « *tomographie par spectroscopie électronique quantitative*¹⁴³ (en anglais, quantitative electron spectroscopic tomography), a été appliquée pour déterminer la cartographie chimique de Ca en étudiant des échantillons biologiques¹⁴⁴.

Jarausch¹⁴⁵ et ses collaborateurs ont proposé une méthode plus puissante pour la réalisation des cartographies chimiques à 3D. Cette méthode, dénommée 4D STEM-EELS, est basée sur l'acquisition des spectres images en mode tomographique et sa mise en œuvre a été illustrée sur deux échantillons distincts, notamment un dispositif semi-conducteur et une couche mince de ZnO. Ils ont exploité la possibilité d'acquérir des spectres images sur l'intervalle angulaire complet en utilisant un porte échantillon spécifique, après avoir préparé les échantillons par FIB.

Gass et ses collaborateurs¹⁴⁶ utilisent le mode image EFTEM pour l'acquisition des séries d'images, mais ils se concentrent essentiellement sur l'imagerie *Zero Loss* et sur les pertes d'énergie faibles. En utilisant ce type d'approche, ils s'intéressent à l'étude à 3D des systèmes hybrides tels que des nanotubes de carbone dispersés dans une matrice polymère. En utilisant également des images acquises dans le domaine de faibles pertes d'énergie, Yurtsever¹⁴⁷ a déterminé la morphologie de nanoparticules de Si qui présentent des formes très anisotropes encapsulées dans une matrice d'oxydes de silicium.

D'autres groupes ont réalisé des travaux plus ponctuels dédiés à l'utilisation de la tomographie électronique pour l'étude des nanomatériaux. Par exemple, Fujita¹⁴⁸ a déterminé la morphologie d'un échantillon d'Au nanoporeux obtenu par la dissolution de l'Ag dans un film d'alliage AuAg, en utilisant pour l'acquisition le mode HAADF-TEM. Dans un article plus général dédié à la technique de tomographie, Friedrich a comparé les atouts et les inconvénients des tomographies TEM et STEM (ADF et HAADF) du point de vue de l'acquisition, du traitement et de la qualité des tomogrammes en prenant comme exemple des cristaux magnétiques¹⁴⁹. En sachant que le HAADF-STEM est le mode de prédilection utilisé pour étudier des nanoparticules lourdes dans une matrice légère, il a été utilisé pour étudier la distribution des nanoparticules de Pt et PtCr dans des supports de type noir de carbone¹⁵⁰, utilisé en catalyse hétérogène, ainsi que dans une matrice d'Al¹⁵¹; la distribution volumique des nanoparticules, leur taille moyenne et les facettes exposées ont été ainsi quantifiées. La morphologie de particules de Pd a été également le sujet d'étude de Benlekbir¹⁵² dans le cadre de sa thèse consacrée exclusivement à la mise en place de la tomographie HAADF pour

l'étude des nanoparticules individuelles. Finalement, le mode HAADF-STEM a aussi démontré son utilité pour la caractérisation des matériaux très hétérogènes comme les supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dopés au Dy¹⁵³.

Un autre mode d'acquisition des séries d'images développé par Bals consiste, en MET conventionnelle, à insérer un diaphragme central pour éliminer le faisceau transmis et obtenir une image similaire aux images en champ sombre^{154,155,156}. Ce même groupe s'est intéressé également à la mise en place de la tomographie en mode STEM-HAADF. Ce mode a été utilisé en particulier pour la caractérisation des verres céramiques qui ont subi des traitements thermiques¹⁵⁷. Concernant la reconstruction, une idée novatrice de ce même groupe a été la mise en place de la tomographie discrète. Cet algorithme de reconstruction attribue un nombre de niveaux de gris dans la reconstruction finale égal au nombre des composants de densités significativement différentes présents dans le matériau¹⁵⁸. L'algorithme de tomographie discrète (ou Discret Algebraic Reconstruction Technique - DART – en anglais) est présenté de manière très détaillée dans la référence¹⁵⁹. Son efficacité a été prouvée à travers une étude réalisée sur des zéolites de type ZN-4, dans le but de déterminer l'arrangement bidimensionnelle des pores dans la matrice mésoporeuse de silice correspondante¹⁶⁰.

Finalement, un développement théorique destiné à fournir des reconstructions volumiques sur les échantillons magnétiques a été réalisé par Phatak¹⁶¹. Il décrit la manière d'obtenir une représentation de la variation spatiale du potentiel vecteur \mathbf{A} et du potentiel électrostatique V dans des matériaux magnétiques. Il présente à titre illustratif la reconstruction analytique d'un dipôle, en présentant des reconstructions numériques correspondant à la variation spatiale de l'induction magnétique. Toujours en utilisant des projections calculées, Jinschek¹⁶² réalise la reconstruction tridimensionnelle des positions atomiques dans un cristal d'Or simulé.

La détermination de la résolution spatiale dans un tomogramme a été également au centre de plusieurs études. Pour l'estimer, le groupe de Midgley propose l'utilisation des relations décrites page 36, si l'on connaît la résolution dans les images 2D, les caractéristiques de l'objet et la géométrie de l'acquisition. En revanche, Grigorieff¹⁶³ propose l'utilisation d'une méthode appelée *Fourier Neighbor Correlation* qui utilise comme paramètre d'entrée uniquement le volume reconstruit. Elle est basée sur le calcul de la corrélation entre les différents voxels appartenant à l'objet étudié ou bien au vide et permet ainsi l'estimation spatiale de la résolution mais également du rapport signal sur bruit dans le volume. Finalement, une autre approche prend en considération le caractère discret de la matière¹⁶⁴, pour démontrer que, du point de vue théorique au moins, la tomographie à l'échelle atomique

pourrait être envisageable. Cependant, si atteindre une résolution de l'ordre du nanomètre est devenu trivial en tomographie électronique de nos jours, on est encore loin d'atteindre la résolution atomique. Parmi toutes les techniques tomographiques, la seule qui permet d'atteindre une telle résolution est la sonde atomique tomographique¹⁶⁵, et ceci dans les trois dimensions. Dans cette méthode, l'application d'une impulsion brève d'une très haute tension (éventuellement assistée par une impulsion laser) abrase l'échantillon atome par atome, en particulier couche atomique par couche atomique. Les atomes évaporés sont collectés par des spectromètres de masse en temps de vol qui vont les identifier chimiquement et reconstituer l'échantillon en déterminant leur position spatiale d'origine. La méthode n'est cependant pas applicable aux matériaux isolants électriques (dont les catalyseurs hétérogènes et leurs supports font généralement partie).

1.5. De la troisième à la quatrième dimension

Les défis actuels du monde scientifique consistent à produire des matériaux avec des performances de plus en plus élevées, bien au-delà des matériaux qui existent à l'état naturel. Les demandes des marchés industriels pour des matériaux ayant des caractéristiques très pointues ont provoqué des besoins de caractérisations de plus en plus sensibles et sélectives vis à vis des propriétés recherchées. En particulier, il est nécessaire de connaître et de contrôler leurs compositions chimiques et morphologies pour les relier avec leurs propriétés macroscopiques. Cet objectif peut être atteint par l'utilisation combinée de la tomographie électronique (qui rend accessible les morphologies les plus complexes) et l'imagerie filtrée en énergie (qui permet la visualisation de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon).

Pour l'industrie pétrolière, cette demande est motivée par l'amélioration impérative des performances des catalyseurs (activité, sélectivité, coût de production, ...) ou encore par la mise au point de catalyseurs pour des nouveaux procédés (production de carburants liquides à partir de biomasse, de gaz naturel ou de charbon, conversion profonde etc.). La texture du support et la morphologie des phases actives sont des paramètres importants permettant d'expliquer et d'améliorer les performances d'un catalyseur. Or la tomographie électronique permet de visualiser les plus fins détails de la morphologie et de la structure interne des catalyseurs jusqu'à l'échelle du nanomètre. Elle permet de déterminer la taille des pores, la distribution spatiale et les positions exactes des particules constituant la phase active situées dans la porosité. Pour les fabricants de catalyseurs, les informations obtenues par tomographie

électronique sont donc des renseignements précieux pour la compréhension des mécanismes catalytiques et l'amélioration de la synthèse des catalyseurs.

En rajoutant la distribution chimique en volume des catalyseurs à leur morphologie 3D obtenue par tomographie électronique, on peut obtenir une description fine et assez complète à la fois de la morphologie et de la distribution spatiale de différents éléments chimiques. La possibilité d'accéder aux gradients de concentration en volume, de visualiser la localisation spatiale des éléments chimiques présents, de savoir s'ils sont positionnés en surface des pores ou entourés par d'autres éléments, tout ceci donne l'accès à des informations très pointues pour expliquer et contrôler l'activité catalytique. Cette description 3D à l'échelle du nanomètre qui combine la morphologie à la composition chimique locale des catalyseurs peut être obtenue par la nouvelle technique de tomographie analytique.

Les premières tentatives concernant la mise en place de la tomographie analytique ont été déjà réalisées par différents groupes de recherche qui ont franchi les premières barrières de savoir-faire, émis des hypothèses et proposé des solutions. Par exemple, en utilisant les modes STEM-HAADF et EFTEM, Weyland et Midgley ont étudié différents types d'alliages nanométriques et particules individuelles (carbures de Cr, bactéries magnétostatiques), tandis que Möbus a déjà utilisé le mode EFTEM pour étudier essentiellement des nanoparticules. A ce titre, ils ont résumé les possibilités offertes par la tomographie analytique pour accéder aux détails intimes, tant morphologiques que chimiques, des matériaux en général et des catalyseurs hétérogènes en particulier.

Cependant, les études trouvées dans la littérature font état :

- soit de résolutions assez faibles en EFTEM (de l'ordre de 50 nm). Cette résolution est assez éloignée de l'échelle atomique à laquelle se passent les mécanismes de catalyse de contact ;
- soit de systèmes avec une différence de numéro atomique conséquente pour lesquels le STEM-HAADF donne de bons résultats (par exemple, des systèmes composés de métaux nobles déposés sur un support léger).
- soit (et très souvent) de représentations non quantitatives (c'est en particulier le cas des études EFTEM avec des cartes chimiques 2D calculées avec la méthode jump-ratio).

Il semble donc opportun d'améliorer ces premières approches de la méthodologie de travail à suivre, dans le but d'essayer de réduire ses principaux inconvénients pour une caractérisation à l'échelle du nanomètre : il s'agit essentiellement d'un manque considérable de résolution ou d'une sélectivité réduite pour des éléments de numéro atomique proches.

Nous nous proposons donc de repousser les limites de la tomographie analytique pour obtenir des informations chimiquement sélectives, si possible quantitatives et tout ceci avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. En particulier, en combinant l'approche tomographique avec l'imagerie filtrée en énergie, notre but est d'obtenir des volumes chimiquement sélectifs pour des éléments de numéros atomiques proches pour lesquels le STEM-HAADF ne donne pas un contraste exploitable. Nous chercherons à rendre cette méthode quantitative, en particulier à extraire un signal dans chaque voxel proportionnel à la concentration chimique de l'élément sondé. Enfin, une optimisation des différents paramètres, de l'acquisition des images initiales à leur traitement, est indispensable pour atteindre une résolution de l'ordre de quelques nanomètres, tout en conservant un rapport signal sur bruit raisonnable pour pouvoir réaliser une analyse quantitative des reconstructions chimiques.

Chapitre II : Étude par tomographie électronique à haute résolution de nanoparticules de Pd sur alumine δ

La caractérisation exhaustive des catalyseurs hétérogènes en utilisant les moyens offerts aujourd'hui par la tomographie électronique peut être séparée en deux grandes parties. La première consiste en la caractérisation morphologique réalisée à l'aide de la tomographie classique TEM (champ clair) ou de la tomographie EFTEM en utilisant uniquement des images Zero-Loss ; le résultat est une reconstruction 3D dans laquelle l'intensité est proportionnelle à la densité moyenne, ce qui nous offre des informations très exactes sur la forme complexe de l'objet, sur le type et la proportion des facettes exposées et bien sûr sur le réseau poreux interne qui est complètement dévoilé. La deuxième partie concerne l'étude par tomographie analytique qui a un degré de complexité de mise en œuvre bien plus élevé mais qui est capable de fournir des informations précises sur la distribution chimique de différents composants dans les trois directions de l'espace. Pour les études réalisées dans ce travail de thèse les deux volets de la tomographie électronique ont été utilisés, et ceci afin d'obtenir un maximum d'informations sur les échantillons d'intérêt et surtout de corrélérer la morphologie à la distribution spatiale relative des différents composés présents. Bien évidemment, la partie la plus originale concerne la mise en place de la tomographie électronique et son utilisation de manière quantitative à une échelle approchant le nanomètre sur des échantillons réels, qui ne sont pas des cas d'école. Cependant, avant d'aborder cette partie, nous avons choisi de présenter une étude par tomographie classique réalisée sur des échantillons de grand intérêt en catalyse, en particulier un système constitué de nanoparticules catalytiques déposées sur un support. L'idée essentielle ici est d'illustrer jusqu'où les limites de la tomographie classique peuvent être repoussées aujourd'hui, en termes de résolution spatiale et de pouvoir de séparation des différents composants ; en effet, cette technique a commencé à être utilisée dans le domaine des nanomatériaux (et de la catalyse en particulier) uniquement il y a une dizaine d'années et son utilisation n'est pas encore tout à fait répandue et généralisée à l'ensemble de la communauté. Une illustration de ses performances sur un échantillon type souvent rencontré en catalyse, en soulignant aussi la diversité des informations qu'elle peut nous apporter, serait donc tout à fait bénéfique dans le contexte de cette étude.

De manière générale, la détermination par tomographie classique des caractéristiques morphologiques d'un nano-objet s'est révélée être d'une grande aide pour l'étude des supports des catalyseurs et la quantification de la distribution spatiale des particules catalytiques. Parmi les différents supports existants, l'alumine est l'un de plus utilisés aujourd'hui dans l'industrie

(chimique, pétrolière, pharmaceutique etc.). C'est la raison pour laquelle ce composé a fait l'objet de nombreuses études et publications. Sa grande surface spécifique qui lui confère en partie cette importance commerciale élevée a été explorée à plusieurs reprises avec des techniques comme par exemple la STM¹⁶⁶ ou l'AFM¹⁶⁷.

L'étude présentée dans ce chapitre consiste à analyser par tomographie électronique classique à haute résolution un catalyseur composé de nanoparticules de palladium sur un support d'alumine δ . Ces nanoparticules sont issues d'une méthode de synthèse qui contrôle leur morphologie. Dans le contexte général de caractérisation et d'amélioration des propriétés de ce système, le but essentiel de l'étude par tomographie est de déterminer la morphologie de l'alumine δ et de quantifier l'influence de sa morphologie sur la distribution spatiale des particules catalytiques de Pd. Ces informations sont d'une importance cruciale pour l'étude du mécanisme de formation de l'alumine δ et du dépôt de nanoparticules sur sa surface. Bien évidemment, l'utilisation de la tomographie classique suffit ici pour séparer les deux composants, grâce à la grande différence de numéro atomique moyen entre l'alumine et le palladium.

Concernant le lien entre ce travail et les développements et études présentés dans la suite et plus particulièrement sa place dans ce travail de thèse, il nous a permis d'établir une méthodologie de travail bien précise concernant le traitement des données tomographiques. Toutes les étapes nécessaires pour passer d'une série de tilt habituelle à une modélisation 3D ont été testées et optimisées dans le cadre de cette première étude. Bien évidemment, le passage ensuite à la tomographie analytique va rajouter des étapes et des contraintes supplémentaires qui seront détaillées dans le chapitre suivant.

2.1. Présentation de l'échantillon étudié

Les catalyseurs composés d'une phase active de palladium déposé sur alumine sont abondamment utilisés dans la catalyse « post-combustion » dans les pots catalytiques ou en hydrogénation sélective dans le domaine de la pétrochimie. Ces réactions d'hydrogénation sélective sont « structure-dépendantes » : l'activité intrinsèque dépend de la taille de la particule et des facettes cristallographiques qu'elle expose. De nombreux travaux se sont attachés à contrôler la forme de nanoparticules de Pd pour en contrôler la sélectivité^{168,169}. Dans ce contexte, on comprend bien l'apport de la tomographie électronique qui est capable de fournir ici la plupart des informations d'intérêt, qu'il s'agisse de la taille ou de la forme exacte des particules et plus généralement de la morphologie de l'ensemble de l'échantillon.

Une sensibilité aux interactions métal-support via l'effet de ligand¹⁷⁰ montre l'intérêt de localiser précisément sur quel type de face cristallographique du support sont déposées ces particules.

La transformation de la boehmite en alumine α traverse plusieurs phases métastables, dont l'une est l'alumine δ . Un mécanisme de formation proposé dans la littérature suggère que l'alumine δ se formerait par l'assemblage des « cellules » d'alumine γ par création des liaisons Al-O-Al et la diffusion des groupements de type hydroxyle¹⁷¹. Mis à part le fait de déterminer la localisation spatiale des nanoparticules de Pd sur ce type de support, l'observation 3D à haute résolution d'une alumine δ peut contribuer à confirmer le mécanisme évoqué ci-dessus.

Notre échantillon a été préparé dans les laboratoires d'IFP Énergies nouvelles par le dépôt sur un support industriel d'alumine δ de nanoparticules de palladium de morphologie contrôlée. Ces particules ont été obtenues par une méthode de croissance contrôlée à l'aide d'un surfactant sur des germes préalablement initiés. Cette méthode est décrite en détail par di Gregorio et al.¹⁷² dans le paragraphe dédié à la présentation de la procédure standard de préparation des nanoparticules. Pour préparer notre catalyseur hétérogène, les particules ont été déposées par imprégnation à sec sur un support commercial d'alumine δ (de surface spécifique 69 m²/g et de volume poreux 0,64 cm³/g) en forme de billes de diamètre 3 mm environ. Le solide a été séché dans une étuve à 30°C pendant une nuit. Pour retirer le surfactant encore présent, le solide déjà sec a été dispersé dans l'éthanol et agité pendant une heure puis séché et de nouveau rincé par un mélange eau - éthanol. Le solide a été encore une fois séché une nuit entière à l'étuve à 30°C.

2.2. Préparation de l'échantillon pour l'analyse par tomographie ; choix des paramètres expérimentaux et du mode de travail

Pour préparer les échantillons pour l'observation par TEM, l'échantillon a été broyé et dispersé dans l'éthanol. La solution a été exposée aux ultrasons pendant quelques minutes. Une goutte de suspension a été ensuite déposée sur une grille de microscopie en cuivre avec une membrane de carbone à trous dont les diamètres moyens sont de 100 nm. Enfin, une goutte de solution contenant des billes d'or de taille calibrée à 5 nm a été rajoutée sur l'échantillon ainsi obtenu ; elles seront utilisées comme des points de repère pour faciliter l'alignement des projections de la série de tilt avant de calculer la reconstruction volumique. Ces séries de tilt ont été acquises sur un microscope Jeol 2100F avec une tension d'accélération de 200kV et équipé d'un filtre énergétique des électrons post-colonne de type

GIF Tridien. L'échantillon a été incliné entre $+71^\circ$ et -71° avec un incrément de 2° en mode Saxton¹⁷³. Comme précisé au début de ce chapitre, les acquisitions ont été réalisées dans un mode comparable au mode champ clair en TEM, il s'agit du mode EFTEM en considérant une seule fenêtre énergétique centrée sur la perte d'énergie nulle (autrement dit, le mode ZL en EFTEM)¹³⁹. La largeur de la fenêtre énergétique sélectionnée par le spectromètre pour obtenir une image filtrée sur le détecteur qui le suit a été de 10 eV. Ce mode de travail est souvent utilisé en biologie (et plus généralement pour analyser des échantillons composés d'éléments légers) pour réduire la contribution des diffusions inélastiques et obtenir ainsi un meilleur contraste dans les images à analyser. Avec ces paramètres, deux séries de tilt ont été enregistrées contenant des images de taille 1024×1024 pixels : la première à haute résolution (à un grandissement de 6000 kx en EFTEM, qui est l'équivalent d'un grandissement en TEM classique d'environ 100 kx) qui a été plutôt dédiée à l'analyse du support d'alumine δ ; la deuxième à un grandissement plus bas (2500 kx en EFTEM), pour caractériser l'ensemble alumine - particules de Pd. Les images des séries de tilt ont été alignées de manière très précise en considérant les billes d'or comme points de repère avec le logiciel IMOD, comme nous l'avons détaillé dans le chapitre I. Les reconstructions ont été calculées avec le plugin TOMOJ implémenté dans ImageJ en utilisant un algorithme itératif de type ART avec 15 itérations.

Du point de vue de l'information portée dans les intensités des pixels, les images filtrées ZL (obtenues en sélectionnant essentiellement les électrons diffusés élastiquement) sont comparables aux images obtenues en mode TEM. En conséquence, les intensités des voxels dans les volumes reconstruits sont représentatives de la distribution de la densité moyenne dans l'objet analysé. Leur analyse est donc tout à fait similaire à celle mise en œuvre en tomographie conventionnelle (avec des acquisitions en champ clair). Tout d'abord, des opérations de filtrage sont parfois nécessaires afin de diminuer le bruit statistique dans la reconstruction, opérations qu'il faut appliquer de manière équivalente dans les trois directions de l'espace. Ensuite, pour isoler une partie bien précise de la reconstruction (correspondant à l'objet étudié ou à l'une de ses parties), l'utilisation d'algorithmes de segmentation des données est indispensable. Comme déjà expliqué dans le chapitre précédent, le but est d'attribuer une intensité unique à tous les pixels avec des intensités comprises dans un intervalle bien précis, associée à la partie que nous souhaitons extraire. Une fois la partie d'intérêt isolée, son analyse quantitative est immédiate, car cette fois-ci on a accès à la position 3D de son centre de gravité et même à son volume et sa surface. Plus particulièrement, pour obtenir ces données quantitatives il suffit de compter en première

approximation les voxels situés à l'intérieur de l'objet sélectionné ou situés sur sa surface. Et finalement pour pouvoir visualiser l'ensemble de l'objet en trois dimensions, il faut créer un modèle traduisant la surface de séparation entre l'objet choisi et l'extérieur. Une fois cette surface calculée à partir du volume segmenté, nous pouvons obtenir une représentation surfacique de l'objet considéré à travers l'interface d'un logiciel de visualisation. Une illustration typique de l'ensemble des étapes à parcourir dans une analyse tomographique (de l'acquisition jusqu'à la quantification des reconstructions) est donnée dans la Figure 16.

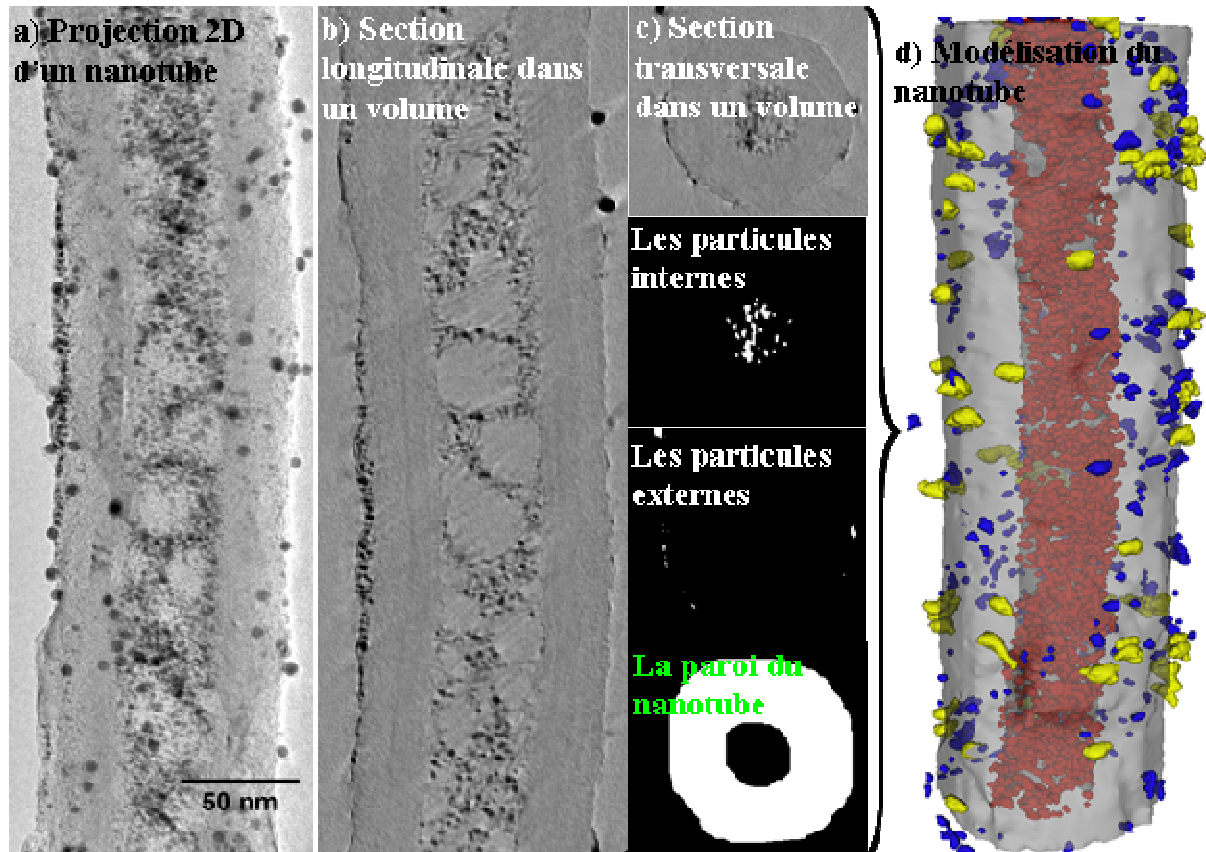


Figure 16 : Représentation schématique d'une étude par tomographie électronique d'un nanoobjet composite : à partir des projections 2D (une projection typique est représentée en *a*), on calcule un volume dans lequel il est possible d'extraire une section quelconque selon une orientation et à une profondeur choisies (un exemple d'une telle section est représenté en *b*). Ce volume peut être ensuite segmenté en différentes parties, correspondant aux différents composants, en fonction de l'intensité des voxels et/ou de leur position spatiale (*c*). Une représentation simultanée peut être ensuite obtenue en attribuant une couleur à chaque composant ; c'est cette dernière qui est généralement appelée la modélisation 3D de l'objet obtenue suite à une analyse tomographique (*d*)¹⁷⁴.

2.3. Caractérisation morphologique du support d'alumine δ

Comme nous l'avons mentionné auparavant, notre principal but a été de caractériser l'influence de la morphologie du support d'alumine sur la distribution spatiale des particules catalytiques de Pd. Pour faire ceci, une analyse par tomographie du support de catalyseur sans particule catalytique, avec une résolution spatiale la plus élevée possible, s'impose dans un premier temps. Bien évidemment, l'analyse d'une simple image TEM (ou celle d'une image

Zero Loss en EFTEM, voir la Figure 17) révèle une morphologie complexe du support mais sans nous permettre vraiment d'analyser ou de quantifier les différents détails morphologiques d'intérêt. En revanche, le fait d'obtenir sa vraie représentation 3D par tomographie va nous donner la possibilité de visualiser et de résoudre la plupart des caractéristiques morphologiques du support et de les associer à une éventuelle cristallographie de surface (types de facettes exposées et leurs proportions), au cas où elle serait bien définie.

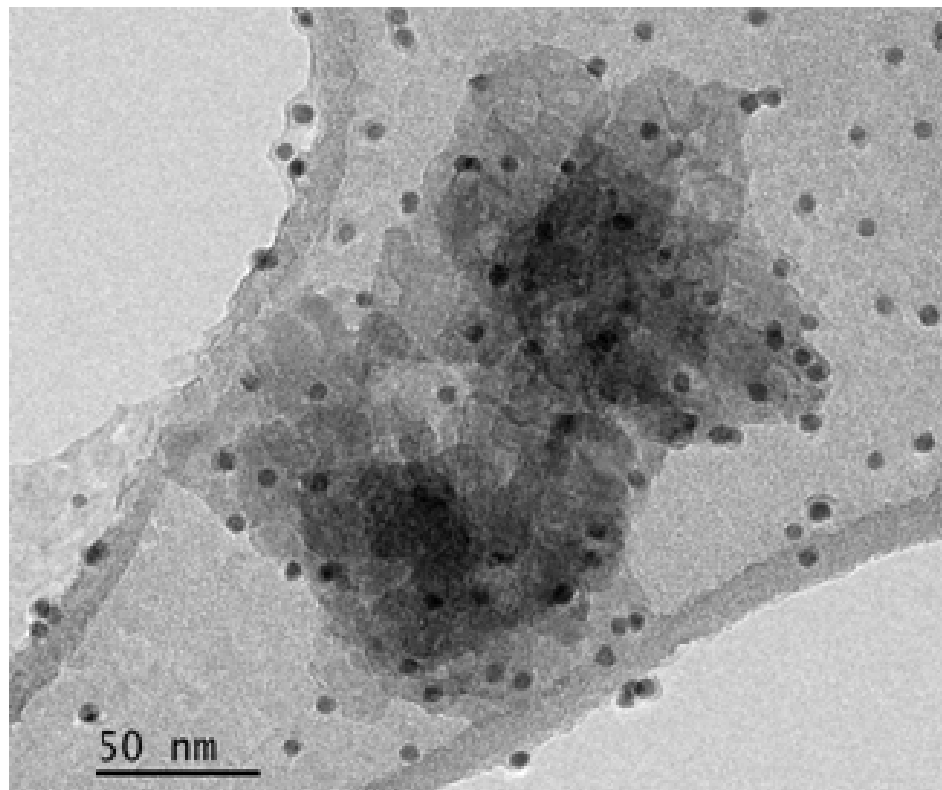


Figure 17 : Image filtrée Zero Loss pour l'angle d'inclinaison 0° , appartenant à la série de tilt enregistrée à haute résolution sur un agrégat d'alumine δ ; les cercles noirs représentent les billes d'or calibrées (5nm en taille) utilisées comme des points de repère pour l'alignement relatif des images appartenant à cette série de tilt.

En analysant la reconstruction tomographique section par section à différentes profondeurs et pour différentes orientations (Figure 18), nous pouvons facilement observer une morphologie lamellaire de l'ensemble des grains composant l'agrégat analysé. En considérant ces grains individuellement, chacun d'entre eux semble être composé de plusieurs plaquettes typiques, de taille et largeur différentes, posées les unes sur les autres. Cette morphologie nous fait penser à une condensation préférentielle des petites cellules hexagonales d'alumine γ qui s'assemblent pour former la phase δ en mettant généralement des plans de type (100), et (110) en contact. Il en résulte ainsi une morphologie lamellaire avec un axe parallèle moyen aux plans des lamelles de type (001). Ce mécanisme de formation de l'alumine δ a été déjà proposé à plusieurs reprises dans la littérature¹⁷⁵ et est illustré dans la

Figure 19. Nous rappelons que l'alumine γ est la phase qui précède l'alumine δ dans l'ordre de ses transformations irréversibles à partir du précurseur de boehmite. L'alumine se trouvant dans cette phase γ est réputée comme présentant des caractéristiques bien définies : apparemment, elle serait composée des grains qu'on pourrait associer en théorie à des cellules hexagonales de paramètres relativement bien connus (voir le même schéma de la Figure 19). Nous les appellerons dans la suite « unités structurales ». Le fait que dans la pratique ces cellules sont parfois incomplètes et qu'on a probablement aussi dans l'alumine γ des grains composés de plusieurs cellules de ce type complique encore plus leur assemblage lorsqu'on passe à l'alumine δ .

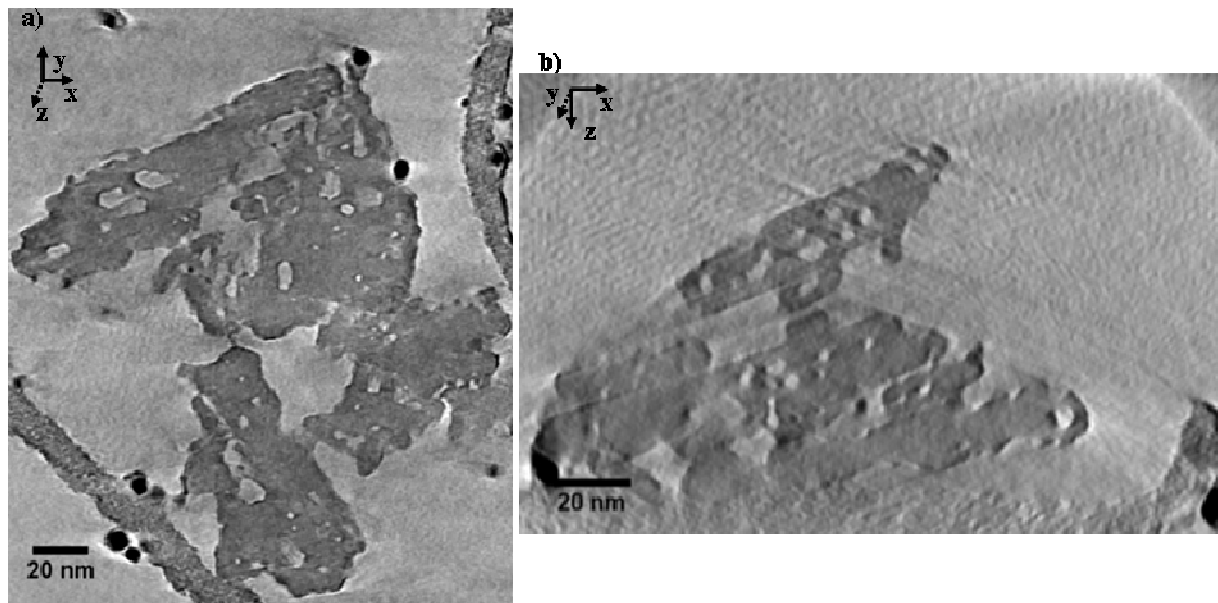


Figure 18 : Sections orthogonales typiques de la reconstruction volumique d'un agrégat d'alumine δ : a) exemple de section dans un plan xy perpendiculaire à la direction du faisceau électronique incident ; une morphologie relativement complexe est observable, lamellaire avec des petites porosités d'environ 5 nm de diamètre ; b) exemple de section dans un plan de type xz ; dans ce type de section, la manière dont sont empilées les différentes plaquettes est encore plus facile à observer. Les particules noires sont les marqueurs repère d'or avec un diamètre calibré de 5 nm.

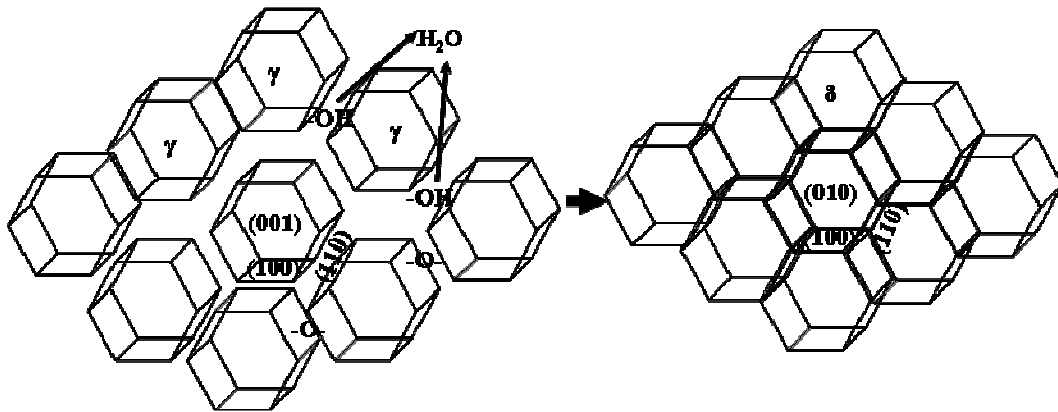


Figure 19 : Mécanisme proposé pour la formation de l'alumine δ à partir de l'alumine γ ; il consiste dans l'assemblage préférentiel des unités structurales hexagonales de la γ en mettant en contact des plans de type (100) et (110)¹⁷⁵.

Afin de mieux visualiser la morphologie d'une lamelle et obtenir encore plus d'information sur l'empilement des unités structurales qui la composent, nous avons choisi d'orienter la reconstruction pour observer une de ces lamelles en coupe transverse (dans des plans qui contiennent l'axe normal à la plaquette considérée qui est de type (001)). En analysant les coupes correspondantes (Figure 20), il devient encore plus évident que la lamelle choisie pour l'analyse (celle du haut de l'image) est composée de plusieurs plaquettes de différentes hauteurs, probablement monocristallines, empilées les unes sur les autres. Ce type d'empilement est dû au fait que les unités structurales n'ont pas toutes la même largeur ce qui provoque la formation de marches au bord de la lamelle et même sur ses faces basales (où leur densité est moindre et des terrasses relativement larges apparaissent entre deux marches). Il est bien connu que ces marches proposent des sites très favorables à l'ancrage des particules catalytiques, donc leur présence est indispensable pour un tel système.

En analysant quantitativement la reconstruction ainsi orientée, nous avons constaté qu'une bonne partie des marches sont orientées verticalement. Ces marches pourraient donc correspondre aux faces latérales des unités structurales de l'alumine γ (appartenant à la famille de plans {100} ou {110}) qui s'assemblent latéralement pour former les plaquettes. D'autre part, une observation très intéressante est la présence de certaines marches situées sur les faces basales de la lamelle qui semblent être orientées à environ 25° par rapport à la surface, ou encore des marches à 106° mais qui sont situées plutôt au bord. Le fait de les avoir observées à plusieurs endroits suggère que la présence de ces marches d'orientation particulière n'est pas un phénomène isolé. Cependant, d'après les valeurs mesurées, elles ne semblent pas correspondre à des plans cristallographiques simples. Il est peu probable que ces

marches proviennent de la création de nouvelles faces cristallographiques lors de la condensation des plaquettes d'alumine γ compte tenu de la forte énergie que ce processus demanderait. Une corrélation directe entre la morphologie et la cristallographie est donc impossible à obtenir à ces endroits. Concernant les dimensions de ces différentes marches observées, elles ont des hauteurs allant de quelques nm à plus de 5 nm et des longueurs de l'ordre d'une dizaine de nm.

Une analyse similaire focalisée cette fois-ci sur les terrasses nous a permis d'obtenir les caractéristiques de ces zones réputées moins favorables pour l'ancrage des particules catalytiques. Deux types de terrasses ont pu être identifiés, en fonction de leurs localisations spatiales sur la lamelle analysée. Tout d'abord, nous avons les terrasses situées plutôt au bord, de faible largeur et dont la présence est probablement liée à l'assemblage irrégulier de deux unités structurales. Ensuite, le deuxième type incorpore les terrasses localisées sur la surface des lamelles, de largeur bien plus importante, qui sont formées par la cristallisation irrégulière ou par la superposition des unités structurales de taille latérale très variable. Leurs dimensions sont, bien évidemment, très différentes : elles commencent à 5 nm (généralement celles situées au bord) et dépassent 15 nm (celles sur la surface). L'extrapolation des valeurs obtenues pour les densités des deux types de terrasses dans l'agrégat analysé nous a permis d'estimer que dans un gramme d'alumine δ , on a environ $1,5 \cdot 10^{21}$ terrasses, dont 20% sont sur la surface et 80% aux bords des lamelles.

En ce qui concerne l'épaisseur des unités structurales qui se superposent pour constituer la lamelle, elle peut être déterminée de deux manières. Tout d'abord, nous pouvons analyser les parties de forme rectangulaire approximative qui dépassent aux bords des lamelles. Ensuite, nous utilisons le fait que l'empilement des plaquettes conduit généralement à une brisure de symétrie cristallographique à l'interface de contact, ce qui induit un léger changement de contraste dans les images de la série de tilt et ensuite dans les reconstructions correspondantes. Plus particulièrement, pour l'agrégat analysé, cette épaisseur est assez irrégulière, en variant entre 7 nm et 15 nm.

Un dernier paramètre d'intérêt concerne la porosité à l'intérieur de l'alumine δ . Pour observer de façon plus aisée cette porosité occluse, le plus simple est de visualiser en transparence la représentation 3D de l'ensemble qui a été obtenue en modélisant la reconstruction volumique (Figure 22). Des petites zones vides dans les lamelles deviennent ainsi visibles, qui peuvent être associées à des pores fermés situés entre deux plaquettes ou à l'intérieur d'une même plaquette. Plus généralement, nous avons constaté que l'alumine δ présente une double porosité, une première composée des pores fermés et isolés de diamètre

moyen 5 nm et une deuxième contenant des pores plus grands qui débouchent sur la surface. La présence de cette porosité est due au fait que, d'une part, les unités structurales d'alumine γ ne sont pas toutes parfaites en termes de forme et de taille (pour les petits pores) et d'autre part, leur assemblage en plaquettes ainsi que celui des plaquettes sont plutôt irréguliers (pour les grands).

Pour encore mieux illustrer l'intérêt de l'utilisation de l'alumine δ en tant que support de catalyseur, il est très utile finalement de comparer sa morphologie avec celle de la boehmite qui est le précurseur ayant servi à sa préparation. Pour ce faire, le même type d'analyse par tomographie a été également réalisé sur un grain de boehmite ; cette étude sera présentée plus en détail dans le chapitre suivant, car cet échantillon a servi également de modèle pour la validation de la méthodologie de travail utilisée en tomographie analytique. À titre illustratif, deux sections typiques des reconstructions volumiques des deux grains représentatifs de la boehmite et de l'alumine δ sont présentées dans la Figure 21. Mis à part le fait que la chimie de surface est certainement bien différente pour les deux grains, leurs caractéristiques morphologiques le sont autant. L'alumine δ présente une morphologie caractéristique qui est certainement liée à la symétrie des cristaux qui la compose ; elle peut être donc corrélée assez facilement à des informations de nature cristallographique. En plus, ses grains comportent deux parties séparées spatialement ayant des propriétés différentes en ce qui concerne l'accrochage des particules ; leur dépôt sur ce support se réalise de manière sélective et peut être ainsi contrôlé. En revanche, la morphologie de la boehmite est plutôt aléatoire et ne peut être en aucun cas associée à une cristallographie de surface, peut être par le manque de résolution de la technique. Une différence existe aussi au niveau de la porosité: la boehmite présente des petits pores qui ne permettent pas la pénétration des particules de taille supérieure à 5 nm, ce qui n'est pas le cas de l'alumine δ .

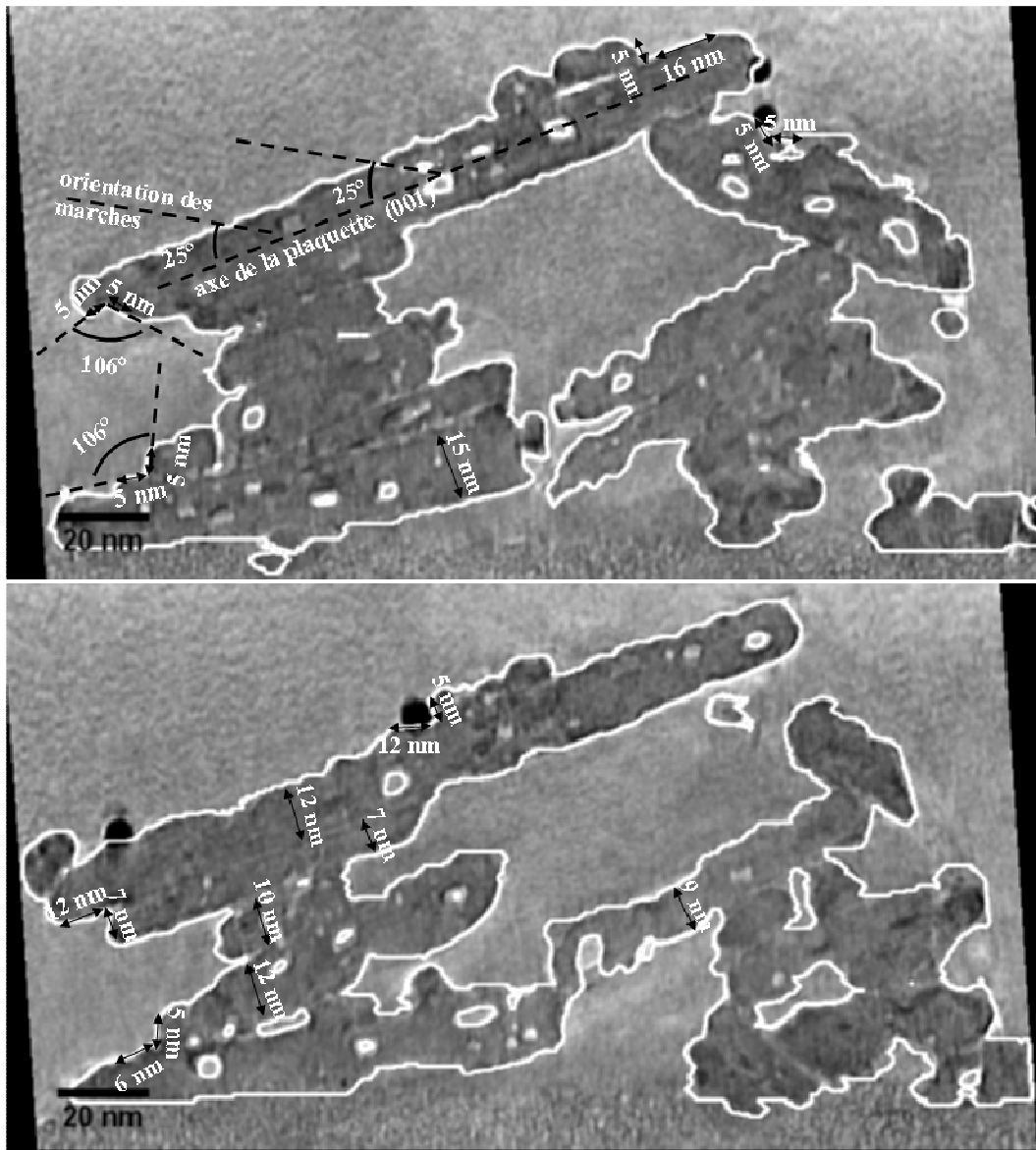


Figure 20 : Deux sections typiques de la reconstruction 3D de l'alumine δ qui ont été orientées pour observer les lamelles en coupes transverses. Tous les paramètres morphologiques des lamelles sont illustrés : les terrasses, les marches, les angles avec la surface, les épaisseurs des plaquettes, ainsi que les valeurs correspondantes.

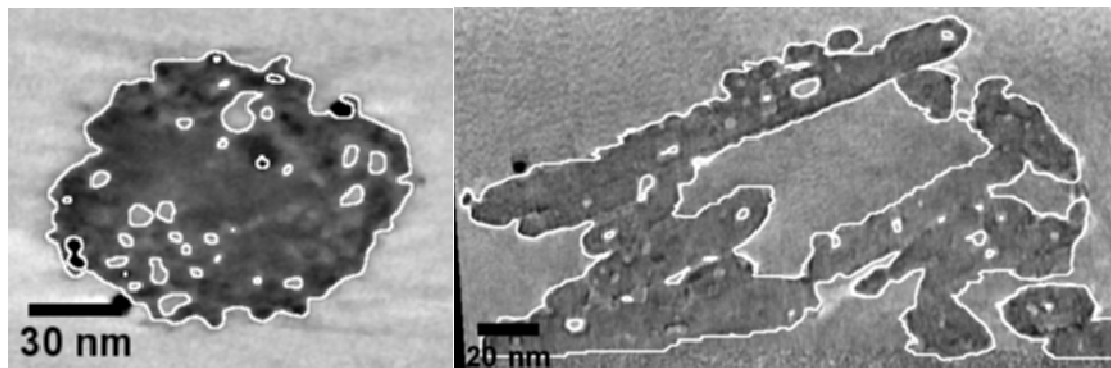


Figure 21 : Exemples de sections des reconstructions 3D obtenues pour deux grains de boehmite (à gauche) et d'alumine δ (à droite), afin d'illustrer la différence gigantesque entre leurs morphologies correspondantes.

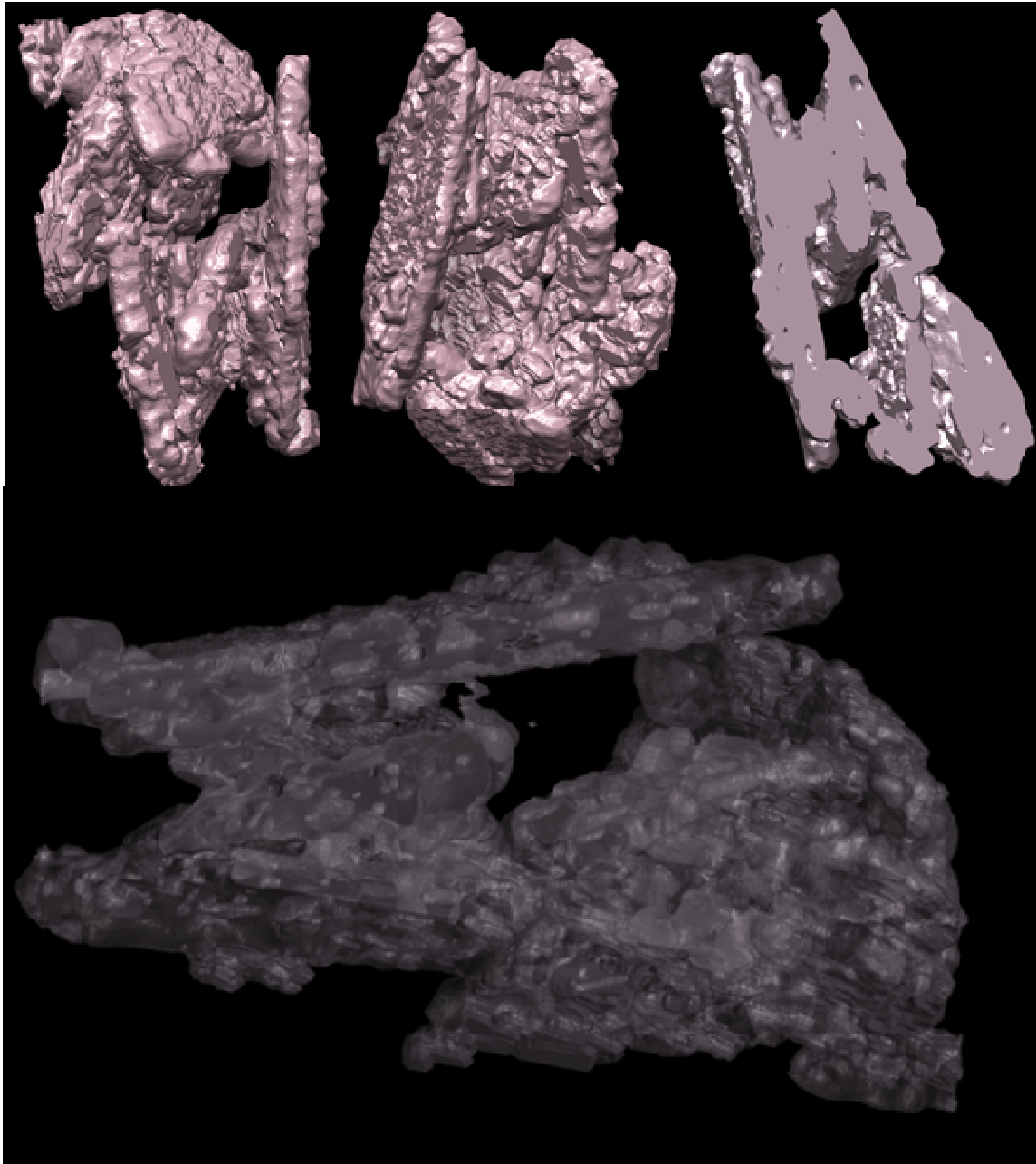


Figure 22 : Modélisation 3D obtenue par tomographie pour un agrégat d'alumine δ . En haut : deux représentations surfaciques du modèle ainsi qu'une troisième obtenue en effectuant une coupe à l'intérieur, pour mieux mettre en évidence les marches et les terrasses présentes sur la surface des lamelles. En bas : la modélisation est présentée avec un certain degré de transparence pour faciliter la visualisation des pores fermés.

2.4. Distribution des nanoparticules de Pd sur l'alumine δ . Influence de la morphologie du support sur la distribution de la phase active.

Rappelons que, après avoir caractérisé en détail la morphologie de l'alumine δ , le deuxième but de cette étude était de quantifier la distribution des particules catalytiques sur le support et de la corrélérer à cette morphologie. Pour obtenir ces informations, une série de tilt a été enregistrée sur un grain de ce même support sur lequel ont été déposées préalablement des particules catalytiques de Pd. L'acquisition en mode tomographique a été réalisée dans les

mêmes conditions que précédemment, en exceptant le fait que le grandissement a été cette fois-ci moins élevé ; l'idée était d'analyser une zone plus grande et d'améliorer la statistique sur les résultats obtenus concernant la distribution spatiale des particules. Une image typique appartenant à la série de projections est présentée dans la Figure 23. Bien évidemment, même si le contraste entre le support et les particules est suffisant pour nous permettre de les observer, l'analyse d'une simple image ne permet pas de déterminer leurs positions exactes par rapport au support et encore moins de quantifier la distribution spatiale de l'ensemble.

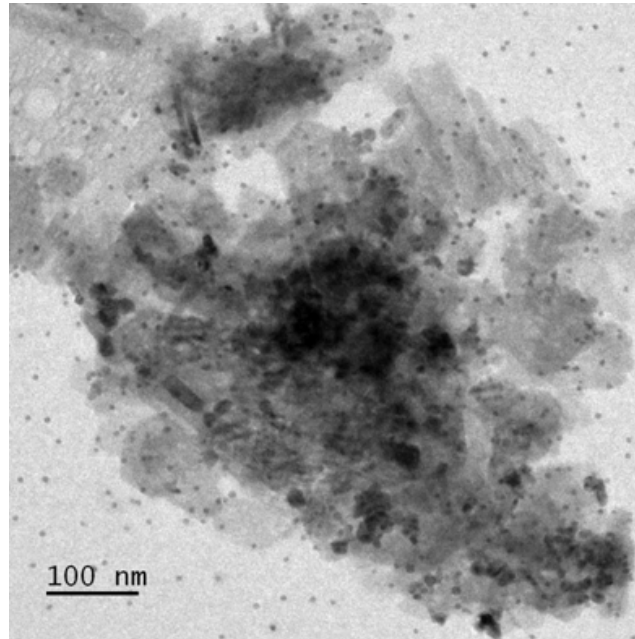


Figure 23 : Image 2D extraite de la série de projections acquise sur un grain de l'échantillon composé d'un support d'alumine δ sur lequel ont été déposées des particules de Pd. Dans une telle image, la grande différence entre les pouvoirs diffuseurs du Pd et de l'alumine permet de différencier les particules de Pd des parties appartenant au support, même pour des épaisseurs relativement importantes du grain analysé. En revanche, en se limitant à une analyse individuelle de ces images, il est impossible de déterminer la forme de ces particules ainsi que leur distribution spatiale par rapport au support. Les petites taches noires sont des billes d'Au calibrées de 5 nm qui sont utilisées comme des points de repère dans l'étape d'alignement des images qui précède le calcul de la reconstruction.

En analysant des sections extraites à différentes profondeurs et pour différentes orientations de la reconstruction volumique de l'ensemble (Figure 24), nous avons directement accès aux positions spatiales exactes de toutes les particules présentes dans le volume analysé. À première vue, la plupart de ces particules semblent être situées au bord des plaquettes. Cependant, en comparant leurs positions 3D aux lieux géométriques qui définissent les morphologies externes des lamelles (déterminées comme pour l'échantillon précédent), nous avons constaté que 70% de ces particules sont fixées aux bords des plaquettes et qu'uniquement 30% sont positionnées sur leurs surfaces ou piégées entre les plaquettes. Malheureusement la proportion des particules piégées (qui ne peuvent donc pas participer aux

réactions catalytiques) ne peut pas être estimée individuellement car il est impossible de différencier une particule fixée d'une piégée. Les particules ont un volume moyen de $23 \times 10^3 \text{ nm}^3$ ce qui correspond, si on les considère comme étant des sphères, à un diamètre moyen de 34 nm. Cette valeur moyenne n'est pas tout à fait significative, car elle est artificiellement amplifiée par la présence de quelques particules de grande taille. En effet, l'analyse de la distribution en taille des particules montre qu'uniquement 22% ont une taille plus grande que le diamètre moyen ; si on ne les considère pas dans le calcul, nous obtenons un diamètre moyen bien plus faible, environ 22 nm. En analysant les positions des particules de taille supérieure au diamètre moyen, nous avons constaté qu'uniquement 3% (du total de 22%) sont situées sur la surface des plaquettes ou piégées entre les plaquettes, toutes les autres étant localisées aux bords.

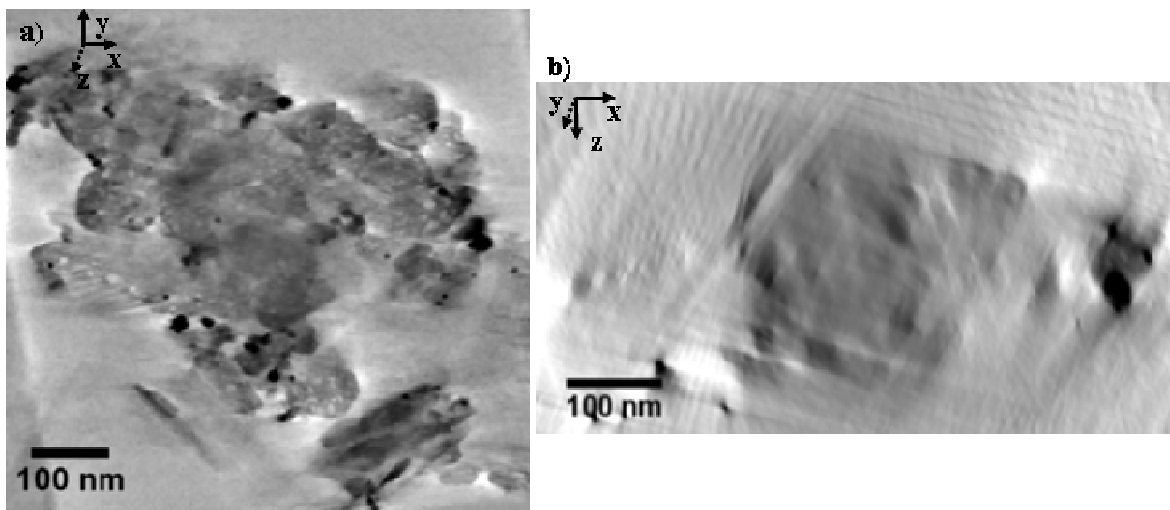


Figure 24 : Deux sections orthogonales typiques de la reconstruction 3D représentative de la densité moyenne du catalyseur étudié ici, composé plus particulièrement des nanoparticules de Pd déposées sur un support d'alumine δ . Les particules catalytiques de Pd sont positionnées de façon prépondérante aux bords des plaquettes.

En corrélant les résultats obtenus dans la première partie (dédiée à l'analyse de la morphologie de l'alumine δ) avec ces derniers qui concernent plutôt la distribution spatiale des nanoparticules sur ce support, quelques conclusions s'imposent. Premièrement, la proportion des marches situées sur la surface des lamelles et le nombre de particules en contact avec cette surface sont comparables. La différence de 10% peut être expliquée par le fait que, pour l'instant, nous n'avons pas trouvé une méthode pour différencier les particules piégées de celles fixées. La présence de quelques grosses particules uniques sur la surface des lamelles suggérerait plutôt le fait qu'il s'agit de particules piégées. Le reste des particules de grande taille se trouvent aux bords des plaquettes car seules ces zones sont accessibles à de telles particules. Leur taille « géante », en comparaison avec les autres, peut être expliquée par

deux hypothèses. La première est liée au fait que certaines particules fixées dans la même zone peuvent diffuser et fusionner pour former une grande particule. La deuxième est que, faute de résolution spatiale en trois dimensions dans les reconstructions, nous n'avons pas pu séparer des petites particules proches qui forment en réalité un agglomérat de particules indépendantes.

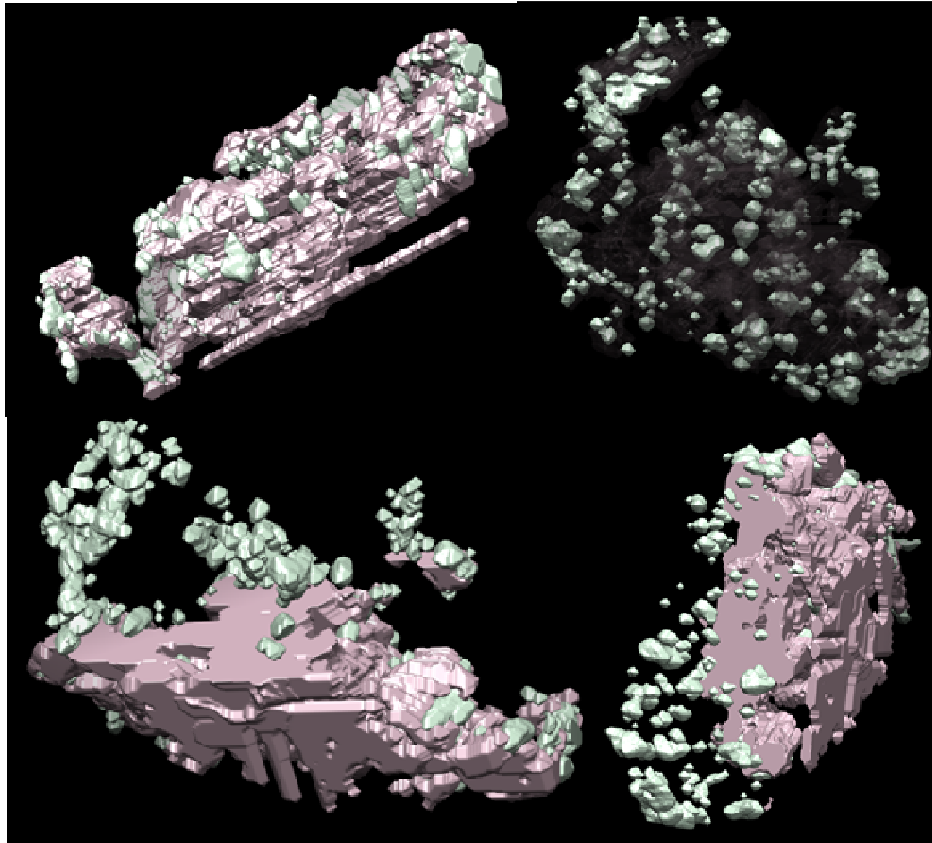


Figure 25 : Modélisation 3D de la distribution spatiale des nanoparticules de Pd déposées sur un support d'alumine δ . En vert sont représentées les particules de Pd et en rose le support d'alumine.

2.5. Conclusions

Comme expliqué au début de ce chapitre, la caractérisation des catalyseurs hétérogènes par tomographie électronique comporte deux étapes. La première a fait l'objet du début de ce chapitre et consiste à caractériser la morphologie et la topographie de surface de l'échantillon catalytique. La deuxième concerne la distribution spatiale relative de ses composants et sa mise en œuvre dépend de la différence entre les numéros atomiques moyens correspondants. Lorsque cette différence est grande et que l'un des composants (la phase active) se trouve sous forme de particules bien localisées à certains endroits du support (poreux ou non), le contraste dans les images TEM classiques est généralement suffisant pour les séparer ; c'est le cas du système étudié dans ce chapitre (Pd / alumine δ) pour lequel une étude par tomographie classique peut apporter la plupart des informations d'intérêt. En

revanche, lorsque les différents composants ont des numéros atomiques moyens (et donc des densités) proches, le contraste des images TEM ou même STEM est souvent insuffisant pour les séparer ; pour ceci il faut rajouter la sélectivité chimique à l'approche tomographique classique et on parle dans ce cas de tomographie analytique. La mise en place et l'optimisation de cette nouvelle technique qui nous permet d'obtenir des reconstructions 3D élémentaires, ainsi que son application à des supports de catalyseur mixtes feront l'objet des chapitres suivants.

Appliquée à l'étude du catalyseur Pd / alumine δ , la tomographie classique en mode TEM nous a permis d'obtenir une grande palette d'informations. Nous avons ainsi réussi à déterminer la morphologie des grains composant ce catalyseur, en particulier leur forme lamellaire provenant de la superposition de plusieurs plaquettes individuelles (obtenues par l'assemblage des unités structurales d'alumine γ avec les plans (100) en contact). La topographie de surface de ces lamelles a été également étudiée et corrélée à des informations de nature cristallographique ; une attention particulière a été consacrée à la détermination (dans la mesure du possible) des orientations cristallographiques des différents types de marches et terrasses et au calcul de leurs densités. Finalement, la distribution spatiale des particules de Pd sur ce support a été étudiée et corrélée à la topographie de surface. Nous avons constaté que ces particules sont localisées préférentiellement aux bords des plaquettes qui sont bien plus favorables pour l'ancrage des particules grâce à la présence des plans de type (100) de l'alumine. Cette méthodologie est directement applicable à d'autres systèmes catalytiques comme par exemple les catalyseurs d'hydrogénation sélective (nickel sur alumine), les catalyseurs de Fischer-Tropsch (cobalt, fer ou ruthénium sur alumine ou silice), les catalyseurs de reformage catalytique ayant fritté (platine sur alumine) etc.

Dans un contexte plus général, cette étude a été choisie pour illustrer le bénéfice de l'application de la tomographie classique à un système catalytique pour lequel une analyse par tomographie analytique n'est pas indispensable. Comme il s'agit d'une technique relativement récente et pas encore utilisée de manière quotidienne dans ce domaine, nous avons considéré qu'une présentation rapide de toutes les informations qu'elle est capable de nous fournir sera bénéfique dans le contexte de ce travail de thèse. Finalement, cette première étude par tomographie, même effectuée en mode classique, nous a permis de mettre au point et de tester une méthodologie de travail bien précise en ce qui concerne l'alignement des projections, le calcul de la reconstruction et la modélisation, étapes qui seront toutes présentes aussi dans la tomographie analytique.

Chapitre III : Mise en œuvre de la tomographie électronique analytique

Le but de ce chapitre est de présenter la démarche à suivre pour obtenir une représentation 3D chimiquement sélective d'un nano-objet, autrement dit une cartographie chimique 3D pour chaque élément d'intérêt. Du point de vue méthodologique, la mise en œuvre de cette méthode de caractérisation peut être divisée en trois grandes parties qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre : la première est l'acquisition des séries d'images filtrées en énergie en utilisant le spectromètre qui équipe un microscope électronique en transmission. La seconde est le calcul des projections chimiquement sélectives suivi de la reconstruction correspondante. La troisième partie consiste dans l'analyse simultanée des reconstructions obtenues, leur modélisation et le calcul des paramètres physiques d'intérêt.

La mise en œuvre de la tomographie analytique pour les études présentées dans cette thèse a été faite au sein de l'équipe de microscopie électronique du Département Surfaces et Interfaces (DSI), à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg. En ce qui concerne la partie expérimentale, les acquisitions ont été réalisées sur un microscope électronique en transmission de dernière génération TEM/STEM JEOL 2100F. Avec une tension d'accélération de 200kV, il est équipé de nombreux accessoires lui permettant de fonctionner dans divers modes, de l'imagerie en mode TEM ou STEM (champ clair/champ sombre) à la spectroscopie EDX et EELS et même en mode holographie pour l'imagerie magnétique. En particulier, il est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique au niveau des lentilles condenseurs, permettant d'obtenir des sondes très brillantes de petites tailles (de l'ordre de l'Ångström), d'un filtre énergétique post colonne de type GIF Tridiem qui fonctionne en mode spectre et en mode image et d'un détecteur de rayons X. En ce qui concerne la tomographie, plusieurs porte-objets avec un grand angle de tilt sont disponibles (simple tilt avec un maximum de tilt de $\pm 75^\circ$, tilt-rotation, cryogénique, etc.) ainsi qu'un logiciel d'acquisition GATAN qui permet d'enregistrer des séries de tilt dans la plupart des modes de travail existants sur ce microscope : en mode parallèle TEM, en mode STEM (où en plus il est possible d'acquérir simultanément deux séries d'images, avec les détecteurs champ clair et champ sombre annulaire) ou encore en mode EFTEM. C'est ce dernier mode qui fera l'objet des travaux présentés dans cette thèse. Comme expliqué précédemment, son intérêt principal est de rajouter à la sensibilité au caractère 3D de la tomographie, la sélectivité chimique.

3.1. Acquisition des séries d'images filtrées

Avant de procéder à l'acquisition des images filtrées, une calibration en énergie du spectromètre est nécessaire. La calibration se fait sur un spectre EELS acquis autour du pic de perte nulle (Figure 26). Après cette calibration, un deuxième spectre EELS est enregistré mais cette fois-ci focalisé sur les seuils d'ionisation choisis pour les éléments d'intérêt. Ce spectre est utilisé pour définir les conditions expérimentales d'acquisition des images filtrées (largeurs et positions en énergie des trois fenêtres) et aussi pour vérifier qu'il n'y a pas de problème particulier d'estimation du fond et d'extraction du signal avec les paramètres expérimentaux ainsi définis.

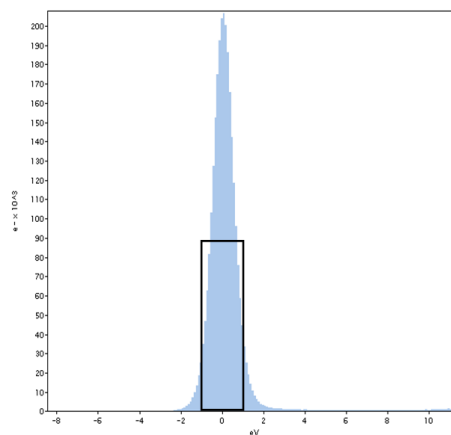


Figure 26 : Spectre EELS enregistré autour du pic de perte nulle (Zero-Loss) utilisé pour la calibration énergétique du spectromètre.

L'acquisition des séries d'images filtrées a été effectuée en utilisant le logiciel d'acquisition GATAN qui permet d'enregistrer pour chaque angle de tilt N images filtrées de largeur énergétique prédéfinie. Dans la pratique, on commence toujours avec une image de pertes nulles (ZL) en choisissant la fenêtre d'énergie centrée sur la perte nulle $\Delta E = 0$ (autrement dit, en sélectionnant avec le spectromètre les électrons d'énergie égale à leur énergie initiale). Grâce au bon rapport signal sur bruit, cette image ZL permet également de suivre l'objet au cours de l'acquisition des séries des projections inclinées (séries de tilt) afin de réajuster le déplacement de l'échantillon et la mise au point lorsqu'on passe d'un angle de tilt au suivant. Comme expliqué précédemment, pour obtenir des informations chimiques quantitatives en mode EFTEM il faut impérativement utiliser la méthode des trois fenêtres : trois images filtrées sont donc enregistrées pour chaque élément d'intérêt, deux avant le seuil qui vont nous permettre d'estimer le fond au niveau du seuil, et une après le seuil dont on va soustraire le fond. La série d'images filtrées correspondant au même angle de tilt se termine par une deuxième image ZL qui, comparée à la première, va nous permettre d'estimer

l'éventuelle dérive de l'échantillon au cours de l'acquisition de toutes ces images filtrées. Par exemple, si on choisit deux éléments chimiques, il faut enregistrer à chaque angle de tilt huit images, deux images ZL et trois images filtrées pour chacun de deux éléments. Mis à part les paramètres expérimentaux qu'on définit habituellement pour l'acquisition d'une série de tilt en tomographie (l'angle de tilt maximum et l'intervalle entre deux angles successifs), d'autres paramètres sont à définir pour ce mode EFTEM : le nombre de fenêtres, leurs positions et largeurs, le temps d'acquisition par fenêtre. Une fois l'acquisition commencée, même si elle devrait se dérouler de manière automatique, un suivi strict est nécessaire afin de procéder au réajustement de certains paramètres. Il s'agit en particulier de la dérive spatiale de l'échantillon et d'une variation de la mise au point (focalisation) lorsqu'on passe d'un angle de tilt au suivant. Finalement, à la fin de l'acquisition, il faut bien vérifier que l'échantillon n'a pas subi de dégât d'irradiation sous l'effet du rayonnement électronique.

Le choix des conditions expérimentales pour l'acquisition des séries de tilt en tomographie EFTEM est détaillé ci-dessous :

a) le nombre d'images filtrées : trois images pour chaque élément chimique d'intérêt et, de préférence, une image ZL pour chaque triplet d'images (Figure 27), pour pouvoir éventuellement quantifier la dérive de l'échantillon d'un élément à l'autre ;

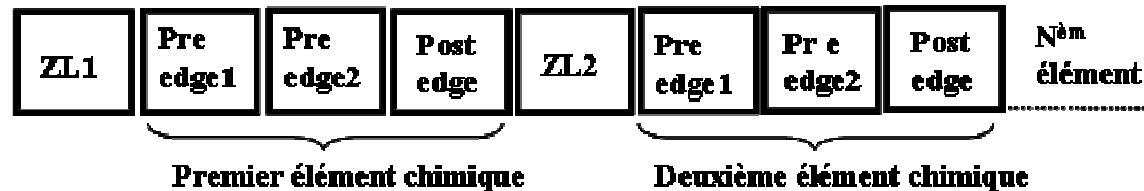


Figure 27 : Série d'images enregistrées en tomographie EFTEM à chaque angle de tilt. Pour permettre de quantifier la dérive de l'échantillon pendant l'acquisition, il est conseillé de prendre autant d'images ZL que d'éléments chimiques considérés pour l'analyse.

b) les positions et les largeurs des fenêtres en énergie, paramètres caractéristiques des images filtrées; leur choix s'effectue généralement sur un spectre EELS pré-acquis sur l'objet d'étude. Les centres des fenêtres sont choisis pour permettre une bonne extraction du fond (pour les fenêtres avant seuil) et pour isoler uniquement le signal correspondant à l'élément choisi (pour la fenêtre après seuil). En ce qui concerne la largeur des fenêtres, elle est identique pour les trois et choisie généralement la plus grande possible pour augmenter le rapport signal sur bruit, même si ceci est au détriment de la résolution spatiale. Cependant, pour les éléments qui présentent des seuils en énergie proches, il faut bien veiller à ne pas superposer les fenêtres pre-edge de l'un, avec la fenêtre post-edge de l'autre, ce qui affecterait

l'estimation du fond ensuite l'extraction du signal pour l'élément dont l'énergie du seuil est supérieure.

c) **le temps d'exposition des images filtrées** : de manière générale, le temps d'exposition des images filtrées doit être réduit, pour donner lieu à une faible dérive de l'échantillon durant l'acquisition des images filtrées correspondant au même angle de tilt, d'une part, et une durée totale de l'acquisition également réduite, d'autre part. Il est important de préciser à ce stade qu'un échantillon soumis à une longue exposition au rayonnement électronique (pour une acquisition en tomographie EFTEM, la durée peut dépasser deux heures) peut subir des transformations irréversibles. Dans ce cas, l'objet n'étant pas sensiblement le même durant l'acquisition, la représentation 3D ainsi obtenue (chimique ou non) n'est pas forcément réaliste. Diminuer le temps d'exposition implique l'utilisation d'une intensité plus importante du faisceau électronique, afin de garder un bon rapport signal sur bruit, qui peut être destructif pour l'échantillon. Il faut faire, alors, un compromis entre le temps d'exposition et l'intensité du faisceau électronique incident (plus ou moins convergent sur l'échantillon) pour protéger l'échantillon de dégâts d'irradiation irréversibles mais avoir suffisamment de signal dans les images filtrées (Figure 28). Il est encore important de préciser que les projections chimiquement sélectives calculées à partir des images filtrées auront des intensités encore plus faibles.

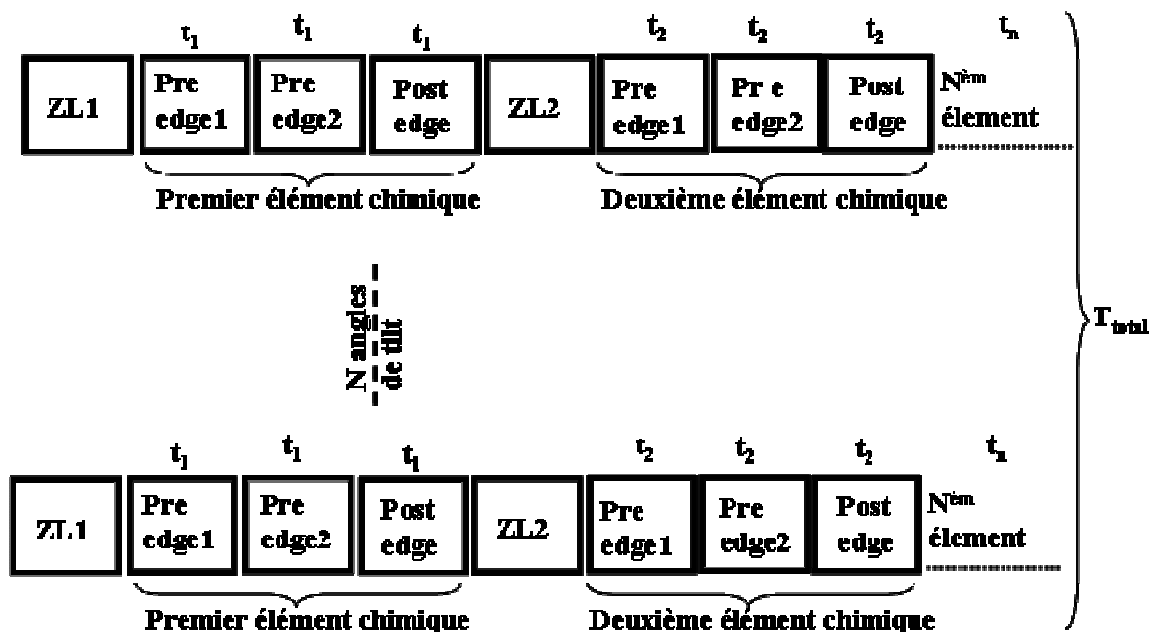


Figure 28 : Schéma représentant le déroulement d'une acquisition de séries de tilt pour plusieurs images filtrées. Le choix du temps d'exposition (t_i) de chaque image filtrée est un compromis entre l'intensité du faisceau incident et le nombre d'électrons utilisés pour former l'image. Il est très important que le temps total (T_{total}) ne soit pas trop long, car sous l'effet du rayonnement électronique l'échantillon peut subir des transformations irréversibles.

d) la mise au point (focalisation) : par rapport à l'imagerie classique (en TEM) où on travaille habituellement en mode sous-focalisé (ou sur-focalisé), dans le but d'introduire un contraste dans l'image permettant de délimiter l'objet et ses détails, en imagerie EFTEM on travaille à la mise au point exacte de l'objet (à la focalisation de Gauss), car le seul contraste cherché dans ce mode est celui chimique. En effet, en défocalisant, on fait apparaître dans les images le contraste de diffraction de type Fresnel qui intervient surtout aux bords de l'objet, qui se superpose au contraste chimique et détériore la définition de l'objet en terme de signal chimique (Figure 29).

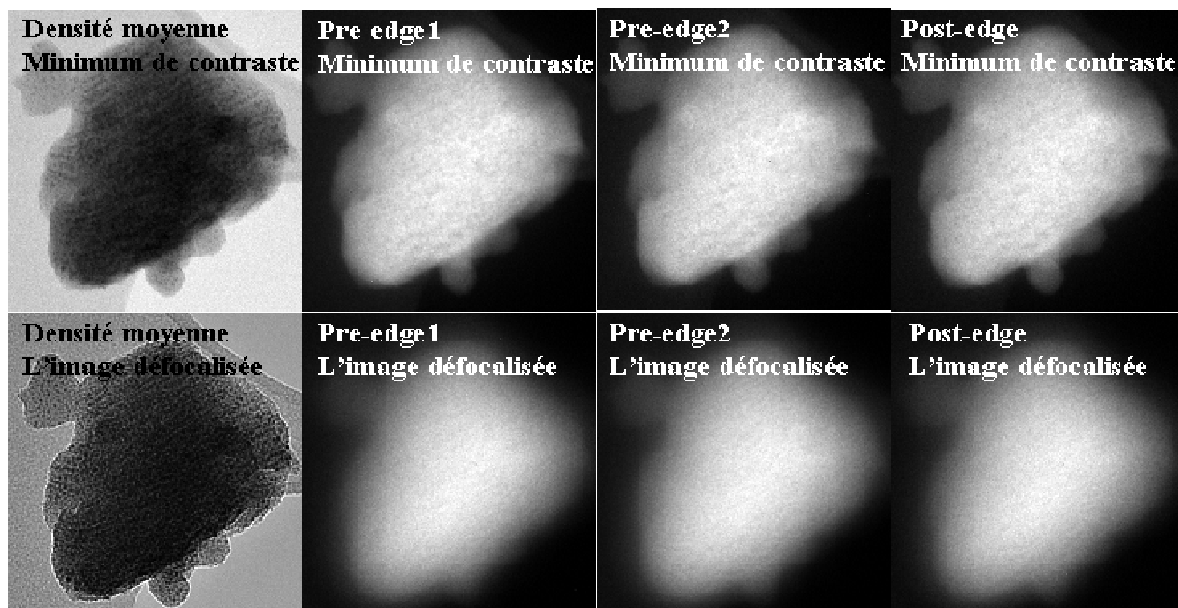


Figure 29 : Importance de la focalisation pour l'acquisition des images filtrées. Les images filtrées acquises sur les seuils d'ionisation à une défocalisation correspondant au minimum de contraste en Zero-Loss ont plus d'intensité, sont mieux définies et vont donner naissance à une projection chimique contenant une information majoritairement de nature chimique.

3.2. Exploitation des séries de tilt : de l'acquisition à une reconstruction 3D chimique

3.2.1. Alignement des séries d'images filtrées. Calcul des projections chimiquement sélectives

Par rapport à la tomographie classique, la procédure d'alignement des séries de tilt est plus complexe, liée au fait que les reconstructions chimiques ne sont pas calculées à partir des séries d'images filtrées acquises, mais à partir des images déduites de celles-ci (qu'on va appeler dans la suite *projections chimiques*, une pour chaque élément d'intérêt à chaque angle de tilt). Plus particulièrement, il faut effectuer ici un double alignement, premièrement entre

les images filtrées correspondant au même angle de tilt, et deuxièmement entre les projections chimiques calculées pour tous les angles de tilt.

Comme en imagerie EFTEM classique (en 2D), la première étape consistant à aligner les trois images filtrées est particulièrement importante. En effet, un mauvais alignement donne lieu à une image dans laquelle l'information chimique n'est pas la caractéristique dominante ; on observe des artefacts provenant du fait qu'on effectue des opérations numériques sur trois images décalées spatialement ou encore à une extraction erronée du fond continu (Figure 30). Pour situer cette opération d'alignement dans le contexte général de l'exploitation, il faut considérer une représentation schématique de l'ensemble des séries de tilt enregistrées, sous la forme d'une matrice avec comme indice de ligne la position de l'angle de tilt dans la série et comme indice de colonne la position de l'image filtrée parmi celles qui correspondent au même angle de tilt. Dans cette représentation, le premier alignement consiste à aligner les images positionnées sur la même ligne et correspondant donc au même angle de tilt (Figure 32). Une fois que les trois images filtrées correspondant au même angle de tilt sont alignées, l'étape suivante est l'estimation du fond (pixel par pixel) à partir des intensités des images *avant seuil*. Pour cela une loi de type exponentielle est utilisée. Le fond sera ensuite extrapolé à l'énergie correspondant à l'image *après seuil* et extrait de l'intensité du pixel considéré (Figure 31). Le résultat est une image dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément chimique considéré à travers le choix du seuil. Comme ces atomes sont distribués sur toute l'épaisseur traversée, cette image correspond à une projection « chimique » de l'élément d'intérêt.

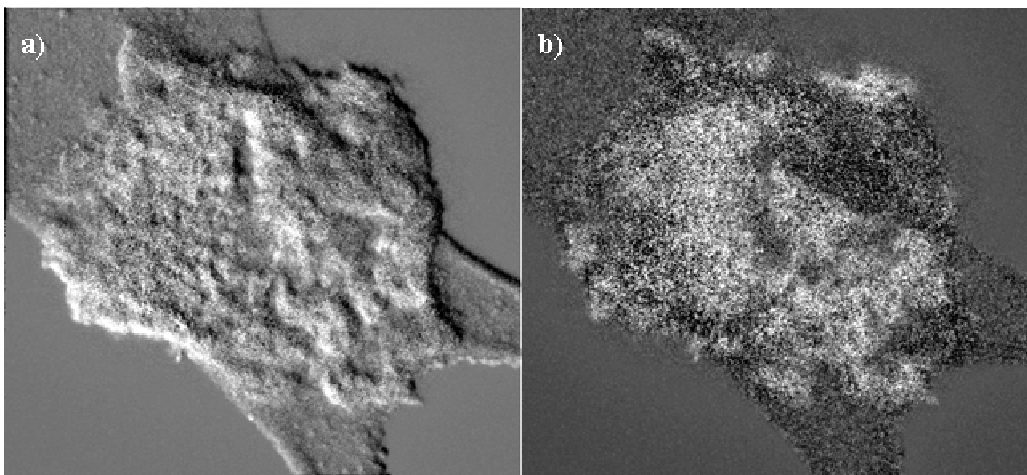


Figure 30 : Projections chimiquement sélectives calculées à partir des images filtrées acquises en mode trois fenêtres : a) mauvais alignement des trois images filtrées donnant lieu à une image dominée par des artefacts ; b) alignement correct des trois images filtrées, cette fois-ci le contraste dans l'image est majoritairement de nature chimique.

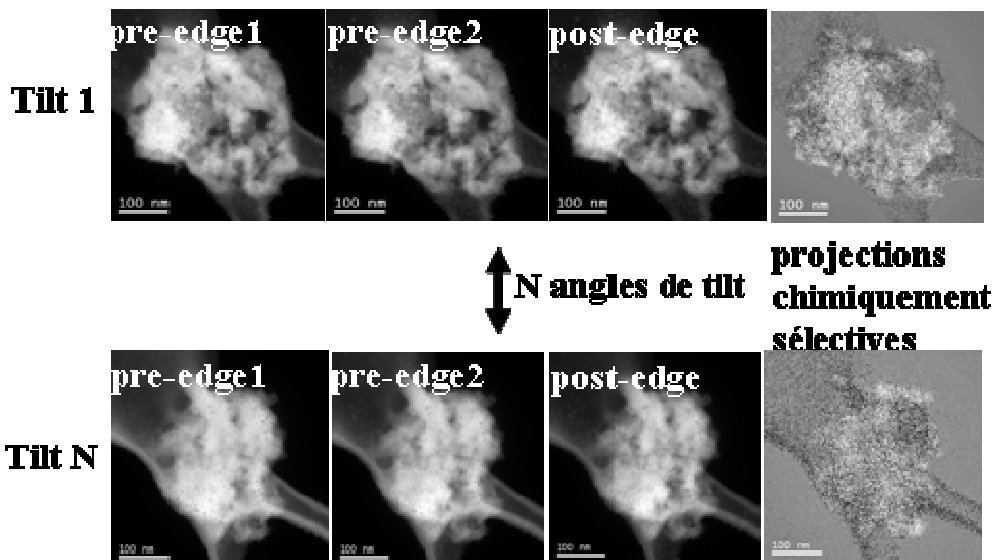


Figure 31 : Calcul des images chimiquement sélectives à partir des trois images filtrées acquises en mode trois fenêtres pour un seul élément chimique d'intérêt ; elles ont été préalablement alignées pour compenser la dérive spatiale de l'échantillon pendant leur acquisition.

La deuxième étape d'alignement est spécifique à la tomographie et consiste à mettre dans le même référentiel toutes les images qui appartiennent à la même série de tilt (avec comme variable d'une image à l'autre l'angle de tilt). Dans le cas de la tomographie analytique, nous disposons de plusieurs séries de tilt qui seront utilisées pour calculer des reconstructions : une série de tilt composée des images ZL et plusieurs séries de projections chimiquement sélectives, une pour chaque élément chimique d'intérêt, qui ont été calculées à partir de séries de trois fenêtres. Si on veut obtenir des reconstructions chimiques corrélées spatialement pour pouvoir effectuer une analyse combinée, toutes les séries de tilt (ZL, projections chimiques) doivent être alignées entre elles. L'alignement des séries des projections chimiques est très délicat, car le rapport signal sur bruit est généralement faible et les marqueurs de référence (ou les points de repère) ne sont pas visibles. La solution que nous proposons ici est d'aligner de manière très précise la série ZL (par cross-corrélation et ensuite en utilisant des marqueurs repères) et d'appliquer cet alignement à la série de projections chimiques qui suit. Cela suppose que, dans le calcul des projections chimiques, la première image filtrée (*pre-edge 1*) a été gardée fixe durant le premier type d'alignement. De cette manière, le seul paramètre non maîtrisé est la dérive de l'échantillon entre l'image ZL et la première image filtrée, qui peut être négligé en première approximation en sachant que ces images sont acquises consécutivement (Figure 32).

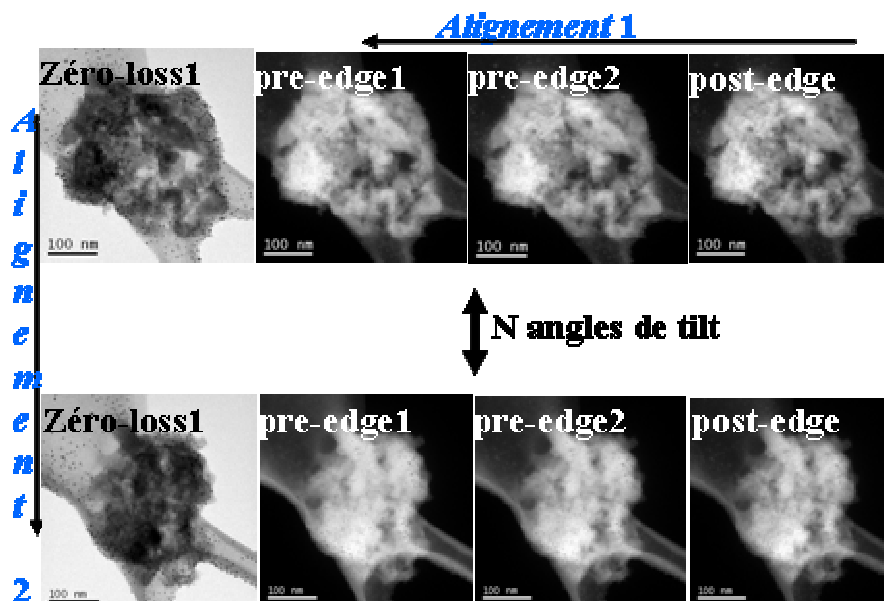


Figure 32 : Procédure d’alignement d’une série de tilt en mode EFTEM : a) l’alignement 1 consiste à aligner les trois images filtrées avant de calculer la projection chimique correspondante; b) l’alignement 2 consiste à aligner les projections chimiques appartenant à la même série pour tous les angles de tilt, tout en les gardant fixes – ou corrélées spatialement – aux images ZL qui les précèdent; pour ce faire on aligne la série de tilt ZL et on applique son alignement à la série de projections chimiques considérée.

3.2.2. Calcul des reconstructions

Comme en tomographie analytique nous disposons de plusieurs séries de tilt qui contiennent des informations de nature différente, il est possible de calculer plusieurs reconstructions 3D, une pour chaque série de tilt. Il est important de préciser qu’elles sont toutes corrélées spatialement, car les séries de tilt initiales sont alignés dans le même référentiel. La série de tilt ZL va donner lieu à une reconstruction 3D de la *densité moyenne* dans laquelle l’objet sera bien défini grâce à un rapport signal sur bruit élevé dans les images de départ. Dans cette reconstruction, les frontières externes délimitant l’objet (ou celles d’un réseau poreux interne) sont donc bien visibles, ainsi que les variations de densité qui sont relativement importantes et correspondent à des zones de numéro atomique moyen très différent. En revanche, comme dans les projections chimiquement sélectives le signal est généralement faible, dans les reconstructions 3D correspondantes le rapport signal sur bruit sera également faible : l’objet est beaucoup moins bien défini mais avec l’avantage d’avoir comme contenu une information de nature purement chimique.

Concernant la méthode de reconstruction, comme il a été expliqué dans le chapitre I, on a la possibilité de choisir entre les méthodes purement analytiques (comme la rétroprojection filtrée) et les méthodes itératives. Pour la série de tilt ZL, qui va donner comme résultat une cartographie 3D de la densité moyenne, le rapport signal sur bruit est suffisamment grand pour pouvoir se contenter dans un premier temps d’un calcul de type

analytique (Figure 33). Cependant, afin de garder une durée d'acquisition totale raisonnable (qui ne doit pas dépasser 2 à 3 heures), le nombre d'angles de tilt considéré est généralement plus réduit qu'en tomographie conventionnelle. En conséquence, dans la reconstruction obtenue par rétroprojection filtrée les artefacts sont bien marqués et dans ce cas l'utilisation des algorithmes itératifs s'impose, car ils permettent de réduire ces artefacts considérablement (Figure 33). De même, il est absolument indispensable d'utiliser les algorithmes itératifs pour les séries de projections chimiques car elles possèdent dès le départ un signal faible.

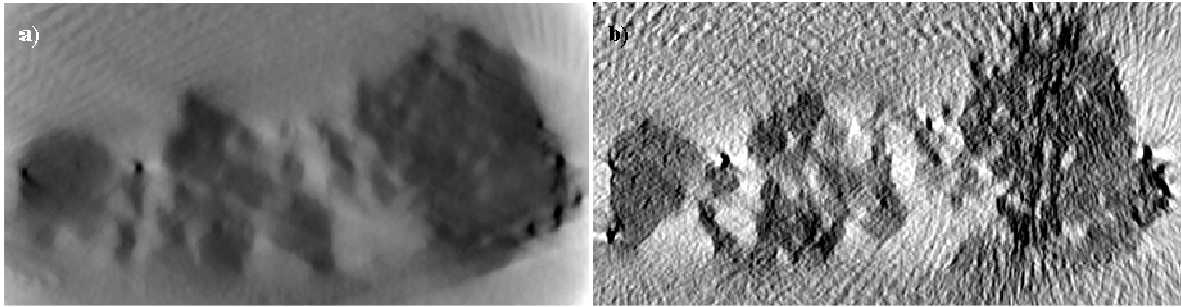


Figure 33 : Section transversale d'une reconstruction de densité moyenne, calculée à partir d'une série de tilt zero-loss : a) calculé avec une méthode itérative ART (10 itérations) et b) par rétroprojection filtrée. Les artefacts sont plus marqués dans la deuxième reconstruction et le bruit bien supérieur.

3.3. Modélisation, représentation et analyse des volumes chimiques.

Après avoir obtenu les reconstructions chimiques et celle de la densité moyenne, la dernière étape consiste à les visualiser, modéliser et analyser, de préférence de manière quantitative pour obtenir des paramètres qui soient comparables à ceux obtenus par d'autres techniques de caractérisation. Rappelons encore une fois que toutes les reconstructions obtenues sont corrélées spatialement, ce qui favorise leurs représentations et analyses combinées. Par exemple, pour la représentation 3D d'une cartographie élémentaire dans laquelle le signal est faible, il serait très intéressant de profiter de la bonne définition de l'objet dans la reconstruction de la densité moyenne. Pour faire ceci, il suffit de combiner les deux reconstructions dans le but de mettre en évidence le détail qui nous intéresse, comme par exemple la présence de l'élément chimique considéré sur la surface externe de l'objet.

En considérant les reconstructions chimiquement sélectives de manière individuelle, obtenues à partir de séries de projections chimiques, leurs exploitations et analyses sont en principe tout à fait similaires à celles utilisées en tomographie classique (filtrage, segmentation des données, représentation 3D). Cependant, comme le rapport signal sur bruit est beaucoup plus faible, la procédure de segmentation est beaucoup plus délicate, voire impossible si on ne considère pas certains paramètres comme étant connus, comme par exemple la forme externe de l'objet.

Au cas où l'on s'intéresse à la distribution spatiale de plusieurs phases dans l'échantillon, plusieurs séries de tilt sont enregistrées sur les seuils d'ionisation des éléments considérés comme caractéristiques de la présence de chaque phase. Ceci donnera par le calcul autant de cartographies chimiques 3D corrélées spatialement que d'éléments chimiques recherchés. Pour obtenir une première idée de la distribution relative des composés correspondants, il suffit de superposer ces cartographies 3D élémentaires en leur associant différentes couleurs. Un exemple de ce type de représentation est présenté dans la Figure 34, où la cartographie chimique relative du Si par rapport à l'Al dans des supports de catalyseurs mixtes silice-alumine est représentée en mode RGB. Nous pouvons observer dans les différentes sections extraites de la cartographie relative des voxels rouges et verts, mais là où les intensités dans les deux cartographies élémentaires sont comparables, des voxels jaunes apparaissent. C'est le cas des endroits dans l'échantillon où les concentrations de deux éléments sont comparables à l'échelle locale ou encore à l'extérieur de l'échantillon. Même si ce type de représentation peut offrir des informations qualitatives très précieuses, une analyse quantitative combinée de l'ensemble des reconstructions peut s'avérer parfois indispensable. C'est le cas par exemple de ce type d'échantillon utilisé en catalyse pour lequel la détermination de la proportion des deux composés à la surface du grain est importante. La connaissance parfaite de la morphologie de l'échantillon et de sa chimie de surface sont critiques pour ses propriétés en catalyse. Deux points clés de notre méthodologie autorisent ce type d'analyse quantitative. Tout d'abord, toutes les reconstructions (de la densité moyenne et élémentaires) sont corrélées spatialement. Un soin particulier a été apporté pour garantir cette corrélation spatiale en corrigeant une éventuelle dérive par des images ZL de référence. Ensuite, il y a une relation de proportionnalité entre l'intensité acquise dans le volume 3D chimiquement sélectif et la concentration de l'élément à l'endroit considéré. Pour être sûr de cette proportionnalité, il faut que le signal chimique soit proprement extrait à partir des images filtrées enregistrées sur le seuil d'ionisation, ce qui est le cas de notre méthodologie utilisant la méthode des trois fenêtres. En revanche, les faibles rapports signal sur bruit dans les reconstructions élémentaires rendent un peu plus compliquée la mise en œuvre de cette analyse quantitative. En effet, à cause de la présence du bruit, un critère de sélection des voxels comme appartenant à l'un des composés présents qui soit basé uniquement sur une comparaison directe des intensités voxel par voxel n'est pas toujours suffisamment pertinent.

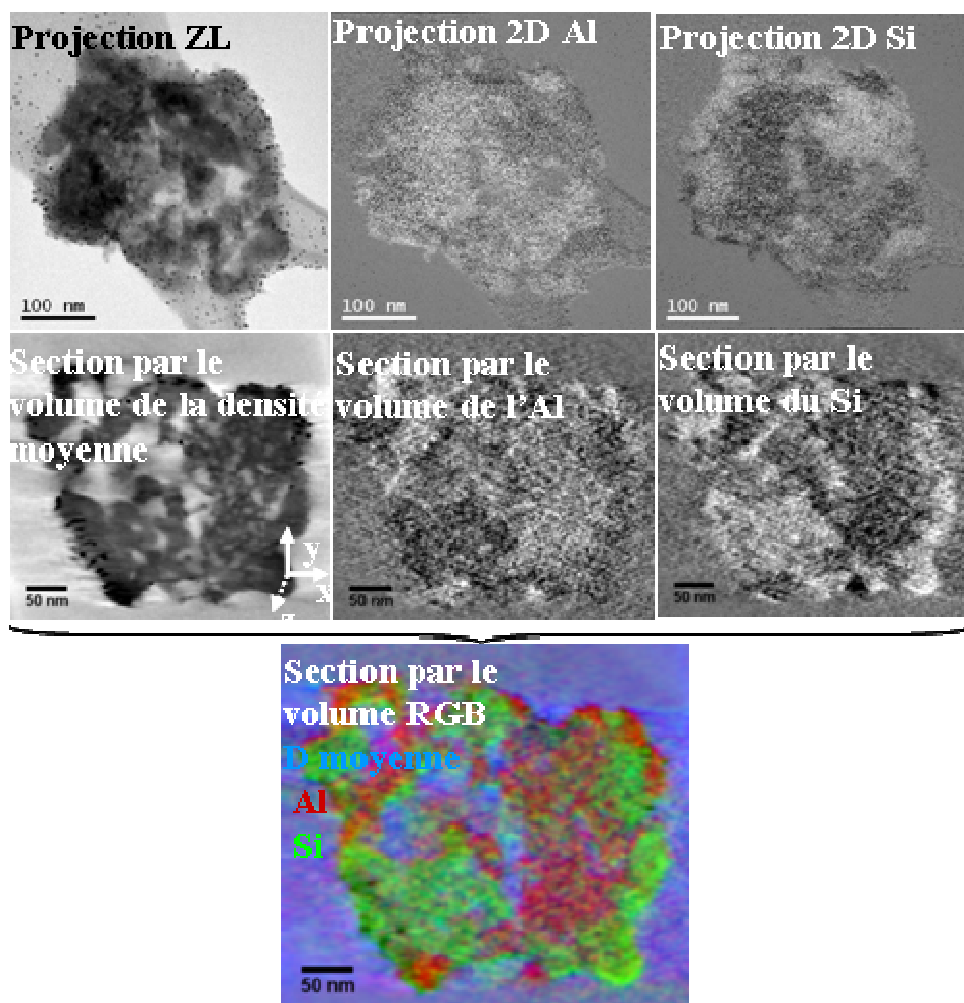


Figure 34 : Représentation analytique 3D d'un nano-objet (un support de catalyseur mixte silice-alumine). Au départ, nous obtenons par le calcul plusieurs reconstructions à partir des séries de tilt correspondant à la densité moyenne et aux projections chimiques (en haut, exemples d'images 2D correspondant au même angle de tilt: une image ZL et deux projections chimiques des distributions spatiales de deux éléments – ici le Si et l'Al ; au milieu, exemples de sections extraites à la même hauteur de ces reconstructions). Comme ils sont corrélés spatialement, ces différents volumes peuvent être ensuite superposés en attribuant une couleur à chacun (image d'en bas).

Il est évident que pour simplifier ce type d'analyse, le choix des éléments chimiques choisis comme caractéristiques de la présence des composés dont on cherche la distribution spatiale doit se faire de manière à ce que la présence d'un élément à un endroit donné exclue la présence des autres éléments sondés. Par exemple, pour les supports de catalyseurs mixtes silice-alumine, le plus convivial est de choisir le silicium et l'aluminium comme éléments caractéristiques de la présence de la silice et de l'alumine, et non l'oxygène qui est présent dans les deux composés (même si dans des pourcentages atomiques différents). Bien entendu, la corrélation univoque entre les distributions 3D des deux éléments et les composés correspondants est correcte dans l'hypothèse de l'absence de tout composé ternaire (qui

contient le Si, l'Al et l'O). Ceci est particulièrement le cas pour les silice-alumine préparées uniquement par mélange mécanique ou recuites à des températures relativement basses.

La première étape de l'analyse quantitative consiste à extraire des volumes élémentaires calculés par reconstruction uniquement de l'objet étudié. Autrement dit, il s'agit de séparer les voxels correspondant au vide ou à la membrane ayant servi comme support de ceux correspondant à l'objet lui-même pour pouvoir les analyser individuellement. Cette première procédure de segmentation des données ne peut pas réellement s'effectuer directement sur les volumes élémentaires, à cause du faible rapport signal sur bruit. Pour ce faire, nous pouvons utiliser la reconstruction de la densité moyenne caractérisée par un rapport signal sur bruit élevé, dans laquelle le grain étudié est très bien défini (voir la Figure 35) et qui est donc facile à segmenter pour extraire les voxels qui le composent. Une fois ces voxels identifiés, nous obtenons en quelque sorte un masque de l'objet qui est appliqué sur les reconstructions élémentaires. Ceci va nous permettre ensuite de comparer leurs intensités en prenant en considération uniquement les voxels qui définissent le grain étudié.

La deuxième étape consiste à comparer les deux reconstructions, pour pouvoir attribuer un endroit spécifique du nano-objet à l'un des composés susceptibles d'être présents. Comme expliqué précédemment, à cause du rapport signal sur bruit faible une simple comparaison des intensités peut donner des résultats qui ne soient pas tout à fait conformes à la réalité, même si l'objet a été initialement extrait du volume total en appliquant son masque obtenu à partir de la reconstruction ZL. Pour éliminer en partie le bruit statistique, une première chose à faire est de filtrer les très hautes fréquences, avec des paramètres de filtrage calculés par rapport à la résolution limite que nous pouvons espérer avoir dans les reconstructions chimiques. Ensuite, une comparaison des intensités des deux reconstructions est réalisée, mais qui doit être pondérée par rapport à la proportion relative des deux composés calculés à partir des spectres moyens EDX et EELS. Par exemple, pour un grain composé de 50% de silice et 50% d'alumine, nous prenons dans un premier temps 50% de voxels ayant l'intensité la plus grande de la reconstruction 3D du Si et nous les attribuons à la silice et ensuite la même chose pour l'alumine. Pour les voxels qui se retrouvent à la fois attribués aux deux composés, nous comparons encore une fois leurs intensités dans les reconstructions élémentaires individuelles et nous les associons à l'élément qui présente l'intensité la plus grande. Cette même procédure est appliquée ensuite aux voxels qui se retrouvent associés à aucun élément chimique : c'est l'élément qui a l'intensité la plus grande qui l'emporte. Avec ces deux classes de voxels attribuées de manière définitive sélectivement à l'un de deux composés, l'opération décrite ci-dessus (consistant à associer les voxels les

plus intenses d'une reconstruction à l'élément chimique correspondant) est répétée. L'idée est d'obtenir un nombre relatif de voxels appartenant à un élément chimique donné égal à la concentration moyenne de cet élément et de ne pas avoir des voxels qui soient attribués à la fois à plusieurs composés.

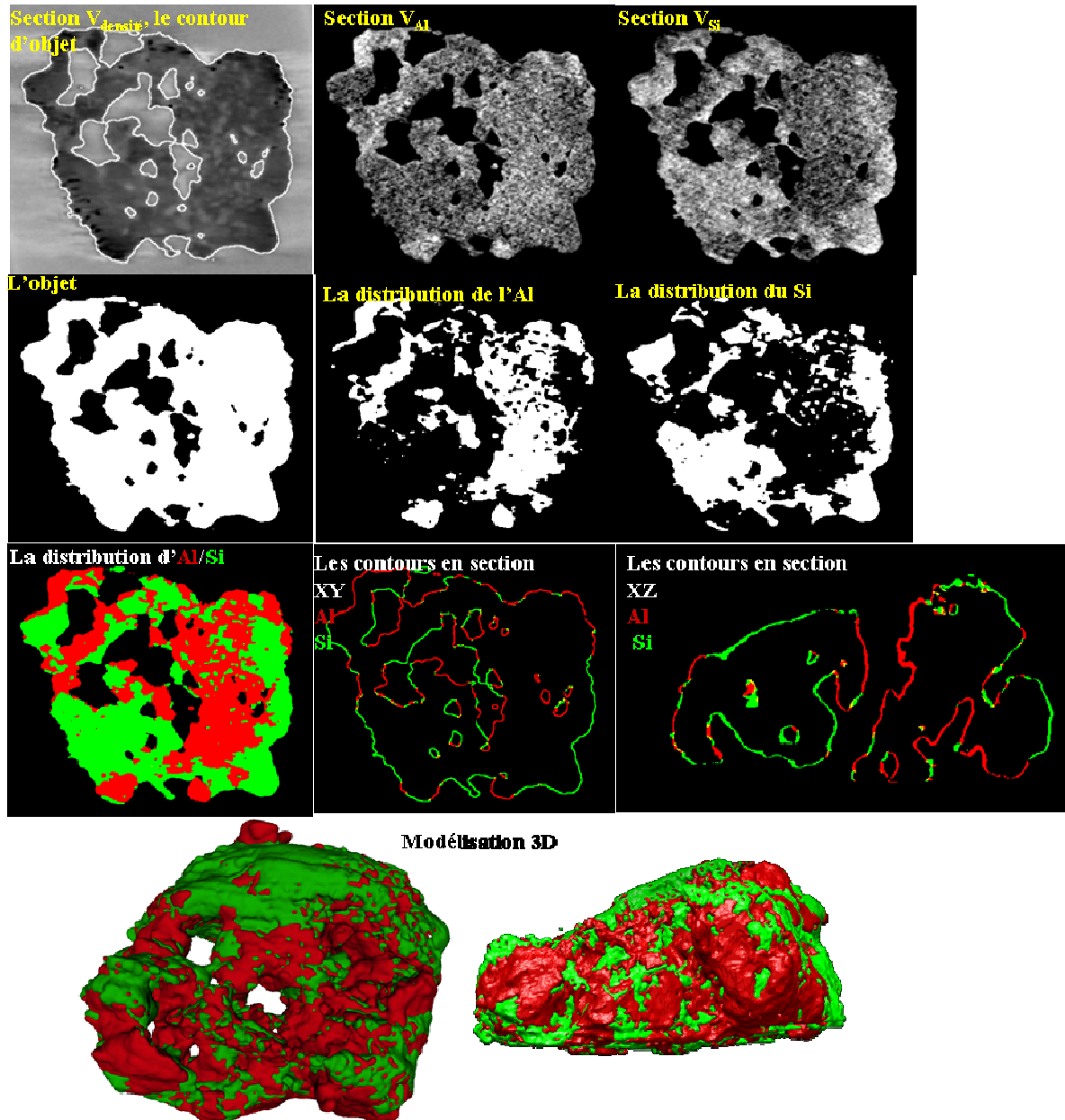


Figure 35 : Représentation schématique de la procédure de modélisation analytique d'un nano-objet composite. En utilisant la reconstruction de la densité moyenne on extrait la forme de l'objet étudié qui sera ensuite utilisée comme masque pour découper à partir des reconstructions chimiques uniquement les parties correspondant à l'objet (dans cet exemple, il s'agit des reconstructions de l'Al et du Si). Ensuite, en comparant les intensités des deux reconstructions chimiques voxel par voxel (mais uniquement pour ceux situés à l'intérieur du grain) et en prenant en compte également la proportion moyenne de deux composés, une représentation 3D analytique du grain est obtenue (avec dans notre exemple l'alumine en rouge et le silicium en vert).

Finalement, une fois le volume de l'objet découpé en plusieurs sous-volumes, chacun associé à un élément chimique donné, une vraie analyse quantitative de l'ensemble peut être

réalisée en utilisant des logiciels permettant d'effectuer des opérations basiques sur des séries d'images, comme par exemple ImageJ. En connaissant aussi la surface 3D externe du grain et son réseau poreux interne, il suffit de compter en première approximation les voxels associés à un élément chimique qui sont situés à la surface ou à l'intérieur du grain. En comparant les nombres de voxels de surface et de volume correspondant aux différents éléments au nombre total de voxels qui décrivent l'objet, des paramètres tels que la proportion de deux éléments dans le volume, à la surface du grain ou encore à l'interface de séparation entre les deux composés peuvent être déduits. Ces paramètres ont été estimés jusqu'à présent plutôt par des méthodes indirectes, même s'ils présentent une importance cruciale en catalyse.

3.4. Exigence de la tomographie en terme de proportionnalité entre l'intensité des images 2D et le signal chimique d'intérêt

Comme il a été déjà expliqué à plusieurs reprises, la première condition requise par la tomographie électronique est que l'intensité dans les projections de la série de tilt initiale soit proportionnelle à la grandeur d'intérêt intégrée sur l'épaisseur traversée. Le but de ce sous-paragraphe est justement de déterminer, dans le cas de la tomographie analytique, dans quelles conditions et pour quel type d'échantillon cette exigence est respectée.

Premièrement, comme en tomographie classique, le contraste de diffraction est un contraste parasite qu'il faut essayer de réduire autant que possible. Même si la diffraction est associée essentiellement à la diffusion cohérente des ondes électroniques dans des directions particulières (et dans ce cas les électrons diffractés sont censés avoir une énergie très proche de celle des électrons incidents), le contraste de diffraction peut également être présent dans les images filtrées enregistrées sur les seuils d'ionisation de différents éléments. Pour le réduire, il faut utiliser une illumination incohérente ou utiliser la méthode « jump-ratio » pour le calcul des cartographies chimiques 2D. Cette dernière méthode n'est cependant pas très adaptée en tomographie analytique, car elle ne permet pas une extraction propre du signal chimique et en conséquence l'exigence de la technique de tomographie évoquée ci-dessus n'est plus respectée. Cependant, il faut bien préciser que la contribution du contraste de diffraction aux images filtrées et ensuite aux cartographies chimiques 2D calculées est négligeable dans le cas des échantillons amorphes ou faiblement cristallisés, comme c'est le cas des échantillons étudiés dans ce travail de thèse.

Toujours pour s'assurer de l'existence d'une relation de proportionnalité entre l'intensité dans les cartographies chimiques 2D qui vont servir au calcul du volume chimique

et la concentration chimique de l'élément choisi, il faut que le signal chimique soit proprement extrait à partir des différentes images filtrées acquises expérimentalement. Ceci nécessite une estimation la plus correcte possible du fond du spectre sur le seuil d'ionisation, et donc l'utilisation de la méthode des trois fenêtres, comme expliqué dans le chapitre I.

Finalement, la contribution des diffusions inélastiques multiples doit être négligeable pour l'échantillon étudié, et ceci pour tous les angles de tilt. En effet, la relation de proportionnalité qui est ici au cœur de notre préoccupation peut s'écrire de manière simplifiée comme suit¹⁷⁶:

$$N = \frac{I}{\sigma I_0}$$

où N est le nombre d'atomes de l'élément chimique sondé par l'unité de surface, I l'intensité dans l'image chimique 2D, I_0 l'intensité initiale et σ la section efficace de diffusion inélastique pour l'angle de collection¹⁷⁷. Cette relation est valable uniquement si les diffusions multiples sont négligeables. Pour estimer leurs contributions au spectre EELS expérimental, Egerton a proposé une série de relations permettant de calculer les probabilités de diffusions inélastiques multiples pour un nombre n donné d'interactions en fonction uniquement d'un paramètre de diffusion $\frac{t}{\lambda}$ qui représente le rapport entre l'épaisseur de l'échantillon et le libre parcours moyen inélastique. Ces relations peuvent s'exprimer sous la forme

$$P_n = \frac{I_n}{I_t} = \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\lambda} \right)^n e^{-\frac{t}{\lambda}}$$

et les dépendances de P_n en $\frac{t}{\lambda}$ sont représentées dans la Figure 36.

Comme observé sur cette figure, pour que la contribution de la diffusion inélastique simple soit encore dominante devant les autres, il est préférable que l'épaisseur de l'échantillon soit au maximum égale au parcours libre moyen inélastique. En conséquence, pour parler toujours d'une proportionnalité « intensité dans les images/concentration de l'élément chimique intégrée dans l'épaisseur », il faut comparer systématiquement pour chaque échantillon ces deux paramètres. Si globalement sur l'ensemble de l'échantillon et pour tous les angles de tilt l'épaisseur est inférieure au libre parcours moyen inélastique et qu'en plus aucun effet de saturation n'est observé dans les zones les plus épaisses, nous sommes donc dans des conditions favorables pour la mise en œuvre de la tomographie analytique (conditions cinématiques).

Pour déterminer l'épaisseur maximale ou celle moyenne de l'échantillon à tous les angles de tilt, des cartes d'épaisseur peuvent être réalisées en mode EFTEM en combinant une image ZL et une image non-filtrée (formée par tous les électrons, élastiques ou inélastiques).

Cependant, nous avons à notre disposition une méthode bien plus simple dont la mise en œuvre est implicite à notre protocole de tomographie analytique : il s'agit d'analyser la reconstruction de la densité moyenne (ou ZL) calculée simultanément avec les reconstructions chimiques. Une fois cette reconstruction modélisée, il suffit de la projeter sur un plan correspondant à un angle de tilt donné pour obtenir une véritable carte d'épaisseur de l'échantillon pour cette orientation bien précise.

En ce qui concerne le libre parcours moyen inélastique, il dépend évidemment du composé considéré. Si on a plusieurs composés, une première approximation pour obtenir une valeur moyenne de ce paramètre consiste à faire une simple moyenne des valeurs individuelles pondérée par les concentrations globales de ces composés. Pour un composé donné, le libre parcours moyen inélastique peut être approximé par la relation :

$$\lambda \approx \frac{106F \left(\frac{E_0}{E_m} \right)}{\ln \left(2\beta \frac{E_0}{E_m} \right)}$$

où :

– $F = \frac{1 + \frac{E_0}{1022}}{\left(1 + \frac{E_0}{511}\right)^2}$ est un facteur relativiste (pour $E_0 = 200$ keV, $F = 0,618$) ;

– E_0 est l'énergie initiale des électrons ;

– β est l'angle de collection

– $E_m \approx 7,6 Z_{eff}^{0.36}$ représente l'énergie moyenne perdue par les électrons avec $Z_{eff} = \frac{\sum_i f_i Z_i^{1.3}}{\sum_i f_i Z_i^{0.3}}$

calculé comme étant le numéro atomique effectif¹⁷⁸.

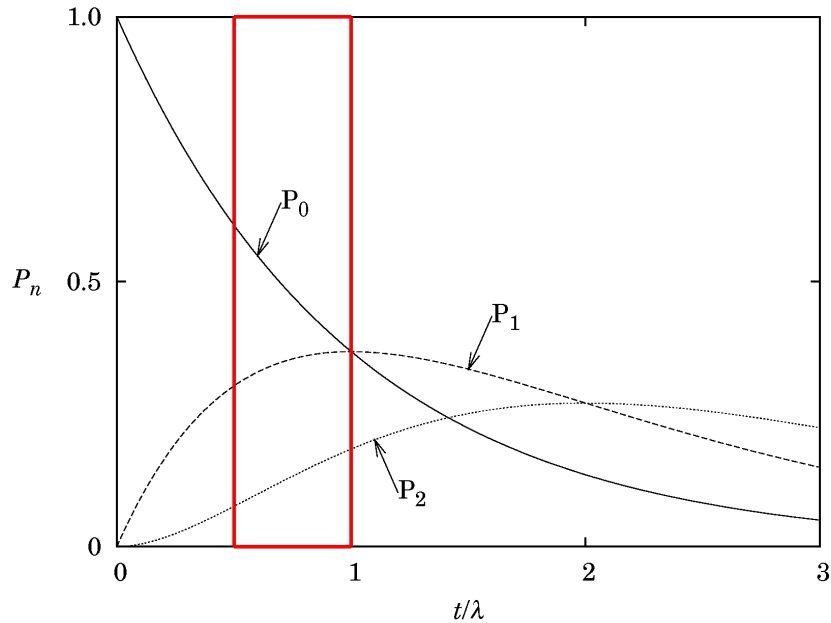


Figure 36 : Les probabilités pour les électrons incidents de subir différents types d'interaction avec l'échantillon traversé : P_0 représente la probabilité de subir uniquement une diffusion élastique, P_1 la probabilité pour une seule diffusion inélastique et P_2 est la probabilité pour une double diffusion inélastique. t est l'épaisseur de l'échantillon et λ le libre parcours moyen inélastique. Le rectangle rouge représente l'intervalle dans lequel se trouvent les valeurs du paramètre de diffusion t/λ pour les échantillons étudiés dans le chapitre IV et V (catalyseurs mixtes silice-alumine et alumine oxyde de titane)¹⁷⁷.

3.5. Validation de l'approche utilisée en tomographie analytique

Comme expliqué dans le premier chapitre, toute technique de tomographie exige que l'intensité dans les projections initiales soit proportionnelle à l'épaisseur et à la grandeur d'intérêt (en tomographie classique la densité moyenne, ici la concentration de l'élément choisi). Si cette condition est vérifiée et les étapes suivantes n'introduisent pas d'artefacts supplémentaires, l'intensité dans les reconstructions 3D calculées sera bien évidemment proportionnelle au nombre d'atomes de cet élément dans un voxel de position x, y, z donné.

En sachant qu'en tomographie analytique se rajoutent aux exigences et difficultés de la tomographie électronique celles de l'imagerie filtrée en énergie, une première étape de validation de la méthodologie de travail proposée est indispensable pour être capable de lever toute ambiguïté. Pour ce faire, nous avons décidé d'analyser dans un premier temps un échantillon chimiquement homogène de forme externe bien définie, dans le but de comparer les reconstructions obtenues par tomographie classique et par tomographie analytique. L'échantillon modèle utilisé est une bille de silice amorphe quasiment sphérique, de diamètre d'environ 150 nm. Pour obtenir une reconstruction 3D bien définie de l'objet à utiliser comme référence pour la reconstruction chimiquement sélective, le plus simple est d'utiliser les images ZL enregistrées en même temps que les images filtrées ayant servi au calcul des

projections élémentaires. Dans le cadre de l'approximation cinématique (pas de diffusions multiples) et dans l'absence du contraste de diffraction, nous pouvons considérer que l'intensité dans ces images dépend essentiellement de la densité moyenne et de l'épaisseur traversée. Comme expliqué précédemment, le calcul d'un volume utilisant ces images comme projections initiales donne comme résultat une reconstruction de la densité moyenne avec un rapport signal sur bruit élevé, dans laquelle les bords de l'objet sont très bien définis. Ces deux reconstructions contenant des signaux différents (l'une sensible à la densité, l'autre chimiquement sélective) sont corrélées spatialement, ce qui permet une comparaison directe de leurs caractéristiques, en particulier des gradients d'intensité correspondants à des endroits spécifiques de l'objet reconstruit.

Dans un premier temps, nous avons analysé les projections élémentaires du Si calculées en utilisant la méthode des trois fenêtres à partir de trois images filtrées enregistrées au seuil L_{23} du Si, avec des largeurs énergétiques de 10 eV et de positions 90, 100 et 110 eV (Figure 37). Le but était de vérifier si l'exigence de la tomographie électronique en termes de relation de proportionnalité entre l'intensité, d'une part, et la concentration du Si et l'épaisseur, d'autre part, était respectée. Nous avons tracé pour plusieurs projections l'intensité moyenne calculée à partir du centre de la sphère vers ses extrémités. Quelques exemples typiques de variation d'intensité pour trois angles de tilt (51° , 0° et -41°) sont présentés dans la Figure 38. Elles sont toutes cohérentes avec une variation de type $2 * \sqrt{R^2 - r^2}$, où R est le rayon moyen de la sphère et r est la distance du centre au point considéré, qui décrit la dépendance théorique de l'intensité d'un signal de la masse traversée pour une sphère homogène. Cette concordance quasiment parfaite théorie/expérience montre que la première exigence de la tomographie électronique est respectée en ce qui concerne les projections chimiques. Ceci signifie que l'extraction du signal chimique en utilisant la méthode des trois fenêtres est tout à fait adéquate et que l'effet des diffusions multiples peut être négligé en première approximation. En revanche, la correspondance entre la variation de l'intensité radiale expérimentale et sa dépendance théorique évoquée ci-dessus est moins parfaite pour les projections ZL, ce qui en accord avec le fait que ce mode d'acquisition n'est pas tout à fait un mode en contraste linéaire avec l'épaisseur de la masse traversée, comme le serait le mode STEM-HAADF.

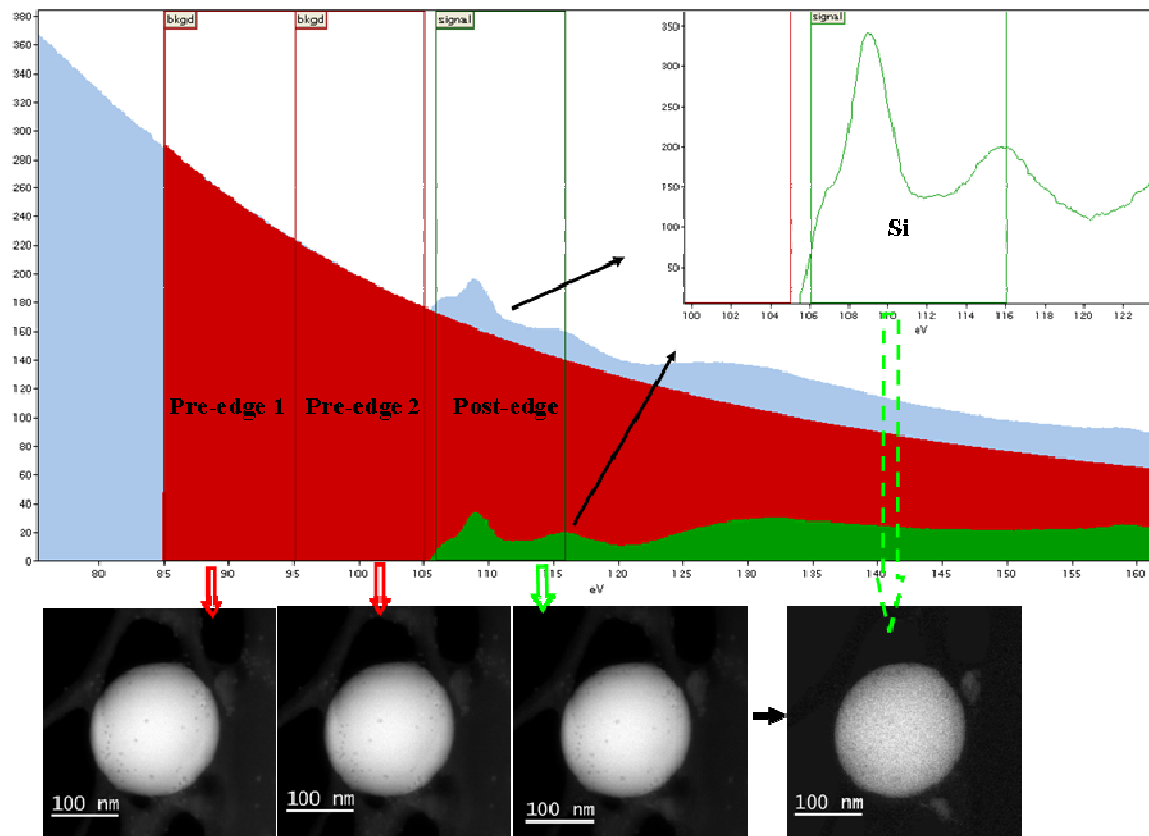


Figure 37 : En haut : le choix sur un spectre de pertes d'énergie des fenêtres énergétiques utilisées pour enregistrer les images filtrées au seuil L_{23} de silicium; en bas : les trois images filtrées correspondantes et la carte chimique 2D calculée en utilisant la méthode des trois fenêtres pour un angle de tilt de 51° .

Dans un deuxième temps, pour obtenir les deux reconstructions 3D à comparer, des séries d'images ont été enregistrées en variant l'angle de tilt entre -71° et 71° avec un incrément de 4° en mode Saxton¹⁷³ et en enregistrant à chaque angle quatre images filtrées de taille 512×512 pixels: une première ZL et trois autres au voisinage du seuil d'ionisation L_{23} du Si, avec les fenêtres énergétiques données précédemment. Après avoir aligné les 51 images correspondant à la même série de tilt, deux volumes (ZL et Si) ont été calculés en utilisant l'algorithme itératif ART, avec 15 itérations. Les contours 3D de la bille de silice ont été déterminés pour les deux volumes en appliquant une procédure de segmentation des données basée sur le seuillage des intensités des voxels en fonction des niveaux de gris, suivi par une détection du contour de l'objet correspondant. Les deux contours sont superposés et analysés section par section dans les trois directions orthogonales définies par rapport à la direction du rayonnement électronique. Quelques exemples typiques qui illustrent cette comparaison sont présentés dans la Figure 39. Évidemment, dans le volume élémentaire du Si les bords de l'objet obtenus par segmentation du volume sont moins bien définis, principalement à cause du rapport signal sur bruit beaucoup plus faible que dans la reconstruction classique de la

densité moyenne. Tout de même, le volume élémentaire reproduit aussi bien que celui de la masse moyenne la forme globale de la sphère, ce qui démontre une fois de plus la fidélité de la reconstruction chimique et de manière encore plus générale, la validité de l'approche proposée pour mettre en œuvre la tomographie analytique. À titre illustratif, les représentations surfaciques obtenues pour la bille de silice en analysant les deux types de reconstructions sont présentées dans la Figure 40. Leur analyse comparative souligne une fois de plus leur similitude, mise à part l'existence d'une « rugosité » plus marquée présente sur la modélisation analytique qui a comme origine une moins bonne définition du contour 3D de la bille dans cette reconstruction.

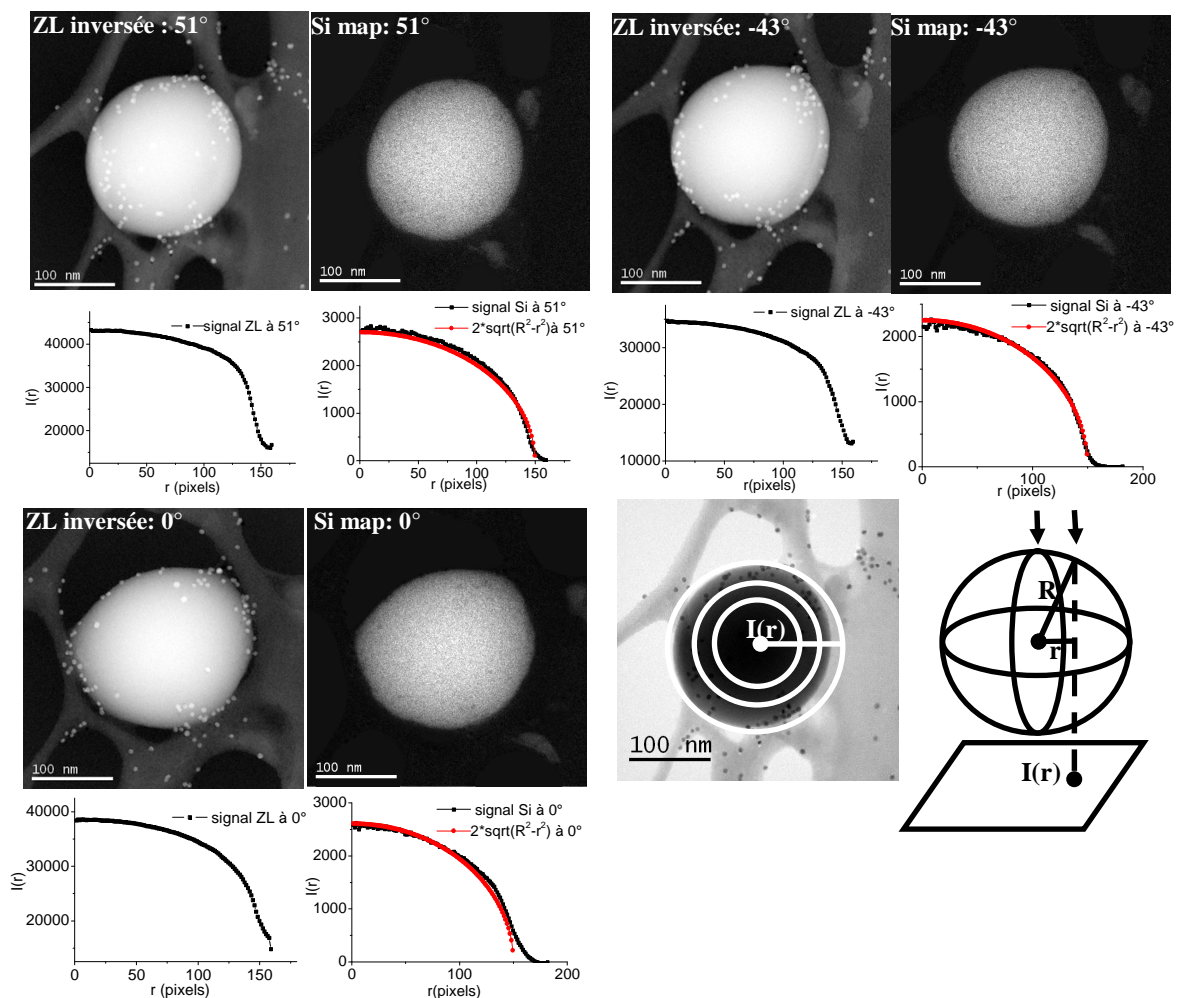


Figure 38 : Exemples d'images ZL avec le contraste inversé et de projections élémentaires du Si calculées en utilisant la méthode des trois fenêtres, pour trois orientations différentes de l'échantillon pas rapport au faisceau électronique (-51° , 0° et 43°). En dessous de chaque projection nous avons tracé la décroissance de l'intensité $I(r)$ radiale (moyennée sur tous les pixels situés à la même distance par rapport au centre de la sphère) ainsi que sa décroissance théorique (en rouge) en supposant que la bille de silice est parfaitement sphérique et homogène ; dans ce cas, l'intensité dans une image en champ sombre ou dans une projection chimiquement élémentaire doit suivre une variation de type $2 * \sqrt{R^2 - r^2}$, où R est le rayon moyenne de la sphère et r la distance radiale.

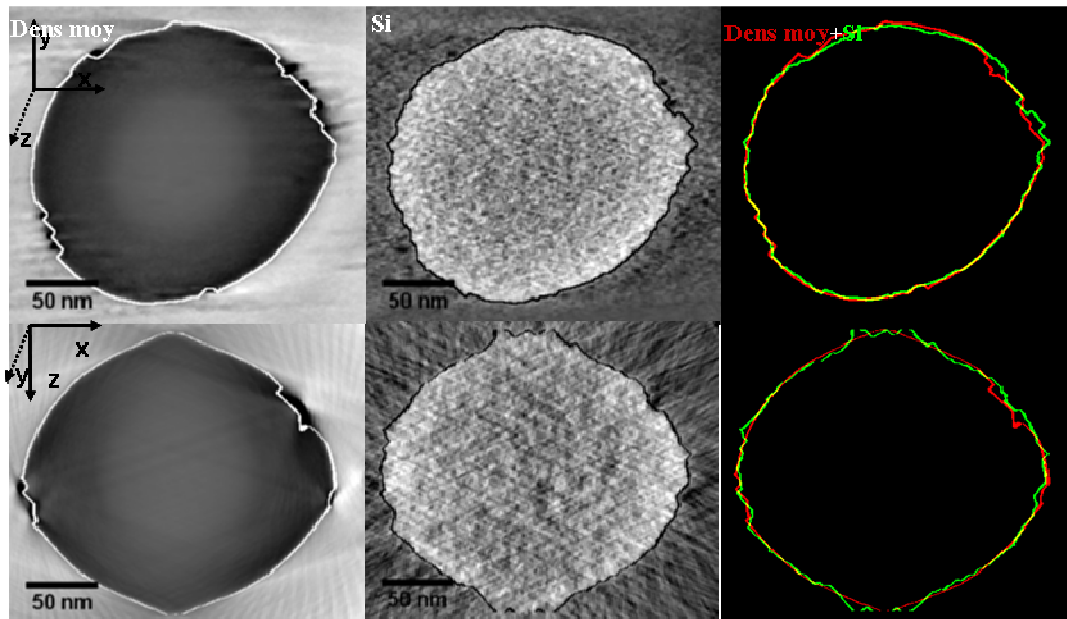


Figure 39 : Sections xy (haut) et xz (bas), avec l'axe z défini par la direction du rayonnement électronique incident, des reconstructions de densité moyenne et celle correspondante à la distribution spatiale de la silice ; les contours de la bille, déterminés par une procédure de segmentation des données appliquée à l'ensemble du volume (seuillage des intensités en fonction des niveaux de gris suivi par une détection des contours) sont également représentés en blanc pour la reconstruction ZL et en noir pour celle chimiquement sélective du Si. À droite, les deux contours de la bille déterminés à partir de la reconstruction de densité moyenne (en rouge) et de celle chimiquement sélective pour le Si (en vert) sont superposés.

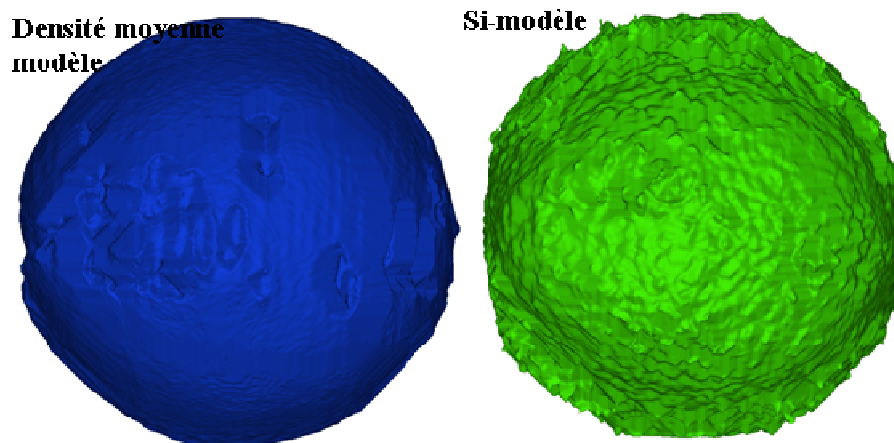


Figure 40 : Les modélisations 3D de la bille de silice obtenues à partir de la reconstruction de densité moyenne (en bleu) et de celle chimiquement sélective du Si (en vert); même si les deux représentations sont globalement similaires, la modélisation analytique de la bille est caractérisée par une « rugosité » plus importante. Elle n'a évidemment pas d'origine physique, étant due à une moins bonne définition du contour de la bille dans la reconstruction analytique, à cause d'un rapport signal sur bruit relativement faible.

Toujours pour valider le protocole de travail que nous avons utilisé pour passer de la série d'images filtrées enregistrées sur le seuil d'ionisation de l'élément chimique d'intérêt à la reconstruction 3D chimiquement sélective, un deuxième échantillon de composition homogène a été étudié. Il s'agit d'un grain d'alumine mésoporeuse (Figure 41). Cette fois-ci, comme la morphologie de l'échantillon est complexe (pas de forme externe bien définie, présence d'une porosité à l'intérieur du grain), une comparaison directe de la variation d'intensité dans les projections chimiques avec une loi théorique est impossible. En revanche, comme précédemment, nous pouvons analyser de manière comparative les deux reconstructions 3D, celle de la densité moyenne et celle de l'Al. Un intérêt majeur pour l'étude de ce type de composé homogène en tant qu'échantillon de référence est qu'il va nous permettre de tester la méthode d'extraction du signal chimique pour l'aluminium. En effet, cet élément sera choisi comme élément témoin pour la présence de l'alumine dans les catalyseurs mixtes de type silice-alumine qui seront étudiés par tomographie analytique dans le chapitre suivant. Dans ce cas, il était donc indispensable de tester la méthode d'extraction du signal pour des paramètres d'acquisitions donnés (largeur et positions des fenêtres), surtout que le seuil L_{23} de l'Al est situé tout près de la zone des pertes proches du spectre EELS dans laquelle généralement le fond du spectre est très difficile à modéliser par une fonction analytique simple.

Pour cet échantillon d'alumine, les conditions expérimentales utilisées dans le mode EFTEM pour acquérir les images filtrées sont les suivantes : une largeur de fenêtre de 10 eV pour toutes les images, une image ZL centrée sur la perte nulle et trois images filtrées autour du seuil L_{23} de l'Al centrées sur les énergies 58, 68 et 79 eV. Avec des paramètres d'acquisition tomographiques similaires à ceux utilisés pour la bille de silice, quatre séries de tilt correspondantes ont été enregistrées. La première est composée d'images ZL et les trois autres des images filtrées qui seront utilisées pour le calcul des cartes chimiques 2D de l'Al.

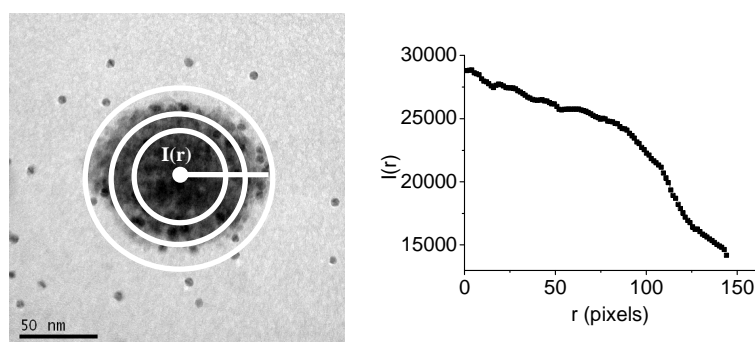


Figure 41 : Image ZL enregistrée à 0° d'inclinaison d'un grain poreux d'alumine choisi comme deuxième échantillon étalon. À droite, la variation spatiale de l'inverse de l'intensité radiale, calculée en considérant comme origine le centre approximatif du grain (tracée sur l'image de gauche) est également représenté.

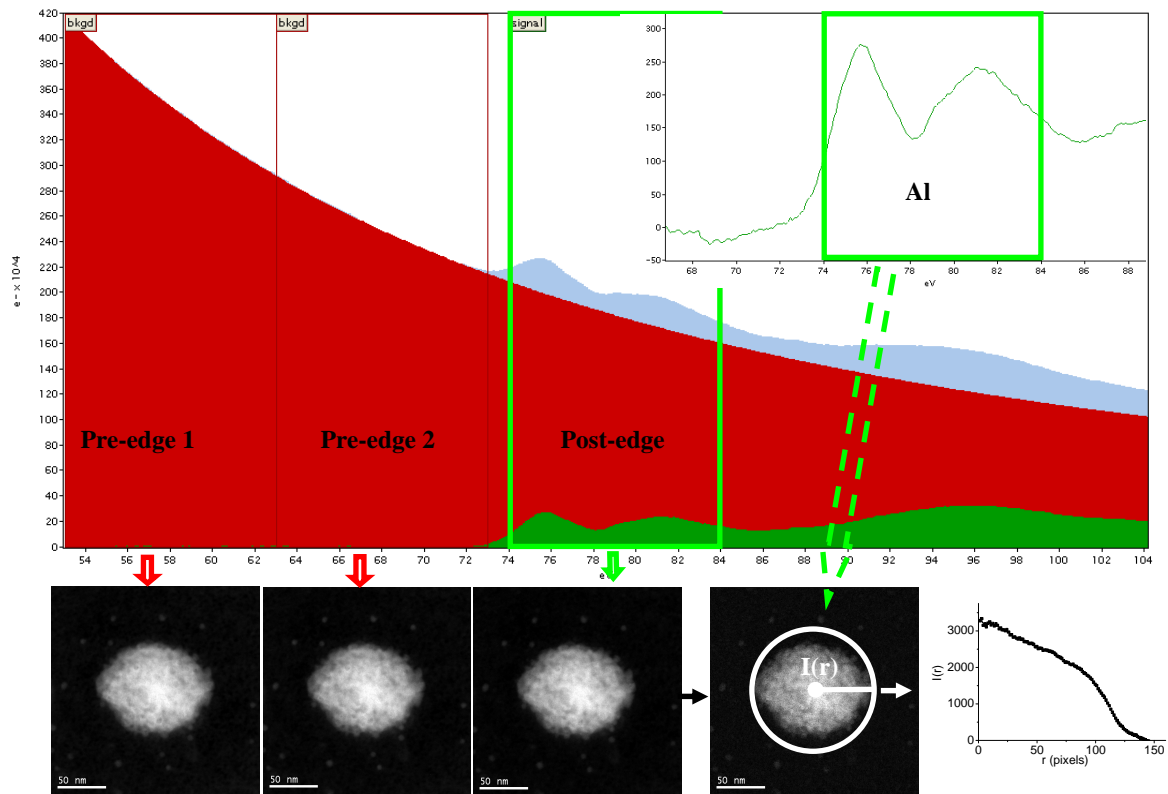


Figure 42 : En haut : le spectre EELS enregistré sur le grain poreux d'alumine au voisinage du seuil L_{23} de l'Al montrant le choix des fenêtres d'énergie utilisées pour acquérir les images filtrées en mode EFTEM. En bas : les trois images filtrées correspondantes, les deux premières avant seuil et la troisième après seuil, ainsi que la carte chimique 2D de l'aluminium calculée en utilisant la méthode des trois fenêtres. La variation radiale de l'intensité moyenne (calculée sur un cercle ayant comme origine le centre approximatif du grain) avec la distance par rapport au centre, est également représentée. Aucun palier n'est observé dans les zones les plus épaisses situées au voisinage du centre de grain.

En analysant les cartes chimiques 2D obtenues par la méthode des trois fenêtres (dont un exemple est présenté dans la Figure 42), nous constatons que l'intensité diminue progressivement à partir du centre du grain et surtout qu'aucun palier n'est observé pour les fortes épaisseurs. Ceci laisse supposer que la contribution des diffusions multiples qui induirait une saturation de l'intensité dans les zones épaisses est négligeable également pour cet échantillon. Comme il s'agit en plus d'un échantillon faiblement cristallisé, la condition requise par la technique de tomographie en termes de relation de proportionnalité entre l'intensité des images 2D et le signal d'intérêt est également respectée.

De la même manière que précédemment, une comparaison directe des deux reconstructions (de la densité moyenne et de l'Al) est également possible, car elles sont toujours calculées à partir des séries de tilt corrélées spatialement. Comme illustré dans la Figure 43, ceci peut être réalisé section par section en choisissant une direction de coupe arbitraire et en analysant conjointement les contours du grain et les pores internes dans la

coupe correspondante (les deux étant déterminés par une simple procédure de segmentation des données ayant comme but de séparer la matière du vide). Une deuxième possibilité est de comparer les représentations surfaciques 3D du grain dans les deux reconstructions (Figure 44). Les deux types de comparaison montrent que les deux reconstructions sont similaires, surtout en ce qui concerne la surface externe, avec cependant une morphologie du grain et un réseau poreux moins bien définis pour le volume élémentaire à cause d'un rapport signal sur bruit plus faible. Cette similitude illustre une fois de plus la pertinence de la méthodologie de travail utilisée en tomographie analytique lorsque cette technique est appliquée à des échantillons faiblement cristallisés et d'épaisseur maximum ne dépassant pas le libre parcours moyen inélastique des électrons.

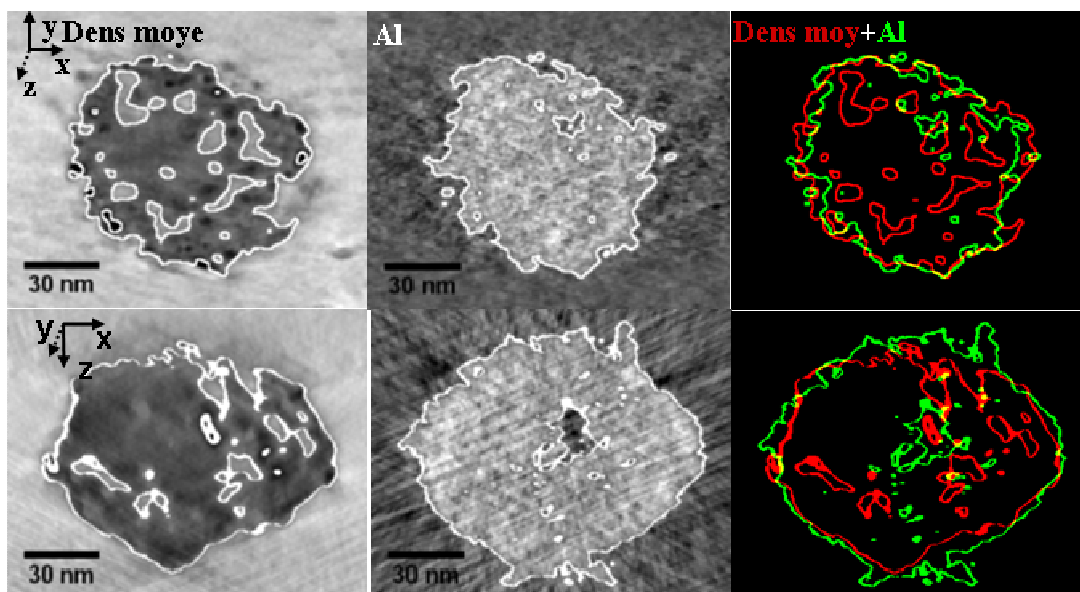


Figure 43 : Exemples de sections xy (en haut) et xz (en bas), avec z la direction du faisceau électronique, extraites à la même profondeur de la reconstruction Zero-Loss (à gauche) et de celle élémentaire de l'Al (au milieu). Le contour externe du grain et les pores visibles dans ces sections, déduits en utilisant une procédure de détection des contours, sont tracés en blanc sur les sections correspondantes; en les superposant section par section (les figures de gauche, avec la densité moyenne en rouge et l'Al en vert), nous pouvons constater que, si la forme 3D externe du grain est similaire dans les deux reconstructions, ce n'est pas vraiment le cas du réseau poreux interne, beaucoup moins net et donc difficile à modéliser dans la reconstruction chimique, à cause d'un rapport signal sur bruit beaucoup plus faible et d'une résolution 3D inférieure.

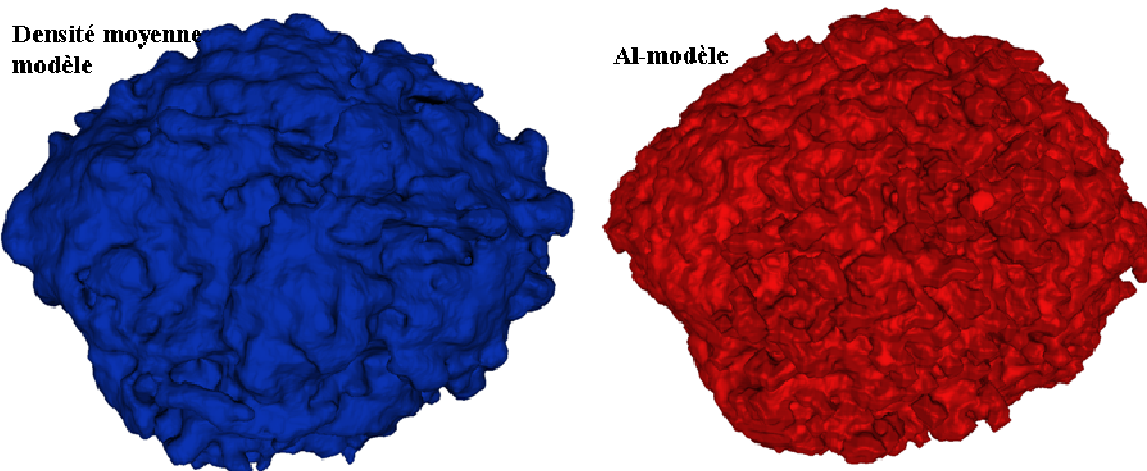


Figure 44 : Modélisations 3D du grain d'alumine poreux choisi comme échantillon étalon qui ont été déduites à partir de la reconstruction de la densité moyenne (en bleu) ou du volume chimique 3D de l'alumine calculé par tomographie analytique (en rouge). La surface rugueuse de la deuxième représentation surfacique n'a pas d'origine physique, elle est due à une incertitude plus importante dans la détermination de la surface de séparation entre la matière et le vide en ce qui concerne la cartographie 3D de l'Al.

3.6. Résolution atteinte dans les volumes chimiquement sélectifs

En plus de la mise en place d'une exploitation quantitative des reconstructions 3D chimiques décrite précédemment, la deuxième grande avancée obtenue dans ce travail de thèse est l'amélioration de la résolution spatiale dans le mode analytique presque d'un ordre de grandeur. Pour justifier ce résultat marquant, une procédure de quantification de ce paramètre doit être mise en place. Qualitativement, comme pour toute technique tomographique, la résolution 3D dans les reconstructions finales dépend de la résolution 2D dans les projections initiales (ici il s'agit des images EFTEM), des caractéristiques de l'échantillon (en particulier de son diamètre moyen) et de la géométrie d'acquisition de la série de tilt (le nombre de projections et l'angle de tilt maximum). Il est important de préciser que, du fait que l'intervalle angulaire balayé n'est pas complet, la résolution 3D dans les reconstructions est anisotrope (ce qui a été expliqué dans le premier chapitre). Comme la moins bonne résolution est celle obtenue dans la direction du faisceau électronique, c'est à cette valeur qu'on va toujours faire référence dans la suite de ce sous-paragraphe et dans les chapitres suivants.

Une première estimation de la résolution 3D analytique peut être obtenue empiriquement en analysant les reconstructions 3D chimiques (de préférence en représentation RGB si on a plusieurs éléments d'intérêt) section par section. L'idée est de déterminer le détail « chimique » le plus petit que nous pouvons encore résoudre. Ce détail peut être associé à un fort gradient de concentration a priori connu, comme par exemple au

niveau des pores du réseau poreux interne qui a été déterminé avec exactitude en analysant la reconstruction ZL. Evidemment, cette valeur de la résolution obtenue de manière empirique est très subjective, de plus, on n'a pas la certitude de l'avoir dans toutes les directions de la reconstruction.

Une deuxième valeur de la résolution limite en tomographie analytique peut être obtenue de manière analytique en combinant la résolution des images 2D chimiques de la série de tilt avec celle de l'approche tomographique. La première est la résolution limite dans la direction de l'axe de tilt (l'axe x) et la deuxième intervient plutôt dans le plan perpendiculaire à l'axe de tilt (le plan yz , voir la description de la résolution en tomographie du chapitre I). La résolution totale peut s'écrire sous la forme¹³⁵ : $R_{total} = \sqrt{R_{EFTEM}^2 + R_{tomo}^2}$. La première dépend des conditions expérimentales utilisées pour acquérir les images EFTEM (l'angle de collection, la taille du pixel, la tension d'accélération, le coefficient d'aberration chromatique, la largeur des fenêtres énergétiques choisies), ainsi que d'une caractéristique de l'échantillon, en particulier la position en énergie du seuil d'ionisation de l'élément sondé. Cette résolution a été calculée en utilisant les relations données par Krivanek¹⁷⁹ qui sont implémentées dans le script « Spatial Resolution of ESI images »¹⁸⁰ fonctionnant sous Digital Micrograph. A titre informatif, pour les échantillons que nous avons étudiés dans ce travail de thèse, cette résolution 2D limite se situe autour de 2 nm pour les silice-alumine et 6 nm pour les alumine-oxyde de titane. Elle n'influe pas beaucoup sur la résolution totale dans le premier cas, mais a certainement une contribution non-négligeable dans le deuxième, comme il sera montré dans le chapitre correspondant. À l'origine de cette valeur élevée de la résolution limite pour la deuxième famille d'échantillon se trouve essentiellement la position en énergie lointaine du seuil K du Ti.

Comme expliqué précédemment, la deuxième valeur qui intervient directement dans le calcul de la résolution 3D analytique est la résolution de l'approche 3D, donc celle du mode tomographique lui-même. Les facteurs limitant ici sont la géométrie de l'acquisition (le nombre de projections et l'angle de tilt maximum) et le diamètre de l'échantillon. Pour la déterminer nous pouvons soit utiliser les relations analytiques données dans le chapitre I, soit effectuer un traitement numérique du signal contenu dans la reconstruction de la densité moyenne. Pour utiliser cette dernière approche, par rapport à d'autres méthodes existantes dans la littérature et utilisées couramment en tomographie¹⁸¹, une nouvelle méthode a été mise en place récemment par Grigorieff et al.¹⁶³ Elle est basée sur le calcul dans l'espace de Fourier d'une fonction de corrélation entre des voxels voisins (FNC, abréviation de « Fourier

Neighbor Correlation ».) L'utilisation de l'application correspondante (*rmeasure*) permet d'estimer en particulier la résolution limite dans la reconstruction ainsi que le rapport signal sur bruit. Dans notre cas, nous avons choisi de représenter nous-mêmes le module de la FNC en fonction de la fréquence spatiale et de définir cette résolution limite à une décroissance de 50% par rapport à sa valeur maximale⁷⁷. A titre illustratif, cette démarche est illustrée dans la Figure 45, avec une fonction FNC calculée à partir de la reconstruction ZL de l'un des échantillons de silice-alumine.

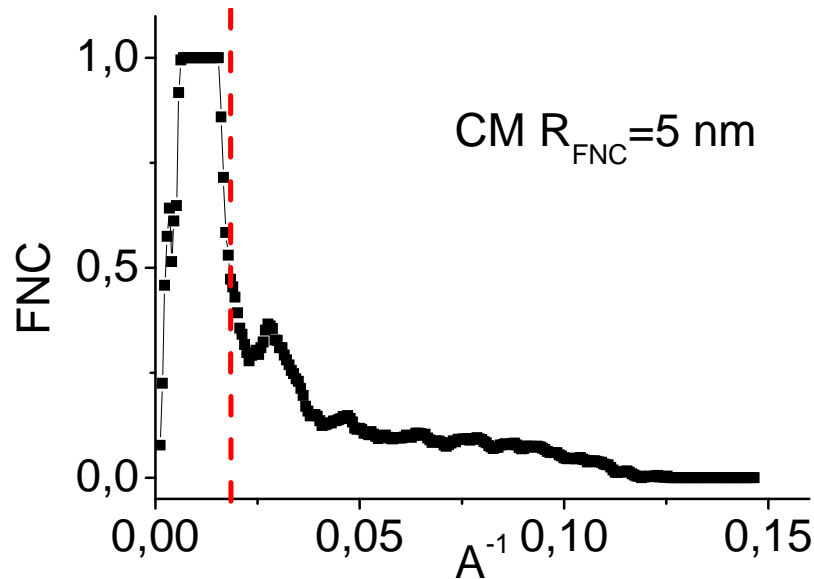


Figure 45 : Estimation numérique de la résolution de l'approche 3D (du mode tomographique) en utilisant la fonction de corrélation entre des voxels voisins (FNC) définie sur la reconstruction de densité moyenne. Le module de cette fonction FNC est tracé en fonction de la fréquence spatiale. La résolution (en Å⁻¹) est définie pour une décroissance de ce module de 50% par rapport à sa valeur maximale.

3.7. Conclusion

En résumé, nous avons commencé ce chapitre en présentant la démarche intégrale à suivre en tomographie analytique pour passer de l'ensemble des séries de tilt enregistrées expérimentalement aux reconstructions 3D élémentaires. Toutes les étapes nécessaires, en particulier l'acquisition, le calcul des projections chimiques, leur alignement et finalement le calcul des volumes ont été explicitement présentées, ainsi que les difficultés qui interviennent au cours du traitement. De manière plus générale, l'ensemble des difficultés et limitations de cette nouvelle technique (reliées aux conditions expérimentales ou aux caractéristiques de l'échantillon), ont été abordées au cours de ce chapitre. Une méthode de quantification des reconstructions chimiques permettant de déterminer des paramètres à caractère 3D mais chimiquement sélectifs, a été également présentée. Un effort particulier a été entrepris pour valider l'hypothèse de linéarité entre l'intensité dans les tomogrammes analytiques et

l'épaisseur de matière traversée sur deux objets de composition chimique homogène : l'un de forme régulière, l'autre plus proche des catalyseurs hétérogènes réels. Nous avons clairement montré sur ces deux exemples que la méthodologie proposée permet d'obtenir des cartographies tridimensionnelles chimiquement sélectives conformes à la géométrie de l'objet. Finalement, les méthodes utilisées pour déterminer la résolution 3D analytique ont été explicitement décrites, car il s'agit d'un paramètre clé qui est au cœur de ce travail de thèse dédié au développement de la tomographie analytique à l'échelle du nanomètre.

Chapitre IV : Étude par tomographie analytique des supports de catalyseurs de type silice-alumine

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par tomographie électronique en mode analytique sur une série de supports de catalyseurs de type silice-alumine amorphe. Le but était d'étudier la distribution spatiale du silicium et de l'aluminium l'un par rapport à l'autre mais également par rapport au réseau poreux engendré par le support. Cette information est cruciale pour comprendre et optimiser les propriétés et performances dans des applications spécifiques. En particulier pour ce type de support, une acidité est créée quand des liaisons Al-O-Si sont créées. Il s'agit donc de déterminer, en fonction de la méthode de préparation, l'homogénéité du mélange silice-alumine en surface responsable de son activité catalytique acide. À première vue, il s'agit d'échantillons « faciles » pour les observations par imagerie filtrée EFTEM, en sachant que le silicium et l'aluminium sont chacun présents dans un composé et absents dans l'autre et de plus leurs proportions dans tous les échantillons à étudier sont relativement proches. D'autre part, les seuils de pertes d'énergie correspondants (de type L_{23}) sont situés dans le domaine des pertes d'énergies lointaines mais pas très éloignées de celui des pertes proches, ce qui est plutôt favorable du point de vue de l'acquisition. Ceci nous permettra de travailler avec des temps d'exposition raisonnables en sachant que le nombre d'électrons inélastiques détectés à ces énergies est encore relativement important (voir la forme d'un spectre EELS dans le chapitre I). Cependant, la proximité des deux seuils pour l'Al et le Si (25 eV de différence) induit une superposition des deux signaux chimiques, ce qui complique l'extraction du fond continu, comme il sera expliqué en détail dans ce chapitre.

Le premier but de ce chapitre est de démontrer que la mise en œuvre de la tomographie électronique en mode analytique est bien possible et que son application à des catalyseurs réels apporte des informations d'une grande utilité pour la compréhension de leurs propriétés catalytiques. Il s'agit en particulier d'informations doublement sélectives, chimiquement et spatialement, qui peuvent être analysées simultanément car les reconstructions chimiques obtenues sont corrélées spatialement l'une à l'autre. Ceci est possible grâce à l'acquisition des séries de tilt en mode EFTEM, mode qui a la possibilité de distinguer plusieurs éléments avec des numéros atomiques proches qui sont impossibles à séparer par d'autres techniques (BF, HAADF).

4.1. Caractéristiques générales des échantillons étudiés

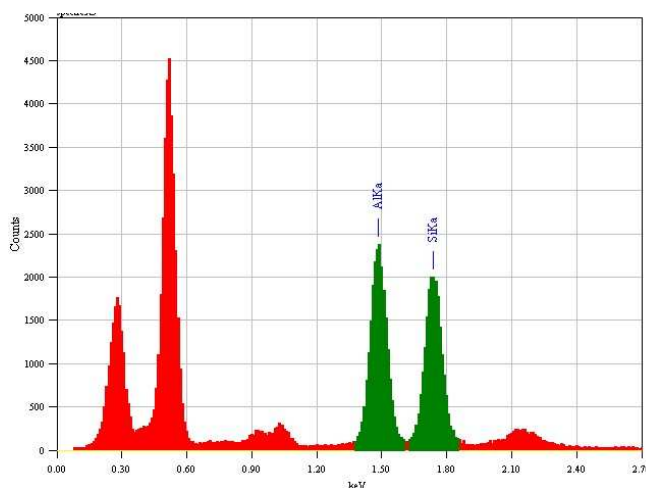
Les supports de catalyseurs de silice-alumine amorphes sont couramment utilisés dans le domaine de la catalyse acide des hydrocarbures. Ils sont mis en œuvre dans des procédés qui présentent un fort intérêt industriel, comme par exemple l'hydrocraquage de distillats sous vide ou l'isomérisation d'alkyl-benzène¹⁸². L'activité catalytique de type acide est provoquée par l'homogénéité du mélange à l'échelle atomique entre l'alumine et la silice. L'idée de base dans la synthèse de ce type de support est d'obtenir un mélange le plus homogène possible à l'échelle nanométrique entre les deux oxydes. L'homogénéité est fortement dépendante du mode et des paramètres de synthèse. La méthode habituelle de caractérisation de leur homogénéité est la micro-analyse par sonde électronique dans un microscope en transmission. Cependant cette méthode génère peu de signal, une mauvaise résolution spatiale et des informations qui ne sont pas vraiment spécifiques à la surface¹⁸³.

Les études par tomographie électronique en mode analytique ont été réalisées sur une série de cinq supports de catalyseurs silice-alumine obtenus par différentes méthodes de préparation. L'idée centrale de l'étude était de quantifier, en fonction de la méthode de préparation, l'homogénéité du mélange entre les deux oxydes ou encore de résoudre, dans la mesure du possible, la distribution des deux composés par rapport à la surface des pores. Les échantillons sont référencés comme suit :

- CM – échantillon préparé par comalaxage mécanique ;
- CM-T – échantillon préparé par comalaxage et ensuite soumis à un traitement thermique ;
- SP – échantillon obtenu par une méthode de type « sol- poudre » ;
- SP-T – échantillon obtenu par la méthode « sol-poudre » et ensuite soumis à un traitement thermique ;
- CG – échantillon synthétisé par la méthode « co-gel ».

Comme souligné dans l'introduction de ce chapitre, une particularité importante de ces échantillons est que les concentrations en silice et alumine sont comparables (40% / 60%), à l'exception de l'échantillon CG qui a une concentration de 30% silice et 70% alumine. Ils peuvent donc être considérés, à première vue, comme des « échantillons faciles » pour une étude par spectroscopie aux deux seuils d'ionisation L_{23} du Si et de l'Al, car les signaux correspondant à la diffusion inélastique sont comparables pour les deux (en sachant que les sections efficaces de diffusions ne sont pas non plus très différentes). La concentration moyenne relative des deux composés, très utile pour l'interprétation des données, a été

obtenue pour chaque objet étudié par spectrométrie EDX, en enregistrant un spectre sur l'ensemble de l'échantillon. Nous présentons comme exemple le spectre moyen enregistré sur le grain étudié ensuite par tomographie analytique correspondant à l'échantillon CM-T. Même sans procéder à la quantification, il est facile d'observer, en comparant les raies K correspondantes, que les concentrations en Si et Al sont très similaires. Cette caractéristique est commune pour tous les objets étudiés de cette famille de catalyseurs mixtes.



Échantillon	EDX	
	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)
CM	40	60
CM-T	40	60
SP	45	55
SP-T	45	55
CG	65	35

Figure 46 : Spectre typique de rayons X émis caractéristique de la famille de silice-alumine étudiée par tomographie analytique. Il s'agit en particulier d'un spectre moyen enregistré sur l'ensemble du grain choisi pour l'étude par tomographie analytique appartenant à l'échantillon CM-T. Qualitativement, ce spectre illustre le fait que les concentrations de Si et Al sont comparables pour cet échantillon. Dans le tableau nous présentons les proportions de silice et d'alumine déterminées à partir des concentrations moyennes de Si et Al déduites par spectrométrie EDX sur les cinq grains étudiés par tomographie analytique.

Tous ces échantillons étant sous forme de poudre, leur préparation préliminaire avant les caractérisations par tomographie électronique a été faite de la manière suivante : l'échantillon a été broyé, dispersé dans un solvant (systématiquement l'éthanol) et passé dans un bain à ultrasons. Ensuite une goutte de la suspension ainsi obtenue a été déposée sur un support typique de microscopie, une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone présentant des trous d'une taille moyenne de 200 nm. Finalement une goutte d'une solution colloïdale de billes d'or de taille calibrée (5nm) a été rajoutée sur l'ensemble membrane – échantillon. Ces billes d'or seront ensuite utilisées comme « fiduciaux markers » (ou points de référence) pour l'alignement fin des images de la série de tilt Zero-Loss.

4.2. Choix des conditions expérimentales EFTEM : définition d'une méthode empirique pour séparer les signaux chimiques de l'Al et du Si

Après avoir calibré le spectromètre en utilisant la position en énergie du pic ZL, un spectre EELS a été acquis pour tous les échantillons étudiés au voisinage des seuils d'ionisation L_{23} de l'Al et du Si, avec une dispersion énergétique du spectromètre de 0,10 eV. Ce spectre a été utilisé pour obtenir une deuxième estimation des concentrations relatives des éléments d'intérêt (la première étant obtenue par EDX) mais surtout pour définir les positions et les largeurs des fenêtres d'énergie utilisées pour l'acquisition des images filtrées. Le choix de ces paramètres pour les échantillons de silice-alumine a été imposé par un compromis, ce qui nous a conduit à travailler en particulier systématiquement avec une largeur des fenêtres de 10 eV. D'une part, il faut utiliser des fenêtres relativement larges pour avoir suffisamment de signal dans les images filtrées (même si cela est au détriment de la résolution spatiale, comme expliqué dans le chapitre III) ; d'autre part, il faut éviter autant que possible la superposition des fenêtres considérées pour les deux éléments et également la région des plasmons qui complique l'estimation du fond avant le seuil de l'Al. En ce qui concerne les positions en énergie des fenêtres, elles ont été centrées dans un premier temps sur les valeurs suivantes : 59 eV, 70 eV et 81 eV pour l'Al, respectivement 88 eV, 99 eV et 110 eV pour le Si (Figure 47).

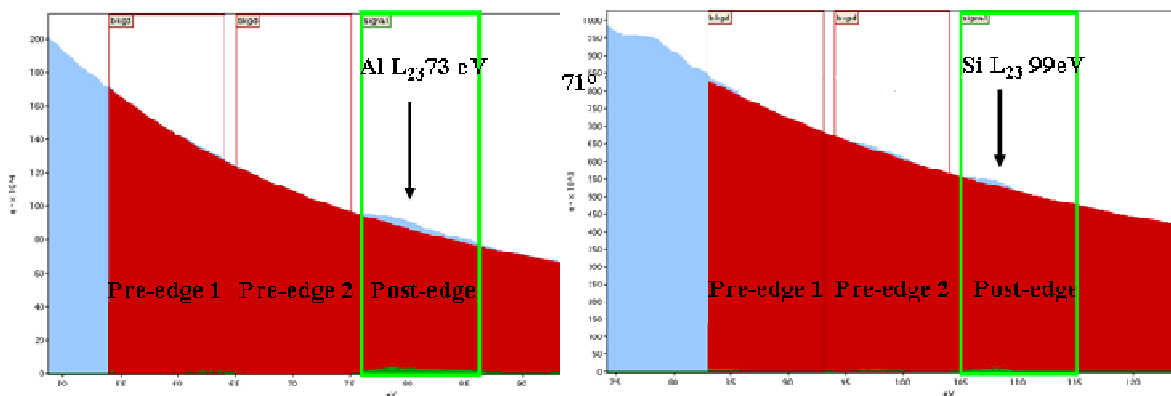


Figure 47 : Spectres EELS illustrant les seuils d'ionisation L_{23} de l'Al (valeur moyenne à 73eV) et du Si (99eV). Le choix des fenêtres d'énergie (de largeur 10 eV) pour l'acquisition des images filtrées correspondantes est schématisé sur les deux spectres. Ces paramètres d'acquisition ont été utilisés expérimentalement pour tous les échantillons de la famille de silice-alumine étudiés dans ce travail de thèse.

Comme expliqué précédemment, pour obtenir des projections chimiquement sélectives dans lesquelles les intensités sont directement proportionnelles aux concentrations correspondantes (ce qui consiste à vérifier l'exigence de base de la tomographie), la meilleure méthode d'acquisition des images filtrées est la méthode des « trois fenêtres ». Elle permet une réelle estimation du fond du spectre au niveau du seuil d'ionisation considéré et permet l'extraction d'un signal chimique quantitatif. Cependant, dans notre cas les seuils L_{23} de l'Al et du Si sont assez proches, la différence en énergie entre les deux étant d'environ 25 eV. De plus, le signal correspondant au seuil de l'Al s'étale pratiquement sur 50 eV (voir le spectre EELS de boehmite pur, Figure 42 page 93) et se superpose sur le signal du seuil du Si. Même si le signal de l'Al décroît assez rapidement, il n'est pas entièrement négligeable au niveau du Si. À cause de sa structure fine il rend délicate l'estimation du fond à extraire pour obtenir le signal de nature chimique correspondant au Si. Une méthode spécifique, qui soit applicable à l'ensemble des images de la série de tilt, doit donc être mise en place à ce niveau pour permettre le calcul des images chimiques 2D du Si. L'élément clé à prendre en considération ici est la connaissance préalable du signal de l'Al (autrement dit, de la structure fine de son seuil) au niveau du seuil du Si. En effet, pour les méthodes de préparation des échantillons analysés, la silice et l'alumine sont attendus généralement séparés spatialement et aucun composé ternaire n'est suspecté être présent. Ceci a été fortement suggéré par les résultats obtenus en utilisant les autres techniques de caractérisation ayant servi pour leur caractérisation préliminaire, comme par exemple l'XPS et leur activité catalytique acide modérée.

Méthode empirique pour l'extraction du signal EELS du Si dans les composées mixtes silice-alumine en extrapolant le signal de l'Al (R-map)

En analysant attentivement les spectres EELS enregistrés sur un échantillon pur d'alumine à différents angles de tilt, nous avons pu constater que le signal de l'Al au niveau de la fenêtre f_6 (correspondant à la fenêtre post-edge du Si choisie pour les composés mixtes) est monotone et décroissant (Figure 48). C'est cette observation corrélée au fait que les atomes d'Al sont présents dans les échantillons mixtes dans exactement le même composé chimique (donc leur contribution au spectre doit être identique), qui sont à la base de la définition de cette méthode. Pour pouvoir la mettre en place en mode image, la première étape est de quantifier cette décroissance entre deux énergies particulières d'un spectre EELS enregistrés sur un échantillon pur d'alumine (l'alumine ayant servi de précurseurs pour la synthèse des échantillons mixtes comalaxés et sol-poudre). Il s'agit en particulier des centres

des fenêtres énergétiques $f5$ et $f6$ (définies dans un premier temps comme étant les fenêtres pre-edge 2 et post-edge pour le seuil L_{23} du Si, voir Figure 49). En calculant le rapport entre les signaux EELS moyennés sur ces fenêtres pour une multitude d'angles de tilt (comme illustré dans la Figure 48), nous avons constaté que ce rapport est presque constant et égal à :

$$R = \frac{f6}{f5} = 0,77 \pm 0.03.$$

Précisons encore une fois que ce calcul a été réalisé en considérant les signaux moyens des fenêtres calculés des spectres EELS et non ceux déduits à partir des images filtrées.

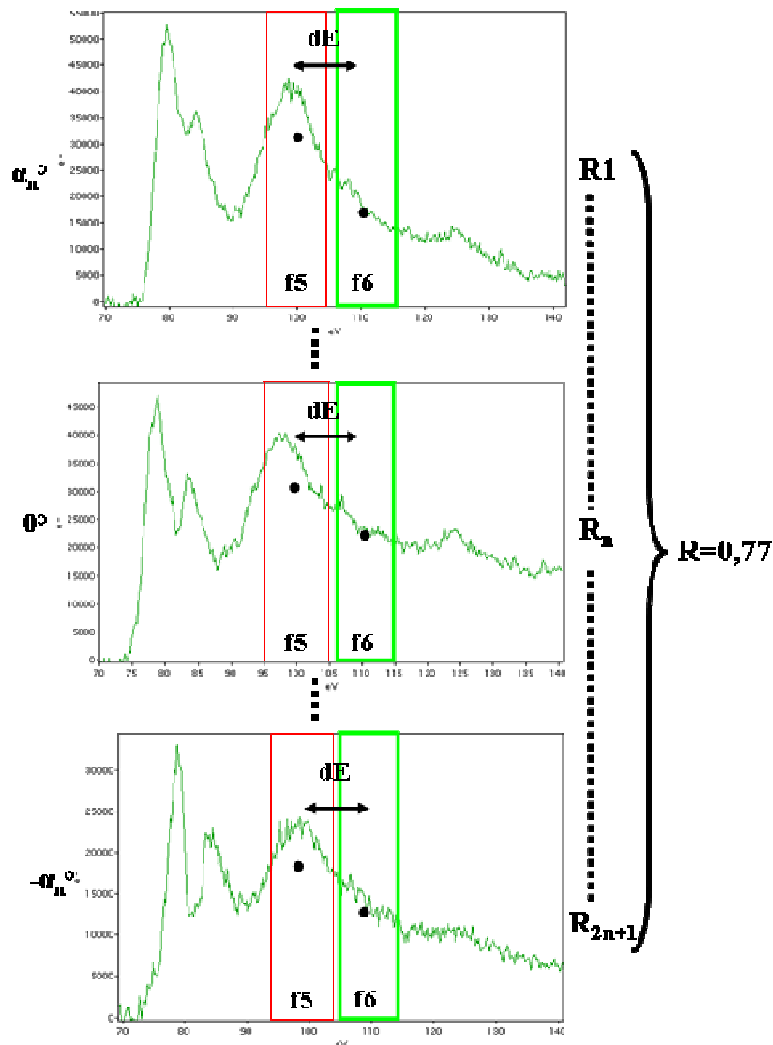


Figure 48 : Schéma illustrant la détermination expérimentale du rapport R entre les signaux chimiques de l'Al aux positions énergétiques définies par les fenêtres $f6$ et $f5$ (positions 99 et 110 eV, largeur 10 eV). La valeur donnée pour R représente une moyenne des valeurs obtenues pour une série de spectres EELS enregistrés sur l'ensemble d'un grain d'alumine pur à différents angles d'inclinaison. Pour chaque angle, le signal moyen de l'intervalle a été considéré dans le calcul, et ceci pour les deux fenêtres (ces signaux moyens sont représentés par les points noirs sur les schémas ci-dessus).

Dans la Figure 49 nous présentons cette fois ci un spectre EELS typique d'un échantillon mixte sur lequel les fenêtres d'énergie $f1$, $f2$, $f3$, $f5$, $f6$, de largeur 10 eV et positions données antérieurement sont schématisées. Comme expliqué précédemment, elles ont été utilisées pour acquérir des images filtrées en mode tomographique au voisinage des seuils d'ionisation L_{23} du Si et de l'Al. La fenêtre $f4$ est retirée volontairement car l'image filtrée correspondante n'est plus utilisée dans la suite pour le calcul des cartographies chimiques 2D du Si et Al (les « projections chimiques »).

En utilisant les images filtrées d'annotations identiques aux fenêtres correspondantes, nous pouvons extraire:

A) en utilisant $f1$, $f2$, $f3$ et la méthode des trois fenêtres : le signal de l'Al en mode image (autrement dit la cartographie chimique de l'Al), et ceci pour chaque angle de tilt ;

B) en utilisant $f1$, $f2$, $f5$ et la méthode des trois fenêtres : une image $f5'$ correspondant au signal de l'Al au niveau de la fenêtre pre-edge 2 du Si.

C) à partir de $f1$, $f2$, $f6$ et en utilisant la même méthode : une image $f6'$ qui représente le signal de l'Al auquel se rajoute celui du Si au niveau de la fenêtre post-edge du Si.

Avec la cartographie chimique de l'Al déjà obtenue et les images $f5'$ et $f6'$ ainsi calculées, la multiplication de la fenêtre $f5'$ par R va nous donner la contribution du signal chimique de l'Al à l'image filtrée $f6$. En sachant que le fond a été déjà extrait en utilisant la méthode des trois fenêtres sur $f1$, $f2$, $f6$ (l'étape C) ci-dessus) la cartographie chimique 2D du Si peut être déduite en effectuant l'opération suivante :

$$Si_{map} = (f6_{110eV} - fond_{110eV}) - (Al_{110eV}) = (f6') - (f5' \cdot R)$$

Précisons que cette opération est réalisée sur des images filtrées c'est à dire calculée pixel par pixel sur ces images.

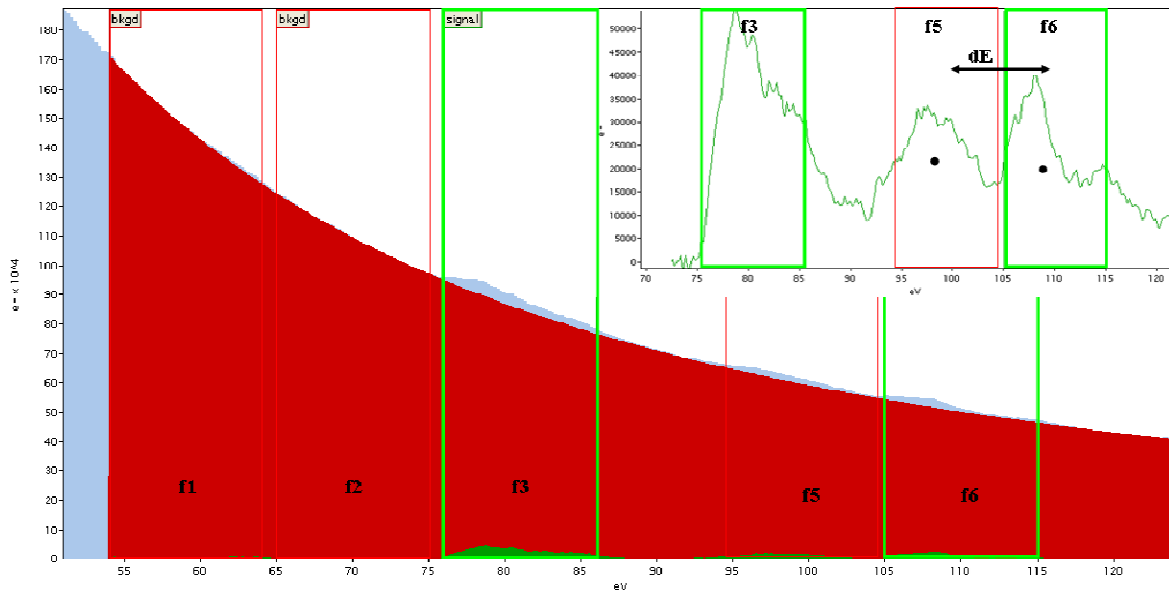


Figure 49 : Extraction du signal chimique du Si au niveau de sa fenêtre post-edge f_6 (110 eV) en estimant tout d'abord le fond du spectre EELS et ensuite la contribution du signal chimique de l'Al à cette énergie. Pour estimer le fond, nous avons utilisé les fenêtres f_1 et f_2 enregistrées avant le seuil d'ionisation de l'Al. En revanche, la contribution du signal chimique de l'Al à cette énergie a été déduite en considérant connue sa variation avec l'énergie (déterminée empiriquement par EELS en analysant un échantillon d'alumine pur à différents angles de tilt). Même si ici le calcul est schématisé en mode spectre, toutes ces opérations sont réalisées sur des images filtrées acquises expérimentalement ou déduites de celles-ci.

Finalement en ce qui concerne les conditions expérimentales, il est important de préciser que nous avons utilisé un faisceau électronique relativement intense afin d'obtenir un rapport signal sur bruit raisonnable dans les images filtrées ; cependant, aucun dégât d'irradiation n'a été observé en comparant deux images ZL enregistrées avant et après l'acquisition des séries de tilt. Une autre observation importante est le fait que la densité du rayonnement électronique a été gardée constante lorsque nous avons changé d'énergie pour passer des images filtrées au seuil d'Al à celles au seuil du Si. Ceci permet par la suite de comparer les valeurs absolues des intensités correspondantes dans les volumes reconstruits et de construire des cartographies chimiques relatives qui soient pertinentes du point de vue quantitatif. Enfin, notons que les temps d'exposition pour l'acquisition des images filtrées aux seuils du Si et de l'Al ont été différents (5 sec pour l'Al et 13 sec pour le Si), mais toutes les opérations décrites ci-dessus ont été réalisées sur des images normalisées en intensité (en nombre d'électrons par seconde).

4.3. Particularités de l'acquisition en mode tomographique et du traitement des séries de tilt; calcul des projections chimiques.

Même si pour l'extraction du signal de Si et l'obtention de ses cartographies chimiques 2D nous n'avons utilisé que deux fenêtres énergétiques, en particulier f_5 (définie comme étant la fenêtre pré-edge 2) et f_6 (la post-edge), l'acquisition des images filtrées au même angle de tilt a été réalisée dans une configuration « trois fenêtres » pour les deux éléments. Comme le temps total d'acquisition des images filtrées au même angle de tilt est non négligeable, la dérive de l'échantillon pendant leur acquisition peut devenir importante et influencer ainsi négativement sur la qualité des cartographies chimiques. Il est donc impératif de la contrôler et comme cela n'est pas vraiment possible, au moins de l'estimer à posteriori. Pour ce faire, nous avons choisi cette fois-ci d'encadrer les images filtrées enregistrées sur les seuils d'ionisation du Si et de l'Al par deux images ZL (voir la Figure 50). En comparant ces deux images, une détermination très précise de cette dérive non-souhaitable devient possible, et ceci pour chaque angle de tilt.

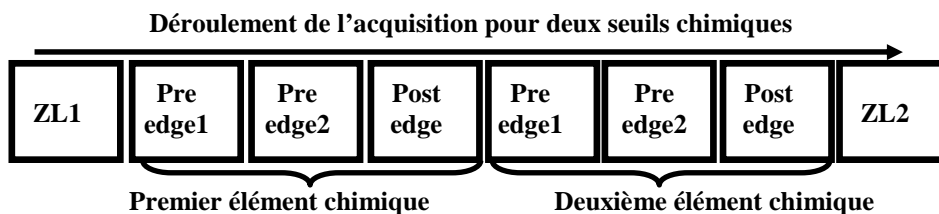


Figure 50 : L'ordre chronologique de l'acquisition des images filtrées correspondant au même angle de tilt. Dans cette étude, les deux éléments sont le Si et l'Al. L'acquisition à un angle de tilt donné commence par une image Zero-Loss et se termine par une autre image Zero-Loss en passant par les images filtrées enregistrées sur les seuils d'ionisation des éléments d'intérêt. Évidemment, le premier élément chimique sondé et celui dont l'énergie du seuil est la plus basse.

Concernant les angles de tilt extrêmes, les acquisitions en tomographie EFTEM sur l'ensemble des échantillons de la série silice-alumine ont été faites entre $\pm 71^\circ$ avec un incrément de 4° en mode Saxton¹⁷³; chaque série de projections contient donc 51 images. La taille en pixels des images filtrées a été à chaque fois de 512×512 . Comme il a été déjà évoqué dans le paragraphe précédent, les temps d'exposition des images filtrées aux seuils du Si et de l'Al ont été de 13 et 5 sec. respectivement, avec en plus un temps d'exposition pour les images ZL de 0,2 s. Avec ces caractéristiques, la durée totale de chaque acquisition a été d'environ 2h. La Figure 51 présente l'ensemble de huit images filtrées correspondant à l'angle de tilt 0° dans le cas de l'échantillon CM-T.

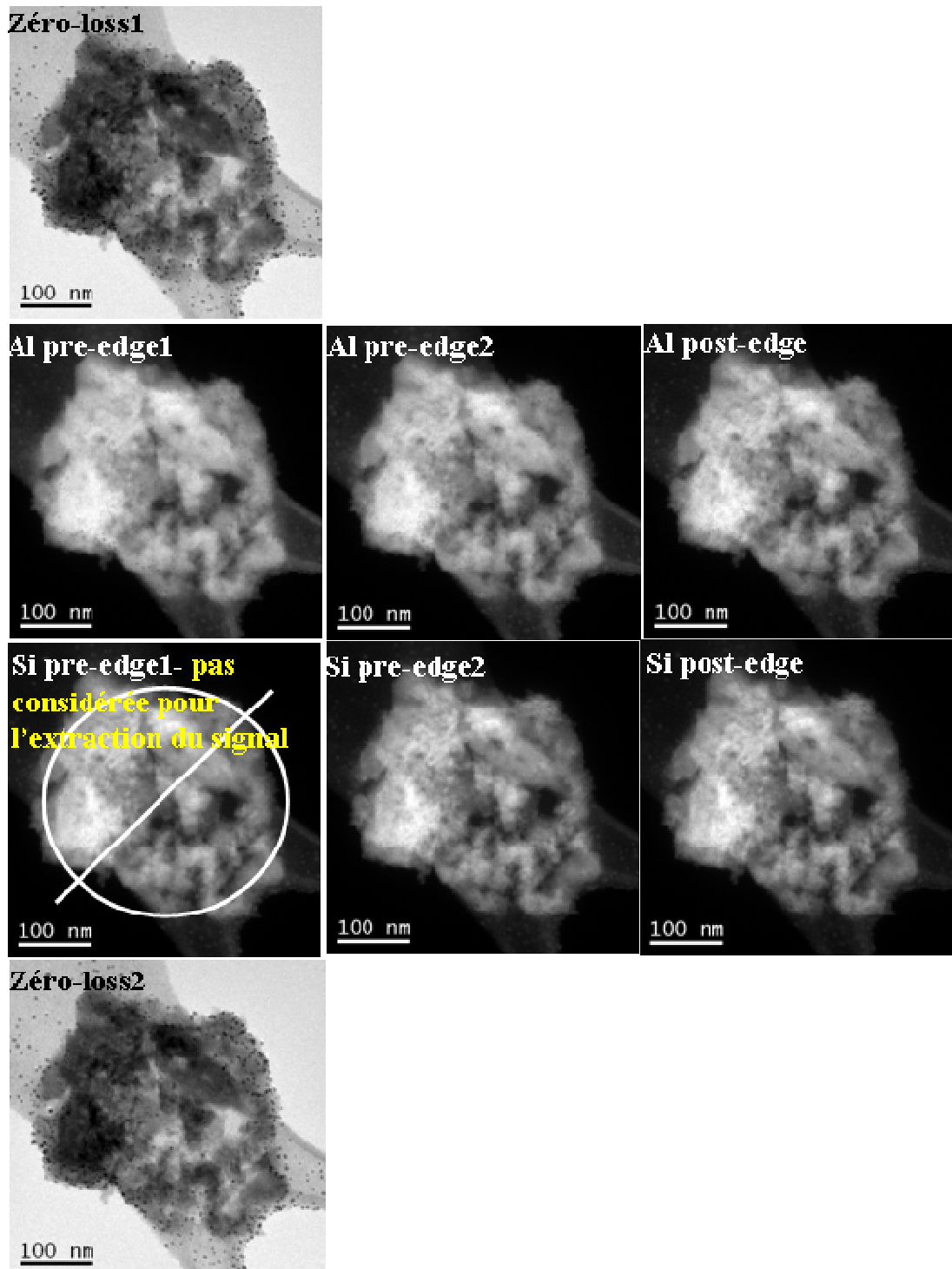


Figure 51 : Les images filtrées dans l'ordre de leur enregistrement au même angle de tilt sur l'échantillon CM-T. À chaque angle de tilt, les images filtrées acquises au voisinage des seuils du Si et de l'Al sont encadrées par deux images Zero-Loss. Les images filtrées acquises sur les seuils sont presque saturées pour pouvoir disposer ensuite d'un rapport signal/bruit maximum dans la projection chimique qui sera calculée. L'image pre-edge1 du Si est également acquise mais elle n'est pas utilisée pour l'extraction du signal. En comparant les deux images ZL, il est possible d'estimer la dérive de l'échantillon pendant l'acquisition des d'images filtrées à un angle de tilt donné.

Afin de donner une description complète et cohérente de la méthodologie de travail à utiliser en tomographie analytique (déjà détaillée dans le chapitre III), nous rappelons ici les éléments clé de la procédure globale d'alignement des images, en insistant plus sur les alignements spécifiques à cette étude. Comme expliqué auparavant, l'alignement doit être réalisé en deux étapes. La première étape consistant à aligner les images filtrées du même seuil pour extraire les cartographies chimiques correspondantes. Pour l'Al, ceci a été réalisé de la même manière que dans la méthode classique des trois fenêtres (en alignant les trois images, pre-edge1, pre-edge2 et post-edge) avec la particularité de garder la première image fixe. Pour le Si, il faut aligner cette fois-ci quatre images, en gardant fixe celle qui est au voisinage d'une image ZL qui est toujours une référence privilégiée à cause de son rapport signal sur bruit élevé. Pour obtenir des cartographies chimiques 2D du Si et de l'Al corrélées spatialement, l'idée de base est d'utiliser dans la mesure du possible une référence commune. Ceci est évidemment possible dans notre cas, car l'image filtrée *fI* intervient dans l'extraction des deux signaux et a été utilisée donc comme référence spatiale pour les deux procédures d'alignement. Évidemment, ces opérations consistant à corriger la dérive de l'échantillon entre deux images successives ont été réalisées pour chaque angle de tilt de l'échantillon avant le calcul des cartographies chimiques (par la méthode des trois fenêtres pour l'Al et en utilisant la méthode « R-map » pour le Si).

Le deuxième alignement consiste à aligner les images contenues dans la même série de projections pour les mettre dans une référence commune ; cette fois-ci, c'est l'angle de tilt qui varie d'une image à l'autre et non l'énergie comme précédemment. Comme expliqué dans le chapitre III, la première chose à faire est d'aligner très finement l'une des deux séries d'images ZL (en particulier la première, car c'est elle qui est enregistrée juste avant l'image filtrée *fI*). Pour ce faire, nous avons utilisé les billes d'or déposées sur la membrane supportant l'échantillon et créé un réseau spatial défini par leurs positions dans le logiciel IMOD. Comme expliqué dans le chapitre I, l'utilisation des points de référence permet d'aligner de manière très fine les images mais également de leur appliquer certaines corrections liées à la géométrie de l'acquisition. Une fois cet alignement réalisé, les différents paramètres d'alignement obtenus pour la série de tilt ZL sont ensuite appliqués aux séries de projections chimiques de l'Al et du Si. En effet, elles ont été calculées en gardant fixes les images *fI* qui sont enregistrées immédiatement après les images ZL, donc la dérive entre les deux devrait être négligeable en première approximation. Le résultat est trois séries de projections corrélées spatialement qui vont donner trois volumes également corrélés.

Une fois les séries de projections ZL, du Si et de l'Al calculées et alignées et avant de passer au calcul des volumes, nous avons vérifié pour tous les échantillons si l'exigence de la tomographie en termes de proportionnalité « intensité dans la projection chimique – nombre d'atomes » était respectée. Comme expliqué précédemment, il faut pour ceci comparer l'épaisseur maximale de l'échantillon (l'épaisseur maximale atteinte pour toutes les orientations de la série de tilt) au libre parcours moyen inélastique des électrons dans l'échantillon. Les résultats pour les cinq échantillons sont présentés dans le Tableau 1. Nous pouvons observer que le libre parcours moyen estimé en prenant en compte les concentrations de deux composés dans l'échantillon est différent uniquement pour l'échantillon CG (de rapport silice/alumine différent des autres). Concernant les épaisseurs maximales, elles sont comparables, à l'exception de l'échantillon CM dont le grain analysé est le plus petit. Généralement sur l'ensemble des échantillons et à tous les angles de tilt, le libre parcours moyen inélastique est supérieur à l'épaisseur traversée, ce qui correspond à des paramètres de diffusion moyens inférieurs à 1. Comme expliqué auparavant, dans ce cas nous pouvons considérer en première approximation que la contribution des diffusions multiples est négligeable et que les intensités dans les cartographies chimiques 2D sont proportionnelles au nombre d'atomes de l'élément sondé. En conséquence, le signal contenu dans ces images est susceptible d'être utilisé pour une reconstruction tomographique.

Tableau 1 : L'estimation du paramètre de diffusion t/λ pour les cinq échantillons étudiés. t représente l'épaisseur maximum de l'échantillon atteinte pour toutes les orientations de la série de tilt et λ le libre parcours moyen inélastique des électrons calculé en utilisant les relations d'Egerton (il s'agit d'une moyenne sur l'ensemble de l'échantillon).

Échantillon	t (nm)	λ (nm)	t/λ
CM	60	132	0.5
CM-T	135		1
SP	120		0.9
SP-T	128		1
CG	117	113	1

4.4. Reconstruction et représentation des volumes. Modélisation et analyse.

Comme cette partie sera dédiée à la présentation des résultats obtenus, nous tenons à rappeler que le but de l'étude par tomographie électronique de cette famille de silice-alumine est de caractériser l'homogénéité du mélange entre les deux composés en fonction de la méthode de préparation. La Figure 52 montre les projections ZL et celles chimiquement sélectives du Si et de l'Al à trois angles de tilt (-51° , 0° et 40°) pour tous les échantillons étudiés, dans l'ordre de l'homogénéité qu'ils sont supposés présenter. L'échantillon supposé être le plus hétérogène est présenté en premier et le plus homogène en dernier. En analysant visuellement l'ensemble des projections chimiques présentées dans cette figure, nous pouvons observer qualitativement que les projections du Si sont complémentaires de celles de l'Al. Ceci peut nous donner une première idée de l'homogénéité du mélange silice-alumine, mais sans que cette analyse soit vraiment concluante ou encore sans pouvoir obtenir des paramètres quantitatifs caractérisant leur distribution relative; ces images restent des projections 2D d'un nano-objet de morphologie et structure interne complexe. En revanche, ces trois séries de projections (ZL, Si et Al) sont utilisées pour calculer à travers l'approche tomographique des volumes correspondants, dans lesquels l'effet de projection disparaît et l'information recherchée se retrouve résolue spatialement.

Comme expliqué dans le chapitre I, l'utilisation des algorithmes itératifs dans le calcul des volumes est impérative pour les séries de projections chimiques qui contiennent peu de signal, mais également afin de diminuer les artefacts ayant pour origine un nombre réduit de projections (environ 51). En conséquence, toutes les reconstructions (densité moyenne, Al et Si) ont été calculées ici en utilisant le plugin TOMOJ implémenté dans le logiciel ImageJ. Nous avons testé les deux types d'algorithmes itératifs proposés, en particulier l'ART et le SIRT (pour leur description détaillée, voir le chapitre I). Nous avons constaté que le résultat du calcul par ART (méthode qui est réputée être moins stable mathématiquement) converge acceptablement après 15 itérations et la qualité du volume correspondant est comparable à celui obtenu par SIRT après 30 itérations. Comme cela correspond à une réduction du temps de calcul de 36h à 24h, nous avons préféré toujours utiliser les algorithmes de type ART avec 15 itérations et une taille de volume à calculer de $512 \times 512 \times 512$ voxels.

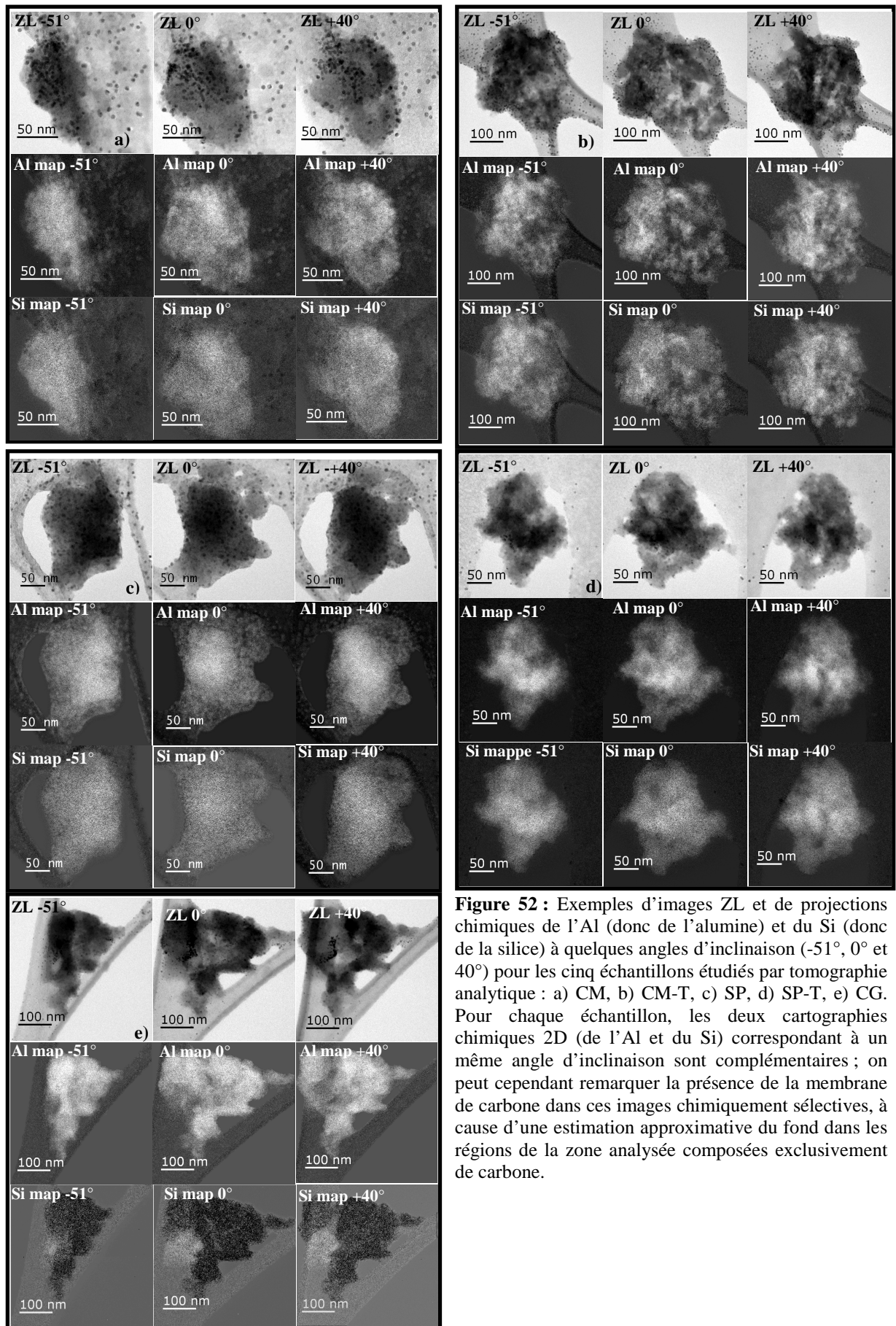


Figure 52 : Exemples d'images ZL et de projections chimiques de l'Al (donc de l'alumine) et du Si (donc de la silice) à quelques angles d'inclinaison (-51° , 0° et 40°) pour les cinq échantillons étudiés par tomographie analytique : a) CM, b) CM-T, c) SP, d) SP-T, e) CG. Pour chaque échantillon, les deux cartographies chimiques 2D (de l'Al et du Si) correspondant à un même angle d'inclinaison sont complémentaires ; on peut cependant remarquer la présence de la membrane de carbone dans ces images chimiquement sélectives, à cause d'une estimation approximative du fond dans les régions de la zone analysée composées exclusivement de carbone.

Pour analyser visuellement les reconstructions ainsi calculées, nous allons présenter systématiquement pour chaque échantillon deux sections orthogonales passant par le centre du volume reconstruit pour chaque reconstruction. Il s'agit en particulier de la reconstruction de la densité moyenne obtenue à partir la série de tilt ZL et de celles du Si et de l'Al obtenues à partir des séries de projections chimiques. Comme il a été déjà expliqué dans les chapitres précédents, la reconstruction ZL donne une information 3D sur la densité moyenne (si le contraste de diffraction est négligeable), tandis que les reconstructions du Si et de l'Al contiennent une information directe sur les distributions spatiales individuelles de l'alumine et de la silice. Plus particulièrement, en analysant les reconstructions de la densité moyenne nous pouvons déduire précisément la morphologie et le réseau poreux du catalyseur, analyse qui est facilitée par le rapport signal sur bruit élevé dans ces reconstructions. Ces informations sont plus difficilement accessibles dans les reconstructions chimiques, car le rapport signal sur bruit est plus faible. Cependant, les deux types d'informations (morphologique de la reconstruction ZL et chimique des reconstructions du Si et de l'Al) peuvent être superposées et analysées conjointement, en sachant que les trois reconstructions sont corrélées spatialement. Une représentation simultanée des trois peut être obtenue en associant une couleur à chacune : rouge pour l'Al, vert pour le Si et bleu pour la densité moyenne. Comme les densités de la silice et de l'alumine sont comparables, l'intensité dans la reconstruction de la densité moyenne est quasiment la même pour les deux et le fait de la sommer avec les reconstructions chimiques ne modifie pas les intensités relatives du Si par rapport à l'Al. Deux sections orthogonales des volumes chimiques relatifs ainsi obtenus sont également représentées pour chaque échantillon ; leur analyse va souligner une fois de plus l'intérêt d'une telle représentation combinée, celui de profiter de la bonne définition de l'objet dans une reconstruction ZL.

Nous commençons avec la présentation du premier échantillon, l'échantillon CM préparé par comalaxage mécanique, qui est censé être le plus hétérogène. La Figure 53 présente deux sections orthogonales pour chacune des trois reconstructions. Dans la reconstruction ZL, l'information sur la densité moyenne est portée par les voxels sombres (les petits cercles sombres correspondent aux billes d'Au de 5 nm). En revanche, dans les reconstructions élémentaires du Si et de l'Al (et donc dans les sections correspondantes), l'information sur la présence de ces éléments à un endroit donné est portée par les voxels clairs. Une analyse visuelle comparative de l'ensemble des sections extraites des reconstructions du Si et de l'Al montre que ces sections sont bien complémentaires. Cette

complémentarité est largement plus évidente ici que sur les cartographies chimiques 2D, car on n'a plus l'effet de superposition et en plus le rapport signal sur bruit est plus élevé que dans les projections initiales (à cause de la redondance de l'information dans un tomogramme toujours calculé à partir de plusieurs projections). En particulier, nous constatons que dans le grain analysé la silice est plutôt située au centre et est entourée par l'alumine. Pour mieux observer ceci, une représentation relative 3D a été réalisée (Figure 54) dans laquelle on combine, comme expliqué précédemment, les informations de natures morphologique et chimique. Cette fois-ci les bords de l'objet sont mieux définis et la distribution relative des deux (avec la silice en vert et l'alumine en rouge) est bien plus nette. Comme résultat essentiel de cette analyse qualitative, nous concluons que dans ce grain la silice est moins poreuse et située au centre du grain, en formant un noyau entouré par l'alumine, bien plus poreuse et sous la forme d'une couche. Une hypothèse assez plausible serait que la structure du grain est imposée par la silice, tandis que la porosité est dictée par l'alumine. En effet, cette dernière est plus présente au niveau des grands pores, tout en étant poreuse elle-même. La modélisation analytique correspondante (Figure 55) permet encore une meilleure visualisation de l'enveloppement par l'alumine (très présente en surface) de la silice (avec une structure plutôt compacte).

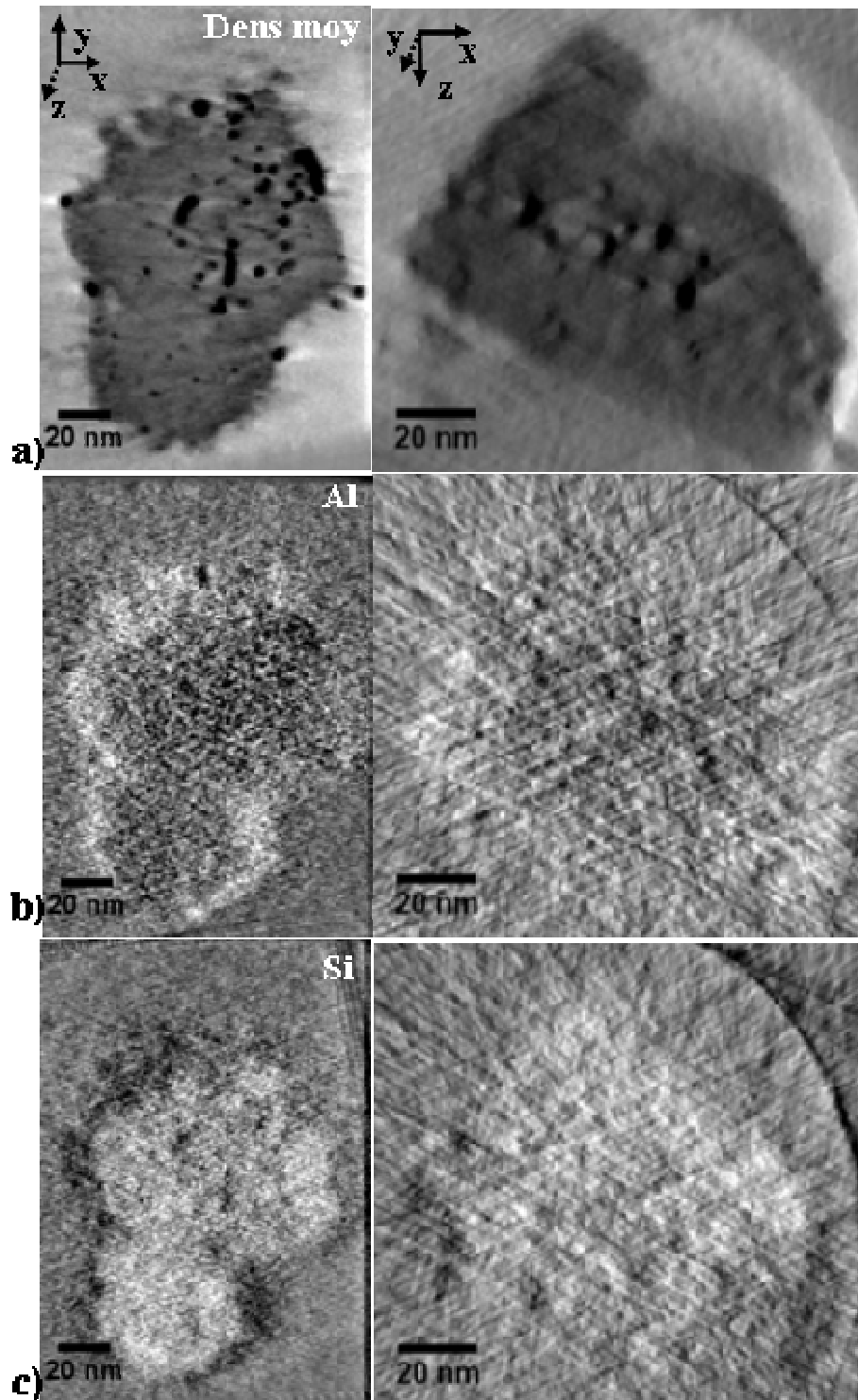


Figure 53 : Résultats bruts de l'étude par tomographie analytique de l'échantillon CM : deux sections orthogonales des volumes calculés correspondant à : a) la densité moyenne ; b) la distribution spatiale de l'Al ; c) la distribution du Si. Dans les sections du volume de densité moyenne, l'objet est matérialisé par les pixels d'intensité gris foncé (comme dans le mode champ clair, on n'enregistre pas les électrons qui sont diffusés aux grands angles ; plus le pixel est foncé, plus les électrons passant par ces points ont été diffusés par les atomes de pouvoir diffuseur donné par le numéro atomique moyen). Les cercles noirs sont des billes d'or déposées avant l'acquisition et utilisées comme points de référence dans l'alignement. En revanche, dans les sections des volumes chimiquement sélectifs, l'intensité est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément dont appartient le seuil de pertes choisi ; cette fois-ci la présence de l'élément est matérialisée par les pixels blancs. Les sections des volumes de l'Al et du Si sont relativement complémentaires, ce qui signifie que dans les endroits où l'alumine est présente, il n'y a pas (ou très peu) de silice.

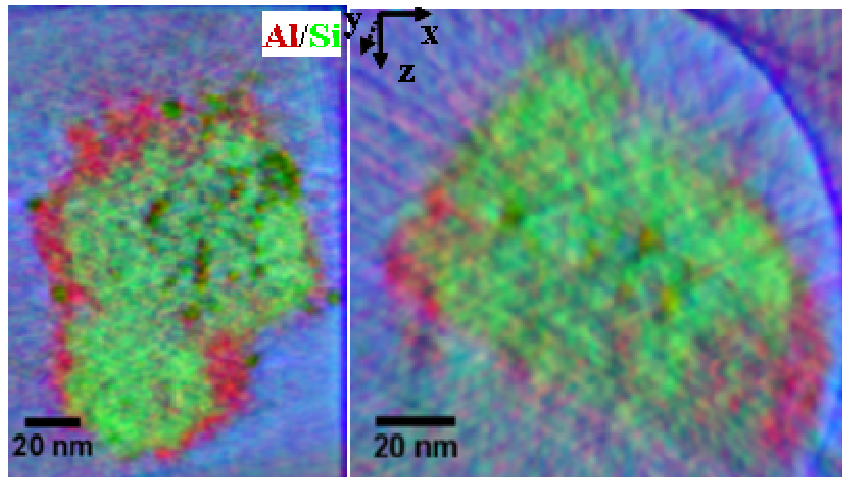
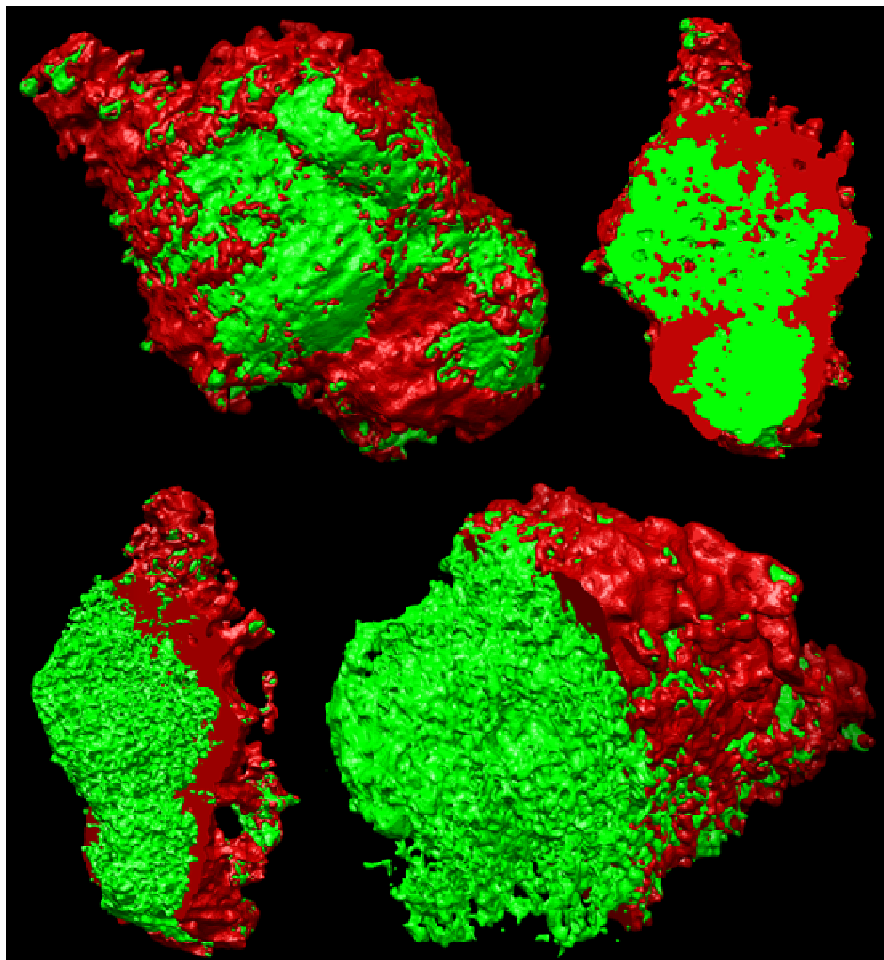


Figure 54 : Représentation chimique relative des deux éléments : dans ces sections orthogonales de la cartographie chimique 3D relative le rouge est associé à l'Al et le vert au Si. Pour l'obtenir, nous avons superposé les reconstructions chimiques correspondantes, avec en plus celle de la densité moyenne (rajoutée en bleu), pour tirer profit de la meilleure définition de la morphologie de l'objet et de son réseau poreux dans cette dernière reconstruction.



V total	440130 nm ³
Surface spécifique	79 m ² /g
Proportion globale	SiO ₂ 51±3%
	Al ₂ O ₃ 48 ±3%

Figure 55 : Modélisation analytique 3D de l'échantillon CM : en vert est représentée la distribution spatiale de la silice et en rouge celle de l'alumine. En effectuant des coupes de cette modélisation à une profondeur donnée et selon une orientation choisie afin de visualiser aussi l'intérieur du grain, nous constatons que la silice compacte est située au centre du grain et est entourée par une couche d'alumine bien plus poreuse.

Le deuxième échantillon étudié a été l'échantillon CM-T préparé par comalaxage mécanique et soumis ultérieurement à un traitement thermique. De manière similaire, nous présentons deux sections orthogonales typiques des reconstructions de la densité moyenne et de celles élémentaires de l'Al et du Si (Figure 56), ainsi que la représentation chimique 3D relative obtenue en superposant toutes ces reconstructions (Figure 57). L'analyse visuelle de ces reconstructions section par section suggère un mélange bien plus intime des deux composés que dans le cas du premier échantillon. En effet, pour cet échantillon la silice n'apparaît plus comme étant concentrée uniquement au centre du grain, mais distribuée aussi à l'intérieur du grain sous forme d'agrégats individuels. En revanche, comme tout à l'heure, la silice est plus compacte et semble donner la solidité du grain, tandis que l'alumine reste plus poreuse et définit ainsi en partie le réseau poreux de celui-ci. Concernant ce réseau poreux, nous observons qu'il s'agit plutôt d'une porosité bimodale composée de grands pores entre les différents agrégats de silice et d'alumine et des petits pores à l'intérieur de l'alumine. Ces pores sont parfaitement visibles dans les coupes xy extraites de la reconstruction de densité moyenne. En ce qui concerne la modélisation analytique 3D obtenue pour ce grain (Figure 58), elle permet une visualisation globale de la distribution des deux composés en surface, à l'interface et au niveau des pores et sera utilisée pour l'extraction des paramètres quantitatifs.

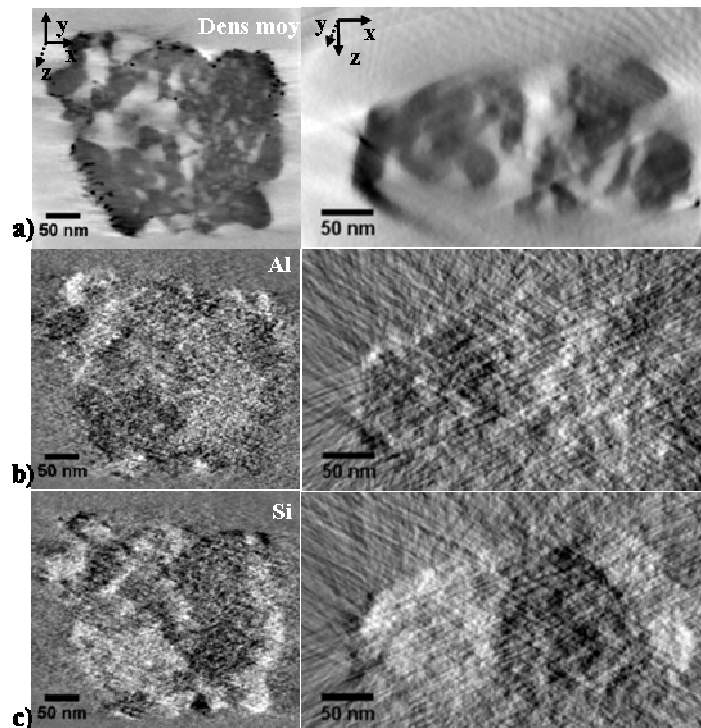


Figure 56 : Illustration des résultats bruts obtenus suite à l'étude par tomographie analytique de l'échantillon CM-T: deux exemples typiques de sections orthogonales sont représentés, sections qui sont extraites à la même profondeur par les reconstructions calculées suivantes : a) celle de la densité moyenne; b) celle élémentaire de l'Al ; c) celle du Si. Le grain étudié semble être formé de plusieurs agrégats individuels. La silice est compacte et permet le développement d'une porosité bimodale : des pores plus grands entre les agrégats et des pores petits plutôt à l'intérieur de l'alumine.

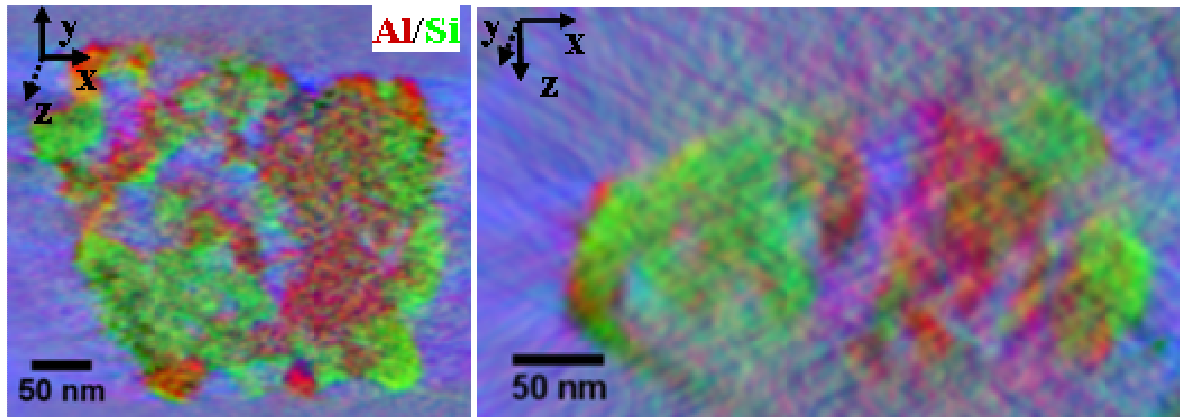
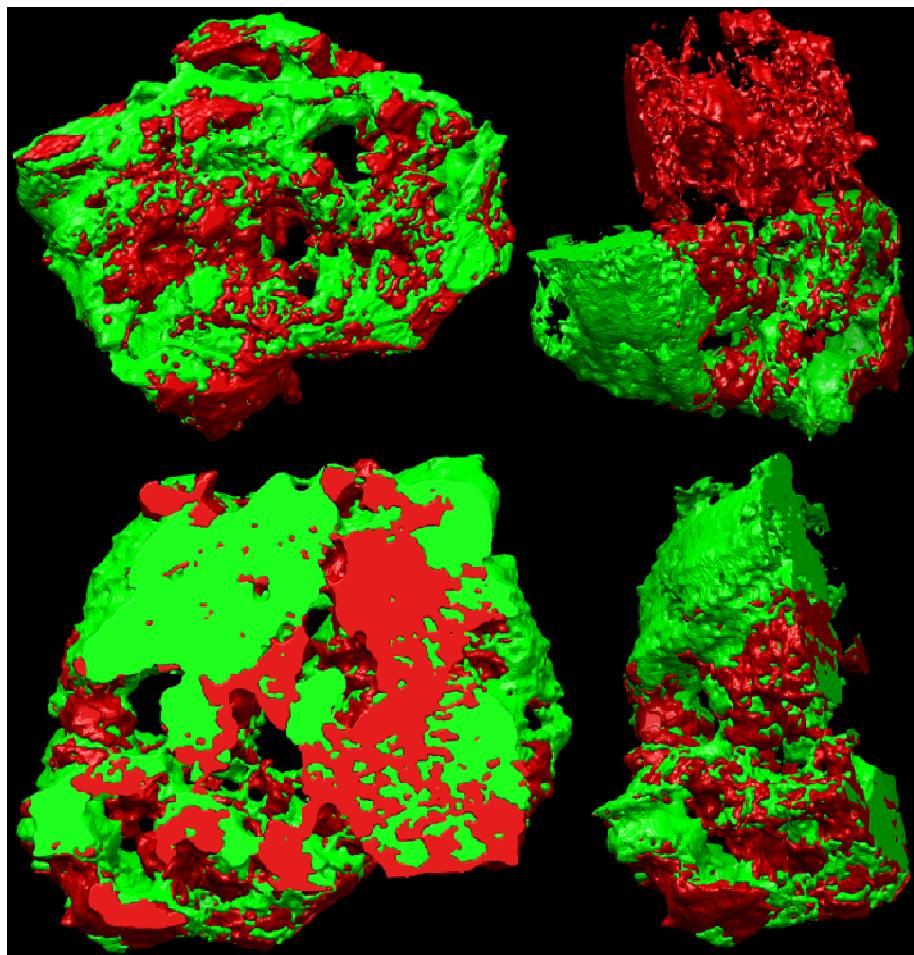


Figure 57 : Deux sections orthogonales typiques de la représentation chimique 3D relative obtenue en combinant les trois reconstructions (celle de la densité moyenne, du Si et de l'Al). La silice est représentée en vert et l'alumine en rouge. Nous observons un meilleur mélange entre ces composés que dans le cas de l'échantillon préparé uniquement par comalaxage mécanique. La morphologie du grain semble être imposée par la silice, tandis que l'alumine est associée à l'existence d'un réseau poreux de porosité bimodale.



V global	7619260 nm ³
Surface spécifique	33 m ² /g
Proportion SiO ₂ globale	54 ±3%
Al ₂ O ₃	46 ±3%

Figure 58 : Modélisation analytique 3D correspondant à l'échantillon CM-T, avec l'alumine représentée en rouge et la silice en vert. La représentation surfacique permet une visualisation directe de la distribution des deux composés à la surface du grain étudié. Le fait de représenter uniquement la partie de la modélisation située au delà d'un plan de coupe choisi nous donne l'accès à la distribution volumique de deux composés à l'intérieur du grain. Par rapport à l'échantillon CM, cette fois-ci un réseau poreux existe à l'intérieur de l'agrégat qui est de plus composé de plusieurs agrégats individuels de silice et d'alumine intimement imbriqués.

Continuons avec le troisième échantillon de la série des silice-alumine. Il s'agit de celui référencé SP qui a été préparé par une méthode différente des deux premiers, la méthode sol-poudre. Des exemples typiques de coupes extraites des reconstructions individuelles ZL, du Si et de l'Al, ainsi que de la reconstruction 3D relative Si/Al, sont représentées dans les figures Figure 59 et Figure 60. En analysant l'ensemble de ces volumes section par section, nous constatons que ce type d'échantillon est caractérisé par un bon mélange entre la silice et l'alumine, mais toujours avec l'alumine distribuée vers les extrémités et la silice plutôt au centre du grain. Même si cette visualisation préliminaire des reconstructions suggère plutôt un grain composé de petits agrégats individuels imbriqués, l'analyse de la modélisation analytique (Figure 61) illustre que la forme et la solidité du grain sont comme précédemment données par la présence de la silice. Malgré la présence d'un mélange plus intime, la silice a la forme d'un noyau qui est cependant ici moins compact, avec l'alumine déposée en surface ou à l'intérieur de celui-ci. En conséquence, la présence en surface de l'alumine est beaucoup plus importante que celle de la silice qui atteint la surface du grain seulement à quelques endroits particuliers.

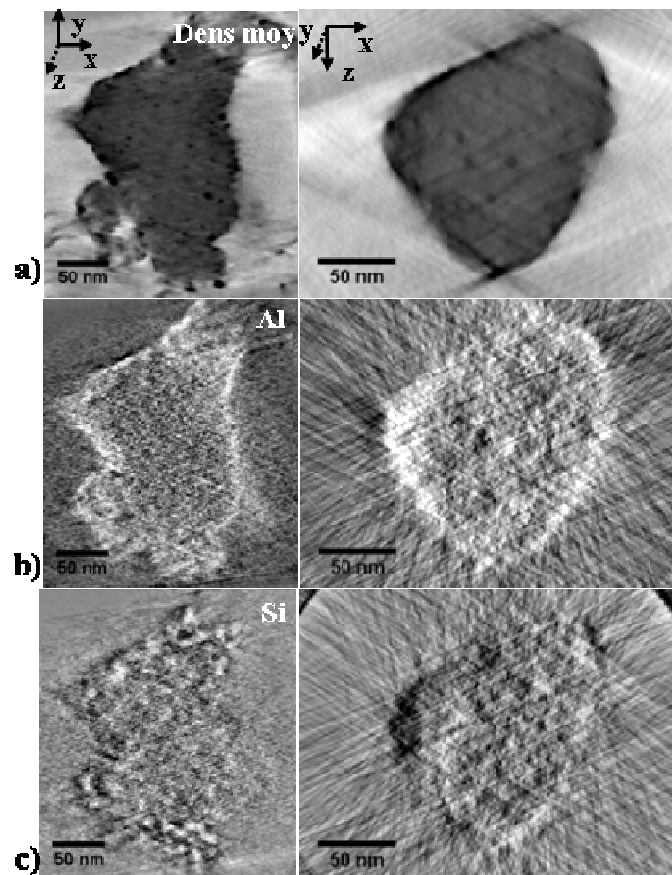


Figure 59 : Sections orthogonales typiques des volumes obtenus par reconstruction tomographique de l'échantillon SP : a) le volume de la densité moyenne; b) le volume chimiquement sélectif de l'Al ; c) le volume du Si. L'alumine est située vers l'extérieur du grain analysé et la silice plutôt au centre. Le mélange entre les deux composés est assez intime. Cependant la présence de la silice en surface du grain est relativement faible.

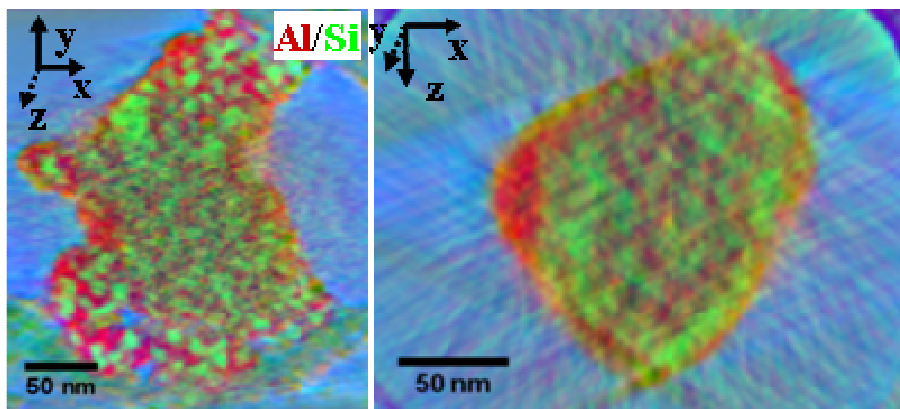


Figure 60 : Reconstruction 3D relative de l'aluminium par rapport au silicium pour l'échantillon SP qui a été obtenue en superposant les reconstructions élémentaires individuelles de l'Al (représentée en rouge) et du Si (en vert). Nous pouvons observer que le grain étudié est formé par des petits agrégats imbriqués de manière très compacte qui conduisent à un mélange assez intime entre les deux composés.

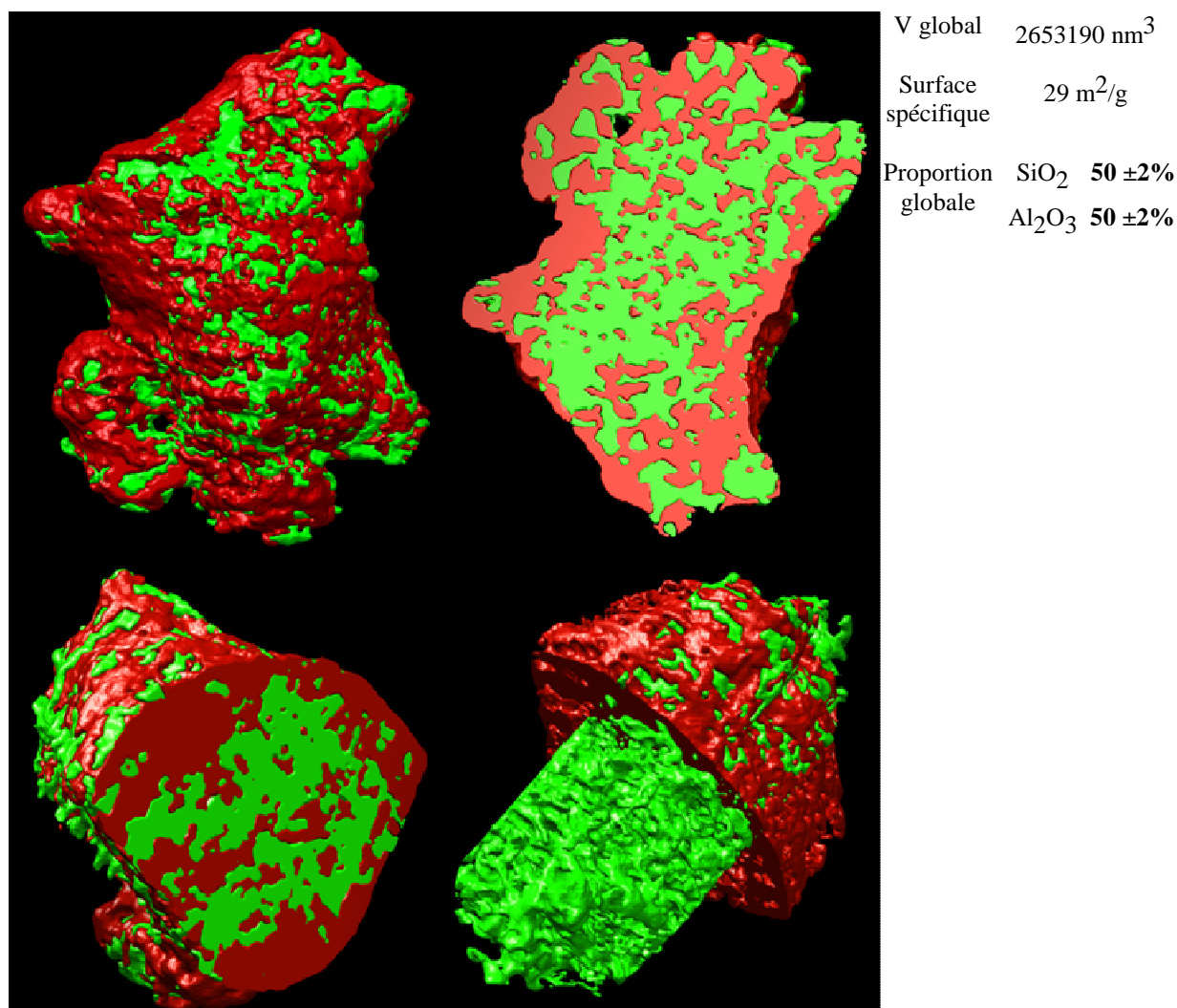


Figure 61 : Modélisation 3D analytique de l'échantillon SP; ce modèle obtenu en analysant conjointement de manière quantitative les reconstructions individuelles apporte des informations du premier ordre sur la morphologie et la composition de l'objet étudié. Il montre en particulier que celui-ci peut être défini par un noyau de silice qui cette fois-ci n'est pas très compact qui est entouré à son tour par une couche d'alumine. L'alumine est donc bien plus présente en surface par rapport à la silice qui atteint de manière très singulière la surface du grain.

Le quatrième échantillon de la famille des silice-alumine que nous avons étudié est l'échantillon SP-T, qui a été aussi préparé par la méthode sol-poudre mais qui a subi en plus un traitement thermique. Comme pour le grain précédent, en visualisant les différentes sections extraites des reconstructions individuelles ou de celle relative Si/Al (Figure 62, Figure 63), nous observons l'existence d'un mélange relativement homogène entre la silice et l'alumine (avec la silice située plutôt au centre et l'alumine vers les extrémités du grain). En revanche, une particularité de cet échantillon est la présence à l'intérieur des agrégats de taille nanométrique d'une porosité plus importante. Dans ce cas, la silice, même si elle semble toujours imposer la forme générale du grain, n'a plus la forme d'un vrai noyau situé au centre du grain car le mélange de deux composés est plus prononcé. La silice est ainsi beaucoup plus présente en surface par rapport à l'échantillon précédent.

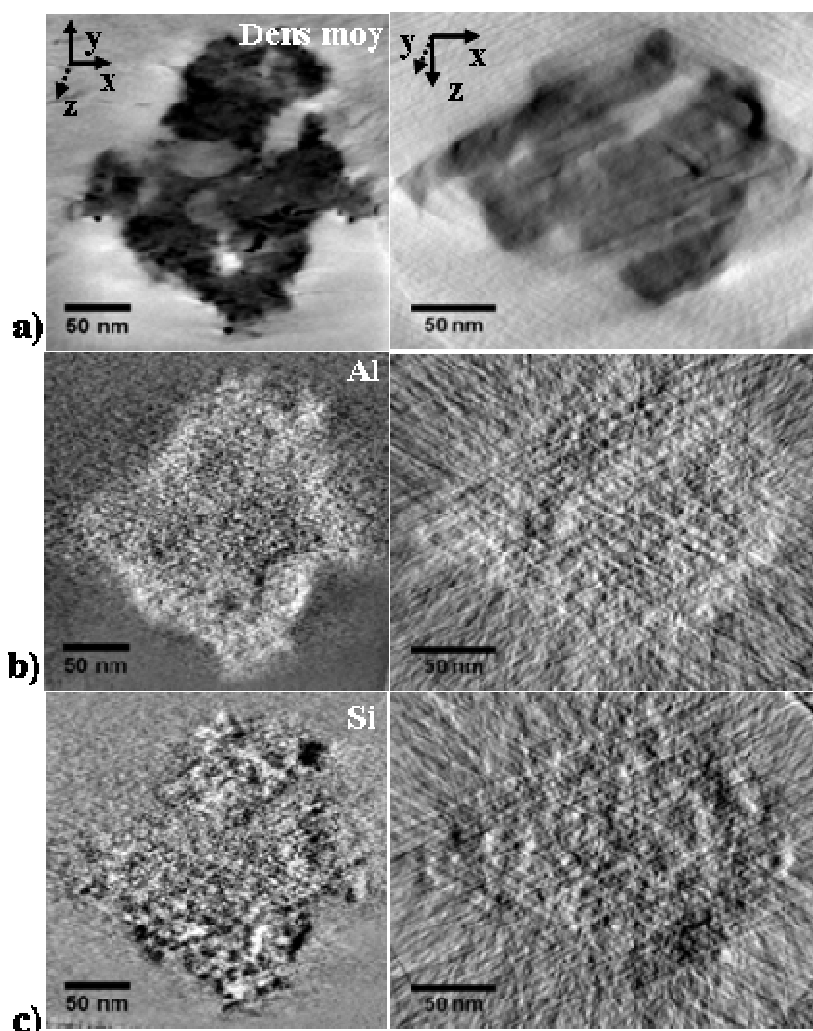


Figure 62 : Sections orthogonales typiques des reconstructions obtenues par tomographie analytique pour l'échantillon SP-T : a) reconstruction de la densité moyenne; b) reconstruction élémentaire de l'Al ; c) reconstruction du Si. Une analyse rapide section par section du volume de la densité moyenne révèle la présence d'une porosité plus importante que dans le cas de l'échantillon SP (préparé toujours par la méthode sol-poudre mais qui n'a pas subi de traitement thermique). En revanche, la silice est toujours située préférentiellement au centre du grain et l'alumine vers l'extérieur, même si les deux définissent un mélange assez homogène.

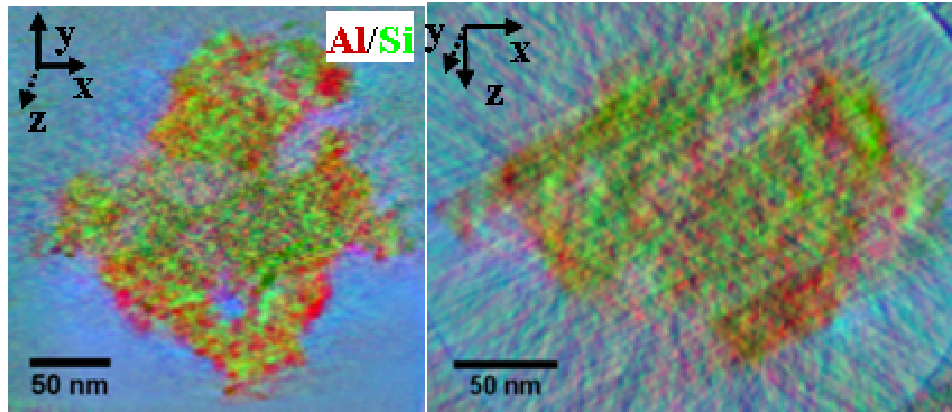


Figure 63 : Sections orthogonales de la reconstruction chimique 3D relative du grain étudié pour l'échantillon SP-T ; pour l'obtenir les reconstructions élémentaires de l'Al (représentée en rouge), du Si (en vert) et celle de la densité moyenne (en bleu) ont été superposées. Le mélange entre les deux composés semble assez uniforme et a lieu à l'échelle plutôt locale. La silice n'est plus un vrai noyau situé au centre du grain, elle est beaucoup plus présente en surface par rapport à l'échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique (SP).

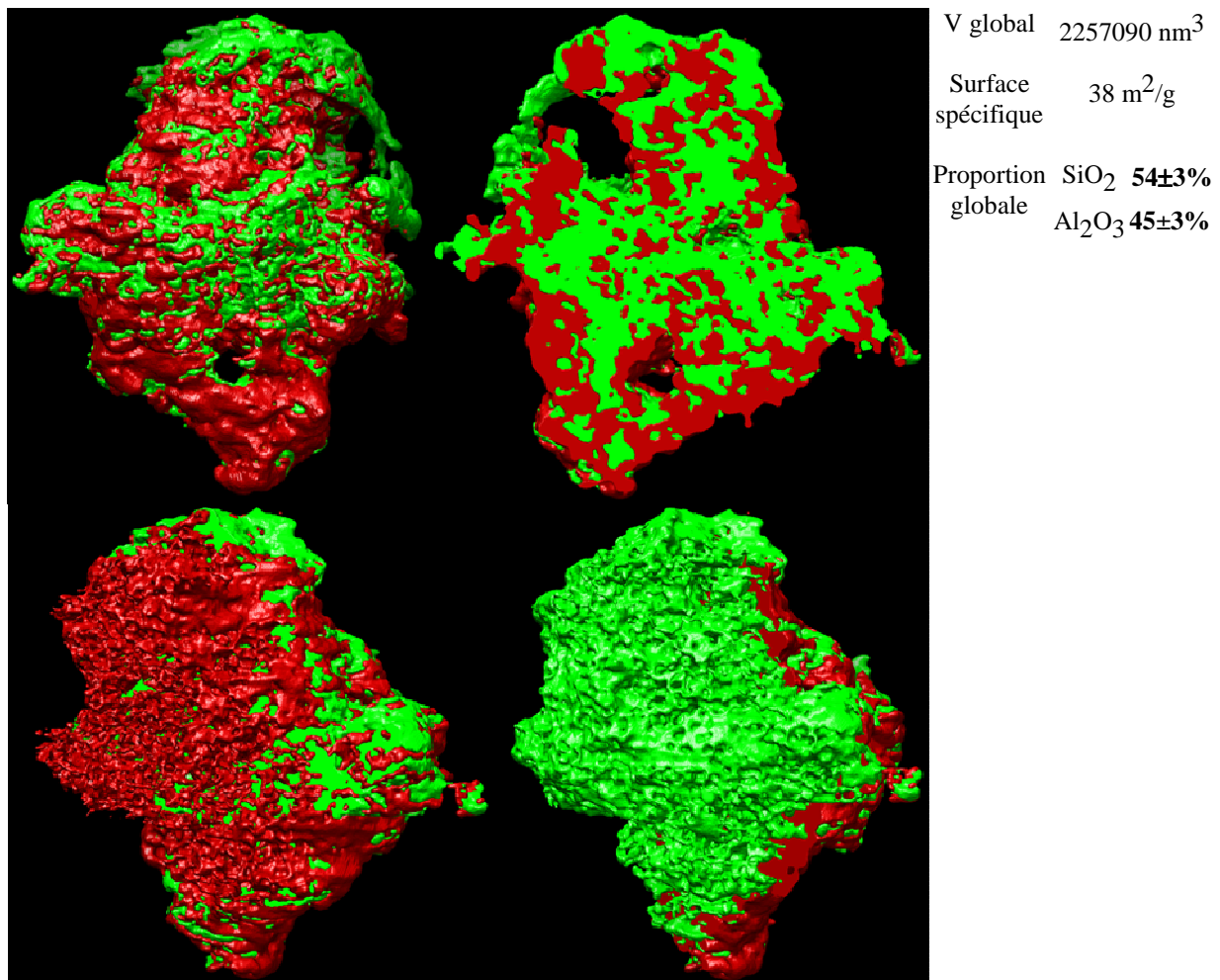


Figure 64 : Modélisation analytique 3D obtenue pour l'échantillon SP-T. Le mélange entre la silice (représentée en vert) et l'alumine (en rouge) est assez uniforme spatialement. Par rapport aux échantillons précédents, la silice ne peut plus être considérée vraiment comme un noyau situé préférentiellement au centre de grain ; elle est plus poreuse et bien plus présente en surface que dans le cas de l'échantillon précurseur (SP).

Finalement nous présentons les résultats obtenus pour le dernier échantillon étudié, celui supposé être le plus homogène de toute la série. Il s'agit de l'échantillon préparé par la méthode co-gel (qui est réputée produire des échantillons plutôt homogènes). La proportion théorique attendue est de 30% pour la silice et 70% pour l'alumine. Les spectres EDX et EELS réalisés sur l'ensemble du grain étudié confirment la présence de cette proportion relative globale. En analysant les sections extraites des reconstructions individuelles obtenues par le calcul (ZL, Si et Al) et de celle chimiquement relative Si/Al (voir les figures Figure 65 et Figure 66) nous pouvons constater que contrairement aux suppositions faites, cette méthode de préparation fournit dans ce cas des supports des catalyseurs très hétérogènes. Ceci se confirme en analysant aussi la modélisation analytique 3D du grain obtenue en utilisant la méthode décrite dans le chapitre III (Figure 67). Le grain analysé semble être composé plutôt de deux sous-grains, un petit correspondant à la silice, qui se trouve inséré dans un sous-grain plus grand d'alumine.

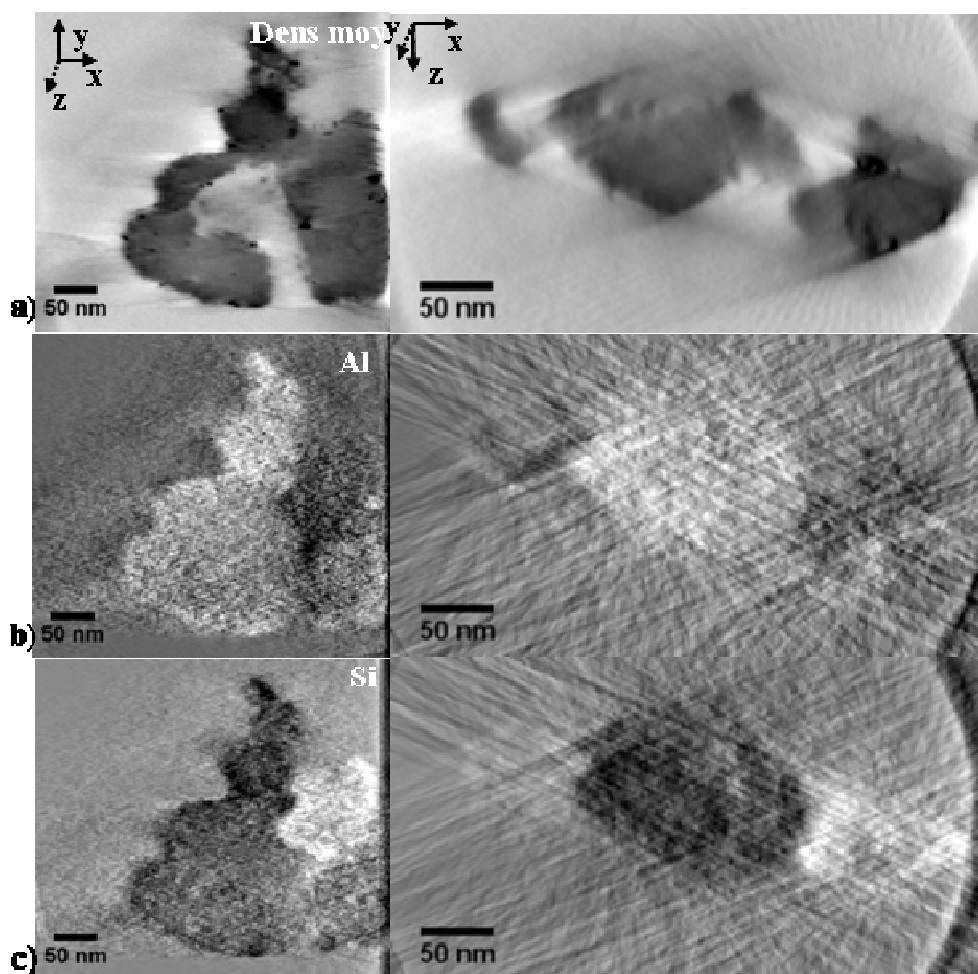


Figure 65 : Exemples typiques de sections orthogonales extraites des reconstructions obtenues par tomographie analytique pour l'échantillon CG: a) reconstruction de la densité moyenne; b) volume élémentaire de l'Al ; c) volume élémentaire du Si. Le grain choisi pour l'étude est caractérisé par une morphologie complexe avec une distribution spatiale très hétérogène des deux composés.

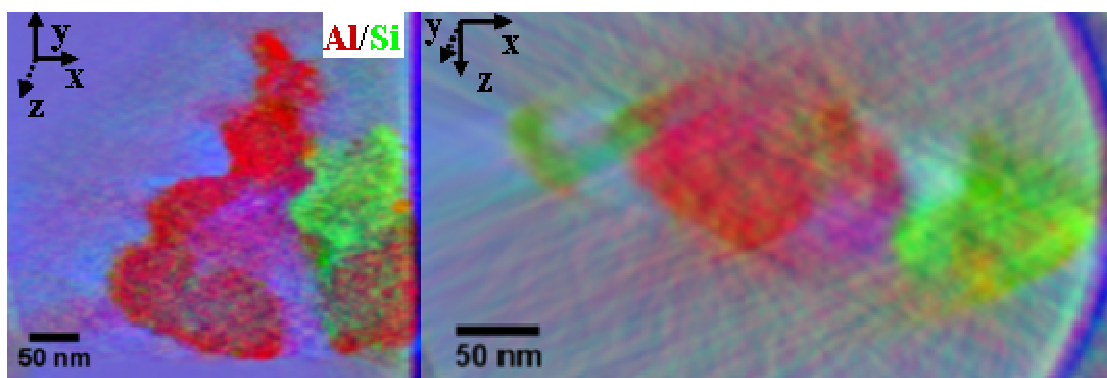
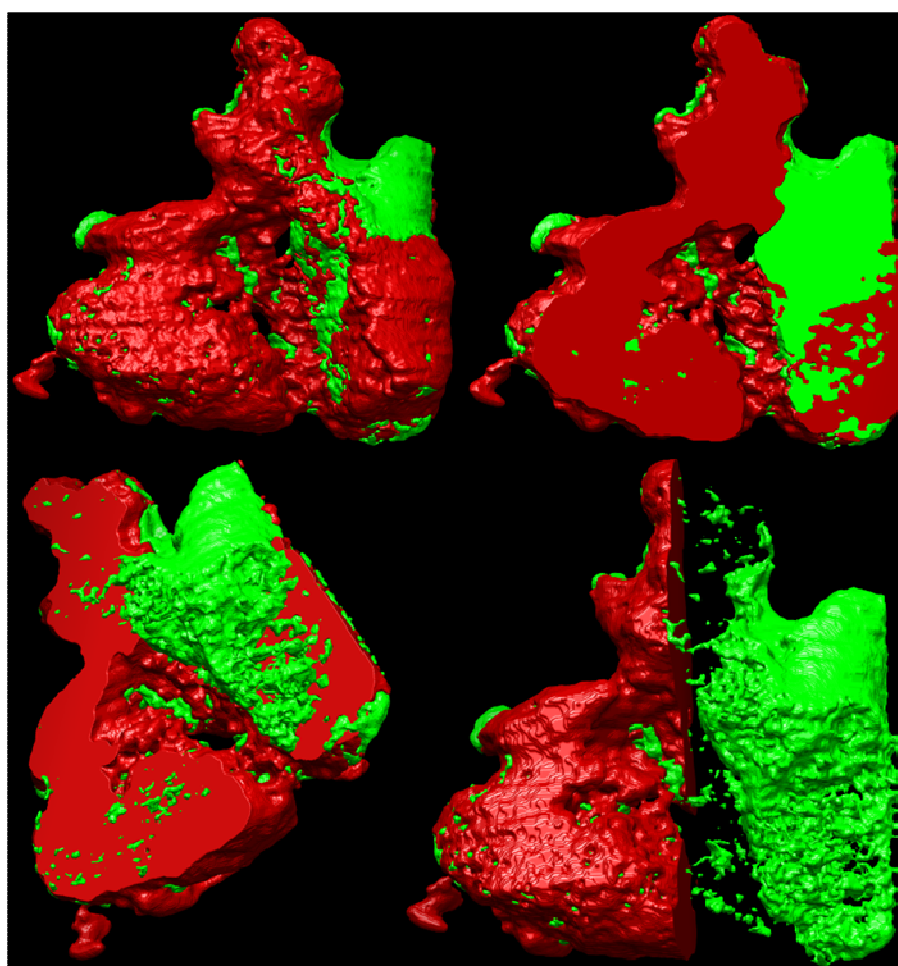


Figure 66 : Sections orthogonales de la représentation chimique relative du grain, extraites à la même profondeur que celles de la Figure 65. Elle a été obtenue en combinant les reconstructions de la densité moyenne (en bleu), celle de l'alumine (en rouge) et celle de la silice (en vert). On peut facilement observer que l'échantillon est très hétérogène, en n'étant composé pratiquement que de deux agrégats individuels collés ensemble.



V global 25365460 nm³
 Surface spécifique 26 m²/g
 Proportion globale SiO₂ 21±4%
 Al₂O₃ 79±4%

Figure 67 : Modélisation analytique 3D obtenue par tomographie analytique pour l'échantillon CG. Il est encore plus évident que lors de l'analyse de la reconstruction silice/alumine section par section que le grain analysé n'est composé pratiquement que de deux sous-grains : un petit grain de silice (en vert) inséré dans un grain plus grand d'alumine qui est vide à l'intérieur (en rouge). Contrairement à toutes les suppositions faites auparavant, l'échantillon obtenu ici par la méthode de préparation co-gel est très hétérogène.

4.5. Quantification des reconstructions 3D élémentaires pour la série des silice-alumine

La modélisation des reconstructions 3D élémentaires obtenues par tomographie analytique nous permet d'aller encore plus loin dans la caractérisation des nanomatériaux chimiquement hétérogènes. Plus particulièrement, elle permet la détermination quantitative de certains paramètres impossibles à obtenir par d'autres techniques de caractérisation. Il s'agit généralement des paramètres dont la détermination nécessite d'associer la sélectivité chimique de l'imagerie filtrée (basée sur une technique de spectroscopie) à la sensibilité au caractère 3D de l'approche tomographique. Dans le cas de ces supports de catalyseurs mixtes silice-alumine, ces paramètres concernent la distribution spatiale des deux composés dans le volume et surtout à la surface des grains qui composent ce type de support. Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, la détermination de la proportion relative de la silice par rapport à l'alumine à la surface des grains est un élément clé pour la compréhension de leur comportement catalytique.

La quantification des volumes chimiques obtenus par tomographie analytique est basée sur la possibilité d'associer la distribution spatiale relative des éléments chimiques sondés à la morphologie 3D du grain (déterminée en analysant la reconstruction de la densité moyenne). Une fois qu'à tous les voxels qui définissent l'intérieur du grain ou sa surface est associé un élément chimique donné, le calcul des proportions relatives dans le volume ou en surface se réduit à une simple opération de comptage de voxels. Le but final est ici de comparer ces paramètres entre les différents grains du même échantillon ou entre des échantillons préparés par des méthodes différentes. Ceci permet de déterminer la pertinence d'une telle analyse réalisée à l'échelle nanométrique sur des grains individuels et d'autre part, d'établir une corrélation entre les caractéristiques des échantillons et leur méthode de préparation.

Les paramètres déterminés par quantification des reconstructions tomographiques pour la série d'échantillons de silice-alumine sont les suivants : la surface spécifique du grain, la proportion de la silice et de l'alumine dans l'ensemble du grain, leur proportion en surface du grain ainsi qu'à l'interface qui sépare ces deux composés. Ces paramètres sont schématisés dans le Tableau 2 et ils ont été calculés en utilisant des routines spécifiques existantes dans les logiciels Slicer et Chimera. Les erreurs données pour certains paramètres ont comme origine les incertitudes de détermination par seuillage des frontières exactes de l'objet (par exemple,

il est très difficile de déterminer par tomographie la microporosité...) ou encore la présence d'un faible rapport signal sur bruit dans les reconstructions chimiques.

En comparant ces valeurs pour les échantillons analysés, nous constatons que pour les quatre premiers échantillons de la série (à l'exception du CG), même si les proportions globales de silice et d'alumine sont comparables, leurs présences en surface des grains sont assez différentes. Ceci confirme une fois de plus l'utilité des techniques de caractérisation sensibles à la surface, comme c'est le cas de la tomographie analytique si on décide de s'intéresser uniquement à la surface du grain choisi pour l'analyse. Rappelons que l'observation visuelle des reconstructions individuelles et relative ou encore de la modélisation 3D analytique a révélé que pour les échantillons CM et SP, la silice est plutôt entourée par l'alumine, ce qui correspond à une faible présence de la silice en surface (environ 30% de la surface totale). En revanche, les échantillons CM-T et SP-T (qui dérivent de ces deux premiers, ayant subi en plus un traitement thermique) présentent des proportions quasiment égales de silice et d'alumine en surface, illustrant ainsi l'effet du traitement thermique. Finalement, l'échantillon préparé par la méthode co-gel contenant une proportion très faible de silice (20%), cette même proportion se retrouve à la surface du grain, même si globalement il reste très hétérogène (comme le montre la modélisation 3D analytique). Nous tenons finalement à préciser que pour cet échantillon en particulier, le résultat de l'étude par tomographie analytique va à l'encontre des suppositions faites jusqu'à présent.

Tableau 2 : Paramètres quantitatifs des échantillons composant la série des silice-alumine. Pour chaque grain étudié par tomographie analytique nous avons calculé son volume et sa surface spécifique, la proportion globale dans le volume de la silice et de l'alumine ainsi que leurs proportions relatives à la surface ou à l'interface de séparation. Une estimation des incertitudes a été possible pour la valeur de la proportion silice/alumine dans le volume du grain ainsi que pour la valeur correspondante à la surface.

Échantillon	V global (nm ³)	Surface spécifique (m ² /g)	Proportion globale (%)		Surface du grain (%)		Interface SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (%)	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
CM	440130	79	51±3	48 ±3	31 ±3	68 ±3	81	67
CM-T	7619260	33	54 ±3	46 ±3	49±1	51±1	67	68
SP	2653190	29	50 ±2	50 ±2	34±3	65 ±3	89	81
SP-T	2257090	38	54 ±3	45 ±3	51±1	49±1	82	82
CG	5365460	26	21 ±4	79±4	20±1	80±1	70	37

4.6. Résolution atteinte dans les reconstructions élémentaires pour la série des silice-alumine

Comme ce travail de thèse est axé en partie sur le développement expérimental d'une technique de pointe, un élément clé permettant de caractériser les avancées obtenues est la résolution spatiale atteinte dans les reconstructions chimiques. Nous avons donc choisi de l'estimer pour chaque échantillon étudié. Elle dépend de beaucoup de paramètres : les caractéristiques des échantillons, les paramètres d'acquisition du microscope, les conditions d'acquisition liées au spectromètre, la précision de l'alignement des images filtrées avant de calculer la projection chimique ainsi que celui des différentes images appartenant à la même série de tilt, etc. Comme expliqué dans le chapitre III, la manière la plus simple d'obtenir une valeur limite analytique pour cette résolution est de combiner la résolution dans les cartographies chimiques élémentaires (qu'on va garder dans le tomogramme le long de l'axe de tilt) et celle de l'approche tomographique (intervenant plutôt dans le plan perpendiculaire à l'axe de tilt).

En utilisant la démarche exposée dans le chapitre III, les deux valeurs limites pour la résolution dans les cartographies chimiques 2D du Si et de l'Al ont été obtenues (voir le Tableau 3). Due à la proximité des deux seuils et aux conditions expérimentales d'acquisition quasiment identiques pour les images filtrées correspondantes, les deux valeurs sont très similaires et approchent la valeur limite qu'on peut obtenir aujourd'hui dans une cartographie chimique avec l'équipement à notre disposition (1 à 1,5 nm).

Tableau 3 : Les résolutions spatiales dans les cartographies 2D élémentaires du Si et de l'Al appartenant aux séries de tilt utilisées pour calculer les reconstructions 3D des deux éléments.

Élément	R_{EFTEM} (nm)
Al	2,3
Si	2,2

La résolution de l'approche tomographique peut être estimée de deux manières. Tout d'abord nous pouvons utiliser les relations analytiques présentées dans le chapitre I. Nous obtenons ainsi un facteur d'élongation e_z dans la direction du faisceau électronique d'environ 1,1 (ayant pour origine le fait que le balayage angulaire n'est pas complet). Le fait qu'on obtienne une valeur proche de 1 signifie qu'il ne devrait pas trop affecter la qualité des reconstructions. Concernant la résolution R_y qu'on peut obtenir réellement dans une tomogramme à condition que le facteur d'élongation soit négligeable, nous rappelons qu'elle dépend du nombre de projections et du diamètre de l'objet dans un plan perpendiculaire à

l'axe de tilt. Même si le nombre de projections a été choisi identique, les diamètres des grains des échantillons de la série sont assez différents. Les résolutions obtenues sont donc bien différentes pour les cinq échantillons étudiés (voir le Tableau 4) : plus le diamètre est faible, meilleure est la résolution (3 nm pour l'échantillon CM).

La deuxième possibilité d'estimation de la résolution de l'approche tomographique est d'analyser numériquement le signal (porté par les intensités) dans le tomogramme, en utilisant une méthode basée sur le calcul d'une fonction de corrélation entre des voxels voisins (la fonction FNC^{163}). Ces fonctions de corrélation obtenues pour les 5 échantillons sont présentées (en choisissant de tracer uniquement leur module) dans la Figure 68. En considérant la résolution numérique R_{FNC} définie par une diminution de 50% par rapport à la valeur maximum, les différentes valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 4. Il est important de préciser que ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs calculées en utilisant les relations analytiques, mais on a ici la certitude qu'elles sont obtenues dans toutes les directions x, y, z .

À partir des valeurs obtenues pour les résolutions limites du mode EFTEM (R_{EFTEM}) et pour l'approche tomographique (R_y), la résolution dans les reconstructions 3D analytiques a été calculée pour les cinq échantillons. Évidemment, celle qui limite le plus la résolution totale est la résolution de l'approche tomographique (relativement faible en tomographie EFTEM à cause du nombre réduit de projections considérées, dans le but d'éviter la dégradation de l'échantillon pendant l'acquisition). Le résultat notable ici est l'obtention d'une résolution totale de 4 nm pour l'échantillon CM (de diamètre 50 nm), qui est d'un ordre de grandeur inférieure à la valeur jusqu'à présent publiée dans la littérature. Pour les autres échantillons, leurs diamètres deux fois supérieurs empêchent l'obtention d'une résolution équivalente en utilisant les mêmes conditions expérimentales et le même traitement que pour l'échantillon CM.

Comme expliqué dans le chapitre III, la résolution 3D analytique peut être aussi estimée de manière purement empirique, en analysant la reconstruction 3D relative obtenue en superposant les reconstructions individuelles. L'idée est de déterminer le plus petit détail qui soit encore observable dans le volume, en combinant les informations de nature morphologique et chimique. Les valeurs obtenues de cette manière pour les cinq échantillons (reportées dans le Tableau 4) sont légèrement inférieures aux valeurs calculées correspondantes. Évidemment, cette méthode reste très subjective, elle est fortement dépendante de la taille moyenne des inhomogénéités présentes dans l'échantillon et également de la direction dans laquelle elles sont orientées (Figure 69).

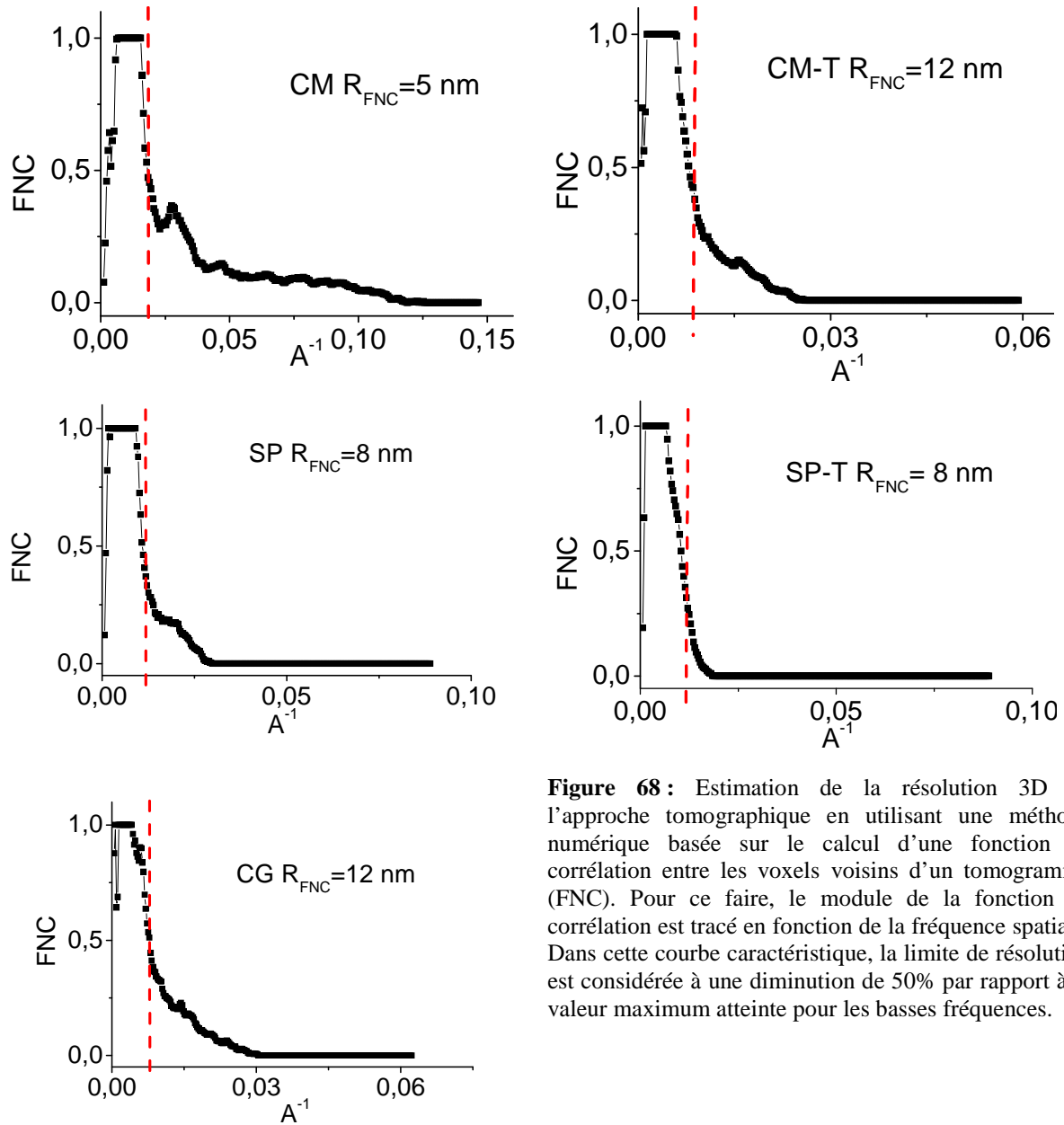


Figure 68 : Estimation de la résolution 3D de l'approche tomographique en utilisant une méthode numérique basée sur le calcul d'une fonction de corrélation entre les voxels voisins d'un tomogramme (FNC). Pour ce faire, le module de la fonction de corrélation est tracé en fonction de la fréquence spatiale. Dans cette courbe caractéristique, la limite de résolution est considérée à une diminution de 50% par rapport à la valeur maximum atteinte pour les basses fréquences.

Tableau 4 : Résolution 3D dans les reconstructions chimiques (R_{totale}) calculée pour les 5 échantillons de silice-alumine. Elle a été obtenue en combinant la résolution du mode EFTEM 2D avec celle de l'approche tomographique. Les valeurs de la première sont résumées dans le Tableau 3, tandis que la deuxième est calculée en considérant la moyenne entre les résolutions 3D déterminées analytiquement (R_y , calculée en utilisant les relations de Franck¹⁸⁴ bien connues en tomographie) et numériquement (R_{FNC} , obtenue en analysant le module d'une fonction de corrélation croisée caractéristique du tomogramme). La résolution 3D analytique a été aussi estimée empiriquement ($R_{empirique}$) en visualisant la reconstruction 3D relative et en mesurant le plus petit détail correspondant à un gradient de concentration encore visible. A titre informatif, D_v est le diamètre de l'objet.

Échantillon	D_y (nm)	R_y (nm)	R_{FNC} (nm)	R_{totale} (nm)	$R_{empirique}$ (nm)	Taille de pixel (nm)
CM	50	3	5	4	3	0,34
CM-T	200	12	12	12	4	0,84
SP	120	7	8	7	6	0,56
SP-T	110	7	8	7	4	0,56
CG	210	12	12	12	8	0,84

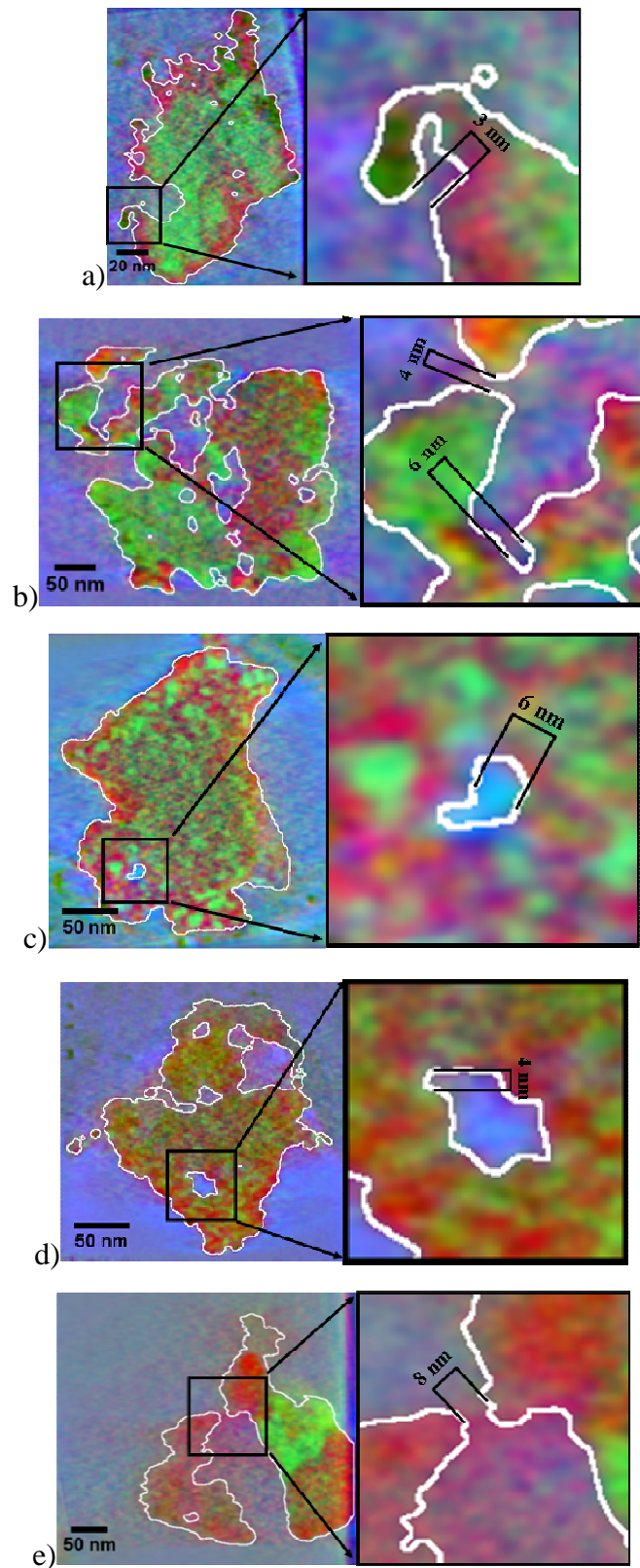


Figure 69 : Sections typiques des reconstructions chimiques relatives obtenues pour les échantillons de la série étudiée : a) CM, b) CM-T, c) SP, d) SP-T, e) CG. Elles ont été choisies pour illustrer le plus petit détail qui est encore visible dans ces reconstructions et qui a encore une signification physique particulière (plus particulièrement, la présence d'un pore dont l'existence a été confirmée en analysant la reconstruction de la densité moyenne).

4.7. Conclusions

Le travail et les résultats présentés dans ce chapitre s'inscrivent dans un cadre bien plus large, celui du développement expérimental de la tomographie analytique. Dans ce contexte, le premier résultat marquant ici est le fait que la tomographie analytique peut être appliquée pour obtenir des informations chimiques résolues en 3D à une échelle proche du nanomètre. A titre illustratif, à la place des objets modèles généralement étudiés pour ce type de travail exploratoire, nous avons choisi d'étudier des échantillons réels considérés relativement difficiles pour l'étude par EFTEM et l'analyse par tomographie, due à leur morphologie complexe et variable d'un échantillon à l'autre.

Une méthode empirique d'extraction des signaux chimiques appartenant à deux éléments avec des seuils d'ionisation proches a été présentée. Utilisée conjointement avec la méthode des trois fenêtres, elle nous a permis de calculer les cartographies chimiques de l'Al et du Si, qui ont donné lieu par l'algorithme de reconstruction aux reconstructions élémentaires correspondantes. La validité de la condition essentielle de relation de proportionnalité entre l'intensité des images et la concentration locale requise par l'approche tomographique a été systématiquement vérifiée en comparant l'épaisseur maximum au parcours libre moyen inélastique des électrons.

En combinant des informations de nature chimique et morphologique, la tomographie analytique offre une image à l'échelle du nanomètre inexistante jusqu'à présent pour un nanomatériau inhomogène et de structure 3D aussi complexe. De plus, la modélisation 3D analytique ainsi obtenue et sa quantification nous a permis de déterminer des paramètres impossibles à obtenir par d'autres techniques (comme par exemple les proportions relatives des deux composés en surface, dans le volume ou à l'interface de séparation) avec une résolution nanométrique. Ces paramètres conduisent à une meilleure compréhension de l'influence de la méthode de synthèse sur l'homogénéité et la morphologie de ces objets.

Les résultats obtenus ont montré que les caractéristiques d'intérêt des échantillons sont très dépendantes de la voie de synthèse. L'échantillon préparé par co-gel se trouve très hétérogène, tandis que les échantillons issus du comalaxage mécanique sont hétérogènes. Ces derniers présentent une structure cœur-coquille avec la silice au centre du grain entouré par l'alumine. Enfin, les échantillons les plus homogènes sont ceux synthétisés par la méthode sol-poudre. L'hétérogénéité de l'échantillon co-gel est surprenante car nous nous attendions à obtenir le mélange le plus homogène. Finalement, ces résultats ont confirmé l'importance du traitement thermique qui assure une redispersion des éléments en surface.

Ces observations ouvrent de nouvelles perspectives pour expliquer les différences d'activité catalytique acide de ces solides. Nous pourrions corrélérer la longueur de l'interface silice-alumine sur la surface du grain par unité de masse avec l'activité catalytique acide. Une nouvelle technique de caractérisation très pointue à l'échelle nanométrique fait ainsi son apparition dans le génie de la synthèse des catalyseurs.

La méthodologie mise en œuvre dans ce chapitre pourrait être appliquée à d'autres systèmes catalytiques contenant de l'aluminium et du silicium, comme par exemple les zéolites. En effet, pour certaines applications il est intéressant de passiver la surface externe des cristaux de zéolite¹⁸⁵. Il est probable que la couche de passivation soit suffisamment épaisse pour pouvoir être résolue par tomographie analytique. Une autre étude intéressante serait la mesure du rapport Si/Al local autour des mésopores dans les zéolites Y desaluminées, mais il est fort probable que la résolution spatiale et la sensibilité chimique ne soient pas suffisantes¹⁸⁶.

Chapitre V : Étude par tomographie électronique analytique de supports de catalyseurs de type alumine-oxyde de titane

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les résultats de l'étude par tomographie analytique des supports de catalyseurs hétérogènes de type silice-alumine en fonction de leur méthode de préparation. Mis à part le fait d'avoir obtenu des représentations 3D individuelles pour les composés présents dans l'échantillon, nous avons réussi à séparer deux éléments chimiques très difficiles à distinguer par d'autres méthodes d'imagerie, en particulier le silicium et l'aluminium. En sachant que les seuils d'ionisation du silicium et de l'aluminium sont très proches et donc que les signaux chimiques se superposent, nous avons mis en place une méthode empirique d'extraction du signal du silicium dénommée « R-map ». Comme résultat essentiel de cette analyse, nous avons montré que la méthode de synthèse influe fortement sur l'homogénéité de la répartition à l'échelle du nanomètre des deux composés dont les distributions spatiales ont été quantifiées par des paramètres résolus en 3D.

Dans ce chapitre nous présenterons l'étude par tomographie analytique d'une série d'échantillons qui sont toujours utilisés comme supports en catalyse, mais cette fois-ci il s'agit de composés mixtes alumine-oxyde de titane. Comme dans le chapitre IV, le principal but est de résoudre la distribution chimique en volume du titane (choisi comme caractéristique de la présence de l'oxyde de titane) et, bien entendu, de l'aluminium (pour l'alumine). Une fois de plus, quantifier la présence relative en surface (au niveau des pores) des deux composés est une information primordiale dans la compréhension et l'amélioration des activités catalytiques engendrées par ce type de support. En effet, les propriétés catalytiques d'activité et/ou de sélectivité peuvent être contrôlées par l'interaction métal-support, donc par l'espèce chimique présente en surface.

La série étudiée est composée de trois échantillons préparés par la même méthode de synthèse, la méthode *swing pH*, mais les proportions d'oxyde de titane et d'alumine varient d'un échantillon à l'autre. Comme les seuils d'ionisation considérés pour l'Al et le Ti sont situés respectivement à 73 eV et 455 eV, du point de vue expérimental, nous nous retrouvons dans une situation complètement différente de celle rencontrée dans l'étude de la silice-alumine. L'écart d'environ 380 eV entre les seuils d'ionisation nous exonère du problème de superposition des signaux qui a nécessité la mise en place d'une procédure spécifique d'extraction du signal de Si dans les composés mixtes silice-alumine. Cependant, il nous place dans un contexte délicat pour une étude par tomographie analytique qui n'a pas la même

origine. En effet, comme le seuil L_{23} du Ti est situé à une perte d'énergie beaucoup plus importante que celui de l'Al sur le spectre EELS, le signal du Ti est beaucoup plus faible que celui de l'Al pour les mêmes conditions expérimentales. Ceci nous oblige à utiliser de très longs temps d'exposition pour les images filtrées du Ti, ce qui prolonge la durée totale d'acquisition et peut conduire à la dégradation de l'objet, de la membrane de carbone ou à encore un autre effet secondaire non-souhaitable, le dépôt de carbone de contamination pendant l'acquisition.

5.1. Caractéristiques des échantillons étudiés

L'hydrodésulfuration des coupes pétrolières est d'un intérêt considérable pour la préservation de l'environnement. La combustion de carburant ou fioul riches en soufre provoque l'émanation de gaz qui en mélange avec l'eau dans l'atmosphère peuvent provoquer des pluies acides. En conséquence des normes sévères sur les teneurs en soufre des produits pétroliers ont été imposées dans les pays industrialisés. Ainsi le contexte économique-environnemental stimule le développement de catalyseurs d'hydrodésulfuration de plus en plus performants. Des nanofeuillets de MoS_2 éventuellement promu par du Co ou du Ni forment les plus souvent la phase active de ce type de catalyseur. Ils sont en général supportés par de l'alumine, de la silice ou de l'oxyde de titane de grande surface spécifique. L'oxyde de titane est connu pour avoir une meilleure activité intrinsèque en hydrotraitement,¹⁸⁹ mais il a généralement une surface spécifique et une stabilité thermique plus faibles que l'alumine. Un bon compromis est obtenu par la synthèse d'un mélange binaire enrichi en surface par l'oxyde de titane.

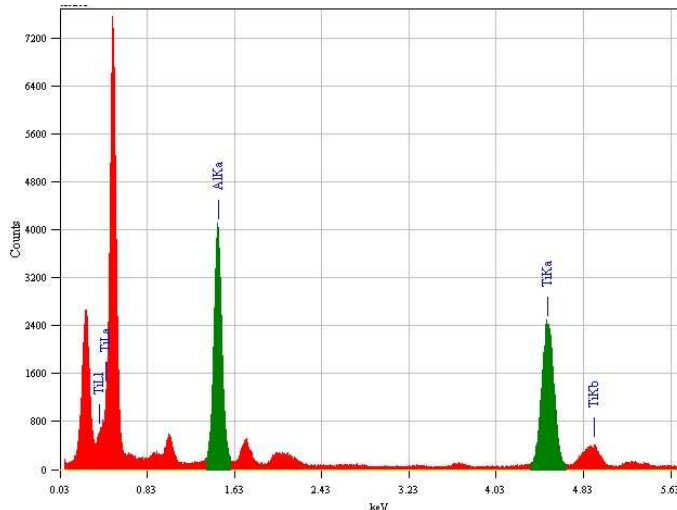
Dans cette famille d'échantillon, nous avons choisi d'en étudier trois qui sont tous préparés par la méthode *swing - pH* mais dans lesquels la proportion relative des deux composants est variable. Comme expliqué précédemment, le but essentiel ici est de quantifier leurs présences en surface et en volume du grain en fonction de leur proportion globale. Les échantillons ont été préparés dans les laboratoires d'IFP Énergies nouvelles durant le stage de Chabert¹⁸⁷ et ont été référencés comme suit :

- 50-50 : Al_2O_3 – 50%, TiO_2 – 50% ;
- 70-30 : Al_2O_3 – 70%, TiO_2 – 30% ;
- 90-10 : Al_2O_3 – 90%, TiO_2 – 10%.

Tableau 5 : Les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par les méthodes classiques de porosimétrie.

Échantillon	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux mercure (cm ³ /g)
50-50	183	0,52
70-30	223	0,58
90-10	243	0,57

Dans la Figure 70 nous présentons un spectre typique réalisé par EDX (en tant que technique de caractérisation préliminaire à la tomographie électronique) sur l'un des échantillons de la série. Sur ce spectre, nous observons les pics correspondant aux raies $K\alpha$ de l'aluminium et du titane qui nous ont permis d'obtenir une première estimation de la proportion globale des deux composés dans chaque grain étudié.



Échantillon	EDX	
	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)
50-50	51	49
70-30	70	30
90-10	89	11

Figure 70 : Spectre EDX typique enregistré pour l'un des échantillons de la famille alumine-oxyde de titane. Il a été obtenu sur le grain de l'échantillon 50-50 qui a été choisi pour l'étude par tomographie analytique. Le tableau à droite présente les valeurs estimées des proportions relatives pour chacun des grains des échantillons étudiés.

Pour la tomographie analytique les échantillons ont été préparés à partir des poudres séchées issues de la synthèse. Les poudres ont été broyées, dispersées dans l'éthanol et la solution ainsi obtenue passée dans un bain à ultrasons. Ensuite, une goutte de solution a été déposée sur un support typique de microscopie : une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone présentant des trous d'une taille moyenne de 200 nm. Des billes d'or de taille calibrée (5nm) ont été rajoutées sur l'ensemble membrane – échantillon pour être utilisées comme « fiduciaux markers » (points de repère) pendant l'alignement fin des images de la série de tilt Zero-Loss.

5.2. Choix des conditions expérimentales et extraction des signaux de l'Al et du Ti

Les fenêtres d'énergie choisies pour l'acquisition des images filtrées aux deux seuils sont schématisées dans la Figure 71. Elles ont été centrées sur les énergies suivantes : 59, 70 et 81 eV pour l'Al, 415, 445 et 482 eV pour le Ti. La largeur des fenêtres énergétiques au seuil de l'Al a été gardée à 10 eV, comme dans l'étude des échantillons silice-alumine. Dû au fait que le signal du Ti est beaucoup plus faible, le meilleur compromis pour obtenir un bon rapport signal sur bruit dans un temps d'exposition acceptable est d'utiliser une largeur de 30 eV pour les fenêtres énergétiques correspondantes, même si cela entraîne une dégradation de la résolution spatiale dans les cartographies chimiques 2D du Ti. Dans la Figure 71, le signal du Ti a été multiplié par 10^4 afin de le rendre visible ce qui donne l'impression (fausse) qu'il est beaucoup plus grand que le signal de l'Al.

La procédure d'acquisition utilisée ici est similaire à celle décrite en détail dans les chapitres précédents (III et IV). Nous avons donc incliné l'échantillon entre -71° et $+71^\circ$ avec un incrément angulaire de 4° en mode Saxton¹⁷³, ce qui fournit 51 images dans chaque série de projections, chaque projection ayant une taille de 512×512 pixels.

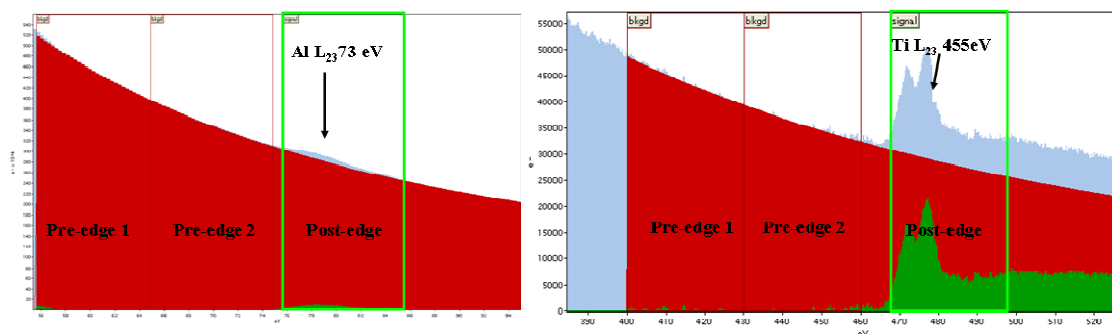


Figure 71 : Spectres EELS représentant les seuils L_{23} à 73eV de l'Al et à 455eV du Ti pour la série d'échantillons TiO_2/Al_2O_3 étudiés par tomographe analytique. Le choix des fenêtres énergétiques pour l'acquisition des images filtrées a été également schématisé aux deux seuils. Le signal chimique du Ti est multiplié par 10^4 .

Les échantillons d'intérêt ici sont donc des supports de catalyseurs composés d'oxyde de titane et d'alumine pour lesquels nous voulons séparer, une fois de plus, deux composés dont les densités massiques ne sont pas très différentes (et en conséquence on ne peut pas raisonnablement les distinguer dans les reconstructions de densité moyenne). Ces composés contiennent deux éléments chimiques, l'Al et le Ti, qui conviennent à l'analyse par l'imagerie filtrée. Cependant, pour avoir suffisamment de signal en tomographie analytique avec des temps d'exposition et des largeurs de fenêtre raisonnables, ces éléments doivent être en concentration suffisamment importante dans le grain analysé. Ceci impose une première

limitation concernant l'étude de ces échantillons par tomographie analytique, si l'on souhaite obtenir des cartographies 3D élémentaires suffisamment pertinentes et exploitables.

Comme évoqué précédemment à plusieurs reprises, en tomographie analytique un paramètre très important est le temps d'exposition des images filtrées car c'est lui qui impose le temps total d'acquisition. Nous rappelons que les éléments choisis ont des seuils d'ionisation assez séparés énergétiquement et que le signal en EELS décroît de manière exponentielle avec l'énergie. En choisissant donc un temps d'exposition identique pour les images filtrées aux seuils de l'Al et du Ti, le nombre d'électrons qui vont participer à la formation de ces images sera plus important pour l'Al que pour le Ti, et en conséquence le rapport signal sur bruit le sera aussi (même si la largeur des fenêtres énergétiques au seuil du Ti est trois fois plus grande). Le compromis que nous avons fait pour remédier à ce déséquilibre a été de réduire le temps d'exposition des images filtrées pour l'Al à 3 s et d'augmenter celui correspondant au Ti à 15 s. Ceci nous a permis de garder un temps total d'acquisition d'environ 2 h et de réduire ainsi les risques d'endommagement de l'échantillon et de la membrane de carbone par le rayonnement électronique les traversant.

Toutes les images filtrées acquises pour un angle de tilt donné sont présentées dans la Figure 72. Comme pour l'autre série d'échantillons, elles sont encadrées par deux images Zero-Loss qui nous permettront de quantifier la dérive totale de l'échantillon durant l'acquisition de ces six images. Il est très facile d'observer le nombre très réduit d'électrons dans les images filtrées du Ti par rapport à l'Al, en sachant de plus que le temps d'exposition a été beaucoup plus long et les fenêtres d'énergie trois fois plus large.

Après l'acquisition des séries d'images filtrées, leurs alignements ont été réalisés en utilisant la procédure expliquée dans le chapitre III. Comme nous l'avons mentionné, grâce à l'écart énergétique considérable entre les seuils d'ionisation de l'Al et du Ti, les signaux chimiques correspondants ne se superposent plus. En conséquence, nous pouvons utiliser cette fois-ci pour les deux éléments la méthode des trois fenêtres afin d'approximer le fond du spectre par deux lois exponentielles et extraire le signal chimique d'intérêt. Les cartographies chimiques 2D de l'Al et du Ti ont été ainsi obtenues pour tous les angles de tilt. Le résultat consiste donc en trois séries de projections (Zero-Loss, Al et Ti) contenant des images qui ne sont pas encore alignées entre elles (à l'intérieur d'une même série) à ce stade de l'analyse.

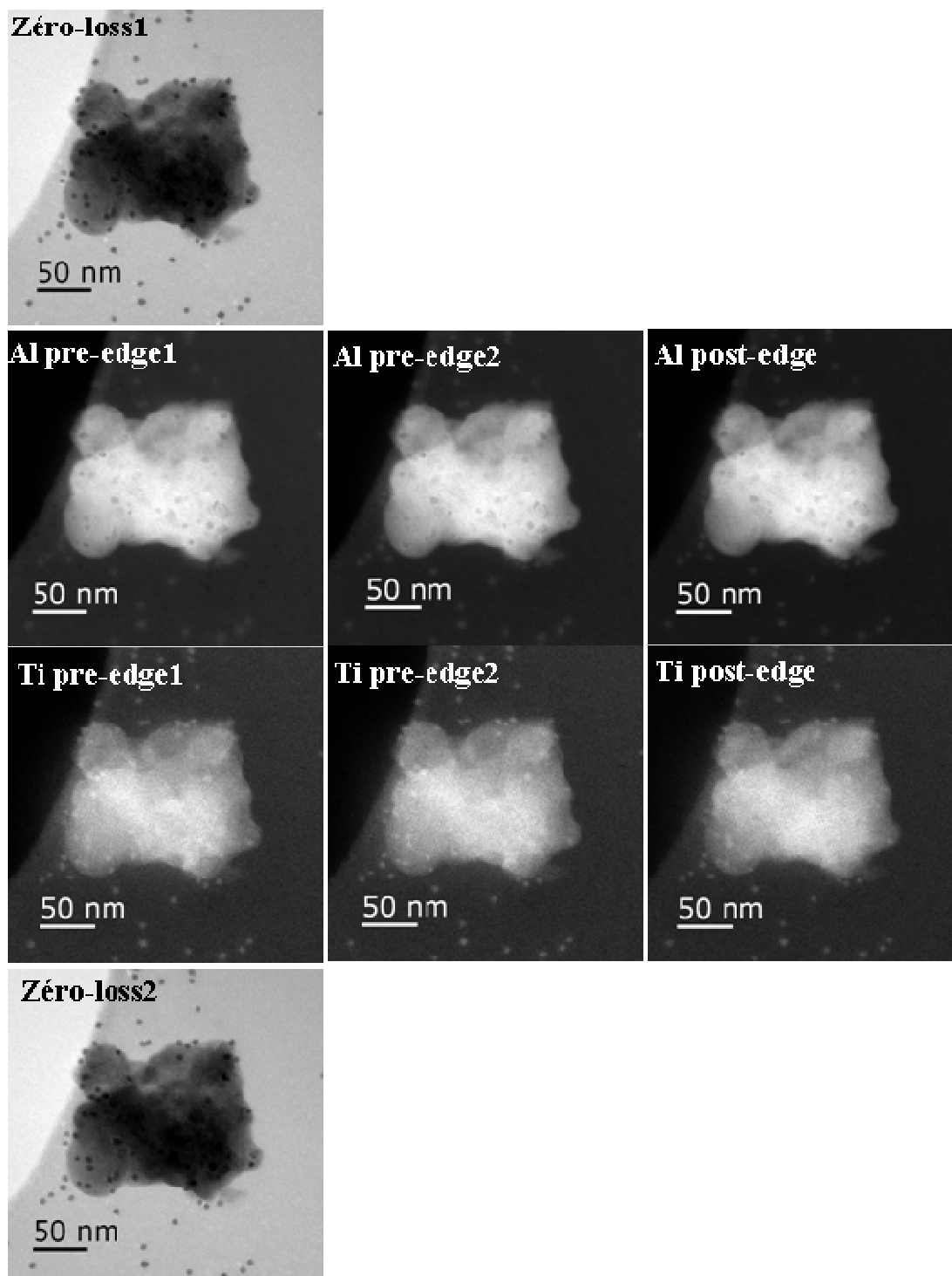


Figure 72 : Les images filtrées dans l'ordre de leur enregistrement au même angle de tilt pour l'échantillon 50-50. Les positions et les largeurs énergétiques des fenêtres correspondantes sont données dans le texte. Par rapport à la série des silice-alumines, ici toutes les images filtrées sont utilisées dans le traitement des données (en particulier pour l'approximation du fond et l'extraction du signal). Comme les seuils d'ionisations de l'Al et du Ti sont très bien séparés (environ 380 eV), l'approximation du fond peut être facilement réalisée de manière individuelle, en utilisant une loi exponentielle. Nous pouvons remarquer le nombre plus réduit de coups dans les images filtrées du Ti, même si la largeur des fenêtres correspondantes est trois fois plus grande et le temps d'exposition cinq fois supérieur par rapport à l'Al.

5.3. Validation de la première condition requise par la tomographie

La pertinence d'une étude par tomographie analytique de cette série d'échantillons a été analysée en utilisant la procédure décrite dans le chapitre III et déjà utilisée dans le chapitre IV. Rappelons qu'il s'agit de vérifier si dans les images utilisées pour le calcul des volumes, l'intensité reste globalement proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément correspondant rencontrés le long de l'épaisseur traversée. Pour ce faire, nous avons proposé de comparer systématiquement l'épaisseur maximum de l'échantillon au parcours libre moyen inélastique des électrons. Afin de calculer ce dernier, il faut prendre en considération le fait qu'on a ici des échantillons binaires avec des composants de caractéristiques bien plus distinctes que dans la série des silice-alumines. En conséquence, le calcul du paramètre de diffusion (t/λ) a été fait en considérant les proportions variables des composants dans les trois échantillons étudiés. Cette proportion intervient dans l'estimation du libre parcours moyen (λ) par l'intermédiaire de la perte d'énergie moyenne (E_m). Nous avons donc estimé E_m en fonction de l'échantillon étudié en utilisant une loi simple de type :

$$E_m = C_{Al_2O_3} * E_m^{Al_2O_3} + C_{TiO_2} * E_m^{TiO_2}$$

où C est la proportion massique du composant¹⁷⁸.

Les valeurs calculées des libres parcours moyens ont été comparées à celles existantes dans la littérature¹⁷⁷. Nous constatons que les valeurs estimées des paramètres de diffusion sont situées dans un intervalle où la probabilité d'avoir une double diffusion est encore faible. Le Tableau 6 schématise les valeurs estimées pour les libres parcours moyens et paramètres de diffusion de trois échantillons étudiés.

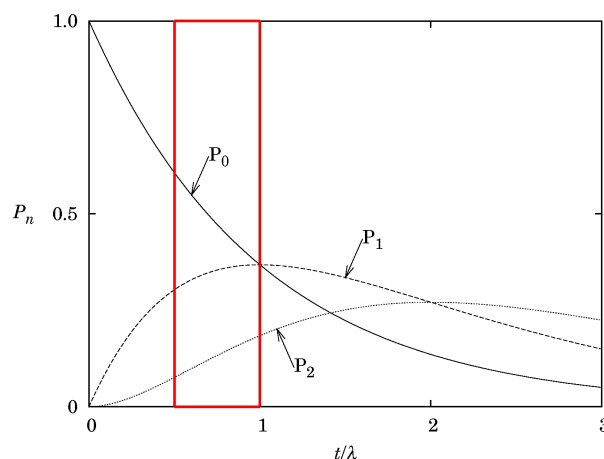


Figure 73 : La dépendance du paramètre de diffusion t/λ (où t est l'épaisseur et λ le parcours libre moyen inélastique des électrons) des probabilités de diffusion inélastique : P_0 - aucune diffusion inélastique, P_1 - une seule diffusion et P_2 - une double diffusion. Le rectangle rouge représente l'intervalle des valeurs des paramètres de diffusion calculés pour les échantillons étudiés.

Tableau 6 : Les valeurs estimées pour le paramètre de diffusion (t/λ) dans le cas des trois échantillons étudiés de la série alumine-oxyde de titane. Le libre parcours moyen (λ) a été calculé en prenant en considération la proportion des deux composants dans chaque échantillon. t représente l'épaisseur moyenne de l'objet.

Échantillon	t (nm)	λ (nm)	t/λ
50-50	112	113	1
70-30	58	117	0,5
90-10	119	120	1

5.4. Reconstruction et représentation des volumes. Modélisation et analyse.

Rappelons que la série qui fait l'objet de cette étude par tomographie analytique présentée dans ce chapitre contient trois échantillons préparés par la même méthode de synthèse, mais dans lesquels les proportions du TiO_2 et de Al_2O_3 sont variables. La Figure 74 présente des exemples typiques des projections Zero-Loss et chimiquement sélectives de l'Al et du Ti pour trois angles d'inclinaison, -51° , 0° et 40° .

Les cartographies chimiques 2D de l'Al et du Ti (autrement dit, les projections chimiquement sélectives) sont plus nettes que celles obtenues pour la série des silice-alumines, ce qui est dû en partie à la présence de moins d'artefacts d'alignement entre les trois images filtrées (cette fois-ci, l'objet est mieux défini dans les images filtrées, ce qui facilite son alignement). Le niveau de gris quasiment constant autour de l'objet illustre une bonne approximation et extraction du fond du spectre entre les trois images. Bien évidemment le bruit et beaucoup plus important au niveau de la membrane de carbone qu'au niveau du vide.

Rappelons que l'acquisition et l'alignement des images filtrées ont été réalisés avec le logiciel Digital Micrograph, tandis que l'approximation du fond et l'extraction du signal entre les trois fenêtres ont été mises en place dans le plugin EFTETJ (implémenté dans ImageJ). Finalement, l'alignement des séries de projections a été réalisé avec IMOD et le calcul des reconstructions avec TOMOJ (en utilisant un algorithme de type ART avec 15 itérations).

Pour chaque échantillon, nous présenterons dans la suite deux premières sections orthogonales de la reconstruction de la densité moyenne, deux autres des volumes chimiquement sélectifs de l'Al et du Ti et finalement deux de la cartographie 3D relative (en mode RGB). Pour les images RGB nous avons utilisé le rouge pour Al_2O_3 et le vert pour le TiO_2 . Les modèles analytiques présentés et analysés ensuite de manière quantitative ont été réalisés avec les logiciels Slicer et Chimera, en prenant cette fois-ci le rouge pour Al_2O_3 et le bleu pour le TiO_2 . La présentation des échantillons est faite dans l'ordre des proportions décroissantes de TiO_2 .

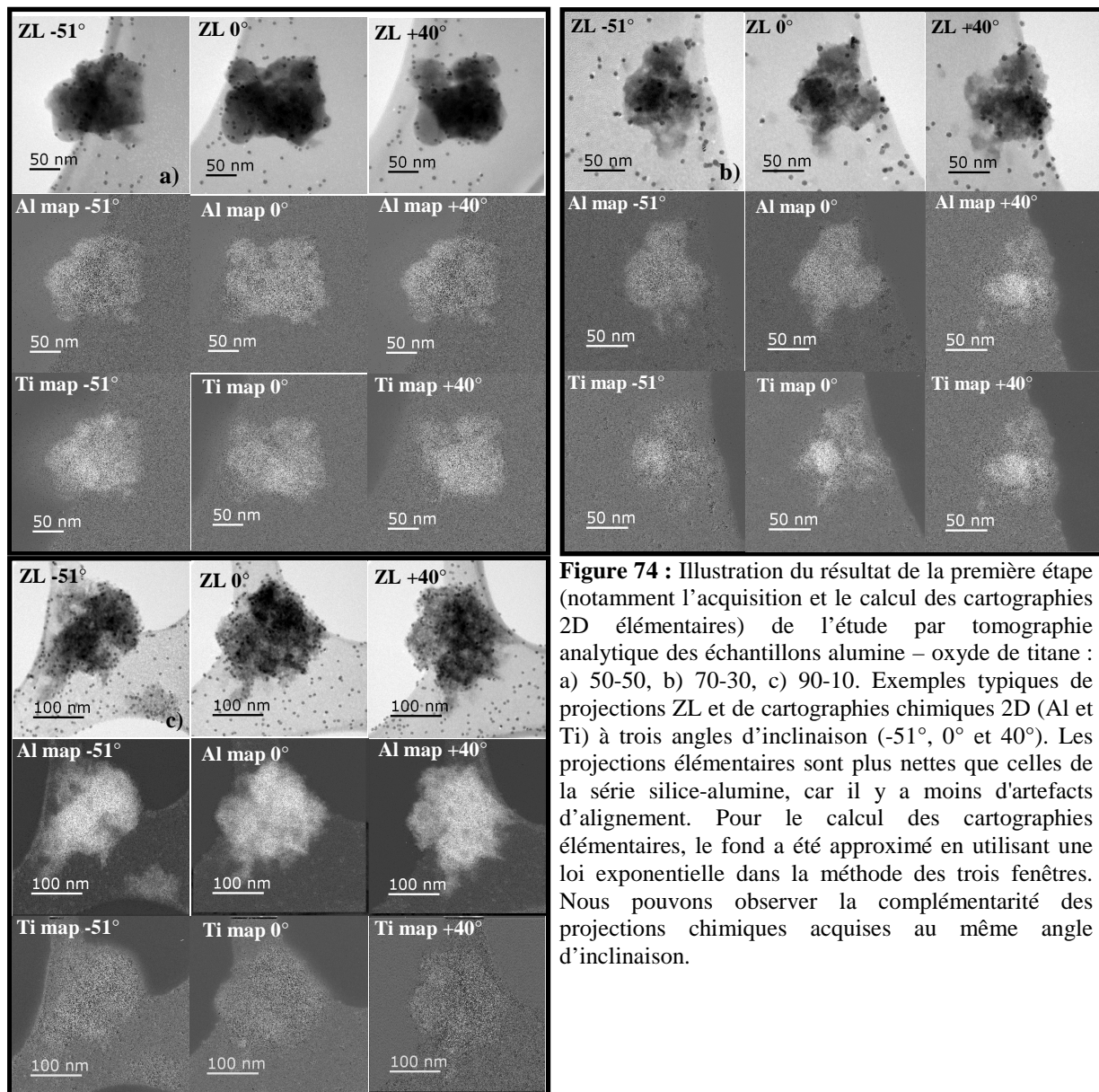


Figure 74 : Illustration du résultat de la première étape (notamment l'acquisition et le calcul des cartographies 2D élémentaires) de l'étude par tomographie analytique des échantillons alumine – oxyde de titane : a) 50-50, b) 70-30, c) 90-10. Exemples typiques de projections ZL et de cartographies chimiques 2D (Al et Ti) à trois angles d'inclinaison (-51°, 0° et 40°). Les projections élémentaires sont plus nettes que celles de la série silice-alumine, car il y a moins d'artefacts d'alignement. Pour le calcul des cartographies élémentaires, le fond a été approximé en utilisant une loi exponentielle dans la méthode des trois fenêtres. Nous pouvons observer la complémentarité des projections chimiques acquises au même angle d'inclinaison.

Nous commençons donc avec l'échantillon 50-50. L'analyse des reconstructions 3D élémentaires et relative, ainsi que de la modélisation analytique obtenue selon la procédure décrite dans la chapitre III, montre que le grain représentant cet échantillon est très compact avec un noyau d'oxyde de titane entouré par une couche d'alumine. Une analyse encore plus fine consistant à comparer des sections extraites à différentes profondeurs et orientations dans les volumes calculés élémentaires, a révélé la présence d'une double porosité. Une première catégorie de pores de taille relativement importante sont apparemment ouverts et, observation très intéressante, couverts par une couche d'oxyde de titane. Ce type de pores est bien visible dans la section XY que nous avons choisi de présenter dans la Figure 75. La deuxième catégorie est représentée par des pores bien plus petits, en général fermés et situés dans l'alumine. Nous pouvons donc conclure à ce stade que le grain présenté est constitué d'un

squelette de TiO_2 qui impose sa forme et sa résistance, sur lequel est déposée une couche d' Al_2O_3 . Dans les sections du volume 3D relatif obtenu en superposant les reconstructions élémentaires (Figure 76), nous pouvons observer une fois de plus la présence d'une couche très mince de TiO_2 sur la surface des grands pores. Ceci n'est pas représenté dans le modèle 3D analytique (Figure 77), car pour l'obtenir nous avons choisi de considérer dans la modélisation uniquement les détails de l'objet de taille plus grande que la résolution spatiale théorique du Ti ; comme expliqué précédemment, celle-ci est bien plus grande que celle de l'Al à cause de la largeur supérieure des fenêtres énergétiques utilisées pour l'acquisition des images filtrées.

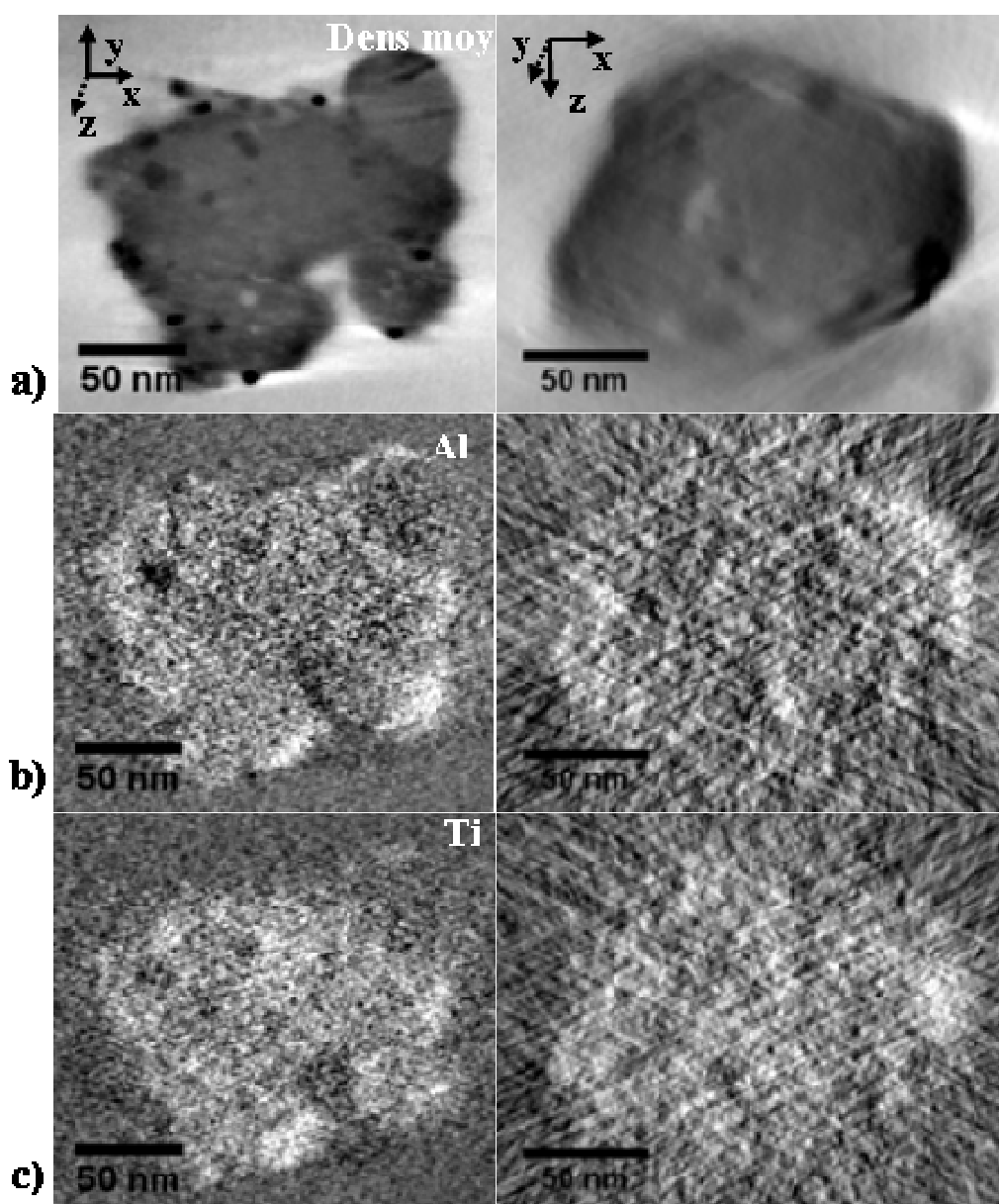


Figure 75 : Résultats de l'étude par tomographie analytique de l'échantillon 50-50 : à titre d'exemple nous présentons deux sections orthogonales typiques extraites des reconstructions calculées correspondant à : a) la densité moyenne dans l'échantillon ; b) la distribution spatiale de l'Al ; c) la distribution du Ti. Une double porosité semble être présente à l'intérieur de l'échantillon.

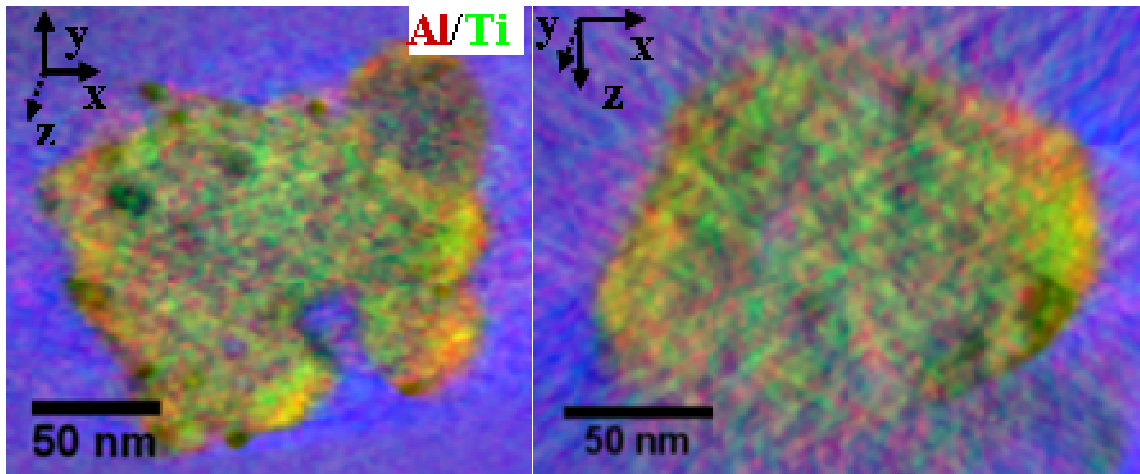
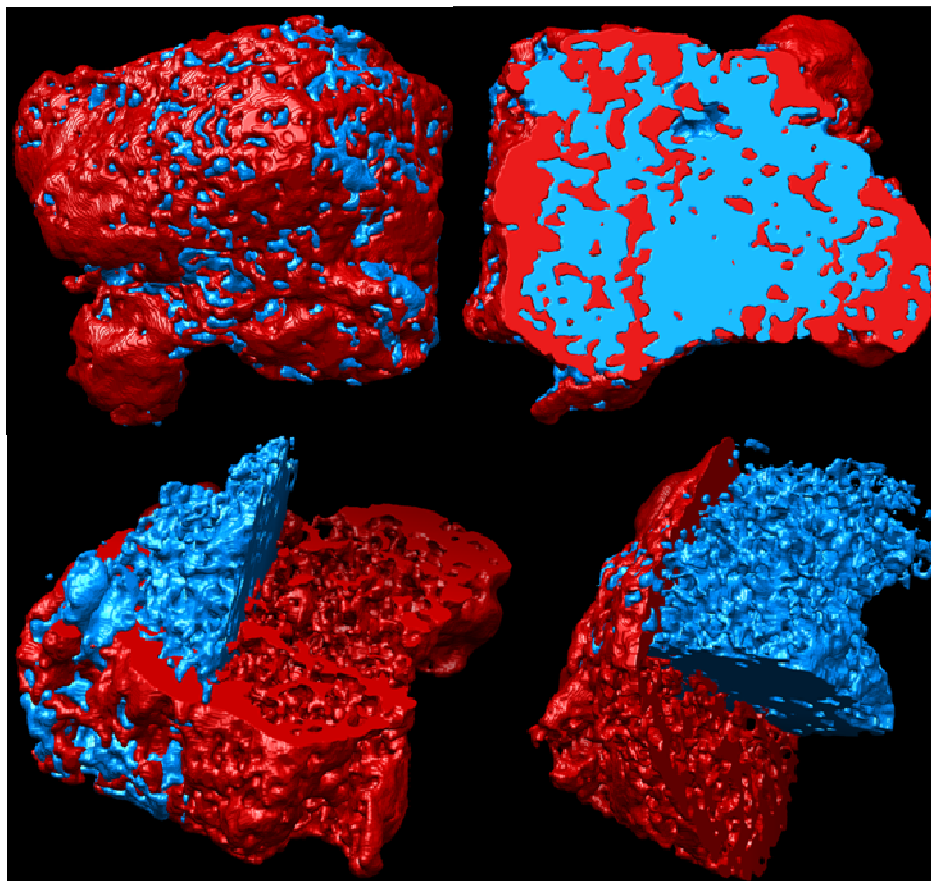


Figure 76 : Illustration de la reconstruction 3D relative du Ti par rapport à l'Al obtenue pour l'échantillon 50-50. Dans ces sections typiques extraites à titre d'exemple, le rouge est associé à l'Al et le vert au Ti. Comme suggéré par une simple visualisation, les grands pores sont couverts par une couche très fine de TiO₂, tandis que les petits pores sont situés principalement dans l'alumine.



V global $136 \times 10^4 \text{ nm}^3$
 Surface spécifique $20 \text{ m}^2/\text{g}$
 Proportion TiO₂ $52 \pm 4\%$
 globale Al₂O₃ $47 \pm 4\%$

Figure 77 : Modélisation analytique 3D obtenue pour l'échantillon alumine-oxyde de titane 50-50 : en bleu est représentée la distribution 3D du TiO₂ et en rouge celle de l'Al₂O₃. Les coupes à l'intérieur du modèle révèlent un noyau de TiO₂ à l'intérieur du grain et peu présent en surface (seulement par l'intermédiaire de « ramifications »).

Concernant le deuxième échantillon de cette série (dont la référence est 70-30), le grain choisi est beaucoup plus poreux que le précédent. En analysant plus attentivement quelques sections extraites des reconstructions élémentaires calculées, nous pouvons facilement constater qu'il est formé pratiquement de 2 - 3 agrégats de TiO_2 collés et entourés par de l' Al_2O_3 . En ce qui concerne la porosité, nous ne pouvons plus distinguer la porosité bimodale observée dans le grain précédent. Tous les pores sont relativement grands et situés à l'intérieur de l' Al_2O_3 . Une simple visualisation de la modélisation 3D analytique obtenue pour cet échantillon suggère plutôt un mécanisme de formation de type «couche par couche» pour les grains appartenant à cet échantillon.

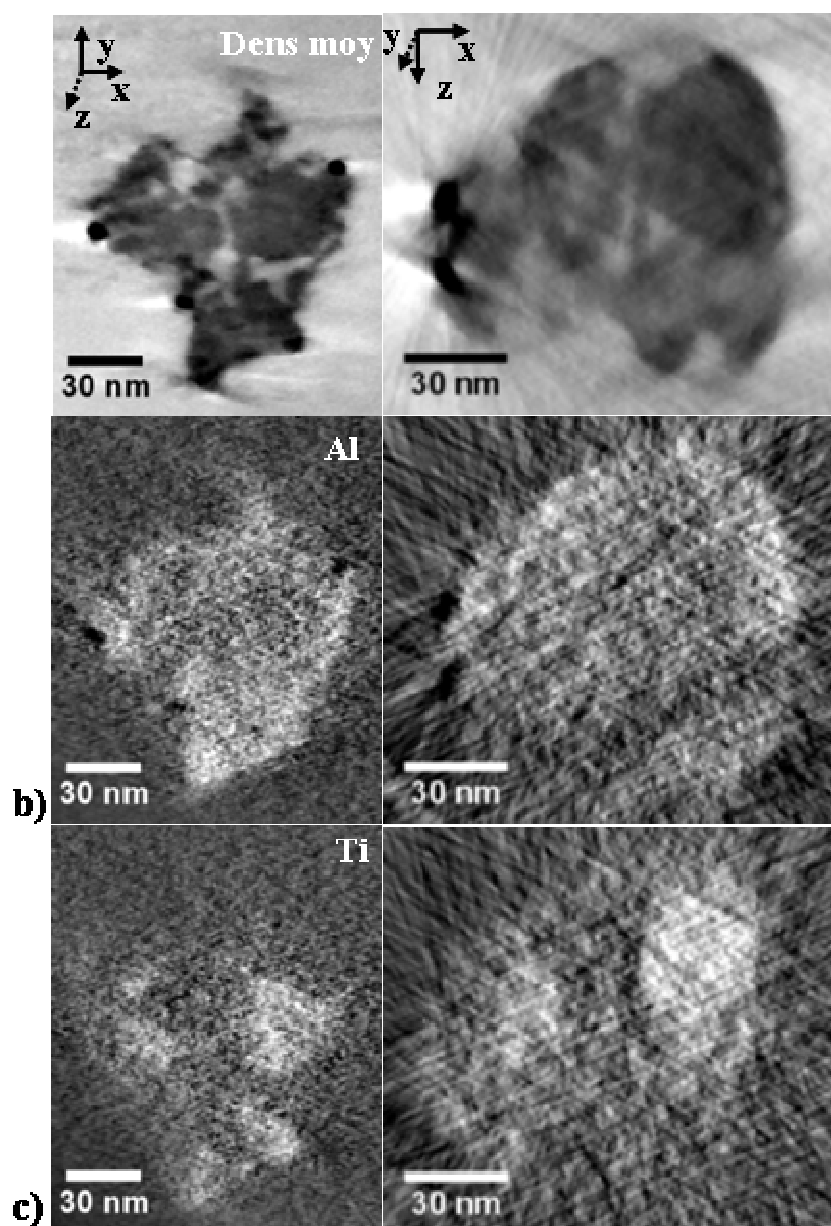


Figure 78 : Sections typiques orthogonales extraites des reconstructions 3D obtenues par tomographie analytique sur l'échantillon 70-30 : a) la densité moyenne; b) la distribution spatiale de l'Al, c) celle du Ti. Nous observons que le grain étudié est très poreux et composé pratiquement de quelques agrégats de TiO_2 entourés par Al_2O_3 .

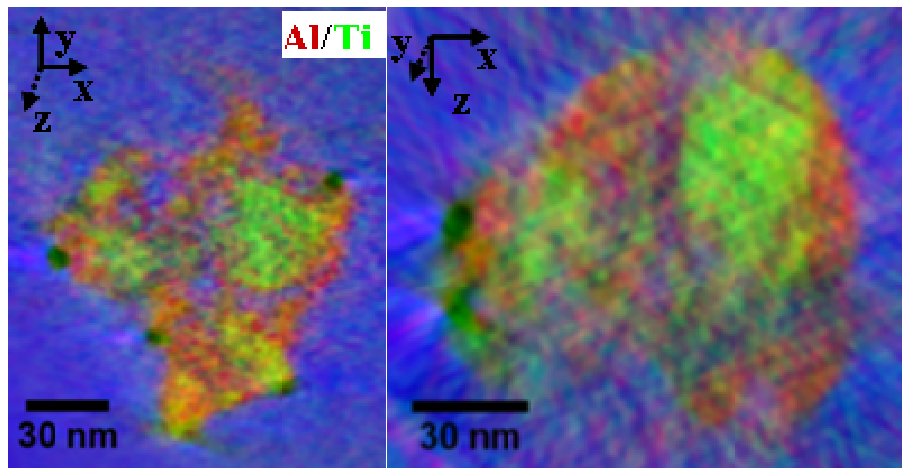
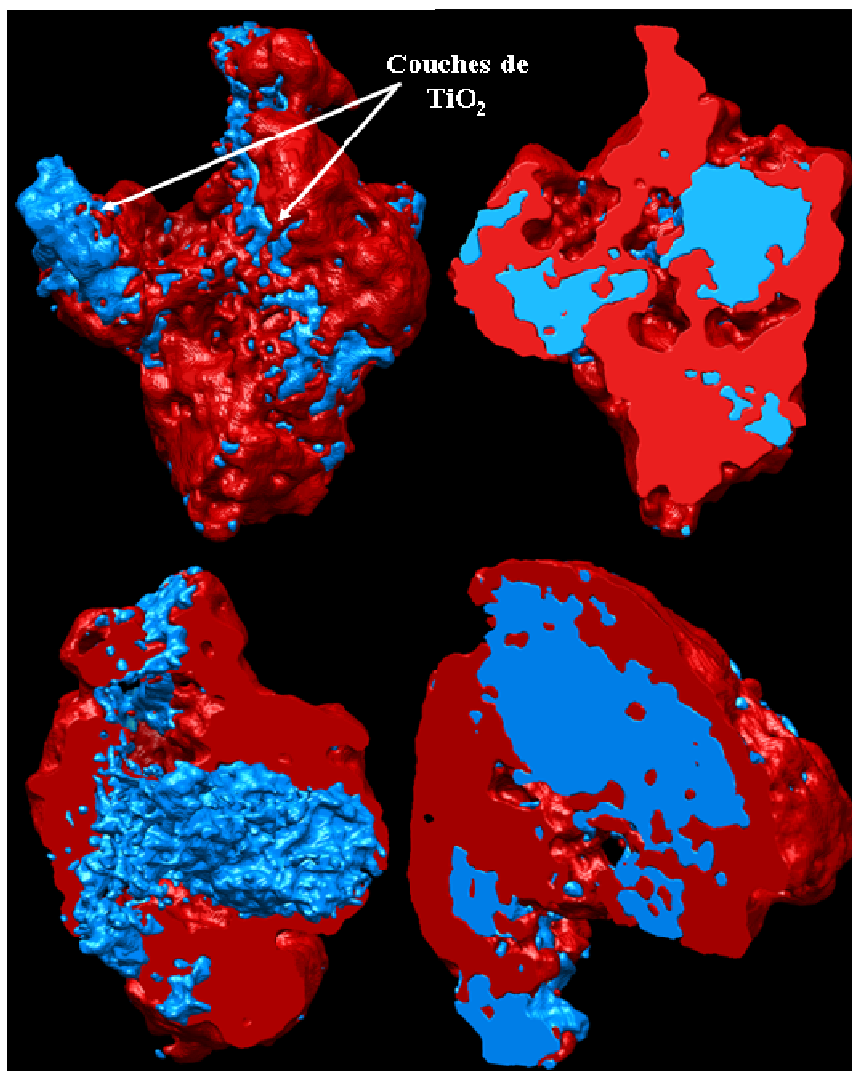


Figure 79 : Deux sections orthogonales typiques extraites de la reconstruction chimique 3D relative de l'Al (en rouge) par rapport au Ti (en vert). Les agrégats évoqués dans la Figure 56 sont ici encore plus facilement observables, ils semblent constitués de « centres de nucléation » pour la croissance ou l'attachement des petits grains d' Al_2O_3 .



V global	$3465 \times 10^2 \text{ nm}^3$
Surface spécifique	$49 \text{ m}^2/\text{g}$
Proportion globale	TiO ₂ 29 ±2%
	Al ₂ O ₃ 71±2%

Figure 80 : Modélisation 3D analytique obtenue suite à l'étude par tomographie analytique de l'échantillon 70-30, en utilisant la procédure décrite dans le chapitre III; l'alumine (dont la distribution spatiale est associée à celle de l'Al) est représentée en rouge, tandis que l'oxyde de titane (de positions 3D associées à celles du Ti) en bleu. L'analyse de ce modèle dévoile une très faible présence en surface du TiO₂ et il suggère un mécanisme de synthèse de type « couche par couche ».

Le dernier échantillon de cette série, celui qui est référencé 90-10, contient 90% Al_2O_3 et seulement 10% TiO_2 . Une analyse rapide image par image de différentes sections extraites des volumes calculés nous fait découvrir un grain très poreux formé pratiquement que par le composé majoritaire Al_2O_3 . En revanche, si nous analysons attentivement dans les plans XZ les volumes élémentaires dans leur ensemble et en particulier la représentation chimique 3D relative, nous pouvons observer une couche très fine de TiO_2 à la surface du grain analysé. Son épaisseur moyenne estimée est d'environ 13nm.

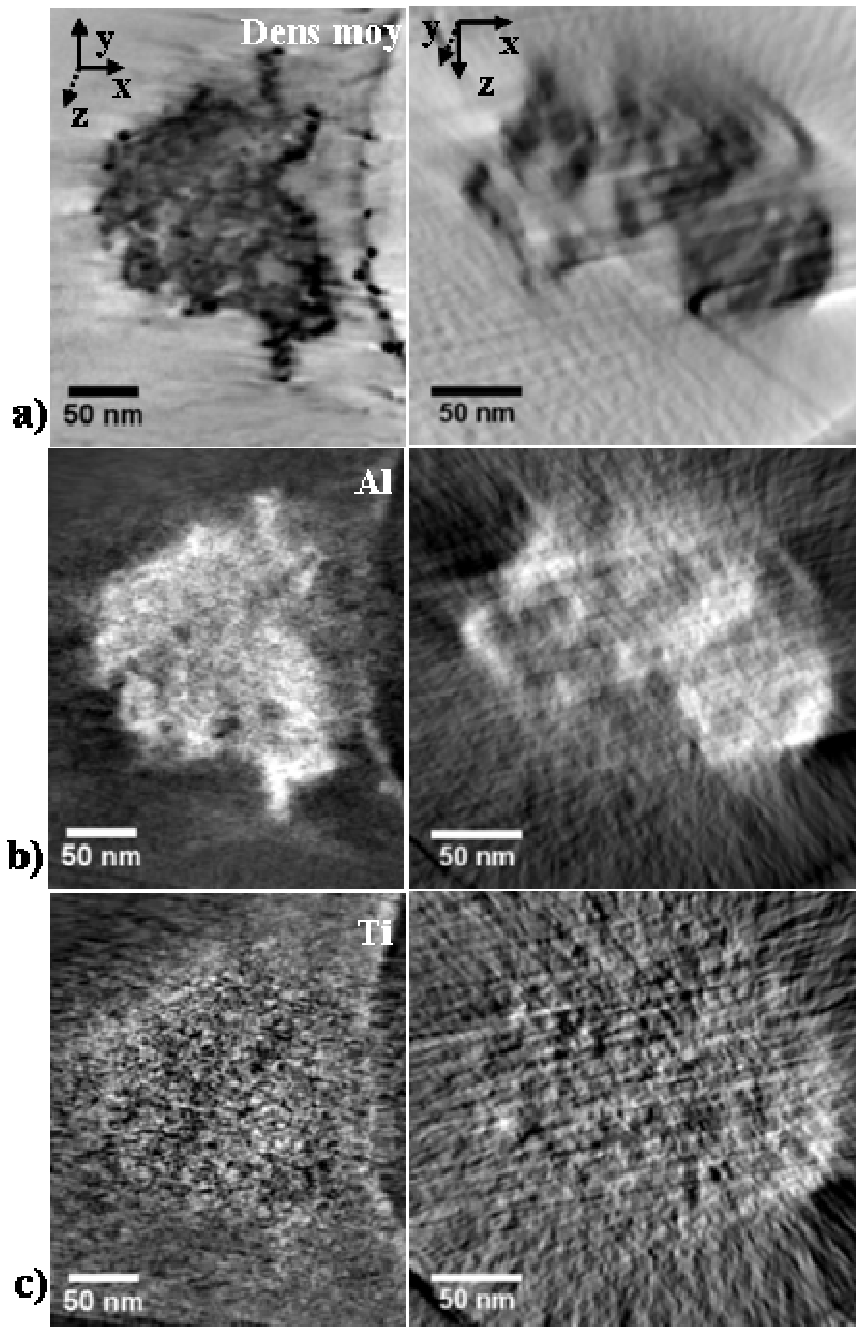


Figure 81 : Résultats bruts des calculs de reconstruction issus de l'analyse par tomographie analytique de l'échantillon 90-10. À titre d'illustration, deux sections orthogonales typiques sont présentées pour les volumes suivants : a) celui de la densité moyenne; b) celui correspondant à la distribution spatiale de l'Al, c) celui du Ti. Évidemment, l'objet est formé essentiellement par l'alumine, qui est ici le composé largement majoritaire.

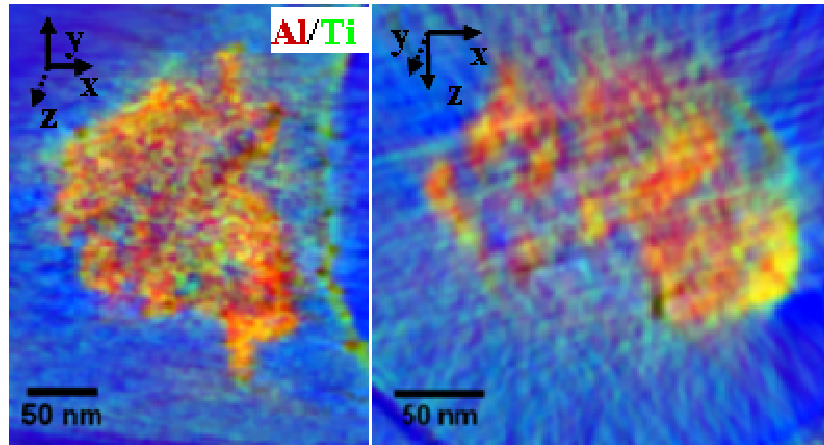
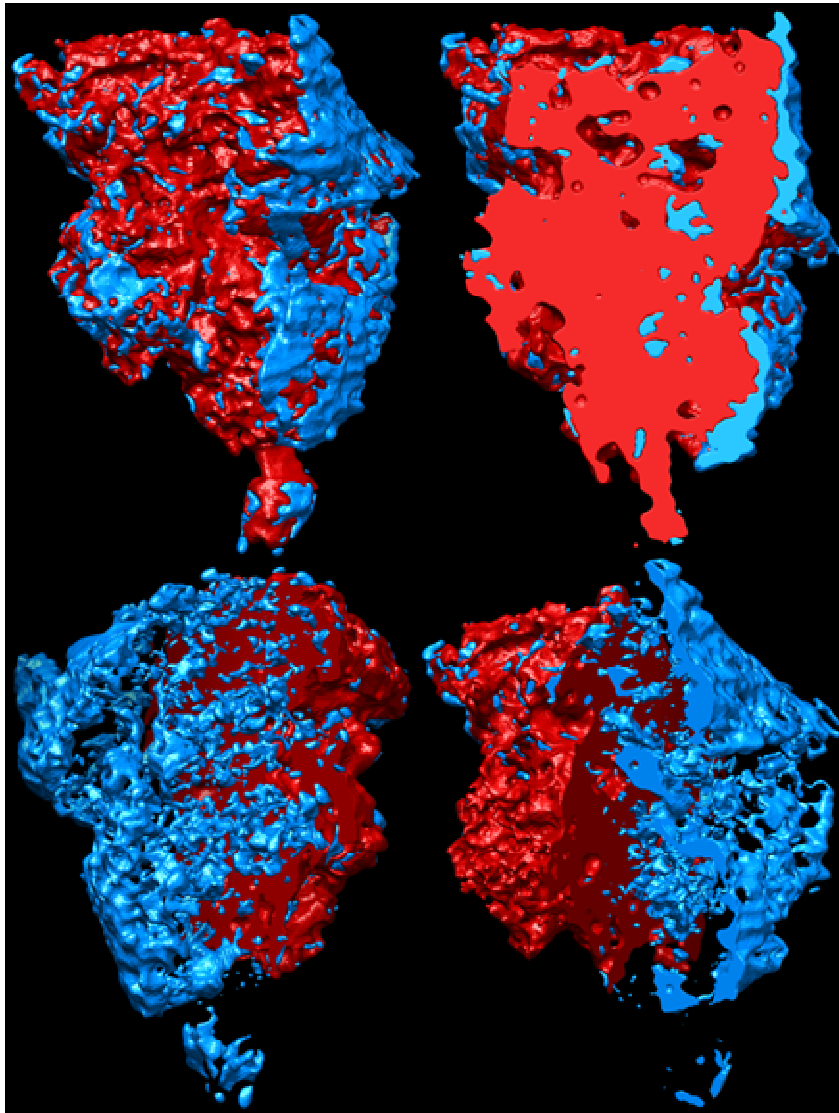


Figure 82 : Deux sections orthogonales typiques de la représentation chimique 3D relative de l'alumine (en rouge) par rapport à l'oxyde de titane (en vert). En analysant les sections de type XY, il est très difficile d'apercevoir la présence du TiO_2 ; en revanche, en analysant les sections XZ nous pouvons facilement remarquer la présence d'une couche très fine de TiO_2 à la surface du grain choisi pour l'analyse.



V global	$2232 \times 10^3 \text{ nm}^3$
Surface spécifique	$40 \text{ m}^2/\text{g}$
Proportion globale	TiO_2 $12 \pm 2\%$
	Al_2O_3 $88 \pm 2\%$

Figure 83 : Modélisation analytique 3D correspondant à l'échantillon 90-10 de la série alumine-oxyde de titane. L'étude par tomographie analytique révèle ici un grain de caractéristiques bien différentes par rapport à ceux que nous avons étudié auparavant. Dans ce cas, le TiO_2 n'est plus un « noyau » ou un agrégat, il est plutôt sous la forme d'une couche (d'environ 13 nm d'épaisseur) située à la surface des agrégats individuels d' Al_2O_3 .

5.5. Quantification des reconstructions 3D analytiques obtenues pour les échantillons de la série alumine – oxyde de titane

Comme mentionné dans les chapitres précédents, les modèles 3D analytiques ainsi obtenus nous permettent de visualiser en 3D un objet nanométrique avec en plus une sélectivité chimique, mais également de déterminer des paramètres quantitatifs spécifiques sur les échantillons étudiés. À ce titre, nous présentons dans le Tableau 7 les différents paramètres quantitatifs que nous avons pu obtenir à partir de l'analyse de ces modèles analytiques. Rappelons que pour faire ceci, nous avons déterminé à chaque fois le nombre de voxels appartenant à un élément donné qui sont situés sur la surface ou dans le volume d'intérêt.

En regardant ces paramètres, nous pouvons constater que la présence en surface du TiO₂ est d'environ 30% de la surface totale du grain, et ceci indépendamment de sa proportion en volume. D'autre part, nous observons aussi qu'à partir d'une proportion globale d'environ 30% dans le grain étudié, le TiO₂ a tendance à former des centres de nucléation pour les agrégats plus petits et plus poreux d'Al₂O₃ qui viennent ensuite probablement se positionner autour de ce grain plus compact de TiO₂.

La morphologie du TiO₂ qui est présent en surface des grains est très variable. Pour les faibles concentrations globales, il forme plutôt une couche relativement fine et homogène à la surface du grain. À des concentrations plus grandes que 30%, la formation des agrégats brise la continuité de la couche formée et au fur et à mesure que la taille des agrégats augmente, la surface est atteinte par l'intermédiaire des «ramifications» de TiO₂ ainsi formées. D'autre part, nous pouvons conclure à ce stade que la proportion relative de deux composés influe considérablement sur la morphologie et les caractéristiques du réseau poreux interne de ce support de catalyseur. Un exemple typique d'observation est le fait que la surface spécifique du grain semble être inversement proportionnelle à la concentration globale du TiO₂ (Tableau 5), ce qui a été suggéré aussi par les mesures classiques de porosimétrie.

Tableau 7 : Paramètres calculés en quantifiant les modélisations 3D obtenues par tomographie analytique sur les échantillons de la série alumine-oxyde de titane.

Échantillon	V global (nm ³)	Surface spécifique (m ² /g)	Proportion globale (%)		Surface du grain (%)		Interface TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (%)	
			TiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃
50-50	1360000	20	52±4	47±4	32 ±1	68 ±1	91	84
70-30	346500	49	29 ±2	71±2	24 ±1	76±1	77	52
90-10	2232000	40	12 ±2	88±2	28 ±1	71±1	67	45

5.6. Résolution atteinte dans les reconstructions élémentaires obtenues pour la série alumine-oxyde de titane

Comme la résolution atteinte traduit en grande partie les avancées réalisées dans ce travail de thèse, nous avons choisi de l'estimer également pour les échantillons de cette deuxième série étudiée. Pour le faire, la procédure décrite dans le chapitre III (consistant à calculer et ensuite combiner les résolutions 2D du mode EFTEM et celle de l'approche tomographique pour obtenir ensuite la résolution 3D analytique) a été encore une fois mise en œuvre avec les nouvelles conditions expérimentales et caractéristiques des échantillons.

De manière générale, la résolution 3D analytique estimée pour les échantillons de cette série nous place dans un ordre de grandeur similaire aux résolutions obtenues pour la série de silice-alumine (entre 5 et 10 nm). La particularité est ici le fait que les fenêtres énergétiques utilisées pour acquérir les images filtrées au seuil du Ti ont été beaucoup plus larges que celles correspondantes à l'Al et au Si (30 eV par rapport à 10 eV), afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisamment exploitable dans ces images. Ceci se traduit par une résolution limite EFTEM dans les cartographies chimiques 2D du Ti plutôt grande, d'environ 6 nm (Tableau 8). En combinant celle-ci avec la résolution de l'approche tomographique (obtenue par exemple en appliquant la méthode numérique FNC aux reconstructions 3D de la densité moyenne), nous obtenons une résolution 3D analytique d'environ 10 nm pour les échantillons de cette série d'alumine-oxyde de titane (Tableau 9).

Tableau 8 : La résolution limite 2D du mode EFTEM estimée pour les cartographies chimiques de l'Al et du Ti qui sont contenues dans les séries de tilt utilisées pour le calcul des volumes. Comme la résolution spatiale limite dépend fortement de la largeur des fenêtres d'énergie utilisées pour enregistrer les images filtrées au seuil, la résolution des projections chimiques du Ti est ici uniquement de 6 nm (par rapport à l'Al pour lequel on obtient 2 nm).

Élément	R_{EFTEM} (nm)
Al	2,3
Ti	6,3

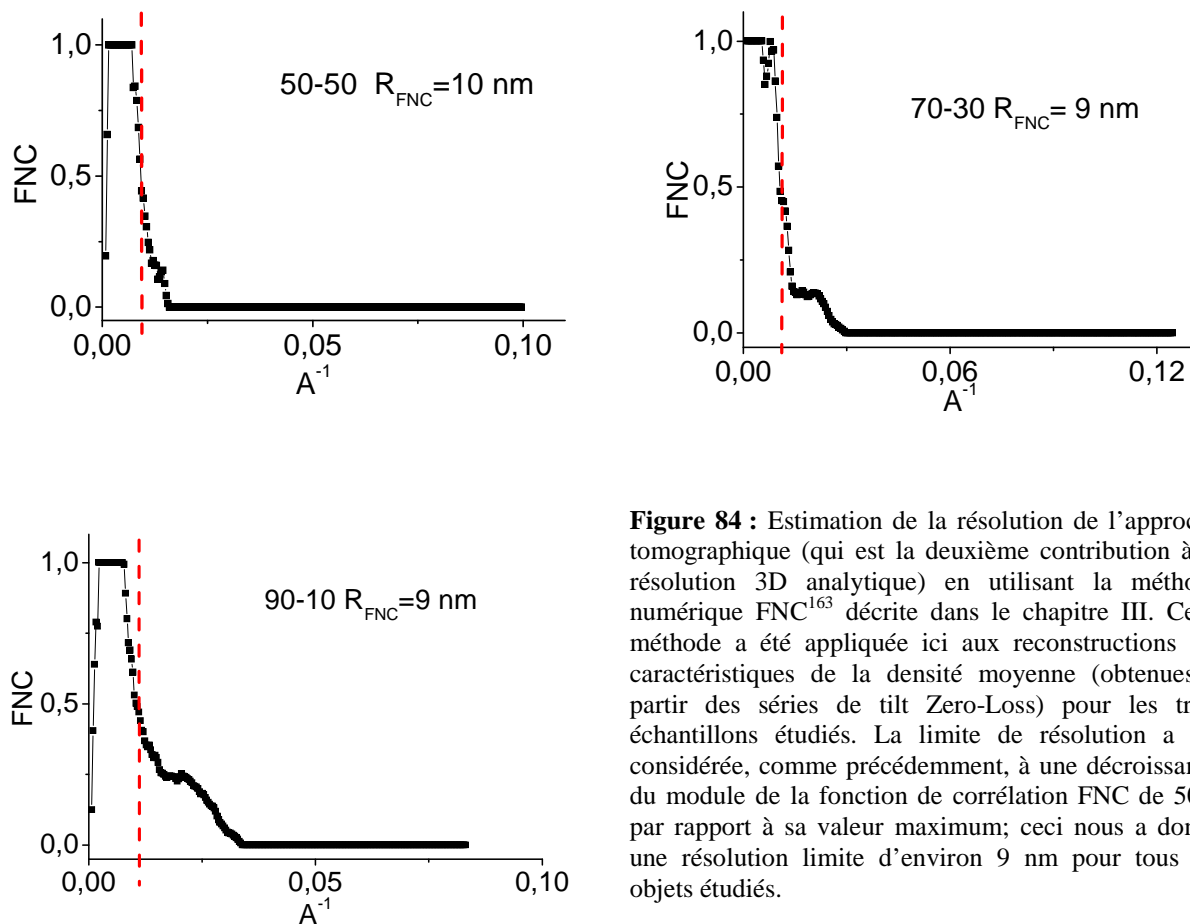


Figure 84 : Estimation de la résolution de l’approche tomographique (qui est la deuxième contribution à la résolution 3D analytique) en utilisant la méthode numérique FNC¹⁶³ décrite dans le chapitre III. Cette méthode a été appliquée ici aux reconstructions 3D caractéristiques de la densité moyenne (obtenues à partir des séries de tilt Zero-Loss) pour les trois échantillons étudiés. La limite de résolution a été considérée, comme précédemment, à une décroissance du module de la fonction de corrélation FNC de 50% par rapport à sa valeur maximum; ceci nous a donné une résolution limite d’environ 9 nm pour tous les objets étudiés.

Tableau 9 : Les différentes valeurs de résolution calculées pour les trois échantillons étudiés. La résolution de l’approche tomographique a été estimée en utilisant deux méthodes différentes : la première plutôt analytique (les valeurs correspondantes sont R_y) et la deuxième entièrement numérique, basée sur le calcul d’une fonction de corrélation entre les intensités des pixels voisins dans les reconstructions 3D (R_{FNC}). La résolution totale dans les reconstructions élémentaires (R_{total}) est ensuite déterminée en combinant la résolution de l’approche tomographique avec celle des cartographies chimiques 2D initiales (R_{EFTEM}) ; concernant cette dernière, nous avons volontairement considéré dans le calcul celle correspondant au Ti, donc la valeur est trois fois supérieure à celle de l’Al (voir le Tableau 5). Une estimation de la résolution 3D analytique a été également possible en utilisant une méthode empirique (dont les résultats sont évidemment subjectifs) basée sur la mesure de la taille du plus petit détail encore visible dans la reconstruction 3D relative. D_y est le diamètre moyen de l’objet dans un plan perpendiculaire à l’axe de tilt.

Echantillon	D_y (nm)	R_y (nm)	R_{FNC} (nm)	R_{total} (nm)	$R_{empirique}$ (nm)	Taille de pixel (nm)
50-50	140	8	10	10	6	0,56
70-30	100	6	9	9	5	0,42
90-10	130	8	9	9	6	0,67

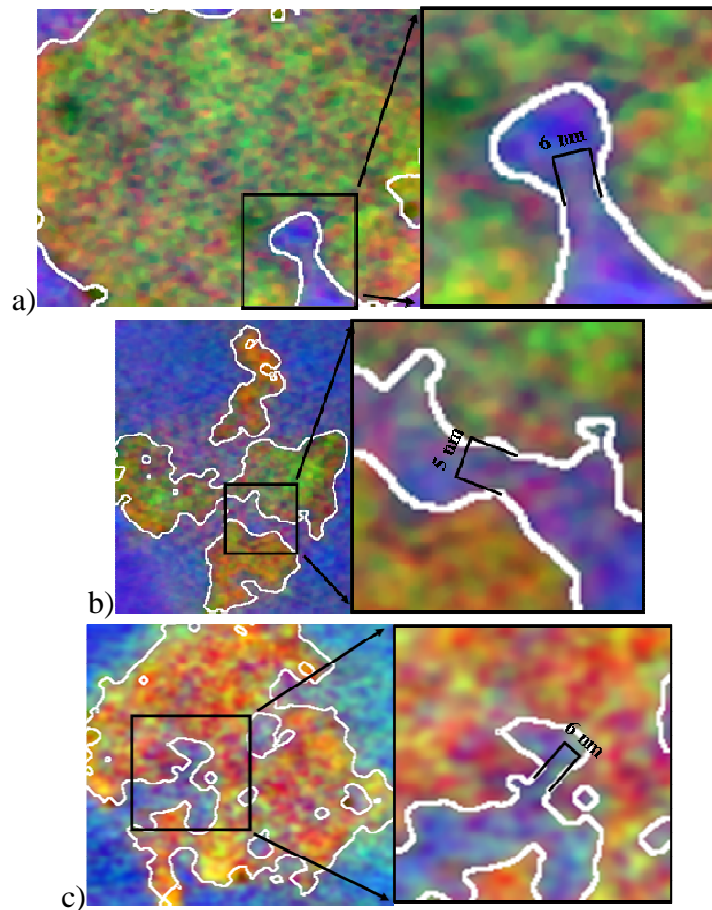


Figure 85 : Sections des reconstructions 3D élémentaires relatives obtenues en superposant en mode RGB les reconstructions élémentaires des échantillons : a) 50-50, b) 70-30, c) 90-10. Ces sections ont été choisies pour illustrer les plus petits détails qui sont encore observables dans ce type de représentation et qui ont une signification physique particulière (ils correspondent généralement à certains petits pores dont la présence a été mise en évidence en analysant les reconstructions de la densité moyenne). L'analyse de la taille de ces détails nous a permis d'obtenir une estimation empirique de la résolution 3D atteinte dans le mode analytique.

5.7. Conclusions

L'étude présentée dans ce chapitre montre que la méthodologie que nous avons développée pour l'implémentation de la tomographie analytique et que nous avons testée en premier sur les silice-alumines, peut être facilement appliquée à d'autres systèmes en adaptant convenablement les paramètres expérimentaux. Dans le cas des échantillons alumine-oxyde de titane, la difficulté essentielle est liée au fait que les seuils d'ionisation des éléments chimiques sondés (Ti et Al) sont très éloignés, ce qui nous a obligé à utiliser des conditions d'acquisition différentes pour les images filtrées correspondantes. En particulier, le signal relativement faible dans les images enregistrées au seuil du Ti nous a contraint d'utiliser des fenêtres énergétiques plutôt larges, ce qui a contribué à une dégradation considérable de la résolution spatiale. De plus, il nous a obligé à augmenter le temps d'exposition des images filtrées correspondantes et donc la durée totale de l'acquisition, en augmentant ainsi le risque des dégâts d'irradiation irréversibles pour l'échantillon.

Les échantillons étudiés ayant en commun la méthode de synthèse, ici le but central était d'analyser la dépendance de leurs caractéristiques morphologiques et chimiques en fonction de la proportion relative globale de deux composés. Nous avons ainsi constaté que cette proportion globale n'influe pas sur la proportion en surface de TiO_2 ; en particulier, celui-ci occupe environ 30% de la surface totale du grain pour tous les échantillons étudiés. Concernant la porosité, nous avons observé que la taille des pores augmente avec la proportion de TiO_2 ce qui est cohérent avec les mesures de porosimétrie au mercure effectuées sur les mêmes échantillons¹⁸⁷. En revanche, la porosité est généralement située à l'intérieur de l' Al_2O_3 . À des concentrations faibles, l'oxyde de titane forme une couche relativement homogène en épaisseur sur la surface externe du grain. À des proportions plus importantes, l'oxyde de titane se retrouve sous forme d'agrégats compacts entourés par l'alumine. Dans la représentation chimique relative 3D de l'échantillon 50-50 nous observons une couche très fine de TiO_2 sur la surface des grands pores. Il est important de préciser ici que l'épaisseur moyenne de cette couche est inférieure à la valeur de la résolution 3D analytique estimée pour la reconstruction élémentaire du Ti (environ 10 nm). Cette observation suggère que, dans la pratique, il est possible de séparer des détails de nature chimique qui ont des tailles encore inférieures à cette valeur, grâce probablement aux bénéfices apportés par la mise en place d'une analyse simultanée de différentes reconstructions élémentaires.

Du point de vue de l'impact de cette étude sur la connaissance de ce type de matériau utilisé en catalyse, une hypothèse majeure peut être avancée à ce stade, grâce essentiellement aux informations apportées par la tomographie analytique : si des phases actives hydrogénantes étaient déposées sur ces supports, nous nous attendrions à obtenir une activité catalytique corrélée à la surface spécifique puisque la proportion en surface de TiO_2 est constante. Comme l'augmentation de la teneur en TiO_2 diminue la surface spécifique, l'échantillon 90-10 semble en effet le plus intéressant pour la catalyse.

Ce type de caractérisation peut être directement appliqué à d'autres échantillons alumine-oxyde de titane préparés par des voies de synthèse différentes^{188,189,190}. De manière plus générale, en adaptant les conditions expérimentales et les procédures d'analyse à l'échantillon étudié, elle pourrait être appliquée à d'autres composites utilisés comme supports de catalyseurs comme par exemple : les alumine-zircons, les aluminés dopés aux terres rares, les aluminates de zinc ou de nickel, etc.

Conclusions et perspectives

Le travail présenté cette thèse a été consacré essentiellement au développement d'une nouvelle technique d'imagerie chimique à l'échelle nanométrique, il s'agit de la tomographie électronique en mode analytique. Son utilité pour la caractérisation des nanomatériaux chimiquement inhomogènes est démesurée, car elle permet d'obtenir des cartographies chimiques en trois dimensions des éléments présents dans l'échantillon. Cependant, la complexité de sa mise en œuvre a fortement limité son utilisation jusqu'à présent et la résolution atteinte a été uniquement de quelques dizaines de nanomètres. Plus particulièrement, mise en place dans un microscope électronique, elle combine une approche tomographique traditionnelle consistant à reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de projections à l'imagerie filtrée en énergie. Basée donc sur le même principe que la tomographie électronique classique mais avec des images chimiquement sélectives, une maîtrise parfaite de cette dernière est indispensable avant de rajouter la sélectivité chimique de l'imagerie EFTEM.

Afin de mettre en place une procédure standard nous permettant de passer d'une série de tilt quelconque (avec des images chimiquement sélectives ou non) à une reconstruction volumique, une première étude a été réalisée par tomographie classique sur un échantillon très souvent rencontré en catalyse ; il s'agit d'un catalyseur hétérogène composé d'un support d'alumine δ sur lequel ont été déposées des nanoparticules de Pd. Tout d'abord, notre étude nous a permis de mettre en évidence que les grains de ce support présentent une morphologie lamellaire, avec des caractéristiques qui semblent valider le mécanisme de formation de l'alumine δ proposé dans la littérature (condensation préférentielle des cellules d'alumine γ par des faces cristallographiques bien définies). Les paramètres topographiques de surface (marches et terrasses) ont été analysés quantitativement et corrélés à des informations de nature cristallographique. Finalement, la distribution spatiale des nanoparticules catalytiques de Pd a été analysée en rapport avec la topographie de surface ; nous avons constaté que ces particules sont localisées préférentiellement aux bords des plaquettes, qui sont réputés comme étant des sites favorables à l'ancrage des particules en vertu de leur chimie particulière et du type de faces exposées. De manière plus générale, cette étude illustre toutes les potentialités de la tomographie classique lorsqu'elle est appliquée à ce type d'échantillon, pour lequel une étude bien plus contraignante par tomographie analytique n'est pas indispensable

La partie suivante du travail a été consacrée à la définition d'une méthodologie de travail pour combiner l'approche tomographie avec l'imagerie filtrée en énergie et nous permettre d'obtenir des cartographies 3D élémentaires à une échelle approchant le nanomètre. Pour ceci, une maîtrise parfaite de toutes les étapes est nécessaire : acquisition, calcul des projections chimiques, alignement, calcul des volumes élémentaires et leur analyse simultanée, ainsi qu'un ajustement pointu de tous les paramètres intervenant dans chacune de ces étapes. Du point de vue de l'acquisition, en choisissant des pertes d'énergie correspondant aux seuils d'ionisation des éléments d'intérêt et en variant l'angle de tilt, des séries d'images chimiquement sélectives peuvent être obtenues. Comme en tomographie traditionnelle, à travers un algorithme de reconstruction ces séries permettent de calculer des volumes, mais qui sont ici chimiquement sélectifs. Cependant, certaines conditions doivent être scrupuleusement respectées pour obtenir des cartographies 3D élémentaires suffisamment pertinentes. Tout d'abord, il faut s'assurer que les images de la série de tilt utilisées pour le calcul du volume peuvent être associées aux projections de l'élément chimique sélectionné. Ceci nécessite généralement l'acquisition à chaque angle de tilt de trois images filtrées pour chaque élément (la méthode des trois fenêtres) à partir desquelles la cartographie chimique 2D correspondante sera déduite. Cependant, extraire le vrai signal chimique par cette méthode n'est pas toujours évident, comme par exemple dans la situation où l'on a dans le spectre deux seuils d'ionisation proches en énergie (c'est le cas des seuils L_{23} du Si et de l'Al). Concernant le calcul des projections élémentaires, il est aussi laborieux car le rapport signal sur bruit est faible dans les images filtrées (à cause de leur temps d'exposition réduit pour minimiser la durée totale de l'acquisition et ainsi les dégâts d'irradiation). Ce faible rapport signal sur bruit rend aussi délicat l'alignement des séries de projections chimiques, surtout qu'ici les points de repère utilisés généralement en tomographie classique sont invisibles. D'autre part, pour pouvoir analyser conjointement les cartographies 3D de tous les éléments sondés, la mise en place d'une procédure d'alignement unique pour toutes les séries de tilt est indispensable. Finalement, pour le calcul des volumes élémentaires, l'utilisation des méthodes itératives est impérative afin de diminuer les artefacts de reconstruction, car le nombre d'angles de tilt est réduit et le rapport signal sur bruit faible.

Comme cette technique associe les inconvénients et les difficultés de la tomographie traditionnelle et de l'imagerie chimique par perte d'énergie, une validation du protocole utilisé pour sa mise en œuvre a été indispensable. Nous avons donc considéré des échantillons modèles, en particulier une bille de silice sphérique et un échantillon poreux d'alumine. Pour ces échantillons homogènes, nous avons constaté que les volumes chimiques et ceux de la

densité moyenne déduits par tomographie classique sont très similaires, ce qui a permis de valider notre méthodologie de travail en mode analytique. Cependant, pour respecter la proportionnalité entre l'intensité de l'image et la concentration chimique, il est indispensable que l'épaisseur de l'échantillon soit au maximum égale au libre parcours moyen inélastique des électrons (donc les diffusions multiples négligeables), et ceci à tous les angles de tilt.

Les premiers échantillons étudiés par tomographie analytique ont été les supports de catalyseurs mixtes silice-alumine. Pour ce type de support, dont l'acidité augmente au fur et à mesure que des liaisons Al-O-Si sont créées, il s'agissait de déterminer, en fonction de la méthode de préparation, l'homogénéité du mélange silice-alumine à la surface des pores, autrement dit le paramètre responsable de son activité catalytique acide. À part la complexité de la mise en œuvre de la tomographie analytique, une autre difficulté a été ici la soustraction du signal du silicium à partir des images filtrées ; en effet, les seuils L_{23} du Si et de l'Al (choisis comme caractéristiques de la présence de la silice et de l'alumine) sont proches et leurs signaux se superposent. Pour ce faire, une méthode empirique a été proposée pour calculer les cartographies 2D du Si, basée sur la connaissance préalable de la forme du spectre EELS de l'Al. Les séries de projections du Si et de l'Al et la série de tilt représentative de la densité moyenne étant alignées dans un référentiel unique, les trois reconstructions correspondantes sont corrélées spatialement. Comme la proportionnalité entre l'intensité des images et la concentration de l'élément a toujours été respectée, une analyse quantitative des volumes élémentaires du Si et de l'Al a pu être réalisée. Ceci nous a permis d'obtenir les paramètres d'intérêt, en particulier la proportion des deux composés dans l'ensemble du grain, mais aussi séparément à la surface externe du grain et du réseau poreux interne. Pour tous les échantillons étudiés nous avons constaté que la silice est située généralement au centre du grain, en imposant la forme externe, et est entourée par l'alumine qui est beaucoup plus poreuse. En revanche, la présence en surface des deux composés dépend de la méthode de préparation. Les échantillons issus du comalaxage mécanique sont très hétérogènes et peuvent être caractérisés par une structure « cœur-coquille » bien définie ; en revanche, les échantillons synthétisés par la méthode sol-poudre sont bien plus homogènes. Les résultats obtenus révèlent aussi l'importance du traitement thermique : si pour les échantillons non-traités la silice occupe seulement 30% de la surface du grain, ce traitement assure une redispersion des éléments. Il en résulte alors des proportions comparables pour les deux composés en surface. De façon inattendue, l'échantillon issu de la méthode de synthèse co-gel s'est trouvé être le plus hétérogène de la série. Ces informations offrent des éléments nouveaux pour expliquer les différences d'activité catalytique acide entre ces solides, à

corrélés par exemple avec la longueur de la courbe de séparation silice-alumine se trouvant sur la surface externe (partie de l'interface qui est donc accessible).

La deuxième famille d'échantillons étudiés par tomographie analytique ont été les supports de catalyseurs mixtes alumine-oxyde de titane, toujours dans le but de résoudre la distribution chimique relative des composés en surface et de la comparer à la valeur moyenne en volume. Cette fois-ci, nous avons étudié trois échantillons préparés par la même méthode de préparation (méthode swing pH), mais avec des proportions d'oxyde de titane et d'alumine variables. Pour avoir la même statistique de comptage dans les images filtrées aux seuils du Ti et de l'Al, nous avons été obligés de considérer des fenêtres énergétiques plus larges pour le Ti (30 eV par rapport à 10 eV pour l'Al), ce qui a conduit à une détérioration de la résolution spatiale correspondante. Le défi supplémentaire a été ici de résoudre une faible proportion d'oxyde de titane dans l'un des échantillons (10%), ce que nous avons réussi dans la limite de résolution, probablement aussi à cause du fait que ce composé est plutôt localisé dans le grain analysé. Du point de vue de la morphologie, l'analyse simultanée de l'ensemble des reconstructions a montré que pour une proportion globale supérieure à 30 %, l'oxyde de titane forme un noyau très compact entouré par une couche poreuse d'alumine ; en revanche, à faible concentration (moins de 10%), on le retrouve sous forme d'une couche sur la surface externe du grain. Encore plus intéressant, l'oxyde de titane semble influencer la porosité à l'intérieur de l'alumine, dont la taille des pores augmente avec l'augmentation de la proportion de l'oxyde de titane. Finalement, l'analyse quantitative des reconstructions permet d'obtenir un résultat de première importance pour la catalyse, en particulier le fait que la proportion de la surface du grain occupée par l'oxyde de titane est assez constante (environ 30%), indépendamment de sa proportion globale dans le grain. Après dépôt d'une phase sulfure, l'oxyde de titane est connu pour donner de meilleures activités hydrogénantes que l'alumine. L'activité catalytique est corrélée à la surface spécifique et sur ces échantillons l'augmentation de la teneur en oxyde de titane diminue la surface spécifique. Comme nous avons observé que la proportion en surface du TiO_2 est constante dans la série étudiée, une proportion faible d'oxyde de titane formera donc le support le plus approprié pour des phases actives hydrogénantes.

Les informations obtenues par tomographie analytique sont primordiales pour la compréhension et l'amélioration de l'activité catalytique engendrée par ces types de supports. En effet, les propriétés catalytiques d'activité et/ou de sélectivité peuvent être contrôlées par l'interaction métal support, donc par l'espèce chimique présente en surface. De même, l'activité acide d'un support est contrôlée par sa chimie de surface, dans les pores accessibles

aux réactifs. Les informations obtenues lors de la mise en œuvre de la tomographie sur les échantillons silice-alumine et alumine-oxyde de titane apportent un regard nouveau sur ce genre d'objets, permettant de préciser les mécanismes de leur synthèse et prévoir leurs propriétés catalytiques.

En plus de ces résultats de premier ordre pour la catalyse, la partie la plus originale de ce travail de thèse a été d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de quelques nanomètres dans les reconstructions 3D élémentaires, en sachant que les valeurs rapportées jusqu'à présent dans la littérature sont plutôt de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En plus, par rapport à ces autres études dans lesquelles la technique a été appliquée plutôt sur des échantillons modèles, ici la complexité de sa mise en œuvre est pleinement justifiée ; en effet, elle apporte des informations de première importance sur les caractéristiques et les propriétés des échantillons eux-mêmes, échantillons qui présentent un fort intérêt dans des applications en raffinage ou pétrochimie, un domaine en plein essor aujourd'hui.

Comme perspectives de ce travail, cette technique pourrait être appliquée à tous les échantillons composites dont la distribution spatiale des composants est relativement complexe et qui ne pourront donc pas être séparés en analysant une simple cartographie chimique 2D. Il s'agit par exemple d'autres systèmes contenant de l'aluminium et du silicium, comme par exemple les cristaux de zéolithe, en particulier celles qui ont subi un traitement de passivation de la surface externe. Cependant, il faut espérer que la couche de passivation est suffisamment épaisse pour pouvoir être résolue par tomographie analytique. Une autre étude intéressante serait de mesurer le rapport Si/Al local autour des mésopores dans les zéolites Y desaluminées, mais il est probable que la résolution spatiale ne soit pas suffisante, dans ce cas particulier et pour le moment. Ensuite, cette analyse pourra être directement appliquée (en utilisant exactement la méthodologie et les conditions expérimentales décrites dans le dernier chapitre) à l'étude d'autres types d'alumine-oxyde de titane préparés par des voies différentes, pour déterminer l'influence de la méthode de synthèse sur leurs caractéristiques. De manière plus générale, en adaptant les conditions expérimentales et les procédures d'analyse à l'échantillon étudié, elle pourrait être utilisée pour déterminer l'agencement des composants dans d'autres matériaux composites utilisés comme supports de catalyseurs : les alumine-zircones, les aluminés dopés aux terres rares, les aluminates de zinc ou de nickel etc. Cependant, les durées d'acquisition relativement longues vont toujours limiter l'utilisation de cette technique à des échantillons peu sensibles aux dégâts d'irradiations.

Du point de vue du développement de la tomographie analytique, une étude à part entière pourrait être dédiée à la détermination de sa sensibilité chimique. Il s'agit dans ce cas

de déterminer la concentration minimum d'un composé qu'on serait capable de résoudre dans un volume donné (un nanomètre cube par exemple). Par rapport à une cartographie chimique 2D, grâce à la redondance de l'information apportée par une série d'images (qui est l'une des caractéristiques de la tomographie), on pourrait s'attendre à une amélioration de cette sensibilité chimique dans les reconstructions 3D calculées.

Concernant la procédure à suivre pour réaliser une analyse typique par tomographie analytique, elle sera toujours dépendante des caractéristiques de l'échantillon (position des seuils d'ionisation, superposition ou non des signaux chimiques, concentration globale relative des différents composants), ainsi que du rapport signal sur bruit dans les projections chimiques. Cependant, le développement d'un logiciel unique permettant d'effectuer l'ensemble des étapes (de l'acquisition jusqu'à l'exploitation des reconstructions 3D élémentaires) sera très bénéfique, en permettant de diminuer le temps de traitement et de mieux définir une méthodologie de travail à respecter en tomographie analytique. Ceci pourrait également faciliter la diffusion de cette technique au sein de la communauté des microscopistes et encourager son utilisation dans le domaine des nanomatériaux où elle est encore bien limitée à présent.

Finalement, du point de vue de la résolution spatiale, elle pourrait être légèrement améliorée pour approcher encore plus le nanomètre. Pour ce faire, l'une de voies serait d'améliorer la résolution 3D de l'approche tomographique en augmentant le nombre d'angles de tilt, mais ceci augmenterait la durée de l'acquisition. Dans ce cas, pour limiter les dégâts d'irradiation, il faudrait utiliser des caméras plus rapides et surtout plus sensibles. En revanche, une vraie limitation sera toujours la résolution 2D dans les cartographies chimiques, dictée par la limite de résolution spatiale de l'interaction inélastique et surtout par les performances du spectromètre (en mode image) disponibles aujourd'hui. En conséquence, une résolution atomique en mode tomographie EFTEM sera difficilement envisageable dans les années à venir. Dans un cadre plus général, le vrai défi en tomographie électronique dans les prochaines années sera d'atteindre une résolution atomique mais en mode conventionnel; à ce sujet, des calculs théoriques ont suggéré récemment qu'elle sera envisageable, en partant des images 2D enregistrées en mode haute résolution et en utilisant un algorithme de reconstruction basé sur le caractère discret de la matière. Un traitement d'image prenant pour hypothèse l'existence d'atomes et déconvoluant les aberrations du système d'imagerie et la dégradation de la résolution des projections dues aux interactions électrons-matière pourrait ainsi permettre d'atteindre cette limite ultime de résolution^{191,192}.

Annexe I : Diffusion des électrons de haute énergie par une cible. Modèle de Rutherford

Le paramètre essentiel caractérisant la diffusion est la section efficace de diffusion, notée σ et exprimée en unité de surface : c'est la surface équivalente de la cible dans laquelle la particule projectile voit la particule cible en supposant une interaction de type sphères dures. Elle est liée au libre parcours moyen des électrons λ par la relation :

$$\lambda = \frac{A}{\sigma N_A \rho}$$

- Où : – A – la masse atomique
– σ – la section efficace de diffusion
– N_A – nombre d'Avogadro
– ρ – la masse volumique de la cible

Grâce aux phénomènes de diffusions élastiques et inélastiques et à leur répartition angulaire il a été possible d'implémenter différents modes d'analyse dans un microscope électronique : EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), HAADF (High Angle Annular Dark Field), ADF (Annular Dark Field), EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) etc.

La première approximation concernant la diffusion élastique de particules chargées (à l'époque des noyaux d'hélium) a été faite par Rutherford, qui a exprimé la section efficace différentielle des électrons diffusés dans un angle solide $d\Omega$ par la relation :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{16(E_0)^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

- Où : – $d\Omega$ – l'angle solide infinitésimal
– Z – le numéro atomique moyen des atomes de la cible
– E_0 – l'énergie cinétique de l'électron incident
– $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$

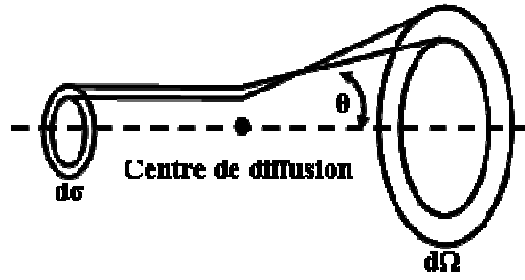


Figure 86 Représentation schématique de la diffusion dans le modèle de Rutherford.

Williams et Carter¹⁹³ proposent, dans le cas particulier des interactions qui se produisent dans un microscope électronique fonctionnant avec une tension accélératrice V , une forme

relativiste de l'équation en utilisant la longueur d'onde corrigée ($\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0qV\left(1 + \frac{qV}{2m_0c^2}\right)}}$)

et en introduisant le rayon de Bohr ($a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_0 q^2}$) :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{\lambda^4 Z^2}{64\pi^4 a_0^2 \left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + \left(\frac{\theta_0}{2} \right)^2 \right)^2}$$

Les calculs sont détaillés par Mott et Massey¹⁹⁴ ; ils présentent différents modèles théoriques et méthodes de calcul pour la section efficace de diffusion.

Les électrons ont été considérés comme des particules, mais dans le cas des interactions subies dans un microscope électronique, il est indispensable de considérer la nature ondulatoire des électrons qui sont ici accélérés à très grandes vitesses. Le comportement décrit par l'interaction élastique de Rutherford, valable surtout pour les angles petits, n'est plus approprié. L'interaction est cette fois-ci de nature cohérente car la phase des électrons peut être modulée par la structure cristalline (ou la périodicité) de l'échantillon. Une manière plus appropriée de définir la section efficace de diffusion est d'introduire le facteur atomique de diffusion pour les électrons :

$$|f(\theta)|^2 = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$$

Dans le cas des angles petits nous avons : $\sigma(\theta) = f(\theta)^2$ où $f(\theta) = \frac{(1 + \frac{E}{E_0})}{8\pi^2 a_0} \left(\frac{\lambda}{\sin \frac{\theta}{2}} \right)^2 (Z - f_x)$

- λ – la longueur d’onde des électrons incidents
- f_x – le facteur de forme atomique pour les rayons X

A des angles plus importants, la diffusion peut être considérée comme étant incohérente car les électrons ne sont plus en phase, et dans ce cas la section efficace de collision est représentée comme :

$$\sigma(\beta) = \frac{\left[Z\lambda \left(\frac{E_0}{Z^{0.33}} \right) \left(1 + \frac{E}{E_0} \right) \right]^2}{\pi(a_0)^2 \left(1 + \left(\frac{\beta}{\theta_0} \right) \right)}$$

où θ_0 est un facteur introduit pour tenir compte de l’écrantage de la charge du noyau par le nuage électronique et β l’angle de diffusion.

Les calculs détaillés sont présentés dans les ouvrages de Williams et Carter¹⁹⁵ et de Mott et Massey¹⁹⁴.

Bibliographie

- ¹ P. A. Buffat – Microscopie électronique à transmission – Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
- ² A. V. Crewe, M. Isaacson, D. Johnson – The Review of Scientific Instruments, **40**, nr.2, 1968, 241-246.
- ³ S.A. Mueller, M. Steinmetz, U. Aebi, A. Engel – Imaging and measuring biomolecules and their assemblies by scanning transmission electron microscopy <http://www.mih.unibas.ch/Booklet/Booklet96/Chapter4/Chapter4.html>
- ⁴ Microscope électronique en transmission à balayage (STEM) – F. Houdellier – <http://www.cemes.fr/microscopie/>
- ⁵ D. B. Williams, C. B. Carter – Transmission electron microscopy – basics – Plenum press New York and London, 1996, pag. 22-23, 32.
- ⁶ M. M. J. Treacy, A. Howie, C. J. Wilson – Z contrast of platinum and palladium catalysts – Philosophical magazine A, **38**, 569 – 585.
- ⁷ M. Weyland – Two and three dimensional nanoscale analysis, new techniques and applications – A dissertation submitted for degree of Doctor of Philosophy at the University of Cambridge, decembre 2001.
- ⁸ M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius, K. Urban – A spherical-aberration-corrected 200 kV transmission electron microscope – Ultramicroscopy **75**, 1998, 53-60.
- ⁹ Rik Brydson – Electron Energy Loss Spectroscopy – Garland Publishing, 2001.
- ¹⁰ R. F. Egerton – Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope (second edition) – Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York and London, Édition : 2nd Revised edition, 1996, pag 23.
- ¹¹ H.S. von Harrach, P.C. Tiemeijer, J. Ringnalda – Design of an Analytical TEM/STEM with 0.3 srad EDX detection – Microsc Microanal, **11**, 2005, 704-705.
- ¹² D. B. Williams, C. B. Carter – Spectrometry – Plenum press, New York, 1996, pag. 640.
- ¹³ J. Verbeeck – Electron energy loss spectroscopy of nanoscale materials – Proefschrift voorgelegd tot het halen van de graad van Doctor in de Wetenschappen aan de Universiteit Antwerpen, Antwerpen 2002,
- ¹⁴ L. Reimer – Electron spectroscopic imaging – Springer, Berlin, Heidelberg, 1995.
- ¹⁵ J. Verbeeck, D. Van Dyck, G. Van Tendeloo – Energy-filtered transmission electron microscopy: an overview – Spectrochimica Acta Part B, **59**, 2004, 1529– 1534.
- ¹⁶ H. Kohl, H. Rose – Theory of Image Formation by Inelastically Scattered Electrons in the Electron Microscope. In Advances in electronics and electron physics, volume 65, pages 173–227. Academic Press, Inc., 1985.
- ¹⁷ D. B. Williams, C. B. Carter – Spectrometry – Plenum press, New York, 1996, pag. 689-696.
- ¹⁸ F. Hofer P. Warbichler, W. Grogger, O. Lang – On the Application of Energy Filtering TEM in Materials Science: I. Precipitates in a Ni/Cr-alloy – Micron, **26**, 5, 1995, 377-390.
- ¹⁹ F. Hofer, W. Grogger, G. Kothleitner, P. Warbichler – Quantitative analysis of EFTEM elemental distribution images – Ultramicroscopy, **67**, 1997, 83-103.
- ²⁰ G. Kothleitner, F. Hofer – Elemental occurrence maps: a starting point for quantitative EELS spectrum image processing – Ultramicroscopy, **96**, 2003, 491–508.
- ²¹ K.T. Moore, J.M. Howe, D.C. Elbert – Analysis of diffraction contrast as a function of energy loss in energy-filtered transmission electron microscope imaging – Ultramicroscopy, **80**, 1999, 203–219.
- ²² J. Verbeeck, S. Van Aert – Model based quantification of EELS spectra – Ultramicroscopy, **101**, 2004, 207–224.
- ²³ J. Verbeeck, G. Bertoni – Model-based quantification of EELS spectra: Treating the effect of correlated noise – Ultramicroscopy, **108**, 2008, 74–83.
- ²⁴ G. Bertoni, J. Verbeeck – Accuracy and precision in model based EELS quantification – Ultramicroscopy – **108**, 782-790.
- ²⁵ J. Verbeeck, S. Van Aert, G. Bertoni – Model-based quantification of EELS spectra: Including the fine structure – Ultramicroscopy, **106**, 2006, 976–980.
- ²⁶ W. Van den Broek, J. Verbeeck, S. De Backer, P. Scheunders, D. Schryvers – Acquisition of the EELS data cube by tomographic reconstruction – Ultramicroscopy, **106**, 2006, 269–276.
- ²⁷ W. Van den Broek, J. Verbeeck, D. Schryvers, S. De Backer, P. Scheunders – Tomographic spectroscopic imaging ; an experimental proof of concept – Ultramicroscopy, **109**, 2009, 296–303.
- ²⁸ P.J. Thomas, P.A. Midgley – An introduction to energy-filtered transmission electron microscopy – Topics in Catalysis, **21**, 4, 2002, 109-138.
- ²⁹ R. F. Egerton – Electron Energy-loss Spectroscopy In The Electron Microscope – 1986 Plenum Press, New York, 1996.
- ³⁰ R. F. Egerton – Electron Energy-loss Spectroscopy In The Electron Microscope – 1986 Plenum Press, New York, 1996, pag. 352.
- ³¹ S. Lozano-Perez, J. M. Titchmarsh – EFTEM assistant: A tool to understand the limitations of EFTEM – Ultramicroscopy, **107**, 2007, 313–321.

-
- ³² D. N. Mastronarde – Dual axis tomography an approach with alignment methods that preserve resolution – *Journal of structural biology*, **120**, 1997, 343-352.
- ³³ H. Sugimori, T. Nishi, H. Jinnai – Dual axis Electron Tomography for three dimensional observations of polymeric nanostructures – *Macromolecules*, **38**, 2005, 10226-10233.
- ³⁴ http://www.fischione.com/products/model_2040.asp
- ³⁵ I. Arslan, J. R. Tong, P. A. Midgley – Reducing the missing wedge high-resolution dual axis tomography of inorganic materials – *Ultramicroscopy* **106**, 2006, 994–1000.
- ³⁶ P.A. Midgley, M. Weyland – 3D electron microscopy in the physical sciences the development of Z-contrast and EFTEM tomography – *Ultramicroscopy*, **96**, 2003, 413–431.
- ³⁷ G.L. Zeng – Image reconstruction a tutorial – *Computerized Medical Imaging and Graphics* **25**, 2001, 97-103.
- ³⁸ P. Gilbert–Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections–*Journal of Theoretical Biology*, **36**, 1972, 105-117.
- ³⁹ S. Kawata, Y. Ichioka – Iterative image restoration for linearly degraded images. 1. Basis – *J. Opt. Soc. Am.*, **70**, No 7, 1980, 762-768.
- ⁴⁰ R. Gordon, R. Bender, G. Herman – Algebraic Reconstruction Techniques (ART) for Three-dimensional Electron Microscopy and X-ray Photography – *J. theor. Biol.*, **29**, 1970, 471-481.
- ⁴¹ J. Franck – Tree dimensional Electron Microscopy of macromolecular assemblies – Academic press, San Diego 1996, pag. 185.
- ⁴² T. Boudier, J.P. Lechaire, G. Frébourg, C. Messaoudi, C. Mory, C. Colliex, F. Gaill, S. Marco – A public software for energy filtering transmission electron tomography (EFTET-J) Application to the study of granular inclusions in bacteria from *Riftia pachyptila* – *Journal of Structural Biology*, **151**, 2005, 151–159.
- ⁴³ http://www.gatan.com/imaging/dig_micrograph.php
- ⁴⁴ D.R.G. Mitchella, B. Schaffer – Scripting-customised microscopy tools for Digital Micrograph™ – *Ultramicroscopy*, **103**, 2005, 319–332.
- ⁴⁵ J. R. Kremer, D. N. Mastronarde, J. R. McIntosh – Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD – *Journal of Structural Biology*, **116**, 1996, 71-76.
- ⁴⁶ D. N. Mastronarde – Correction for non-perpendicularity of beam and tilt axis in tomographic reconstructions with the IMOD package – *Journal of Microscopy*, **230**, 2008, 2, 212–217.
- ⁴⁷ D. N. Mastronarde – Fiducial Marker and Hybrid Alignment Methods for Single and Double-axis Tomography – *Electron Tomography*, ed. by J. Frank, Springer, New York, 2nd edn, 163–185.
- ⁴⁸ <http://bio3d.colorado.edu/imod/doc/UsingEtomo.html>
- ⁴⁹ C. Messaoudi, T. Boudier, C. O. S. Sorzano, S. Marco – TomoJ: tomography software for three-dimensional reconstruction in transmission electron microscopy – *BMC Bioinformatics* **8**, 2007, 288.
- ⁵⁰ <http://u759.curie.u-psud.fr/software/u759.html>
- ⁵¹ <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- ⁵² <http://www.slicer.org/>
- ⁵³ <http://www.paraview.org/New/index.html>
- ⁵⁴ <http://www.cgl.ucsf.edu/chimera/>
- ⁵⁵ <http://www.tgs.com/products/avizo.asp>
- ⁵⁶ <http://www.amiravis.com/>
- ⁵⁷ J. Frank – *Electron Tomography* – Plenum, New York, 1992, p.399.
- ⁵⁸ M. Radermacher – Three-dimensional reconstruction of single particles from random and nonrandom tilt series – *J. Electron Microsc. Technique*, **9**, 1988, 359–394.
- ⁵⁹ K. A. Taylor, M. C. Reedy, L. Córdova, M. K. Reedy – Three-dimensional reconstruction of rigor insect flight muscle from tilted thin sections – *Nature*, **310**, 1984, 285–291.
- ⁶⁰ P. Penczek, M. Marko, K. Buttle, J. Frank – Double tilt electron tomography – *Ultramicroscopy*, **60**, 1995, 393–410.
- ⁶¹ J. Radon, B. Verh. K. Sachs. G. Wiss. – Leipzig, Math. -Phys. Kl. **69**, 1917, 262.
- ⁶² M. Radermacher – Radon transform techniques for alignment and three-dimensional reconstruction from Radom projections – *Scanning microscopy*, **11**, 1997, 171-177.
- ⁶³ R.G. Hart – *Science*, **159**, 1968, 1464.
- ⁶⁴ D.J. De Rosier, A. Klug – *Nature*, **217**, 1968, 130.
- ⁶⁵ W. Hoppe, R. Langer, G. Knesch, C. Poppe – *Naturwissenschaften*, **55**, 1968, 333.
- ⁶⁶ A. M. Cormack – Representation of a function by its line integrals, with some radiological application – *J. Appl. Phys.*, **34**, nr.9, 1963, 2722.
- ⁶⁷ A. J. Koster, U. Ziese, A. J. Verkleij, A. H. Janssen, K. P. de Jong – Three dimensional Transmission Electron Microscopy a novel imaging and characterization technique with nanometer scale resolution for materials Science – *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2000, 9368-9370.

-
- ⁶⁸ A. H. Janssen, C. M. Yang, Y. Wang, F. Schu1th, A. J. Koster, K. P. de Jong – Localization of small metal (oxide) particles in SBA-15 using Bright-Field Electron Tomography – *J. Phys. Chem.*, **107**, B 2003, 10552-10556.
- ⁶⁹ A. H. Janssen, P. Van Der Voort, A. J. Koster, K. P. de Jong – A 3D-TEM study of the shape of mesopores in SBA-15 and modified SBA-15 materials – *Chem. Commun.*, 2002, 1632–1633.
- ⁷⁰ C. Vercaemst, H. Friedrich, P. E. de Jongh, A. V. Neimark, B. Goderis, F. Verpoort, P. Van Der Voort – Periodic Mesoporous Organosilicas Consisting of 3D Hexagonally Ordered Interconnected Globular Pores – *J. Phys. Chem. C*, **113**, 2009, 5556–5562.
- ⁷¹ C. J. Gommès, H. Friedrich, M. Wolters, P. E. de Jongh, K. P. de Jong – Quantitative Characterization of Pore Corrugation in Ordered Mesoporous Materials Using Image Analysis of Electron Tomograms – *Chem. Mater.* **21**, 2009, 1311–1317.
- ⁷² A. H. Janssen, A. J. Koster, K. P. de Jong – On the shape of the mesopores in zeolite Y: A three dimensional Transmission Electron Microscopy study combined with texture analysis – *J. Phys. Chem. B* **106**, 2002, 11905-11909.
- ⁷³ C. J. Gommès, K. de Jong, J. P. Pirard, S. Blacher – Assessment of the 3D localization of metallic nanoparticles in Pd/SiO₂ cogel catalysts by Electron Tomography – *Langmuir*, **21**, 2005, 12378-12385.
- ⁷⁴ H. Friedrich, J. R. A. Sietsma, P. E. de Jongh, A. J. Verkleij, K. P. de Jong – Measuring location, size, distribution, and loading of NiO crystallites in individual SBA-15 pores by Electron Tomography – *J. AM. Chem. Soc.* **129**, 2007, 10249-10254.
- ⁷⁵ Krijn P. Jong, L. C. A. van den Oetelaar, E. T. C. Vogt, S. Eijsbouts, A. J. Koster, H. Friedrich, P. E. de Jongh – High-Resolution Electron Tomography study of an industrial Ni-Mo/γ-Al₂O₃ hydrotreating catalyst – *The Journal of Physical Chemistry Letters B*, **110**, 2006, 10209-10212.
- ⁷⁶ H. Friedrich, C. J. Gommès, K. Overgaag, J. D. Meeldijk, W. H. Evers, B. de Nijs, M. P. Boneschanscher, P. E. de Jongh, A. J. Verkleij, K. P. de Jong, A. van Blaaderen, D. Vanmaekelbergh – Quantitative Structural Analysis of Binary Nanocrystal Superlattices by Electron Tomography – *Nano Letters*, **9**, 2009, 2719-2724.
- ⁷⁷ D. Alloyeau, C. Ricolleau, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, A. Loiseau – Comparing electron tomography and HRTEM slicing methods as tools to measure the thickness of nanoparticles – *Ultramicroscopy*, **109**, 2009, 788–796.
- ⁷⁸ W. H. Evers, H. Friedrich, L. Fillion, M. Dijkstra, D. Vanmaekelbergh – Observation of a Ternary Nanocrystal Superlattice and Its Structural Characterization by Electron Tomography – *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2009, 9655–9657.
- ⁷⁹ J. B. Park, J. Ho Lee, H. R. Choi – Three-dimensional imaging of stacked Pd nanoparticles by electron Tomography – *Applied Physics Letters*, **90**, 2007, 093111.
- ⁸⁰ M. R. J. Vos, M. Breurken, P. E. L. G. Leclère, P. H. H. Bomans, F. de Haas, P. M. Frederik, J. A. Jansen, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk – Electron Tomography Shows Molecular Anchoring Within a Layer-by-Layer Film – *J. AM. CHEM. SOC.*, **130**, 2008, 12608–12609.
- ⁸¹ O. G. Abrosimov, E. M. Moroz, A. L. Chuvilin – Electron Microtomography a new method for studying the spatial structure of catalysts – *Kinetics and catalysis*, **Vol. 47**, No. 3, 2006, 464-466.
- ⁸² O. Ersen, J. Werckmann, M. Houllé, M. J. Ledoux, C. P. Huu – 3D Electron Microscopy study of metal particles inside multiwalled carbon nanotubes – *Nano Letters*, **vol. 7**, 2007, no.7, 1898-1907.
- ⁸³ S. Akasaka, H. Mori, T. Osaka, V. H. Mareau, H. Hasegawa – Controlled Introduction of Metal Nanoparticles into a Microdomain Structure – *Macromolecules*, **42**, 2009, 1194-1202.
- ⁸⁴ Z. Li, C. Kübel, V. I. Pârvulescu, R. Richards – Size Tunable Gold Nanorods Evenly Distributed in the Channels of Mesoporous Silica – *ActsNano*, **2**, nr.6, 2008, 1205–1212.
- ⁸⁵ P. Yuan, N. Liu, L. Zhao, X. Zhou, L. Zhou, G. J. Aachterlonie, X. Yao, J. Drennan, G. Qing (Max) Lu, J. Zou, C. Yu – Solving Complex Concentric Circular Mesostructures by Using Electron Tomography – *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2008, 6670–6673.
- ⁸⁶ O. Ersen, J. Parmentier, L. A. Solovyov, M. Drillon, C. Pham-Huu, J. Werckmann, P. Schultz – Direct Observation of Stacking Faults and Pore Connections in Ordered Cage-Type Mesoporous Silica FDU-12 by Electron Tomography – *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 49, 16800-16806.
- ⁸⁷ P. Yuan, X. Zhou, H. Wang, N. Liu, Y. Hu, G. J. Aachterlonie, J. Drennan, X. Yao, G. Q. Lu, J. Zou, C. Yu – Electron-Tomography Determination of the Packing Structure of Macroporous Ordered Siliceous Foams Assembled From Vesicles – *Small*, **5**, 2009, No. 3, 377–382
- ⁸⁸ S. Turner, O. I. Lebedev, F. Schröder, D. Esken, Roland A. Fischer, G. Van Tendeloo – Direct Imaging of Loaded Metal-Organic Framework Materials (Metal@MOF-5) – *Chem. Mater.*, **20**, 2008, 5622–5627.
- ⁸⁹ T. C. Petersen, S. P. Ringer – Electron tomography using a geometric surface-tangent algorithm: Application to atom probe specimen morphology – *Journal of Applied Physics*, **105**, 2009, 103518.

- ⁹⁰ S. D. Oosterhout, M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. J. A. Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt, R. A. J. Janssen – The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells – *Nature Materials*, **8**, 2009, 818 – 824.
- ⁹¹ M. Shirai, K. Tsumori, M. Kutsuwada, K. Yasuda, S. Matsumura – Morphological change in FePt nanogranular thin films induced by swift heavy ion irradiation – *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **267**, 2009, 1787–1791.
- ⁹² U. Skoglund, L. G. Öfverstedt, R. M. Burnett, G. Bricogne – Maximum-Entropy Three-Dimensional Reconstruction with Deconvolution of the Contrast Transfer Function: A Test Application with Adenovirus – *Journal of Structural Biology*, **117**, 1996, 173–188.
- ⁹³ P. de la Presa, T. Rueda, M. del Puerto Morales, F. J. Chichón, R. Arranz, J. M. Valpuesta, A. Hernando – Gold Nanoparticles Generated in Ethosome Bilayers, As Revealed by Cryo-Electron-Tomography – *J. Phys. Chem. B*, **113**, 2009, 3051–3057.
- ⁹⁴ S. Q. Zheng, B. Keszthelyi, E. Branlund, J. M. Lyle, M. B. Braunfeld, J. W. Sedat, D. A. Agard – UCSF tomography: An integrated software suite for real-time electron microscopic tomographic data collection, alignment, and reconstruction – *Journal of Structural Biology*, **157**, 2007, 138–147.
- ⁹⁵ S.P. Aherenkiel, P.R. Yu, J.E. Murphy, J.M. Nedeljković, B.S. Donohoe – Nanoparticle shape and configuration analysis by transmission electron tomography – *Journal of Microscopy*, **230**, 2008, 3, 382–387.
- ⁹⁶ P. A. Midgley, M. Weyland, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson – Z Contrast tomography: a technique in three-dimensional nanostructural analysis based on Rutherford scattering – *Chem. Commun.*, 2001, 907–908.
- ⁹⁷ I. Arslan, T. J. V. Yates, N. D. Browning, P. A. Midgley – Embedded Nanostructures Revealed in Three Dimensions – *Science*, **309**, 2005, 2195.
- ⁹⁸ P. A. Midgley, J. M. Thomas, L. Laffont, M. Weyland, R. Raja, B. F. G. Johnson, T. Khimyak – High-resolution scanning transmission electron tomography and elemental analysis of zeptogram quantities of heterogeneous catalyst – *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2004, 4590–4592.
- ⁹⁹ J. M. Thomas, P. A. Midgley, T. J. V. Yates, J. S. Barnard, R. Raja, I. Arslan, M. Weyland – The chemical application of high resolution Electron Tomography bright field or dark field – *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2004, 6745 –6747.
- ¹⁰⁰ Ana B. Hungría, R. Raja, R. D. Adams, B. Captain, J. M. Thomas, P. A. Midgley, V. Golovko, B. F. G. Johnson – Single-step conversion of dimethyl terephthalate into cyclohexanedimethanol with Ru₅PtSn, a trimetallic nanoparticle catalyst – *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2004, 4782–4785.
- ¹⁰¹ J. C. Hernández, Ana B. Hungría, J. A. Pérez-Omil, S. Trasobares, S. Bernal, P. A. Midgley, Ali Alavi, J. J. Calvino – Structural surface investigations of cerium-zirconium mixed oxide nanocrystals with enhanced reducibility – *The Journal of Physical Chemistry Letters C*, **111**, 2007, 9001–9004.
- ¹⁰² J. C. González, J. C. Hernández, M. López-Haro, E. del Río, J. J. Delgado, A. B. Hungría, S. Trasobares, S. Bernal, P. A. Midgley, J. J. Calvino – 3D Characterization of Gold Nanoparticles Supported on Heavy Metal Oxide Catalysts by HAADF-STEM Electron Tomography – *Angew. Chem. Int. Ed.*, **121**, 2009, 5417 –5419.
- ¹⁰³ K. Kitawaki, K. Kaneko, K. Inoke, J.C. Hernandez-Garrido, P.A. Midgley, H. Okuyama, M. Uda, Y. Sakka – Fabrication and characterization of TiN–Ag nano-dice – *Micron*, **40**, 2009, 308–312.
- ¹⁰⁴ K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, Ana B. Hungría, P. A. Midgley, T. W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara, T. Adschiri – Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis – *Nano Letters*, **Vol. 7**, No. 2, 2007, 421–425.
- ¹⁰⁵ C. Gontard, R. E. Dunin-Borkowski, R. K. K. Chong, D. Ozkaya, P. A. Midgley – Electron tomography of Pt nanocatalyst particles and their carbon support – *Journal of Physics: Conference Series*, **26**, 2006, 203–206.
- ¹⁰⁶ L. C. Gontard, R. E. Dunin-Borkowski, D. Ozkaya, T. Hyde, P. A. Midgley, P. Ash – Crystal size and shape analysis of Pt nanoparticles in two and three dimensions *Journal of Physics: Conference Series*, **26**, 2006, 367–370.
- ¹⁰⁷ K. Wikander, Ana B. Hungria, P. A. Midgley, A. E.C. Palmqvist, K. Holmberg, J. M. Thomas – Incorporation of platinum nanoparticles in ordered mesoporous carbon – *Journal of Colloid and Interface Science*, **305**, 2007, 204–208.
- ¹⁰⁸ P. Linton, J. C. Hernandez-Garrido, P. A. Midgley, H. Wennerströma, V. Alfredsson – Morphology of SBA-15-directed by association processes and surface energies – *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 2009, 10973–10982.
- ¹⁰⁹ I. Arslan, J. C. Walmsley, E. Rytter, E. Bergene, P. A. Midgley – Toward Three-Dimensional Nanoengineering of Heterogeneous Catalysts – *J. AM. CHEM. SOC.*, **130**, 2008, 5716–5719.
- ¹¹⁰ I. Arslan, A. A. Talin, G. T. Wang – Three-Dimensional Visualization of Surface Defects in Core-Shell Nanowires – *J. Phys. Chem. C*, **112**, No. 30, 2008, 11093–11097.
- ¹¹¹ A.B. Hungría, D. Eder, A.H. Windle, P.A. Midgley – Visualization of the three-dimensional microstructure of TiO₂ nanotubes by electron tomography – *Catalysis Today*, **143**, 2009, 225–229 .

-
- ¹¹² L. González-Rovira, J. M. Sánchez-Amaya, Miguel López-Haro, E. del Rio, A. B. Hungría, P. Midgley, J. J. Calvino, S. Bernal, F. J. Botana – Single-Step Process To Prepare CeO₂ Nanotubes with Improved Catalytic Activity – *Nano letters*, **9**, 2009, No. 4, 1395-1400.
- ¹¹³ C. Cheng, K. H. Müller, K. K. K. Koziol, J. N. Skepper, P. A. Midgley, M. E. Welland, A. E. Porter – Toxicity and imaging of multi-walled carbon nanotubes in human macrophage cells – *Biomaterials*, **30**, 2009, 4152–4160.
- ¹¹⁴ J. J. Cha, M. Weyland, J. F. Briere, I. P. Daykov, T. A. Arias, D. A. Muller – Three dimensional imaging of carbon nanotubes deformed by metal islands – Three dimensional imaging of carbon nanotubes deformed by metal islands – *Nano Letters*, **Vol. 7**, No. 12, 2007, 3770-3773.
- ¹¹⁵ J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong, P. A. Midgley – High-Resolution Three-Dimensional Imaging of Dislocations – *Science*, **313**, 2006, 319.
- ¹¹⁶ J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong, P. A. Midgley – High-Resolution Three-Dimensional Imaging of Dislocations – *Science*, **313**, 2006, 319.
- ¹¹⁷ S. Utsunomiya, R. E wing – Application of High-Angle Annular Dark Field, Scanning Transmission Electron Microscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectrometry, and Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy to the characterization of nanoparticles in the environment – *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2003, 786-791.
- ¹¹⁸ E. Courtois, T. Epicier, C. Scott – EELS study of niobium carbo-nitride nano-precipitates in ferrite – *Micron* **37**, 2006, 492–502.
- ¹¹⁹ H. Dohi, S. Horiuchi – Heterogeneity of a vulcanized rubber by the formation of ZnS clusters – *Polymer*, **48**, 2007, 2526-2530.
- ¹²⁰ P. Pellegrino, B. Garrido, J. Arbiol, C. Garcia, Y. Lebour, J. R. Morante – Site of Er ions in silica layers codoped with Si nanoclusters and Er – *Applied Physics letters* **88**, 2006, 121915.
- ¹²¹ M. Weyland, T. J. V. Yates, R.E. Dunin-Borkowski, L. Laffont, P. A. Migley – Nanoscale analysis of three-dimensional structures by electron tomography – *Scripta Materialia* **55**, 2006, 29-33.
- ¹²² M. Tanaka, K. Higashida, K. Kaneko, S. Hata, M. Mitsuhashi – Crack tip dislocations revealed by electron tomography in silicon single crystal – *Scripta Materialia*, **59**, 2008, 901–904.
- ¹²³ U. Ziese, K.P. de Jong, A. J. Koster – Perspective : Electron tomography a tool for 3D structural probing of heterogeneous catalysts at the nanometer scale – *Applied Catalysis A: General*, **260**, 2004, 71–74.
- ¹²⁴ M. Weyland, P. A. Midgley – Electron tomography – *Materials today*, **7**, December 2004, 32-40.
- ¹²⁵ P. A. Midgley, M. Weyland, T. J. V. Yates, I. Arslan, R. E. Dunin-Borkowski, J. M. Thomas – Nanoscale scanning transmission electron tomography – *Journal of Microscopy*, **223**, 3 September 2006, 185–190.
- ¹²⁶ P. A. Midgley, R. E. Dunin-Borkowski – Electron tomography and holography in materials science – *Nature materials*, **8**, 2009, 271-280.
- ¹²⁷ M. Weyland – Electron tomography of catalysts – *Topics in Catalysis* **21**, No. 4, December 2002, 175-183.
- ¹²⁸ S. Kohjiya, A. Kato, Y. Ikeda – Visualization of nanostructure of soft matter by 3D-TEM: Nanoparticles in a natural rubber matrix – *Progress in Polymer Science*, **33**, 2008, 979–997.
- ¹²⁹ M. W. Anderson, T. Ohsuna, Y. Sakamoto, Z. Liu, A. Carlsson, O. Terasaki – Modern microscopy methods for the structural study of porous mater – *Chem. Commun*, 2004, No 8, 907-916.
- ¹³⁰ K. P. de Jong, A. J. Koster – Three-dimensional electron microscopy of mesoporous materials recent strides towards spatial imaging at the nanometer scale – *Chemphyschem* **3**, 2002, 776 – 780.
- ¹³¹ H. Friedrich, P. E. de Jongh, A. J. Verkleij, K. P. de Jong – Electron Tomography for Heterogeneous Catalysts and Related Nanostructured Materials – *Chemical Reviews*, **109**, 2009, 1613-1629.
- ¹³² J. M. Thomas, O. Terasaki – The electron microscope is an indispensable instrument for the characterisation of catalysts – *Topics in Catalysis*, **21**, No. 4, December 2002, 155-159.
- ¹³³ G. Möbus, B. J. Inkson – Three dimensional reconstruction of buried nanoparticles by element sensitive tomography based on inelastically scattered electrons – *Applied Physics Letters*, **79**, nr.9, 2001, 1369-1371.
- ¹³⁴ Z. Saghi, X. Xu, Günter Möbus – Model based atomic resolution tomography – *Journal of Applied Physics*, **106**, 2009, 024304.
- ¹³⁵ G. Möbus, R. C. Doole, B. J. Inkson – Spectroscopic electron tomography – *Ultramicroscopy*, **96**, 2003, 433–451.
- ¹³⁶ X. Xu, Z. Saghi, G. Yang, R. J. Hand, G. Möbus – Three-Dimensional Structure of CeO₂ Nanodendrites in Glass – *Crystal Growth & Design*, **8**, 2008, No. 4, 1102–1105.
- ¹³⁷ G. Möbus, B. J. Inkson – Nanoscale tomography in materials science – *Materials Today*, **10**, 2007, 18-25.
- ¹³⁸ Z. Saghi, X. Xu, Y. Peng, B. Inkson, G. Möbus – Three-dimensional chemical analysis of tungsten probes by energy dispersive x-ray nanotomography – *Applied Physics Letters*, **91**, 2007, 251906
- ¹³⁹ X. Xu, Z. Saghi, R. Gay, G. Möbus – Reconstruction of 3D morphology of polyhedral nanoparticles – *Nanotechnology*, **18**, 2007, 225501,1-8.

-
- ¹⁴⁰ Z. Saghi, T. Gnanavel, Y. Peng, B. J. Inkson, A. G. Cullis, M. R. Gibbs, G. Möbus – Tomographic nanofabrication of ultrasharp three-dimensional nanostructures – *Applied Physics Letters*, **93**, 2008, 153102.
- ¹⁴¹ Z. Saghi, X. Xu G. Möbus – Electron tomography of regularly shaped nanostructures under non-linear image acquisition – *Journal of Microscopy*, **232**, 2008, 186–195 .
- ¹⁴² R.D. Leapman, E. Kocsis, G. Zhang, T.L. Talbot, P. Laquerriere – Three-dimensional distributions of elements in biological samples by energy-filtered electron tomography – *Ultramicroscopy*, **100**, 2004, 115–125.
- ¹⁴³ M.A. Aronova, Y.C. Kim, R. Harmon, A.A. Sousa, G. Zhang, R.D. Leapman – Three-dimensional elemental mapping of phosphorus by quantitative electron spectroscopic tomography (QuEST) – *Journal of Structural Biology*, **160**, 2007, 35–48.
- ¹⁴⁴ M.A.Aronova, Y.C.Kim, N.B.Pivovarova, S.B.Andrews, R.D.Leapman – Quantitative EFTEM mapping of near physiological calcium concentrations in biological specimens – *Ultramicroscopy*, **109**, 2009, 201–212.
- ¹⁴⁵ K. Jarausch, P. Thomas, D. N. Leonard, R. Twesten, C. R. Booth – Four-dimensional STEM –EELS : Enabling nano-scale chemical tomography – *Ultramicroscopy*, **109**, 2009, 326–337.
- ¹⁴⁶ M. H. Gass, K. K. K. Koziol, A. H. Windle, P. A. Midgley – Four dimensional spectral tomography of carbonaceous nanocomposites – *Nano Letters* **6**, 2006, no.3, 376-379.
- ¹⁴⁷ A. Yurtsever, M Weyland, D. A. Muller – Three-dimensional imaging of nonspherical silicon nanoparticles embedded in silicon oxide by plasmon tomography – *Applied Physics Letters*, **89**, 2006, 151920.
- ¹⁴⁸ T. Fujita, L. H. Qian, K. Inoke, J. Erlebacher, M. W. Chen – Three-dimensional morphology of nanoporous gold – *Applied Physics Letters* **92**, 2008, 251902.
- ¹⁴⁹ H. Friedrich, M.R. McCartney, P.R. Busecka – Comparison of intensity distributions in tomograms from BF TEM, ADF STEM, HAADF STEM, and calculated tilt series – *Ultramicroscopy*, **106**, 2005, 18–27.
- ¹⁵⁰ L. C. Gontard, R. E. Dunin-Borkowski, D Ozkaya – Three-dimensional shapes and spatial distributions of Pt and PtCr catalyst nanoparticles on carbon black – *Journal of Microscopy*, **232**, 2008, 248–259.
- ¹⁵¹ H. Rösner, T. Scherer, G. Wilde – Electron tomography of lead nano-inclusions in aluminium – *Scripta Materialia*, **60** , 2009, 168–170.
- ¹⁵² S. Benlekbir, T. Epicier, M. Bausach, M. Aouine, G. Berhault – STEM HAADF electron tomography of palladium nanoparticles with complex shapes – *Philosophical Magazine Letters*, **89**, No. 2, 2009, 145–153.
- ¹⁵³ V. Ortalan, M. Herrera, D. G. Morgan, N. D. Browning – Application of image processing to STEM tomography of low-contrast materials – *Ultramicroscopy*, **110**, 2009, 67–81.
- ¹⁵⁴ S. Balas, B. Kabius, M. Haider, V. Radmilovic, C. Kisielowski – Annular dark field imaging in a TEM – *Solid State Communication* **130**, 2004 , 675-680.
- ¹⁵⁵ S. Balas, R. Kilaas , C. Kisielowski – Nonlinear imaging using annular dark field TEM – *Ultramicroscopy* **104**, 2005, 281-289.
- ¹⁵⁶ Sara Bals, Gustaaf Van Teodor, , Christian Kisielowski – A New Approach for Electron Tomography: Annular Dark-Field Transmission Electron Microscopy – *Advanced Materials* **18**, 2006, 892-895.
- ¹⁵⁷ R. Krsmanović, S. Bals, G. Bertonni, G. Van Tendeloo – Structural characterization of Er-doped Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass ceramics – *Optical Materials*, **30**, 2008, 1183–1188.
- ¹⁵⁸ S. Bals, K. J. Batenburg, J. Verbeeck, J. Sijbers, G. Van Tendeloo – Quantitative Three-Dimensional reconstruction of catalyst particles for bamboo-like carbon nanotubes – *Nano Letters*, **7**, No. 12, 2007, 3669-3674.
- ¹⁵⁹ K.J. Batenburg, S. Bals, J. Sijbers, C. Kübel, P.A. Midgley, J.C. Hernandez, U. Kaiser, E.R. Encina, E.A. Coronado, G. Van Tendeloo – 3D imaging of nanomaterials by discrete tomography – *Ultramicroscopy*, **109**, 2009, 730–74.
- ¹⁶⁰ S. Bals, K. J. Batenburg, D. Liang, O. Lebedev, G. Van Tendeloo, A. Aerts, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock – Quantitative three-dimensional modeling of zeolite through discrete electron tomography – *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2009, 4769–4773.
- ¹⁶¹ C. Phatak, M. Beleggia, M. De Graef – Vector field electron tomography of magnetic materials: Theoretical development – *Ultramicroscopy*, **108**, 2008, 503–513.
- ¹⁶² J.R. Jinschek, K.J. Batenburg, H.A. Calderon, R. Kilaas, V. Radmilovic, C. Kisielowski – 3-D reconstruction of the atomic positions in a simulated gold nanocrystal based on discrete tomography: Prospects of atomic resolution electron tomography – *Ultramicroscopy*, **108**, 2008, 589–604.
- ¹⁶³ D. Sousa, N. Grigorieff – Ab initio resolution measurement for single particle structures – *Journal of Structural Biology*, **157**, 2007, 201–210.
- ¹⁶⁴ W. Van den Broek, S. Van Aert, D. Van Dyck – A model based atomic resolution tomographic algorithm – *Ultramicroscopy*, **109**, 2009, 1485–1490.
- ¹⁶⁵ D. Blavette A. Bostel J. M. Sarrau B. Deconihout, A. Menand – An atom probe for three - dimensional tomography – *Nature*, **363**, 1993, 432–435.
- ¹⁶⁶ F. Besenbacher, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, P. Stoltze, H. Topsøe–Scanning tunneling microscopy characterization of ammonia synthesis catalysts– *Catalysis Letters*, **8**, 1991, 273-282.

- ¹⁶⁷ A. Bottino, G. Capannelli, A. Grossoa, O. Monticelli, O. Cavalleri, R. Rolandi, R. Soria – Surface characterization of ceramic membranes by atomic force microscopy – *Journal of Membrane Science*, **95**, 1994, 289-296.
- ¹⁶⁸ G. Berhault, M. Bausach, L. Bisson, L. Becerra, C. Thomazeau, D. Uzio – Seed-Mediated Synthesis of Pd Nanocrystals: Factors Influencing a Kinetic-or Thermodynamic-Controlled Growth Regime – *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2007, 5915–5925.
- ¹⁶⁹ G. Berhault, L. Bisson, C. Thomazeau, C. Verdon, D. Uzio – Preparation of nanostructured Pd particles using a seeding synthesis approach—Application to the selective hydrogenation of buta-1,3-diene – *Applied Catalysis A: General*, **327**, 2007, 32-43.
- ¹⁷⁰ A. M. Argo, J. F. Odzak, F. S. Lai and B. C. Gates – Observation of ligand effects during alkene hydrogenation catalysed by supported metal clusters – *Nature*, **415**, 2002, 623-626.
- ¹⁷¹ F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp – *Handbook of Porous Solids* – WILEY-VCH Verlag GmbH, 69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2002, vol 3.
- ¹⁷² F. Di Gregorio, L. Bisson, T. Armaroli, C. Verdon, L. Lemaitre and C. Thomazeau – Characterization of well faceted palladium nanoparticles supported on alumina by transmission electron microscopy and FT-IR spectroscopy of CO adsorption – *Applied Catalysis A: General*, **352**, 2009, 50–60.
- ¹⁷³ W. Saxton, W. Baumeister, M. Hahn – Three-dimensional reconstruction of imperfect two-dimensional crystals – *Ultramicroscopy*, **13**, 1984, 57-70.
- ¹⁷⁴ E. Castillejos, P.J. Debouttière, L. Roiban, A. Solhy, V. Martinez, Y. Kihn, O. Ersen, K. Philippot, B. Chaudret, P. Serp – An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of Confinement on Their Catalytic Performance – *Angewandte Chemie*, **121**, 14, 2009, 2567-2571.
- ¹⁷⁵ P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J. L. Le Loarer, J. P. Jolivet, C. Froidefond, *Handbook of Porous Solids*, volume 3, chapter 4, 2002, Wiley-VCH, Weinheim, page 1614,1632.
- ¹⁷⁶ R. F. Egerton – *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope (second edition)* – Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York and London , Édition : 2nd Revised edition, 1996, pag 353.
- ¹⁷⁷ R. F. Egerton – *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope (second edition)* – Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York and London , Édition : 2nd Revised edition, 1996, pag 186.
- ¹⁷⁸ R. F. Egerton – *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope (second edition)* – Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York and London , Édition : 2nd Revised edition, 1996, pag 305.
- ¹⁷⁹ O.L. Krivanek, M.K. Kundmann , K. Kimoto – *J. Microsc.*, **180**, 1995, 277.
- ¹⁸⁰ Shen-Chuan Lo – Spatial Resolution of ESI images – http://www.felmi-zfe.tugraz.at/dm_scripts/.
- ¹⁸¹ B. Böttcher, S.A. Wynne, R.A. Crowther – Determination of the fold of the core protein of hepatitis B virus by electron cryomicroscopy – *Nature*, **386**, 1997, 88 - 91.
- ¹⁸² A. Corma – *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions* – *Chemical Reviews*, **95**, 1995, 559414.
- ¹⁸³ C. Sârbu, B. Delmon – Nanoscale composition inhomogeneity in silica-aluminas prepared by various methods – *Applied Catalysis A: General*, **185**, 1999, 85-97.
- ¹⁸⁴ J. Frank – *Electron Tomography: Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell* – Springer, New York, 2005.
- ¹⁸⁵ A. Lombard – *Elaboration de composites zéolithe sur zéolithe: compréhension des processus de formation* – Thèse, mars 2010.
- ¹⁸⁶ R. Janssen – *Three- dimensional transmission electron microscopy of porous catalysts* – University of Utrecht, 2003.
- ¹⁸⁷ Boris Chabert – *Synthèse de supports par la méthode swing pH* – Rapport IFP 60107, décembre 2007.
- ¹⁸⁸ J. A. Muñoz-López, J. A. Toledo, J. Escobar, E. López-Salinas – Preparation of alumina–titania nanofibers by a pH-swing method – *Catalysis Today*, **133**, 2008, 113–119.
- ¹⁸⁹ S. K. Maity, J. Ancheyta, Mohan S. Rana, and P. Rayo – Alumina-Titania Mixed Oxide Used as Support for Hydrotreating Catalysts of Maya Heavy Crude Effect of Support Preparation Methods – *Energy & Fuels*, **20**, 2006, 427–431.
- ¹⁹⁰ P. Padmaja, K. G. K. Warriar, M. Padmanabhan et W. Wunderlich – High surface area sol-gel alumina-titania nanocatalyst – *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **52**, 2009, 88–96.
- ¹⁹¹ P.J. Thomas, P.A. Midgley – Image-spectroscopy – I. The advantages of increased spectral information for compositional EFTEM analysis – *Ultramicroscopy*, **88**, 2001, 179–186.
- ¹⁹² P.J. Thomas, P.A. Midgley – Image-spectroscopy–II. The removal of plural scattering from extended energy-filtered series by Fourier deconvolution – *Ultramicroscopy*, **88**, 2001, 187–194.
- ¹⁹³ D. B. Williams, C. B. Carter – *Transmission electron microscopy – basics* – Plenum press New York and London, 1996, pag. 22-23, 32.
- ¹⁹⁴ N. F. Mott, H. S. W. Massey – *The theory of atomic collisions* – Oxford, Oxford University Press 1965, chapitre 2

¹⁹⁵ D. B. Williams, C. B. Carter – Transmission electron microscopy – Imaging – Plenum press New York and London, 1996, chapitre 22.