

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Spécialité
Physique de la Matière Condensée

Tomographie électronique de nano-objets

Présentée par

Lenuta Ileana FLOREA

Pour obtenir le diplôme de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Soutenance publique le 23 / 03 / 2011, devant le jury composé de :

Charles **HIRLIMANN**
Ovidiu **ERSEN**
Sergio **MARCO**
Martin **HYTCH**
Annick **LOISEAU**
Cuong **PHAM-HUU**
Marc **DRILLON**
Jérôme **MAJIMEL**

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Invité
Invité



Introduction	1
CHAPITRE I : Nanomatériaux et tomographie électronique	5
1.1. Nécessité de caractérisation des nanomatériaux en 3D.....	5
1.2. La microscopie électronique à transmission : un outil multifonctions.....	8
1.3. La tomographie électronique.....	12
1.3.1 L'exigence clé de la tomographie électronique.....	14
1.3.2 Mise en œuvre de la tomographie électronique.....	16
1.3.3 Résolution d'un tomogramme.....	26
1.4. Eléments de conclusions.....	27
Références bibliographiques du chapitre.....	29
CHAPITRE II : Description des techniques expérimentales de tomographie utilisées	31
2.1. Modes de travail utilisés en tomographie électronique.....	32
2.1.1 Tomographie électronique classique ou tomographie électronique en champ clair (BF).....	32
2.1.2 Tomographie en mode balayage ou mode sonde (STEM).....	36
2.1.3 Tomographie électronique en mode EFTEM.....	46
2.1.4 Tomographie électronique à froid	55
2.2. Choix du mode de travail en tomographie.....	57
2.3. Autre modes de travail possibles.....	60
2.4. Caractéristiques du microscope Jeol 2100F.....	62
2.5. Outils spécifiques de la tomographie.....	63
2.6. Estimation de la résolution 3D en tomographie	65
2.7. Conclusions.....	67
Références bibliographiques du chapitre.....	69
CHAPITRE III : Nanomatériaux céramiques et carbonés	73
3.1. Intérêt de l'application de la tomographie électronique aux nanomatériaux carbonés et.....	74
céramiques pour la catalyse hétérogène.....	74
3.2. Le Carbure de Silicium de phase β (β -SiC).....	76
3.2.1 Etude de la morphologie du β -SiC par tomographie TEM champ clair.....	82
3.2.2 Étude par tomographie de la distribution spatiale des NPs supportées sur le matériau β -SiC.....	86
3.2.3 Etude par tomographie EFTEM de l'état d'oxydation de la surface du support de β -SiC.....	94
3.3. Les Nanotubes de Carbone.....	107
3.3.1 Nanotubes de carbone dopés à l'azote.....	108
3.3.2 Etat de l'art des études précédentes sur les NTC dopés à l'azote.....	112
3.3.3 Caractéristiques de base des NTC dopés à l'azote étudiés dans ce travail.....	114
3.3.3.1 Etudes par microscopie électronique HRTEM.....	116
3.3.3.2 Étude par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS).....	119
3.3.3.3 Étude morphologique des nanotubes dopés par tomographie électronique.....	129
3.3.4 Discussion des résultats et apport de la tomographie à l'étude des NTC dopés à l'azote.....	139
Références bibliographiques du sous chapitre.....	141

CHAPITRE IV: Nanoparticules individuelles ou organisées en réseaux	145
4.1. Intérêt de l'étude des nanoparticules.....	146
4.2. Etude des nanoparticules de cerine (CeO ₂).....	148
4.2.1 Nanoparticules de CeO ₂ de forme cubique.....	151
4.2.1.1 Etude à haute résolution en mode HRTEM.....	151
4.2.1.2. Etude à haute résolution en mode STEM (HR-STEM).....	152
4.2.1.3 Etude par tomographie STEM de la morphologie 3D.....	153
4.2.2. Nanoparticules de CeO ₂ de type losange.....	157
4.2.2.1 Etude morphologique par tomographie STEM-HAADF.....	157
4.2.1.2. Etude à haute résolution en mode TEM (HRTEM).....	161
4.2.3 Nanoparticules de CeO ₂ de type bâtonnet.....	162
4.2.3.1 Etude par tomographie de la morphologie des bâtonnets.....	164
4.2.3.2 Etude morphologiques de bâtonnets en 2D (EFTEM, HAADF, EELS).....	172
4.2.3.3 Etude structurale des bâtonnets par HRTEM	174
4.2.4. Conclusions de l'étude des nanoparticules de CeO ₂	182
4.3. Etude de nanoparticules de Pt organisées en super-réseaux.....	184
4.3.1. Etude par tomographie STEM de la morphologie d'une NP de Pt	186
4.3.2. Etude 3D de l'ordre à longue distance dans le super-réseau des NP de Pt.....	195
4.3.4. Conclusions issues de l'étude 3D des super-réseaux de des NP de Pt	202
Références bibliographiques du chapitre.....	204
CHAPITRE V: Nanoparticules de type « cœur-couronne »	207
5.1 Système de nanoparticules métallique Au-Ag.....	208
I. Études morphologiques et structurales de nanoparticules d'Au.....	210
II. Études morphologiques et structurales du système des NPs métalliques d'Au-Ag.....	213
III. Etude de nanoparticules Au-Ag avec un facteur de forme important.....	219
5.2 Nanoparticules métalliques cœur-couronne Ni ₂ P/Ni.....	226
Références bibliographiques du chapitre.....	235
Conclusions Générales	237
Annexes	241

Remerciements

Enfin, me voilà arrivé à la fin de la rédaction de cette thèse!

Cependant, avant de finir, j'aimerais remercier tous les gens qui m'ont aidé à mener ce travail à terme.

En premier à Monsieur **Marc Drillon**, directeur de l'institut (IPCMS), et Monsieur **Wolfgang Weber**, chef du département (DSI), pour l'accueil qu'ils m'ont fait dans leur laboratoire.

Ensuite je tiens à remercier Madame **Annick Loiseau**, Monsieur **Martin Hytch** et Monsieur **Sergio Marco** d'avoir accepté de juger cette thèse, et d'avoir pris le temps pour rédiger un rapport sur mon travail de thèse. Merci de m'avoir aidé par vos critiques concernant l'amélioration de ce travail.

Je remercie également **Cuong Pham-Huu** de LMSPC à Strasbourg et **Jérôme Majimel** de l'ICMCB à Bordeaux d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à **Ovidiu Ersen**, plus que mon directeur de thèse, de m'avoir donné l'occasion de travailler dans son équipe et a eu confiance en moi pendant toutes ces trois années. Merci de m'avoir ouvert le goût pour la microscopie électronique dont je ne connaissais rien avant. Je lui serai longtemps redevable de son enseignement sa patience et son investissement dans ce travail. Merci infiniment du soutien moral qu'il m'a apporté au cours de ces années de thèse.

Je veux exprimer ma reconnaissance envers **Charles Hirlimann** qui du point de vue scientifique a largement participé à ce travail de thèse. Ses connaissances scientifiques ont été d'un grand apport dans mon travail. Merci Charles de vos critiques pertinentes que vous m'avez toujours faites.

Un grand merci à l'ensemble des collègues de l'équipe de microscopie électronique pour tous les moments passés ensemble.

Merci également à l'ensemble des membres du DSI et de l'institut IPCMS, thésards, chercheurs, ingénieurs, techniciens et secrétaires, qui par leur aide et leur bonne humeur ont rendu ces trois années plus agréables.

Merci également à tous les proches roumaines que j'ai connu de mon arrivée à l'IPCMS, Silviu, Petru, Cristian, Mircea V., Mircea R., Sorin, Gabriela, Mircea G., avec lesquelles on a passé des belles moments.

Et pas en dernier je voudrais remercier mes parents (**Mica si Ticu**) et toute la famille (**Ramona, Ionela si Liviu, Floriana si Vasile, Raveca, Flaviu, Ioana, Florina, Nicola**), pour leur soutien constant durant ces trois années, et pour les encouragements et les bonnes paroles qu'ils m'ont dites. Je leur dois beaucoup et je tiens à leur remercier de tout mon cœur...
MULTUMESC MULT...

Résumé

Ce travail a été consacré au développement dans le domaine de nanomatériaux de différents modes de travail en microscopie électronique compatibles avec une approche tomographique. Il s'agit du mode champ clair parallèle, des modes champ sombre annulaire et champ clair en mode balayage du faisceau, du mode imagerie filtrée (qui apporte la sélectivité chimique) ou encore de la tomographie à froid. Pour un système donné, le choix du mode est dicté par la nature de l'échantillon et l'information qu'on souhaite obtenir. Un ajustement approprié et pointu de tous les paramètres intervenant dans les différentes étapes de l'analyse a été nécessaire pour chacun de ces modes. Une attention particulière a été donnée au couplage des méthodes tomographiques avec les autres modes de microscopie électronique, en particulier la haute résolution qui est plus sensible à la structure cristallographique. Ceci nous a permis d'obtenir une description complète des nano-objets en termes de morphologie, structure cristalline et composition chimique. Une grande partie du travail a été dédiée à l'étude de nanomatériaux d'intérêt en catalyse, où les applications exploitant les effets nanométriques sont multiples : les nanomatériaux carbonés (SiC, nanotubes de carbone dopés), nanoparticules individuelles ou organisées en super-réseaux (CeO₂, Pt), nanostructures cœur-couronne (Au-Ag). Finalement, l'implémentation de la tomographie analytique s'est révélée être d'un intérêt crucial pour l'étude de ces systèmes: elle nous a permis de dépasser la « simple » acquisition d'images à 3D en nous donnant la possibilité de distinguer dans l'espace la distribution des éléments chimiques qui constituent l'échantillon étudié.

Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent un domaine en plein essor aujourd'hui, grâce en particulier au nombre important de nouvelles propriétés physiques et chimiques induites par la réduction de taille des matériaux à l'échelle nanométrique. La compréhension de leur origine est particulièrement intéressante du point de vue fondamental, mais elle est aussi indispensable si l'on souhaite mettre à profit ces propriétés souvent inattendues dans des dispositifs nouveaux. L'inclusion de nanomatériaux ou de nanostructures dans des applications se fait pour l'instant de manière empirique, en raison de la difficulté d'établir une corrélation précise entre une méthode de préparation et les caractéristiques et propriétés des nano-objets obtenus. Ceci empêche leur spectre d'applications potentielles de s'élargir et limite leur utilisation à des applications évidentes.

Dans ce cadre général, l'un de défis actuel majeur est de pouvoir déterminer les caractéristiques des nanomatériaux et nano-objets individuels, en termes de morphologie, de composition chimique, de structure interne et d'organisation spatiale. Concernant les structures étudiées, il s'agit de plus en plus de nanomatériaux organisés et structurés à trois dimensions (matériaux mésoporeux, nanotubes de carbone, nanoparticules de type cœur-couronne etc), de complexité approchant lentement celle des structures cellulaires. Plus précisément, les caractéristiques qui gouvernent leur utilisation dans des applications et qui nécessitent d'être résolues à trois dimensions concernent : la morphologie, la porosité, la distribution spatiale des composants, la cristallographie et la chimie de surface, le dopage ou encore l'organisation spatiale des entités nanométriques.

De manière générale, il existe de nombreuses techniques qui peuvent être utilisées pour l'étude des matériaux, avec différentes sélectivités, en fonction de l'information qu'on souhaite obtenir. Certaines de ces techniques présentent l'avantage de combiner plusieurs sélectivités, ce qui permet d'obtenir simultanément des informations de nature différente sur le même échantillon et dans les mêmes conditions d'analyse. Dans le cas des nanomatériaux, on s'intéresse souvent à des informations résolues à l'échelle du nanomètre et souvent à des informations individuelles, caractéristiques d'un seul nano-objet et non par une collection de tels objets. Même si les techniques globales telles que la diffraction classique des rayons X permettent d'accéder à des informations locales, la mise en place des modèles sophistiqués s'avère parfois nécessaire pour s'affranchir des effets de moyenne inhérents aux études de l'ensemble. Ces modèles induisent souvent des incertitudes quant aux propriétés de nano-

objets uniques. Dans ce cadre, les techniques basées aujourd'hui sur la microscopie électronique en transmission sont particulièrement adaptées à la résolution d'objets uniques, car leur résolution est souvent inférieure au nanomètre, les champs de vue suffisamment grands pour que l'étude soit significative et les informations qu'on peut déduire très variées. En effet, en utilisant la microscopie électronique, nous pouvons déduire des informations de nature morphologique, structurale, chimique, de structure électronique ou même magnétique. Cependant la plupart de techniques d'imagerie et de spectroscopie mises en place dans un microscope électronique produisent une projection du signal d'intérêt sur un plan ou toutes les informations sont intégrées dans la direction d'observation. Ce type d'analyse est souvent insuffisante car ces nano-objets ont souvent une morphologie complexe et sont structurés et organisés à trois dimensions. Afin de résoudre les caractéristiques morphologiques, chimiques ou magnétiques des nano-objets dans les trois dimensions, il faut utiliser des techniques capables de reconstruire leur volume à partir d'observations bidimensionnelles. Dans le cas des nanomatériaux, la seule technique capable de fournir ces informations résolues à 3D et sur une échelle allant du micromètre au nanomètre est la tomographie électronique. Jusqu'il y a quelques années utilisée uniquement en biologie, elle a commencé à être utilisée en science des matériaux très récemment. Malgré une certaine complexité de mise en œuvre, les raisons de son implémentation dans ce domaine concernent d'une part les progrès réalisés dans l'instrumentation et dans le traitement des données, et d'autre part le réel besoin de résoudre à 3D les caractéristiques des nanomatériaux élaborés. Par ailleurs l'apparition de nouveaux modes d'analyse 2D dans un microscope électronique comme, par exemple, le mode balayage ou l'imagerie filtrée ont engendré autant de modes possibles pour l'acquisition des séries de projections nécessaire à la reconstruction du volume, ce qui confère à la tomographie électronique de multiples possibilités d'analyse, avec une sélectivité donnée par les projections de départ. Cependant, la plupart de ces possibilités étaient jusqu'à présent très peu explorées, car les modes correspondants sont difficiles à adapter en mode tomographique à l'analyse des nano-objets intéressants ; les différentes contraintes concernent par exemple le fort grandissement nécessaire pour obtenir les informations d'intérêt, le traitement de grandes quantités des données, la mise en place de procédures adéquate pour combiner des informations de natures différentes obtenues sur le même objet ; elles concernent aussi la connaissance de la nature du nano-objet lorsqu'il est à des irradiations de longue durée, ou composé de matériaux différents, comme dans le cas des nanomatériaux hybrides.

Dans ce contexte, le but de cette thèse est d'explorer et d'adapter à l'étude des nanomatériaux tous les modes de travail existants aujourd'hui en microscopie électronique qui

sont compatibles avec une approche de type tomographique. Il s'agit en particulier du mode champ clair en mode parallèle - TEM, des modes champ sombre annulaire - STEM-HAADF et champ clair en mode balayage du faisceau - STEM-BF, du mode imagerie filtrée - EFTEM qui peut contenir la sélectivité chimique ou encore de la tomographie à froid. L'intérêt de l'utilisation individuelle ou combinée de ces différents modes est que l'information contenue n'est jamais la même, ce qui fait que leur choix doit être dicté par la nature de l'échantillon et surtout par l'information qu'on souhaite obtenir. Du point de vue expérimental, la complexité du travail à réaliser pour permettre une utilisation sélective de ces différents modes tient à la difficulté de leur mise en œuvre en mode tomographique et à l'analyse de l'importante masse de données obtenues. Un ajustement approprié et pointu de tous les paramètres intervenant dans les différentes étapes de l'analyse a été nécessaire pour chacun de ces modes. Une attention particulière a été donnée au couplage des méthodes tomographiques avec les autres modes en microscopie électronique, en particulier avec la haute résolution qui est bien plus sensible à la structure cristallographique. Ceci nous a permis d'obtenir, là où c'était nécessaire, une description la plus complète possible des nano-objets en termes de morphologie, de structure cristalline et de composition chimique.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres distincts et se termine par le bilan des résultats et les conclusions générales de ce travail, suivis de quelques perspectives.

Le premier chapitre expose brièvement les différents modes de travail en microscopie et tomographie électronique, avec un accent mis sur la description du principe d'une approche tomographique et son état de l'art aujourd'hui.

Le deuxième chapitre est dédié à la description détaillée de différents modes de travail en tomographie et de méthodes d'analyse utilisés dans les études qui seront présentées dans la suite. Une attention particulière est portée à la présentation de la démarche à suivre pour choisir le mode de travail le plus approprié à la problématique étudiée, en fonction de l'information qu'on souhaite obtenir.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus sur la famille des nanomatériaux à base de carbone ; il s'agit plus particulièrement des nanomatériaux qui sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse hétérogène. Le premier système étudié est le carbure de silicium de phase β (β -SiC), un nanomatériau poreux susceptible d'être utilisé comme support de catalyseurs ; le deuxième système choisi concerne les nanotubes de carbone dopés à l'azote de plus en plus étudiés dans différents domaines grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables.

Le quatrième chapitre est dédié à la présentation des études par tomographie réalisées sur des nanoparticules individuelles ou organisées en réseau, dans le but de résoudre leur morphologie et leur cristallographie de surface, ainsi que leurs caractéristiques d'auto-organisation. Deux systèmes ont ainsi été étudiés : tout d'abord les nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO_2) de différentes morphologies (cubes, losanges, bâtonnets) et ensuite les nanoparticules de Pt de toute petite taille (5 nm) organisées en super-réseaux.

Le cinquième chapitre porte sur la présentation des résultats obtenus lors de l'analyse des nanostructures de type cœur-couronne, Au&Ag et Ni_2P &Ni. Nous nous sommes fixés ici comme but de résoudre conjointement les morphologies des deux composants et les caractéristiques de leur interface. Une attention particulière est portée à l'étude du deuxième système, car pour la réaliser nous avons dû combiner la tomographie électronique, l'imagerie chimique EFTEM et les observations à froid.

CHAPITRE I

Nanomatériaux et tomographie électronique

Ces dernières années, stimulés par la nécessité de trouver des matériaux innovants pour de très nombreuses applications, de très gros efforts de recherche ont portés sur le développement de matériaux et de structures à l'échelle nanométrique pour mettre à profit les changements de propriétés physique et chimique qui apparaissent lorsque l'on diminue la taille d'un objet. Un tel développement ne va pas sans le développement concomitant de techniques nouvelles de caractérisation qui se doivent d'être à trois dimensions (3D). Ce point fait l'objet de la première partie de ce chapitre avec au centre la description de la microscopie électronique en transmission (TEM) et en mode balayage (STEM) couplée à différentes méthodes d'analyse chimique. La deuxième partie est consacrée à l'introduction de la tomographie électronique, la technique de base sur laquelle s'appuie le travail de thèse présenté dans ce mémoire.

1.1. Nécessité de caractérisation des nanomatériaux en 3D

Afin de mieux illustrer la nécessité d'obtenir des informations résolues à 3D sur les nano-objets, nous allons considérer quelques systèmes de nanomatériaux d'intérêt en catalyse, domaine dans lequel les applications exploitant les effets nanométriques sont multiples. L'une des configurations typiques de la catalyse est l'usage de supports qui présentent une porosité bimodale pour les matériaux à propriété catalytique afin d'introduire une sélectivité à l'égard de mélanges moléculaires. Cette dualité de porosité est en générale reliée à l'existence de pores à l'intérieur de grains individuels et d'une porosité résiduelle entre grains. En déposant une phase active sur ce type de support, on peut observer que, dans certaines conditions, le dépôt ne se réalise pas de manière homogène sur les surfaces définies par les deux types de pores, à cause d'une différence de propriétés chimiques entre leurs états de surface. Dans ce contexte, l'établissement d'une corrélation entre la chimie de surface et l'accessibilité à la phase active une fois déposée permettrait la réalisation de matériaux catalytiques encore plus innovants contenant plusieurs types de phases actives localisées sélectivement en des endroits bien définis. Comme la structure est celle d'un réseau poreux

nanométrique à 3D, il faut tout d'abord le résoudre dans les trois dimensions de l'espace et déterminer la forme, la taille et l'accessibilité de chaque type de pore qui le compose. Ceci nécessite l'obtention d'une information sur la densité moyenne à l'intérieur du matériau qui soit résolue spatialement (à 3D) à l'échelle du nanomètre.

Un deuxième exemple typique de nanomatériau dont l'étude nécessite l'obtention d'une information résolue à 3D concerne les nanotubes de carbone dopés à l'azote. La motivation générale de leur étude est la modulation de propriétés électroniques des nanotubes classiques par la concentration en azote. Cependant, une analyse chimique de ces systèmes a suggéré que les atomes d'azote ne seraient pas distribués uniformément mais seraient situés à des endroits spécifiques dans les tubes. Ceci permettrait d'induire, par exemple, un dépôt sélectif de nanoparticules métalliques déposées sur ce type de support nanométrique aux endroits fortement dopés et par conséquent de réaliser une décoration sélective de leur surface. D'autre part, des mesures catalytiques effectuées sur ces systèmes ont révélé que ces nanotubes dopés auraient une activité catalytique propre, bien plus marquée que celle des nanotubes classiques, ce qui a suscité un intérêt particulier dans le domaine de la catalyse. Tous ces exemples illustrent le bénéfice qu'il y a de réaliser une étude la plus complète possible de nano-objets, qui peut tout d'abord expliquer et optimiser leurs propriétés d'intérêt et ensuite révéler des propriétés nouvelles ouvrant plus de perspectives d'applications. Cependant, s'agissant des systèmes qui présentent une morphologie 3D, il faut tout d'abord la résoudre spatialement et ensuite éventuellement lui associer une information de nature chimique, liée à la distribution de l'azote sur la surface ou au niveau des arches. De manière générale, ceci revient à déterminer une information sur la distribution chimique d'un élément dopant dans une matrice, information qui doit être absolument résolue dans les trois dimensions et qu'on ne peut pas atteindre par l'observation simple de leur projection dans un plan.

Un autre exemple de système pour lequel l'étude par des méthodes fournissant une information intégrée dans l'épaisseur est loin d'être suffisante concerne les nanoparticules métalliques utilisées couramment comme phase active en catalyse. Ici l'idée de base est de contrôler la taille des particules pour augmenter la proportion des atomes situés en surface, mais aussi leur morphologie pour exposer uniquement certaines facettes cristallographiques, en sachant que leur activité catalytique est différente. D'autre part, en considérant un ensemble de tels nano-objets de morphologie contrôlée, des phénomènes d'organisation peuvent conduire à des super-réseaux de particules de symétries dépendant de la morphologie des particules. Ce type d'organisation à longue distance, que nous avons observée, ouvre

d'autres perspectives d'applications, en particulier dans le domaine de l'optique où des propriétés nouvelles peuvent être induites par effet collectif. Pour pouvoir exploiter l'effet de la réduction en taille mais aussi l'effet collectif induit par l'auto-organisation, il est absolument nécessaire une fois encore d'atteindre les caractéristiques à 3D des systèmes étudiés ; il s'agit ici de la forme exacte des nanoparticules (à associer dans la mesure du possible avec leur cristallographie de surface) et des caractéristiques qui définissent leur organisation à longue distance (paramètre du super-réseau, densité et type de défauts).

Pour résumer, les exemples de nanomatériaux que nous avons choisis montrent tous la nécessité de disposer d'une technique de caractérisation capable de résoudre à 3D les informations qu'on souhaite obtenir : la chimie de surface, le dopage, la morphologie et la cristallographie de surface ou encore l'organisation spatiale. Comme on explore le domaine des nanomatériaux, on s'intéresse généralement à des informations résolues à l'échelle du nanomètre. D'autre part, pour pouvoir comprendre et exploiter les phénomènes liés à la réduction en taille des objets, on a intérêt à déterminer des informations individuelles sur un ensemble de nano-objets uniques et non une valeur moyenne. Il est important de noter ici que l'utilisation des techniques dans lesquelles l'information d'intérêt est obtenue en analysant une zone considérable de l'échantillon étudié, comme, par exemple, la diffraction des rayons X, ou la microscopie électronique permettent aussi d'accéder à des informations locales. Cependant, la nécessité de la mise en place de modèles complexes et pas toujours réalistes s'avère indispensable pour s'affranchir de l'effet de moyenne inhérent à l'étude d'une collection d'objets.

Dans ce contexte, les techniques qui peuvent être mises en place aujourd'hui dans un microscope électronique en transmission sont particulièrement adaptées à la caractérisation de nano-objets uniques. En effet, leur résolution est facilement inférieure au nanomètre, les champs de vue sont suffisamment grands pour permettre des études significatives et les informations qu'on peut déduire sont très variées. Cependant la plupart des techniques d'imagerie basées sur la microscopie électronique fournissent une projection de l'objet étudié sur le plan d'observation où les informations sont moyennées dans la direction de la projection. Comme on l'a vu par les exemples présentés ci-dessus, ce type d'analyse est insuffisant pour les nanomatériaux de morphologie complexe ou pour ceux qui sont structurés et organisés en 3D. Afin de résoudre spatialement leurs caractéristiques, morphologiques, chimiques ou autres, une solution consiste à utiliser des techniques qui permettent la reconstruction de leur volume à partir d'observations bidimensionnelles. À l'échelle du nanomètre, la seule technique capable de fournir des informations résolues en 3D est la

tomographie électronique. De plus, l'apparition de nouveaux modes d'analyse en microscopie électronique, mode balayage (STEM) ou imagerie filtrée (EFTEM) par exemple, ont ouvert la voie à de nouveaux modes de reconstruction des volumes. Ceci confère à la tomographie électronique de multiples possibilités d'analyse, avec une sélectivité imposée par celle des projections de départ. Cependant, même si ces modes d'analyse sont apparues depuis un certain temps, les possibilités nouvelles qu'ils offrent ont, jusqu'à présent, été très peu explorées, essentiellement à cause de la difficulté qu'il y a de les adapter au mode tomographique avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

1.2. La microscopie électronique à transmission : un outil multifonctions

La microscopie électronique à transmission est devenue une technique puissante de caractérisation et d'observation permettant d'explorer la matière à une échelle atomique. Cela tient à l'utilisation d'électrons rapides dont la longueur d'onde est de l'ordre de quelques centièmes d'Angstrom. Les microscopes électroniques de dernière génération peuvent avoir deux modes d'illumination différents : le mode champ clair à transmission qui correspond à la microscopie conventionnelle et le mode en transmission à balayage (STEM, scanning transmission electron microscopy). Elles utilisent les différents signaux produits par les nombreuses interactions possibles entre les électrons rapides (100 à 400 keV) et la matière constituée d'objets très minces d'épaisseur <500 nm) pour former une image de celui-ci. La Figure 1.1 montre les différents signaux produits par les interactions possibles entre les électrons et la matière.

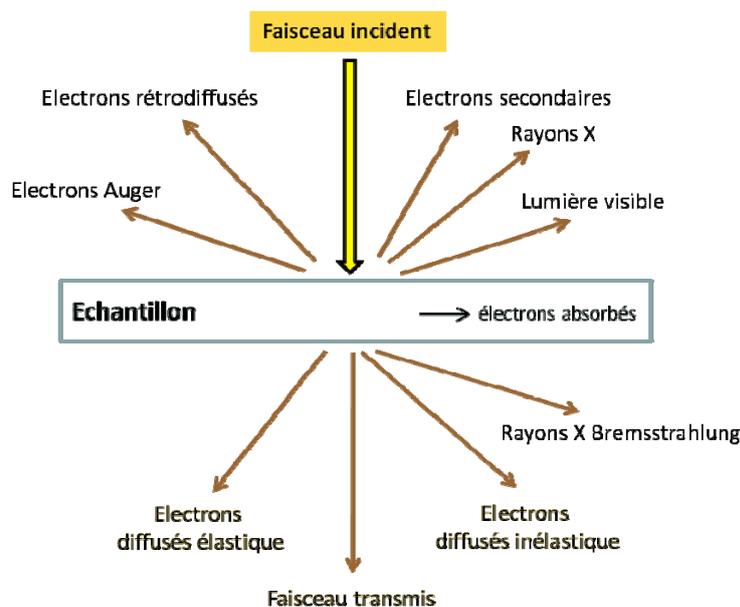


Figure 1.1 : Représentation schématique des interactions des électrons avec un échantillon en lame mince (adapté de la référence 1)

En microscopie électronique les interactions sont classées en deux catégories. Les interactions élastiques, où l'électron a la même énergie cinétique avant et après l'interaction, c'est-à-dire la même longueur d'onde, et les interactions inélastiques où l'électron perd une partie de son énergie au cours de l'interaction. Ces différentes interactions ont comme résultat la formation de trois types de contrastes dans les images formées :

- a) *Contraste d'épaisseur*. Il provient des électrons qui sont diffusés élastiquement de manière incohérente. C'est un contraste qui est prédominant pour les matériaux amorphes.
- b) *Contraste de diffraction*. Il provient des électrons qui sont diffusés élastiquement de manière cohérente. Ce contraste est dépendant de la structure cristalline et de l'orientation de l'objet.
- c) *Contraste de phase*. Il provient de l'interférence des différentes ondes de longueurs différentes étant spécifique pour les images des hautes résolutions.

La Microscopie électronique conventionnelle (TEM classique)

La microscopie conventionnelle est basée sur les interactions élastiques des électrons avec la matière. Dans un microscope conventionnel l'objet étudié est irradié par un faisceau parallèle permettant de l'imager sur un écran placé dans le plan image de la lentille objectif. On obtient l'image 2D d'un objet dont la structure est à 3 dimensions. Si le réglage du microscope est fait de manière à imager sur son écran le plan focal de la lentille objectif, on peut visualiser une figure d'interférence, qui correspond à la figure de diffraction (mode diffraction). Ainsi, en mode image, une détermination morphologique et dimensionnelle de cristallites est réalisable tandis qu'en mode diffraction on a accès à l'organisation et l'orientation de ces cristallites. Des études complémentaires par microscopie électronique en transmission haute résolution peuvent être réalisées. La microscopie électronique haute résolution implique l'enregistrement d'une image d'interférence entre toutes les ondes issues de l'objet. Les phénomènes physiques mis en jeu restent les mêmes, mais la résolution augmente par l'utilisation d'une plus faible longueur d'onde électronique. Il est alors possible de visualiser la matière à l'échelle atomique et ainsi de déterminer directement sur les clichés images la nature des plans présents. Par cette méthode une détermination exacte des plans aux interfaces est alors envisageable.

La Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)

Contrairement au mode TEM qui utilise un faisceau parallèle dans la formation des images, dans le mode STEM le faisceau est focalisé sur l'échantillon et il balaye l'échantillon uniformément ; Les électrons transmis en chaque points sont collectés par un

détecteur et l'image est reconstruite à partir des signaux mesurés. En mode TEM la formation de l'image se fait en parallèle tandis que l'acquisition se fait en série dans le mode STEM.

Dans ce mode STEM, en utilisant deux types de détecteurs on peut compter les électrons transmis sous différents angles afin de former des images qui peuvent contenir des informations complémentaires. Une description plus détaillée de ce mode de travail sera présentée dans le deuxième chapitre de ce manuscrit. On va juste préciser qu'en mode STEM la résolution des images dépend de la taille de la sonde et de la forme de l'objet étudié. La taille de la sonde est fortement liée aux réglages du microscope qui doivent être faits de manière à fournir un faisceau suffisamment concentré et intense afin d'avoir un bon rapport signal sur bruit dans les images enregistrées dans ce mode d'illumination.

La Microscopie électronique analytique

Lorsqu'on utilise des accessoires pour étudier la composition chimique d'un objet on parle de microscopie électronique analytique. Si on considère le schéma illustré sur la Figure 1.1 la *microscopie électronique analytique* utilise les *électrons diffusés inélastiquement* et les *rayons-x*. Dans ce paragraphe on va se concentrer sur la présentation de la microscopie analytique qui utilise les électrons diffusés inélastiquement car c'est la technique qui a été utilisée pour l'obtention des résultats qui vont être présentés plus loin dans le manuscrit.

La microscopie électronique analytique est basée sur la *spectroscopie de pertes d'énergies (EELS)* qui consiste à mesurer la diminution d'énergie que subissent les électrons rapides à la traversée d'un échantillon mince. Dans un microscope électronique, un filtre en énergie (Gatan Imaging Filter-GIF post colonne dans notre cas) disperse, au moyen d'un prisme magnétique, et sélectionne à l'aide d'une fente, les électrons en fonction de leur longueur d'onde. Ainsi, en mesurant la perte d'énergie des électrons qui est transcrite sous la forme d'un spectre ou d'une image, on peut réaliser des études localisées et quantitatives de la composition. En mode spectre on enregistre le spectre de perte d'énergie ponctuellement sur l'échantillon ce qui permet d'observer les modifications de la structure fine du seuil d'absorption correspondant à un élément d'intérêt dans des zones de l'échantillon localisées spatialement. Un spectre de perte d'énergie est composé de trois zones d'intérêt.

- La première est constituée d'un pic très intense centré sur 0 eV, c'est le pic de « pertes nulles » qui provient des électrons diffusés élastiquement. La largeur à mi-hauteur du pic de pertes nulles donne une idée de la résolution énergétique du dispositif qui est principalement limitée par la non-monochromaticité de la source du microscope.

- La seconde zone d'intérêt d'un spectre de pertes d'énergie est celle des pertes proches (de 0 à 50 eV) dans laquelle on trouve les transitions inter-bandes (transition des électrons de la

bande de valence à la bande de conduction) et les résonances plasmons. De plus en faisant le rapport entre le pic de plasmons et le pic de pertes nulles une estimation plus ou moins correcte de l'épaisseur de l'échantillon étudié peut être faite. Par exemple pour éviter les diffusions multiples ainsi que pour pouvoir faire une quantification la plus correcte possible il faut que l'objet étudié soit très mince : typiquement le rapport entre les deux pics doit être moins de 0,1.

- La troisième région celle des pertes lointaines (> 50 eV) où on trouve les seuils d'absorption correspondants à l'ionisation des électrons de cœur (niveaux K, L, M...). L'énergie de ces seuils d'absorption est tabulée pour différents matériaux. La spectroscopie de perte d'énergie (EELS) peut être utilisée en mode TEM afin de pouvoir étudier la composition chimique de nano-objets ou en mode STEM pour faire des analyses locales à 1D ou 2D.

L'imagerie qui est associée à la spectroscopie de perte d'énergies est *l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM)* qui permet de faire de l'imagerie chimique. Cette technique réalise des images avec un faisceau parallèle et fixe, en sélectionnant, grâce à une fente positionnée après le système dispersif, dans le plan du spectre de pertes d'énergie, les électrons d'une certaine gamme d'énergie. Dans l'imagerie filtrée en utilisant la fente de sélection en énergie on peut se positionner sur le seuil d'absorption d'un élément afin d'observer les zones de l'échantillon riches en cet élément. Ces zones peuvent être reconnues comme étant les zones les plus intenses sur l'image. Des techniques particulières doivent être utilisées pour enregistrer des images filtrées.² Les méthodes utilisées sont la méthode des trois fenêtres et la méthode de saut au seuil d'ionisation. La différence consiste dans le nombre des images filtrées utilisée pour l'estimation du fond continu. Si en utilisant la méthode des trois fenêtres on doit enregistrer deux images filtrées en énergie avant le seuil (« pre-edge1 » et « pre-edge 2 ») ; la méthode de saut au seuil d'ionisation nécessite l'acquisition d'une seule fenêtre « pre-edge » avant le seuil et son résultat est plutôt qualitatif. Pour cette raison, en tomographie analytique la méthode des trois fenêtres semble être la plus adaptée, car elle permet une vraie approximation du fond continu qui est présent dans toutes les images filtrées.

La méthode de trois fenêtres permet d'obtenir une véritable 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 une telle 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 interval énergétique

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 milieu de la fenêtre après seuil et soustrait 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. La Figure 1.2 contient un spectre EELS typique illustrant le principe de la méthode des trois fenêtres pour le seuil d'ionisation K de l'oxygène, avec les deux images « pre-edge » avant seuil utilisées pour l'estimation du fond et l'image « post-edge » dont le fond sera extrait.

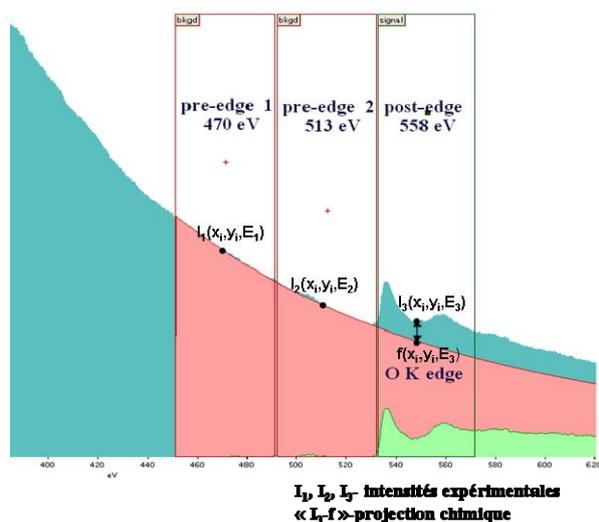


Figure 1.2 : Le principe de la méthode des trois fenêtres. Deux images appelées « pre-edge » sont acquises et utilisées pour estimer le fond en considérant généralement une loi exponentielle $F(E)=AE^{-r}$. Une fois le fond modélisé et calculé au niveau de l'énergie de la fenêtre « post-edge », il est 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-edge.

1.3. La tomographie électronique

La tomographie électronique, appelée aussi parfois microscopie électronique à trois dimensions, est un mode de travail en microscopie électronique en transmission qui permet de résoudre les caractéristiques des nano-objets et de nanostructures dans les trois dimensions de l'espace. Le mot « tomographie » dérive du grec « tomos », qui signifie « section », combiné au grec « graph », qui signifie « dessiner » ; littéralement, il peut être traduit comme la visualisation des sections d'un objet ou plutôt sa découpe en sections, et dans la littérature la plupart du temps il sera utilisé avec cette signification. Même si du point de vue expérimental cette technique a commencé à être utilisée dans les années cinquante,³ ses bases théoriques ont été développées au début du vingtième siècle, plus précisément en 1917 quand Johann Radon⁴ a proposé pour la première fois son principe mathématique. Il fait référence à la possibilité de reconstituer le volume d'un objet, défini par une fonction réelle à trois variables d'espace $f(x,y,z)$, assimilable à une image 3D, en utilisant la totalité de ses

projections dans un plan selon des directions qui passent par un point fixe. Les relations qui permettent de passer d'un espace de coordonnées (x, y, θ) , appelé espace de Radon, où θ quantifie l'angle d'inclinaison correspondant à chaque projection, à l'espace réel 3D de coordonnées (x, y, z) définissent une opération mathématique appelée « Transformée de Radon ». En termes opérationnels, la tomographie consiste à enregistrer une série d'image en projection d'un objet que l'on fait tourner autour d'un axe orthogonal à la direction du faisceau d'électron, on nomme souvent une telle série : « série de tilts ». Les intensités des pixels équivalents des projections permettent, à travers un processus itératif, de calculer l'intensité d'un voxel, l'équivalent à 3D du pixel, de l'image de l'objet à 3D.

Du point de vue chronologique, la tomographie électronique a commencé à être développée et utilisée dans le domaine de la biologie à partir de l'année 1948. À ses débuts, une résolution d'uniquement $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$ a été obtenue dans les premières observations de structures biologiques.⁵ Plus particulièrement, à l'origine de la mise en œuvre de cette technique se trouvent trois grands chercheurs dont les premiers travaux ont amplement illustré ses potentialités et l'intérêt de son utilisation dans le monde de la biologie. Les premiers travaux appartiennent à DeRosier et Klug⁶ qui ont réussi à reconstruire une structure moléculaire en utilisant une seule projection mais en prenant en considération sa structure hélicoïdale; ce travail a valu à Klug le Prix Nobel en 1982. Un peu plus tard, Hoppe⁷ a été le premier à montrer que le fait d'utiliser plusieurs projections permet de reconstruire des objets sans symétrie particulière. À la même époque, Hart⁸ a reporté l'utilisation du montage polytropique en microscopie électronique qui lui a permis en particulier d'identifier des structures macromoléculaires dans des cellules congelées. C'est à partir de ce moment que la tomographie électronique est devenue un outil indispensable en biologie, ce qui a accéléré encore plus son développement en tant que technique de caractérisation. Les années suivantes ont été dédiées au développement de la tomographie cellulaire dont le propos était d'améliorer la résolution pour atteindre des détails de taille comprise entre celles des structures moléculaires⁹ et cellulaires.^{10, 11, 12}

Concernant son implémentation dans le monde des matériaux, elle a commencé à être réellement employée depuis uniquement une dizaine d'années, avec à l'origine des travaux dans le domaine de la catalyse dédiés à la caractérisation des structures poreuses complexes.¹³ Aujourd'hui, elle est devenue une technique de premier choix pour l'étude des nanostructures et des nanomatériaux. Il est très important de souligner ici que dans ce domaine elle n'est pas seulement une technique permettant la visualisation des objets à 3D, mais également un outil puissant d'analyse qui donne l'accès à des paramètres quantitatifs difficilement accessibles

par d'autres techniques d'investigation. Il s'agit par exemple des caractéristiques de réseaux poreux pour les échantillons de porosité contrôlée utilisés en catalyse comme support de la phase active. Contrairement à la tomographie des rayons X utilisée depuis les années cinquante qui est capable de résoudre les caractéristiques des objets étudiées avec une résolution de l'ordre du micromètre (μm), la tomographie électronique permet de séparer des détails de l'ordre du nanomètre (nm) et ouvre ainsi l'accès à l'exploration du monde nanométrique. Plus particulièrement, son principal avantage est le fait qu'elle permet d'obtenir des informations 3D sur des objets pour lesquels la morphologie, la structure interne et l'organisation à l'échelle du nanomètre sont essentielles pour comprendre et optimiser leurs propriétés. Par rapport aux autres techniques de tomographie, en plus des informations morphologiques et de densité moyenne, d'autres informations accessibles par tomographie électronique concernent par exemple la variation de leur composition chimique à 3D, comme on le verra au cours de ce manuscrit.

1.3.1 L'exigence clé de la tomographie électronique

Comme pour toute technique tomographique, le signal contenu dans une série d'images bidimensionnelles obtenues sous plusieurs angles de projection, peut être utilisé pour calculer une reconstruction. Pour cela il faut que la variation de l'intensité en tout point des images d'une série doit dépendre de manière monotone de l'épaisseur de matériau traversée et des différentes caractéristiques physiques qu'on se propose d'étudier, par exemple, la densité moyenne, le numéro atomique moyen ou la composition chimique de l'élément choisi. Cette exigence fixe la validité de la série d'images en termes de projections du signal étudié. Pourtant dans le domaine des nanomatériaux, dans certaines conditions, elle n'est pas toujours respectée. Par exemple, s'agissant d'échantillons d'épaisseurs supérieures au libre parcours moyen des électrons dans la matière, la condition n'est pas respectée ; on parle dans ce cas dans la littérature, du non-respect de l'approximation cinématique ; dans cette situation même l'interprétation du contraste d'une image simple est délicate. Une deuxième difficulté est liée au degré de cristallisation du matériau étudié. En effet, dans certaines images de microscopie électronique (il s'agit surtout des images enregistrées en mode champ clair), l'existence d'une structure cristalline de périodicité bien définie produit des taches de diffraction cohérente qui se superposent au contraste de masse (ou composition chimique). Ces contrastes parasites sont facilement identifiables à leur variations brutales d'intensité autour des zones diffractantes, des bords de l'objet étudié. À ce sujet, plusieurs

études ont été réalisés ces dernières années afin d'identifier et interpréter l'origine des artefacts dans une reconstruction obtenue par tomographie électronique.^{14, 15}

Dans le cas des échantillons minces et peu cristallisés l'influence des deux effets indésirables que nous venons de mentionner est moins marquée, et l'exigence de la tomographie en terme de validité de l'association « images acquises – projections de l'objet », est respectée en première approximation. C'est la raison pour laquelle les premiers résultats concernant l'utilisation de la tomographie électronique dans le domaine des matériaux ont été obtenus en catalyse, sur des nano-objets structurés à l'échelle du nanomètre et très faiblement cristallisés.

Pour éliminer ou réduire la contribution du contraste de diffraction à une reconstruction 3D obtenue par tomographie électronique, il faut s'orienter vers d'autres modes d'acquisition qui peuvent être mis en œuvre en microscopie électronique. Deux solutions de plus en plus envisagées pour l'enregistrement des séries de tilt sont l'utilisation des modes STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et EFTEM (Energie Filtered Transmission Electron Microscopy). En ce qui concerne le mode EFTEM, l'argument principal en faveur de sa mise en œuvre est le fait qu'il ajoute à la tomographie la sélectivité chimique, à condition que l'intensité dans les images utilisées pour le calcul du volume soit réellement proportionnelle à la concentration de l'élément étudié. La contrainte essentielle imposée par l'utilisation du mode EFTEM est liée à l'épaisseur de l'objet. En effet, si l'échantillon est très mince, il n'y a pas assez d'atomes participant au phénomène de diffusion inélastique des électrons incidents et par conséquent trop peu de signal dans les images de la série de tilt. En revanche, si l'épaisseur est trop importante, la présence de diffusions multiples inélastiques est inévitable et dans ce cas il n'y a plus de relation de proportionnalité entre l'intensité des images chimiques et le nombre d'atomes de l'élément choisi intégrés sur l'épaisseur. Généralement, afin de pouvoir négliger ces diffusions multiples, il est très important que l'épaisseur de l'objet étudié soit au maximum égale au libre parcours moyen inélastique.

Concernant l'utilisation du mode STEM pour l'acquisition des séries d'images, il s'agit cette fois d'un mode incohérent si on collecte uniquement les électrons diffusés à des angles de diffusion importants, où il n'y a pas ou peu d'électrons diffusés élastiquement qui puissent interférer. Le mode correspondant est le STEM-HAADF (HAADF – High Angle Annular Dark Field, ou champ sombre annulaire à grands angles). Dans ce mode, l'intensité dans les images dépend en général uniquement du numéro atomique moyen ($Z^{1.7}$) et

évidemment de l'épaisseur de l'objet imagé ; par conséquent, l'exigence clé de la tomographie électronique énoncée plus haut est bien respectée.

Pour résumer, la première chose à faire avant de commencer d'étudier un nano-objet par tomographie, consiste à choisir le mode de travail le plus adapté à la collecte des informations qu'on souhaite obtenir qui vérifie l'exigence de la tomographie. Pour certains objets, plusieurs modes de travail sont possibles; dans ce cas, leur utilisation simultanée permet d'obtenir une caractérisation plus complète des objets à différentes échelles.

1.3.2. Mise en œuvre de la tomographie électronique

Du point de vue de la méthodologie, la réalisation pratique de la tomographie électronique passe par quatre étapes essentielles qui sont illustrées dans la Figure 1.3 l'acquisition de la série d'images de projections, l'alignement des toutes les projections de la série, le calcul de l'image en volume de l'objet étudié à partir de cette série et finalement sa visualisation et son analyse.

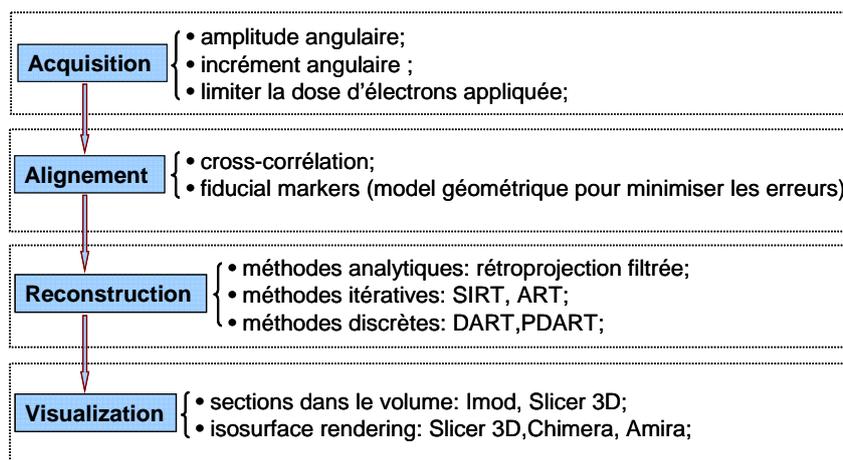


Figure 1.3 : Schéma illustrant les étapes à suivre en tomographie électronique

Acquisition des séries de projections

La procédure d'acquisition d'une série de projections peut s'effectuer sur tout microscope électronique à transmission qui permet d'incliner l'échantillon sur une plage angulaire la plus grande possible. Pour les études sur les matériaux durs qui ne sont pas très sensibles aux irradiations électroniques, il est préférable de disposer comme source d'électrons d'un canon à émission de champ (canon FEG, de *field emission gun* en anglais) ; il permet de bénéficier pour l'acquisition d'une série de tilt d'un rayonnement électronique le plus intense possible, afin de maximiser le rapport signal sur bruit (SNR) dans les images de la série de tilt. Du point de vue du pilotage du microscope, l'acquisition se fait automatiquement en utilisant un porte-échantillon et des logiciels spécifiques. De manière

générale, en tomographie électronique à un seul axe, l'objet est incliné dans le microscope par rapport au faisceau électronique autour d'un axe de rotation (tilt) orthogonal à l'axe du faisceau d'électrons; pour chaque angle on obtient sur le plan d'observation une image projetée de l'objet étudié qui est enregistrée à l'aide d'une caméra numérique (Figure 1.4).

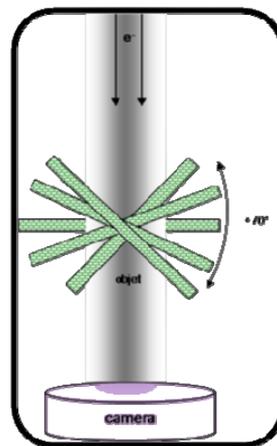


Figure 1.4 : Schéma illustrant le principe d'acquisition de la série de projections

A) Paramètres essentiels de l'acquisition d'une série tomographique

Plusieurs paramètres expérimentaux doivent être scrupuleusement définis avant de démarrer l'acquisition d'une série de projections : l'intensité du faisceau incident, le temps d'acquisition d'une image, l'amplitude de l'intervalle angulaire balayé et l'incrément angulaire. Ce dernier doit être relativement faible afin d'éviter l'apparition d'artefacts de reconstruction et pour obtenir une bonne résolution dans la reconstruction calculée ; il peut être constant d'un angle de tilt à l'autre ou variable selon le schéma de Saxton¹⁶. Plus spécifiquement, l'incrément angulaire dans ce schéma est proportionnel au cosinus de l'angle de tilt, ce qui permet d'attribuer le même poids aux images enregistrées aux grands et aux faibles angles de tilt. Un autre paramètre essentiel pour la procédure d'acquisition est la dose d'électrons appliquée à l'objet étudié, paramètre qui dépend de l'intensité du rayonnement incident et du temps d'exposition d'une image. Bien évidemment, pour obtenir une série de projections exploitable, un compromis entre ces trois paramètres doit être réalisé. Il est important de souligner que les nouveaux logiciels d'acquisition permettent d'effectuer les corrections nécessaires à l'acquisition d'une série de tilt soit dans des zones de la grille autres que celle qui contient l'objet étudié, soit sur la même zone mais avec un temps d'exposition relativement court afin de minimiser les dégâts d'irradiation de l'objet.

B) Difficultés rencontrées durant l'acquisition

À cause de l'existence intrinsèque de jeu dans la mécanique des porte-objets mais aussi parce que l'objet étudié n'est pas exactement à la hauteur eucentrique, de légers déplacements de celui-ci peuvent se produire lorsqu'on passe d'un angle de tilt au suivant. Cependant, les logiciels d'acquisition sont capables de corriger cette dérive en déplaçant l'image de l'objet pour la garder au centre de la caméra) ainsi que de corriger la focalisation pendant l'acquisition des projections. Du point de vue physique, pour réaliser la correction de focale à chaque angle de tilt on utilise tout d'abord des déflecteurs pour estimer le déplacement par rapport à la focale exact, ensuite on change le courant dans la lentille objectif pour se positionner à cette focalisation optimale. Concernant la correction de la dérive de l'objet entre deux angles de tilt, la procédure utilisée fait appel au calcul de la fonction de corrélation croisée entre deux images qui est définie par la relation ci-dessous :

$$CCF(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N I_1(\vec{R}_j) I_2(\vec{R}_j + \vec{r})$$

où $I_1(\vec{R}_j)$ sont les intensités qui correspondent à l'image de référence, $I_2(\vec{R}_j + \vec{r})$ celles de l'image à aligner et N représente le nombre de pixels dans chaque image. L'image enregistrée à un certain angle de tilt est comparée avec celle enregistrée à l'angle précédant. Le calcul de la fonction de corrélation croisée permet de déterminer la position du pic dans l'image de corrélation et trouver ainsi le déplacement à effectuer pour garder l'objet dans la zone visible du plan d'observation. Il est aussi important de souligner que des distorsions de l'objet dans l'image peuvent aussi apparaître, spécialement aux grands angles, à cause de l'angle d'inclinaison et du fait que toutes les images de la série ne sont pas enregistrées à la même focale.

Alignement des images d'une série de projections

Une fois une série de projections acquise, la première étape du traitement consiste en l'alignement des images, ce qui revient à les mettre toutes dans un système de coordonnées tridimensionnel unique, en effectuant les opérations de rotation et de translation nécessaires. Comme le but est d'obtenir une reconstruction avec le moins d'artefacts possibles et qui soit en bon accord avec l'objet étudié, il est fortement recommandé d'appliquer également quelques corrections supplémentaires à la série de projections dont les origines sont les suivantes : un changement de grandissement d'une image à l'autre à cause d'une variation de

la mise au point, une variation des angles de tilt, des distorsions de l'objet aux grands angles d'inclinaison, dues au fait que l'objet n'est pas perpendiculaire à la direction d'observation.

Du point de vue pratique, l'alignement de la série des projections se fait en deux sous-étapes. Dans la première, la fonction de corrélation croisée¹⁷ est calculée pour réaliser un alignement grossier de ces projections. Le résultat est illustré dans Figure 1.5 et correspond au produit de convolution entre deux images successives calculé pour différentes positions relatives de la deuxième image par rapport à la première. Il fournit pour chaque déplacement relatif une mesure de la similarité entre les deux images considérées. Pour les aligner l'une par rapport à l'autre, la deuxième image est traduite à une position qui correspond à la meilleure ressemblance entre les deux. Cette opération est répétée pour chaque binôme de deux images successives.

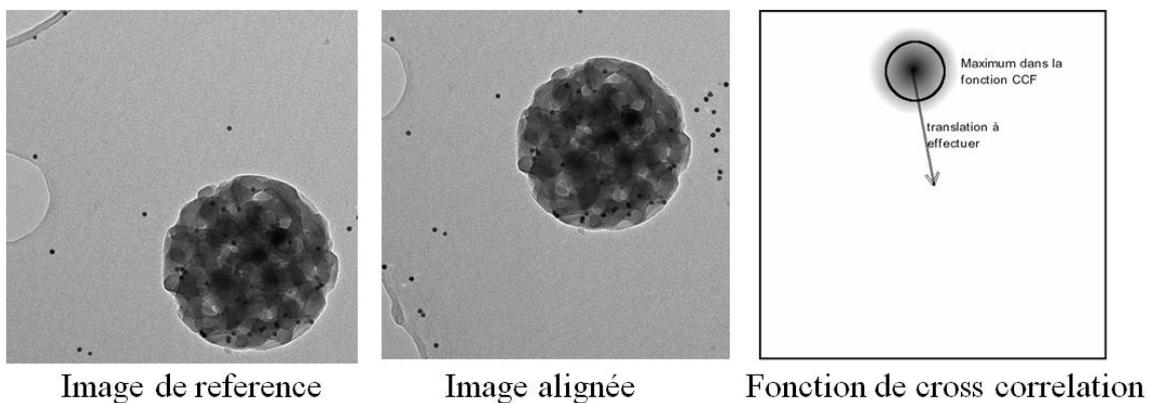


Figure 1.5 : Illustration de la procédure d'alignement entre deux images en utilisant la fonction de corrélation croisée

En sachant que l'alignement basé sur la corrélation croisée se fait en réalité par les détails les plus contrastés des images qui ne sont pas toujours les mêmes tout au long de la série et qui n'ont pas toujours la même forme vue sous différents angles, cette procédure est nécessaire mais n'est pas suffisante. Il faut dès lors pratiquer un deuxième alignement plus précis. Il consiste à utiliser un modèle géométrique défini par un réseau de points de référence ou des repères géométriques (en anglais, « fiducial markers »). Le principe de ce type d'alignement consiste à suivre la variation des différents points de référence définis sur l'image à 0° d'inclinaison en fonction de l'angle de tilt et de traduire et tourner les autres images en conséquence. De manière générale, en biologie ou même en sciences des matériaux, ces points de référence sont représentés par des billes d'or (de 5 à 30 nm en taille), déposées sur la membrane supportant l'échantillon ou sur la coupe le contenant. Leur grand avantage est qu'elles sont très contrastées et ont la même forme pour toutes les directions d'observations. En utilisant ce type référentiel tridimensionnel il est possible de mettre en

place une procédure d'alignement beaucoup plus précise que le simple calcul de corrélation croisée. De nos jours il existe plusieurs logiciels qui peuvent être utilisés pour aligner les séries des projections ; beaucoup d'entre eux ont été développés pour permettre l'alignement des séries de tilt enregistrées sur des échantillons biologiques, mais ils peuvent être également adaptés et utilisés pour les applications de la tomographie électronique dans le domaine des nanomatériaux.¹⁸

Reconstruction ou calcul du volume

La deuxième étape du traitement des données en tomographie est le calcul du volume dans lequel se trouve l'objet étudié. Pour ce faire, il existe plusieurs types d'algorithmes mathématiques de reconstruction qui peuvent être groupés en deux familles, *les algorithmes analytiques et les algorithmes numériques*. Concernant l'espace dans lequel ces méthodes sont implémentées, il existe des méthodes d'espace direct et d'autre d'espace réciproque. Même si ces dernières sont plus lourdes et par conséquent moins utilisées, elles sont très utiles pour comprendre la manière dans laquelle on obtient une information résolue à 3D à partir d'informations 2D, ainsi que pour définir une résolution limite, comme on le verra dans les paragraphes suivants. Le principe de base des méthodes de reconstruction qui fonctionnent dans l'espace de Fourier est illustré sur la Figure 1.6 et correspond au théorème de la coupe centrale qui stipule que « chaque projection de l'objet correspondant à un certain angle dans l'espace réel est une section par l'espace de Fourier qui coupe le centre de l'espace et est orientée perpendiculairement à la direction de projection ». Donc en enregistrant plusieurs projections dans un intervalle angulaire le plus grand possible et en combinant leurs transformées de Fourier dans l'espace réciproque, on commence en fait à remplir l'espace de Fourier correspondant à l'objet étudié dans les trois dimensions.

L'un des inconvénients de la tomographie électronique par rapport à la tomographie aux rayons X est le fait que, par manque de place disponible entre les pièces polaires de la lentille objectif, l'angle de tilt maximum est souvent limité. Dans ce cas, l'intervalle angulaire balayé n'est pas complet, ce qui donne lieu à une zone aveugle dans l'espace de Fourier de l'objet dans laquelle on n'a pas d'informations sur l'objet étudié. Pour finir avec les méthodes de reconstruction, comme précisé auparavant, même si elles semblent assez intuitives et illustrent bien le principe de la tomographie, elles ne sont pas vraiment utilisées pour le calcul d'une reconstruction. L'une de raisons est liée à la difficulté d'interpolation dans l'espace réciproque, en sachant qu'on doit disposer de la transformée de Fourier 3D pour pouvoir revenir dans l'espace réel, ce qui n'est pas le cas à cause du remplissage discret de l'espace

réciproque (comme illustré dans Figure 1.6, il reste de l'espace vide entre deux sections successives). Pour toutes ces raisons, les méthodes les plus utilisées en tomographie électronique pour le calcul de la reconstruction sont les méthodes travaillant directement dans l'espace direct.

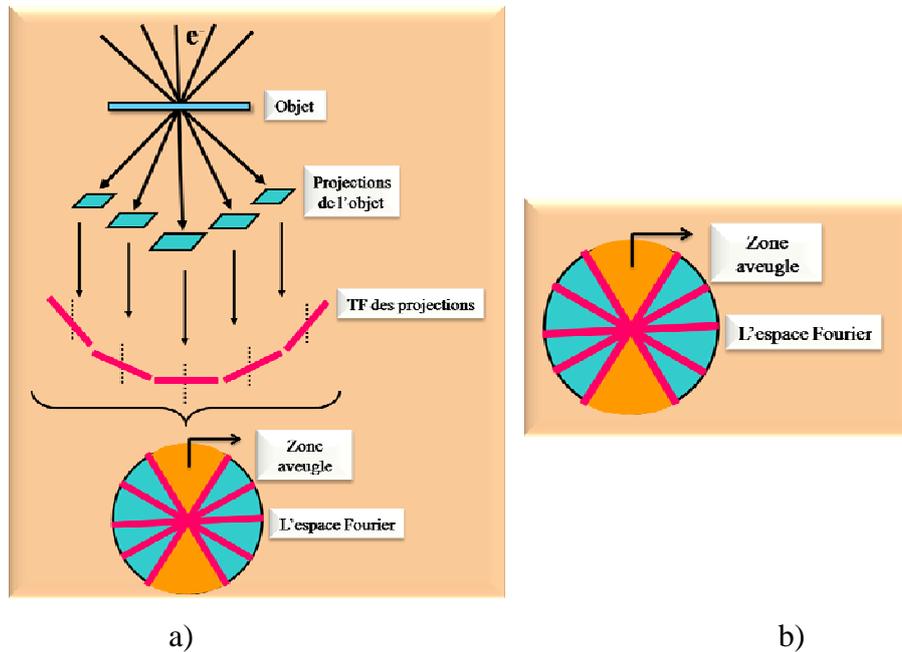


Figure 1.6 : a) Schéma illustrant le principe de la reconstruction d'une série tomographique dans l'espace de Fourier. b) La présence de la zone aveugle, dans laquelle l'information sur l'objet étudié est absente, due au fait que l'intervalle angulaire balayé n'est pas complet. A titre d'exemple, pour une série de projections enregistrées entre +75° et -75°, l'ouverture angulaire de la zone aveugle est de 30°.

Parmi les méthodes d'espace direct qui font appel à des algorithmes analytiques, la plus connue est la méthode de la « *Rétroprojection* » qui est illustrée sur Figure 1.7. Son principe consiste à étaler dans un espace 3D les intensités des pixels qui composent les projections de départ dans une direction perpendiculaire à la direction de projection de l'image considérée. Cette opération qui est en fait l'application de la Transformée de Radon pour passer d'un espace 2D à un espace 3D, permet d'obtenir une approximation de l'objet étudié. Bien sur, l'approximation est d'autant plus ressemblante que le nombre de projections et l'intervalle angulaire balayé sont grands. Il est important de noter ici la présence des artefacts de reconstruction « en étoile » ayant pour origine le fait qu'on dispose toujours d'un nombre fini des projections par la méthode d'acquisition à caractère discret.

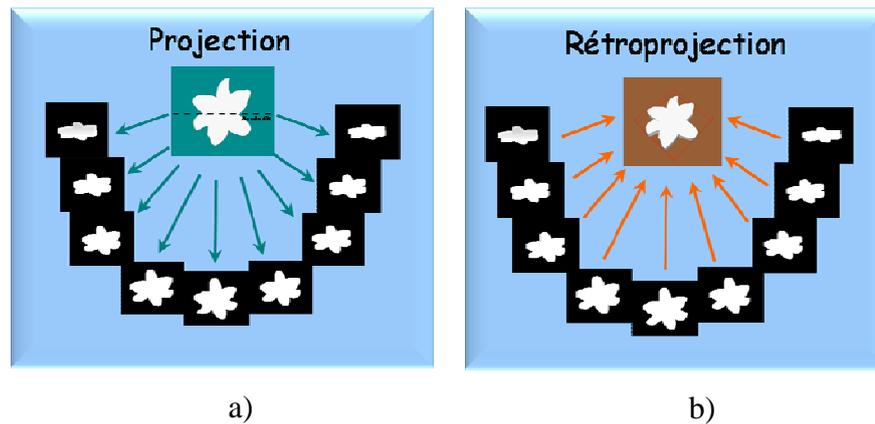


Figure 1.7 : Illustration graphique de la projection (a) et de la rétroprojection (b), les deux opérations réciproques qui sont réalisées durant l'acquisition et le calcul de la reconstruction. La ligne horizontale sur la figure a) indique la position de l'axe de tilt. Dans l'acquisition, un objet 3D est projeté selon différentes directions pour obtenir une série de projections. Réciproquement, la méthode de rétroprojection consiste à rétro-projeter ces images 2D dans un espace 3D pour obtenir une approximation de l'objet initial.

Cependant, appliquée de manière traditionnelle, la méthode de reconstruction basée sur l'algorithme de rétroprojection donne lieu à des volumes dans lesquels les objets étudiés peuvent apparaître flous, à cause d'un certain déséquilibre entre les différentes fréquences qui contribuent au calcul de la reconstruction volumique. Pour le comprendre, il faut faire encore une fois appel au théorème de la coupe centrale qui a été schématisé dans Figure 1.6a, où on observe effectivement qu'au centre de l'espace de Fourier l'information est plus dense que vers les extrémités. Pour équilibrer les contributions des hautes et des basses fréquences, on applique généralement un filtre radial et la méthode correspondante s'appelle cette fois-ci « *Rétroprojection filtrée* ». ¹⁹ Plus particulièrement, ce filtre est une fonction radiale dans l'espace de Fourier, nulle au centre et qui augmente linéairement vers les extrémités de l'espace, qui multiplie la transformée de Fourier du volume calculé dans l'espace réciproque ou est convolué avec la reconstruction correspondante dans l'espace réel.

Un autre facteur important qui influe sur la qualité et la pertinence de la reconstruction en terme de ressemblance avec l'objet initial est lié à la présence des artefacts de reconstruction « en étoile », qui est due au fait qu'on utilise un nombre limité de projections. Pour diminuer l'importance de ces artefacts il est nécessaire de faire appel à des algorithmes itératifs, dans lesquels la même méthode de reconstruction (le plus souvent la rétroprojection) est appliquée de manière répétée. Dans le cadre de ces algorithmes, on divise chaque image en des pixels dont les contributions au volume total sont traitées et analysées individuellement en utilisant des systèmes d'équations mathématiques. En effectuant plusieurs itérations, ces systèmes sont résolus en boucle dans le but d'obtenir un volume qui soit en bon accord avec les projections de départ. De plus, une autre particularité de ce type d'algorithme est le fait que le

bruit statistique dans les projections de départ est considéré comme une variable, ce qui permet de l'ajuster pour obtenir finalement un meilleur rapport signal sur bruit dans la reconstruction finale. Parmi ces méthodes itératives basées sur la rétroprojection, les plus connues et utilisées sont le *SIRT* (*Simultaneous Iterative Reconstruction Techniques* en anglais)²⁰ et l'*ART* (*Algebraic Reconstruction Technique* en anglais).²¹ En ce qui concerne leurs particularités, les méthodes SIRT comparent simultanément à chaque itération toutes les projections correspondant au volume calculé avec les projections expérimentales. En revanche, les méthodes ART comparent individuellement une projection calculée du volume avec la projection expérimentale correspondant au même angle de tilt et ensuite modifient en conséquence les données d'entrée de l'algorithme pour la projection suivante ; ceci induit apparemment l'obtention d'une meilleure reconstruction par rapport à celle obtenue en utilisant les méthodes SIRT. Quant au nombre d'itérations à effectuer, il doit être évidemment suffisamment grand pour que la différence entre les projections calculées et initiales soient négligeable.²² Du point de vue de la stabilité de ces algorithmes itératifs, il s'est avéré que les méthodes simultanées SIRT sont plus stables du point de vue mathématique que les méthodes ART, mais avec le désavantage d'une reconstruction moins bien définie pour le même nombre d'itérations. Cependant, si le nombre d'itérations n'est pas fixé, les deux algorithmes convergent vers le même résultat.

Visualisation et analyse du volume

Une fois le volume reconstruit, l'étape suivante concerne sa visualisation à 3D, étape qui doit être effectuée pour mettre en évidence le mieux possible l'information d'intérêt pour l'étude tomographique. Avant de passer à cette étape, dans le but de diminuer le bruit statistique dans la reconstruction, un filtrage du volume est parfois nécessaire en utilisant des filtres 3D qui agissent de la même manière dans les trois directions. Plusieurs possibilités existent pour la visualisation du volume, en fonction de l'information d'intérêt et aussi du type d'analyse qu'on souhaite réaliser, quantitative ou purement qualitative. La technique la plus simple consiste à extraire des tranches avec une certaine orientation et à une certaine profondeur du volume reconstruit, d'épaisseur égale à la taille du pixel dans les images de départ, comme illustré dans Figure 1.9a. Une autre possibilité, plus délicate à mettre en œuvre, mais qui permet ensuite une exploitation quantitative des reconstructions, est de représenter à 3D uniquement les détails qui nous intéressent. Pour ce faire, il faut utiliser des méthodes de segmentation basées la plupart du temps sur le niveau de gris des voxels, afin d'extraire les parties d'intérêt de l'intérieur du parallélépipède correspondant au volume

reconstruit. Une fois les voxels d'une certaine intensité, potentiellement associés à la partie d'intérêt, extraits, on peut leur faire correspondre une couleur et les visualiser simultanément avec l'ensemble de la reconstruction. Ces voxels définissent ce qu'on appelle un « modèle » qui traduit la distribution spatiale de la partie d'intérêt de la reconstruction. Par ailleurs, en déterminant la surface de séparation de ce modèle avec le reste de la reconstruction, on peut créer une représentation surfacique de la partie d'intérêt. Celle-ci a l'avantage de pouvoir être réellement représentée et visualisée à 3D, comme illustré dans Figure 1.9b. Notons que cette procédure de segmentation s'avère très compliquée à mettre en œuvre dans certaines situations : faible contraste entre les différentes parties du volume qu'on souhaite séparer, reconstructions avec un faible rapport signal sur bruit(SNR), présence d'artefacts de reconstruction et de la zone manquante d'information etc.. Des méthodes de lissage (filtrage) peuvent être utilisées dans ce cas, avec des paramètres soigneusement choisis pour ne pas faire disparaître des détails d'une taille plus grande que la résolution spatiale attendue. Une estimation préalable de la résolution du tomogramme est donc nécessaire, en utilisant généralement des relations analytiques qui seront présentées dans le sous-chapitre suivant.

Une fois le modèle de la partie d'intérêt obtenu, une analyse quantitative devient possible. Ceci revient à mesurer en premier lieu son volume et sa surface, mais également des paramètres tels que la rugosité de surface. Il est encore possible de découper la surface de la partie extraite de la reconstruction dans des plans, au cas où elle serait associée à une particule métallique présentant un certain facettage. Si on dispose de plusieurs modèles associés à des objets équivalents, des analyses statistiques sont aussi faciles à implémenter (histogrammes en taille, par exemple), ou encore le fait de classer ces objets en fonction de leur position tridimensionnelle. De nos jours, il existe une multitude de logiciels permettant de visualiser les volumes reconstruits et de réaliser les analyses quantitatives énumérées ci-dessus.

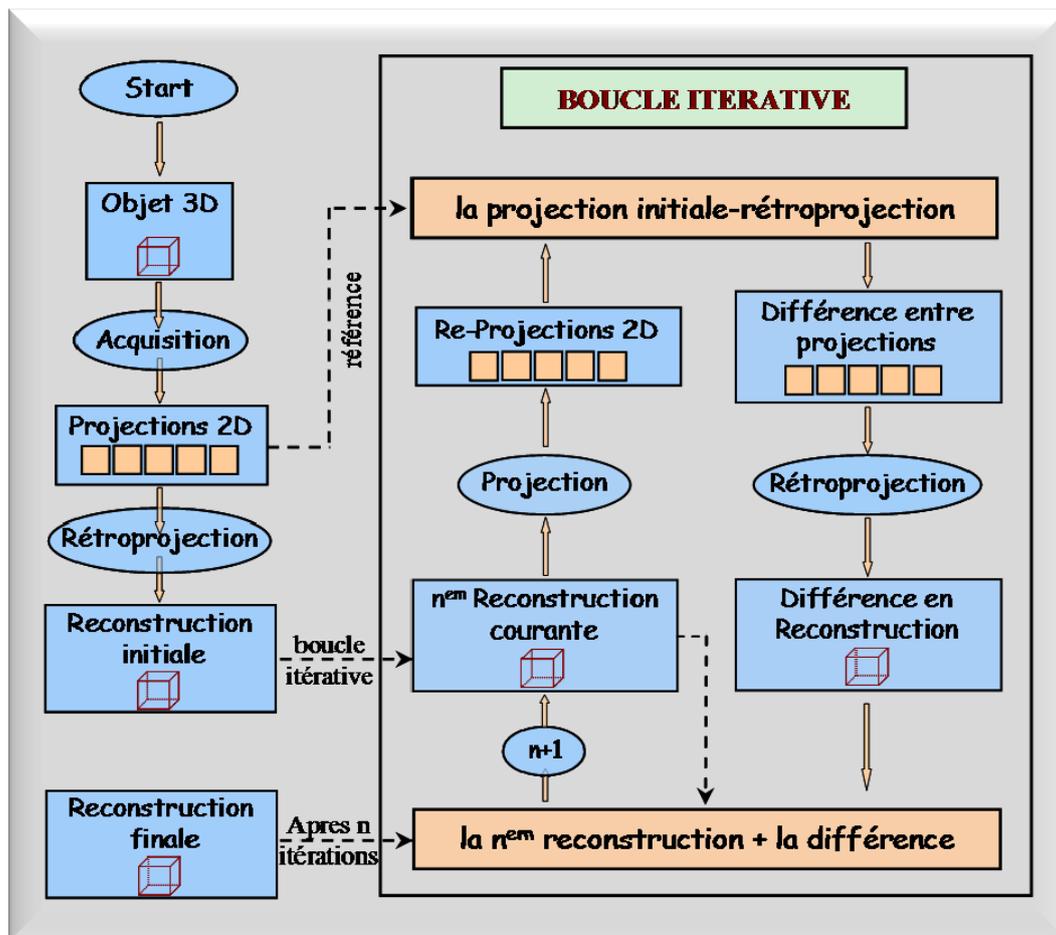
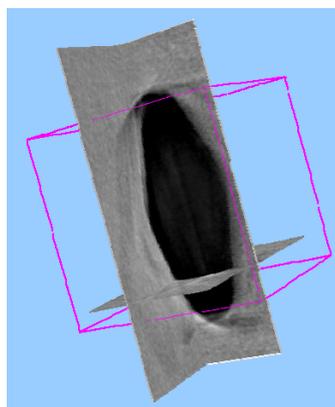
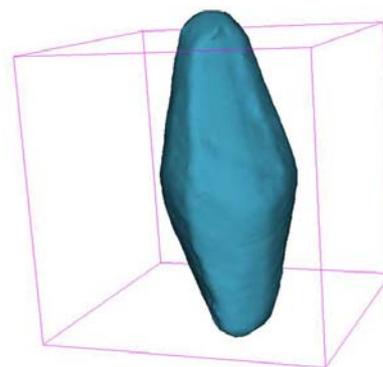


Figure 1.8 : Schéma illustrant la boucle itérative utilisée en tomographie par les algorithmes de reconstruction mathématiques de type SIRT et ART.



a)



b)

Figure 1.9 : a) Visualisation par sections orthogonales du volume reconstruit. b) Représentation surfacique de la modélisation d'un nano-objet qui a été obtenue par segmentation des données du volume reconstruit.

1.3.3. Résolution d'une tomogramme

Comme pour toute technique de caractérisation des nano-objets, l'un des paramètres essentiels qui gouverne leur mise en œuvre est la résolution spatiale, en précisant qu'en tomographie il s'agit d'une résolution 3D. De manière qualitative, la résolution dans une reconstruction tomographique dépend de plusieurs types de facteurs. En premier lieu, il est évident que plus l'intervalle angulaire balayé est important et plus le nombre de projections enregistrées dans cet intervalle est grand, meilleur sera la résolution (ajouter une projection ajoute de l'information dans la reconstruction). Ensuite, la résolution 3D dépend de la résolution dans les projections initiales, donnée par la taille des micro-capteurs et du grandissement auquel on travaille. Finalement, la qualité de l'alignement de la série de projections et le type d'algorithme utilisés pour la reconstruction, influencent aussi la résolution finale dans le volume reconstruit. Il n'y a pas vraiment de formule exacte qui tienne compte de tous ces paramètres, on peut cependant calculer une résolution optimale qui serait atteinte si tous les étapes de traitement étaient parfaitement réalisées. D'autre part, à cause de la présence de la zone aveugle, la résolution dans une reconstruction est nécessairement anisotrope, différente dans les trois directions de l'espace x, y et z. Plus précisément, la résolution théorique dans la direction x (celle définie par l'axe de tilt) correspond à celle des projections initiales, en sachant que l'objet reste immobile le long de cette direction au cours de la série de tilt. Pour estimer les résolutions dans les directions y et z qui sont perpendiculaires à l'axe de tilt, il faut revenir au schéma illustrant le théorème de la coupe centrale dans l'espace de Fourier (l'espace des fréquences). Les premiers travaux théoriques réalisés dans ce sens appartiennent à Crowther et al.²³ qui proposent la relation suivante pour le calcul de la résolution dans la direction y, perpendiculaire à l'axe de tilt et à la direction de projection :

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

où D est le diamètre de l'objet et N le nombre de projections. Notons que cette relation est valable essentiellement pour les objets qui ont la même épaisseur pour tous les angles de tilt. Elle revient à calculer une fréquence maximale dans l'espace de Fourier dont l'inverse serait la distance minimale dans l'espace direct entre deux points qui sont encore résolus, ce qui définit la résolution spatiale ; cette fréquence correspond à la distance par rapport au centre de l'espace de Fourier pour laquelle deux coupes centrales associées à des projections successives, d'épaisseur 1/D se superposent encore (voir la Figure 1.10).

Pour ce qui concerne la résolution dans la direction z, celle du faisceau électronique, donc la direction de projection, à cause de la présence de la zone aveugle, elle peut être calculée à partir de la résolution dans la direction y, multipliée par un facteur supplémentaire e_{yz} qui dépend de l'angle de tilt maximum (donc de taille de la zone aveugle) et qui est responsable aussi d'une élongation de l'objet dans la direction z car les bords de l'objet sont moins bien définis dans cette direction.²⁴ Il décrit une dégradation de la résolution dans cette direction²⁵ et peut être estimé en utilisant la relation suivante:²⁴

$$e_{yz} = \sqrt{\frac{\alpha_{\max} + \sin \alpha_{\max} \cos \alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \sin \alpha_{\max} \cos \alpha_{\max}}} \text{ et ensuite } d_z = d_y * e_{yz} = d_y * \sqrt{\frac{\alpha_{\max} + \sin \alpha_{\max} \cos \alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \sin \alpha_{\max} \cos \alpha_{\max}}}$$

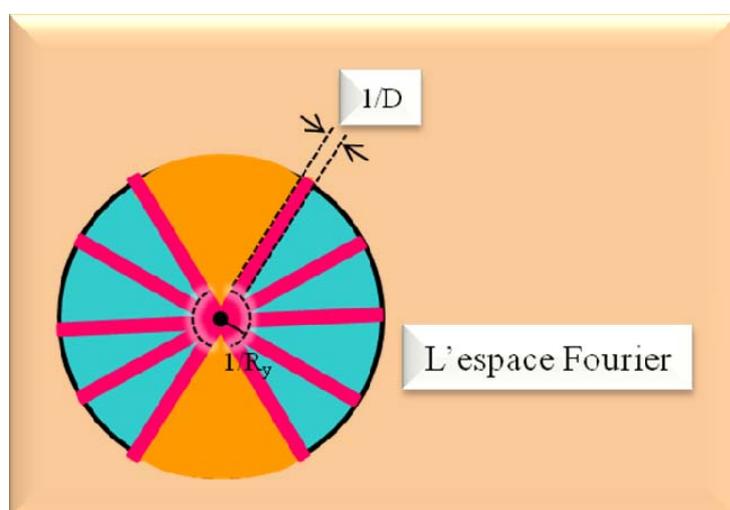


Figure 1.10 : Schéma illustrant le remplissage de l'espace de Fourier en utilisant le théorème de la coupe centrale par une série des projections correspondant à un objet de diamètre D. L'épaisseur de chaque coupe centrale dans l'espace de Fourier est égale à 1/D.

1.4. Eléments de conclusions

En conclusion, ce chapitre introductif a permis, à travers la présentation de quelques exemples typiques, d'illustrer l'intérêt de la caractérisation des nanomatériaux développés aujourd'hui avec des méthodes qui permettent de résoudre l'information d'intérêt dans les trois dimensions de l'espace. Comme il est de plus désirable dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies d'obtenir une information résolue à l'échelle du nanomètre, tout en gardant un champ de vue suffisamment grand, on doit s'orienter vers les techniques qui peuvent être mises en place dans un microscope électronique. Cependant, à cause de la profondeur de champ relativement grande, les images qu'on obtient en effectuant des analyses traditionnelles (TEM, EFTEM etc) sont généralement des projections de la structure étudiée sur le plan d'observation. Il faut donc combiner ces modes de travail avec

une approche tomographique, ce qui donne lieu à la tomographie électronique, une technique utilisée jusqu'il y a peu de temps essentiellement en biologie. Par ailleurs, la majorité des nouveaux microscopes sont équipés avec des outils permettant d'utiliser en routine des modes de travail tels que le STEM ou l'EFTEM ce qui a élargi les possibilités d'analyse des nanomatériaux, grâce à la combinaison de ces différents modes avec une approche tomographique. Dans ce cadre, le deuxième objectif de ce chapitre a été de présenter succinctement ce qu'implique la mise en œuvre d'une approche tomographique, ainsi qu'un court état de l'art de l'application de la tomographie électronique aux nanomatériaux. Ceci permet de situer ce travail de thèse par rapport aux études antérieures et de comprendre ensuite, au fur et à mesure de la lecture du manuscrit, ce qu'il apporte dans le domaine du développement de nouvelles techniques de caractérisation des nanomatériaux.

References bibliographiques du chapitre

- 1** Williams D. B., Carter C. B., *Transmission electron microscopy, basics*, Plenum press New York and London, **1996**, pag. 22-23, 32.
- 2** Egerton R.F., *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the electron microscope*, second edition
- 3** Bracewell R. N., *Strip Integration in radio Astronomy*, Aust.J. Physics, **1956**, 9, 297-314.
- 4** Radon J., *Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten*, Ber. Saechs. Akad. Wiss. Leipzig, Math-Phys., **1917**, Kl69, 262-277.
- 5** Pease D. C., Baker R. F., *Sectioning technique for electron microscopy using a conventional microtome*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **1948**, 67, 470-474.
- 6** DeRosier D., Klug A., *Reconstruction of 3-Dimensional Structures From Electron Micrographs*, Nature, **1968**, 217, 130-134.
- 7** Hoppe W., Langer R., Knesch G., Poppe C., *Protein Crystal Structure analysis with electron radiation*, Transl. Naturwissenschaften, **1968**, 55, 333-336.
- 8** Hart R. G., *Electron Microscopy of unstained biological material: the polytopic montage*, Science, **1968**, 159, 1464-1467.
- 9** Hoppe W., Gassmann J., Hunsmann N., Schramm H. J., Sturm N., *Three dimensional reconstruction of individual negatively stained yeast fatty- acid synthesise molecules from tilt series in the electron microscope*, Hoppe-Sylers Z. Physical. Chem., **1974**, 355, 1483-1487.
- 10** Koster J.A., Grimm R., Typke D., Hegerl R., Stoschek A., Walz J., Baumeister W., *Perspectives of molecular and cellular electron tomography*, Journal of Structural Biology, **1997**, 120, 276-308.
- 11** Walz J., Typke D., Nitsch M., Koster J. A., Hegerl R., Baumeister W., *Electron tomography of a single Ice-Embedded Macromolecules: Three Dimensional Alignment and Classification*, Journal of Structural Biology, **1997**, 120, 378-395.
- 12** Frank J., *Three Dimensional Electron Microscopy of Macromolecular Assemblies*, Academic Press, **1996**.
- 13** Koster A.J., Ziese U., Verkleij A.J., Janssen A.H., de Jong K.P., *Three-dimensional Transmission electron microscopy: a novel imaging and characterization technique with nanometer scale resolution for material science*, Journal of Physical Chemistry B., 2000, 104, 9368-9370.
- 14** Friedrich, H.; McCartney, M. R.; Buseck, P. R., *Comparison of intensity distributions in tomograms from BF-TEM, ADF-STEM, HAADF-STEM, and calculated tilt series*, Ultramicroscopy, **2005**, 106, 18. (cap 2).
- 15** Kubel C., Voigt A., Schoenmakers R., Otten M., Su D., Lee T.-C., Carlsson A., Bradley J., *Recent Advances in Electron Tomography: TEM and HAADF-STEM Tomography for Material Science and Semiconductor Applications*, Microscopy and Microanalysis, **2005**, 11, 378-400.

-
- 16** Saxton W.O, Baumeister W.,Hahn, M., *Three-dimensional reconstruction of imperfect two-dimensional crystals*, Ultramicroscopy, **1984**, 13, 57-70.
- 17** Frank J., McEwan B.F; *Alignment by Cross-Correlation. In Electron Tomography: Three-Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscop* ; Frank, J., Ed.; Plenum:NewYork, **1992**; p91.
- 18** Kremer R. J., Mastrorarde D.N., McIntosh J.R., *Computer visualization of Three- Dimensional Image data using Imod* , Journal of Structural biology, **1996**, 116, 71-76.
- 19** Zeng G.L., *Image reconstruction – a tutorial*, *Computerized Medical imaging and graphics*, **2001**, 25, 97-103.
- 20** Gordon, R.; Bender, R.; Herman, Gabor, T., *Algebraical Reconstruction Technique (ART) for Three-Dimensional Electron Microscopy and X-Rays Photography*, J. Theor. Biol., **1970**, 24, 471-481.
- 21** Gilbert P., *Iterative Methods for the Three-Dimensional Reconstruction of an object from projections*, Journal of Theoretical biology, **1972**, 36, 105-117.
- 22** Friedrich H., McCartney M.R.,Buseck P.R., *Comparison of intensity distributions in tomograms from BF TEM, ADF-STEM, HAADF-STEM, and calculated tilt series*, Ultramicroscopy, **2005**, 106, 18.
- 23** Crowther R.A., de Rosier D.J, and Klug A., *The reconstruction of a three- dimensional structure from projections and its application to electron microscopy*, Proc. Roy. Soc. London A., 1970, 317, 319-340.
- 24** Radermacher M., Hoppe W., *Properties of 3-D reconstruction from projections by conical tilting compared to single-axis tilting*, 7th European Congress Electron Microscopy. Den Haag, **1980**, 132-133.
- 25** 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.

CHAPITRE II

Description des techniques expérimentales de tomographie utilisées

Le propos de ce chapitre est de décrire la mise en œuvre de la tomographie électronique dans ses différents modes (TEM, STEM-HAADF & STEM-BF et EFTEM), pour les études qui seront présentées dans ce manuscrit de thèse. Dans la première partie de ce chapitre, chacun de ces modes qui peut être couplé avec une approche tomographique sera brièvement présenté, avec ses particularités et spécificités, atouts et inconvénients. Pour les modes de travail qui nécessitent un traitement particulier pour l'obtention d'une reconstruction volumique, les opérations spécifiques de traitement seront également présentées. Dans la deuxième partie du chapitre, une attention particulière sera portée à la description du raisonnement qu'il faut adopter pour choisir le mode de travail le plus approprié à la problématique donnée. Plus particulièrement, son choix sera dicté par le type d'information que l'on souhaite obtenir, information qui peut être de type morphologique, chimique ou concernant la distribution de la densité moyenne à l'intérieur du nano-objet étudié.

Dans la troisième partie de ce chapitre, les caractéristiques du microscope utilisé pour l'acquisition des données ainsi que les différents outils utilisés pour le traitement des séries tomographiques, seront présentés. Précisons déjà que toutes les acquisitions des séries tomographiques ont été réalisées sur un microscope électronique en transmission Jeol 2100F. C'est un microscope de dernière génération, équipé d'un correcteur d'aberration sphérique sur la sonde et d'un filtre en énergie des électrons, qui permet de travailler dans la plupart des modes de travail existant aujourd'hui en microscopie électronique. Il s'agit en particulier des modes TEM, STEM, EFTEM, de la possibilité d'expérimentation à différentes températures (-170° - 800° C) en utilisant des porte-objets spécifiques, de l'holographie ou encore évidemment de la tomographie. Finalement, comme une partie de cette thèse est dédiée à l'utilisation de la tomographie EFTEM qui représente un mode de travail en tomographie encore très peu exploré, une démarche à suivre pour estimer la résolution 3D dans les reconstructions chimiquement sélectives sera aussi proposée dans la dernière partie du chapitre.

2.1. Modes de travail utilisés en tomographie électronique

Comme expliqué dans le premier chapitre, pour analyser un objet en utilisant les techniques qui peuvent être mises en place dans un microscope électronique en transmission, deux modes différents d'illumination existent : le mode parallèle (TEM) dans laquelle l'ensemble de l'image d'un objet est instantanément acquis et le mode sonde (STEM), qui utilise un faisceau très convergent qui balaye de manière contrôlée la zone choisie. Ces modes d'observation ont conduit ces dernières années au développement d'un nombre diversifié de modes d'acquisition en tomographie électronique. Plus particulièrement, l'illumination de l'objet en mode parallèle (TEM) a été à la base du développement de la tomographie électronique classique (BF-ET)^{1, 2, 3, 4, 5}, de l'holographie 3D^{6, 7}, de la tomographie par imagerie filtrée (EFTEM)^{8, 9, 10} ou encore de la tomographie en mode diffraction^{11, 12}. De l'autre côté, l'introduction du mode balayage en transmission (STEM) a conduit au développement de plusieurs techniques tomographiques pour l'étude des nanomatériaux (surtout si l'on dispose d'une sonde de petite taille, de l'ordre de quelques Angstrom), parmi lesquelles les plus utilisées et connues sont la tomographie en champ sombre annulaire (ADF en anglais)^{13, 14} et la tomographie en champ sombre annulaire aux grands angles (HAADF en anglais).

Dans la suite de ce chapitre une description détaillée de ces différents modes de travail sera présentée, en mettant l'accent sur les modes réellement utilisés dans ce travail de thèse pour extraire les informations d'intérêt sur les familles d'échantillons qui font l'objet des chapitres III, IV et V.

2.1.1. Tomographie électronique classique ou tomographie électronique en champ clair (BF)

Comme expliqué auparavant, la tomographie électronique classique (traditionnelle), parfois appelée tomographie en mode champ clair (BF) TEM, utilise le mode parallèle d'illumination TEM. C'est en utilisant ce mode de travail que la technique de tomographie électronique a fait ses débuts et a connu ensuite un fort développement au cours des années. En ce qui concerne son principe (Figure 2.1), dans ce mode on incline l'objet dans le microscope autour d'un axe de tilt et à chaque angle d'inclinaison on enregistre une image instantanée. Ces images peuvent être considérées dans certaines conditions comme de vraies projections de l'objet et composent la série tomographique. Dans ce contexte, par rapport aux autres modes de travail en tomographie électronique, les atouts de la procédure d'acquisition

en tomographie TEM champ clair sont sa facilité de mise en œuvre et sa durée d'acquisition relativement réduite.

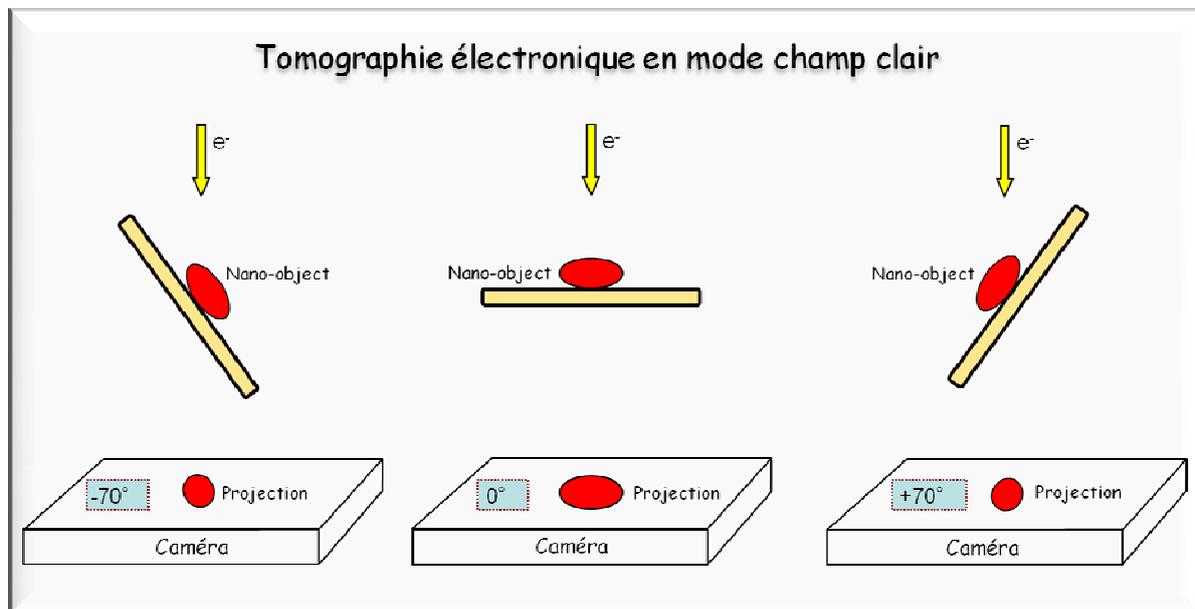


Figure 2.1 : Schéma illustrant le principe de la tomographie électronique classique (en mode champ clair TEM).

Si la procédure d'acquisition présente des atouts incontestables, la limitation de la tomographie TEM en champ clair concerne le type d'objets qui peuvent être étudiés. À ce sujet, elle a été largement employée pour l'étude de structures biologiques et de structures polymériques, mais également pour d'autres types de matériaux amorphes ou peu cristallisés structurés à l'échelle du nanomètre. En effet, dans le domaine des matériaux son application a commencé avec l'étude des matériaux poreux faiblement cristallisés (certains zéolithes, mésoporeux) afin d'accéder aux paramètres comme par exemple la distribution en taille des pores, leur volume, la surface spécifique etc.^{15, 16} Sa limitation essentielle concerne plutôt son application aux matériaux cristallins car, comme expliqué auparavant, le contraste de diffraction de Bragg qui est un contraste parasite pour la tomographie intervient dans la formation des images de la série. Ceci fait que la relation de proportionnalité entre l'intensité des images et la densité moyenne à l'intérieur du matériau n'est plus respectée dans le cas des matériaux qui présentent un fort contraste de diffraction. Une autre limitation de ce mode tomographique concerne les matériaux qui contiennent plusieurs composantes de numéros atomiques moyens proches quand on s'intéresse à la séparation de ces composantes à 3D.

Un élément clé à prendre en considération lorsqu'on définit les paramètres de l'acquisition concerne la dose d'électrons appliquée à l'objet étudié. En effet, pour que la reconstruction finale soit suffisamment pertinente, il faut que toutes les images de la série de

tilt soient des projections du même objet, et par conséquent sa structure et sa morphologie doivent rester inchangées au cours de l'acquisition. Si les objets étudiés sont sensible au rayonnement électronique, il faut donc travailler avec un faisceau le moins intense possible pour éviter les dégâts d'irradiation dans le matériau. Cependant, ceci conduit forcément à un plus faible rapport signal sur bruit (SNR) dans les projections initiales et en conséquence l'information cherchée ne pourra pas être nécessairement résolue par manque de résolution. À ce sujet, pour pouvoir travailler avec une intensité incidente et une durée totale d'acquisition qui puissent fournir un rapport signal sur bruit (SNR) raisonnable, l'une des solutions consiste à diminuer la température de l'échantillon. En effet, en travaillant à froid, l'objet d'étude et son environnement peuvent être maintenus à une température assez basse, proche de la température de l'azote liquide par exemple, ce qui a comme conséquence la diminution des dégâts d'irradiation. De fait, les analyses tomographiques sur les échantillons sensibles à l'irradiation électronique étudiés dans cette thèse ont été réalisées à basse température. Ceci nous a permis de tester aussi l'utilisation de ce mode de travail particulier, que nous appelons « tomographie à froid », à l'étude des nanomatériaux ; il sera présenté brièvement à la fin de ce chapitre.

Quelques considérations pratiques pour la mise en place de la tomographie TEM

Lorsqu'on décide de démarrer une acquisition en tomographie classique, plusieurs aspects doivent être pris en considération. Le premier est de choisir un objet qui soit orienté le long de l'axe de tilt (pour les objets avec un facteur de forme très anisotrope) et ensuite de bien régler sa hauteur eucentrique. Cependant, à cause de la légère imprécision de ce réglage et de la mécanique du porte-objet, des déplacements physiques de l'objet de quelques dizaines de nanomètres peuvent apparaître lorsque l'on passe d'un angle de tilt au suivant, qui vont faire que l'image de l'objet se déplace dans le champ de vue de la caméra et que la mise au point change. Pour que le logiciel de tomographie soit capable de les corriger automatiquement pendant l'acquisition, une procédure de calibration est nécessaire avant de démarrer une acquisition. Il s'agit en fait de déterminer une relation précise entre les valeurs des paramètres à corriger, notamment la mise au point de l'objet et la position, de son image dans le plan d'observation, qui sont calculés par le logiciel tout au long de l'acquisition, et les paramètres de l'optique du microscope, en particulier, les courants dans les différentes lentilles - condenseur, objectif et lentille de projection. La démarche à suivre peut être identifiée dans la fenêtre « Calibration » de l'interface graphique du logiciel de tomographie (illustrée dans la Figure 2.2) et sa description plus détaillée se trouve dans les annexes de ce manuscrit. Notons

que cette procédure de calibration doit être effectuée de préférence au grandissement auquel la série tomographie sera acquise.

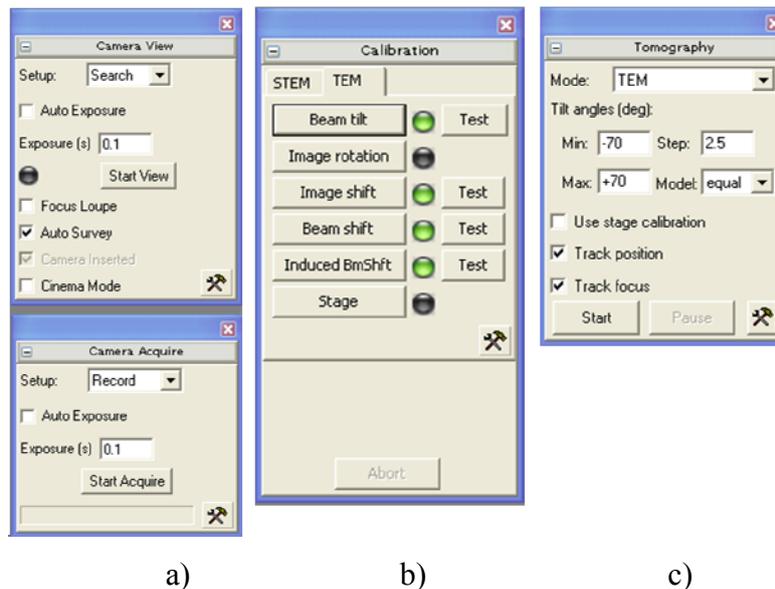


Figure 2.2 : Interface graphique de la partie tomographie du logiciel Digital Micrograph, dans laquelle sont illustrée les fenêtres et les commandes essentielles utilisées pour l'enregistrement d'une série de projections : a) fenêtre dédiée à la définition des paramètres de la camera CCD qui sert à la visualisation des images tout au long de l'acquisition et à leur enregistrement, b) fenêtre « Calibration » où sont illustrées toutes les étapes à parcourir afin de calibrer la réponse du microscope aux commandes transmises par le logiciel de tomographie pour corriger les variations en x, y, z du centre de l'objet entre deux angles de tilt, c) fenêtre dédiée à la définition des paramètres clé pour la procédure d'acquisition.

Une fois la calibration effectuée, avant le démarrage de l'acquisition d'une série tomographique il faut tout d'abord définir les paramètres géométriques de la série ainsi que la succession des étapes à parcourir à chaque angle de tilt et de leur paramétrage dans le cas d'une acquisition en mode automatique. Les premiers peuvent être définis dans la fenêtre « Tomography » du logiciel (voir la Figure 2.2c), il s'agit en fait des angles de tilt maximum et minimum, de l'incrément angulaire, ainsi que de la manière suivant laquelle cet incrément doit varier tout au long de la série : il peut être constant ou variable selon le schéma de Saxton. En ce qui concerne la définition des étapes à réaliser à chaque angle de tilt, elles concernent le rattrapage de la dérive de l'objet, le réglage de la focalisation et l'enregistrement de l'image correspondante. Chacune de ces étapes utilise l'un des modes de travail de la camera CCD (voir annexe) et peut être suivie également à l'écran. Notons que même une fois la procédure d'acquisition démarrée en mode automatique, il est toujours possible d'assister le logiciel avec des corrections manuelles de rattrapage de la position de l'objet en xy et de correction de la focale.

La Figure 2.3 est une séquence extraite du déroulement de l'acquisition d'une série de tilt qui illustre la totalité des étapes nécessaires pour l'enregistrement de l'image

correspondant à l'angle de tilt auquel se trouve le goniomètre : le rattrapage de la dérive de l'objet, la correction de la focale et finalement l'enregistrement de la projection correspondante. Rappelons que les corrections de la dérive et de la focale qui doivent être effectuées à chaque angle de tilt sont estimées à l'aide de la fonction de corrélation croisée calculée entre deux images, dont le principe a été présenté dans le premier chapitre. Les résultats de ces calculs sont aussi illustrés dans cette figure sous la forme de deux images de corrélations, la première pour le calcul de la dérive relative et la deuxième pour le changement de focus à appliquer. Notons que les images de référence sont celles enregistrées à l'angle de tilt précédent. Précisons que pour les séries enregistrées à des grossissements relativement faibles, il est préférable d'effectuer la correction de la focale uniquement sur le centre de l'image, option possible dans la plupart des logiciels de tomographie. Durant le déroulement de l'acquisition, un graphique est aussi représenté schématisant les variations du focus et de la dérive de l'objet en fonction de l'angle de tilt depuis le début de l'acquisition.¹⁷

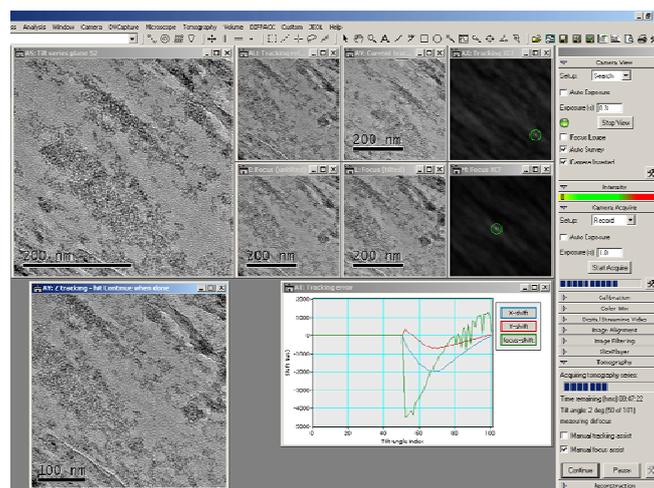


Figure 2.3 : Illustration du déroulement de l'acquisition d'une série de tilt, avec les images qui sont enregistrées à un angle de tilt particulier. La séquence d'images schématise les différentes étapes nécessaires et l'ordre dans lequel elles sont réalisées, dans le but d'acquérir une projection à un angle de tilt donné.

2.1.2 Tomographie en mode balayage ou mode sonde (STEM)

Le deuxième mode d'illumination qui peut être utilisé en microscopie électronique pour l'étude des matériaux est le mode sonde ou mode balayage du faisceau incident sur l'échantillon (STEM). C'est un mode de plus en plus employé de nos jours en microscopie électronique,¹⁸ même si du point de vue pratique l'implémentation de l'option balayage du faisceau sur les microscopes en transmission « non-dédiés » date uniquement d'une dizaine d'années. Dans ce mode d'illumination, on travaille toujours dans la géométrie caractéristique d'un microscope en transmission, mais au lieu d'utiliser un rayonnement

quasi-parallèle on utilise un rayonnement électronique convergent, dans lequel les électrons sont focalisés dans une sonde qui peut avoir une taille de quelques Angströms au niveau de la zone étudiée. Pour acquérir une image, cette sonde balaye la zone d'intérêt point par point et pour chaque position de la sonde on collecte soit les électrons transmis soit les électrons diffusés à un certain angle à l'aide d'un détecteur annulaire. L'un des atouts de ce mode est le fait qu'on peut recueillir plusieurs signaux à chaque position de la sonde qui contiennent différents types d'informations mais, très important, qui restent corrélées spatialement. Par exemple, deux images peuvent être acquises simultanément en recueillant d'une part, les électrons diffusés à un certain angle, détectés avec un détecteur annulaire ADF (Annular dark field detector, en anglais) et d'autre part, les électrons transmis ou diffusés à très faibles angles détectés à l'aide d'un détecteur circulaire situé sur l'axe du microscope BF (Bright Field detector, en anglais), comme illustrée sur la Figure 2.4a. Notons que dans le cas des matériaux cristallisés la présence des électrons diffusés élastiquement peut être à l'origine d'un contraste spécifique de diffraction, contraste de Bragg, à condition que ces électrons gardent encore une relation de phase entre eux ; c'est le cas des électrons diffusés élastiquement captés par le détecteur BF mais également par le détecteur ADF, si l'angle de collection n'est pas très important (généralement, si l'angle de collection $\theta < 10$ mrad). Pour éliminer ce contraste des images enregistrées en mode balayage, il faut augmenter l'angle de collection (choisir un angle $\theta > 50$ mrad) ce qui revient à diminuer la longueur de camera du détecteur. Dans ce cas, on collecte essentiellement les électrons diffusés élastiquement qui n'ont plus de relation de phase entre eux et le mode correspondant devient incohérent. Schématisé dans la Figure 2.4b, il est dénommé mode champ sombre annulaire à grand angle (ou « high angle annular dark field » en anglais). L'absence des effets de cohérence dans les images enregistrées dans le mode HAADF facilite l'interprétation du contraste de ces images, surtout pour l'étude des matériaux cristallins. Connue aussi comme un mode d'imagerie « Z - contraste », caractérisé donc par une forte dépendance en Z de l'intensité des pixels enregistrés, le mode STEM-HAADF est plus adapté que le mode TEM classique pour séparer des composantes de numéros atomiques proches dans un matériau d'étude. Cependant, à cause de la faible section efficace de diffusion aux grands angles des éléments de faible numéro atomique, l'application de ce mode est généralement limitée à l'imagerie d'échantillons contenant des éléments de Z élevé. Comme le mode STEM offre la possibilité d'enregistrer plusieurs images simultanément en utilisant les différents détecteurs, une solution envisageable à ce stade serait d'acquérir en même temps que l'image HAADF une

image BF. Dans ce cas, on aura une bonne sensibilité aux éléments lourds dans l'image HAADF, alors que les éléments légers seront visibles dans l'image BF, en sachant que cette dernière sera évidemment affectée par la présence du contraste de diffraction.

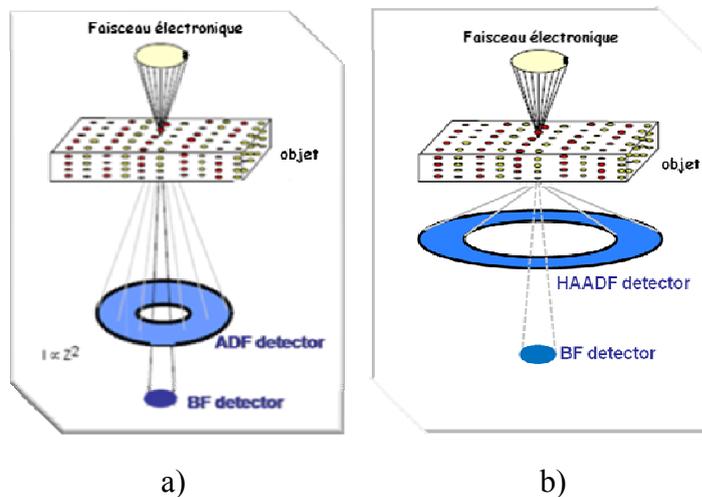


Figure 2.4: Schéma illustrant le principe du mode STEM avec : a) les détecteurs utilisés pour former les deux images BF avec les électrons transmis et l'image DF avec les électrons diffusés; et b) diminution de la longueur de caméra mettant en évidence le passage du mode STEM ADF dans le mode STEM-HAADF ou les électrons sont collectés aux grands angles de diffusion.

Concernant son utilisation en tomographie électronique, la première particularité du mode STEM est le fait que, en enregistrant des images HAADF, la contribution du contraste de diffraction aux images de la série de tilt est considérablement réduite. Ceci conduit à des reconstructions tomographique qui ne sont pas « contaminées » par la présence des artefacts de diffraction, donc évidemment plus pertinentes pour l'étude du nanomatériau considéré. Ensuite, toujours dans le mode STEM, au cas où on la possibilité de travailler avec une sonde très focalisée, on peut espérer obtenir une meilleure résolution qu'en tomographie TEM classique ; en effet, pour ce dernier mode, plus le grandissement est élevé, plus les effets de cohérence dans les images de la série de tilt et ensuite dans les reconstructions calculées sont importantes. Finalement, un dernier atout de la tomographie STEM relève de la possibilité d'enregistrer deux séries de tilt en même temps avec les deux détecteurs, la première en champ clair BF-STEM et la deuxième en champ sombre annulaire à grand angle STEM-HAADF. Ces séries peuvent ensuite être utilisées pour reconstruire deux volumes corrélés spatialement qui peuvent contenir des informations complémentaires, concernant la forme du nano-objet (la reconstruction BF) ou plutôt la variation à 3D du numéro atomique moyen (la reconstruction HAADF). En combinant les deux reconstructions, résoudre à la fois la distribution spatiale des éléments lourds et légers devient tout à fait envisageable.

Une fois les deux séries d'images corrélées spatialement BF et ADF (ou BF et HAADF) acquises en mode STEM, le calcul des volumes et leur visualisation et analyse se font de la même manière que pour la tomographie classique.

Considérations pratiques sur l'utilisation du mode STEM

Alignement de la sonde

Comme précisé dans le chapitre introductif, l'application du mode STEM à l'étude des nanomatériaux est particulièrement bénéfique, grâce entre autre au bénéfice apporté par l'utilisation d'une sonde très étroite qui permet de sonder les caractéristiques de l'échantillon point par point au niveau atomique. À ce sujet, indépendamment du microscope utilisée, qu'il s'agisse d'un microscope dédié STEM¹⁹ ou d'un microscope TEM classique mais de dernière génération, plus moderne et performant que les anciens TEM, permettant de travailler à la fois en TEM ou STEM,^{20, 21, 22} l'optique du microscope avant l'échantillon doit être alignée selon la même procédure afin d'obtenir une sonde convergente sur l'échantillon de la bonne taille, de forme sphérique et sans aberrations, qui contienne un nombre d'électrons le plus grand possible. Sur les microscopes équipés d'un correcteur d'aberrations sphériques au niveau de la sonde, on doit peut obtenir une sonde très fine (de l'ordre de 0,1 nm) et suffisamment intense. Sa configuration contient généralement deux hexapôles et quatre lentilles électromagnétiques simples. Plus précisément, il faut aligner le faisceau électronique à travers l'étage des lentilles condenseurs, le correcteur et la lentille objectif pour converger exactement sur l'échantillon. Connue dans la littérature comme l'alignement de la sonde^{23, 24} cette procédure utilise l'image de la Ronchigram (ou « Shadow image »), il s'agit en fait d'une image agrandie à l'infini d'une zone amorphe, généralement la membrane de carbone (là où elle est présente) qui supporte l'échantillon. Cette image contient toute l'information nécessaire pour pouvoir optimiser les caractéristiques de la sonde. Plus particulièrement, en utilisant l'optique du microscope (lentilles condenseurs et objectif) et celle du correcteur, l'image de la Ronchigram permet de corriger progressivement les différentes aberrations, le coma, l'astigmatisme, et la mise au point sur l'échantillon. La Figure 2.5 illustre la procédure d'alignement de la sonde en utilisant l'image de la Ronchigram ; on peut facilement observer que la présence d'un certain type d'aberration ou d'un défaut de mise au point conduit à une image spécifique qui permet l'optimisation en temps réel des caractéristiques de la sonde.

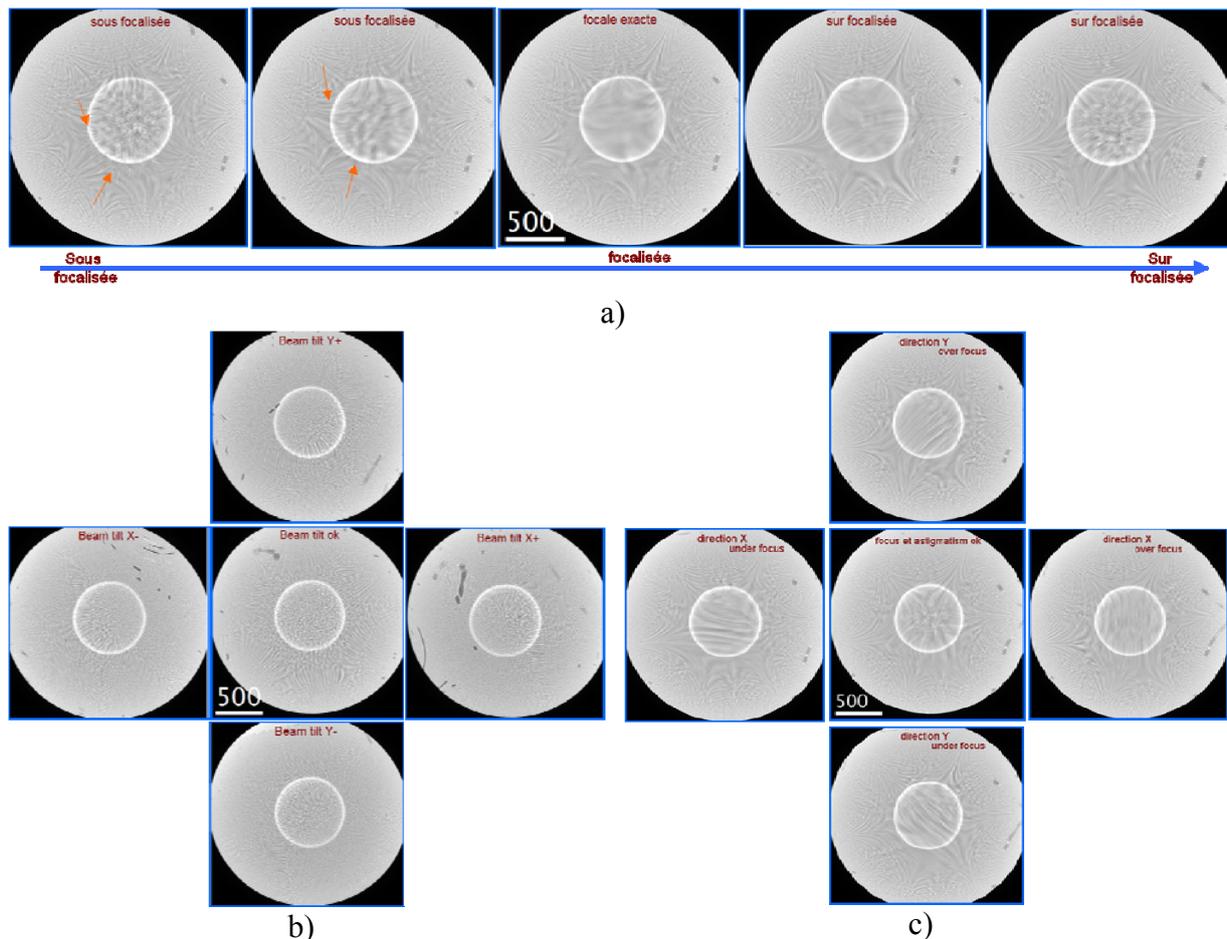


Figure 2.5 : Image typique de la Ronchigram obtenue sur une zone amorphe (ici une membrane de carbone) dans différentes conditions. a) Images correspondant à un défaut de mise au point (de la gauche vers la droite, d'une situation « sous focalisée » à une situation « focalisée » en passant par la focale gaussienne. b) Images permettant le réglage de l'aberration de coma, en utilisant le tilt du faisceau par rapport à la direction verticale, ajustable au niveau des lentilles du condenseur. c) Images de la Ronchigram illustrant la présence et le réglage de l'aberration d'astigmatisme.

Pour donner quelques précisions sur la procédure d'alignement, notons que si on se place en condition de forte défocalisation (sous- ou sur-focalisé), une image ressemblant à l'échantillon pourra être visualisée sur l'écran. Si on se rapproche progressivement de la focale gaussienne et si les aberrations ne sont pas entièrement corrigées, on peut facilement visualiser une dépendance angulaire du grandissement de l'image. Proche de la focale exacte (lorsque le faisceau commence à converger au niveau de l'échantillon), des cercles azimutaux (voir les flèches sur l'image a) de la Figure 2.5) peuvent être visualisées. Ces cercles traduisent les conditions pour lesquelles la focalisation est exacte et les aberrations sont annulées, ce qui correspond à une Ronchigram qui présente un centre de symétrie. La présence de l'aberration de coma est facilement reconnaissable, car elle conduit à une situation dans laquelle la Ronchigram n'a pas une forme symétrique par rapport au centre et induit en même temps une variation de focus le long de la direction dans laquelle l'aberration

de coma n'est pas compensée. Comme expliqué auparavant, cette aberration est due à une très légère inclinaison du faisceau par rapport à l'axe optique et son effet peut être visualisé sur l'image b) de la Figure 2.5. Cette figure illustre la procédure de correction, qui consiste à compenser cette aberration sur les axes X et Y en inclinant convenablement le faisceau. L'aberration de coma est entièrement corrigée sur l'image du milieu ; dans ce cas, une figure caractérisée par une symétrie d'ordre six peut être visualisée ; bien évidemment, ce type de symétrie est due à la géométrie du correcteur, composée par des lentilles hexapôles. Une fois la coma corrigée, il faut procéder à la correction de l'astigmatisme, une aberration qui peut être aussi entièrement corrigée en utilisant les lentilles du correcteur. La présence de l'astigmatisme peut être identifiée sur l'image de la Ronchigram par le fait que la figure correspondante n'est pas symétrique par rapport au centre et des traits dans une direction bien déterminée apparaissent. Pour la corriger, on utilise les bobines du correcteur d'aberration ou, pour les microscopes qui ne sont pas équipés de cet accessoire, des bobines spécifiques (appelées stigmatiseurs) situées au niveau des lentilles condenseurs. Finalement, lorsque ces aberrations sont corrigées et qu'on se place à la focale exacte, on obtient une Ronchigram bien symétrique avec en son centre une zone homogène en intensité et sans aucun détail spécifique ; c'est cette zone définissant un faisceau électronique relativement corrigé des aberrations qu'on sélectionne avec le diaphragme condenseur pour l'utiliser ensuite en mode balayage.

Considérations pratiques sur la mise en place de la tomographie STEM

De la même manière que la tomographie en champ clair TEM, la tomographie STEM présente aussi quelques spécificités concernant sa mise en place sur un microscope électronique.

Procédure de focalisation dynamique

Comme précisé antérieurement, la condition essentielle pour une utilisation correcte du mode STEM concerne la focalisation de la sonde sur l'échantillon étudié, et ceci en tous points de la zone balayée. Cela s'avère bien plus compliqué à réaliser en mode tomographie, surtout pour les angles de tilt élevés où la zone étudiée se trouve très inclinée par rapport à l'horizontale. Dans ce cas, pour pouvoir garder la même focalisation sur l'ensemble de la zone balayée, celle-ci doit être variée au fur et à mesure de l'enregistrement de l'image correspondante. Ceci est possible en mode tomographie en utilisant la procédure de focalisation dynamique qui consiste à déplacer le point de convergence du faisceau en fonction de l'angle d'inclinaison de la zone balayée. La Figure 2.6 schématise son principe et

présente à titre de comparaison deux images, la première enregistrée sans utiliser cette procédure, tandis que la deuxième met en évidence le bénéfice de son utilisation pour un angle d'inclinaison de 70° . En sachant que pour déplacer le point de convergence l'une des possibilités est de varier convenablement le courant par la lentille objectif, cette procédure nécessite une calibration préalable, qui consiste à associer un Δi (variation du courant) à un Δz donné (variation de hauteur du point de convergence). Cette calibration consiste à déplacer verticalement l'échantillon par rapport à sa hauteur eucentrique d'une distance parfaitement connue et de déterminer à chaque fois la variation de focale correspondante, en comparant à l'aide de la fonction de corrélation croisée les images enregistrées à $+z$ et $-z$.

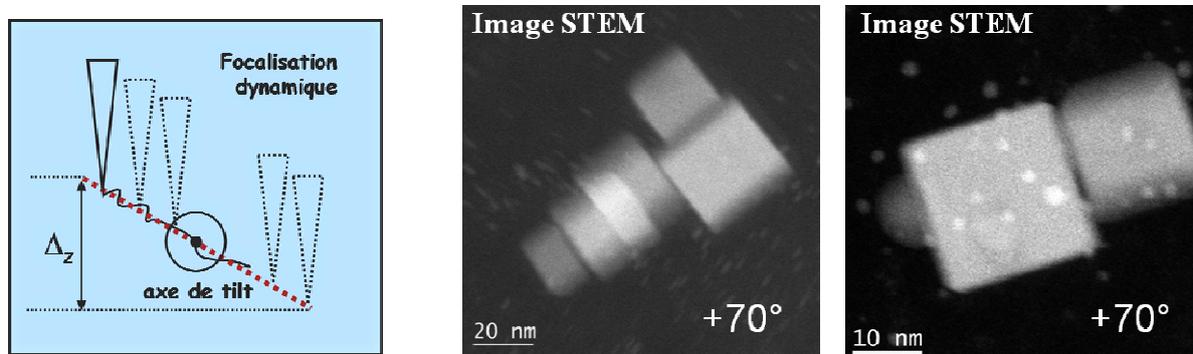


Figure 2. 6 : À gauche : schéma illustrant l'utilisation de la procédure de focalisation dynamique en mode tomographie STEM. Au centre : image enregistrée à un angle d'inclinaison de 70° , sans l'utilisation de cette procédure d'ajustement. À droite : image de la même zone acquise avec la focalisation dynamique active. La comparaison de deux images illustre le bénéfice de l'utilisation de cette procédure d'ajustement du focus sur une même image, surtout quand l'échantillon est incliné par rapport à l'axe de tilt en mode tomographique.

Il est évident que l'utilisation de la focalisation dynamique implique une parfaite connaissance de la direction de balayage du faisceau par rapport à l'orientation de l'axe de tilt. À ce sujet, l'option choisie dans les logiciels de tomographie est de balayer la zone étudiée parallèlement à l'axe de tilt, pour que la correction de la focale se réalise entre deux lignes de balayage successives et non à l'intérieur d'une même ligne. La détermination de la position exacte de l'axe de tilt par rapport à l'objet étudié doit être aussi réalisée avant de démarrer l'acquisition d'une série de tilt ; elle se trouve, avec la procédure de focalisation dynamique, dans la fenêtre « Calibration » du logiciel de tomographie que nous avons utilisé (Figure 2.7). Ce deuxième type de calibration consiste à déplacer progressivement l'échantillon dans le plan horizontal et comparer les images initiale et finale à l'aide de la fonction de corrélation croisée pour calculer le déplacement réel et son orientation par rapport à l'axe de tilt. Notons que, contrairement à la tomographie en champ clair TEM, ici les

calibrations doivent être réalisées à un grandissement qui nous permet de bénéficier d'un maximum de détails contrastés dans l'image (en fonction du type d'objets qu'on a sur la grille), pour que les résultats obtenus suite aux comparaisons par les fonctions de corrélations croisées soient suffisamment pertinents. Dans ce contexte, pour les calibrations ou les réglages additionnels à effectuer durant le processus d'acquisition, on a la possibilité de choisir entre les deux types d'images. Cependant, le choix se porte généralement sur les images ADF (ou HAADF), en raison de leur meilleur contraste, surtout si des billes d'or de taille nanométrique sont déposées sur la membrane avec l'objet d'étude pour être ensuite utilisées en tant que points de référence pour l'alignement des images.

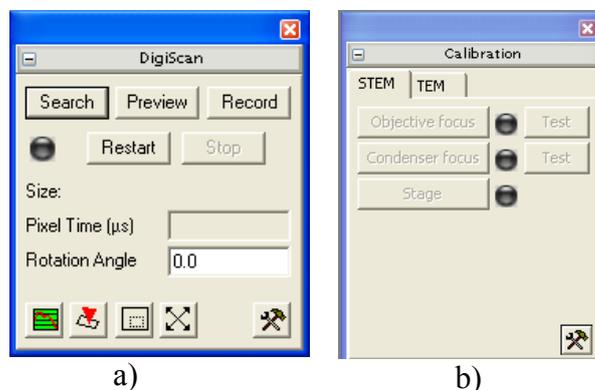


Figure 2.7 : Interface du Logiciel Digital Micrograph illustrant : a) la fenêtre du DigiScan utilisée pour le contrôle des détecteurs BF et DF ; b) la fenêtre « Calibration » du mode tomographie STEM avec les deux types de calibrations à faire avant chaque acquisition d'une série de tilt.

De la même manière qu'en tomographie champ clair TEM, plusieurs étapes additionnelles sont indispensables à chaque angle de tilt, en particulier celles concernant le rattrapage de la dérive de l'objet et de la focale. Ces corrections sont réalisées en utilisant des images acquises avec des caractéristiques différentes, en utilisant l'une des différentes options de travail du mode balayage qui sont détaillées dans les annexes du manuscrit. Notons que l'acquisition de deux images corrélées spatialement (HA)ADF et BF pour chaque angle de tilt est réalisée en utilisant la routine DigiScan du logiciel Digital Micrograph qui permet de piloter simultanément l'électronique de balayage et les deux détecteurs. La Figure 2.8 illustre le déroulement du processus d'acquisition de ces deux séries de tilt, en présentant en particulier les étapes à réaliser à un seul angle de tilt (correction de la dérive, mise au point de l'objet et acquisition des deux images).

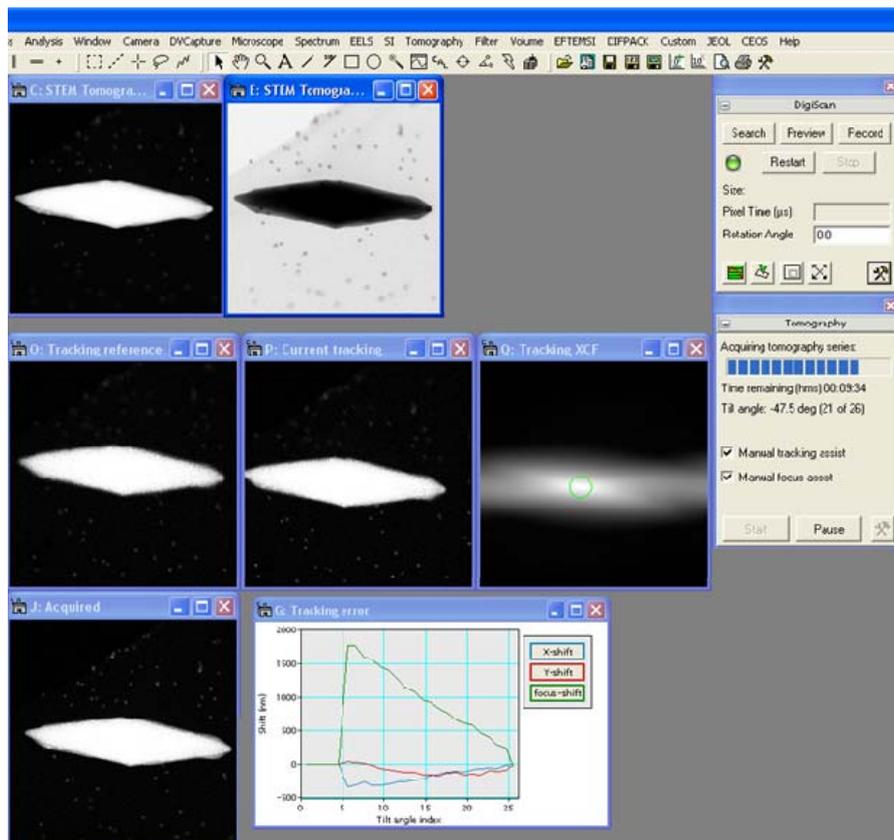


Figure 2.8 : Séquence extraite de la procédure d'acquisition des deux séries de tilt (ADF et BF) en mode tomographie STEM qui illustre les différentes étapes à parcourir à chaque angle de tilt ; il s'agit de la correction de la dérive de l'objet entre deux angles de tilt, de la mise au point de l'objet pour l'angle de tilt considéré et ensuite de l'enregistrement de deux images.

Comme l'une des problématiques nécessitant l'utilisation de la tomographie STEM concerne l'étude des nano-objets cristallins (nanoparticules métalliques ou d'oxyde), il est parfois indispensable de travailler à des grossissements très élevés afin de pouvoir dévoiler leur morphologie de manière la plus précise possible. Ceci entraîne deux problèmes spécifiques qu'il faut éliminer ou réduire, le premier est la contamination de l'échantillon et la deuxième l'existence d'une dérive plus importante de l'objet étudié entre deux angles successifs. Concernant le premier inconvénient lié à la contamination, il est presque inévitable car à chaque angle de tilt on doit balayer plusieurs fois la zone étudiée pour réaliser les réglages additionnels et ensuite pour enregistrer les images. Pour la réduire, une attention particulière doit être donnée à la préparation de l'échantillon, en essayant d'éliminer toute trace de matériau organique de la membrane supportant l'échantillon ou autour de l'échantillon lui-même. C'est le cas, par exemple, de nanoparticules métalliques préparées par des voies chimiques qui sont enrobées d'une couche de matériau organique. Pour ce faire, des techniques de nettoyage sont le plus souvent utilisées, basées sur l'utilisation d'appareils

de type Plasma Cleaner. Une deuxième possibilité pour diminuer la contamination mais surtout pour essayer de mieux tenir compte de la dérive de l'échantillon entre deux angles de tilt aux forts grossissements est d'utiliser l'option « *ZOOM LEVEL* » (en anglais) du logiciel de tomographie STEM. Cette option est très efficace car elle offre la possibilité de réaliser le réglage de la focale, la correction de la dérive de l'objet et l'enregistrement des images à des grossissements différents. Pour mieux comprendre en quoi elle consiste, il faut se référer à la Figure 2.9, qui illustre l'utilisation d'un « zoom level » égal à 4. Dans cette figure la zone délimitée en gris est la zone maximum qui peut être balayée, étant donné le grossissement du microscope et celle en bleu est la zone choisie pour l'enregistrement de l'image. On peut évidemment se rendre compte que, à des angles de tilt élevés, là où les corrections à effectuer sont relativement importantes, l'utilisation de l'option « Zoom Level » est fortement conseillée. En effet, en sachant que les corrections se font sur la zone délimitée en gris, cette option permet d'éviter par exemple de perdre la zone d'intérêt entre deux angles successifs. Ensuite, comme les images correspondant aux corrections sont de tailles plus grandes, l'utilisation de cette option permet aussi de bien réduire la contamination de la zone étudiée.

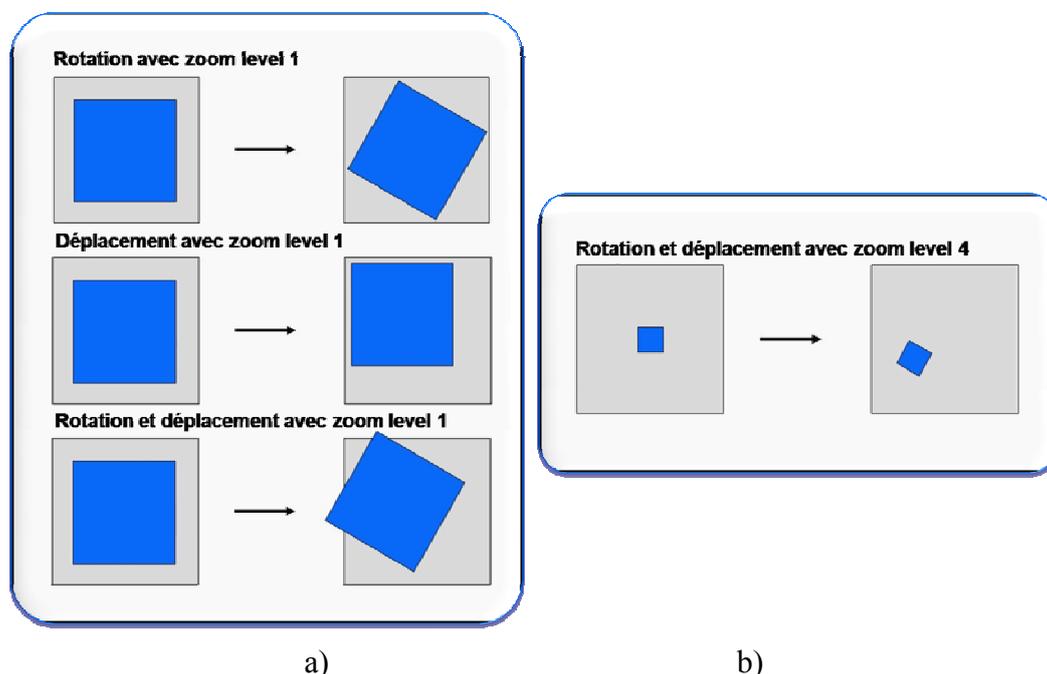


Figure 2.9°: Schéma illustrant l'intérêt de l'utilisation de l'option « *ZOOM LEVEL* » pour acquérir les images utilisées pour les corrections concernant la rotation et le déplacement de l'objet dans la zone de balayage disponible à un grossissement donné : a) un Zoom Level égal à 1 ; b) un Zoom Level égal à 4 ; en bleu est représentée la zone d'intérêt, en gris la zone utilisée pour acquérir les images nécessaires au calcul des corrections préalables à l'enregistrement des images.

2.1.3. Tomographie électronique en mode EFTEM

La tomographie EFTEM, connue aussi sous le nom de tomographie électronique analytique, utilise comme mode d'illumination le mode parallèle TEM. Basée sur le principe de l'imagerie filtrée, sa principale spécificité est qu'elle ajoute la sélectivité chimique au caractère tridimensionnelle de la tomographie. Elle a été tout d'abord mise en place, de manière simplifiée, dans le domaine de la biologie, dans le but d'améliorer le contraste dans les images de la série de tilt, plus particulièrement pour les échantillons épais.²⁵ Dans le domaine des matériaux elle a commencé à être développée et utilisée en raison d'un fort besoin de détermination de la variation de composition chimique de certains nano-objets dans les trois dimensions de l'espace.²⁶ Comparé aux autres modes de travail en tomographie (TEM et STEM), pour que la tomographie EFTEM soit pertinente, il faut respecter quelques exigences spécifiques avant de démarrer une telle étude, dont la mise en pratique peut être relativement complexe.

Exigences de la tomographie en mode analytique (EFTEM)

Pour pouvoir parler de tomographie analytique, l'une des exigences qui doit être rigoureusement respectée, certainement la plus importante, concerne la relation de **proportionnalité** entre **l'intensité** des images de la série de tilt et le **nombre d'atomes** de l'élément considéré intégré sur l'épaisseur traversée. Cette dépendance peut se traduire par la relation suivante :

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

où N est le nombre d'atomes, I l'intensité dans l'image chimique (appelée projection chimiquement sélective, si cette relation de proportionnalité est respectée), I_0 l'intensité du rayonnement électronique incident et σ la section efficace de diffusion inélastique correspondant à l'angle de collection choisi. Cette exigence est très souvent difficile à respecter par toutes les images de la série de tilt, ce qui conduit à des reconstructions 3D qui ne sont pas entièrement pertinentes, surtout si on souhaite mettre en place une analyse quantitative. Le premier facteur qui dégrade cette relation de proportionnalité est la présence du contraste de diffraction, qui est un contraste parasite pour la tomographie analytique en sachant qu'ici on s'intéresse uniquement au contraste de nature chimique. Notons que sa contribution aux images filtrées enregistrées sur le seuil d'ionisation de l'élément choisi est cependant moins importante que dans les images en champ clair TEM qui contiennent

également les électrons diffusés élastiquement d'énergie égale à l'énergie initiale. L'une des solutions utilisées en EFTEM pour réduire l'influence du contraste de diffraction et obtenir des cartographies chimiques 2D est d'utiliser la méthode du « jump-ratio ». Elle consiste à calculer le rapport pixel par pixel de deux images, la première acquise sur le seuil d'ionisation de l'élément choisi et la deuxième avant ce seuil. Cependant, les images ainsi déduites ne peuvent pas être utilisées pour le calcul d'une reconstruction chimique, car l'exigence de la tomographie en termes de relation de proportionnalité intensité – nombre d'atomes n'est pas respectée dans ce cas. En effet, cette méthode n'implique pas une réelle soustraction du fond de diffusion au niveau du seuil d'ionisation, pour extraire le vrai signal chimique à utiliser pour la reconstruction de l'information chimique à 3D. À ce sujet, il s'est avéré que la méthode des trois fenêtres, présentée dans le chapitre introductif, est la plus adaptée, même si elle est plus fastidieuse à mettre en œuvre. Elle nécessite l'acquisition de trois images filtrées correspondant à trois fenêtres énergétiques, deux choisies avant le seuil et la troisième après celui-ci. En utilisant les deux premières, une estimation empirique de la forme du fond est réalisée, qui est ensuite extrapolée au niveau de la fenêtre après le seuil et soustraite de l'image correspondante. Le résultat est une image qui contient uniquement le signal de nature chimique (qu'on peut appeler projection chimiquement sélective), qui satisfait la relation de proportionnalité évoquée ci-dessus. En effectuant cette opération pour tous les angles de tilt, on obtient une nouvelle série d'images qui peut être utilisée ensuite pour le calcul de la distribution spatiale 3D de l'élément choisi.

Un autre élément clé qu'il faut absolument prendre en considération pour une application correcte de la tomographie analytique concerne les *effets d'épaisseur* de l'échantillon sur les images de la série de tilt calculée à partir des séries d'images filtrées. Plus particulièrement, si l'échantillon est trop fin, le nombre d'atomes ionisés sera relativement faible et il n'y aura pas assez de signal dans la projection chimique correspondant à l'élément choisi. En revanche, s'il est trop épais, on doit cette fois prendre en compte les diffusions inélastiques multiples, qui ne sont pas considérées dans la relation ci-dessus. En effet, la section efficace qui intervient dans cette relation concerne uniquement les diffusions inélastiques simples, la contribution des diffusions inélastiques multiples étant difficile à modéliser. En pratique, pour s'affranchir de l'effet d'épaisseur qui dégrade la relation de proportionnalité, le plus simple est de travailler sur des échantillons suffisamment minces (dans ce cas, la probabilité d'avoir une simple diffusion inélastique est prépondérante devant celles correspondants aux diffusions multiples). Si ce n'est pas le cas, pour soustraire la contribution des diffusions élastiques multiples et s'assurer ainsi que la relation de

proportionnalité est respectée, il faut mettre en place des procédures de déconvolution, qui sont difficiles à mettre en œuvre en mode image et peuvent induire des artefacts supplémentaires.

Comme le fait de considérer la contribution des diffusions multiples s'avère compliqué à mettre en œuvre, il faut s'assurer que la contribution de ces diffusions est négligeable, et ceci pour tous les angles de tilt. Ceci nécessite de comparer l'épaisseur de l'échantillon pour un angle de tilt donné au libre parcours moyen inélastique des électrons incidents dans cet échantillon. Pour ce faire, nous pouvons utiliser l'approche théorique proposée par Egerton²⁷ qui relie les deux paramètres par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$t = \lambda \ln \frac{I_t}{I_0}$$

avec : t – l'épaisseur de l'échantillon ;

I_0 – l'intensité du pic de perte nulle (Zero Loss) ;

I_t – l'intensité totale d'un spectre de pertes d'énergie jusqu'à 50 eV, avec le pic « Zero Loss » inclus ;

λ – le libre parcours moyen inélastique.

Du point de vue théorique, le libre parcours moyen inélastique λ pour un échantillon donné peut être approximé par la relation :

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

avec : E_0 – l'énergie des électrons incidents;

E_m – l'énergie moyenne perdue par les électrons dans un matériau de numéro atomique moyen Z ; elle peut être calculée en utilisant la relation : $E_m = 7,6 \cdot Z^{0,36}$

β – l'angle des collections (en mrad) ;

$$F - \text{un facteur relativiste donné par la relation : } F = \frac{1 + \frac{E_0}{1022}}{\left(1 + \frac{E_0}{511}\right)^2}$$

Il faut spécifier que dans notre cas $E_0 = 200$ keV et $\beta=30$ mrad, ce qui conduit à un facteur relativiste $F= 0,618$. Précisons que, une fois le rapport t/λ estimé, il permet d'obtenir

de manière assez précise les différentes probabilités de diffusion inélastique (simple, double etc) dont les valeurs se trouvent tabulées²⁸ ou peuvent être estimées en utilisant des relations analytiques. À titre illustratif, pour un rapport $t/\lambda = 0,5$, les probabilités de diffusion inélastique simple et double sont égales à 0,3 et 0,1, tandis que si $t/\lambda = 1$, les deux tendent vers 0,4 et 0,2. Par conséquent, pour garder une relation de proportionnalité entre l'intensité des images chimique 2D et le nombre d'atomes intégrés dans l'épaisseur, ainsi qu'exigé, il faut que le rapport t/λ soit au maximum égal à 1, de préférence autour de 0,5. Ceci limite les caractéristiques des échantillons susceptibles d'être analysés par tomographie analytique à ceux dont l'épaisseur pour tous les angles de tilt est bien inférieure au libre parcours moyen des électrons dans la matière. Dans le cas contraire, il faut soustraire la contribution des diffusions multiples à travers des méthodes de déconvolution qui sont difficiles à mettre en place, surtout à cause du fait qu'on est en mode tomographique et qu'on doit les appliquer sur des séries d'images.

Une autre méthode d'estimation des différentes probabilités de diffusion inélastique à travers le rapport t/λ est de réaliser expérimentalement des cartes d'épaisseur en utilisant le mode EFTEM. Cette méthode consiste à enregistrer et ensuite à comparer une image filtrée en énergie correspondant aux pertes nulles (image Zéro Loss) et une image non filtrée.²⁹ Si cette approche est mise en place pour tous les angles de tilt, une série d'images est obtenue qui traduit la variation de ce rapport à l'intérieur de chaque image et pour toutes les différentes orientations de l'échantillon. Bien sûr, pour se situer dans le cadre de l'approximation de diffusion inélastique simple et considérer que les images chimiques calculées sont des projections de l'élément choisi, ce rapport doit être partout au maximum égal à 1.

Du point de vue méthodologique, l'implémentation de ce mode de travail est plus complexe que la tomographie classique, mais le résultat final est bien plus intéressant en sachant qu'on peut obtenir plusieurs cartographies chimiques 3D pour les différents éléments d'intérêt. Cependant, comme pour toute technique tomographique, la démarche à suivre pour obtenir une reconstruction 3D est relativement similaire et consiste en quatre étapes : l'acquisition des séries d'images, en précisant que cette fois-ci il s'agit des images filtrées, l'alignement de ces séries d'images filtrées ainsi que le calcul des projections chimiquement sélectives, le calcul des volumes chimiques et finalement la visualisation et l'analyse combinée. Dans la suite, quelques particularités de ces étapes strictement liées à la mise en place de la tomographie EFTEM seront détaillées.

Spécificités de la mise en place de la tomographie EFTEM

a) Acquisition des images filtrées

Comme mentionné précédemment, avant de démarrer une acquisition en tomographie EFTEM sur l'objet d'intérêt, il faut tout d'abord estimer son épaisseur maximale et la comparer au libre parcours moyen inélastique des électrons, pour savoir si on est dans les conditions optimales pour une application correcte de ce mode. À ce propos, une carte d'épaisseur doit être réalisée systématiquement sur chaque objet étudié. Ceci permet de déterminer l'épaisseur maximum à 0° de tilt, d'estimer, en considérant la largeur de l'objet perpendiculairement à l'axe de tilt, sa variation avec l'angle d'inclinaison et de vérifier qu'elle reste inférieure au libre parcours moyen des électrons. Le pas suivant consiste à enregistrer un spectre EELS moyen sur l'ensemble de l'objet, afin de définir les paramètres caractéristiques de l'acquisition des images filtrées : nombre de fenêtres, leurs positions, leurs largeurs et le temps d'exposition pour chacune de ces fenêtres. Ces paramètres sont ensuite introduits dans la fenêtre où on définit les conditions d'acquisition en tomographie EFTEM (Figure 2.10 a et b). Notons que les corrections à effectuer durant l'acquisition nécessitent aussi une procédure de calibration, similaire à celle du mode TEM.

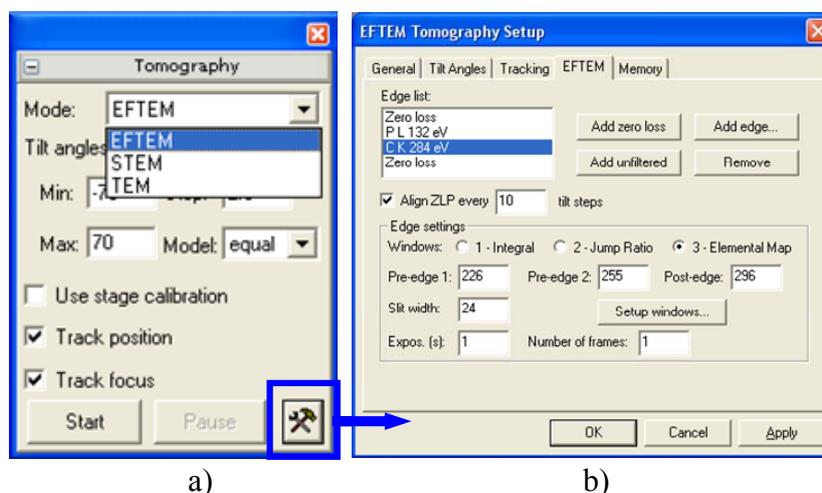


Figure 2.10 : Interface du Logiciel Digital Micrograph pour la tomographie EFTEM où sont illustrés les paramètres utilisés pour l'enregistrement des séries d'images filtrées. Il s'agit des paramètres caractéristiques de toute approche tomographique : le nombre d'angles de tilt, l'incrément, l'angle de tilt maximum et également de ceux spécifiques au mode EFTEM : le nombre de séries d'images, le nombre de fenêtres, leurs largeurs, le temps d'exposition pour chacune des images.

Il a été précisé antérieurement que l'une des méthodes les plus appropriées pour obtenir les images de la série de tilt qui seront utilisées pour le calcul des reconstructions chimiques 3D est la méthode de trois fenêtres. La raison principale est qu'elle permet une estimation du fond du spectre dans la région d'intérêt, en utilisant différentes lois empiriques (exponentielle, polynomiale etc.). Ce fond est ensuite extrapolé au niveau de la fenêtre

« après seuil » et soustrait de l'image correspondante pixel par pixel, pour obtenir une image qui contient en théorie un signal de nature purement chimique. En effectuant cette opération à chaque angle de tilt, on obtient une nouvelle série de tilt. Les images qui la composent peuvent être interprétées en première approximation comme une série de projections chimiquement sélectives, qui satisfait l'exigence clé de la tomographie en termes de proportionnalité « intensité des images » - « signal d'intérêt ». Du point de vue pratique, la mise en place de cette méthode nécessite de multiplier par trois le nombre d'éléments étudiés, pour obtenir le nombre d'images filtrées à enregistrer à chaque angle d'inclinaison. En réalité, si on décide par exemple d'analyser deux éléments chimiques, il faut enregistrer huit séries d'images filtrées. Dans l'ordre de leur acquisition, on commence toujours par une image ZL (ZeroLoss) ; tout au long de l'acquisition, cette première image permet de suivre l'objet et d'effectuer les corrections concernant sa dérive et sa mise au point, comme en tomographie « classique ». Ensuite pour chaque élément d'intérêt, trois images filtrées sont enregistrées deux avant le seuil d'ionisation et la troisième après le seuil. À la fin une deuxième image ZL est enregistrée qui, comparée à la première, permet d'estimer la dérive de l'objet pendant l'acquisition de ces images.



Figure 2.11: Séquence extraite de l'acquisition en tomographie EFTEM des séries d'images filtrées pour deux éléments d'intérêt, correspondant à un seul angle de tilt ; elle illustre les huit images qui sont utilisées dans la suite du traitement: deux images ZL, une au départ et une à la fin, et ensuite trois images filtrées (pre-edge 1, pre-edge 2 et post-edge) pour chacun des deux éléments.

b) Calcul et alignement de séries des projections chimiquement sélectives

En tomographie analytique l'étape dédiée à l'alignement des images de la série de tilt utilisée pour la reconstruction nécessite une sous-étape supplémentaire : il s'agit du calcul des séries de projections chimiques à partir des séries d'images filtrées acquises sur les seuils d'ionisation des éléments d'intérêt. D'autre part, à cause d'une éventuelle dérive de l'objet entre les images filtrées correspondant au même seuil, il faut tout d'abord réaligner ces trois images (« pre-edge 1 », « pre-edge 2 » et « post-edge »). Une fois alignées, on procède au calcul de l'image chimique correspondante en utilisant la méthode de trois fenêtres ; cette image résultante est dénommée en EFTEM classique « cartographie chimique » qui est interprétée en tomographie EFTEM comme étant la projection chimiquement sélective pour l'angle de tilt considéré. En répétant les opérations d'alignement relatif et du calcul de la cartographie chimique 2D pour tous les angles de tilt, on obtient des séries d'images chimiques, une pour chaque élément d'intérêt, qui se rajoute à la série d'images ZL pour la suite du traitement.

Afin d'obtenir des reconstructions 3D corrélées spatialement et mettre en place une analyse combinée, les séries de tilt de départ doivent être alignées entre elles, ce qui revient à les placer dans un seul système de coordonnées. À ce sujet, pour les études présentées dans ce travail de thèse, l'alignement des images entre les différents angles de tilt a été réalisé en utilisant la procédure standard, corrélation croisée et l'utilisation des billes d'or comme points de référence. Cet alignement a été mis en place sur la série ZL dont les images sont caractérisées par un meilleur rapport signal sur bruit que les images chimiques et dans lesquelles les billes d'or sont visibles. Une fois la série d'images ZL alignée, les paramètres d'alignement obtenus, déplacements relatifs, rotations sont appliqués aux séries de projections chimiques, pour obtenir ainsi plusieurs séries de tilt corrélées spatialement.

c) Calcul des reconstructions chimiques

Les séries de tilt sont ensuite utilisées pour calculer, à travers un algorithme tomographique, les volumes correspondants. Plus particulièrement, la série d'images ZL fournit une reconstruction représentative de la densité moyenne. Dans celle-ci, grâce au rapport signal sur bruit relativement grand dans les images de départ, les bords de l'objet sont bien définis : on peut l'appeler par conséquent « reconstruction sensible à la forme » (shape sensitive, en anglais). D'un autre côté, les séries d'images chimiquement sélectives disponibles sont, quant à elles, utilisées pour calculer des volumes chimiques, qui doivent traduire les distributions chimiques 3D des éléments choisis. Les bords de l'objet y sont moins bien définis à cause du plus faible rapport signal sur bruit. Ceci impose l'utilisation d'algorithmes de reconstruction

de type itératif pour leur calcul, pour espérer améliorer la qualité de ces reconstructions d'un pas au suivant. Un autre apport bénéfique de ces méthodes est lié au fait qu'elles permettent de diminuer les artefacts de reconstruction dont la présence est due à un nombre réduit de projections. En effet, vu le nombre d'images qu'on doit enregistrer pour chaque angle de tilt et les temps d'exposition relativement grands utilisés en imagerie filtrée, on est obligé de réduire le nombre d'angles de tilt dans les séries pour garder une durée totale d'acquisition raisonnable. Ceci induit des artefacts dans les reconstructions calculées dont l'importance peut être diminuée par l'utilisation des méthodes itératives.

d) Visualisation et analyse des volumes chimiques

Une fois l'ensemble des volumes calculés, on peut les visualiser, les modéliser et les analyser qualitativement ou quantitativement, comme c'est le cas de toute reconstruction tomographique. En sachant que les volumes chimiques sont corrélés spatialement, une visualisation et une analyse combinée peuvent être mises en place. Ceci s'avère parfois absolument nécessaire, car la visualisation individuelle des volumes chimiques sous forme de tranches extraites à différentes profondeurs et avec différentes orientations est délicate, en raison du faible rapport signal sur bruit qui les caractérise. D'autre part, il faut pouvoir profiter aussi de l'information contenue dans la reconstruction représentative de la densité moyenne avec laquelle les volumes chimiques sont corrélés. Dans ce cadre, si l'on s'intéresse uniquement à l'obtention d'une information qualitative sur la distribution relative de différents éléments dans l'objet étudié, il suffit de mettre en place une représentation de type RGB, comme illustré dans la Figure 2.12. Cette représentation est une cartographie relative 3D des éléments et pour l'obtenir en pratique on superpose les différents volumes chimiques pixel par pixel en attribuant une couleur à chaque élément.

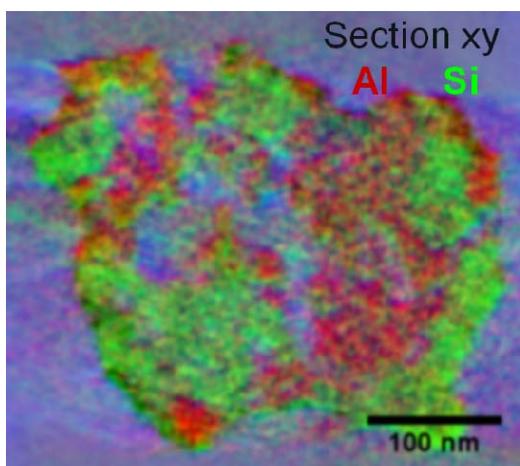


Figure 2.12 : Exemple de cartographie chimique 3D relative de deux éléments contenus dans un même objet, obtenue en superposant les volumes élémentaires correspondants calculés par tomographie EFTEM.

Dans les situations où l'extraction de paramètres quantitatifs est indispensable, une simple analyse de la cartographie chimique relative 3D n'est pas suffisante. Il faut dans ce cas modéliser les reconstructions 3D chimiques en passant par des procédures de segmentation des volumes. En considérant uniquement les valeurs absolues des intensités, ces procédures sont difficilement applicables aux volumes chimiques issus directement du calcul, en raison du faible rapport signal sur bruit. À ce sujet, pour réduire le bruit statistique, une étape supplémentaire de filtrage est la plupart du temps nécessaire. Il s'agit d'un filtre agissant de manière équivalente dans les trois directions, avec des paramètres choisis en fonction de la résolution qu'on s'attend à obtenir dans les volumes chimiques, pour ne pas éliminer une partie de l'information qu'ils contiennent. Notons que l'estimation de la résolution qu'on est censé obtenir dans les volumes chimiques peut être réalisée en utilisant la procédure décrite dans la dernière partie de ce chapitre.

Une fois le filtrage réalisé, la suite de l'analyse concerne la segmentation des volumes, une étape qu'il est recommandé d'effectuer conjointement sur l'ensemble des volumes, en sachant qu'ils sont spatialement corrélés. Tout d'abord, en bénéficiant de la bonne définition de l'objet dans la reconstruction de densité moyenne, les bords de l'objet peuvent être facilement déterminés à partir de celle-ci pour une procédure de segmentation basée sur un simple seuillage en fonction des niveaux de gris est souvent suffisante. Ensuite, le masque de l'objet ainsi obtenu peut être appliqué aux volumes chimiques, en sélectionnant uniquement les voxels qui correspondent à la matière et non ceux associés au vide, séparation qui n'est pas si évidente à faire sur un volume chimique individuel. Enfin, une comparaison directe des intensités de différents volumes élémentaires permet d'associer à chaque voxel de la surface ou de l'intérieur de l'objet l'élément dont l'intensité est la plus grande. Il s'agit d'une opération qui consiste à découper le volume de l'objet en plusieurs sous-volumes, chacun associé à un élément donné. Notons que les proportions moyennes relatives de différents éléments, déterminées à partir du spectre EELS enregistré sur la totalité de l'objet, peuvent être introduites comme contraintes lorsque cette opération est effectuée. Une fois l'objet séparé dans ses différentes contributions, une analyse quantitative peut être réalisée de la même manière qu'en tomographie classique, dans le but de déterminer certains paramètres caractéristiques de l'objet étudié (volume, surface spécifique, porosité etc.) mais cette fois-ci avec une sélectivité chimique.

2.1.4. Tomographie électronique à froid

La tomographie électronique à froid est un mode spécifique de tomographie qui peut être mis en place sur tout microscope électronique équipé pour la tomographie, à condition de disposer d'un support refroidi dont la température peut descendre jusqu'à la température de l'azote liquide (environ 78K ou - 195 C). Le but de son utilisation est lié essentiellement à la possibilité de réduire les dégâts d'irradiation lorsqu'on analyse des échantillons sensibles au rayonnement électronique. Il s'agit d'un mode de travail en tomographie relativement neuf dans le domaine des nanomatériaux, mais qui sera de plus en plus utilisé dans les années à venir en raison de l'intérêt croissant qui connaît le développement des nanomatériaux hybrides (organiques/inorganiques par exemple). Les inconvénients essentiels de l'utilisation de ce mode sont sa longue durée qui inclue aussi le temps de refroidissement de l'échantillon et sa mise en œuvre plus fastidieuse que la tomographie TEM traditionnelle. À ce sujet, une réelle contrainte concerne le dépôt de glace sur la membrane qui supporte l'échantillon ou sur l'échantillon lui-même. Cet effet est accentué dans le cas où le vide à l'intérieur de la colonne a été dégradé par l'introduction de l'échantillon dans le microscope ou si celui-ci a dégazé légèrement avant son refroidissement. L'une des solutions pour réduire ce dépôt non-souhaitable est de travailler à une température un peu plus élevée que la température de l'azote liquide (133K soit - 140° C par exemple) pour orienter le dépôt vers un piège à la température de l'azote liquide.

Comme mentionné auparavant, la seule exigence pour pouvoir mettre en place la tomographie à froid dans un microscope électronique est de bénéficier d'un porte-échantillon permettant à la fois d'incliner considérablement l'objet dans le microscope et de pouvoir le refroidir. Son architecture est évidemment plus complexe que celle d'un porte échantillon classique qui permet celui-ci une amplitude angulaire allant jusqu'à $\pm 80^\circ$. Cette architecture a comme conséquence une limitation considérable de l'intervalle angulaire à balayer. Finalement, en comparant ce mode de travail avec les autres modes de tomographie décrits antérieurement, qui sont plutôt liés à un mode spécifique d'illumination et consistent à extraire une information particulière, la tomographie à froid peut être combinée avec tous ces différents modes compatibles avec une approche tomographique, à la différence que les informations sont obtenues à partir d'un échantillon refroidi.

Concernant les échantillons qui sont susceptibles d'être étudiés par tomographie à froid, il n'y a pas vraiment de limitation à un certain type de matériau. Il faut justement souligner que par rapport à la cryo-tomographie, technique d'étude beaucoup utilisée en

biologie, les échantillons ne doivent pas être congelés avant leur introduction dans le microscope, car la plupart des échantillons du domaine des matériaux ne sont pas censés subir une déformation brutale lorsqu'ils sont placés dans un environnement d'ultra-vide.

Description du porte-échantillon cryogénique

Dans nos études, le porte objet utilisé pour la mise en place de la tomographie électronique à froid a été un porte objet Gatan cryogénique adapté à la tomographie (voir la Figure 2.13), d'architecture plus complexe qu'un porte échantillon haut-tilt normal. Comme il faut garder l'échantillon à basse température, il est équipé d'un Dewar qui est rempli d'azote liquide. En plus des tiges métalliques utilisées pour transmettre le froid au niveau de l'échantillon, il est équipé aussi d'une résistance permettant de chauffer l'ensemble avec un courant maximum de 0,7A. La présence de tous ces accessoires agrandissent le diamètre de l'embout, ce qui limite l'amplitude angulaire maximale (voir le Tableau 2.1) ; à titre informatif, le porte objet cryogénique que nous avons utilisé permet une amplitude angulaire maximale de $\pm 60^\circ$ mais uniquement au centre de la grille. Donc pour pouvoir enregistrer une série d'images exploitable qui nécessite de couvrir cet intervalle angulaire il faut vraiment que l'objet étudié soit sur l'axe de tilt du goniomètre et au centre de la grille de microscopie.

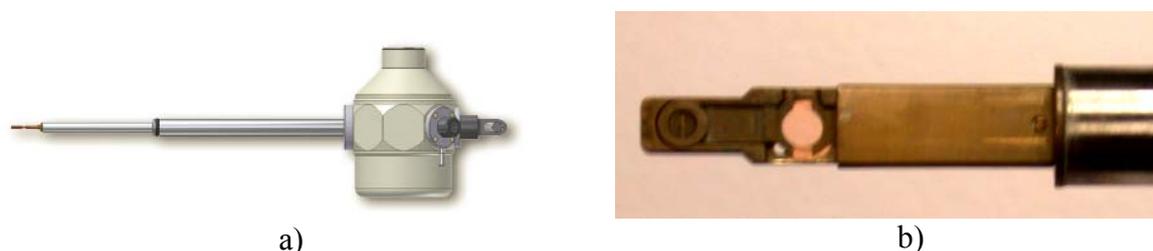


Figure 2.13 : a) Vue d'ensemble du porte objet cryogénique utilisé pour nos études de tomographie à froid; b) Image agrandie de l'embout du porte objet cryogénique.

Dérive maximum	1.5nm/min (dépendant des conditions de travail)
Résolution spatiale	0.34 nm à 0° tilt
Taille de la zone observable	2.3 mm de diamètre à 0° tilt
Capacité	1 grille TEM, 3 mm diamètre, 100 μ m épaisseur
Température maximum de travail	90 –110 °C
Température maximum de dégazage des zéolithes	90–110 °C
Temperature minimum de travail	< –170°C
Temps pour atteindre la température minimum de travail	~ 30 min
Capacité du dewar de garder la température minimum	3.5 – 4 heures

Tableau 2.1 : Caractéristiques du porte objet cryogénique Gatan (le model 626).

2.2. Choix du mode de travail en tomographie

Comme il ressort de la lecture des paragraphes précédents dédiés à la présentation de différents modes de travail susceptibles d'être utilisés aujourd'hui en tomographie électronique, cette technique de caractérisation 3D à l'échelle du nanomètre nous permet d'accéder à des informations de nature très variées. Plus particulièrement, en fonction du mode de travail 2D à combiner avec une approche tomographique, il s'agit des informations de nature morphologique, concernant la variation de densité moyenne ou de composition chimique à l'intérieur du nano-objet étudié, d'organisation spatiale des entités nanométriques ou même magnétique. Pas conséquent, avant toute étude tomographique, il est absolument nécessaire de choisir le mode de travail le plus adapté pour accéder à l'information souhaitée. À ce sujet, le but de cette partie du chapitre est de présenter des critères à prendre en considération pour effectuer ce choix. Ceci revient plus particulièrement à associer un mode de travail avec un certain type d'information à extraire, démarche qui sera ensuite utilisée pour les études présentées dans la suite de ce manuscrit.

Comme il sera illustré dans les chapitres suivants, pour beaucoup de systèmes et en fonction des informations qu'on souhaite obtenir, l'application de la tomographie en champ clair TEM suffit largement et dans ce cas son utilisation est fortement conseillée. En effet, du point de vue de l'acquisition, ce mode nécessite l'enregistrement d'une image instantanée unique à chaque angle de tilt ; en conséquence, elle est beaucoup moins fastidieuse à mettre en œuvre expérimentalement que les autres modes de tomographie. Ainsi, son utilisation est suffisamment pertinente pour les études dont le but serait, par exemple, de résoudre la morphologie des nanomatériaux amorphes, qu'ils soient poreux ou non^{30, 31} ou encore de déterminer la localisation spatiale de nanoparticules par rapport à un support et mettre en évidence éventuellement une différence de taille par rapport à leur position^{32, 33, 34}. Un autre type de système dont l'étude à 3D pourrait se réduire à l'utilisation de la tomographie TEM concerne les nano-objets plutôt homogènes et de morphologie bien définie. Une fois encore, la mise en place de ce mode s'avère être suffisante, même si ces nano-objets sont cristallisées, à condition de s'intéresser uniquement à la détermination de leur forme externe. De manière générale, vue l'information portée par les images de la série de tilt, ce mode fournit une reconstruction représentative de la densité moyenne à l'intérieur d'un objet, ce qui fait qu'on est très sensible aux frontières qui le délimitent, surtout si la densité est homogène à son intérieur. On parle d'un mode sensible à la forme, contrairement à la tomographie STEM - HAADF où on est plutôt sensible à la densité moyenne, ou à la tomographie

EFTEM, mode sensible cette fois-ci à la composition chimique. Pour donner les atouts principaux de la tomographie TEM, il s'agit de la rapidité de la procédure d'acquisition et de l'absence des difficultés supplémentaires durant l'enregistrement de la série de tilt (si l'on compare par exemple au mode STEM, où la difficulté pratique typique est liée à la contamination de l'échantillon). Quant à ses principaux inconvénients, il y en a essentiellement deux : tout d'abord l'impossibilité de séparer les composants d'un objet de numéros atomiques proches et ensuite la présence du contraste de diffraction dans les images TEM pour les matériaux cristallisés.

Ces deux inconvénients de la tomographie TEM champ clair ont conduit à l'implémentation en mode tomographique d'autres modes de travail en TEM, dans le but de résoudre conjointement la morphologie et les inhomogénéités de densité dans les nanomatériaux, même s'ils sont bien cristallisés. C'est le cas de la tomographie en mode balayage STEM, avec ses deux modes d'enregistrement champ clair (BF) et champ sombre annulaire (ADF). Le premier atout de ce mode de travail est le fait que, si on utilise des angles de collection importants en champ sombre annulaire, mode HAADF, on n'a plus des effets de cohérence dans les images; ceci fait que l'exigence de la tomographie en termes de proportionnalité intensité - masse & épaisseur est vérifiée. Un deuxième avantage de ce mode de tomographie STEM dérive de la possibilité de combiner les informations contenues dans les deux volumes BF et ADF qui sont corrélés spatialement. Ces informations s'avèrent être, dans beaucoup de situations, complémentaires. Plus particulièrement, la reconstruction obtenue en champ sombre annulaire à grandes angles HAADF-STEM est peu affectée par le contraste de diffraction et donne une information quantitative sur la distribution du numéro atomique moyen à l'intérieur du matériau, tandis que dans la reconstruction en champ clair BF-STEM les frontières de l'objet sont mieux résolues, car celle-ci possède un meilleur rapport signal sur bruit (SNR). D'autre part, l'analyse simultanée des deux reconstructions permet de résoudre individuellement la distribution des composants de faible et de grand numéro atomique. En effet, les images acquises en mode ADF illustrent essentiellement la distribution des éléments lourds dans le matériau étudié, en revanche, elles ne sont pas très sensibles à la présence des éléments légers dont le pouvoir diffuseur est faible. Ceci n'est évidemment pas le cas des images acquises en champ clair STEM-BF, ce qui fait que la reconstruction correspondante contient (en plus d'une bonne délimitation des bords de l'objet), les informations manquantes de la reconstruction ADF sur la distribution des éléments légers.

Un troisième avantage du mode de tomographie STEM, cette fois-ci concernant l'acquisition, est lié à sa possibilité de travailler à haute résolution pour pouvoir obtenir une meilleure résolution. À son origine se trouve le fait qu'en acquisition STEM, les corrections de la focale et de la dérive de l'objet entre deux angles peuvent se faire sur des images deux fois plus grandes (voir l'option ZOOM LEVEL définie précédemment), ce qui évite de perdre la zone d'intérêt entre deux angles successifs.

Un élément de comparaison très utile à ce stade concerne la différence entre les modes champ clair classique (BF-TEM) et champ clair du mode balayage (BF-STEM). Dans ce contexte, plusieurs considérations font que le mode BF-STEM est plus adapté pour résoudre la forme externe des nano-objets à 3D. Comme il est très important de bénéficier d'un rapport signal sur bruit (SNR) suffisant dans les images, l'utilisation du mode BF-STEM s'avère être mieux adaptée.³⁵ Ceci est dû à l'angle de convergence plus important qu'en mode TEM, ce qui induit plus de courant sur une zone d'une certaine taille de l'objet et donc une amélioration du rapport signal sur bruit dans les images BF-STEM enregistrées. De plus l'utilisation de la focalisation dynamique pour l'enregistrement des images STEM donne de meilleurs résultats en termes de qualité des reconstructions finales, comparée au mode BF-TEM ; pour ce dernier, on utilise généralement une défocalisation assez grande pour avoir des images contrastées, et de plus cette défocalisation ne varie pas sur une même image pour corriger le fait que l'objet est très incliné aux angles de tilt élevés. En revanche, les désavantages du mode BF-STEM par rapport au BF-TEM sont sa durée d'acquisition plus longue impliquant plus de dégâts d'irradiation, et la contamination de l'objet due à l'utilisation d'un faisceau très convergent et très intense sur une petite zone de l'échantillon produisant des échauffements locaux.

Enfin, dans le cas des matériaux de composition inhomogène qui contiennent des composants de numéro atomique moyen proches, il est important de préciser que l'utilisation des modes TEM ou STEM n'est plus suffisante pour résoudre spatialement ces composants. Il faut donc s'orienter vers des modes qui permettent de rajouter la sélectivité chimique au caractère 3D de la tomographie, comme par exemple l'imagerie filtrée (EFTEM). Basée sur la spectroscopie de pertes d'énergies et combinée avec une approche tomographique, ce mode de travail permet de résoudre à 3D la composition chimique des nano-objets inhomogènes, comme il sera illustré dans le chapitre III.

2.3. Autre modes de travail possibles

Comme précisé au début du manuscrit, l'existence de deux modes d'illumination qui peuvent être mis en place dans un microscope électronique et les progrès réalisés par les constructeurs de microscopes ont conduit tout récemment au développement de nouveaux modes d'acquisition en tomographie électronique. En plus des trois modes présentés ci-dessus qui seront utilisés pour étudier les différentes familles d'échantillons de notre travail, il existe encore d'autres modes qui méritent d'être évoqués dans ce chapitre dédié à la présentation des techniques expérimentales en relation avec une approche tomographique. Précisons qu'ils sont tous compatibles avec ce type d'approche tomographique et peuvent par conséquent être implémentés pour l'analyse 3D des nanomatériaux.

Parmi ces modes moins connus et aussi moins utilisés, le premier satisfaisant l'exigence de la tomographie est basé sur l'imagerie filtrée EFTEM et consiste à utiliser comme série de départ pour le calcul du volume des « *cartes d'épaisseurs* » de l'échantillon enregistrées aux différents angles. Pour les obtenir, on enregistre à chaque angle une image filtrée en énergie en recueillant les électrons qui n'ont pas perdu de l'énergie à travers l'échantillon (l'image « ZéroLoss ») et une image TEM classique, formée par tous les électrons diffusés élastiquement ou inélastiquement. En comparant les deux images, on peut obtenir une nouvelle image dont l'intensité traduit le rapport entre l'épaisseur de l'échantillon et le libre parcours moyen des électrons dans la matière « t / λ ». Bien sûr pour que l'exigence de la tomographie soit satisfaite pour toutes les images de la série, il faut que le libre parcours moyen soit le même dans tous les points de l'image, donc que le matériau soit homogène. En partant donc d'une série d'images dont les intensités dépendent uniquement de l'épaisseur, on obtient un volume pour lequel l'intensité des voxels est constante à l'intérieur de l'objet et nulle à l'extérieur. Si ce n'est pas le cas, cela signifie que l'objet considéré n'est pas vraiment homogène. En revanche, si c'est le cas, cette reconstruction peut être utilisée pour déterminer la forme externe 3D de l'objet, et plus particulièrement pour déterminer l'épaisseur de celui-ci en tout point et selon n'importe quelle orientation.

Un autre mode de travail utilisé en microscopie électronique pour des analyses chimiques 2D est le mode EELS « *spectre ligne* » basé sur la spectroscopie de pertes d'énergie. Il n'est pas en relation avec une approche tomographique, mais nous rappelons ici son principe car il sera mis en œuvre pour compléter certaines des études présentées dans ce manuscrit. C'est le mode le plus adapté pour réaliser des analyses chimiques sur l'échantillon étudié le long d'une ligne qui peut être définie au choix, afin de pouvoir obtenir des profils de

concentration pour les différents éléments d'intérêt. Mis en place en mode uni ou bidimensionnelle, il permet d'obtenir une famille des spectres EELS et ensuite de corrélérer chaque spectre à une zone nanométrique de l'échantillon définie par la taille de la sonde.^{36, 37} Ce mode de travail est connue dans la littérature comme l'EELS résolu spatialement et du point de vue expérimental son principe consiste à acquérir une série de spectres EELS lorsqu'une sonde de très petite taille balaye l'échantillon en suivant une ligne (1D) ou une série de lignes (2D) ; évidemment, pour chaque position de la sonde un spectre est enregistré. Notons que le résultat de la mise en place du mode STEM-EELS sur une surface (à 2D) est une famille de spectres appelée « data cube » ; en effet, l'ensemble des informations acquises peut effectivement être « rangé » dans un parallélépipède, avec les positions des pixels balayés par la sonde en x et y et la perte d'énergie en z.

Comme l'acquisition d'une collection de spectres EELS en mode « data cube » est maintenant bien maîtrisée, l'étape suivante consiste à combiner ce mode 2D avec une approche tomographique. Cette nouvelle technique de tomographie a été implémentée tout récemment dans un microscope électronique et est connue sous le nom de « **4D STEM – EELS Spectrum Imaging (SI)** ». ³⁸ Par rapport à la tomographie EFTEM où le spectromètre travaille en mode image (et pour chaque angle de tilt, plusieurs images filtrées sont enregistrées), dans ce mode le spectromètre travaille en mode spectre, et pour chaque angle de tilt, une famille de spectres de types « data cube » est enregistrée. Sa mise en place est très complexe et nécessite en plus des échantillons d'une forme limitant la variation de l'épaisseur avec l'angle d'inclinaison. Cependant, son avantage par rapport à la tomographie EFTEM est que les données obtenues par tomographie STEM-EELS ($I(x,y,\theta,E)$) contiennent l'ensemble des informations présentes dans un spectre EELS. Très important, notons que le choix du signal d'intérêt, caractérisant la présence d'un élément dans le matériau, sa structure électronique etc. peut être fait à posteriori en le sélectionnant sur un spectre ; une fois sélectionné, l'algorithme de reconstruction permet d'obtenir sa distribution dans les trois dimensions.

Modes de tomographie électronique en cours de développement

En plus des informations sur la morphologie et la composition chimique des nanomatériaux, la tomographie électronique pourrait être aussi utilisée pour cartographier leurs propriétés magnétiques à 3D. Pour ce faire, il faut combiner l'approche tomographique avec l'holographie électronique, un mode de travail relativement neuf en microscopie électronique, qui est capable de résoudre des variations du potentiel électrostatique et

magnétique par déphasage des fonctions d'onde des électrons. Du point de vue expérimental, la mise en place de l'holographie électronique nécessite un bi-prisme qui sépare le faisceau incident en deux sous-faisceaux qui interfèrent dans le plan de l'image pour donner une image d'interférence, appelée « hologramme ». Le premier sous-faisceau passe par l'échantillon et se trouve déphasé par les champs électrique et magnétique par rapport au faisceau de référence qui ne passe pas par l'échantillon.

Un autre défi de la tomographie électronique est lié à la possibilité de visualisation des atomes à trois dimensions, autrement dit la mise en place de la tomographie à résolution atomique.^{39, 40} Il s'agit d'une technique qui reste à mettre au point, même si son principe a été démontré à travers des calculs théoriques et des simulations.⁴¹ L'idée consiste à partir de séries d'images enregistrées à haute résolution (TEM ou STEM) et d'utiliser ensuite des algorithmes de reconstructions capables de prendre en considération le caractère discret de la matière. De premiers tests prometteurs ont été réalisés avec l'acquisition en mode TEM en utilisant une tension d'accélération de 80 kV.

2.4. Caractéristiques du microscope Jeol 2100F

Du point de vue de l'acquisition, la mise en œuvre de la tomographie électronique dans ses différents modes pour les études qui seront présentées dans ce manuscrit a été réalisée sur le microscope électronique « Jeol 2100F » du laboratoire. Il équipe la plateforme de microscopie qui se trouve dans le Département Surfaces et Interfaces (DSI) de l'Institut de Chimie et Physique des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Il s'agit d'un outil de dernière génération qui utilise une tension d'accélération de 200 kV. Equipé d'accessoires, qui permettent de travailler dans les modes TEM ou STEM qui peuvent être couplés aux spectroscopies EDX ou EELS (ou EFTEM) ou encore de réaliser des mesures d'holographie. Plus particulièrement, dans le mode STEM, pour pouvoir enregistrer des images en champ clair et/ou champ sombre, le microscope est équipé de deux détecteurs BF et ADF situés en dessous de l'écran fluorescent, à l'entrée du spectromètre EELS, ainsi que d'un détecteur (HA)ADF situé au dessus de l'écran. Cependant, ses performances ultimes sont données par la présence de deux accessoires spécifiques. Tout d'abord, il est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique au niveau de la sonde électronique (*Cs corrector*), qui permet de travailler en mode balayage STEM avec des sondes de taille très petite et suffisamment intense pour pouvoir sonder localement la chimie de l'échantillon avec une résolution proche de l'angström. Sa présence dans la colonne du microscope influence la résolution des deux

modes d'illumination (TEM et STEM). Ensuite, il possède un spectromètre post-colonne de type *Gatan Tridiem* qui permet la mise en place des analyses par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons en mode spectre ou en mode image. Un détecteur de rayons X (pour la spectroscopie EDX) et un biprisme magnétique indispensable aux mesures d'holographie, sont également installés sur ce microscope. Concernant les porte-objets, il en existe plusieurs dédiés plutôt à des observations 2D (*tilt simple, tilt double, tilt rotation, porte objet chauffant, porte objet STM*) et d'autres spécifiques à la tomographie (*porte objet de grand tilt, porte objet cryogénique de grand tilt*). Les caractéristiques de base de ce microscope sont présentées dans le Tableau 2.2.

Comme accessoires additionnels, le laboratoire dispose d'une station de nettoyage des échantillons de type « *Plasma Cleaner* » et d'une station de pompage pour garder les portes-objets sous vide. Le Plasma Cleaner (modèle Solarus) utilise une combinaison de deux gaz, oxygène/hydrogène ou argon/hydrogène, pour obtenir un plasma utilisé pour nettoyer les grilles de microscopie avec les objets d'intérêt déposés sur la membrane qui couvre la grille, avant leur introduction dans le microscope.

Microscope JEOL	2100F
Tension	200 kV
Filament	Canon à emission
Résolution en mode TEM	2,2 nm
Résolution en mode STEM	0,1 nm
Resolution en mode EELS	0,7 eV
Aberration de sphéricité (C_s)	1 mm
Aberration de chromaticité (C_c)	1,4 mm
Angle de convergence (α)	24 mrad
Accessoires	Detectors pour STEM, Camera CCD, GIF, EDX, Byprisme

Tableau 2.2 : Caractéristiques du microscope Jeol 2100F de l'IPCMS

2.5. Outils spécifiques à la tomographie

L'acquisition des séries de tilt, le calcul des reconstructions ainsi que leur modélisation et leur analyse ont été possibles grâce à l'existence de plusieurs logiciels et outils spécifiques à la tomographie électronique. Développés à l'origine pour des applications en biologie,⁴² ces outils spécifiques ont évolué rapidement ces dernières années et d'autres sont entretemps apparus. La justification du développement rapide est due au fait que la tomographie électronique est une technique de plus en plus utilisée dans beaucoup de

domaines, avec en plus l'apparition de nouveaux modes de travail. Concernant les études tomographiques présentées dans cette thèse, pour les réaliser nous avons dû utiliser plusieurs logiciels, chacun dédié à une tâche spécifique. Parmi ces logiciels nous pouvons mentionner :

1. *Gatan DigitalMicrograph*, est un logiciel commercialisé par la société Gatan. À l'origine, il a été conçu pour contrôler et piloter les différents accessoires du microscope, afin de permettre de visualiser et d'enregistrer des images de microscopie électronique. Aujourd'hui, il possède plusieurs options et possibilités strictement liées à la mise en place de la tomographie électronique dans ses différents modes de travail.⁴³ Plus particulièrement, il peut être utilisé pour l'enregistrement des séries de tilt, mais aussi pour leur traitement et le calcul des volumes en utilisant les différents types d'algorithmes qui permettent la routine de reconstruction. Par exemple, pour l'enregistrement d'une série de projection en mode champ clair le logiciel doit piloter la caméra CCD (charge coupled device) et les paramètres d'utilisation du microscope : en particulier l'angle de tilt et les courants des lentilles, pour essayer de gérer en mode automatique les corrections de dérive et de focale. En mode STEM, mis à part les paramètres du microscope, il permet de contrôler la routine de balayage DigiScan, les détecteurs ADF et BF utilisés pour enregistrer les images, et ceci avec la procédure de focalisation dynamique activée. Finalement, en mode EFTEM, la routine de tomographie du logiciel Digital Micrograph permet la gestion de l'ensemble des caractéristiques du spectromètre pour rendre possible l'enregistrement successif de plusieurs images filtrées, choisies en fonction de l'information souhaitée : image ZL, image non-filtrée, images sur les seuils d'ionisation, et ceci en mode tomographique.

2. *Imod* est un logiciel de reconstruction « open access » conçu par l'équipe de David Mastrorarde au Laboratoire de Microscopie électronique cellulaire à 3D du Colorado.^{44, 45, 46} Appliqué à nos séries de tilt, il nous a permis surtout un alignement très précis des images successives, car c'est l'un des seuls logiciels qui permette de considérer dans ce but un système de points de référence géométriques en utilisant les billes d'or de taille prédéfinie déposées sur la membrane. De plus, à base de ce modèle géométrique, il est capable d'appliquer d'autres types de corrections à la série d'images initiale concernant par exemple les possibles distorsions de l'objet pour les angles de tilt élevés.

3. Les routines de traitement et de reconstruction des données tomographiques *TomoJ*⁴⁷ et *EFTEMJ*⁴⁸ développées par l'équipe de Sergio Marco et Cédric Messaoudi à l'Institut Curie de Paris sont implémentées dans le logiciel plus général ImageJ. Au départ, ces routines ont été développées pour traiter les données obtenues par tomographie électronique sur différents types de structures cellulaires.⁴⁹ En ce qui concerne nos études de

tomographie électronique sur les matériaux, nous avons utilisé exclusivement ces routines pour deux opérations spécifiques. Tous d'abord, pour l'extraction du signal chimique correspondant à un seul élément à partir d'une série d'images filtrées dans le cadre de la tomographie EFTEM. Ensuite, pour le calcul des reconstructions qui seront présentées dans les chapitres suivants, nous avons surtout fait appel aux algorithmes itératifs qui ont été implémentés dans la routine TomoJ.

4. *Slicer 3D* est un logiciel généraliste développé dans les années 2000 et amélioré depuis, suite à une collaboration entre trois grands laboratoires (Surgical Planning Laboratory à Brigham, Women's Hospital et MIT Artificial Intelligence Laboratory). C'est un logiciel utilisé essentiellement pour la visualisation et l'analyse d'images 3D de tous types.⁵⁰

5. *DigiECT* est un logiciel commercial dans lequel les routines utilisées pour le calcul de la reconstruction ont été compilées pour fonctionner sur des cartes graphiques GPU (Graphical Processing Unit: GPU). Il est conçu et commercialisé par la société Digisens,⁵¹ une société technologique créée en 2002 par l'Institut National de la Recherche en Informatique et Automatique⁵² en collaboration avec NVIDIA.⁵³ Cette société développe des solutions logicielles complètes – acquisition, reconstruction, visualisation et analyse des données 3D pour la plupart des techniques de tomographie qui peuvent être mises en place aujourd'hui (électronique, de rayons X etc).

2.6. Estimation de la résolution 3D en tomographie

Comme nos études tomographiques concernent des nano-objets de très petite taille dont les caractéristiques approchent la résolution qu'on espère obtenir dans un tomogramme, il est très important d'estimer cette résolution pour savoir si l'information recherchée peut être résolue en analysant la reconstruction. Pour la tomographie TEM classique, l'une des possibilités est d'utiliser les relations analytiques présentées dans le chapitre I, qui prennent en considération les paramètres géométriques de l'acquisition et les caractéristiques de l'objet. Il s'agit plus particulièrement du diamètre de l'objet, du nombre d'images et de l'intervalle angulaire balayé ; à cause de sa forte dépendance des caractéristiques de la série de tilt, on l'appellera dans la suite « résolution de l'approche tomographique ». Rappelons aussi que cette résolution est anisotrope à cause de la présence de la zone aveugle, ce qui induit une moins bonne résolution dans la direction du faisceau électronique.

D'un autre côté, la résolution dans une tomogramme dépend aussi du rapport signal sur bruit dans les projections initiales ; si celui-ci est trop faible, la caractéristique recherchée

de l'objet ne pourra pas être résolue, même si sa taille est supérieure à la résolution limite déterminée sur la base des relations analytiques. À ce sujet, une autre possibilité d'estimation de la résolution dans une tomogramme (à condition que le signal d'intérêt soit identifiable par rapport au bruit) est de faire appel à des méthodes numériques à appliquer directement sur le résultat de la reconstruction. Il n'existe pas beaucoup de méthodes qui soient basées sur des approches de type classique de traitement du signal. L'une de ces méthodes, que nous avons par ailleurs utilisée pour nos travaux, est basée sur une procédure de calcul, dans l'espace de Fourier, d'une fonction de corrélation entre des voxels voisins (fonction FNC, de « Fourier Neighbour Correlation »). Elle a été développée par l'équipe de Nikolaus Grigorieff⁵⁴ de l'université de Brandeins et peut être appliquée sur une reconstruction en lançant l'application disponible pour téléchargement « *rmeasure* ». Plus particulièrement, il s'agit de déterminer le rapport signal sur bruit dans la reconstruction finale, ce qui permet ainsi d'estimer la résolution 3D. D'un certain point de vue, c'est une meilleure approche que l'approche analytique, car elle prend aussi en considération l'effet du rapport signal sur bruit dans les projections utilisées pour le calcul. Du point de vue quantitatif, en choisissant convenablement les conditions d'acquisitions, par exemple, un nombre d'images entre 70 et 100, un angle de tilt maximum de l'ordre de 75° et un grandissement suffisamment important, des valeurs de la résolution 3D approchant le nanomètre sont envisageables pour le mode de tomographie TEM et même inférieure au nanomètre dans le mode correspondant STEM.

En revanche, en tomographie EFTEM la situation est sensiblement différente. Tout d'abord, à cause du fait qu'on enregistre plusieurs images filtrées à chaque angle de tilt pour lesquelles on utilise des temps d'exposition plus grands qu'en TEM classique, le nombre d'angles de tilt sondés se trouve considérablement réduit. Ceci induit une forte détérioration de la résolution 3D de l'approche tomographique. Notons que, pour envisager une résolution inférieure à 10 nm, il faut que ce nombre soit cependant supérieur à 50. Ensuite, la résolution dans les images de la série de projections élémentaires est généralement plus faible que celles des images 2D en TEM classique. En effet, en plus du fait que le rapport signal sur bruit est plus faible qu'en TEM, la résolution peut être fortement dégradée par une imprécision du calcul des cartographies 2D. D'autre part, même en mode cartographie 2D, la résolution EFTEM dépend des conditions d'utilisation du microscope mais également de celles du spectromètre : la taille du pixel sur la caméra, tension d'accélération, coefficient d'aberration chromatique et surtout l'angle de collection et la largeur des fenêtres énergétiques choisies pour enregistrer les images filtrée). La valeur théorique de cette résolution R_{EFTEM} peut être

calculée en utilisant les relations proposées par Krivanek⁵⁵ qui ont été en particulier implémentées sous la forme d'un script dans Digital Micrograph par Shen-Chuan Lo.⁵⁶ Précisons que, en utilisant les spectromètres classiques qui équipent aujourd'hui les microscopes TEM, une résolution en mode EFTEM inférieure au nanomètre n'est pas vraiment envisageable.

Afin de déterminer la résolution spatiale en tomographie analytique $R_{analytique}$, il faut évidemment combiner la résolution dans les projections élémentaires utilisées pour le calcul du volume (il s'agit de la résolution R_{EFTEM} définie ci-dessus) avec la résolution de l'approche tomographique (R_{3D}). Il est clair que l'on doit obtenir une valeur totale supérieure au nanomètre, qui représente en gros la limite de résolution du mode EFTEM à deux dimensions. La manière la plus simple de combiner les deux résolutions, en sachant que le long de l'axe de tilt (x) intervient uniquement la résolution des images 2D et que celle de l'approche tomographique intervient plutôt dans le plan perpendiculaire (yz), est traduite par la relation :

$$R_{analytique} = \sqrt{R_{EFTEM}^2 + R_{3D}^2}$$

Une deuxième méthode d'estimation de la résolution 3D en mode analytique est purement empirique, par conséquent très subjective. L'idée est de déterminer le diamètre du plus petit détail qu'on arrive encore à résoudre dans la cartographie chimique 3D relative qui est la représentation combinée des différentes cartographies élémentaires représentées en mode RGB. Bien sûr, il faut regarder dans la direction susceptible de présenter la moins bonne résolution, en particulier celle du faisceau électronique incident. Pour savoir si l'inhomogénéité de composition présente sur la cartographie chimique 3D correspond vraiment à un détail physique donné, on peut prendre comme référence la reconstruction représentative de la densité moyenne, qui possède inévitablement une meilleure résolution.

2.7 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons donc présenté les différents modes de tomographie qui peuvent être aujourd'hui mis en place dans un microscope électronique, chacun avec ses atouts, inconvénients et difficultés de mise en œuvre. Ils correspondent en fait aux différents modes de travail en microscopie électronique qui sont compatibles avec une approche tomographique. La condition essentielle est que l'exigence de la tomographie en termes de relation de proportionnalité entre l'intensité des images de la série de tilt utilisée pour le calcul et le signal d'intérêt soit satisfaite. Une attention particulière a été donnée à la

présentation de la tomographie EFTEM et de la tomographie à froid, modes de travail que nous sommes les premiers à avoir explorés dans le domaine des nanomatériaux avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. Ensuite, les particularités de ces modes ont été discutées ensemble, afin de donner quelques éléments de comparaison qui peuvent être très utiles lorsqu'il s'agit de choisir le mode de travail le plus adapté pour résoudre une problématique donnée. Finalement, nous avons proposé quelques démarches à utiliser pour l'estimation de la résolution spatiale dans les reconstructions volumiques, en sachant que dans la suite de ce chapitre nous allons nous intéresser souvent à la détermination de l'information ultime pour un mode de travail donné.

Dans son ensemble, ce chapitre illustre combien l'apport de la tomographie électronique à l'étude des nanomatériaux et des nanostructures peut être important, en raison essentiellement de la multitude d'informations qu'elle peut révéler suite à son application dans ses différents modes.

Références bibliographiques du chapitre

- 1** Muller W. H., Koster A.J., Humbel B. M., Ziese U., Verkleij A. J., van Aelst A. C., van der Krift T. P., Montijn R. C., Boekhout T., *Automated electron tomography of the septal pore cap in Rhizoctonia solani*, Journal of Structural Biology, **2000**, 131,10-18.
- 2** De Jong K. P., Koster A. J., *Three-dimensional electron microscopy of mesoporous materials - Recent strides towards spatial imaging at the nanometer scale*, ChemPhysChem, **2002**, 3, 776.
- 3** Friedrich H., Sietsma J. R. A., deJongh P. E., Verkleij A. J., de Jong K. P., *Measuring location, size, distribution, and loading of NiO crystallites in individual SBA-15 pores by electron tomography*, J.Am.Chem.Soc., **2007**, 129, 10249.
- 4** Ersen O., Werckmann J., Houille M., Ledoux M. J., Pham-Huu C., *3D Electron Microscopy Study of Metal, Particles Inside Multi walled Carbon Nanotubes*, NanoLetters, **2007**, 7, 1898.
- 5** Janssen A. H., Koster A. J., deJong K. P., *Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y*, Angew. Chem. Int. Ed., **2001**, 40, 1102.
- 6** Lai G., Hirayama T., Fukuhara A., Ishizuka K., Tanji T., Tonomura A., J. Appl. Phys., **1994**, 75, 4593.
- 7** Twitchett-Harrison A. C., Yates T. J. V., Newcomb S. B., Dunin-Borkowski R. E., Midgley P. A., NanoLetters, **2007**, 7, 2020.
- 8** Midgley P. A., Weyland M., *3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography*, Ultramicroscopy, **2003**, 96, 413.
- 9** Mobus, G., Inkson ,B .J., *Three-dimensional reconstruction of buried nanoparticles by element-sensitive tomography based on inelastically scattered electrons*, Appl. Phys. Lett., **2001**, 79, 1369.
- 10** Mobus G., Doole R. C., Inkson B. J., *Spectroscopic electron tomography*, Ultramicroscopy **2003**, 96,433.
- 11** Kolb U., Gorelik T., Kubel C., Otten M. T., Hubert D., *Towards automated diffraction tomography: Part I—Data acquisition*, Ultramicroscopy, **2007**, 107, 507.
- 12** Kolb U., Gorelik T., Otten M. T., *Towards automated diffraction tomography. Part II—Cell parameter determination*, Ultramicroscopy, **2008**, 108, 763.
- 13** Friedrich H., McCartney M. R., Buseck P. R., *Comparison of intensity distributions in tomograms from BF-TEM, ADF-STEM, HAADF-STEM, and calculated tilt series*, Ultramicroscopy, **2005**, 106, 18.
- 14** Cervera Gontard L., Dunin-Borkowski R. E., Chong R. K. K., Ozkaya D., Midgley P.A., J. Phys: Conf. Ser. **2006**, 6, 203.

-
- 15** Koster A. J., Ziese U., Verkleij A. J., Janssen A. H., deJong K. P., *Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy: A Novel Imaging and Characterization Technique with Nanometer Scale Resolution for Materials Science*, J. Phys. Chem. B, **2000**, 104, 9368.
- 16** Ersen O., Hirlimann C., Drillon M., Werckmann J., Tihay F., Pham-Huu C., Crucifix C., Schultz P., *3D-TEM characterization of nanometric objects*, Solid State Sciences, **2007**, 9, 1088-1098.
- 17** Gatan Digital Micrograph, Help.
- 18** Ellegaard C., Hansen A. E., Haaning A., Hansen K., Marcuseen A., Bohr T., Hansen J. L., Watanabe S., *Electron microscopy image enhanced*, Nature, **1998**, 392, 768-769.
- 19** Nellist P.D., Pennycook S.J., *Incoherent imaging using dynamically scattered coherent electrons*, Ultramicroscopy, **1999**, 78, 111-124.
- 20** James E.M., Browning N.D., *Practical aspects of atomic resolution imaging and analysis in STEM*, Ultramicroscopy, **1999**, 78, 125-139.
- 21** Browning N.D., James E.M., Kishida K., Arslan I., Buban J.P., Zaborac J.A., Pennycook S.J., Xin Y., Duscher G., *Scanning transmission electron microscopy: an experimental tool for atomic scale interface science*, Rev.Adv.Mat.Sci, **2000**, I, 1-26.
- 22** Bleloch A., Lupini A., *Imaging at the picoscale*, Materials Today, **2004**, 42.
- 23** Hetherington C., *Aberration correction for TEM*, Materials Today, **2004**, 50.
- 24** Nellist P.D., Behan G., Kirkland A. I., Hetherington J.D., *Confocal operation of a transmission electron microscope with two aberration correctors*, Applied Physics Letters, **2006**, 89, 124105.
- 25** Grimm R., Typke D., Baumeister W., *Improving image quality by Zero-loss energy filtering: quantitative assesment by means of image cross-correlation*, Journal of Microscopy, **1998**, 190, 339-349.
- 26** Gubbens A. J., Krivanek O. L., *Application of a postcolumn imaging filter in biology and materials science*, Ultramicroscopy, **1993**, 146-159.
- 27** R.F. Egerton, *Electron energy – loss spectroscopy in the electron microscope (second edition)*, Kluwer Academic/ Plenum Publisher, New-York and London, Edition: 2nd Revised edition, **1996**, page 305.
- 28** 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.
- 29** Aronova M. A., Kim Y. C., Harmon R., Sousa A. A., Zhang G., Leapman R.D., *Three-dimensional elemental mapping of phosphorus by quantitative electron spectroscopic tomography (QuEST)*, Journal of Structural Biology, **2007**, 160, 35–48.
- 30** Friedrich H., de Jongh P. E., Verkleij A.J., de Jong P. K., *Electron Tomography for heterogeneous Catalysts and related Nanostructured materials*, Chemical Review, **2009**.

- 31** Ersen O., Hirlimann C., Drillon M., Werckmann J., Tihay F., Pham-Huu C., Crucifix C., Schult P., *3D-TEM characterization of nanometric objects*, Solid State Science, **2007**, 9, 1088-1098.
- 32** O. Ersen, J. Werckmann, M.Houllé, M-J. Ledoux, and C. Pham-Huu, *3D Electron Microscopy Study of Metal Particles Inside Multiwalled Carbon Nanotubes*, NanoLett., **2007**, 7, 1898.
- 33** Ersen O., Bégin B., Houllé M., Amadou J., Janowska I., Grenèche J. M, Crucifix C., Pham-Huu C., *Microstructural Investigation of Magnetic CoFe₂O₄ Nanowires inside Carbon Nanotubes by Electron Tomography*, NanoLetters, **2008**, 8,4,1033-1040.
- 34** Castillejos E., Deboutti P. J., Roiban L., Solhy A., Martinez V., Kihn Y., Ersen O., Philippot K., Chaudret B., Serp P., *An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of Confinement on Their Catalytic Performance*, Angew.Chem. **2009**, 121, 2567–2571.
- 35** Hohmann-Marriott M.F., Sousa A. A., Azari A. A., Glushakova S., Zhang G., Zimmerberg J., Leapman R. D., *Nanoscale 3D cellular imaging by axial scanning transmission electron tomography*, Nature Methods, **2009**, 6, 729- 732.
- 36** Colliex C., Manoubi T., Krivanek O.L., *EELS in the Electron Microscopy A review of present trends*, Journal of Electron Microscopy, **1986**, 35, 307-313.
- 37** Bayle Guillemaud P., Radtke R., Sennour M., *Electron spectroscopy imaging to study ELNES at a nanoscale*, Journal of Microscopy, **2003**, 210, 66-73
- 38** Jarausch K., Thomas P., Leonard D. N., Twesten R., Booth C. R., *Four-dimensional STEM-EELS: enabling nano-scale chemical tomography*, Ultramicroscopy, **2009**, 109, 326-337.
- 39** Sadan M.B., Houben L., Wolf S.G., Enyashin S., Seifert G., Tenne R., Urban K., *Toward Atomic-Scale Bright-Field Electron Tomography for the Study of Fullerene- like Nanostructures*, NanoLetters, **2008**, 8, 3, 891-896.
- 40** Jinschek J. R., et al., *3-D reconstruction of the atomic position in a simulated gold nanocrystal based on discret tomography: prospect of atomic resolution electron tomography*, Ultramicroscopy, **2008**, 108, 589-604.
- 41** Saghi Z., Xu X., Möbus G., *Model based atomic resolution tomography*, Journal of Applied Physics, **2009**, 106, 024304.
- 42** Mastronarde D. N., *Dual-axis tomography: An approach with alignment methods that preserve resolution*, J.Struct.Biol. **1997**, 120, 343–352.
- 43** http://www.gatan.com.imaging/dig_micrograph.php.
- 44** <http://bio3d.colorado.edu/imod/doc/usingEtomo.html>.
- 45** Kremer J. R., Mastronarde D.N., McIntosh J. R., *Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using Imod*, Journal of Structural Biology, **1996**, 116, 71-76.
- 46** Mastronarde D. N., *Fiducial Marker and Hybrid Alignment Methods for single and double-axis Tomography- Electron Tomography*, ed.by J.Frank, Springer, New York, 2nd edition, 163-185.

-
- 47** Messaoudii C., Boudier T., Schancez Sorzano C.O., Marco S. *TomoJ: tomography software for three-dimensional reconstruction in transmission electron microscopy*, BMC Bioinformatics, **2007**, 6, 288.
- 48** Boudier T., Lechère J. P., Frébourg G., Messaoudi C., Mory V., Colliex C., Gail F., Marco S., *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, **2005**, **151**, 151–159.
- 49** <http://u759.curie.u-psud.fr/software/u759.html>
- 50** <http://www.Slicer3D.org>
- 51** <http://www.digisens.fr>
- 52** <http://www.inria.fr>
- 53** <http://www.nvidia.com>
- 54** Sousa, D., Grigorieff, N., *Ab initio resolution measurement for single particle structures*, Journal of Structural Biology, **2007**, 157, 1, 201-210.
- 55** Krivanek O.L., et al, Journal of Microscopy, 1995, 180, 277.
- 56** Lo S.C., *Spatial Résolution of ESI images*, Material Research Lab., **2004**.
http://www.felmi-zfe.tugraz.at/dm_scripts.

CHAPITRE III

Nanomatériaux céramiques et carbonés

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats obtenus par tomographie électronique, appliquée dans différents modes, à deux types d'échantillons appartenant à la famille des nanomatériaux céramiques et carbonés. Il s'agit d'échantillons typiques, susceptibles d'être utilisés comme support de catalyseurs dans le domaine de la catalyse hétérogène. Plus particulièrement, le premier système étudié est *le carbure de silicium en phase β (β -SiC)*, un nanomatériau céramique très utilisé en catalyse hétérogène pour ses caractéristiques spécifiques, qui seront présentées au fur et à mesure du sous-chapitre correspondant. Le deuxième système étudié par tomographie électronique concerne *les nanotubes de carbonés dopés à l'azote* qui sont de plus en plus étudiés dans différents domaines, parmi lesquels la catalyse hétérogène, pour leurs propriétés physico-chimiques remarquables. Ces propriétés peuvent être modulées par l'insertion d'atomes d'azote dans les plans graphitiques ; dans ce cas, il est apparu très utile de déterminer la distribution de ces atomes dopants à 3D par rapport à la morphologie typique d'un tel nanotube, qui est de type « bambou ». Comme on le verra au cours de ce chapitre, pour ces deux types de systèmes l'utilisation de la tomographie électronique dans ses différents modes (TEM, STEM, EFTEM) nous a permis d'obtenir des informations de premier ordre sur leurs caractéristiques chimiques et morphologiques, qui présentent l'avantage d'être résolues dans les trois dimensions de l'espace.

Précisons que tous les résultats qui vont être exposés dans ce chapitre ont été obtenus en collaboration avec le groupe de Cuong Pham-Huu du Laboratoire de Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de Strasbourg qui ont beaucoup travaillé sur la synthèse de ces nanostructures.

3.1 Intérêt de l'application de la tomographie électronique aux nanomatériaux carbonés et céramiques étudiés pour la catalyse hétérogène

De nos jours, la catalyse hétérogène a un impact considérable sur le développement économique et environnemental des pays industriels, ce qui se traduit également par l'existence de voies de synthèse nombreuses et variées des matériaux susceptibles d'être utilisés comme support de catalyseurs. Depuis 1550 avant Jésus-Christ, lorsque le phénomène d'adsorption sur le charbon poreux a été observé pour la première fois, dans le domaine de la catalyse hétérogène plusieurs classes de matériaux ont été étudiées ; il s'agit par exemple des *matériaux carbonés*, du charbon actif, aux *nanotubes* et les nanofibres de carbone), des *matériaux céramiques*, comme l'alumine, la silice, le *carbure de silicium* ou l'oxyde de titane, ou encore *des matériaux composites*. Dans ce contexte, en sachant qu'aujourd'hui la plupart des unités industrielles de catalyse utilisent encore des supports traditionnels, constitués d'extrudés de charbon actif ou d'alumine, il serait certainement très intéressant d'essayer d'exploiter également les propriétés des nouveaux matériaux récemment développées comme par exemple le carbure de silicium de structure mésoporeuse, les nanotubes de carbone ou encore les nanomatériaux composites.

Souvent utilisés à l'état solide sous forme de poudre ou d'extrudé de morphologie et de dimension ajustable selon l'application, ces supports doivent satisfaire un grand nombre de critères. Premièrement, comme dans le domaine de la catalyse les réactions d'intérêt se produisent à la surface d'un matériau qui joue le rôle du catalyseur, il est très important de disposer d'un grand nombre des sites catalytiques par unité de surface du matériau catalyseur, mais il faut aussi que ces sites soient *accessibles* facilement pour les réactifs. À ce sujet, le support doit bénéficier d'une *grande surface spécifique* qui doit, de plus, être accessible pour favoriser la dispersion de la phase active. Notons que sur ce support, la taille des particules composant la phase active doit être de l'ordre de quelques nanomètres, pour augmenter la proportion des atomes situés en surface par rapport à ceux qui se trouvent à l'intérieur et obtenir ainsi un nombre important de sites catalytiques. Deuxièmement, il est recommandé que l'interaction entre le support et la phase active soit la plus forte possible, afin de stabiliser les nanoparticules sur la surface du support et éviter leur relargage dans le réacteur catalytique. De plus, le support doit avoir d'une part une bonne *inertie chimique* par rapport aux produits réactifs pour éviter sa modification ou l'empoisonnement de la phase active et d'autre part, une *conductivité thermique* élevée pour résister à la température à laquelle les

réactions se produisent qui est parfois relativement élevée. Une autre propriété clé du matériau du support est *sa résistance mécanique* qui doit être assez bonne pour permettre sa manipulation, en sachant qu'il est très souvent soumis à des vibrations, comme par exemple dans les pots d'échappement des voitures, ou à des réactions très rapides. En général, cette caractéristique peut être renforcée en considérant un support avec une certaine porosité. Finalement, mise à part l'amélioration des propriétés mécaniques du support, il faut essayer également de réduire son usure dans le temps pour maximiser sa durée de vie.

Parmi les différents types de supports catalytiques, ceux qui sont synthétisés à base de matériaux céramiques sont de loin les plus répandus dans le domaine de la catalyse. Parmi ceux-ci, le ***carbure de silicium de phase beta (β -SiC)*** de morphologie poreuse est un nouveau matériau qui, grâce à ses caractéristiques spécifiques, est très approprié pour son utilisation comme support en catalyse. En effet, il présente une structure poreuse qui lui confère une grande surface spécifique, ainsi que les autres caractéristiques nécessaires à ce type d'utilisation : conductivité thermique élevée, résistance à l'oxydation, tenue mécanique forte et inertie chimique très grande. Plus particulièrement, sa structure poreuse composée de micropores et de macropores facilite l'accessibilité des réactants aux sites catalytiques. En tenant compte de toutes ces caractéristiques, ce matériau nanostructuré devient l'un de meilleurs candidats pour remplacer les supports traditionnels utilisés jusqu'à présent dans les différentes réactions catalytiques.

Le deuxième type de matériau étudié dans ce travail et susceptible d'être utilisé comme support catalytique dans le domaine de la catalyse concerne les ***nanotubes de carbone***. Ils ont été découverts en 1991 par Simio Iijima¹ et depuis ces systèmes ont connu un intérêt croissant dans une multitude de domaines, en raison de leurs propriétés physico-chimiques remarquables. Concernant leur éventuelle utilisation en tant que supports catalytiques, ils présentent une grande surface spécifique, une conductivité thermique élevée et de plus la cavité du tube semble être facilement accessible. De plus, l'inertie chimique et la tenue mécanique qui les caractérisent leur confèrent la stabilité nécessaire à la plupart des applications catalytiques. Une autre caractéristique essentielle qui les fait considérer comme matériaux pour les futurs supports catalytiques est leur excellente conductivité thermique. Il est important de préciser ici que toutes ces caractéristiques et propriétés sont cependant fortement dépendantes de la longueur des tubes, de leur diamètre, de la cristallinité ainsi que du fait qu'ils soient ouverts ou non.

Pour pouvoir optimiser les caractéristiques et les propriétés de ces nanostructures et synthétiser des matériaux toujours plus innovants, leur caractérisation détaillée à l'échelle du

nanomètre est indispensable. En sachant qu'il s'agit de nanomatériaux organisés et structurés à 3D, la seule technique capable de fournir les informations d'intérêt est la tomographie électronique. Utilisée dans ses différents modes (TEM, STEM ou EFTEM) qui ont été tous présentés dans le chapitre précédant, elle permet tout d'abord de déterminer des informations de nature morphologique ou concernant la structure interne de ces matériaux. Si ces matériaux sont utilisés comme support pour déposer une autre phase de numéro atomique différent, la tomographie électronique peut être utilisée pour déterminer la localisation spatiale, les caractéristiques de forme ou pour résoudre l'interface de séparation entre cette phase supportée et le support. Il s'agit par exemple de nanoparticules métalliques insérées à l'intérieur des nanotubes ou accrochées sur leur surface externe, ou encore déposées dans la porosité bimodale du β -SiC. Une information encore plus intéressante qui peut être déduite par tomographie électronique concerne la détermination de la distribution 3D des différents éléments chimiques dans un matériau. Pour l'obtenir, il faut ajouter la sélectivité chimique à l'approche tomographique, ce qui revient à coupler la tomographie avec la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons, ou plus précisément avec l'imagerie par énergie filtrée en TEM (*EFTEM*). En conséquence, l'application de la tomographie électronique dans ses différents modes à l'étude des nanomatériaux permet aujourd'hui d'obtenir de multiples informations résolues à 3D et de nature très variée : morphologique, chimique, concernant la distribution spatiale des différents composant ou encore l'organisation spatiale des différentes entités nanométriques dans l'espace.

Dans la suite du chapitre, nous présenterons l'étude par tomographie électronique de deux types différents de nanomatériaux à base de carbone, le carbure de silicium et les nanotubes de carbone dopés à l'azote. Pour ces deux types d'échantillons, la structure, la morphologie et la composition chimique seront déterminées en combinant les approches tomographiques avec les autres techniques plus « traditionnelles » d'étude des nanomatériaux.

3.2 Le Carbure de Silicium de phase β (β -SiC)

Le carbure de Silicium a été synthétisé pour la première fois en 1885 par Acheson² qui a réussi à déposer une couche de SiC en faisant interagir le dioxyde de silicium avec le carbone. Depuis le début du 19^{ème} siècle, il a commencé à être synthétisé en plus grandes quantités, et son spectre d'applications s'est au fur et à mesure diversifié. Il a d'abord été utilisé comme matériau abrasif et sa grande dureté lui a conféré toujours d'utilisations, comme par exemple dans la fabrication des freins d'automobiles. Dans un autre contexte, le carbure de silicium a aujourd'hui beaucoup d'applications dans le domaine de la microélectronique, où il est utilisé comme composant dans les diodes électro³ ou photoluminescentes⁴ ou dans des applications à très haute température pour l'électronique des moteurs d'automobiles et d'avions, pour les équipements pour la recherche pétrolière, ou encore dans le domaine de l'électronique de puissance.

Concernant la synthèse de ce matériau, il existe dans la littérature une gamme très variée de méthodes qui peuvent être classées en fonction des caractéristiques obtenues pour le produit de synthèse fini, mais également, dans le domaine de la catalyse hétérogène, en fonction des applications envisagées. À ce sujet, les deux dernières décades ont été dédiées au développement de nouvelles méthodes de synthèse et à l'amélioration des méthodes existantes afin d'obtenir un matériau de grande surface spécifique (supérieure à 20 m²/g). Parmi ces méthodes, on peut énumérer :

- a) la réaction à l'état solide qui permet d'obtenir du carbure de silicium avec une surface de 100 m²/g ;^{5, 6, 7}
- b) la réaction en phase gazeuse qui permet de faire croître des germes de SiC dans une atmosphère gazeuse sous chauffage. Cette méthode permet de synthétiser du carbure de silicium avec une surface de 200 m²/g et une taille de particules comprise entre 10 et 100 nm ;⁸
- c) la réaction gaz - solide qui a été développée récemment et permet l'obtention de SiC avec une surface spécifique d'environ 50 m²/g.⁹

Un autre paramètre qui doit être considéré dans la synthèse, concerne la pureté du matériau obtenu. À ce sujet, la méthode de *carboréduction*¹⁰ de la silice est très connue dans la littérature car elle permet de combiner du carbone et de la silice dans un four équipé d'une résistance en graphite à travers une réaction qui se produit à des températures comprises entre 1600 et 2500°C. Le seul désavantage de cette méthode est que les cristaux obtenus ont une

pureté variable qui dépend fortement de l'endroit où la silice est placée par rapport à la position de la résistance électrique. Une autre méthode qui permet d'obtenir des monocristaux de SiC, mais cette fois-ci de plus haute pureté, est basée sur la transformation de phase de type sublimation qui se produit dans une atmosphère d'argon dans des conditions de très haute température¹¹ (2500°C) et pression.

Concernant sa structure cristallographique, le composé carbure de silicium comporte un peu plus de 170 structures cristallographiques différentes, appelés polytypes¹². Toutes ces différents variantes de SiC sont constituées d'empilements de bicouches élémentaires Silicium-Carbone qui sont identiques quelle que soit la structure considérée. La différence provient de la manière d'empiler ces bicouches constituées d'un plan compact de silicium superposé à un plan de carbone. Parmi les différentes structures possibles, il existe deux composés qui ont été le plus étudiés et utilisés dans des applications typiques, comme par exemple dans le domaine de la catalyse. Il s'agit de la structure cristallographique hexagonale compacte, dont les polytypes correspondants sont 4H-SiC et 6H-SiC, et de la structure cristallographique cubique à faces centrées de type blende avec le polytype 3C-SiC. Le polytype 6H-SiC est connu dans la littérature comme le composé α -SiC, tandis que le 3C-SiC est dénommé β -SiC. Leurs structures cristallographiques sont schématisées dans la Figure 3.1. Notre étude porte sur β -SiC.

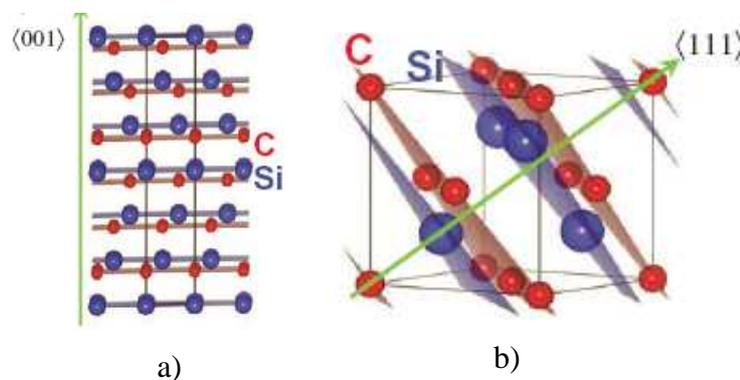


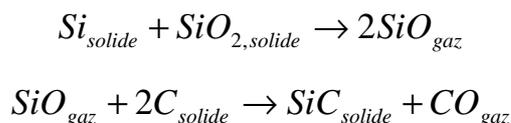
Figure 3.1 : Représentation des structures cristallographiques des composés de type : a) α -SiC (plusieurs cellules élémentaire sont représentées, pour mettre en évidence l'empilement le long de la direction [001] ; b) β -SiC (une seule maille élémentaire est représentée, illustrant l'empilement des bicouches élémentaires de Si et C le long de la direction [111]).

Le composé α -SiC de structure hexagonale compacte peut être obtenu en utilisant la méthode de sublimation à très haute températures,¹³ qui conduit à un matériau présentant une morphologie caractérisée par la présence d'une multitude des canaux poreux et une structure comportant un grand nombre de dislocations et de joints de grains. En revanche, pour synthétiser le composé de structure cubique β -SiC, il faut travailler à des températures plus

bases (inférieure à 1500°C et l'une des méthodes est la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD));¹⁴ plus particulièrement, cette méthode permet de synthétiser les différents types de structures, avec une pureté du produit final qui peut être aussi contrôlée, en ajustant convenablement les différents paramètres de synthèse.

Caractéristiques du composé β -SiC utilisé dans nos études

Plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées ces dernières années afin d'obtenir le composé SiC de cette structure cristallographique. Parmi elles, la plus connue est la méthode de synthèse à mémoire de forme (Shape Memory Synthesis, SMS).¹⁵ Sa principale particularité est liée au fait qu'elle permet de synthétiser un matériau de grande surface spécifique (entre 20 et 200 m²/g), susceptible donc d'être utilisé comme support de catalyseurs et qu'elle permet de plus de garder les caractéristiques du précurseur utilisé dans la réaction. C'est un procédé de synthèse de type « gaz-solide » qui fait intervenir des vapeurs de SiO et une source de carbone dans une atmosphère inerte. La réaction peut se traduire par les relations suivantes :



La réaction se produit à une température de 1300°C environ et permet la transformation d'un matériau amorphe, le carbone, en un matériau cristallin, le β -SiC, de haute pureté sans perdre ses caractéristiques macroscopiques, et qui présente de plus une porosité dictée par le type de précurseur utilisé. Ainsi diverses formes macroscopiques du composé β -SiC peuvent être obtenues, comme illustré dans la Figure 3.2.

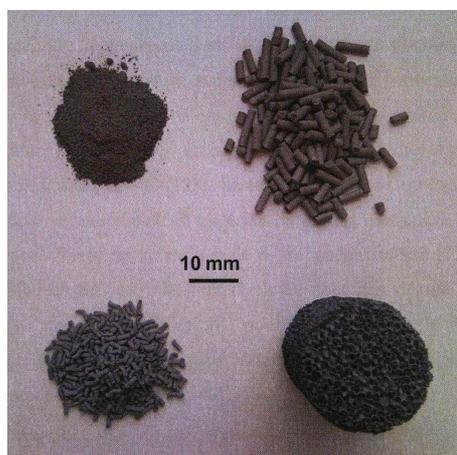


Figure 3.2 : Image illustrant quelques exemples typiques de formes macroscopiques sous lesquelles le composé de type β -SiC peut être synthétisé par la méthode de synthèse à mémoire de forme.

La présence de la porosité et le fait que la forme macroscopique de départ est maintenue peut s'expliquer en analysant la succession d'étapes que cette réaction implique ; en effet, un atome de carbone interagit avec une molécule de SiO et substitue un atome de Si évitant ainsi l'écroulement de la macrostructure. Le CO généré est éliminé au fur et à mesure permettant ainsi la formation du SiC cristallin. Le contrôle de la pression de diffusion du CO dans le solide ainsi que la température qui dicte le degré de cristallinité du matériau influence la porosité du support.⁶

Parmi les principales caractéristiques qui rendent le composé β -SiC très approprié à son utilisation en tant que support de catalyseurs en catalyse hétérogène on trouve :

- **Forme macroscopique** prédéfinie qui peut être de type extrudé, poudre ou mousse ;
- **Structure poreuse** composée de mésopores et de macropores ;
- **Surface spécifique élevée** ($>20 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport au composé α -SiC ($0,1 - 1 \text{ m}^2/\text{g}$)²; très bénéfique pour le dépôt et la dispersion de la phase active ;
- **Présence d'une couche fine de SiO** à la surface du SiC (quelques nanomètres d'épaisseur) qui s'avère aussi être très bénéfique pour la dispersion de la phase active ;
- **Porosité accessible de ce matériau**, ce qui facilite le dépôt de la phase active déposée sur ce support, la rend accessible et favorise aussi la diffusion des réactifs durant les réactions ;
- **Inertie chimique**, l'une des caractéristiques les plus intéressantes du SiC est sa résistance aux acides et aux bases. De plus, le SiC reste stable à haute température sous atmosphère inerte et présente une grande résistance à l'oxydation jusqu'à 800°C .⁹ ;
- **Résistance mécanique excellente**, comme l'illustre la valeur très élevée du module de Young (375 GPa), qui explique son utilisation en tant que matériau abrasif et de renfort mécanique;¹⁶
- **Conductivité thermique** relativement élevée ($3,6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour un monocristal et $4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les extrudés synthétisés par la méthode SMS).¹⁷

Quelques caractéristiques de deux polytypes de SiC correspondant aux composés α -SiC et β -SiC sont résumées dans le Tableau 3.1 et comparées à celles du silicium et du diamant.

Néanmoins, il faut souligner que du point de vue thermodynamique le composé β -SiC n'est pas stable aux conditions atmosphériques, car il réagit rapidement avec l'oxygène du milieu et forme une fine couche d'oxyde SiO₂. Cette couche de SiO₂ agit comme une barrière et empêche la propagation de l'oxydation dans l'ensemble du matériau, et ceci jusqu'à des températures relativement élevées de l'ordre du 800°C . Cependant, comme on va le montrer

dans la suite, cette couche n'a pas les mêmes caractéristiques sur toute la surface définie par la double porosité du β -SiC, ce qui influence la dispersion de la phase active déposée sur ce support. Dans ce contexte, pour établir des corrélations entre ces différents paramètres qui gouvernent l'utilisation de ce composé dans des applications catalytiques, une caractérisation la plus complète possible est indispensable; pour ce faire, nous faisons appel à la tomographie électronique dans ses différents modes, dont l'utilisation pour l'étude de ce matériau de morphologie 3D et de structure poreuse s'avère très adaptée.

	Si	3C-SiC	6H-SiC	Diamant
<i>Température de fusion (K)</i>	1690	Sublimation 2850	Sublimation > 2450	Changement de phase
<i>Paramètre de maille (Å)</i>	5,43	4,34	a : 3,1 c : 15,1	
<i>Conductivité thermique (W.cm⁻¹.K⁻¹)</i>	1,5	4	4,9	20
<i>Stabilité physique</i>	Bonne	Excellente		
<i>Température max d'utilisation (K)</i>	600	1200	1580	2800
<i>Dureté (kg.mm⁻²)</i>	1150	3300	2930	7000
<i>Durée de vie des porteurs minoritaires (s)</i>	2,5 10 ⁻³	10 ⁻⁹		

Tableau 3.1: Propriétés physiques du Si, du SiC (les composés de type β et α) et du diamant.

Les études effectuées sur le composé β -SiC préparé par la méthode SMS ont été réalisées en deux temps. Dans un premier temps, des informations sur sa morphologie et plus particulièrement sur les caractéristiques de son réseau poreux ont été obtenues en utilisant la tomographie en champ clair TEM; celle-ci nous a permis de résoudre également la distribution de la phase active sous forme de nanoparticules dans ce réseau poreux. Précisons que pour les échantillons contenant deux types de nanoparticules, la mise en place de la tomographie STEM avec l'acquisition en mode HAADF a été nécessaire, afin de résoudre séparément leurs distributions. La deuxième étude, un peu plus complexe à mettre en œuvre, a concerné l'utilisation de la tomographie en mode EFTEM pour obtenir des informations sur la distribution chimique 3D de l'oxygène à la surface du SiC, à corrélérer ensuite aux caractéristiques de son réseau poreux.

En sachant que la plupart des études présentées ici ont été réalisées par microscopie électronique, voici quelques précisions sur la méthode de préparation des échantillons pour les observations TEM : en partant des extrudés initiaux du β -SiC, ils ont été broyés, la poudre obtenue a été dispersée dans l'éthanol et passée aux ultrasons pendant quelques minutes.

Ensuite, une goutte de la suspension a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane très fine de carbone avec des trous de diamètre moyen 100 nm ; finalement, une deuxième goutte d'une solution contenant cette fois-ci des billes d'or d'un diamètre de 5 nm a été déposée. Ces billes seront utilisées comme points des repères dans la procédure d'alignement fin des images de la série de tilt.

3.2.1 Etude de la morphologie du β -SiC par tomographie TEM champ clair

Une des caractéristiques clé du composé β -SiC qui suscite son utilisation en tant que support catalytique est sa structure poreuse composée de mésopores et de macropores, dont l'origine est liée à la méthode de synthèse particulière. Jusqu'à présent, l'analyse de cette porosité a été réalisée en utilisant plutôt des techniques indirectes comme par exemple l'adsorption d'azote. Même si la présence de cette porosité a été ainsi mise en évidence, le désavantage de ces méthodes est qu'elles fournissent des informations moyennées sur l'ensemble de l'échantillon et leur interprétation nécessite la mise en place de modèles structuraux, ce qui est difficile à faire surtout pour les échantillons présentant une double porosité. Dans ce cadre, nous nous sommes proposé d'utiliser la tomographie électronique, pour déterminer la distribution en taille des pores, leur forme moyenne, ainsi que l'accessibilité au réseau poreux que ces pores définissent. Pour reconstruire le volume d'un nano-grain de ce matériau, nous avons choisi de partir d'une série d'images enregistrées en champ clair TEM. De plus, pour ce type de matériau, la contribution du contraste de diffraction à la reconstruction volumique à partir des images TEM en champ clair peut être négligée en première approximation, en sachant qu'on s'intéresse dans un premier temps uniquement à la morphologie de l'objet et non à des variations de densité ou de numéro atomique moyen à l'intérieur de ce matériau.

La Figure 3.3 présente trois images TEM extraites de la série de tilt enregistrée sur un agrégat de SiC. En les analysant individuellement, ces images donnent de premières informations sur la morphologie de ce matériau, apparemment composé de nanoparticules connectées les unes aux autres qui définissent un réseau poreux. Cependant, l'effet de superposition des différents détails sur une même image ne permet pas de résoudre les caractéristiques de cette porosité ou encore moins de les quantifier. En revanche, ce type d'analyse devient possible une fois que la représentation 3D de l'agrégat choisi a été obtenue à partir de la série de tilt par reconstruction. En effet, en analysant la reconstruction tomographique section par section (voir la Figure 3.4) à différents angles de vue, nous avons

pu facilement constater que l'ensemble des grains composant cet agrégat du SiC définissent un réseau poreux qui présente une double porosité. Précisons juste que dans les sections qui contiennent la direction du faisceau électronique incident (notées par XZ et YZ) la qualité de la reconstruction est moins bonne, à cause de la présence de la zone manquante d'information, mais la séparation du réseau poreux en deux types de pores est également visible. Le premier type de porosité est donné par les canaux restant libres entre les nanoparticules individuelles de SiC ; ces pores sont interconnectés et le sous-réseau poreux correspondant sera appelé dans la suite C_{pores} . Le deuxième type de porosité est défini par les pores qui sont situés à l'intérieur d'une même particule ; ces pores sont isolés les uns par rapport aux autres et débouchent généralement sur le réseau de canaux, en composant le deuxième sous-réseau poreux noté par la suite R_{pores} .

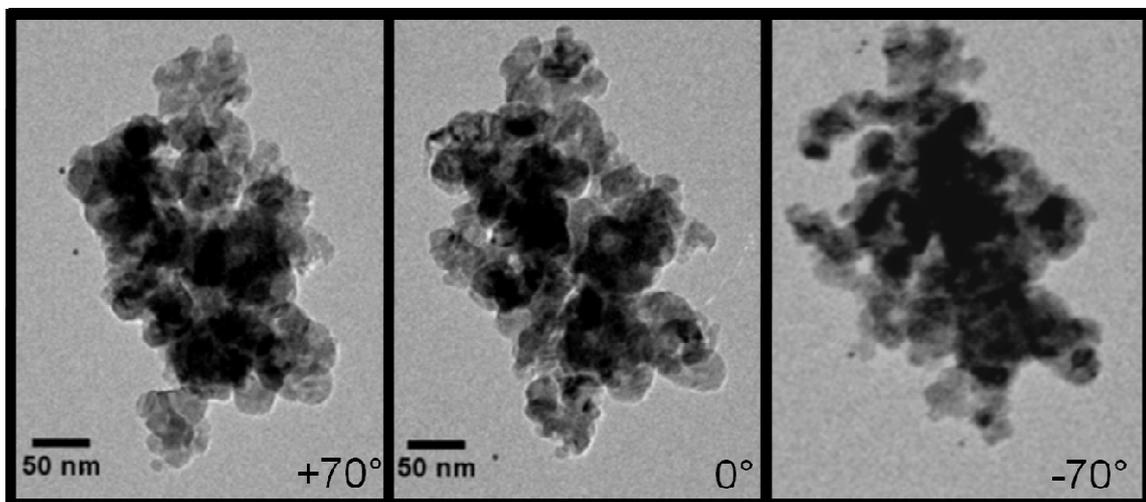


Figure 3.3 : Images TEM typiques extraites de la série de tilt utilisée pour le calcul de la reconstruction 3D d'un agrégat de SiC. Les images correspondent aux différents angles d'inclinaison : 0° , $+70^\circ$, -70° . Les points noirs représentent des billes d'or de taille calibrée (5nm), déposées avant l'acquisition sur la membrane supportant les agrégats de SiC et utilisées pour définir un réseau de points de référence, dans le but de mettre les images dans un même référentiel avant de calculer la reconstruction.

Une analyse quantitative de la reconstruction nous a permis de déterminer de manière assez précise les tailles moyennes des pores : ceux qui composent le sous-réseau R_{pores} ont une taille d'environ 12 nm, tandis que les autres définissant le sous-réseau C_{pores} sont beaucoup plus grands, de taille moyenne d'environ 55 nm. Comme ces valeurs sont bien différentes, nous pouvons conclure à ce stade que le composé β -SiC étudié présente une porosité bimodale, composée de méso- et macro-pores.

Pour représenter graphiquement l'ensemble de l'objet, il faut tout d'abord procéder à sa modélisation, ce qui revient à extraire les voxels qui le définissent de l'ensemble du volume calculé. Pour ce faire il faut utiliser une procédure de segmentation basée sur la

séparation des voxels en deux classes : le vide et le SiC, en fonction de leur niveau de gris. Une fois les voxels du SiC extraits, on peut créer un model 3D en calculant la surface de séparation du matériau avec le vide (voir la Figure 3.5a). Cette représentation tridimensionnelle nous donne une meilleure visualisation des deux porosités du support.

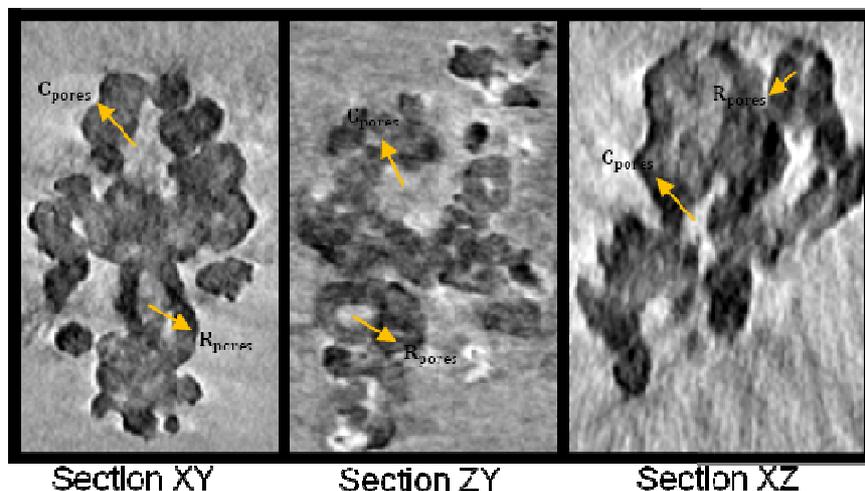


Figure 3.4 : Trois sections orthogonales typiques extraites de la reconstruction volumique d'un grain de SiC, illustrant l'existence de deux types de porosités. L'orientation spatiale de ces sections a été définie par rapport à la direction du faisceau incident, orienté le long de l'axe z, et à l'orientation de l'axe de tilt, il s'agit de l'axe x.

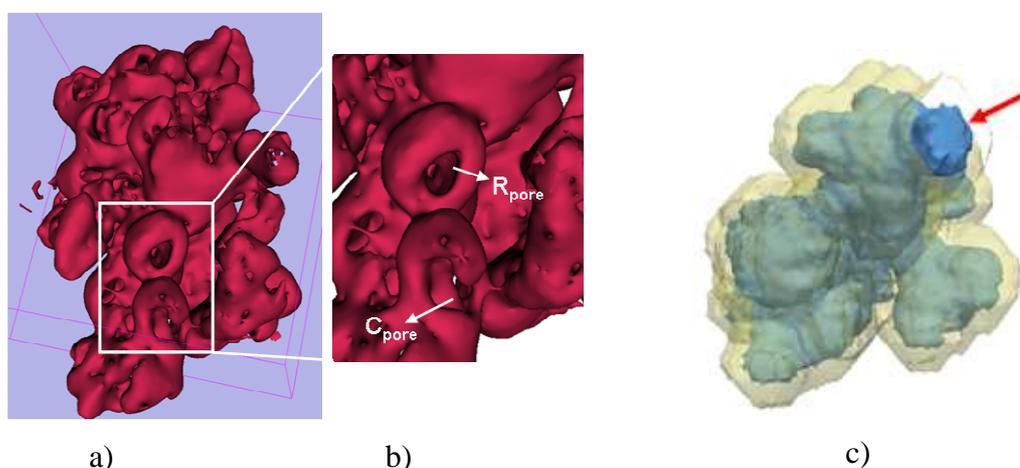


Figure 3.5 : a) Représentation 3D d'un nano-agrégat de β -SiC obtenue par tomographie électronique, mettant en évidence l'existence de deux types distincts de porosités. b) Représentation agrandie de la zone marquée par un carré blanc sur la figure a), illustrant la présence d'un pore isolé appartenant au sous-réseau R_{pore} . c) Représentation 3D du volume poreux défini par les deux types de pores à l'intérieur de l'agrégat analysé, dont la surface externe est représentée en jaune.

En regardant de plus près la modélisation obtenue pour cet agrégat (Figure 3.5b), on peut observer que les deux types des pores sont connectés entre eux. D'autre part, si la forme des pores du sous-réseau C_{pores} est assez arbitraire, (étant définie par la manière pour laquelle les différents grains s'assemblent), celle des mésopores du sous-réseau R_{pores} est plutôt cylindrique et ces pores présentent une seule entrée (voir la flèche rouge sur la Figure 3.5c).

Comme les caractéristiques des deux types de pores sont bien différentes et leur séparation assez évidente, l'analyse quantitative de la modélisation obtenue nous a permis aussi de séparer leurs contributions en termes de volume poreux et de surface spécifique. Ainsi, pour une porosité globale de l'ensemble de $40 \pm 5\%$, (il s'agit en fait de la proportion des pores enfermés à l'intérieur d'un volume défini par la surface externe moyenne de l'agrégat), les contributions des deux types de pores au volume poreux sont similaires.¹⁸ La Figure 3.5c offre une visualisation directe de la porosité au sein de la structure du SiC, dans laquelle les deux volumes poreux ont été représentés en bleu à l'intérieur de la surface externe moyenne de l'agrégat de SiC, représentée en jaune transparent. D'autre part, les contributions des deux sous-réseaux poreux à la surface spécifique totale de l'agrégat analysé ont été aussi déterminées : la porosité formée par les canaux interconnectés (les C_{pores}) contribue ainsi à la surface spécifique totale à hauteur de $11 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, alors que la contribution des pores enfermés dans les grains individuels du SiC (les R_{pores}) est de $8 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La valeur totale est en accord avec celle obtenue par la méthode BET (Brunauer, Emmett and Teller), qui a un caractère beaucoup moins local et est de $25 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.¹⁹ Les analyses complémentaires effectuées sur ce matériau sont reportées dans la Figure 3.6 et confirment les observations obtenues par tomographie. Plus particulièrement, les mesures de porosité réalisées par adsorption d'azote (Figure 3.6) ont indiqué que la porosité de ce matériau est composée exclusivement de mésopores et de macropores (qui définissent une porosité bimodale) et en plus qu'apparemment aucune microporosité ne serait présente.

Concernant l'origine de la présence des pores enfermées dans les grains individuels du SiC (le sous-réseau R_{pore}) qui est typique à ce matériau, elle est attribuée à la méthode de synthèse employée qui a été décrite antérieurement. Ainsi, on suppose que durant la phase de carburation, un atome de carbone migre du cœur vers les extrémités de la nanoparticule pour réagir avec le silicium (« Core Shrinking Model »²⁰). En considérant ce modèle, l'hypothèse qui peut être avancée est que l'accessibilité moindre des pores du sous-réseau R_{pores} pendant la phase de calcination favorise la formation d'une phase de type oxycarbure SiO_xC_y au sein de ces pores. En revanche, les pores correspondant aux canaux interconnectés qui se trouvent entre les différents grains (le sous-réseau C_{pores}) sont plus facilement oxydés que les pores du sous-réseau R_{pores} en raison de la diffusion plus importante de l'oxygène dans cette porosité. Le sous-réseau C_{pores} serait donc caractérisé par la présence d'une phase plus riche en oxygène, supposée être de composition proche de celle SiO_x , ne contenant donc pas de carbone. L'hypothèse de la présence sélective des composées de type SiO_xC_y et SiO_x aux surfaces définies par les R_{pores} et C_{pores} respectivement, a été confirmée par les analyses

chimiques de surfaces réalisées par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) sur une poudre obtenue à partir d'un extrudé du même échantillon. Les résultats sont reportés dans l'insert de la Figure 3.6a et illustrent la présence des deux composés de type oxycarbure (SiO_xC_y) et silice (SiO_x) dans des proportions équivalentes. Ceci est en accord avec le fait que les contributions des deux types de pores à la surface totale de cet agrégat poreux, obtenues suite à l'analyse tomographique quantitative, sont relativement similaires (11 et $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Finalement, les analyses par microscopie électronique en mode haute résolution ont permis l'observation directe de la présence d'une couche amorphe d'oxyde (SiO_xC_y ou SiO_x) qui couvre la surface de l'agrégat sur une épaisseur d'environ 3 nm .

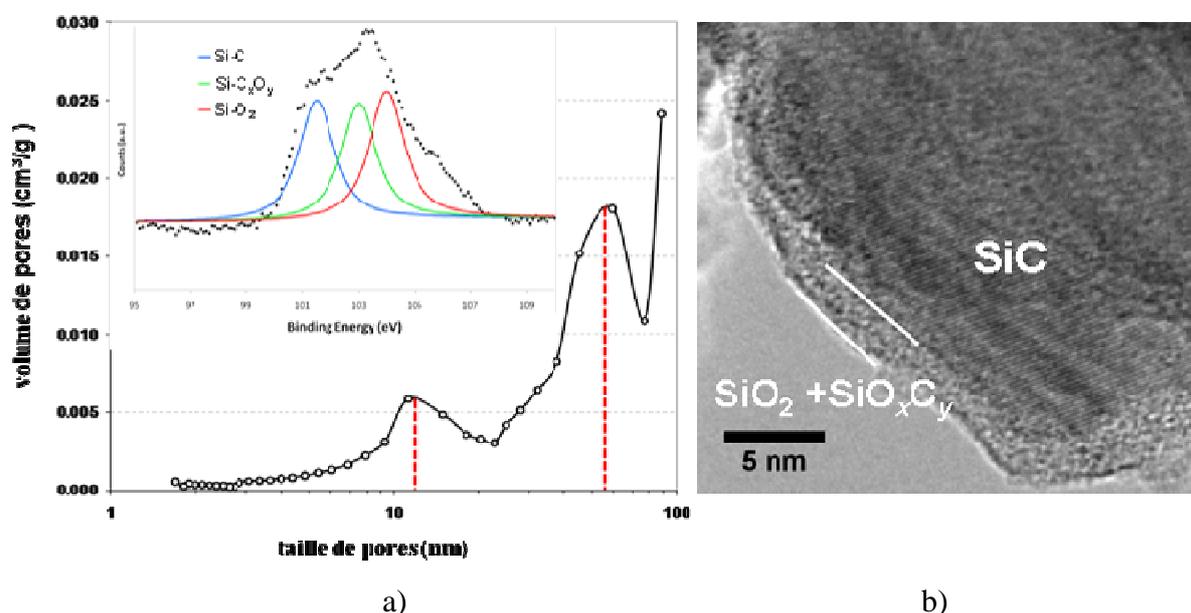


Figure 3.6 :a) Distribution en taille des pores obtenue par adsorption d'azote, illustrant la porosité bimodale du composé SiC étudié. Dans l'insert de la figure, le spectre XPS au seuil Si_{2p} est présenté ; il démontre la présence des composés de type SiO_x et SiO_xC_y à la surface du SiC . b) Image MET à haute résolution qui confirme la présence d'une couche amorphe d'oxyde de silicium en surface, d'environ 3 nm .

3.2.2 Étude par tomographie de la distribution spatiale de nanoparticules supportées sur le matériau β - SiC

Afin de mettre en évidence le bénéfice de l'utilisation du matériau β - SiC en tant que support de catalyseur, en particulier en ce qui concerne la dispersion et l'accessibilité des réactants à la phase active déposée sur ce type de support, plusieurs études ont été réalisées sur différentes familles d'échantillons. Il s'agit d'échantillons obtenus en déposant sur le support β - SiC préparé sous forme d'extrudé, différents types de catalyseurs sous forme de

nanoparticules (NPs) : du palladium (Pd), de l'oxyde de fer (Fe_3O_4), du cobalt (Co) ou encore du ruthénium (Ru). Pour obtenir ces matériaux modèles pour la catalyse, le support β -SiC a été imprégné avec la phase active correspondante en utilisant généralement deux solvants différents : le premier est une solution aqueuse (les échantillons seront notés « SiC_H₂O ») et le deuxième une solution à base d'éthanol (échantillons « SiC_EtOH »). Précisons que le but de l'étude de cette famille d'échantillon pour la catalyse est d'obtenir des matériaux catalytiques contenant plusieurs types de phases actives localisées à des endroits spécifiques du support ; pour ceci, l'une des solutions possible est de mettre à profit l'affinité des solvants utilisés pour l'imprégnation à la chimie de surface.

3.2.2.1 Localisation de NPs de Pd dans la porosité du support SiC

Etant données les caractéristiques du support déduites antérieurement et afin de tester dans un premier temps le rôle de la nature du solvant sur la localisation de la phase active, deux types de matériaux catalytiques modèles ont été préparés en considérant comme phase active des NPs de Pd. Le premier échantillon a été préparé en utilisant comme solvant une solution aqueuse (échantillon « SiC_H₂O »), tandis que pour le deuxième le solvant a été l'éthanol (échantillon SiC_EtOH). Dans les deux cas, pour obtenir le système Pd/SiC, le produit dissout dans le solvant a été un sel de palladium Pd (NO₃)₂ ; la solution obtenue a été utilisée pour remplir le volume de pores du support SiC. Finalement, pour obtenir les NPs métalliques de Pd, l'ensemble a été calciné 2h sous atmosphère inerte à 350°C et ensuite réduit 2h sous flux d'hydrogène à 350°C. Notons que si le but est uniquement de déterminer la distribution spatiale des nanoparticules de Pd, sans s'intéresser, par exemple, à leur forme, l'utilisation de la tomographie en champ clair TEM est largement suffisante.

A) NPs de Pd imprégnées en utilisant une solution aqueuse (SiC_H₂O)

La Figure 3.7a illustre trois images TEM extraites de la série de tilt utilisée pour calculer le volume de l'ensemble Pd/SiC ; la structure poreuse du support est encore une fois reconnaissable, ainsi que la présence des NPs de Pd. Cependant, en raison de l'effet de superposition inhérent à l'observation 2D lorsqu'on analyse un système 3D, leur localisation spatiale exacte par rapport à la porosité bimodale du support ne peut pas être révélée. En revanche, ceci devient possible, tout d'abord de manière qualitative, lorsqu'on analyse la reconstruction 3D de l'ensemble de l'objet section par section pour identifier individuellement la position de chaque particule de Pd par rapport au réseau poreux. En

regroupant les données sur l'ensemble des NPs, nous avons constaté qu'elles sont situées presque exclusivement, à plus de 90%, dans les canaux interconnectés qui composent le sous-réseau C_{pores} . À ce stade, on peut déjà supposer que ce dépôt sélectif est dû au fait que la solution aqueuse utilisée pour l'imprégnation mouille essentiellement la surface des macropores situés entre les grains et beaucoup moins la surface des mésopores du sous-réseau R_{pores} . En effet, par capillarité, la tension de surface élevée de l'eau (~ 73 mN/m) pourrait freiner le remplissage des pores de petite taille et de forme cylindrique qui présentent en plus une seule entrée. D'autre part, cette différence de mouillabilité entre la surface des pores C_{pores} et R_{pores} pourrait également avoir comme origine une différence d'état d'oxydation entre les deux surfaces, qui sera étudiée en détail dans la deuxième partie de ce chapitre. La Figure 3.7d présente la modélisation de l'ensemble obtenue par segmentation de la reconstruction et permet de mieux visualiser les positions de l'ensemble des NPs sur la surface proposée par les deux sous-réseaux poreux. Finalement, une dernière information que nous avons pu extraire concerne la taille moyenne des NPs de Pd. À ce sujet, une fois les contributions individuelles des NPs (en termes des voxels correspondants) extraites de la reconstruction totale, une analyse statistique réalisée sur leurs volumes nous a permis de calculer une taille moyenne d'environ 10 nm, avec une dispersion des valeurs relativement faible autour de la valeur moyenne. Ceci indique que le dépôt des NPs se fait de manière homogène sur la surface définie par les pores du sous-réseau C_{pores} .

B) NPs de Pd imprégnées en utilisant un solvant à base d'éthanol (SiC_EtOH)

Pour le deuxième échantillon étudié, la solution contenant le sel de Pd utilisée pour l'imprégnation a été obtenue en utilisant l'éthanol comme solvant. Toujours dans le but de résoudre les caractéristiques de ce matériau Pd/SiC, susceptible d'être utilisé en catalyse, nous avons fait appel à la tomographie électronique dans son mode d'utilisation TEM champ clair. Encore une fois, des observations classiques à deux dimensions réalisées en microscopie classique nous ont permis de révéler la présence des NPs de Pd sur la surface proposée par le SiC (voir la Figure 3.8a), mais sans pouvoir identifier leur localisation exacte par rapport à la porosité bimodale de celui-ci. Cependant, la première information qu'on obtient en analysant ces simples images est le fait que ces NPs ont des tailles bien plus importantes que celles insérées en utilisant une solution aqueuse pour l'imprégnation. Une fois encore, la capacité de la tomographie à résoudre la troisième dimension nous a permis de les localiser de manière précise. Plus particulièrement, en analysant les sections par le volume reconstruit extraites au niveau de ces grosses nanoparticules, nous avons constaté qu'elles

sont situées préférentiellement dans les pores enfermés à l'intérieur des grains (les R_{pores}), comme illustré dans la Figure 3.8b.

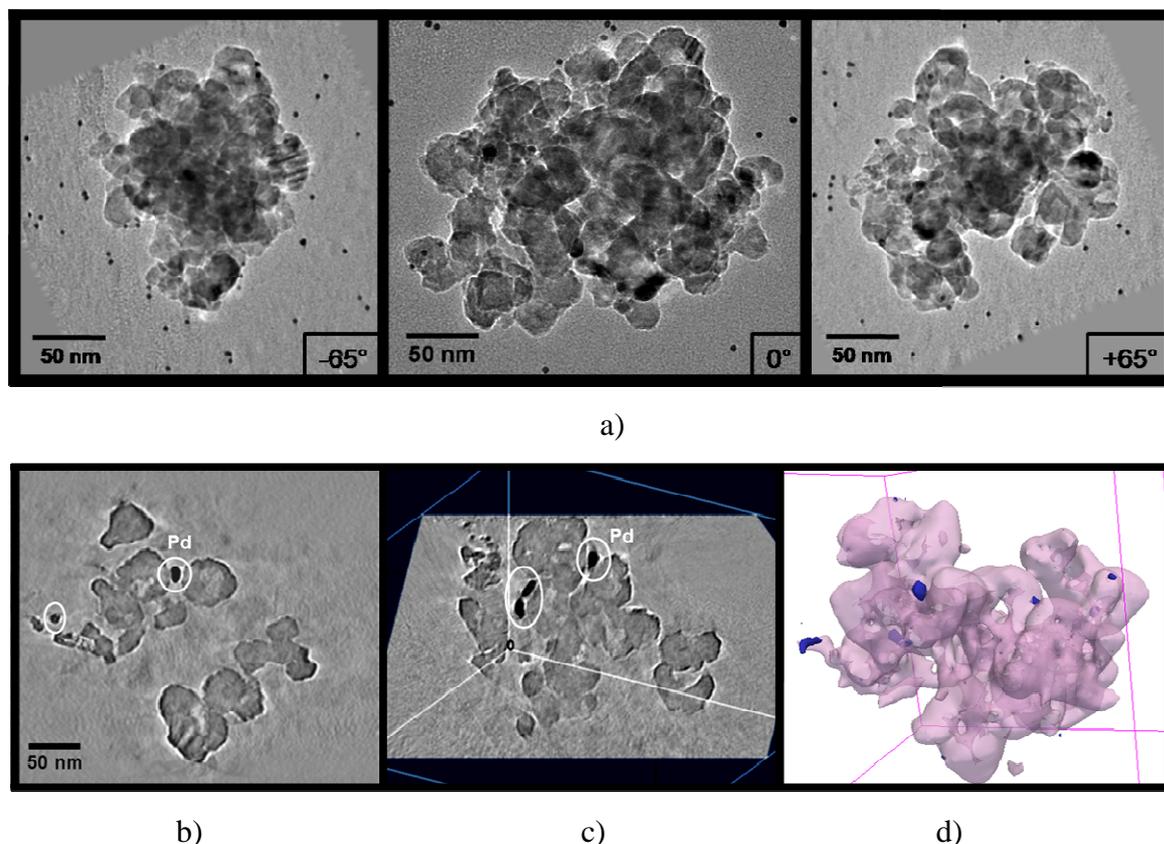
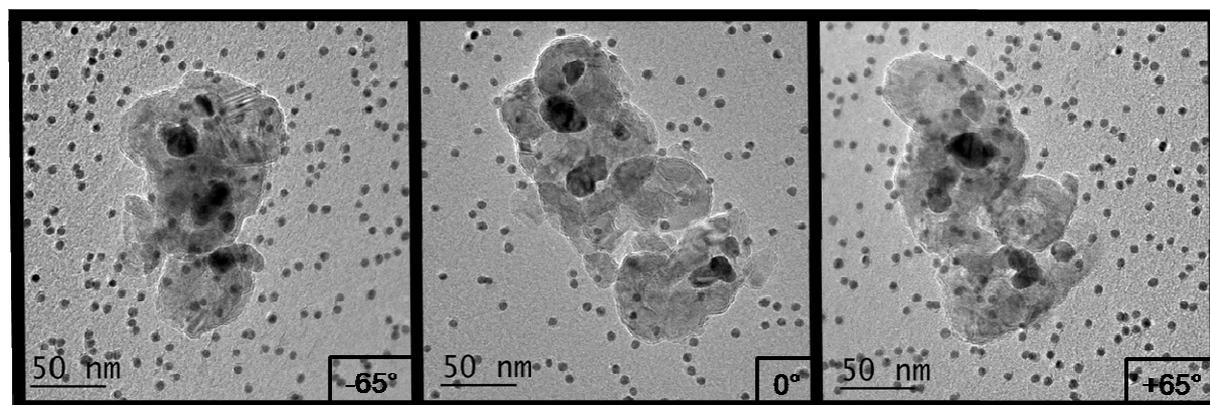


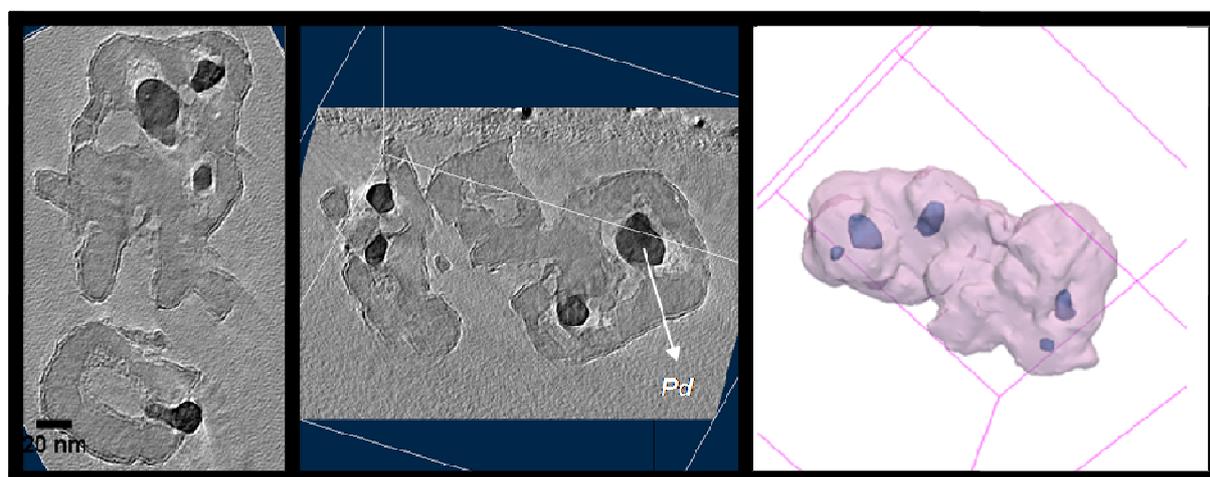
Figure 3.7 : a) Images TEM typiques extraites de la série de tilt enregistrée en mode champ clair sur le matériau Pd/SiC. Pour obtenir ce catalyseur modèle le dépôt des NPs de Pd a été réalisé en utilisant une solution aqueuse pour imprégner le sous-réseau poreux avec le sel de Pd correspondant. b), c) Sections extraites aux différentes profondeurs et avec différentes orientations par le volume reconstruit, qui illustrent le dépôt sélectif des NPs de Pd dans le sous-réseau poreux défini par les canaux restant vides entre les grains individuels de SiC. d) Modélisation 3D de l'ensemble Pd/SiC, avec en rose le support de SiC et en bleu les NPs de Pd situées exclusivement sur la surface définie par les canaux interconnectés inter-grains.

Cependant, la sélectivité de dépôt pour l'échantillon « SiC-EtOH » est plus faible que pour l'échantillon précédent dans le sens où la présence de quelques NPs a été observée aussi dans le sous-réseau C_{pores} . Ce dépôt préférentiel (NPs dans R_{pores}), bien différent du premier observé précédemment (NPs dans C_{pores}), est certainement lié au fait que la tension de surface de l'éthanol (~ 22 mN/m) est plus faible que celle de l'eau (~ 73 mN/m). Elle permet au solvant de remplir cette fois-ci l'ensemble des deux porosités, mais pendant l'évaporation la solution contenant le précurseur se rétrécit progressivement des C_{pores} pour pénétrer dans les R_{pores} , ce qui a ultérieurement comme résultat le dépôt préférentiel des NPs de Pd au sein du sous-réseau R_{pores} . Une analyse statistique nous a permis de déterminer la taille moyenne des

NPs qui est autour de 20 nm, mais la dispersion des valeurs individuelles autour de cette valeur moyenne est plus grande que dans le cas de l'échantillon précédent.



a)



b)

c)

Figure 3.8 : a) Images typiques de la série de tilt enregistrée en mode TEM champ clair qui a été utilisée pour reconstruire le volume de l'ensemble Pd/SiC/Pd. Cette fois-ci, pour l'imprégnation du support de SiC avec la solution mère contenant le sel de Pd a été faite en utilisant l'éthanol comme solvant. b) Différentes sections extraites du volume reconstruit à des profondeurs où des NPs de Pd sont présentes. c) Modélisation 3D de l'ensemble Pd/SiC, avec le support de SiC représenté en rose et les NPs de Pd en bleu ; ces différentes NPs sont situées préférentiellement dans le sous-réseau poreux R_{pores} du support.

Il a été déjà suggéré antérieurement que l'origine du dépôt préférentiel des NPs dans l'un ou l'autre des sous-réseaux poreux pourrait être une différence entre les états d'oxydation des deux surfaces. D'autre part, la sélectivité du dépôt a été attribuée à une différence de tension de surface entre les deux solvants utilisés pour l'imprégnation. Si l'hypothèse évoquée ci-dessus est correcte, la surface plus hydrophobe proposée par les R_{pores} serait donc moins oxydée que celle proposée par R_{pores} , plus hydrophile. En conséquence, durant le traitement thermique auquel le matériau est soumis, l'interaction entre les NPs de

Pd et le support de SiC est plus faible au niveau de R_{pores} , ce qui fait qu'elles ont une tendance plus forte à s'agglomérer et explique ainsi leur taille plus grande. Pour valider cette hypothèse concernant une différence d'état chimique de surface entre les deux sous-réseaux, la tomographie a été couplée à la spectroscopie EELS et à l'imagerie EFTEM, ce qui fera le sujet de la deuxième partie de ce chapitre.

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle la localisation des NPs dans la porosité bimodale du SiC dépendrait essentiellement de la tension de surface du solvant utilisé, une étude complémentaire a été effectuée sur un système composé des nanoparticules de Fe_3O_4 insérées dans la porosité du SiC. Nous avons encore une fois montré que, en utilisant l'éthanol comme solvant pour la solution qui contient le sel précurseur des NPs, les particules se trouvent dans les mésopores du réseau R_{pores} . La description détaillée de cette étude est présentée dans les annexes du manuscrit.

3.2.2.2. Localisation des NPs de Co et Ru dans la porosité du SiC

Pour rappeler le résultat essentiel des analyses présentées jusqu'au ici sur l'étude de ces matériaux catalytiques modèles constitués d'une phase active sous forme des nanoparticules déposées sur un support de SiC présentant une double porosité, nous avons constaté que la localisation de la phase active dépend fortement du type de solvant utilisé et plus particulièrement de sa tension de surface. La question qu'on se pose à ce stade concerne la possibilité de synthétiser un matériau catalytique contenant deux phases actives. Pour que le dépôt de la deuxième phase n'influe pas les caractéristiques de la première phase déposée, les deux ont été déposées en même temps en utilisant une solution qui contient les deux précurseurs. Le solvant choisi volontairement a été l'eau, pour voir justement si, en déposant simultanément deux métaux différents, on ne pourrait pas déposer l'un des deux dans le sous-réseau poreux R_{pores} . Les métaux choisis ont été le cobalt ($Z_{\text{Co}}= 27$) et le ruthénium ($Z_{\text{Ru}}= 44$). S'agissant encore une fois d'une problématique consistant à déterminer la distribution spatiale des NPs sur un support poreux, l'outil le plus adapté est toujours la tomographie électronique. Mais par rapport aux systèmes antérieurs, cette fois-ci nous avons un matériau qui contient trois composants de numéro atomique différents qu'il faut séparer à 3D. Ceci compliquerait la procédure d'analyse des reconstructions TEM, en sachant que celles-ci seraient plus affectées par la contribution du contraste parasite de diffraction que celles correspondants aux matériaux précédents. En effet, on obtient cette fois-ci des particules de taille bien plus grande (comme on le verra plus tard), dont le contraste de diffraction est très

marqué qui se rajoute à celui du SiC. Un deuxième argument pour lequel nous avons décidé de ne pas utiliser le mode d'acquisition TEM champ clair pour la tomographie est liée au fait que l'intensité de ces images ne dépend pas directement du numéro atomique moyen, ce qui rend difficile la séparation des composés correspondants, surtout s'ils sont au nombre de trois. Nous avons choisi le mode STEM pour l'acquisition des séries de tilt, avec la possibilité d'enregistrer simultanément des séries d'images HAADF, où l'intensité traduit la variation du numéro atomique moyen et BF plus adapté pour l'observation des éléments légers afin de pouvoir discerner les trois éléments impliqués..

De la même manière que pour les échantillons précédents, les observations en TEM classique (voir la Figure 3.9) nous ont permis de mettre en évidence la structure poreuse du support, mais concernant les NPs métalliques de Co et Ru, leur localisation spatiale ou encore plus leur différenciation l'un par rapport à l'autre et par rapport au SiC sont impossibles d'obtenir.

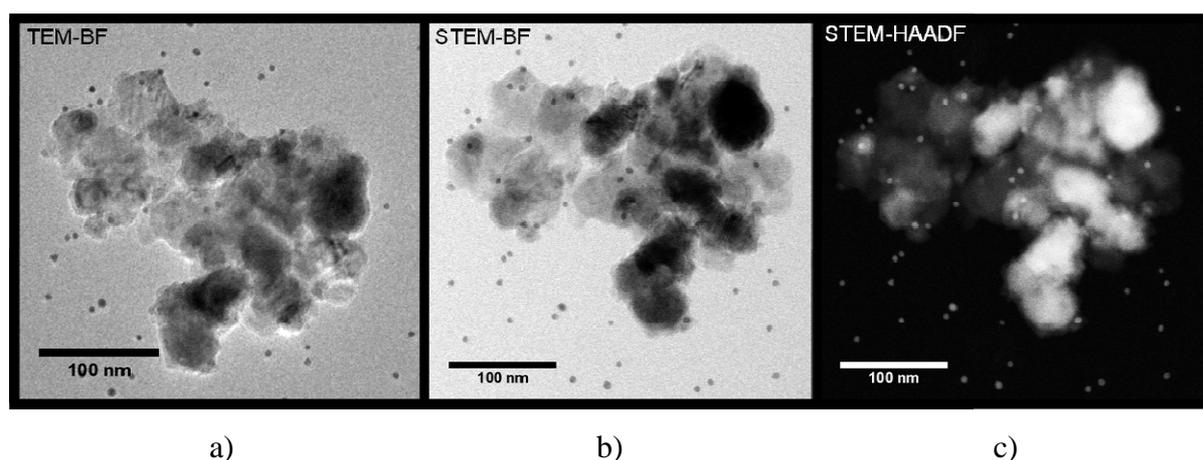


Figure 3.9 : a) Image TEM acquise sur le composite NPs Co&Ru / SiC ; b) Image STEM-BF et c) image STEM-HAADF extraites de deux séries de tilt enregistrées simultanément en mode STEM et utilisées pour calculer deux volumes HAADF et BF corrélés spatialement.

La mise en place de la tomographie STEM avec une acquisition simultanée des images HAADF et BF pour chaque angle de tilt a conduit à deux séries d'images. La figure 3.10 présente à titre illustratif deux images extraites de ces séries, correspondant au même angle de tilt. Ces séries d'images sont corrélées spatialement et ont donné lieu par reconstruction à deux volumes eux aussi corrélés. Ceci permet donc la mise en place d'une analyse combinée des deux. Deux sections orthogonales correspondantes par les reconstructions HAADF et BF, extraites à la même profondeur et avec la même orientation pour les deux, sont représentées dans la Figure 3.10 (a et b). Du point de vue de l'information qu'elles contiennent, comme l'intensité dans les images HAADF traduit la variation du

numéro atomique moyen, la reconstruction correspondante permet de séparer les deux types de NPs (Co et Ru) insérées dans la matrice poreuse du support. En revanche, cette reconstruction HAADF ne permet pas vraiment la visualisation du support de SiC avec ses caractéristiques (voir la Figure 3.10b), en raison du faible pouvoir diffuseur des atomes correspondants (Si et C) et de l'angle de collection important utilisé dans l'acquisition des images HAADF (30 mrad). De plus, le gain du détecteur HAADF a été réglé pour ne pas saturer les images au niveau de particules métalliques, ce qui induit un faible signal pour le SiC. À ce stade, il est très utile de faire appel à l'information contenue dans la reconstruction BF-STEM qui certes, ne correspond pas à un mode Z-contraste pour permettre de séparer précisément les différents éléments, mais dans laquelle le matériau SiC est bien visible (Figure 3.10a). Ainsi, une analyse combinée de deux reconstructions permet de résoudre l'ensemble des caractéristiques du SiC, avec son réseau poreux bimodal, et individuellement des NPs de Co et Ru, avec leurs tailles caractéristiques et leurs localisations spatiales par rapport au réseau poreux du SiC.

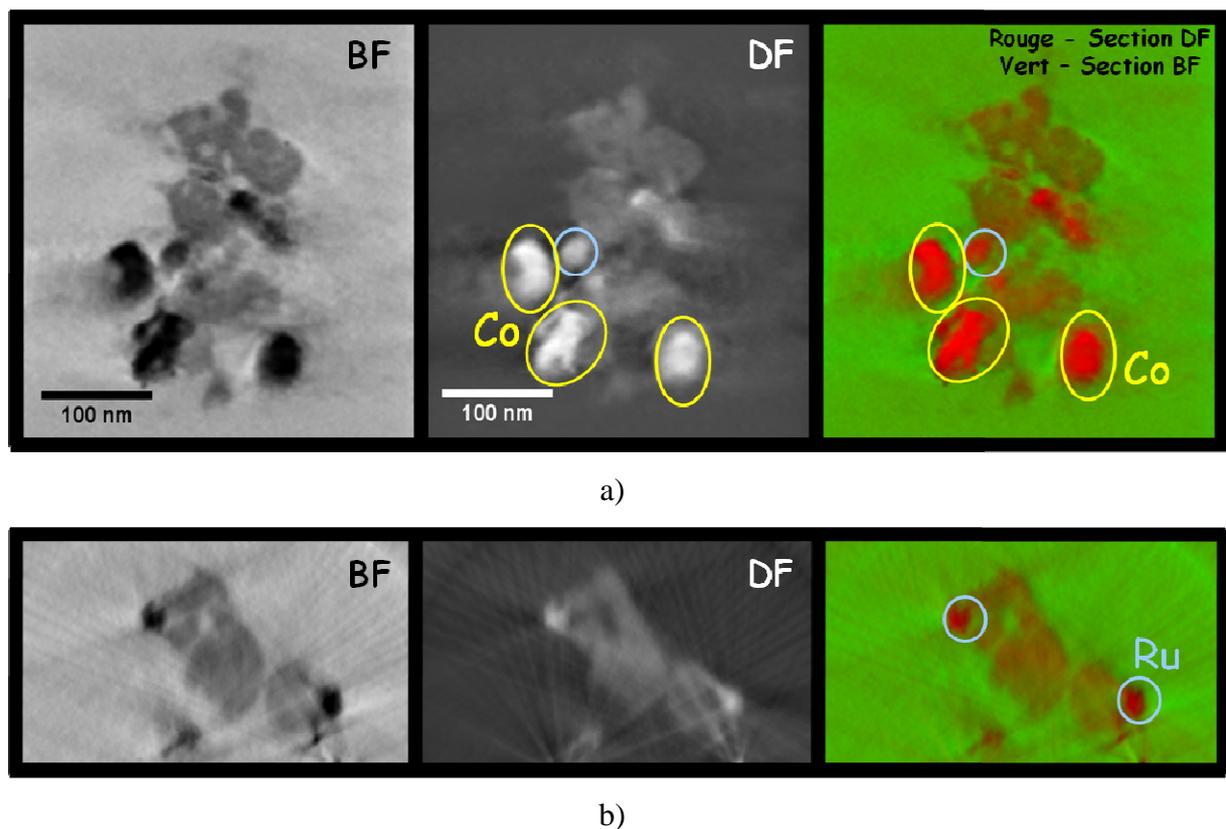


Figure 3.10 : Sections longitudinale a) (en haut) et transverses b) (en bas) extraites des deux reconstructions BF (à gauche) et HAADF (au milieu) obtenues pour un échantillon composé d'un support de SiC de porosité bimodale sur lequel ont été déposées des NPs de Co et Ru. Une représentation combinée de deux reconstructions est aussi présentée en mode RGB (à droite) ; elle a été obtenue en superposant les deux reconstructions individuelles avec des couleurs différentes (en rouge la HAADF et en vert la BF).

La manière la plus simple de combiner les informations contenues dans les reconstructions HAADF et BF pour analyser qualitativement l'ensemble du système est de les superposer avec des couleurs différentes, comme illustré sur la Figure 3.11. On obtient ainsi une nouvelle représentation 3D de l'ensemble dans laquelle le code de couleurs nous permet d'identifier séparément les différents composants, à condition que leurs signatures soient différentes dans au moins l'une de reconstructions. C'est le cas de nos trois composants (SiC, Co et Ru), ce qui permet de les identifier assez facilement sur les différentes sections extraites de la nouvelle reconstruction : le support de SiC, qui donne plus de signal en BF, est plutôt de couleur verte, tandis que les NPs de Co et Ru, qui contribuent plus aux images HAADF, sont rouges. De plus, comme le Ru a un pouvoir diffuseur supérieur au Co et que sa section efficace de diffusion est plus grande pour les angles de collection typiques de l'HAADF, les NPs de Ru sont en rouge foncé, par rapport aux NPs de Co, toujours de couleur rouge mais plus clair.

En analysant les caractéristiques spatiales de deux types de NPs par rapport à celles du SiC, nous pouvons conclure que tout d'abord, les NPs de Co ont des tailles plus grandes et ensuite, que les deux sont situées dans le sous-réseau poreux C_{pores} . Ce résultat est tout à fait en accord avec les études antérieures, plus précisément avec le fait qu'en utilisant une solution aqueuse pour l'imprégnation, les NPs seront plutôt déposées dans le sous-réseau poreux défini par les canaux situés entre les grains individuels du composé SiC.

3.2.3. Etude par tomographie EFTEM de l'état d'oxydation de la surface du support β -SiC

Les résultats obtenus précédemment en utilisant essentiellement la tomographie TEM et STEM ont révélé que le support de SiC comporte une double porosité composée de deux sous-réseau différents ($R_{pores} + C_{pores}$). Les surfaces correspondant à ces deux sous-réseaux réagissent de manière différente quand on dépose une phase active, sous forme des nanoparticules, en utilisant différents solvants. Dans ce contexte, le dépôt sélectif des NPs dans l'un ou l'autre des sous-réseaux, associé à une différence de mouillabilité entre les surfaces correspondantes, pourrait être expliqué par une différence dans la chimie de surface. L'hypothèse que nous proposons à ce stade est la suivante : la surface définie par les pores interconnectés C_{pores} serait caractérisée par la présence d'une couche de silice SiO_2 (comme illustré dans la Figure 3.6b) et présenterait ainsi un caractère hydrophile ; d'autre part, la surface des pores du sous-réseau R_{pores} serait moins oxydée, caractérisée par la présence

d'une couche d'oxycarbure SiC_xO_y et présentant ainsi un caractère plus hydrophobe. En effet, le caractère hydrophile d'une surface est lié à la formation de liaisons hydrogène.²¹ En d'autres termes, la propriété d'hydrophobicité peut être définie comme étant représentée par la puissance des forces de répulsion entre les molécules non polaires et l'eau.^{22, 23} En tenant compte de ces considérations, il est fortement possible que lorsqu'on utilise l'eau comme solvant les C_{pores} soient mouillés de manière assez homogène par la solution, tandis que les R_{pores} ne le sont pas vraiment ; le résultat est le dépôt des NPs préférentiellement dans le sous-réseau poreux C_{pores} . En résumé, l'ensemble des informations obtenues à partir des études présentées antérieurement, nous ont permis d'avancer l'hypothèse selon laquelle les deux surfaces seraient oxydées de manière différente. Cette hypothèse est basée sur la considération que les surfaces de caractère hydrophile contiennent une concentration plus élevée de groupements d'oxygène, tandis que celles présentant un caractère hydrophobe doivent en contenir moins. Ce comportement de surface est similaire à celui reporté à plusieurs reprises dans la littérature concernant les nanotubes de carbone. Pour ces systèmes en particulier, on a montré que leur caractère hydrophile ou hydrophobe pourrait être contrôlé par la nature du traitement appliqué (chimique ou thermique), traitement qui induit une modification de leur état de surface.²⁴

De manière générale, dans le domaine de la catalyse l'obtention d'informations sur la présence d'oxygène à la surface du support s'est toujours avérée d'une grande utilité, car il joue apparemment un rôle très important dans l'ancrage et la dispersion des nanoparticules, ainsi que sur leur stabilité dans des conditions extrêmes. À ce sujet, le but général de ce sous-chapitre est de présenter quelques approches susceptibles d'être mises en place pour mettre en évidence l'existence d'une couche d'oxyde à la surface d'un support catalytique. Concernant plus particulièrement le composé d'intérêt pour notre étude (le SiC de porosité bimodale), nous nous proposons de sonder de manière comparative la présence de l'oxygène sur les surfaces définies par les deux types de porosité. Pour ce faire, nous avons fait appel à la tomographie EFTEM (tomographie analytique) qui, malgré la complexité de sa mise en œuvre, s'avère être la seule technique permettant d'obtenir des informations chimiques à 3D à l'échelle du nanomètre.

Comme observé précédemment par l'analyse du spectre XPS obtenu sur le composé SiC que nous étudions (Figure 3.6a), la structure fine du seuil Si_{2p} (localisé à environ 101 eV) est composée de trois pics distincts: un premier pic qui peut être attribué aux atomes de silicium engagés dans le composé SiC, un deuxième correspondant aux atomes de Si dans une phase de type oxycarbure SiC_xO_y et finalement un troisième associé aux atomes de Si

dans la structure de la silice, SiO_2 . La déconvolution du spectre au niveau de ce seuil a permis de déterminer les proportions correspondantes ; ainsi, près de la surface de l'échantillon, les pourcentages massiques des trois phases sont les suivantes : 33% pour SiC_xO_y , 33 % pour SiO_2 et 34% pour le SiC. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir des mesures de potentiel Zeta, où des valeurs très similaires ont été trouvées. En considérant que la surface qui contient le plus d'atomes d'oxygène est hydrophile, nous pouvons donc estimer que 34% de la surface totale du SiC est très oxydée et a donc un caractère hydrophile et le reste de 66% est moins oxydée, plus hydrophobe. Rappelons que la présence de la couche d'oxyde a été également observée dans les images de microscopie électronique à haute résolution (voir la Figure 3.6b), où elle est reconnaissable par son contraste amorphe. D'autre part, les analyses par tomographie électronique en champ clair TEM ont révélé aussi l'existence d'une couche de surface d'épaisseur importante pour les C_{pores} (voir les Figure 3.8a et b), qui n'est pas présente sur la surface proposée par les R_{pores} . Son origine n'est certainement pas le contraste de diffraction de Fresnel aux bords de l'objet, car dans ce cas cette frange serait présente de manière quasi-équivalente sur les deux surfaces, celles de R_{pores} et de C_{pores} . Elle pourrait donc être due à une différence de composition chimique entre les deux surfaces, ce qui complète et renforce les hypothèses avancées précédemment concernant l'existence d'une différence d'état d'oxydation entre celles-ci.

I) Etude de la distribution en oxygène sur les surfaces R_{pores} et C_{pores} par STEM-EELS

De premières informations sur la distribution d'oxygène à la surface du support de SiC ont été tout d'abord obtenues à partir des analyses chimiques 2D réalisées en mode spectre ligne dans le mode de travail STEM-EELS. Il consiste à déplacer en mode STEM la sonde de manière contrôlée le long d'une ligne donnée et à enregistrer un spectre pour chaque position de la sonde. Dans notre cas, la ligne doit être choisie pour que les spectres soient caractéristiques de la surface, de préférence de manière individuelle pour les deux types de surfaces, R_{pores} et C_{pores} . Concernant les conditions d'acquisition des spectres, nous avons utilisé une sonde STEM de taille moyenne 0,25 nm et les spectres EELS ont été enregistrés sur la caméra CCD avec une dispersion en énergie du spectromètre de 0,3 eV autour des seuils K de l'oxygène et du carbone. Comme illustré dans la Figure 3.11, la direction de balayage a été choisie pour qu'elle traverse un grain individuel poreux de SiC de l'intérieur vers son extérieur pour pouvoir sonder les deux types de surface, la ligne correspondant est représentée en vert sur l'image b de la Figure 3.11. Plus particulièrement, le grain de SiC a été choisi pour que la direction d'observation soit relativement perpendiculaire à l'axe du

cylindre auquel un pore de type R_{pore} peut être grossièrement associé. Le but était évidemment d'orienter les deux surfaces parallèlement au faisceau électronique pour pouvoir séparer les spectres caractéristiques de la surface de ceux correspondant plutôt au volume du grain. La variation de la concentration en oxygène (c_O) avec la position, déterminée à partir des spectres EELS, est représentée dans la Figure 3.11c. Pour pouvoir se repérer par rapport à la position, le nombre d'électrons arrivant sur le détecteur HAADF a été aussi mesuré pour chaque position de la sonde (I_{HAADF}), ce qui permet de définir précisément les bords du grain et de comparer la variation de la concentration en oxygène par rapport à ceux-ci. Ce nombre d'électrons correspondant à la quantité de matière pour une position donnée est représenté en bleu sur la même figure. En comparant les deux signaux (I_O et I_{HAADF}), nous pouvons constater que la concentration en oxygène semble augmenter lorsque la sonde électronique entre dans le grain de l'extérieur et également lorsqu'elle entre dans le R_{pore} . Il s'agit notamment des positions pour lesquelles la contribution des deux surfaces au spectre EELS est majoritaire par rapport à celle de l'intérieur du grain. De plus, comme observé sur la même figure, ces résultats suggèrent que la concentration en oxygène sur la surface définie par les R_{pores} serait plus grande que sur la surface des C_{pores} . Cependant, les très nombreuses fluctuations qu'on peut observer dans la variation spatiale du signal I_O font que les résultats de cette analyse ne sont pas suffisamment concluants. Plusieurs facteurs peuvent se trouver à l'origine de ces fluctuations : le fait que le signal de l'oxygène n'est pas suffisamment intense dans les spectres EELS pour qu'on puisse déduire sa variation exacte avec la position, une légère désorientation du faisceau électronique qui fait qu'il ne soit pas complètement parallèle aux deux surfaces, ou encore le fait que la morphologie du grain de SiC au voisinage des pores est plus complexe, comme illustré à titre d'exemple sur le schéma ci-dessous.

En conséquence, il est difficile d'obtenir une information suffisamment concluante concernant une éventuelle différence du degré d'oxydation des deux surfaces (R_{pore} et C_{pore}) en utilisant les analyses par STEM-EELS, entre autres à cause de la morphologie complexe des grains de SiC et de leur réseau poreux. Ceci nous a déterminés de nous orienter vers des techniques qui associent la sélectivité chimique à la possibilité de résoudre ce type d'information à trois dimensions ; pour ce faire, la méthode la plus appropriée semble être la tomographie électronique EFTEM.

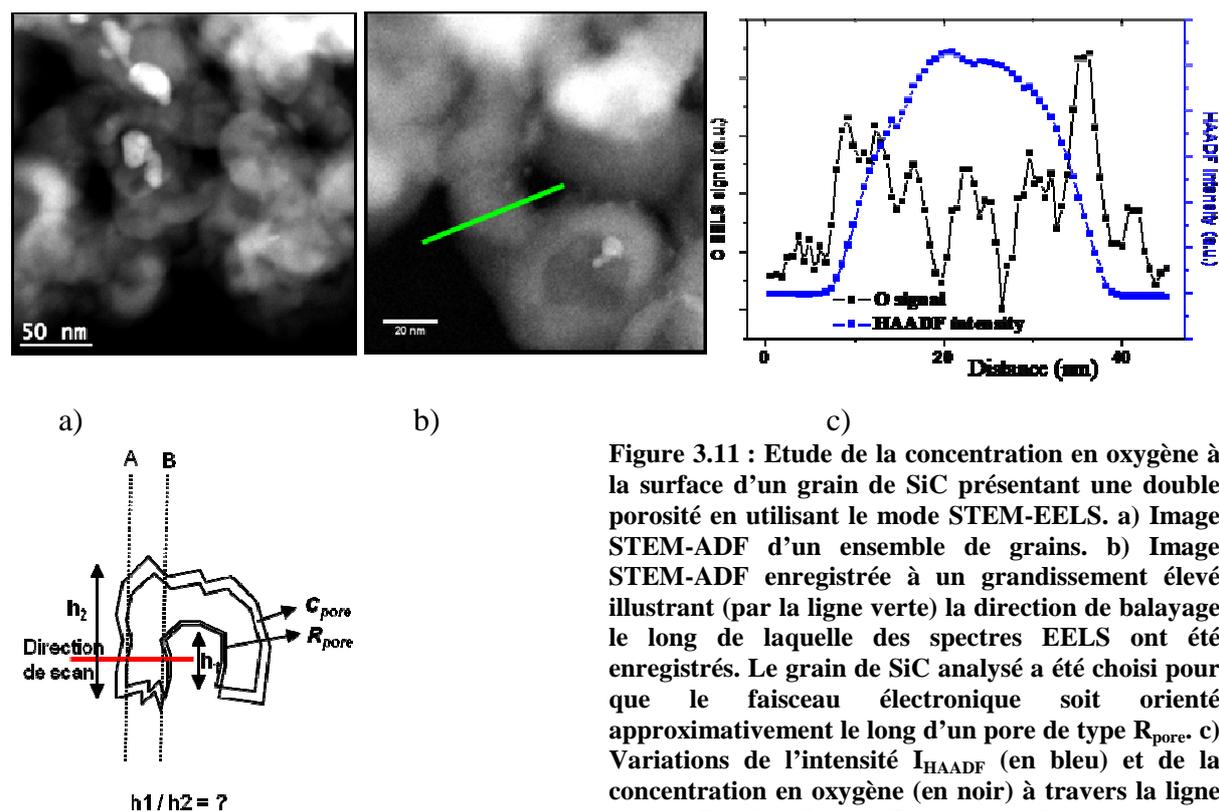


Figure 3.11 : Etude de la concentration en oxygène à la surface d'un grain de SiC présentant une double porosité en utilisant le mode STEM-EELS. a) Image STEM-ADF d'un ensemble de grains. b) Image STEM-ADF enregistrée à un grandissement élevé illustrant (par la ligne verte) la direction de balayage le long de laquelle des spectres EELS ont été enregistrés. Le grain de SiC analysé a été choisi pour que le faisceau électronique soit orienté approximativement le long d'un pore de type R_{pore} . c) Variations de l'intensité I_{HAADF} (en bleu) et de la concentration en oxygène (en noir) à travers la ligne verte de la figure b); cette ligne traverse successivement les surfaces définies par deux pores de type R_{pores} et C_{pores} . Ces variations suggèrent que l'oxygène serait plutôt localisé sur les deux surfaces.

II) Distribution spatiale de l'oxygène par rapport aux surfaces C_{pore} et R_{pore} par tomographie analytique EFTEM

Comme évoqué précédemment, obtenir une information sur la différence entre les degrés d'oxydation des deux surfaces présente une importance du point de vue fondamental mais a aussi des répercussions sur ses applications possibles comme support en catalyse. D'autre part, pour obtenir ce type d'information, on a déjà montré que les analyses 2D ne sont pas suffisamment concluantes, à cause de la morphologie 3D des grains de ce matériau et de son réseau poreux. Dans ce contexte, nous avons dû faire appel à la tomographie analytique en mode EFTEM, une technique de caractérisation présentée en détail dans le chapitre précédent dont l'atout essentiel est le fait qu'elle est capable de fournir des informations résolues à 3D mais avec une sélectivité chimique, et ceci à l'échelle du nanomètre.

Pour pouvoir sonder la concentration en oxygène au niveau des deux surfaces du matériau β -SiC, nous avons choisi comme éléments d'intérêts l'oxygène, présent uniquement au voisinage des deux surfaces dans les composés de type SiO_x ou SiO_xC_y et le carbone, qui lui doit être au contraire très peu présent à ces endroits. Précisons que la présence de deux éléments dans le composé SiO_xC_y situé plutôt en surface du SiC compliquerait l'analyse

combinée des reconstructions 3D élémentaires correspondantes ; on a donc tout intérêt à étudier un grain dans lequel sa contribution soit diminuée. D'autre part, on doit bénéficier d'un rapport signal sur bruit (SNR) suffisamment important dans les cartographies 2D calculées pour l'oxygène, afin d'obtenir une reconstruction 3D pertinente qui traduise sa distribution spatiale. Pour ce faire, nous avons décidé de considérer comme système à étudier par tomographie analytique un grain de SiC provenant d'un échantillon qui a été oxydé volontairement et qui contient environ 10% d'oxygène en masse. Bien sûr, pour que les résultats soient aussi significatifs pour l'échantillon initial, on doit supposer que l'oxydation se produit à la même vitesse au niveau des surfaces définies par les deux types de pores.

Pour les études par tomographie analytique, les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les études par tomographie TEM présentées précédemment. Plus particulièrement, les extrudés ont été broyés, la poudre résultante dispersée dans l'éthanol et la solution ainsi obtenue passée dans un bain à ultrason. Une goutte de cette solution a été ensuite déposée sur un support 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 (5 nm) ont été ajoutées sur la membrane pour être utilisées comme points de référence pour la procédure d'alignement fin des images de la série de tilt Zero-Loss.

Choix des conditions expérimentales et extraction des cartographies 2D élémentaires

Pour s'assurer que l'exigence de la tomographie est respectée en termes de proportionnalité entre le signal de nature chimique et l'intensité dans des images calculées à partir des images filtrées, une extraction correcte de ce signal s'impose. Ceci nécessite une bonne estimation du fond au niveau des seuils d'ionisation du C et de l'O. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode des trois fenêtres, qui nécessite l'acquisition de trois images filtrées pour chaque élément. Pour choisir leurs caractéristiques en largeur et position, un spectre EELS a été enregistré sur l'ensemble du grain de β -SiC choisi. L'image de ce grain à 0° de tilt, enregistrée en mode ZL, est représentée dans la Figure 3.12a, tandis que la Figure 3.12b schématise le choix des fenêtres énergétiques qui ont été utilisées pour l'acquisition des images filtrées aux deux seuils. Du point de vue de leurs positions, elles sont centrées sur les énergies suivantes : 244, 270 et 300 eV pour le carbone et 470, 513 et 558 eV pour l'oxygène. D'autre part, si la largeur de ces fenêtres au seuil K du carbone a été limitée à 24 eV, au seuil K de l'oxygène, comme celui-ci est bien moins présent dans le grain, nous avons dû choisir des fenêtres de 40 eV pour pouvoir disposer d'un rapport signal sur bruit (SNR) suffisamment grand dans les images calculées. Ceci induit évidemment une détérioration de

la résolution spatiale dans la reconstruction 3D de l'oxygène par rapport à celle du carbone. D'autre part, toujours dans le but de maximiser le rapport signal sur bruit (SNR) dans les cartographies chimiques de l'O, nous avons travaillé avec des temps d'exposition différents pour les images filtrées enregistrées aux seuils du C et de l'O, notamment 5 et 15 sec, respectivement ; avec ces paramètres, la durée totale de l'acquisition a été d'environ 2h. Précisons que, même si on a toujours tendance à augmenter ce temps d'exposition pour améliorer la statistique, en tomographie il ne peut pas être indéfiniment augmenté. En effet, la durée totale de l'acquisition augmente dans la même proportion, ainsi que les risques d'endommagement de l'échantillon et de la membrane qui le supporte.

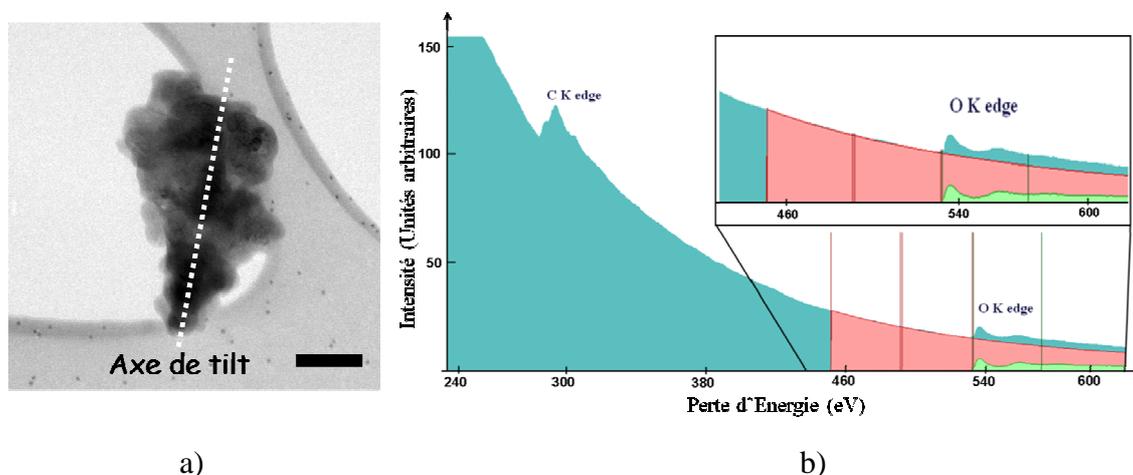


Figure 3.12 : a) Image 2D enregistrée en mode « Zero Loss » sur le grain de β -SiC choisie pour l'analyse par tomographie EFTEM ; le trait blanc indique la position de l'axe de tilt ; la barre d'échelle est 100 nm. b) Spectre EELS moyen enregistré sur l'ensemble du grain illustrant la présence des seuils K du carbone (à 284 eV) et de l'oxygène (à 535 eV). En insert, le choix des fenêtres énergétiques pour l'acquisition des images filtrées au seuil de l'oxygène est schématisé.

Une fois les séries d'images filtrées acquises (à titre illustratif, les images acquises au même angle de tilt sont représentées dans la Figure 3.13, leur alignement a été réalisé en utilisant la procédure expliquée dans le chapitre II. Précisons que nous bénéficions ici d'une configuration dans laquelle, grâce à l'écart énergétique considérable entre les deux seuils d'ionisation, les signaux chimiques du C et de l'O ne se superposent pas. En conséquence, en sachant qu'on est assez loin des contributions plasmoniques à un spectre EELS, l'application de base de la méthode des trois fenêtres suffit largement pour soustraire le fond et obtenir le signal chimique en mode image pour les deux éléments. Les cartographies chimiques 2D du C et de l'O ont été ainsi obtenues pour tous les angles de tilt. Le résultat consiste donc en trois séries de projections contenant des images Zero-Loss et des cartographies chimiques du C et de l'O. Précisons que l'image « n » de la série ZL est corrélée spatialement avec les images « n » des séries élémentaires de l'O et du C.

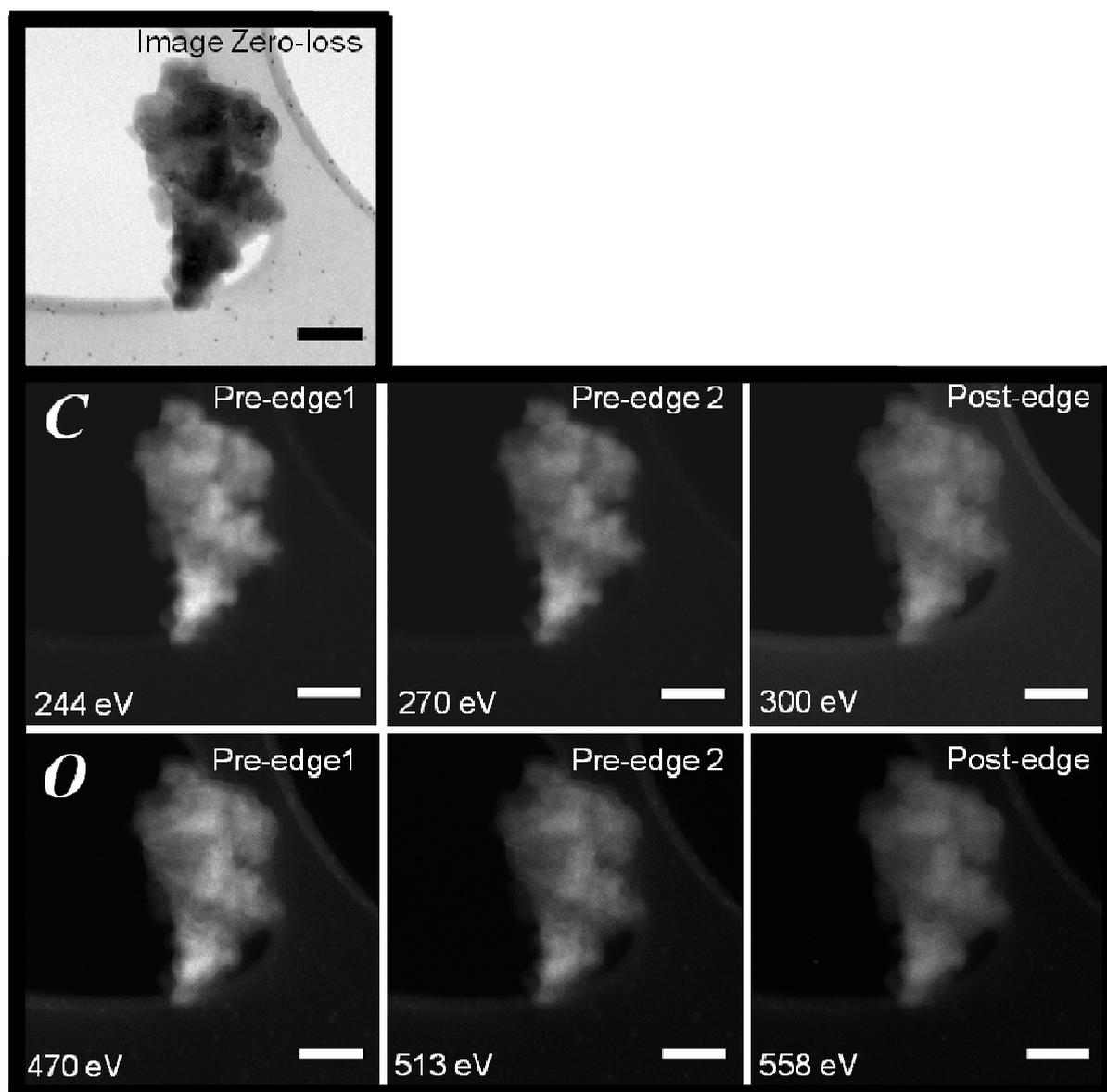


Figure 3.13 : Images filtrées typiques extraites de séries d'images acquises en mode EFTEM sur le grain de β -SiC étudié. Elles sont présentées dans l'ordre de leur enregistrement et correspondent toutes au même angle de tilt. Les positions des fenêtres énergétiques utilisées pour acquérir ces images sont marquées en blanc sur chacune d'entre elles ; la barre d'échelle est 100 nm

Comme précisé dans le chapitre expérimental, pour pouvoir les aligner à tous les angles de tilt, ce qui revient à les mettre dans un référentiel 3D unique, nous avons utilisé la série ZL, caractérisée par un rapport signal sur bruit (SNR) élevé dans laquelle les billes d' Au sont visibles, afin de pouvoir mettre en place la procédure d'alignement fin. Une fois les paramètres d'alignement déterminés, ils ont été appliqués aux deux séries de cartographies chimiques 2D. Ceci nous a permis d'obtenir trois séries de projections corrélées spatialement, la première représentative de la densité moyenne et les deux autres des distributions spatiales du carbone et de l'oxygène. Quelques images typiques extraites de ces séries et correspondant au même angle de tilt sont représentées dans Figure 3.14. En analysant ces images nous

pouvons constater que les deux éléments semblent être réparties dans l'ensemble du SiC, mais il s'agit évidemment d'images caractéristiques de deux signaux intégrés sur l'épaisseur d'un nano-objet de morphologie et de structure interne complexe.

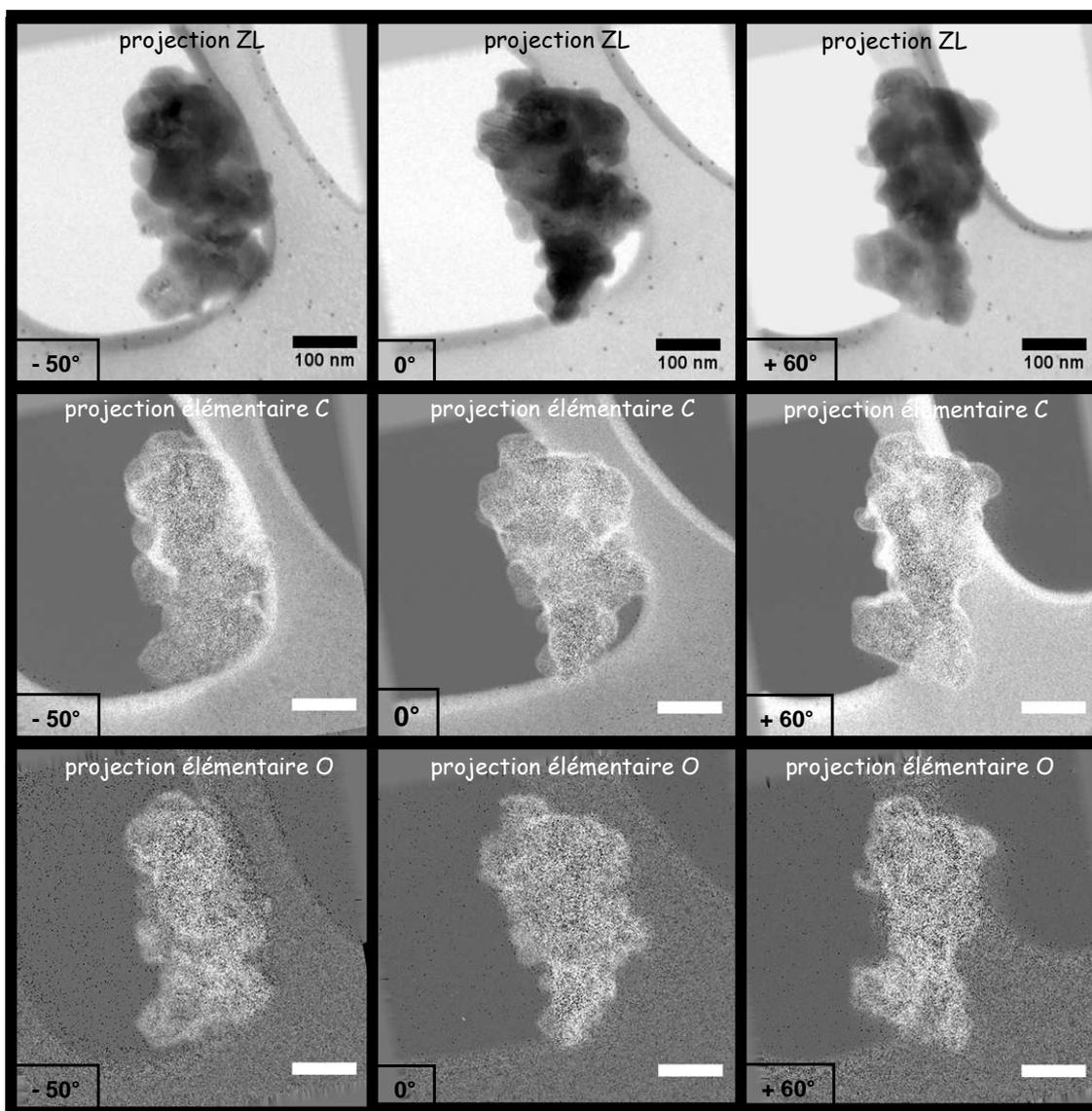


Figure 3.14 : Exemples typiques d'images ZL et de cartographies chimiques 2D pour le carbone et l'oxygène, extraites des trois séries de tilt et correspondant à trois angles d'inclinaison. Pour calculer les cartographies 2D élémentaires, la méthode des trois fenêtres a été utilisée pour chaque élément ; elle consiste à utiliser les deux premières images filtrées acquises avant le seuil d'ionisation pour estimer le fond en utilisant une loi exponentielle), fond qui est ensuite soustrait de la troisième image qui, acquise après seuils, contient le signal de nature chimique.

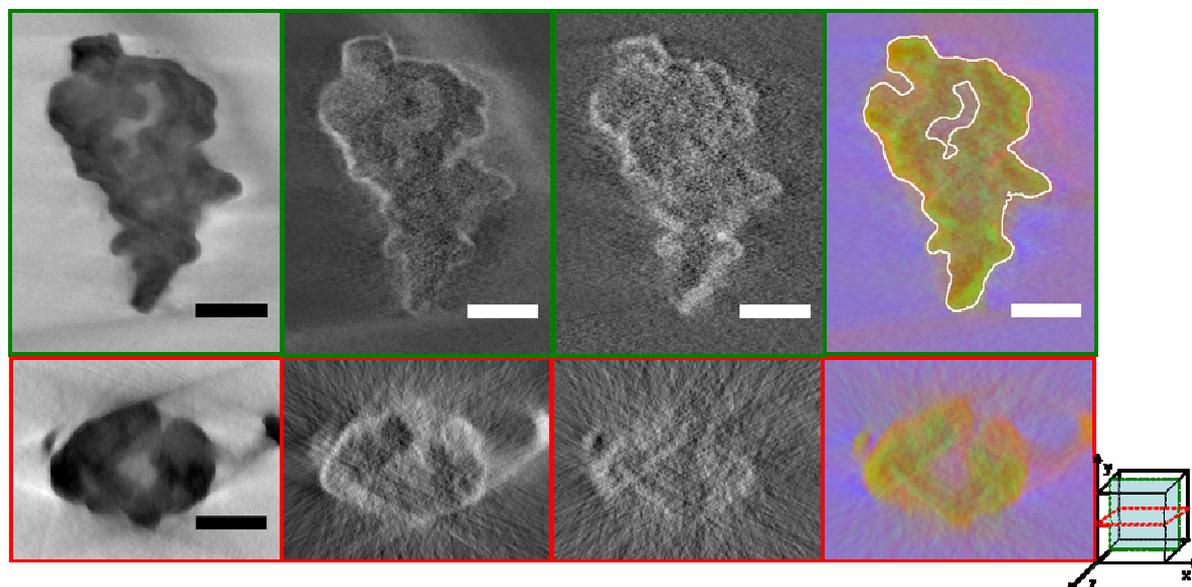
Ces trois séries de projections (appelées « ZL », « C » et « O ») sont utilisées pour calculer à travers l'algorithme de reconstruction les volumes correspondants. Dans ces volumes l'effet inhérent de projection sur une image de microscopie électronique disparaît et l'information contenue dans les images de départ est résolue à 3D. Comme précisé dans le chapitre expérimental, pour le calcul de ces volumes des algorithmes itératifs de

reconstruction ont été utilisés, car le rapport signal sur bruit (SNR) est relativement faible dans les images initiales ; de plus, un autre avantage de ces algorithmes est de pouvoir diminuer les artefacts de reconstruction dont l'origine est le fait qu'on utilise un nombre réduit de projections. En conséquence, chaque reconstruction (de la densité moyenne, du C et de l'O) a été calculée en utilisant le plugin TOMOJ implémenté dans le logiciel ImageJ, en choisissant un algorithme de type ART et un nombre moyen de 15 itérations, au bout duquel sa convergence semble assurée.

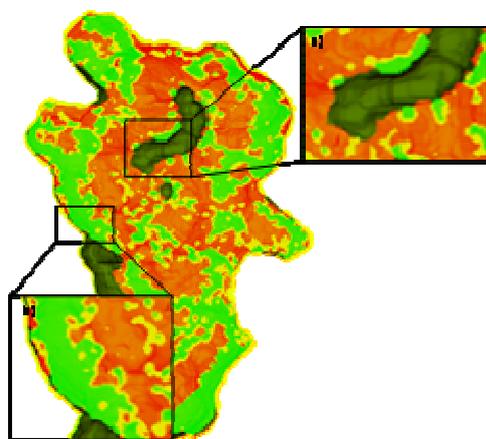
Une fois les reconstructions obtenues, nous les avons analysées section par section, en se focalisant sur les sections qui traversent les deux types de surfaces, définies par les mésopores (R_{pores}) et les macropores (C_{pores}). Deux sections orthogonales par chacune de ces trois reconstructions, de la densité moyenne, du C et de l'O, sont présentées dans la Figure 3.15. Précisons encore une fois que la reconstruction de la densité moyenne, obtenue à partir des séries d'images ZL, est également très utile car c'est elle qui permet de définir la morphologie externe de l'objet et son réseau poreux interne. Plus particulièrement, sur les sections extraites de cette reconstruction, où le rapport signal sur bruit (SNR) est bien élevé, on peut facilement identifier la présence d'un R_{pore} au centre du grain, avec la surface qu'il définit, ainsi que la surface externe du grain associée à la surface des macropores. En passant ensuite à l'analyse des volumes élémentaires du C et de l'O, leur analyse individuelle s'avère être compliquée, car comme on l'observe sur les sections correspondantes le signal est relativement faible. À ce sujet, comme les trois volumes sont corrélés spatialement, mettre en place une analyse combinée est indispensable ici mais également très utile, en sachant que les informations qu'ils contiennent sont reliées. Par exemple, le carbone et l'oxygène peuvent être présents uniquement aux endroits où la reconstruction ZL nous montre que la matière est présente ; d'autre part, dans les voxels où le carbone est présent, donc le composé SiC, l'oxygène devrait être absent car il ne doit pas y avoir de composé SiO_x à cet endroit et réciproquement.

Si on se limite à une analyse qualitative des informations contenues dans les trois reconstructions, il suffit de les représenter ensemble en utilisant un code de couleurs. Nous avons ainsi superposé la reconstruction de la densité moyenne en bleu qui délimite les bords du grain et le pore de type R_{pore} aux reconstructions élémentaires du C et de l'O, en vert et rouge respectivement. Deux sections orthogonales par cette reconstruction « relative », correspondant aux mêmes sections par les reconstructions individuelles, sont représentées sur la colonne droite de la Figure 3.15a. Rappelons que le carbone et l'oxygène sont caractéristiques de la présence des phases SiC et SiO_2 , respectivement. En comparant

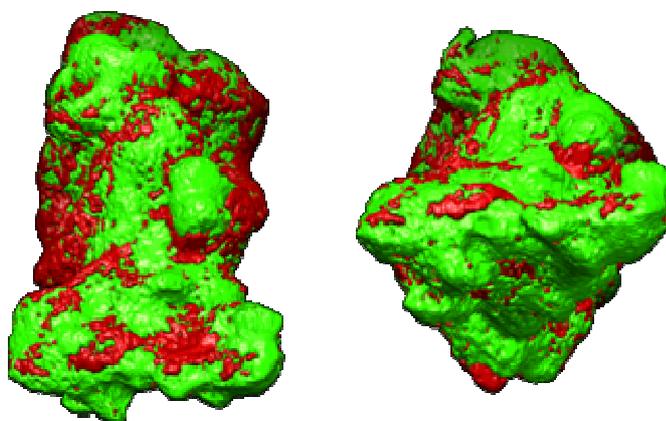
qualitativement la surface définie par le pore interne et la surface externe, nous constatons que la couleur verte est bien plus présente au niveau de la surface externe. Ceci signifie que la présence de la phase SiO_2 est bien plus marquée sur la surface définie par les canaux intragrain (les C_{pores}) que sur celle des R_{pores} , ce qui correspond bien à notre hypothèse de départ.



a)



b)



c)

Figure 3.15 : Sections orthogonales parmi les trois volumes reconstruits correspondant à la densité moyenne, volume chimique du C et volume chimique de l'O. En bas de l'image a) un schéma illustrant la manière dans laquelle les sections reconstruites ont été extraites des volumes. b) Section parmi la modélisation 3D de l'objet mettent en évidence deux zones agrandies sur les deux type des porosités ou en rouge est représenté le C et en vert l'O.

Deux points doivent être encore précisés à ce stade de l'analyse. Tout d'abord, la résolution 3D dans les reconstructions élémentaires. En utilisant la démarche proposée à la fin du chapitre expérimental (chapitre II), nous l'avons estimée à environ 7 nm si on effectue ce calcul pour l'oxygène, et en considérant les conditions d'acquisition des images filtrées et

la position du seuil d'ionisation pour le carbone. Cette résolution semble être suffisante ici pour mettre en évidence une différence entre les degrés d'oxydation des deux surfaces, grâce au fait que cette information a été obtenue en combinant les informations contenues dans l'ensemble des reconstructions. Ensuite, il faut aussi préciser que l'épaisseur maximum du grain analysé, dans un plan perpendiculaire à l'axe de tilt, 130 nm, approche le libre parcours moyen inélastique des électrons pour le composé SiC. Cependant, nous avons négligé dans une première approximation la contribution des diffusions inélastiques multiples, qui n'est peut-être pas indispensable sachant que la zone du grain sur laquelle cette épaisseur est atteinte est relativement limitée. Avec une telle approximation, l'analyse des reconstructions élémentaires ne peut être que qualitative, ce qui est suffisant dans notre cas.

Finalement, pour obtenir une meilleure représentation 3D de la distribution spatiale du composé SiO_x dans le grain du SiC, nous avons créé une modélisation 3D de celui-ci à partir de trois reconstructions. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode décrite dans le chapitre expérimental, basée sur la comparaison des intensités des reconstructions élémentaires pixel par pixel, en introduisant en plus une contrainte sur le rapport C/O estimé à partir du spectre moyen. Cette représentation 3D chimique nous permet une meilleure visualisation de la distribution spatiale du composé SiO_x dans l'ensemble du grain, en particulier sa présence plus importante au niveau de la surface définie par les mésopores que sur celle des macropores.

Apport de la tomographie à la compréhension du composé β -SiC

Appliquée à l'étude du composé β -SiC tout d'abord dans le mode TEM traditionnel, elle nous a permis de dévoiler les caractéristiques de sa structure poreuse de type bimodal. Ainsi, le premier type de porosité correspond aux pores interconnectés formés par les espaces entre les grains individuels, de diamètre environ 55 nm ; la deuxième porosité est définie par les pores « encrivers » dans les grains individuels de SiC, avec des diamètres moyens d'environ 10 nm et présentant une seule voie d'accès. Toujours grâce à l'utilisation de la tomographie électronique en modes TEM ou STEM, nous avons montré que le dépôt de la phase active sous forme des nanoparticules (Pd, oxydes de Fe, Co & Ru) se fait de manière sélective, essentiellement en fonction de la nature du solvant utilisé pour la solution qui contient les sels précurseurs. L'explication de ce dépôt sélectif est une différence entre les tensions superficielles de deux solvants, associée au caractère plus ou moins hydrophobe de la surface sur laquelle le dépôt doit s'effectuer. Traduit du point de vue expérimental par une différence de mouillabilité, le caractère de surface plus ou moins hydrophobe a été

hypothétiquement associé à une différence entre les degrés d'oxydation des surfaces proposées par les mésopores et macropores. Plus particulièrement, la surface interne (celle des R_{pores}) est donc moins oxydée, donc plus hydrophobe. Du point de vue physique, cette différence d'oxydation entre les deux surfaces pourrait être expliquée par la présence d'une densité de défauts plus élevée pour les C_{pores} qui leur confère une affinité plus grande à l'oxygène. En revanche, pour les pores de type R_{pores} la moindre densité de défauts ainsi que la plus difficile accessibilité leur confèrent une résistance plus grande à l'oxydation. Pour vérifier cette hypothèse liée à une différence d'oxydation entre les deux types de surface, nous avons utilisé la nouvelle technique de tomographie EFTEM, en choisissant comme éléments d'intérêt le carbone caractéristique de la présence du composé SiC et l'oxygène révélant la présence d'un oxyde type SiO_x . Nous avons en particulier montré que la surface définie par les macropores C_{pores} est plus riche en oxygène que celle correspondant aux mésopores R_{pores} , ce qui permet de valider l'hypothèse avancée précédemment.

Les études présentées dans ce chapitre montrent que l'utilisation de la tomographie électronique dans différents modes d'acquisition est indispensable lorsqu'on veut obtenir des informations de type morphologique, structurale et de composition chimique sur les nanomatériaux structurés et organisés à 3D, comme la plupart de ceux qui sont utilisés en catalyse hétérogène. L'ensemble de ces résultats a fait l'objet de deux articles publiés dans « *Journal of Physical Chemistry C* » et « *Nanoscale* ».

Finalement, l'ensemble de ces résultats montre aussi combien il peut être utile d'obtenir des informations résolues à 3D sur ce type de matériau, afin de comprendre et optimiser ses propriétés pour pouvoir les utiliser dans des applications spécifiques.

3.3 Les Nanotubes de Carbone

La deuxième classe des matériaux étudiés dans ce chapitre en utilisant essentiellement les moyens de la tomographie électronique sont les *nanotubes de carbone dopés à l'azote*. Pour donner tout d'abord quelques détails d'ordre général, la découverte des nanotubes de carbone date des années 1990 quand Simio Iijima¹ a reporté pour la première fois leur observation en utilisant un microscope électronique. Depuis, ces structures ont suscité de plus en plus d'intérêt grandissant dans l'ensemble de la communauté scientifique, physiciens, chimistes et non seulement, pour leurs propriétés aussi variées que spectaculaires que par la perspective de nombreuses applications. Plus précisément, leurs propriétés électroniques spécifiques leur confèrent un fort intérêt de la part des physiciens, les chimistes s'intéressent à leur potentiel en tant que « nano-tube éprouvette », tandis que les chercheurs travaillant en science des matériaux souhaitent exploiter leurs propriétés d'élasticité et de résistance mécanique. D'autre part, grâce à leurs propriétés physico-chimiques particulières, les nanotubes de carbone ont commencé à être de plus en plus étudiés pour une utilisation potentielle en tant que support de catalyseurs en catalyse hétérogène.

Du point de vue structural et morphologique, les nanotubes de carbone peuvent être composés d'une ou plusieurs parois (ou feuillets). On peut donc distinguer les nanotubes de carbones multi-parois (MWCNTs) dont la découverte a été reportée par S. Iijima et les nanotubes mono-parois (SWCNTs) découverts deux ans après par deux équipes celle de S. Iijima d'une part et celle de D. S. Bethune au centre de recherche d'IBM.²⁵ Un nanotube multi-parois est constitué de plusieurs feuillets, généralement entre 2 et 50, correspondant chacun à un plan graphitique. Ces feuillets de forme cylindrique sont imbriqués les uns dans les autres. Le diamètre interne est compris entre 1 et 40 nm, pour un diamètre externe allant de 2 à 100 nm. Leurs longueurs sont de l'ordre du micron mais peuvent atteindre les centimètres.²⁶ La distance entre les parois successives déterminée la première fois par Iijima est de l'ordre de 340 pm, légèrement supérieure à la distance interplan dans le graphite (330 pm). Cette différence est due d'une part aux contraintes engendrées par la courbure du nanotube,²⁷ mais aussi aux forces de van der Waals qui s'exercent entre les feuillets composant le nanotube. En revanche, un nanotube mono-parois est composé d'un seul feuillet de graphène enroulé et refermé sur lui-même. La manière dont ce feuillet s'enroule détermine son hélicité. Du point de vue de ses caractéristiques de taille, le nanotube mono-

parois est une structure tubulaire parfaitement rectiligne de diamètre nanométrique compris entre 1 et 50 nm et de longueur micrométrique.

Bien sur, leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles sont le résultat d'une combinaison entre leurs caractéristiques structurales et de structure électronique et leurs caractéristiques géométrique (forme cylindrique, taille nanométrique et rapport longueur sur diamètre élevé). Ils possèdent une résistance mécanique singulière due à la force de la liaison covalente hybride sp^2 entre les atomes de carbone composant les feuillets et une grande résistance à la rupture grâce à l'absence de défauts. Celles-ci confèrent au matériau un module d'élasticité extrêmement élevé et une tenue mécanique extraordinaire. Tout en étant rigides, les nanotubes de carbone gardent une bonne flexibilité, propriété mise en évidence par des études HRTEM in-situ sous traction. Ensuite due à leur structure unidimensionnelle, ils possèdent des propriétés électroniques très particulières qui dépendent de leur hélicité; les nanotubes peuvent avoir un caractère métallique, semi-métallique ou semi-conducteur.²⁸ Ce caractère est plus facile à identifier dans le cas des nanotubes mono-parois, pour les multi-parois il faut prendre également en considération les caractéristiques géométriques telles que diamètre et nombre de feuillets. À titre d'exemple, il a été constaté que les forces de Van der Waals s'exerçant entre les parois freinent la propagation du courant. Du point de vue quantitatif, les nanotubes sont susceptibles de transporter des densités de courant très fortes (de l'ordre de 10^7 - 10^8 A/cm²)²⁹ ce qui fait d'eux des matériaux très intéressants pour des applications de type émission de champ. En ce qui concerne les propriétés de transport, elles sont assez similaires pour les nanotubes multi-parois et mono-parois, en raison du faible couplage entre les différents cylindres, plusieurs études ont ainsi démontré que le courant passe principalement par le cylindre extérieur. Parmi les différentes applications des nanotubes de carbone qui exploitent leurs propriétés électroniques particulières, nous pouvons mentionner leur utilisation en tant que connecteurs en micro-électronique,³⁰ diodes, transistors à un seul électron, transistor à effet de champ ou en tant que mémoires.³¹

3.3.1 Nanotubes de carbone dopés à l'azote

Les propriétés extraordinaires des nanotubes de carbone, mono et multi- parois à l'état pur peuvent être modulées de façon très importante par ajout d'impuretés. Celles-ci impliquent généralement des modifications dans la structure et la morphologie du tube. Du point de vue électronique, deux types d'impuretés peuvent être utilisés pour le dopage: donneur et accepteur. En particulier, le dopage « donneur » apporte des électrons

supplémentaires dans la structure du nanotube qui induit un changement considérable dans ses propriétés électroniques. Un exemple de dopage donneur est le **dopage à l'azote** dont l'influence sur les caractéristiques des nanotubes a été plus particulièrement étudiée dans ce travail. Il est bien connu dans la littérature que l'ajout d'un atome d'azote dans la structure graphitique du nanotube pur influence considérablement ses propriétés électroniques.^{32, 47,}

³³Cet atome d'azote peut être incorporé dans la structure graphitique de plusieurs manières : a) substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote dans le réseau cristallin ; b) intercalation entre les plans graphitiques ; c) greffage chimique ; d) physisorption. Du point de vue chimique, l'atome d'azote incorporé peut présenter différentes hybridations qui sont définies en fonction des liaisons covalentes établies par les électrons de valence de celui-ci. En particulier, trois types de configurations³⁴ sont possibles (illustrées dans la Figure 3.16)

- **Hybridation sp^3 (tétraédrique du carbone)**; dans ce cas, les quatre orbitales constituent un tétraèdre comme pour le carbone, l'électron supplémentaire s'apparie avec l'électron de l'une des orbitales sp^3 pour former une paire libre. Les trois électrons qui restent forment trois liaisons covalentes de type σ .

- **Hybridation sp^2 (trigonale du carbone)**, présente lorsqu'on a trois orbitales hybridées sp^2 qui se trouvent sur les sommets d'un triangle équilatéral et une orbital non hybridée $2p_z$ dans le plan perpendiculaire au plan du triangle équilatéral. Le cinquième électron de valence forme une paire libre avec un électron de l'une des orbitales sp^2 ou avec l'orbitale hybridée $2p_z$. Dans le premier cas on obtient **l'état pyridine** de l'azote identifié dans un spectre EELS à 398,5 eV, caractérisé par deux liaisons σ et une liaison π . Dans le deuxième cas le cinquième électron s'apparie avec l'électron de l'orbital $2p_z$ et laisse trois orbitales sp^2 . Cette configuration conduit à une structure plane qui est similaire à celle d'un carbone de type sp^2 . Comme dans cette configuration l'atome d'azote n'apporte pas d'électrons π , elle est identifiée comme celle correspondant à **l'état pyrole** de l'azote, présente dans un spectre EELS à 399,5 eV.

- **Hybridation sp (diagonale du carbone)** ; dans ce cas les électrons de valence participent à une liaison σ et à deux liaisons π et les deux électrons restant forment une paire libre.

Du point de vue des applications possibles, comme le fait d'insérer une impureté dans la structure graphitique des nanotubes peut modifier considérablement leurs propriétés, ces nanotubes dopés sont susceptibles de remplacer les nanotubes conventionnels dans une multitude d'applications. Rappelons que le caractère des nanotubes purement métallique ou semi-conducteurs dépend du diamètre du tube, de son hélicité, du nombre de parois et des

défauts topologiques ; évidemment, ces paramètres ne peuvent pas être contrôlés tous à la fois dans la méthode de synthèse, ce qui rend plutôt complexe la procédure de synthèse lorsque l'on s'intéresse à la préparation de nanotubes purs ayant tous un caractère de conduction donné. En revanche, le dopage avec des atomes d'azote devrait conduire essentiellement à l'obtention des nanotubes de caractère plutôt métallique suite à une augmentation de la densité de charges. Ceci permettrait donc d'obtenir, en contrôlant de manière précise uniquement les conditions de dopage, des nanotubes métalliques avec une énergie de bande contrôlée par le dopage ; ces nanotubes dopés à l'azote seraient donc plus facilement utilisables par rapport à leurs équivalents à l'état pur dans des applications en micro-électronique. En revanche, en ce qui concerne les propriétés mécanique la présence des impuretés devient source de défauts dans la structure graphitique du nanotube, ce qui fait que les nanotubes dopés ne sont pas de très bons candidats pour les applications dans le domaine de la micromécanique. Un autre intérêt potentiel des nanotubes dopés à l'azote sera dans les applications utilisant le phénomène d'émission de champ ; en effet, différentes études ont montré que cette émission pourrait être facilement modulée en modifiant le dopage des nanotubes. Finalement, un dernier domaine d'application possible concerne leur utilisation en tant que support en catalyse hétérogène. En particulier, la présence des atomes d'azote modifie l'état de surface des tubes, ce qui a une influence considérable sur la dispersion de la phase active sous forme des nanoparticules. Leurs désavantages par rapport aux nanotubes purs sont tout d'abord une stabilité thermique moins bonne et ensuite le fait qu'ils sont plus réactifs par rapport à l'oxygène.

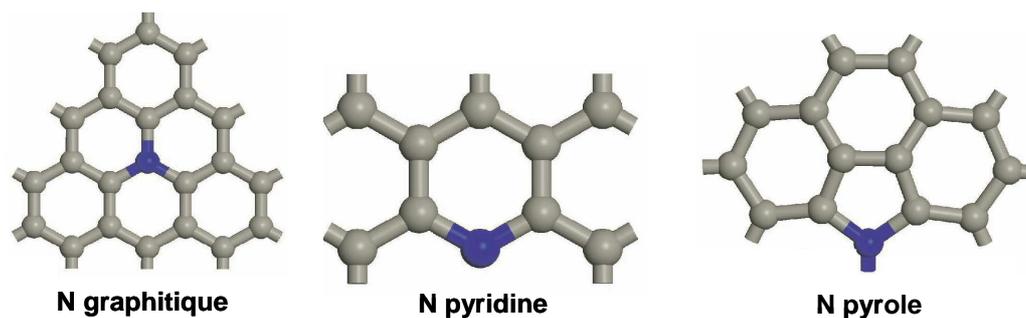


Figure 3.16 : Les trois principales configurations possibles pour un atome d'azote lorsqu'il est inséré dans une structure de type graphitique.

Méthodes de synthèse des nanotubes dopés à l'azote

De nos jours il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant de préparer des nanotubes de carbone dopé à l'azote mono et multi-parois avec des concentrations très variables. Bien sur, certaines de ces méthodes permettent de synthétiser à la fois des nanotubes mono et multi-parois. Toutefois, la plupart de ces méthodes ont été développées

dans le but de préparer des nanotubes multi-parois. Du point de vue du type de synthèse, le dopage des nanotubes peut être réalisé soit directement pendant la synthèse des nanotubes soit par des opérations de post – traitement pendant la présynthèse du tube. Il est connu dans la littérature que les conditions de synthèse, plus précisément la nature de la source d'azote, la température de synthèse, le rapport C/N pour les réactifs d'alimentation ainsi que la nature du catalyseur utilisé pour la préparation des nanotubes, permettent d'obtenir des nanotubes de carbone dopés de différents structures et avec différentes propriétés de surface. Parmi les méthodes de synthèse les plus utilisées on peut mentionner:

a) l'ablation laser et l'arc électrique ; il s'agit de méthodes physiques qui ont lieu à des températures très élevées entre 1200 et 4000°C³⁵ et qui permettent d'obtenir des nanotubes dopés mono³⁶ et multi-parois.^{37, 38} avec des caractéristiques structurales presque parfaites ;

b) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) simple ou assisté par aérosol ; cette fois-ci, il s'agit des méthodes chimiques qui ont lieu à des températures plus modérées entre 500 et 1200°C et qui sont basées sur la décomposition catalytique de composés carbonés à l'état gazeux sur des nanoparticules métalliques supportées sur un substrat ou non. Ces méthodes permettent plutôt l'obtention des nanotubes de carbone dopés à l'azote dans des configurations de type multi parois.^{39, 40}

c) la substitution chimique en utilisant l'azote gazeux⁴¹, la pulvérisation cathodique⁴² et l'implantation avec des ions,⁴³ la pyrolyse de composés organiques solides ; il s'agit ici de méthodes permettant également d'obtenir des nanotubes de carbone dopés à l'azote mais l'incorporation de l'azote dans la structure graphitique se fait ultérieurement à leur synthèse, dans des étapes de post-traitements.

Toutes ces méthodes de synthèse ont été utilisées durant les dernières années dans le but d'insérer de manière contrôlée des atomes d'azote dans la structure graphitique des nanotubes purs. Bien évidemment, le dopage maximum en azote qu'on peut atteindre et son contrôle diffèrent pour chacune de ces méthodes de synthèse.

Comme il a été précisé antérieurement, l'incorporation de l'azote dans la structure graphitique des nanotubes influence considérablement leurs propriétés électroniques mais aussi leurs morphologies. À ce sujet, précisons que pour les nanotubes mono-parois le dopage ne change pas réellement la morphologie du tube. En revanche, pour les multi-parois le dopage conduit à des morphologies bien différentes de celle des nanotubes purs. Plus précisément, ces nanotubes présentent généralement une morphologie de type « bambou », dont la cavité centrale est traversée par des couches graphitiques refermant un ou plusieurs tubes intérieurs. Il est important de préciser ici que, en fonction de la concentration en azote,

il existe plusieurs morphologies de type « bambou » pour lesquelles les caractéristiques des arches se refermant tout au long du tube sont complètement différentes.

3.3.2. Etat de l'art des études précédentes sur les NTC dopés à l'azote

Cette partie résume les études antérieures réalisées sur les nanotubes de carbones multi-parois dopés à l'azote. Précisons que ces nanotubes ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assisté par un aérosol, méthode de synthèse qui permet d'obtenir directement des nanotubes dopés. Ces études sont basées principalement sur des observations par microscopie électronique ; en effet, cette technique permet d'obtenir des informations très riches sur la morphologie et la structure des tubes et sur leur dépendance avec la concentration en azote. D'autre part, en utilisant la spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) qui peut être également mise en place dans un microscopie électronique et couplée à l'imagerie à haute résolution, la détermination de la localisation des atomes d'azote par rapport à la structure des tubes et l'identification des différentes configurations possibles pour ces atomes dopants, deviennent possibles. Bien évidemment, du point de vue pratique l'un des buts de ces études était de déterminer la concentration maximale d'azote qui peut être incorporée dans la structure graphitique des nanotubes multi-parois.

Plus précisément, cette partie synthétise les résultats obtenus précédemment dans les travaux de thèse de Marie Castignolles (soutenue en 2004), étude qui a été ensuite continuée par la thèse de Shaima Enouz^{44, 45, 46} dans l'équipe de A. Loiseau, ainsi que par les travaux de Raul Arenal^{47, 48, 49} et Trasobares Suzana.⁵⁰ Précisons que nous résumons ici uniquement leurs études dédiées à l'analyse des nanotubes de carbones multi-parois dopés à l'azote, qui ont fait aussi l'objet de notre étude. Une grande partie de leurs résultats a été obtenue à travers des analyses par microscopie électronique conventionnelle ou à haute résolution (en TEM et STEM) et par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS), dans le but d'obtenir des informations précises sur la morphologie, la structure et la chimie de ces nanotubes dopés. Plus particulièrement, leurs échantillons d'étude ont été préparés par CVD en présence des différents catalyseurs (Fe, Co, Ni) en visant différents taux de dopage. Du point de vue morphologique, la morphologie de type « bambou » a été retrouvée pour tous les échantillons ;⁵¹ en revanche, les caractéristiques des arches et des compartiments qu'ils séparent sont bien différentes en fonction du taux de dopage. Ils peuvent être coniques ou rectangulaires, avec un nombre plus ou moins grand de parois qui définissent l'arche et également le tube.

Afin d'obtenir plus d'informations concernant l'influence des atomes d'azote sur la structure et les propriétés des nanotubes dopés à l'azote, des analyses par spectroscopie de perte d'énergie ont été réalisées, et ceci sur différents types d'échantillons. Focalisées autour des seuils d'ionisation K du carbone et de l'azote, elles ont tout d'abord permis de vérifier que la forme du seuil de carbone de position théorique 284 eV est très proche de celle correspondant au graphite, composé plus particulièrement des deux pics à 285,5 eV (π^*) et à 293 eV (σ^*). En ce qui concerne le seuil K de l'azote, dont l'énergie de seuil est à 401,5 eV, ils ont montré que sa structure fine est relativement similaire, avec deux pics bien séparés : le premier pic est situé entre 398,5 et 401 eV, dépendant de l'échantillon et associé à π^* et le deuxième vers 408 eV correspondant à σ^* . Ces spectres sont présentés dans la Figure 3.17b.

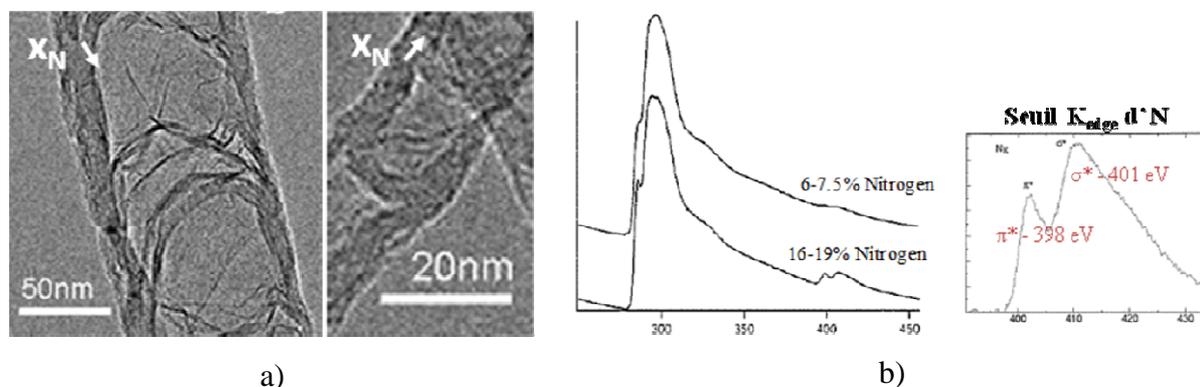


Figure 3.17 : Images TEM de nanotubes de carbone multi-parois dopés à l'azote, correspondant à un faible (à gauche) et à un fort (à droite) taux de dopage ; ces images ont été choisies pour illustrer les deux morphologies typiques de ces nanotubes au niveau des arches et des compartiments qu'ils renferment. b) Spectres EELS caractéristiques de ces nanotubes illustrant la présence et la structure fine des seuils K du carbone et de l'azote. Concernant ce dernier, il a été constaté que la structure fine de celui-ci est variable selon le taux de dopage. Ces données ont été extraites de la thèse de M. Castignolles.

Les principaux résultats issus de leurs analyses ont concerné tout d'abord la mise en évidence d'une modification considérable de la morphologie des nanotubes en fonction de la quantité d'azote incorporé (voir la Figure 3.17a). Ensuite, il a été observé que ce dernier paramètre influence fortement la structure fine du spectre EELS au niveau du seuil K de l'azote (voir la Figure 3.17b). D'autre part, des études spectroscopiques plus détaillées réalisées dans le mode EELS résolu spatialement leur a permis de déterminer la localisation spatiale de l'azote dans des nanotubes fortement dopés (19%). Plus particulièrement, ils ont pu constater que les atomes d'azote sont bien incorporés dans la structure graphitique, mais ils sont situés préférentiellement dans les parois internes du tube et aux niveaux des arches. À partir de ces études qui ont permis la détermination précise du rapport C/N à différents endroits du tube ils ont proposé qu'un taux de dopage maximum de 20% peut être atteint pour

l'azote dans les nanotubes de carbones multi-parois synthétisées en utilisant la méthode de CVD.⁵² Comme précisé plus haut, cette concentration peut varier considérablement le long du tube, étant particulièrement importante au niveau des arches ainsi qu'aux endroits où les parois du tube sont très courbées. Ces nanotubes ont été dénommés « *des structures azotées* ». Finalement, la présence de l'azote gazeux a été révélée dans les nanotubes fortement dopés, qui s'attenuent progressivement lorsque le tube est soumis à une irradiation électronique.

Ces études ont révélé des informations cruciales pour la compréhension de la structure, de la morphologie et de la chimie des nanotubes dopés à l'azote multi-feuillets. Cependant, elles restent des analyses bidimensionnelles et peuvent conduire à des interprétations ambiguës, surtout à cause des morphologies 3D des arches et du tube qui compliquent l'interprétation des signaux lorsqu'ils sont intégrés le long de la direction d'observation. De plus, on n'a pas la certitude que le tube garde une forme cylindrique dans un plan perpendiculaire à son axe longitudinal, surtout pour les taux de dopage élevés quand la distribution de l'azote peut être inhomogène même dans le plan transversal. Pour toutes ces raisons, nous nous sommes proposés d'utiliser aussi la spectroscopie EELS et l'imagerie EFTEM pour sonder la distribution de l'azote dans ces tubes, mais combinées à la tomographie électronique pour espérer résoudre cette information chimique à 3D et la relier à une information morphologique.

3.3.3. Caractéristiques de base des NTC dopés à l'azote étudiés dans ce travail

Selon les études antérieures, le taux de dopage à l'azote ne peut pas dépasser 20% dans les nanotubes de carbone obtenus par la méthode de dépôt en phase vapeur ; d'autre part, plus le taux de dopage est élevé, plus les atomes d'azote sont distribués de manière inhomogène le long du tube. Par conséquent, si l'on souhaite mettre en évidence ce type d'inhomogénéité à l'intérieur du tube, il faut s'intéresser à des nanotubes de carbone fortement dopés, de préférence d'une concentration nominale moyenne proche de celle maximum pour les nanotubes de type CVD (20%). Précisons que la synthèse de ces nanotubes et leurs analyses autres que celles réalisées par microscopie électronique ont été réalisées dans le laboratoire de catalyse de Strasbourg, dans l'équipe de Cuong Pham-Huu.

Synthèse des nanotubes : Les nanotubes de carbone dopés à l'azote que nous avons étudiés ont été obtenus par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en utilisant

un mélange $C_2H_6/Ar/NH_3$ et un catalyseur de fer sur un substrat d'alumine. Le fer a été choisi comme catalyseur car des études antérieures ont montré qu'il permettrait l'obtention de taux de dopage assez élevés de l'ordre de 19%.⁵² Les différentes sources utilisées dans la synthèse qui a eu lieu entre 600 et 850 °C ont été l'ammoniac, l'éthane et l'argon. La proportion entre l'éthane et l'ammoniac a été choisie entre 20% et 100% en pourcentage volumique. Les nanotubes de carbone dopés ainsi obtenus ont été traités dans une solution contenant 20% de sel de sodium en pourcentage massique à 110°C pendant 24h pour dissoudre le support résiduel d'alumine. Ensuite, le produit de synthèse a été lavé plusieurs fois à l'eau deionisée pour obtenir un pH neutre. Finalement, il a subi un traitement dans un milieu aqueux à 110°C pendant 17h pour éliminer les résidus de catalyseur de fer. Plus de détails sur la méthode de synthèse de ces échantillons peuvent être trouvés dans la littérature.⁵³

Comme pour les autres études réalisées sur ce même type de système, la microscopie électronique en transmission s'avère être un outil de caractérisation très adapté pour résoudre les caractéristiques de ces nanotubes. À ce sujet, les analyses par microscopie à haute résolution (HRTEM) sont indispensables pour déterminer la structure cristalline des nanotubes, plus particulièrement pour obtenir des informations directes sur la continuité de plans graphitiques et sur la densité de défauts. D'autre part, ces analyses peuvent être combinées avec des analyses chimiques par spectroscopie de pertes d'énergie ; ces dernières permettent de déterminer l'hybridation des atomes d'azote ainsi que de résoudre leur distribution le long du tube et le taux de dopage à un endroit donné. Les deux types d'analyse ont été réalisés sur le microscope Jeol 2100F de l'IPCMS dont les caractéristiques ont été présentées dans le chapitre II.

Dans notre étude, nous avons choisi d'analyser deux échantillons de taux de dopage très différents mesurés par XPS à 4% et 18%, pour avoir la possibilité de sonder deux situations limitées. Le résumé des résultats de cette analyse, qui nous a permis de déterminer aussi l'influence de la température de synthèse, est présenté dans la Figure 3.18. Sur les différents spectres XPS présentés, nous pouvons identifier la présence des différentes configurations possibles de l'azote, variables en fonction du taux de dopage : l'azote pyridine (entre 398,3 et 399,8 eV, en bleu), l'azote pyrrolique (entre 400,1 et 400,5 eV, en rose), l'azote quaternaire (entre 401 et 401,4 eV, en vert) et l'azote moléculaire ou contenu dans différents oxydes (de 404 à 405,6 eV, en noir).⁵⁴

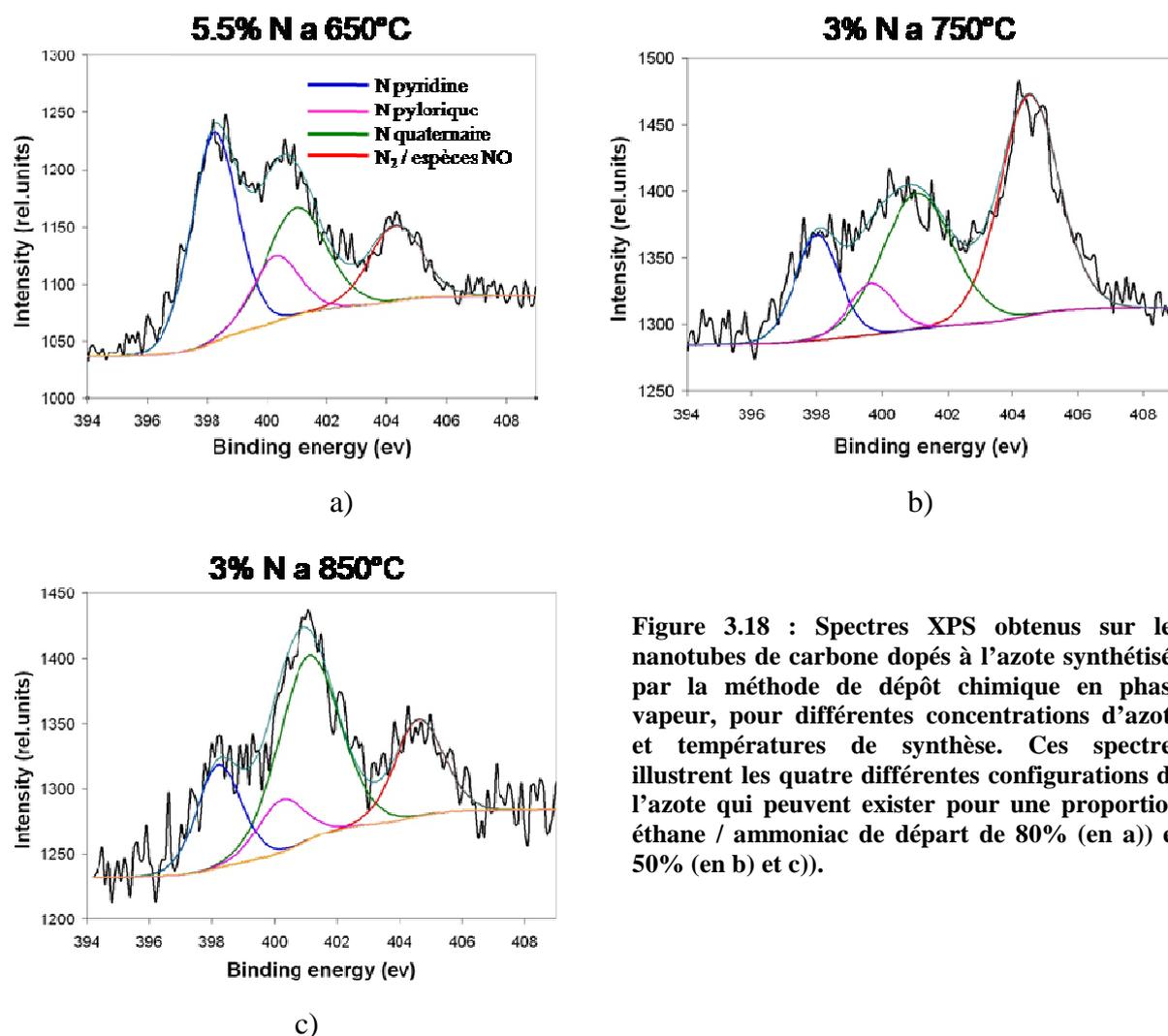


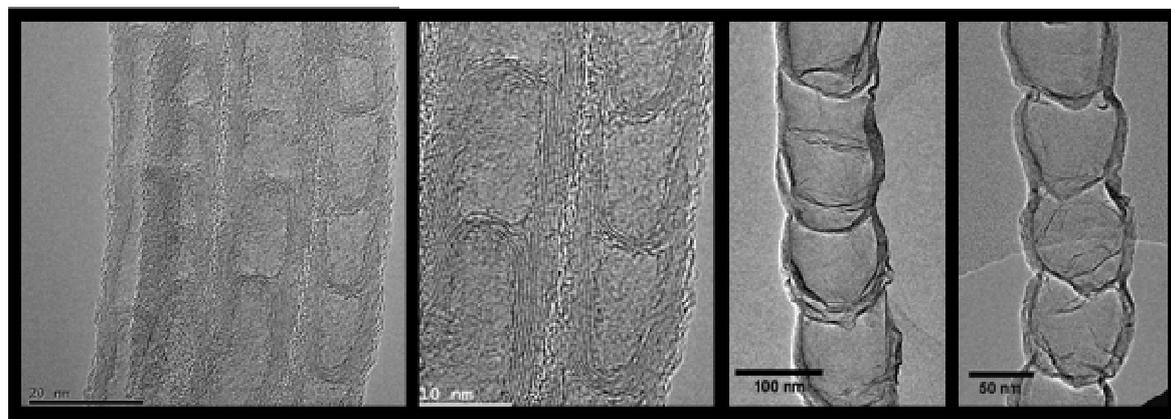
Figure 3.18 : Spectres XPS obtenus sur les nanotubes de carbone dopés à l'azote synthétisés par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur, pour différentes concentrations d'azote et températures de synthèse. Ces spectres illustrent les quatre différentes configurations de l'azote qui peuvent exister pour une proportion éthane / ammoniac de départ de 80% (en a) et 50% (en b) et c)).

3.3.3.1 Etudes par microscopie électronique HRTEM

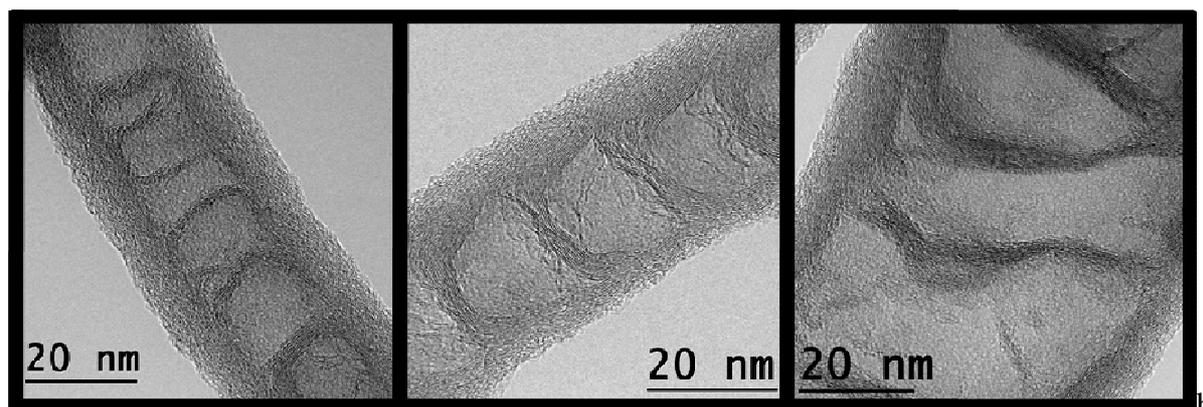
La première caractéristique de ces nanotubes de carbone dopés à l'azote obtenue par microscopie électronique en transmission concerne leur structure qui est principalement de type bambou (voir la Figure 3.19).

En analysant plus attentivement les images TEM obtenues sur les deux échantillons de taux de dopage moyen 4% et 18%, d'après les analyses par XPS), nous pouvons constater que les caractéristiques morphologiques et structurales des arches dépendent de la concentration en azote incorporé et du diamètre du tube. Ainsi, les nanotubes de carbone faiblement dopés, de taux moyen 4% et synthétisés à 750°C, présentent une structure de type « bambou » avec des arches de morphologie conique (voir la Figure 3.19a). De plus, on peut observer que les tubes sont bien compartimentés et qu'il n'y a pas vraiment de feuillets qui soient continus sur toute la longueur du tube. Il faut préciser cependant que la forme conique

des compartiments est présente plutôt si le diamètre des tubes est faible, inférieure à 20 nm comme l'illustrent les deux premières images de la Figure 3.19a. En effet, en analysant toutes les images de la même figure, nous pouvons constater que si le diamètre du tube augmente et devient supérieur à 50nm, les arches et les compartiments qu'elles séparent s'arrondissent (voir les deux images de droite de la Figure 3.19a).



a)



b)

Figure 3.19 : Images TEM illustrant les différentes morphologies possibles pour les nanotubes de carbone multi feuillets dopés à l'azote, synthétisés par la méthode CVD : a) nanotubes faiblement dopés à l'azote, de taux de dopage 4% ; b) nanotubes fortement dopés, de taux de dopage moyen 18%

En ce qui concerne les nanotubes de carbone fortement dopés, de taux de dopage moyen déterminé par XPS de 18%, nous pouvons constater que la structure de type « bambou » est aussi conservée (voir à titre illustratif les images TEM présentées dans la Figure 3.19b). Cependant, un élément bien caractéristique de leur structure est le fait que la majorité des tubes présentent deux types d'arches de formes différentes : des arches plutôt rectangulaires, dont les sommets sont perpendiculaires à l'axe du tube, et des arches bien arrondies, de forme conique, similaires à celles observées dans les nanotubes faiblement dopés. Une hypothèse avancée à ce stade de l'analyse serait que les concentrations en azote

au niveau de ces deux types d'arches sont différentes. Une autre différence par rapport aux nanotubes faiblement dopés est qu'ici la structure du nanotube contient, en plus des arches, des plans graphitiques continus le long du tube, en particulier ceux qui définissent les parois externes. Enfin, les images de haute résolution présentées dans la Figure 3.20 montrent aussi que la structure cristalline des plans graphitiques est bien moins visible aux endroits où la courbure des arches est la plus grande. Ceci est certainement dû à l'existence d'une grande densité de défauts cristallographiques dans ces zones au niveau desquelles les plans graphitiques se courbent pour donner naissance aux arches. Une analyse comparative des images HR de cette figure, arche rectangulaire à gauche, arche arrondie à droite, suggère aussi que la densité de défauts serait plus importante au niveau des arches rectangulaires. Ceci conforte aussi l'hypothèse évoquée précédemment selon laquelle la concentration des atomes d'azote situés en insertion dans les plans graphitiques du carbone serait plus importante dans les plans qui définissent les arches rectangulaires.

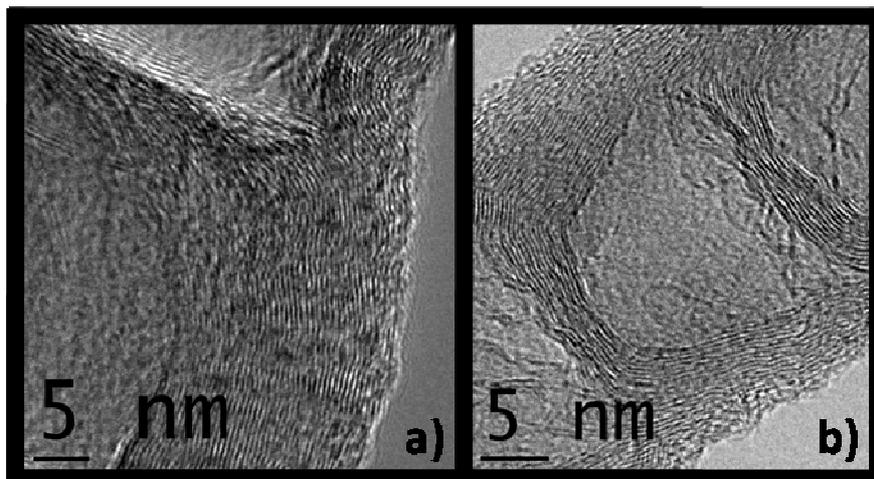


Figure 3.20 : Images HRTEM enregistrées au voisinage des deux types d'arches présentes dans un nanotube de carbone fortement dopé en azote : a) arche rectangulaires, b) arche arrondie. L'analyse de la continuité des plans graphitiques qui composent ces arches suggère que la densité des défauts cristallographiques serait plus importante au niveau des arches rectangulaires.

Dans la suite, afin de vérifier cette hypothèse liée à l'existence d'une différence entre les taux de dopage au niveau de ces deux types d'arche, ces nanotubes de carbone fortement dopés seront étudiés par spectroscopie de perte d'énergie EELS pour déterminer les variations de concentration d'azote entre les différentes parties des nanotubes

3.3.3.2 Étude par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS)

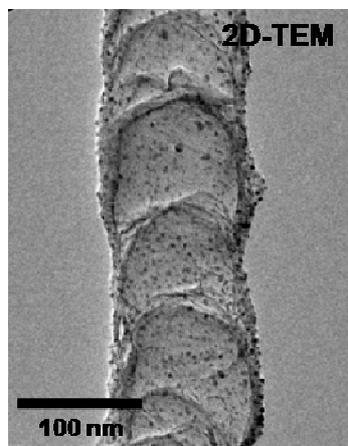
Comme on s'intéresse à la détermination de la distribution des atomes d'azote et de leur configuration dans des nanotubes, les analyses EELS sont focalisées sur le domaine de pertes d'énergie situé au niveau des seuils d'ionisation K du carbone et de l'azote. D'autre part, pour obtenir des spectres de pertes d'énergie bien résolus spatialement, nous avons choisi d'utiliser une sonde très fine de taille inférieure au nanomètre, de l'ordre de 0,13nm. Les familles de spectres ont été enregistrées le long d'une ligne d'orientation et de longueur choisies ou sur une zone prédéfinie balayée ligne par ligne par la sonde électronique, ce qui a permis d'obtenir des cartes à deux dimensions, mode spectre – image, de la distribution spatiale de l'azote et du carbone. En référence et pour pouvoir comparer les caractéristiques du dopage des nanotubes faiblement et fortement dopés, la première étude EELS que nous allons présenter a été effectuée sur un nanotube dopé à 4% d'azote. Les conditions des d'acquisition des spectres ont été les suivantes : l'angle de convergence du faisceau 25 mrad, l'angle de collection 30 mrad et la dispersion en énergie de 0.3 eV.

Etude EELS des nanotubes de carbone faiblement dopés à l'azote (taux de dopage 4%)

Pour cette étude nous avons choisi un échantillon typique de cette famille, il s'agit d'un nanotube de diamètre relativement grand (environ 100 nm) qui présente une morphologie de type « bambou » avec des compartiments et arches arrondis. Comme nous avons constaté antérieurement sur les images HRTEM, les arches sont dans ce cas constituées d'un nombre réduit de plans graphitiques (voir la Figure 3.21a). L'analyse EELS a été réalisée à 1D, le long d'une ligne traversant une arche donnée, illustrée par un trait vert sur la Figure 3.21b. Un exemple typique de spectre est présenté dans la Figure 3.21c, montrant la présence des seuils du carbone et de l'azote (en insert). Nous pouvons constater que, même si le taux de dopage estimé à partir de l'analyse XPS est relativement faible (4%) le seuil de l'azote est bien identifiable dans le spectre. Cependant, la proportion très faible des atomes d'azote par rapport aux atomes de carbone ne nous a pas permis de mettre en évidence une quelconque variation du signal d'azote le long de la ligne balayée. Cependant, vu que les arches semblent présenter la même courbure du début à la fin et qu'on n'a pas de plans graphitiques continus sur toute la longueur du tube, nous supposons que la distribution de l'azote est homogène.

En analysant en détail les structure fines du spectre au niveau des seuils du carbone et de l'azote, en particulier les positions énergétiques des différentes contributions, nous

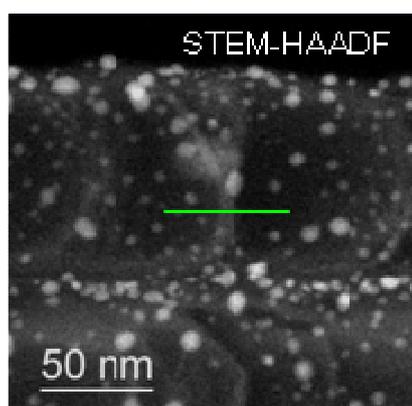
pouvons conclure que la structure électronique du carbone correspond à celle du graphite et surtout que les atomes d'azote sont insérés en substitution des atomes de carbone dans les plans graphitiques.



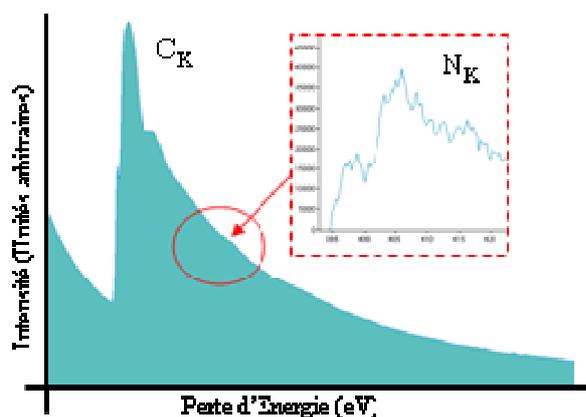
a)

Figure 3.21 : a) Image en champ clair TEM correspondant à un nanotube de carbone dopé à l'azote avec un dopage moyen de 4%. b) Image en champ sombre (HAADF) illustrant un nanotube de la même famille ; le trait vert correspond à la ligne sur laquelle l'analyse EELS a été réalisée. c) Spectre EELS moyen sur l'ensemble de la ligne. Les spectres individuels ont été enregistrés avec une dispersion énergétique du spectromètre de 0,3 eV, le long de la ligne représentée en vert sur l'image en champ sombre. La zone d'intérêt contient les seuils K du carbone et de l'azote. Dans l'insert, le signal de l'azote est représenté après l'extraction du fond continu du spectre.

Les tâches noires dans l'image en champ clair, ainsi que les taches blanches dans l'image en champ sombre correspondent à des nanoparticules de Pd déposées ultérieurement à la synthèse en utilisant le nanotube comme support.



b)



c)

Étude EELS 1D des nanotubes de carbone fortement dopés à l'azote (18% N)

Comme observé précédemment à partir des images TEM conventionnelle (Figure 3.19b), les nanotubes de carbone fortement dopés à l'azote présentent également une morphologie de type « bambou » mais avec deux types d'arches différents du point de vue morphologique : des arches appelées dans la suite « transverses » et des arches « arrondies ». D'un autre côté, l'analyse des images de haute résolution a illustré que la densité de défauts cristallographiques est plus élevée au niveau des arches transverses, ce qui pourrait être due à une plus grande quantité d'azote incorporée. Dans le but de vérifier cette hypothèse, plusieurs études EELS ont été réalisées sur ces nanotubes « plus azotés », tout d'abord en considérant le mode « spectre de ligne ». Pour mettre aussi en évidence une éventuelle différence en concentration d'azote entre les arches et les parois externes continues des nanotubes, des

spectres ont été enregistrées dans deux directions orthogonales, perpendiculairement et parallèlement à l'axe du nanotube.

Un premier exemple d'étude dans laquelle la famille des spectres a été enregistrée perpendiculairement à l'axe du nanotube est illustré dans la Figure 3.22b, selon une direction illustrée par la ligne verte dans l'image enregistrée en mode HAADF. En analysant le spectre EELS moyen, qui présente un meilleur rapport signal sur bruit que les spectres individuels, la présence de deux éléments (C et N) a été identifiée dans la structure du nanotube. Plus particulièrement, la structure fine du seuil K du C peut être décomposée facilement dans les deux pics caractéristiques de la structure graphitique : π^* , identifiable vers 385,5 eV, et σ^* , de position 293 eV. Concernant le seuil de l'azote, la structure fine du spectre EELS à son niveau est aussi composée de deux contributions, de types π^* (à 398,5 eV) et σ^* (autour de 408 eV).

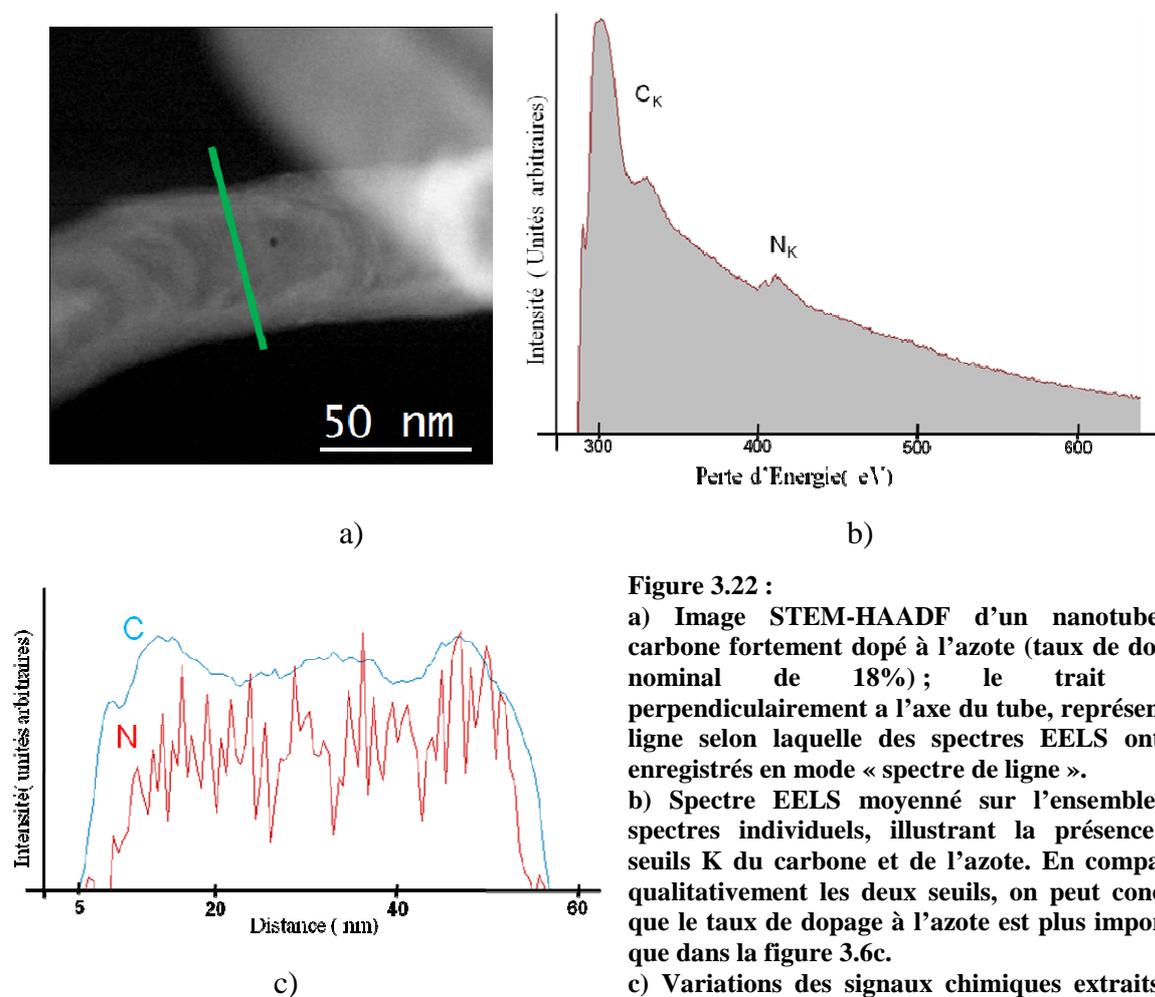


Figure 3.22 :

a) Image STEM-HAADF d'un nanotube de carbone fortement dopé à l'azote (taux de dopage nominal de 18%) ; le trait vert, perpendiculairement à l'axe du tube, représente la ligne selon laquelle des spectres EELS ont été enregistrés en mode « spectre de ligne ».

b) Spectre EELS moyenné sur l'ensemble des spectres individuels, illustrant la présence des seuils K du carbone et de l'azote. En comparant qualitativement les deux seuils, on peut conclure que le taux de dopage à l'azote est plus important que dans la figure 3.6c.

c) Variations des signaux chimiques extraits des spectres EELS pour le carbone et l'azote le long de la direction choisie.

La concentration en atomes d'azote étant suffisamment importante dans cet échantillon, nous avons réussi à extraire les signaux chimiques correspondant au carbone et à

l'azote pour chaque position le long de la direction scannée. Pour ce faire, le fond du spectre a été soustrait individuellement au voisinage des deux seuils, et ceci pour tous les spectres. Les variations des deux signaux chimiques avec la position sont représentées dans la Figure 3.22c, où en bleu est représenté le profil de concentration pour le carbone et en rouge celui pour l'azote. Même si le signal chimique au niveau de l'azote est affecté par plus de bruit que celui du carbone, une analyse comparative de deux est possible. Nous constatons ainsi que les atomes d'azote se trouvent plutôt vers l'intérieur du tube et qu'ils ne sont pas vraiment présents dans les parois externes qui restent droites et continues. Rappelons que la présence de ce type de paroi pour les nanotubes fortement dopés a été observée systématiquement dans les images HRTEM. En revanche, malgré le faible rapport signal sur bruit (SNR) qui caractérise la variation spatiale du signal d'azote, nous pouvons considérer que vers le centre du tube, ce signal reste constant. Cette observation suggère que l'azote serait distribué de manière homogène dans un plan perpendiculaire à l'axe du tube dans la région analysée. Dans la discussion de ces résultats, il faut cependant apporter deux précisions: tout d'abord, la morphologie des arches n'est pas très claire à cet endroit, même si elles semblent être de type « arrondi » ; ensuite, le fait que les deux signaux chimiques sont obtenus en intégrant en épaisseur les signaux pour un objet de morphologie partiellement inconnue.

Une deuxième famille de spectres a été enregistrée sur le même nanotube, mais cette fois-ci le long d'une direction parallèle à l'axe du tube qui traverse potentiellement plusieurs arches consécutives. Le choix de cette direction est illustré dans la Figure 3.23b, où une image en champ sombre du nanotube est représentée. Pour cette famille de spectres, la variation du signal d'azote avec la position, étudiée par ailleurs, montre que les atomes d'azote sont répartis de manière homogène le long de cette direction. Cependant, cette observation doit être interprétée avec précaution ; en effet, la courbe correspondante présente des variations locales qui peuvent soit être attribuées à des inhomogénéités de concentration, soit considérer qu'elles sont au niveau du bruit. En revanche, cette deuxième étude EELS confirme les observations précédentes. Plus particulièrement, en analysant la structure fine des spectres EELS au voisinage du seuil K du carbone, on constate que la structure du nanotube n'est pas parfaitement graphitique. D'autre part, la structure fine du spectre au voisinage du seuil K de l'azote (similaire à celle déduite précédemment, avec un pic π^* à 398,5 eV et un deuxième σ^* autour 408 eV) montre encore une fois l'incorporation des atomes d'azote dans les plans graphitiques.

Une information typique à laquelle on s'intéresse généralement lorsqu'on étudie les nanotubes dopés à l'azote concerne l'éventuelle présence d'azote moléculaire sous forme

gazeuse à l'intérieur des tubes. Similairement aux travaux antérieurs consacrés à l'étude des nanotubes fortement dopés, nous avons également identifié la présence d'azote gazeux dans certains compartiments, plus particulièrement aux endroits marqués par des cercles dans l'image HAADF de la Figure 3.23c. Précisons que sa caractéristique est la présence d'un pic fin et intense situé dans les spectres EELS à une énergie de 401 eV qui constitue la signature d'atomes ou de molécules isolés. Un spectre EELS typique enregistré dans les zones délimitées par des cercles et illustrant la présence de l'azote gazeux est présenté dans la Figure 3.23c. Précisons que ces atomes sont très sensibles à l'irradiation par le rayonnement électronique, ce qui fait qu'un spectre EELS enregistré sur une zone déjà balayée ne présente plus la caractéristique observée à 401 eV, associée aux atomes d'azote à l'état gazeux.

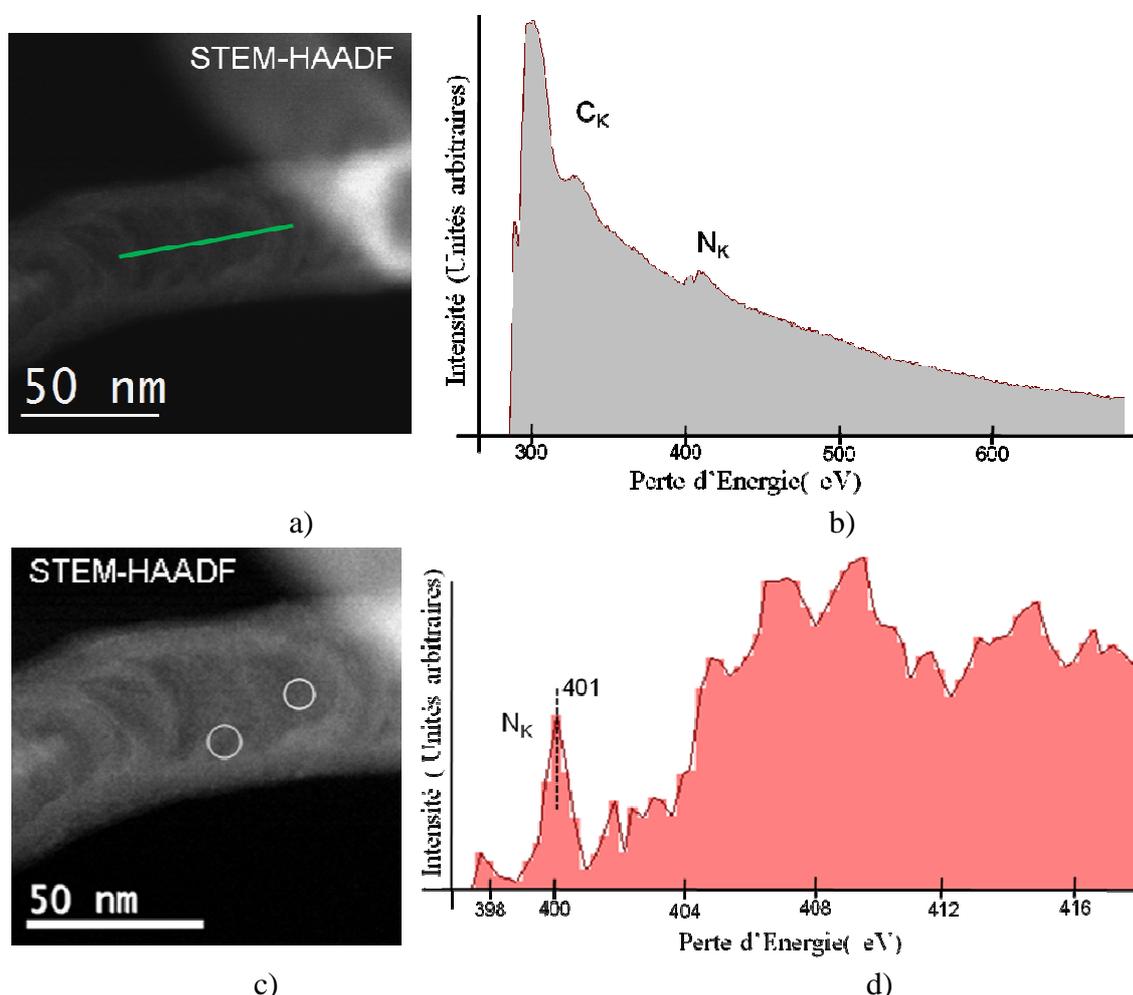


Figure 3.23 : a) Image STEM-HAADF d'un nanotube de carbone dopé avec 18% d'azote. b) Spectre EELS obtenu en moyennant les spectres EELS individuels enregistrés au voisinage des seuils du carbone et de l'azote le long de la ligne représentée par un trait vert sur l'image de la figure a. c) Image STEM-HAADF du même nanotube illustrant par des cercles blancs les zones dans lesquelles la présence de l'atome gazeux a été identifiée. d) Spectre EELS typique, après soustraction du fond, de ces deux zones dans lequel la présence des atomes d'azote à l'état gazeux se traduit par un pic fin et intense à 401 eV.

Une conséquence directe de la présence de l'azote gazeux dans ces nanotubes est le fait que la concentration des atomes d'azote insérés dans les plans graphitiques ne peut être qu'inférieure au taux de dopage nominal déterminé par XPS, qui est ici de 18%. La question qui reste pour l'instant en suspens est évidemment la détermination de l'homogénéité spatiale de sa distribution.

Pour vérifier les caractéristiques du dopage déterminées à partir de l'étude du premier échantillon, un deuxième échantillon de cette famille des nanotubes fortement dopés a été étudié par EELS. Ses caractéristiques morphologiques sont bien différentes du premier, plus particulièrement au niveau des arches qui sont plutôt de type rectangulaire et contient un nombre plus faible de parois que les arches du nanotube précédent. La ligne suivant laquelle des spectres EELS ont été enregistrés en traversant cette fois-ci deux arches consécutives ayant une très fine épaisseur (voir Figure 3.24a).

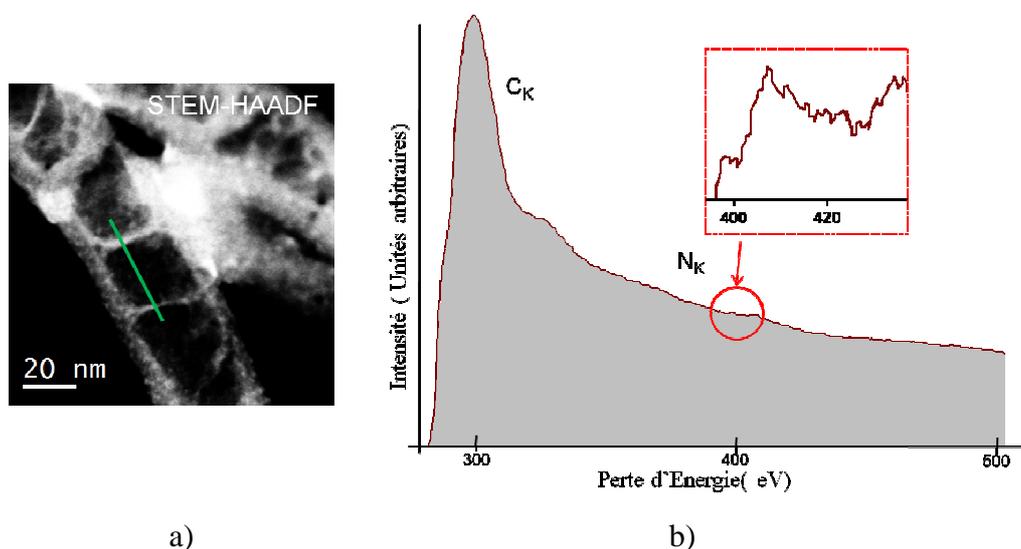


Figure 3.24 : a) Image STEM en champ sombre HAADF d'un nanotube de carbone multiparois fortement dopé à l'azote (taux de dopage nominal de 18%). Dans la région analysée, il est composé d'arches qui sont plutôt de type transverse et contenant un nombre limité de plans graphitiques. b) Spectre EELS moyen le long de la ligne représentée par un trait vert dans l'image HAADF, qui contient les seuils K du carbone et de l'azote. Dans l'insert, le signal chimique de l'azote, après soustraction du fond continu, est présenté.

En analysant le spectre EELS moyen obtenu en faisant la somme des spectres EELS individuels enregistrés le long de la ligne considérée, nous remarquons tout d'abord que la contribution des atomes d'azote dans le spectre est faible. Ceci signifie que le nombre d'atomes d'azote se trouvant le long de cette ligne est très réduit par rapport à celui d'atomes de carbone, en accord probablement avec le fait que la contribution des arches par rapport à celle des parois graphitiques droites est faible dans la zone analysée. Ensuite, en ce qui concerne les structures fines des spectres EELS au voisinage des seuils, celle de l'azote

contient toujours deux contributions attribuées aux pics π^* et σ^* , ce qui suggère son insertion dans les plans graphitiques. En revanche, la structure fine au seuil K du C est différente de celle observée précédemment pour le premier échantillon : tout d'abord, le pic du carbone associé à π^* (de position 285,5 eV) n'est plus résolu ; ensuite, le pic σ^* (de position moyenne 293 eV) est cette fois-ci plus large est moins bien résolu. Ceci signifie que les atomes de carbone composant les parois du tube ne sont plus dans une structure graphitique parfaite, mais dans une structure qui n'est que partiellement graphitisée. Nous pouvons donc conclure que les nanotubes de carbone dopés à l'azote qui ont cette morphologie avec des arches de type rectangulaire sont moins bien graphitisées, en raison de la présence d'une plus grande densité de défauts, en accord avec ce qui a été observé en analysant les images HRTEM.

Pour résumer les principaux résultats de l'étude par EELS 1D, en mode « spectre ligne », sur les nanotubes de carbone fortement dopés à l'azote, nous avons observé en premier que les atomes d'azote sont situés essentiellement au niveau des arches et qu'ils sont très peu présents dans les parois externes (continues) du tube. Ensuite, ces atomes peuvent aussi se trouver à l'état gazeux dans certains compartiments du film. Finalement, les nanotubes de carbone qui contiennent essentiellement des arches de type transversal sont moins bien graphitisées que ceux contenant plutôt des arches arrondies, en raison d'une densité plus grande de défauts cristallographiques. En revanche, ces analyses ne nous ont pas permis de vérifier l'hypothèse selon laquelle la concentration en azote serait plus importante au niveau des arches transverses, comparée à celle des arches arrondies.

Étude EELS 2D des nanotubes de carbone fortement dopés à l'azote (18% N)

Sachant que les arches qui composent les nanotubes dopés sont des structures qui présentent une morphologie spatiale, la mise en place d'analyses capables de résoudre leurs caractéristiques à plusieurs dimensions peut avoir un résultat bénéfique. À ce sujet, pour essayer d'obtenir plus d'informations sur le nombre d'atomes d'azote insérés dans les arches transverses par rapport à celui dans les arches arrondies, des analyses EELS à deux dimensions (spectre-image) ont été réalisés. Dans ce cas, la sonde électronique balaye en mode STEM la zone d'intérêt choisie sous la forme d'un rectangle et pour chaque position de la sonde un spectre est enregistré. Les données résultantes peuvent se mettre sous la forme d'un « data cube » (donnée de la probabilité de perte d'énergie mesurée en un point du plan de l'échantillon pour une perte d'énergie). Finalement, en définissant convenablement les fenêtres à utiliser pour la soustraction du fond et l'extraction du signal, ce calcul peut

s'effectuer sur l'ensemble des spectres et son résultat est une cartographie chimique 2D de l'élément choisi.

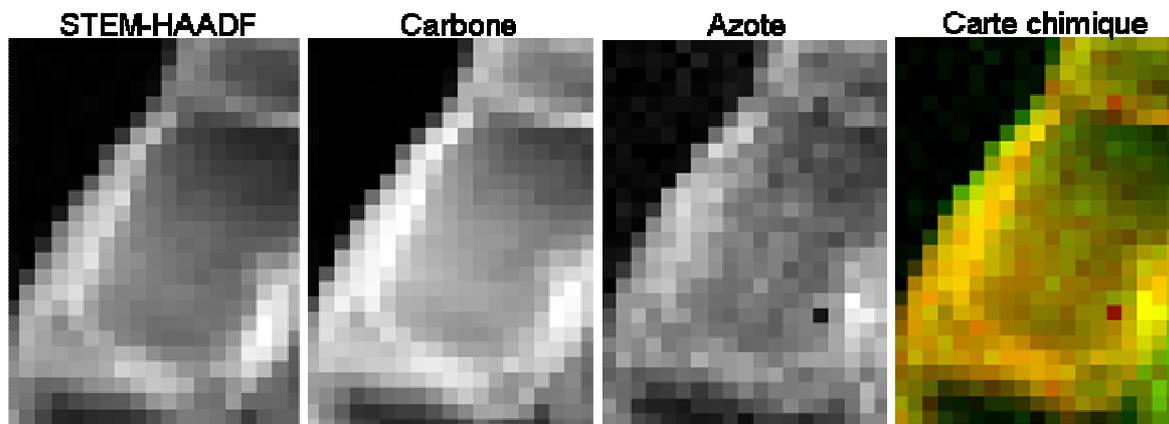


Figure 3.25 : Cartographies 2D élémentaires obtenues en mode STEM-EELS « data cube » pour un nanotube de carbone dopé à l'azote. Pour chaque position de la sonde, le signal HAADF et un spectre EELS sont enregistrés. Après le balayage de l'ensemble de la zone (découpée en 19*26 pixels), une image STEM-HAADF est reconstruite. D'autre part, l'exploitation de la famille des spectres qui constitue le « data cube » au niveau des seuils K du carbone et de l'oxygène nous a permis de déterminer les cartographies correspondantes. Finalement, la cartographie chimique relative N/C a été obtenue en superposant les cartographies élémentaires du carbone (en rouge) et de l'azote (en vert).

La Figure 3.25 présente les cartographies élémentaires ainsi obtenues pour le carbone et l'azote. Nous pouvons tout d'abord observer que la structure du nanotube est bien visible dans les deux cartographies. Comme l'analyse individuelle de la cartographie de l'azote n'est pas suffisamment pertinente en sachant qu'il s'agit d'un signal intégré le long de la direction d'observation, une analyse comparative de deux cartographies élémentaires s'impose. Pour ce faire, une cartographie chimique relative a été créée en superposant pixel par pixel les cartographies du carbone (en rouge) et de l'azote (en vert). Cependant, l'analyse de cette image dont l'intensité traduit le rapport N/C n'apporte pas plus d'information sur la distribution spatiale relative de deux ; en effet, la répartition sur la cartographie relative de la couleur verte, associée à l'azote, est assez uniforme et ne dénote pas une localisation spécifique de cet élément. D'autre part, en sachant que la soustraction du fond d'un spectre EELS est très dépendante des caractéristiques de la zone choisie, une analyse plus « locale » des spectres contenus dans le « data cube » a été mise en place. Les régions correspondantes ont été choisies délibérément dans les zones dont l'analyse devrait apporter des informations précises sur la variation du taux de dopage le long du tube, par exemple, entre les parois externes et les arches. Ainsi, la région 1 a été choisie sur une arche, la région 2 sur la paroi du tube, tandis que la région 3 au niveau d'un compartiment. Ce choix est illustré dans la Figure 3.26, qui présente aussi les spectres EELS moyens obtenus en moyennant les spectres

individuels correspondant à ces trois régions. Comme dans ces spectres le bruit statistique est largement diminué par rapport à celui des spectres individuels, une détermination suffisamment significative du rapport N/C a pu être réalisée pour les trois régions. Les valeurs correspondantes sont très semblables, autour de 8%, et suggèrent une distribution homogène des atomes d'azote dans la structure du tube.

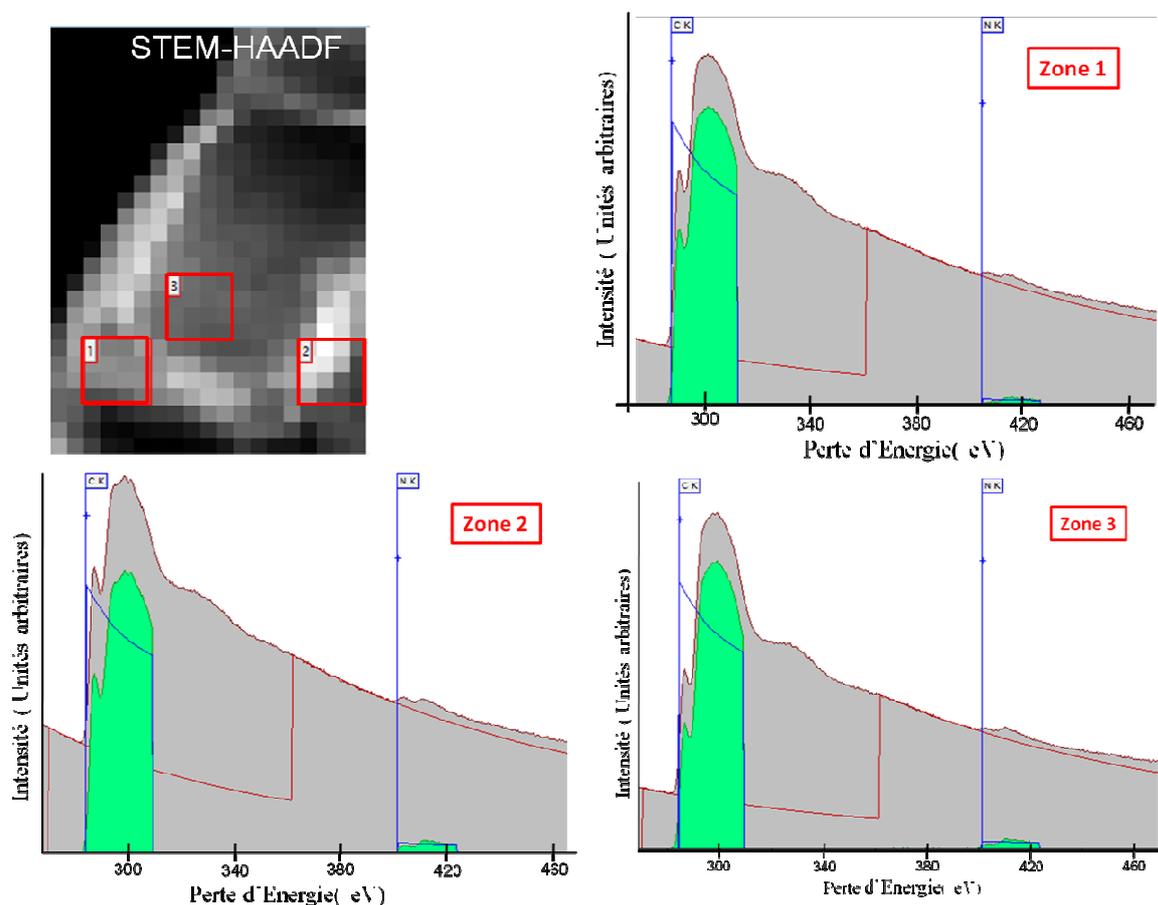
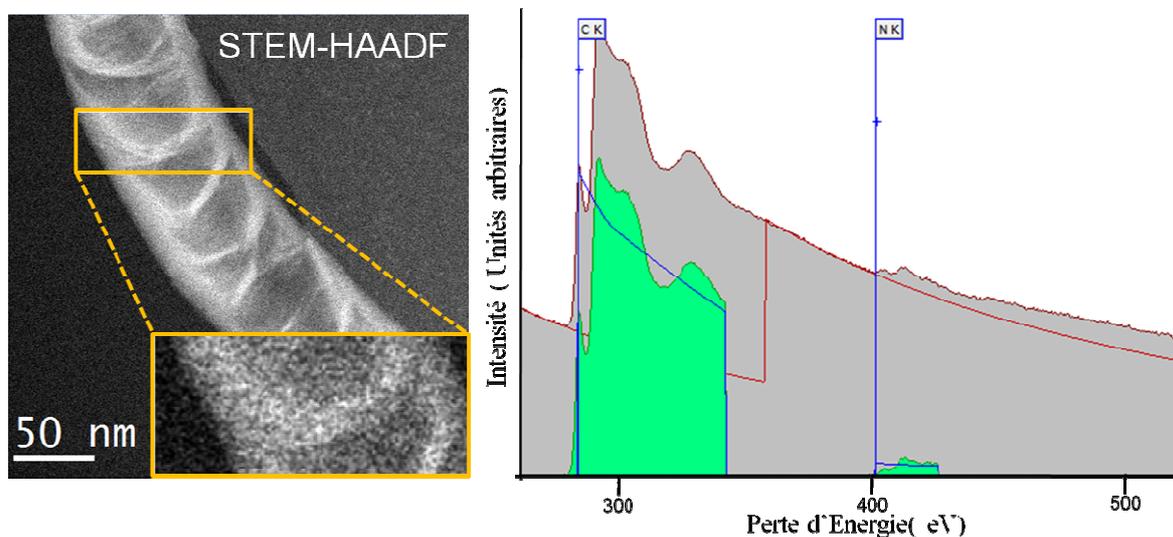


Figure 3.26 : Image STEM-HAADF illustrant le choix des trois régions pour lesquelles des spectres EELS moyens ont été calculés à partir des données contenues dans le « data cube ». Ces trois spectres sont représentés dans la suite de la figure ; sur ces mêmes figures, nous avons représentés en vert les signaux individuels du carbone et de l'azote, extraits des spectres EELS après soustraction des fonds correspondants et utilisés ensuite pour calculer la concentration relative de deux éléments.

Pour tenter d'améliorer la statistique dans les spectres EELS au niveau du seuil K de l'azote et permettre d'obtenir des valeurs encore plus précises du rapport N/C à un endroit donné, une autre méthode a été utilisée. Précisons qu'en mode STEM-EELS « data cube » le temps d'acquisition d'un spectre ne peut pas être indéfiniment augmenté, pour éviter les dégâts d'irradiation et surtout la contamination de l'échantillon. Si une information très résolue spatialement ne présente pas d'intérêt, on peut utiliser une sonde légèrement défocalisée qui balaye continuellement la région d'intérêt en utilisant des temps d'exposition très courts. Pour l'analyse on considère donc uniquement le spectre moyen obtenu de l'ensemble

des spectres EELS enregistrés jusqu'au moment où on décide d'interrompre l'acquisition. En utilisant ce type d'acquisition, avec un temps d'acquisition par spectre de 4 μ sec, des spectres moyens ont été enregistrés sur deux zones délimitées au niveau d'une arche transverse et d'une arche arrondie. Les images de ces deux zones et les spectres EELS moyens correspondants sont illustrés dans la Figure 3.27.

Dans ces spectres les deux contributions π^* et σ^* à la structure fine au niveau du seuil de l'azote sont aussi observables, ce qui illustre une fois de plus que ses atomes sont incorporés dans la structure graphitique du tube. Du point de vue qualitatif, les valeurs déterminées pour le rapport N/C sont similaires pour les deux types d'arches et relativement faibles (autour du 4%). Une précision importante à ce stade est que, comme il s'agit des spectres moyens, nous ne pouvons pas réellement comparer ces deux valeurs ; en effet, les contributions de deux arches aux régions analysées, en termes de quantité de matière, ne sont certainement pas les mêmes. D'autre part, les faibles valeurs de ce rapport sont dues aussi au fait que, pendant le balayage de deux zones, le dépôt du carbone amorphe de contamination devient non-négligeable, ce qui est aussi visible au niveau de la structure fine du spectre au seuil de carbone dont les caractéristiques se trouvent modifiées, comme précisé antérieurement.



a)

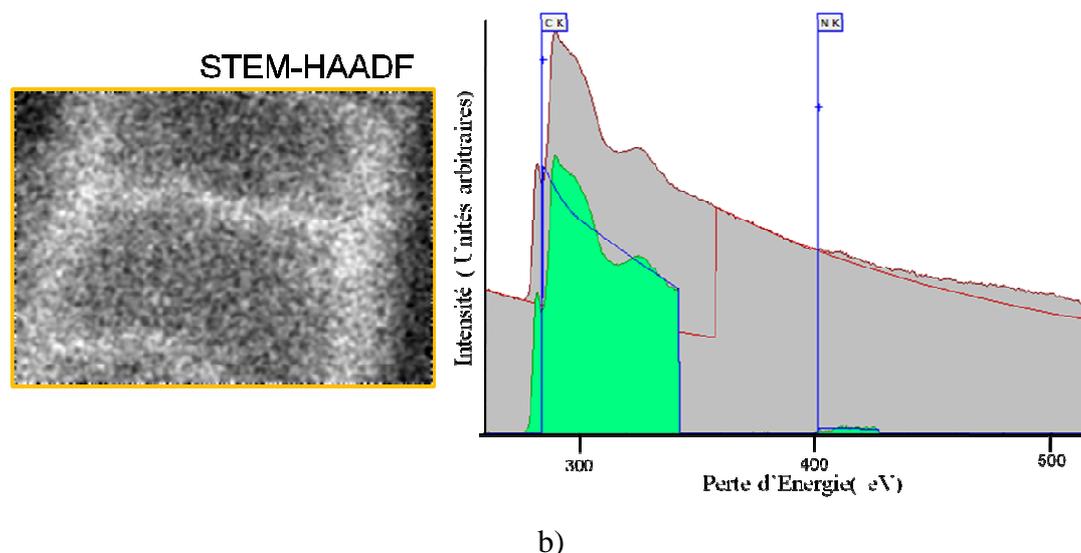


Figure 3.27 : Images STEM-HAADF de deux zones considérées au niveau d'une arche transverse a) et d'une arrondie b) dans les nanotubes fortement dopés à l'azote, ainsi que les spectres EELS moyens.

3.3.3.3 Étude morphologique des nanotubes dopés par tomographie électronique

Nos analyses antérieures réalisées par imagerie à haute résolution et spectroscopie par pertes d'énergie sur les nanotubes de carbone dopés à l'azote nous ont permis d'obtenir des informations précieuses sur leur structure cristallographique et sur la distribution spatiale et la distribution des atomes d'azote dans ces tubes. La seule information qu'on n'a pas réussi à résoudre concerne la mise en évidence d'une différence en concentration d'azote entre les plans graphitiques qui composent les arches transverses et arrondies, respectivement. Cependant, une étude précise de leur morphologie est également indispensable à ce stade de l'analyse, car les informations obtenues précédemment sont des informations 2D où les signaux d'intérêt sont moyennés le long de la direction d'observation et leur interprétation nécessite de faire des suppositions sur la morphologie et la forme géométrique de l'objet. Par exemple, jusqu'à présent on a toujours considéré que les nanotubes gardent une forme parfaitement cylindrique, même pour les taux de dopage très élevés. Ceci n'est peut être pas entièrement vrai pour tous les nanotubes, en sachant que la présence des arches peut induire des contraintes à l'intérieur du tube qui ne sont pas nécessairement isotropes dans un plan perpendiculaire à l'axe moyen du tube et peuvent conduire à une déformation de celui-ci. Dans ce cadre, nous nous sommes tout d'abord proposé de résoudre à 3D la morphologie du tube et des arches qu'il contient en utilisant la tomographie électronique traditionnelle. Dans un deuxième temps, afin d'obtenir une corrélation directe entre les informations de natures chimique et morphologique, nous les extrayons du même objet en utilisant la tomographie

EFTEM dont l'utilisation devrait permettre de résoudre la distribution de l'azote à 3D et d'autre part de la corrélérer avec les morphologies particulières des arches. Ces informations sont de première importance pour la compréhension de ces systèmes dopés, mais également pour leurs applications potentielles.^{55, 56}

Dans ce contexte général, deux études tomographiques ont été réalisées sur les nanotubes de carbone dopés à l'azote ; la première concerne les nanotubes faiblement dopés, tandis que la deuxième a été réalisée sur un nanotube fortement dopé sur une région où les deux types d'arches sont présents. Précisons que dans le cas du premier type d'échantillon, la faible concentration d'azote rend très délicate l'application de la tomographie EFTEM à cause du faible rapport signal sur bruit, et nous nous sommes donc limités à l'application de la tomographie TEM classique.

Étude morphologique de nanotubes de carbone dopés à 4% N par tomographie TEM

Pour résumer les résultats déjà obtenus à partir des analyses TEM et EELS, ces nanotubes faiblement dopés présentent une morphologie de type « bambou », avec des arches plutôt arrondies et composées d'un faible nombre de parois (voir l'image TEM Figure 3.20a), dans lesquelles les atomes d'azote se trouvent incorporés dans les plans graphitiques. Pour l'étude par tomographie, nous nous sommes intéressés à un nanotube de cette famille mais sur lequel se trouvent déposées des nanoparticules métalliques de Pd. De cette manière, l'analyse de la reconstruction tomographique obtenue aura un double résultat : elle va nous permettre tout d'abord de déterminer la morphologie exacte du nanotube considéré ici comme support et ensuite de résoudre à 3D la distribution des nanoparticules métalliques sur celui-ci. A titre informatif, le dépôt des nanoparticules a été réalisé par une méthode qui consiste dans l'imprégnation des nanotubes dopés avec une solution aqueuse contenant le précurseur un nitrure de palladium.⁵⁴ Il est important de préciser que l'utilisation de ce type de support est potentiellement intéressante pour des applications en catalyse hétérogène. En effet, il a été montré que la présence de l'azote conduirait à une augmentation du nombre de sites d'ancrage utilisés pour déposer la phase active sous forme des nanoparticules sur la surface du nanotube. Ceci induit une dispersion plus importante de celle-ci par rapport à celle obtenue sur un support pur, en améliorant ainsi l'activité catalytique de l'ensemble. La Figure 3.28a présente une des images TEM appartenant à la série de tilt enregistrée en mode champ clair sur un nanotube de carbone faiblement dopé, sur lequel ont été déposées des nanoparticules de Pd. L'analyse d'une telle image permet d'observer la forme relativement arrondie des arches et des compartiments qu'elles séparent, mais sans cependant pouvoir révéler leur

morphologie exacte à 3D ou des détails tels que les éventuelles interconnexions entre les compartiments. En revanche, ceci a été possible une fois la reconstruction tomographique calculée. À titre d'exemple, quelques sections extraites du volume reconstruit sont présentées dans la Figure 3.28b, tandis que trois vues différentes de la modélisation 3D du système Pd / NTC dopés sont exposées dans les parties c et d de la même figure. Cette représentation 3D de l'ensemble a été obtenue par une procédure de segmentation des données en fonction du niveau de gris, qui a été appliquée sélectivement pour extraire les contributions du nanotube et des particules. En ce qui concerne les résultats obtenus, l'analyse section par section de la reconstruction a permis de montrer que le tube et les arches présentent une symétrie circulaire dans un plan perpendiculaire à l'axe du tube. D'autre part, nous avons observé à quelques endroits la présence de connexions entre les compartiments qui traversent les arches et qui ont une taille nanométrique (illustrées par des flèches bleues dans la Figure 3.28c). Comme leur nombre est limité, nous pouvons donc considérer que les compartiments des tubes sont relativement fermés et que par conséquent la surface interne n'est pas accessible.

Comme précisé plus haut, le deuxième type d'information qu'on peut extraire en analysant la reconstruction calculée concerne la distribution spatiale des nanoparticules de Pd sur la surface des nanotubes de carbone dopés. Bien sur, cette information ne peut pas être extraite en analysant une simple image TEM, sur laquelle seule la bonne dispersion des nanoparticules peut être observée, mais sans pouvoir les localiser spatialement (sont-elles uniquement sur la surface externe ou on a aussi des particules insérées à l'intérieur). En revanche, en analysant la reconstruction section par section au niveau de chaque particule (voir la Figure 3.28b) nous avons pu déterminer les coordonnées 3D des centres des particules et leur positionnement par rapport à la surface du nanotube. À titre d'exemple, les positions de certaines particules sont illustrées par des flèches dans les deux sections transverses présentées dans la Figure 3.28b. D'autre part, la modélisation 3D totale représentée dans Figure 3.28d permet d'obtenir une visualisation d'ensemble de la localisation des particules sur ce type de support. Ces analyses montrent que leur distribution est assez homogène le long du nanotube et que la majorité d'entre elles sont situées sur la surface externe du nanotube, malgré la présence de quelques ouvertures d'entrée dans les parois du tube.

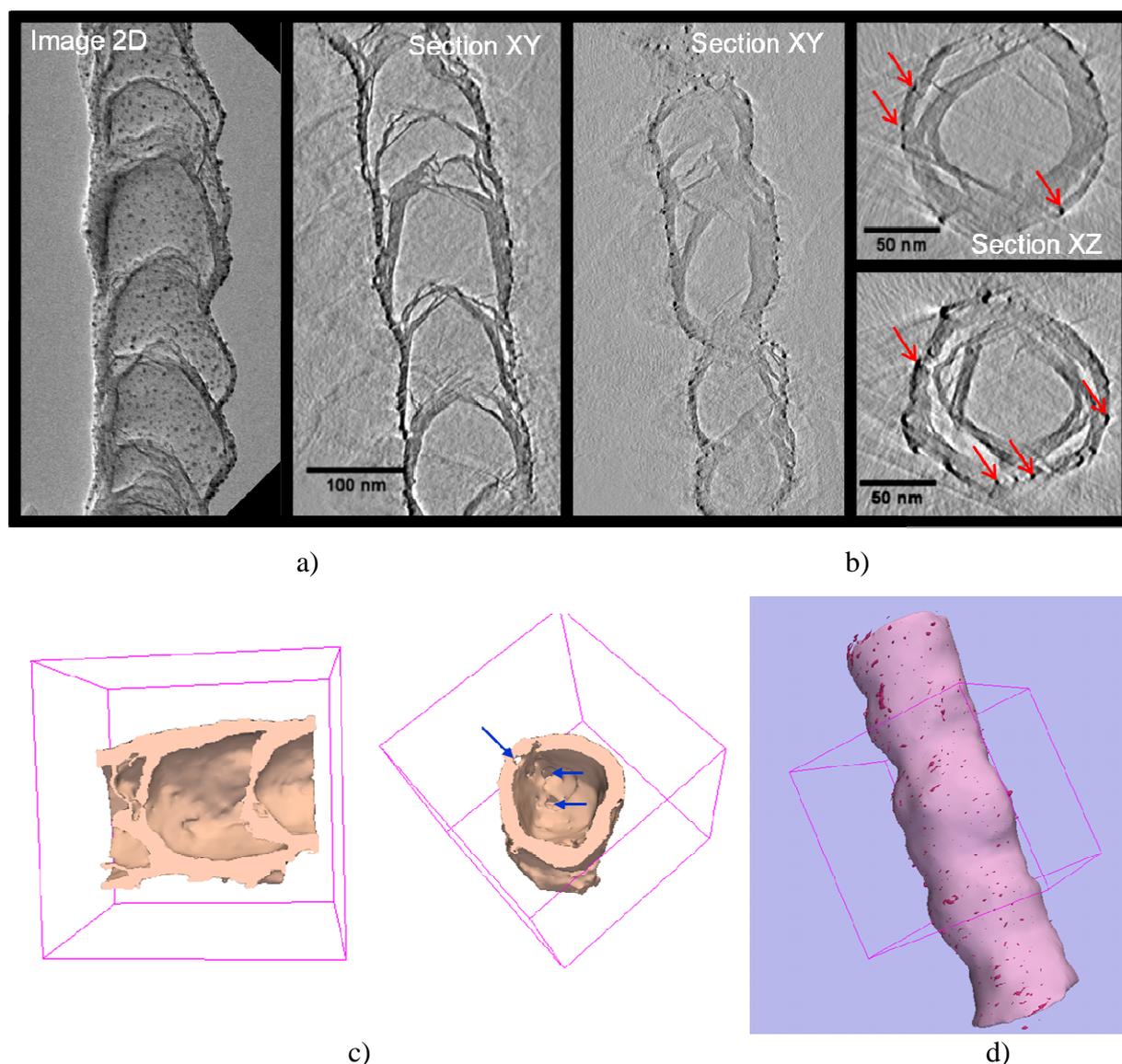


Figure 3.28 : a) Image TEM pour l'angle d'inclinaison 0° appartenant à la série de tilt enregistrée en mode champ clair (BF) sur un nanotube de carbone dopé à 4% d'azote, sur lequel des nanoparticules de Pd de taille nanométrique ont été déposées. b) Deux sections longitudinales (qui contiennent l'axe du tube) et deux sections transverses (perpendiculaires à l'axe du tube) extraites du volume reconstruit. Les flèches rouges indiquent la localisation des nanoparticules de Pd. c) Deux vues 3D typiques de la modélisation correspondant au nanotube de carbone, qui a été sectionnée longitudinalement et transversalement pour voir l'intérieur du tube. Les flèches bleues indiquent la présence de connexions nanométriques entre des compartiments successifs. d) Vue de l'extérieur de la modélisation 3D de l'ensemble illustrant la distribution relativement homogène des nanoparticules de Pd sur la surface externe du tube.

Finalement, cette étude tomographique nous a permis de réaliser une analyse statistique de la taille des nanoparticules et calculer une taille moyenne d'environ 3 nm. Celle-ci est plus faible que celle déterminée sur un système similaire mais dans lequel des nanotubes de carbone purs ont été utilisés comme support.⁵⁷ Cette différence en taille pourrait s'expliquer par la présence des atomes d'azote sur la surface du tube qui augmenteraient le nombre de sites d'ancrage pour les nanoparticules. Plus particulièrement, la densité élevée de

ces sites améliore la nucléation de la phase active, limite la mobilité de surface et diminue aussi la probabilité de frittage des nanoparticules pendant le traitement thermique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Li et al.⁵⁸ qui ont observé que le dépôt des nanoparticules de Pd est favorisé par la présence des atomes d'azote dans les nanotubes de carbone. Selon cette étude, les atomes de Pd se relient aux atomes de carbone qui sont situés au voisinage des atomes d'azote ; dans ce cas, les atomes d'azote réagiraient en tant que atomes donneurs et pas comme sites de liaison pour le dépôt de la phase active.⁵⁹

Étude morphologique et chimique des NTC dopés à 18% N par tomographie EFTEM

Les analyses réalisées par spectroscopie par pertes d'énergie des électrons ont suggéré que la distribution des atomes d'azote, qui se trouvent généralement incorporés dans les plans graphitiques, ne serait pas en réalité parfaitement homogène dans ces nanotubes. Plus particulièrement, ils seraient moins présents dans les parois externes du tube qui restent continues sur la longueur et en nombre plus importants dans les arches. Au niveau de celles-ci, l'hypothèse que nous avons avancée est que la concentration en azote serait plus grande dans les zones où la courbure des plans est importante. D'autre part, l'existence des deux types d'arches de morphologie différente pourrait être aussi expliquée par une concentration d'azote différente entre celles-ci. Pour valider ces hypothèses, nous devons combiner la sélectivité chimique de l'imagerie EFTEM avec la capacité de la tomographie pour résoudre les détails d'un objet à trois dimensions, autrement dit faire appel à la tomographie EFTEM. La possibilité de pouvoir résoudre la troisième dimension avec une sélectivité chimique est particulièrement importante ici pour plusieurs raisons : tout d'abord, les arches ont une vraie morphologie 3D ; ensuite, elles présentent une structure probablement dépendante du dopage en azote ; enfin, les nanotubes fortement dopés ne garderaient peut-être pas une symétrie circulaire perpendiculairement à l'axe du tube.

Choix des conditions expérimentales et extraction des signaux élémentaires

La préparation des échantillons pour leur analyse par tomographie a été réalisée de la même manière que pour l'étude du composé β -SiC présentée précédemment. Le nanotube étudié a été choisi pour qu'il contienne les deux types d'arches de morphologies différentes (voir la Figure 3.29a). Pour pouvoir tirer profit des avantages d'une analyse comparative de cartographies 3D élémentaires, nous avons choisi de sonder les deux éléments présents, le carbone et l'azote. Afin de pouvoir utiliser la méthode des trois fenêtres pour l'extraction du signal chimique et s'assurer ainsi que l'exigence de la tomographie analytique en termes de

proportionnalité « intensité des images – signal chimique » est satisfaite, trois images filtrées ont été enregistrées sur chacun des seuils d'ionisation K du carbone et de l'azote. Pour choisir les caractéristiques de ces fenêtres, un spectre EELS moyen a été enregistré sur le nanotube étudié, (voir Figure 3.29b). Plus particulièrement, les caractéristiques des fenêtres utilisées pour l'acquisition des images filtrées ont été les suivantes : 240, 275 et 296 eV pour le carbone, avec une largeur de fenêtre de 30eV ; 361, 382 et 404 eV pour l'azote, fenêtres de largeur 20eV. Le temps d'exposition de chaque image filtrée a été de 5 s, pour les images enregistrées au seuil du carbone, et de 10 s pour celles correspondant à l'azote ; avec une plage angulaire sondée pour la tomographie de $\pm 65^\circ$ et en utilisant un incrément de 3° en mode Saxton, ceci a conduit à une acquisition d'une durée totale d'environ 2h.

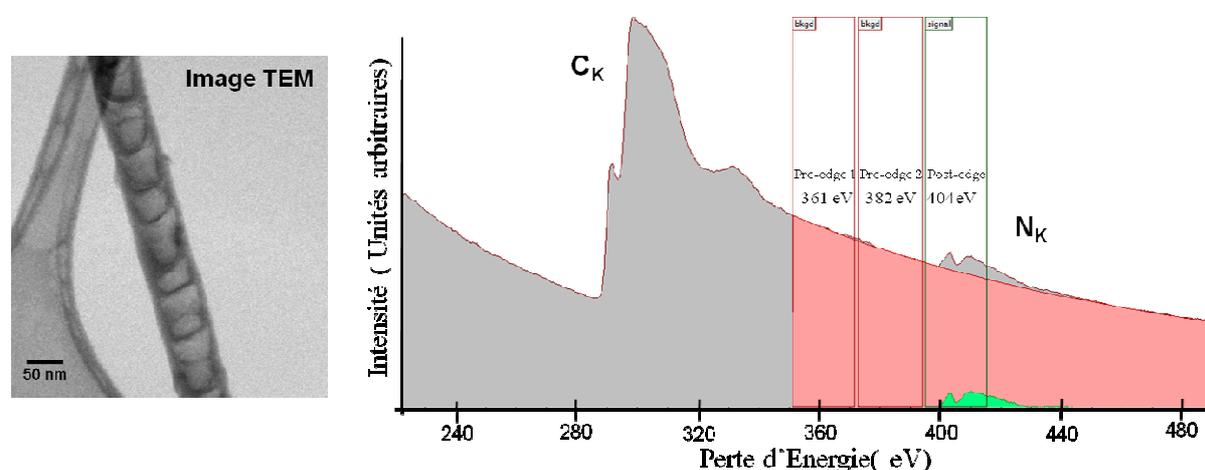


Figure 3.29 : À gauche : image enregistrée en mode Zero Loss sur le nanotube choisi pour l'analyse par tomographie analytique ; à droite : spectres EELS moyen enregistré sur l'ensemble du nanotube autour des seuils K du carbone (situé à 284 eV) et de l'azote (401 eV). Le choix des fenêtres énergétiques pour l'acquisition des images filtrées est schématisé pour le seuil de l'azote.

La Figure 3.30 présente toutes les images filtrées acquises pour un angle de tilt donné. En variant l'angle de tilt dans la plage angulaire et avec l'incrément choisies, nous avons obtenu sept séries d'images filtrées, chacune de ces séries contenant 51 images. Leurs alignements ont été réalisés en utilisant la démarche décrite dans le chapitre II. Pour l'extraction des signaux élémentaires, comme l'écart énergétique entre les deux seuils est considérable et que leurs structures fines ne se superposent pas, la méthode des trois fenêtres est bien adaptée. Elle nous a permis de calculer les cartographies élémentaires 2D du C et de l'N pour chaque angle de tilt ; le résultat consiste en trois séries de tilt: la série d'images Zero Loss et les séries qui contiennent les cartographies 2D du carbone et de l'azote. Rappelons qu'une deuxième procédure d'alignement doit être ensuite appliquée pour aligner les images dans

une série de tilt entre elles, tout en gardant les trois séries corrélées spatialement. Pour ce faire, la méthode d'alignement utilisée pour l'étude du composé β -SiC a été appliquée, méthode basée sur l'alignement de la série ZL qui est ensuite appliqué aux séries de cartographies 2D élémentaires.

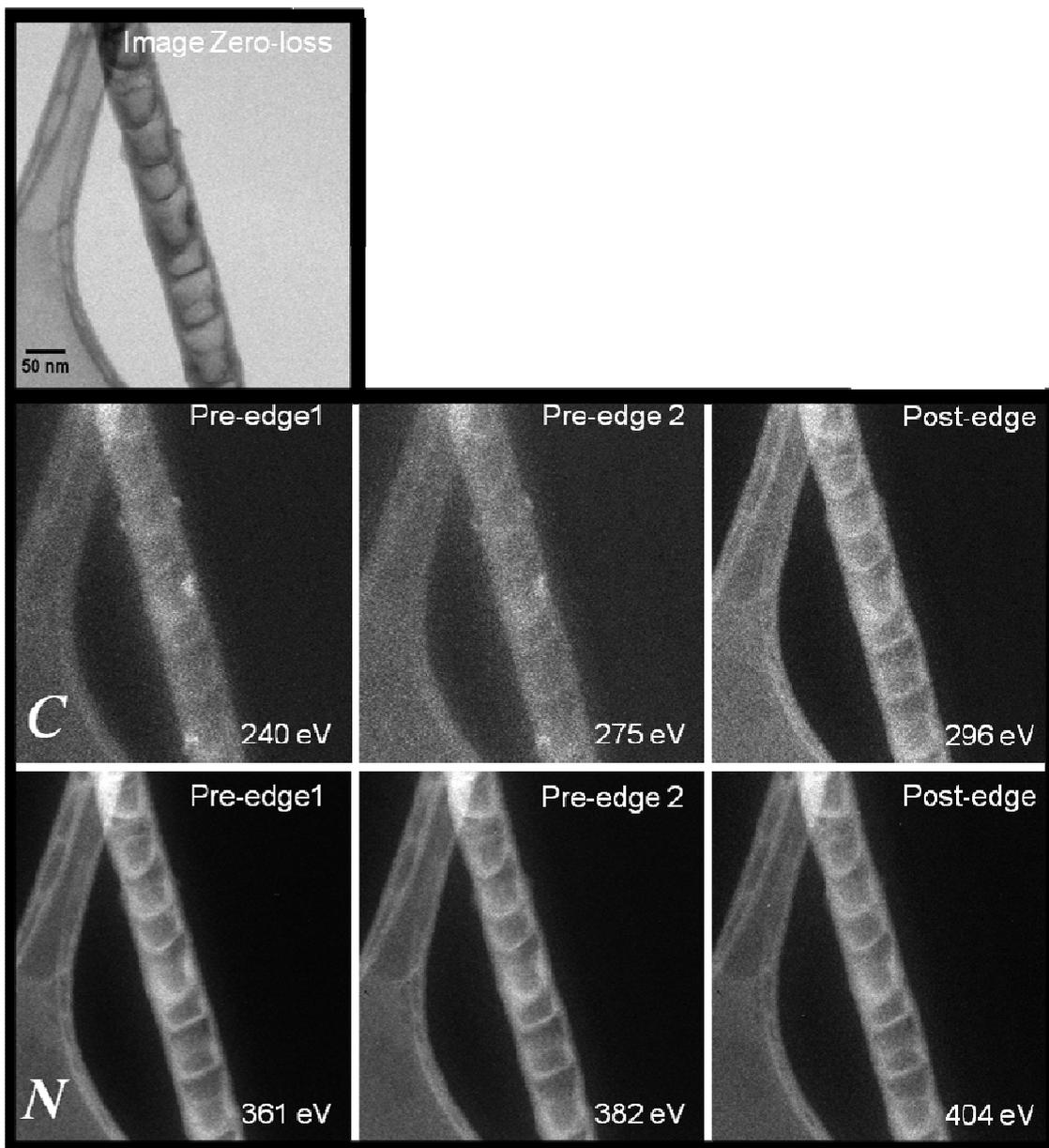


Figure 3.30 : Les images filtrées acquises au même angle de tilt sur le nanotube de carbone fortement dopé à l'azote, dans l'ordre de leur enregistrement. Ces images appartiennent aux séries de tilt acquises en mode tomographique, obtenues en variant l'angle de tilt et en enregistrant à chaque angle les sept images filtrées correspondantes. Les positions des fenêtres énergétiques associées sont indiquées sur les images.

À titre illustratif, nous présentons dans la Figure 3.31 trois images correspondantes, extraites des trois séries de tilt, pour les mêmes angles d'inclinaison. Ces trois séries de tilt corrélées spatialement ont fourni par le calcul trois volumes qui eux aussi sont corrélés : il

s'agit de la reconstruction 3D représentative de la densité moyenne et de deux reconstructions 3D élémentaires qui traduisent les distributions spatiales de l'azote et du carbone. Précisons que ce calcul a été effectué en utilisant un algorithme itératif de type ART avec un nombre de 15 itérations.

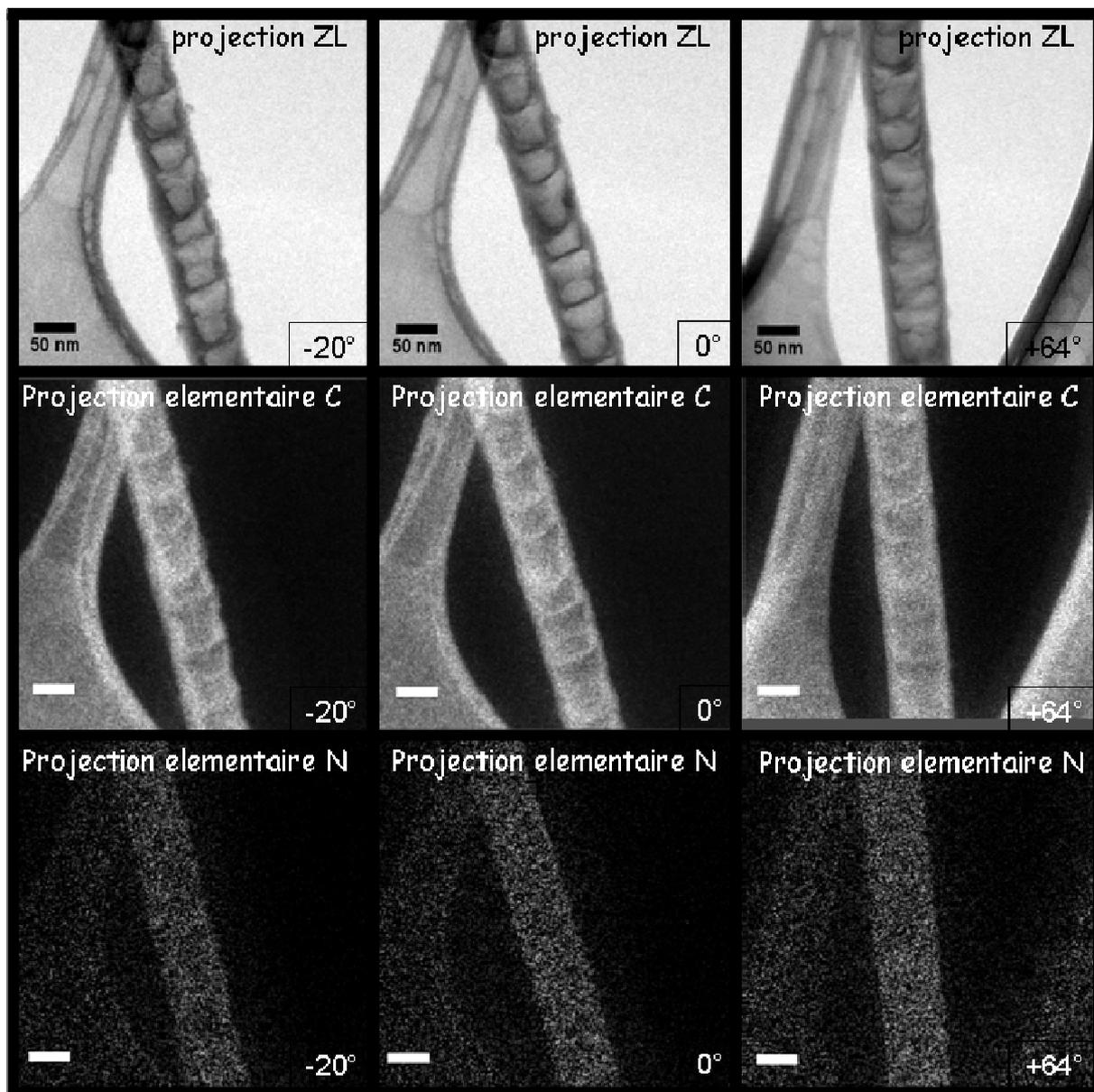


Figure 3.31 : Images correspondant aux mêmes angles de tilt (-20° à gauche, 0° au milieu et 64° à droite), extraites des séries de tilt composées d'images Zero Loss et de cartographies 2D élémentaires du carbone et de l'azote. Ces deux dernières ont été calculées à partir des séries d'images filtrées associées.

La Figure 3.32 présente à titre d'exemple, dans l'ordre, une section longitudinale typique extraite de chaque reconstruction, celle de la densité moyenne, du carbone et de l'azote. Les sections présentées ont été extraites à la même profondeur et avec la même orientation ; les informations qu'elles contiennent sont donc corrélées spatialement. En

analysant ces différentes sections, nous pouvons constater que le rapport signal sur bruit (SNR) dans les reconstructions élémentaires, même s'il est amélioré par rapport aux cartographies 2D, reste cependant trop faible pour permettre une analyse individuelle de ces reconstructions. En revanche, le volume représentatif de la densité moyenne peut être analysé individuellement car le rapport signal sur bruit (SNR) dans celui-ci est suffisamment grand. Plus particulièrement, son analyse nous a permis de résoudre à 3D la morphologie du nanotube ainsi que celles des deux types des arches, arrondies et transverses, qui sont évidemment mieux définies que dans les images appartenant aux séries de tilt. À ce stade de l'analyse, pour pouvoir exploiter les informations contenues dans les reconstructions élémentaires, nous devons procéder à une analyse combinée de celles-ci et de la reconstruction de densité moyenne ; ceci est évidemment possible en sachant que les trois volumes correspondants sont corrélés spatialement. À ce sujet, si l'on s'intéresse uniquement à une information qualitative, il suffit de représenter dans un premier temps les trois reconstructions ensemble. Cette représentation 3D simultanée peut être obtenue en superposant les trois reconstructions et en attribuant une couleur à chacune : dans notre cas, rouge pour le carbone, vert pour l'azote et bleu pour la densité moyenne.

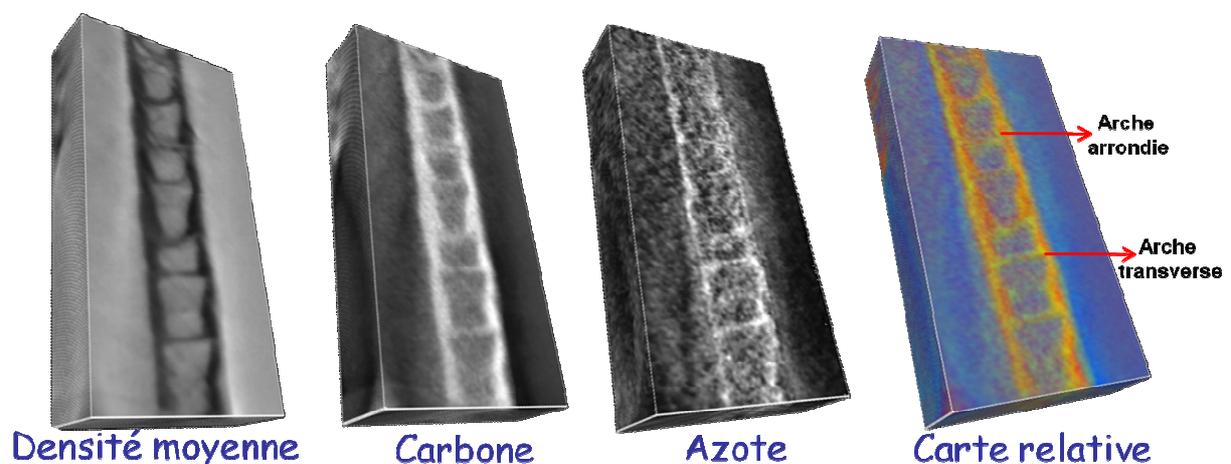


Figure 3.32 : Sections longitudinales extraites à la même profondeur de trois reconstructions : celle représentative de la densité moyenne et celles qui traduisent les distributions spatiales du carbone et de l'azote. En superposant ces reconstructions pixel par pixel (avec le carbone en rouge, l'azote en vert et la densité moyenne en bleu), une représentation 3D relative de l'azote par rapport au carbone est obtenue pour le nanotube étudié.

Il est évident que l'intérêt d'utiliser également la reconstruction de la densité moyenne dans la création de la reconstruction relative C/N est lié au fait qu'elle permet de mieux définir les bords de l'objet. Évidemment, elle n'a pas d'influence lorsqu'on analyse visuellement la répartition des couleurs dans cette représentation 3D relative de l'objet, car la densité moyenne est très similaire pour les zones riches et pauvres en azote. En analysant les zones

dont la contribution de la couleur verte (azote) est la plus importante, nous constatons qu'elles sont plutôt localisées au niveau des arches. De plus, comme la couleur verte est plus prononcée dans les arches transverses que dans les arrondies, nous concluons ainsi qu'elles contiennent un plus grand nombre d'atomes d'azote, en accord avec l'hypothèse de départ. D'autre part, le résultat le plus surprenant a été obtenu lorsqu'on a procédé à l'analyse des reconstructions section par section en vue transverse, perpendiculairement à l'axe du tube. Cette analyse est illustrée dans la Figure 3.33 et dévoile un changement progressif de la morphologie du tube le long de son axe : si on regarde les sections extraites au niveau des arches arrondies, où on a moins d'azote, l'échantillon garde une morphologie cylindrique ; en revanche, au niveau des arches transverse, de forte concentration en azote, la morphologie change d'un cylindre à un prisme. C'est le résultat essentiel de cette étude par tomographie EFTEM réalisée sur des nanotubes de carbone fortement dopés à l'azote, qui nous permet de corréler un changement de morphologie le long du tube à une variation de la concentration en atomes dopants.

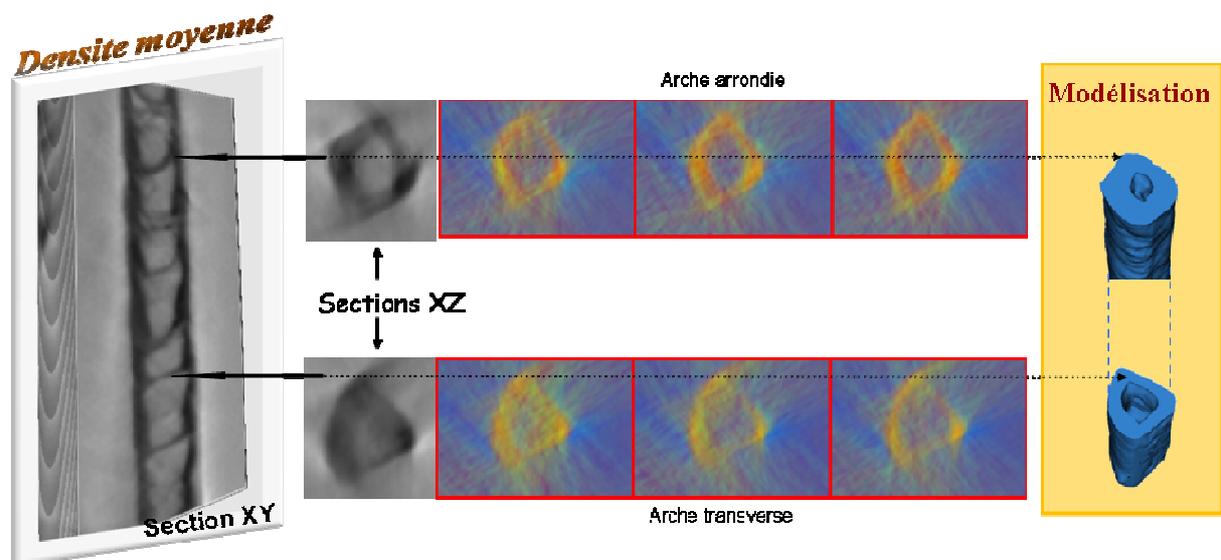


Figure 3.33 : Sections transverses prises au niveau des arches arrondies (en haut) et transverses (en bas) par la reconstruction de la densité moyenne (en gris) et la reconstruction relative C/N (en RGB). A droite, la modélisation de la morphologie du tube, obtenue à partir de la reconstruction de densité moyenne, est présentée, sectionnée au niveau des positions transverses considérées pour l'analyse.

En conclusion, les résultats présentés dans ce paragraphe et obtenus par tomographie EFTEM confirment et élargissent les études réalisées à 2D en apportant des informations uniques sur la morphologie et la variation spatiale du taux de dopage dans les nanotubes de carbone fortement dopés à l'azote. Plus particulièrement, dans ces nanotubes de type « bambou », le fait que l'incorporation de l'azote se fait de manière inhomogène serait à

l'origine de la formation de deux types d'arches : arches arrondies avec moins d'azote et aussi moins de défauts cristallographiques, d'une part et arches transverses plus concentrée en azote et avec plus de défauts, d'autre part. Le résultat essentiel, de la modification de la forme du tube aux endroits les plus concentrés en azote, sera discuté plus en détail dans le paragraphe suivant.

Comme ce changement de morphologie a été observé en analysant le tube en section transverse, nous avons considéré que des observations complémentaires étaient nécessaires pour vérifier qu'il ne s'agit pas d'un artefact lié à la présence de la zone aveugle. Pour éliminer cette possibilité, nous avons analysé des fragments de nanotubes obtenus par ultra microtomie. L'analyse de quelques fragments typiques (voir Figure 3.34), choisis pour que l'axe des tubes dont ils provient soit orientée grossièrement le long de la direction d'observation, nous a permis de mettre en évidence la présence de quelques sections transverses triangulaires. Ceci montre que l'effet de triangularisation du tube en section transverse observé par tomographie n'est pas un artefact de reconstruction, mais il peut bien être réel dans ces nanotubes fortement dopés.

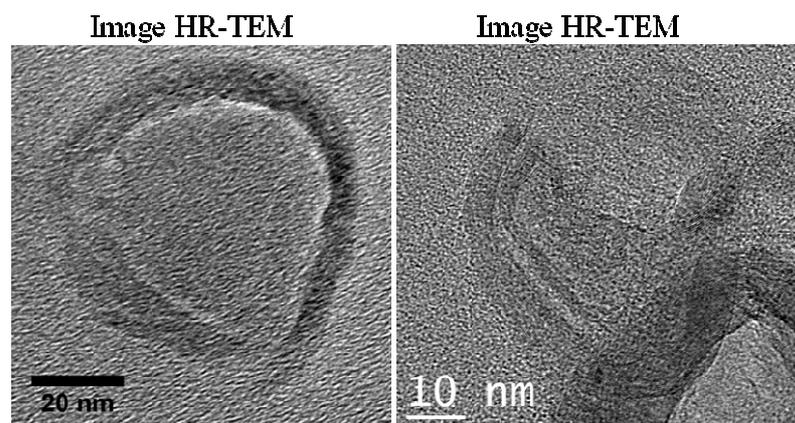


Figure 3.34 : Images TEM obtenues sur des fragments de nanotubes de carbone fortement dopés à l'azote obtenus après avoir coupés ceux-ci par ultramicrotomie. Parmi l'ensemble des fragments obtenus après découpe, nous avons choisi ceux pour lesquels l'axe du nanotube de départ est orienté le long de la direction d'observation, pour que ces images puissent être interprétées comme des vues transverses.

3.3.4 Discussion des résultats et apport de la tomographie à l'étude des NTC dopés à l'azote

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie du manuscrit, dédiée à l'étude des nanotubes de carbone dopés à l'azote, démontre encore une fois le grand potentiel de la tomographie électronique lorsqu'elle est appliquée dans ses différents modes à l'étude des systèmes de taille nanométrique qui sont inhomogènes chimiquement et qui présentent un fort caractère 3D. Tout d'abord, appliquée en champ clair à un système composé de nanotubes de

carbone faiblement dopés à l'azote (environ 4%) sur lequel ont été déposés des nanoparticules de Pd, elle nous a permis d'obtenir des informations de nature morphologique très variées : les morphologies exactes du tube et des arches qu'il contient ont été ainsi déterminées, le fait que les compartiments intérieurs ne sont pas accessibles par manque d'orifices de taille et de nombre suffisants, la distribution relativement homogène et exclusive des nanoparticules sur la surface externe du tube.

La deuxième étude par tomographie réalisée sur ce type de système, la tomographie EFTEM qui combine la sélectivité chimique avec le pouvoir de résoudre la troisième dimension est une première. Le résultat le plus original de l'étude concerne l'établissement d'une corrélation directe entre la concentration en azote au niveau des arches et le changement de la morphologie du tube dans son plan radial. Plus particulièrement, au niveau des arches arrondies qui contient peu d'azote, le tube garde une morphologie cylindrique, tandis qu'au niveau des arches transverses, plus concentrées en azote, sa section transverse passe d'un cercle à un triangle.

Enfin, il est très important de préciser que cet effet de triangularisation du tube lié à la présence d'une forte concentration en atomes d'azote à l'endroit considéré, a été confirmé par les calculs théoriques de Kutana et al.⁶⁰ qui ont mis en évidence une déformation significative de la morphologie cylindrique des nanotubes de carbone monoparoi lorsqu'on attache des molécules d'aziridine (NH) au plan graphitique qui est enroulé pour former le tube.

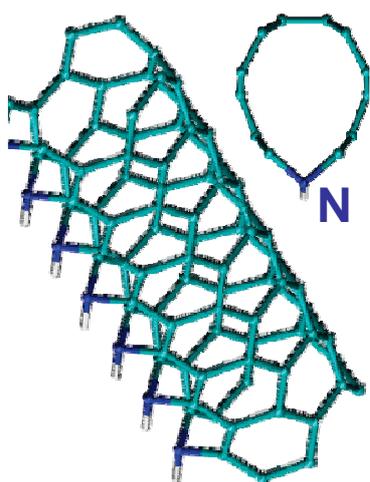


Figure 3.35 : Déformation de la structure d'un nanotube de carbone monoparoi lorsque des molécules de type aziridine (NH) sont attachées sur la surface, résultant d'un calcul de structure électronique [Kutana et al, Journal of Physics Chemistry C, 2009, 113, 14721-14726].

Cette partie de notre travail apporte l'illustration forte de la capacité de la tomographie EFTEM d'apporter, en une seule campagne de mesures, des informations originales sur des systèmes complexes.

Références bibliographiques du sous chapitre

- 1 Iijima S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, **1991**, 99(7), 1787-1800.
- 2 Acheson, A. G., *in British Patent*, **1892**, 17911.
- 3 Mimura H., Matsumoto T., Kanemitsu Y., *Blue Electroluminescence from porous Silicon carbide*, Applied Physics Letters , **1994**, 65, 26,3350-3352.
- 4 Jiafu C., et al., *Low temperature synthesis and photoluminescence of cubic silicon carbide*, Journal of Physics D: Applied Physics, **2006**, 8, 1472.
- 5 Yamada O., Miyamoto Y., Koizumi M., Bull. Am. Ceram. Soc., **1985**, 64, 319.
- 6 Lednor P. W., Catalysis Today, **1992**, 15, 243.
- 7 Fox J. R., White D. A., Oleff S. M., Boyer R. D., Budinger P. A., Mater.Res. Soc., Symp.Proc, 1986, 66, C111.
- 8 Vannice M. A., Chao Y. L., Friedman R.M., Applied Catalysis, **1986**, 20, 91.
- 9 Moene R., Makkee M., Moulijn J. A., Applied Catalysis General A, **1998**, 167, 321.
- 10 Jacob A. J., Christine M. H., Alan A. A., *Intrinsic reaction and self Diffusion Kinetics for Silicon Carbide Synthesis by rapid Carbothermal Reduction*, Journal of the American Ceramic Society, **2002**, 85, 2273-2280.
- 11 Lely, J. A., *Darstellung von Einkristallen von Silizium Karbid und Beherrschung von Art und Menge der Eingebauten.*, Ber Deut Keram. Ges., **1955**, 32, 229-236.
- 12 Wesch W., *Silicon Carbide: synthesis and processing*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and atoms, **1996**, 116, 305-321.
- 13 Tairov Y. M., Tsvetkov V. F., Journal of crystal growth 52, **1981**, 146;
- 14 Ho G. W., Weng Wong A. S. , Kang D.J, Welland M. E., *Three dimensional crystalline SiC nanowires flowers*, Nanotechnology, **2004**, 8, 996
- 15 Ledoux M. J., Pham-Huu C., *Silicon Carbide a novel catalyst support for heterogenous catalysis*, CatTech, **2001**, 5, 226-246.
- 16 Nagappa S., Zupan M, Zorman C. A., *Mechanical characterization of Chemical-Vapor-Deposited polycrystalline 3C silicon carbide thin films*, Scripta Materialia, **2008**, 59, 995-998.
- 17 Phillipe R., et al., *Effect of structure and thermal properties of Fisher-Tropsch catalyst in a fixed bed*, Catalysis Today, **2009**, 147, S305-S312.
- 18 Florea I., Houllé M., Ersen O., Roiban L., Deneuve A., Janowska I., Nguyen P., Pham C., Pham-Huu C., *Selective Deposition of Palladium nanoparticles inside the Bimodal Porosity of β - SiC Investigated by Electron Tomography*, J. Phys. Chem C., **2009**, 113, 17711-17719.

- 19** Shi I. F., Meng Y., Chen D. H., Cheng S. J., Chen P., Yang H. F., Wan Y., Zhao D. Y., *Highly ordered mesoporous silicon carbide ceramics with large surface areas and stability*, *Advanced Funct. Mater.*, **2006**, 16, 561-567.
- 20** Moene R., Makkee M., Moulijn J. A., *Catalysis Letters*, **1995**, 34, 285-201.
- 21** Adamson A. W., *Physical Chemistry of Surface*, Wiley: New York, **1976**.
- 22** Israelachvili J., *Intermolecular and surface forces*; Academic Press: London **1985**.
- 23** Tanford C., *The Hydrophobic Effect: Formation of the micelles and biological Membranes*; Wiley: New York, **1973**.
- 24** Tessonnier J. P., Ersen O., Weinberg G., Pham-Huu C., Sheng Su D., Schlogl R., *Selective Deposition of Metal nanoparticules inside or outside Multiwalled carbone Nanotubes*, *ACS Nano*, **2009**, 3, 2081 - 2089.
- 25** Bethune D., Kiang C., de Vries M., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R., *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic layers, walls*, *Nature*, **1993**, 363, 605-607.
- 26** Pan Z., Xie S., Chang B., Wang B., Lu L., Liu W., Zhou W., Li W., Qian L., *Very long carbon nanotubes*, *Nature*, **1998**, 394, 631-632.
- 27** Kiang C.-H., Endo M., Ajayan P., Dresselhaus G., Dresselhaus M., *Size Effects in Carbon Nanotubes*, *Phys. Rev Lett.*, **1998**, 81, 1869-1872.
- 28** Salvétat J. P., Kulik A. J., Bonard J. M., Briggs G. A. D. , Stockli T., Metenier K., Bonnamy S., Beguin F., Burnham N. A., Forro L., *Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes*, *Advanced Materials*, **1999**, 11,161-165.
- 29** Schonberger C., Bachtold A., Strunk C., Salvétat P. J., Forro L., *Interference and Interaction in multiwalled carbon nanotubes*, *Applied Physics A: Materials Science &Processing*, **1999**, 69, 283-295.
- 30** Hoenlein W., Kreupl F., Duesberg G., Graham A., Liebau M., Seidel R., Unger E., *Mater. Science Engineering C.*, **2003**, 23, 663-669.
- 31** Bachtold A., Hadley P., Nakanishi T., Dekker C., *Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors*, *Science*, **2001**, 294, 1317-1320.
- 32** Stephan O., Ajayan P., *Doping graphitic and carbone nanotube structures with boron and nitrogen*, *Science*, **1994**, 266, 1863-5.
- 33** Ewels C. P., Glerup M., *Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2005**, 5, 1345-1363.
- 34** Castignolles M., *Etudes de la synthèse et de la structure per microscopie et spectroscopie électronique de nanotubes de carbone purs et dopés a l'azote*, These de doctorat, soutenue le 12 juillet **2004**.

- 35** C. Journet C., Maser W. K., Bernier P., Loiseau A., Lamyde la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Leek R., Fischer J., *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*, Nature, **1997**, 368, 756.
- 36** Glerup M., Steinmetz J., Samaille D., O. Stéphan, Enouz S., Loiseau A., Roth S., Bernier P., *Synthesis of N-Doped SWCNT using arc discharge procedure*, Chem. Phys. Lett., **2004**, 387, 193.
- 37** Suenaga K., Colliex C., Demoncey N., Loiseau A., Pascard H., Willaime F., *Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon*, Science, **1997**, 278, 653.
- 38** Zhang Y., Gu H., Suenaga K., Iijima S., *Heterogeneous growth of B-C-N nanotubes by laser ablation*, Chem. Phys. Lett., **1997**, 279, 264-269.
- 39** Yudasaka M., Kikuchi R., Ohki Y., Yoshimura S., *Nitrogen-Containing Carbon nanotube growth from Ni Phthalocyanine by Chemical Vapor Deposition*, Carbon 35, **1997**, 195.
- 40** Terrones M., Terrones H., Grobert N., Hsu W. K., Zhu Y. Q., Hare J. P., Kroto H. W., Walton D. R. M., Kohler-Redlich Ph., Rühle M., Zhang J.P., Cheetham A. K., *Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures*, Appl. Phys. Lett., **1999**, 75, 3932.
- 41** Goldberg D., Bando Y., Bourgeois L., Kurashima K., Sato T., *Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B-and N-doped carbon nanotube bundles*, Carbon 38, **2000**, 2017.
- 42** Suenaga K., Johansson M. P., Hellgren N., Broitman E., Wallenberg L. R., Colliex C., Sundgren J. E., Hultman L., *Carbon nitride nanotubulite—densely-packed and well-aligned tubular nanostructures*, Chemical Physics Letters, **1999**, 300, 695–700.
- 43** Kotakoski J., Krasheninnikov A. V., Nordlund K., *A molecular dynamics study of the clustering of implanted potassium in multi-walled carbon nanotubes*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **2005**, 240, 810–818.
- 44** Enouz - Vedrenne S., *Elaboration et analyse structurale et chimique de nanotubes heteroatomiques de type C-N et C-B-N*, These de doctorat, soutenue le 13 avril **2007**.
- 45** Enouz - Vedrenne S., Bantignies J. L., Babaa M. R., Alvarez L., Parent P., Le Normand F., Stephan O., Poncharal P., Loiseau A., Doyle B., *Spectroscopic study of Nitrogen Doping Of Multiwall Carbon Nanotubes*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **2007**, 7, 1-4.
- 46** Enouz - Vedrenne S., Stephan O., Glerup M., Cochon J. L., Colliex C., Loiseau A., *Effect of the Synthesis Method on the Distribution of C, B, and N Elements in Multiwall Nanotubes: A Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy Study*, J. Phys. Chem. C, **2008**, 112, 16422–16430.
- 47** Ayala P., Arenal R., Loiseau A., *The physical and chemical properties of heteronanotubes*, Review of modern physics, **2010**, 82.
- 48** Ayala P., Arenal R., Rummeli M., Rubio A., Pichler T., *The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications*, Carbon 48, **2010**, 575-586.

- 49** Lin H., Arenal R., Enouz - Vedrenne S., Stephan O., Loiseau A., *Nitrogen Configuration in Individual CN_x-SWNTs Synthesized by Laser Vaporization Technique*, J. Phys. Chem., **2009**, 113, 9509 - 9511.
- 50** Trasobares S, Gao S. P, Stephan O., Gloter A., Colliex C., Zhu J., *Isolating and identifying the ELNES signal of CN nanocrystals embedded in an amorphous matrix*, Chemical Physics letters, **2002**, 352, 12-16.
- 51** Castignolles M., *Etudes de la synthèse et de la structure per microscopie et spectroscopie électronique de nanotubes de carbone purs et dopés a l'azote*, These de doctorat, chapitre 5, pages 157, soutenue le 12 juillet **2004**.
- 52** Glerup M., Castignolles M., Holzinger M., Hug G., Loiseau A., Bernier P., *Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes*, Chemical Communications, **2003**, 9,2542–2543.
- 53** Gulino G., Vieira R., Amadou J., Nguyen P., Ledoux M. J., Galvagno S., Centi G., Pham-Huu C., *C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition*, Applied Catalysis A:General, **2005**, 279, 89–97.
- 54** Chizari K., Janowska I., Houllé M., Florea I., Ersen O., Romero T., Bernhardt P., Ledoux M. J., Pham-Huu C., *Tuning oh nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction*, Applied Catalysis A:General , **2010**, 380, 72-80.
- 55** Pham-Huu C., Keller N., Ehret G., Ledoux M. J., *The First Preparation of Silicon Carbide Nanotubes by Shape Memory Synthesis and Their Catalytic Potential*, J Catalysis, **2001**, 200, 400-410.
- 56** Nhut J.-M., Pesant L., Tessonier J.-P., Winé G., Guille J., Pham-Huu C., Ledoux M.-J., *Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis*, Applied Catalysis A., **2003**, 254, 345-363.
- 57** Tessonier J.-P., Ersen O., Weinberg G., Pham-Huu C., Su S. D., Schlogl R., *Selective Deposition of Metal Nanoparticles Inside or Outside Multiwalled Carbon Nanotubes*, ACS Nano, **2009**.
- 58** Li Y.-H., Hung T-H., Chen C.- W., *A first-principles study of nitrogen-and boron-assisted platinum adsorption on carbon nanotubes*, Carbon 47, **2009**, 850-855.
- 59** Yang S.-H., Shin W. H., Lee J. W., Kim H. S., Kang J. K., Kim Y. K., Applied Physics Letters, **2007**, 90.
- 60** Kutana A., Giapis K., P., *First-Principles study of chemisorptions of oxygen and Aziridine Graphitic Nanostructures*, Journal of Physics Chemistry C, **2009**, 113, 14721-14726.

CHAPITRE IV

Nanoparticules individuelles ou organisées en réseaux

Par rapport au chapitre précédent dédié à l'étude par tomographie électronique des nanomatériaux à base de carbone, le but de ce chapitre est d'illustrer les potentialités de la tomographie électronique appliquée à l'étude des nanoparticules et d'exposer en particulier les résultats obtenus sur deux types de systèmes. Le premier concerne les nanoparticules **d'oxyde de cérium (CeO₂)** présentant différentes morphologies selon les paramètres de synthèse (synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes) ; ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Institut de **Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)** et l'Institut de **Chimie de la Matière Condensée à Bordeaux - ICMCB** (où la personne en charge de ce projet est Jérôme Majimel). Le deuxième système considéré pour l'analyse par tomographie concerne **les nanoparticules de Pt** de petites tailles (environ 5 nm) organisées dans des super-réseaux, dont la préparation a été réalisée dans le **Laboratoire des Matériaux Mésoscopique et Nanoscopique (LMMN)** à **Paris** (équipe de C. Petit). Cette deuxième étude présente un intérêt particulier du point de vue fondamental car les résultats obtenus par tomographie sont directement comparables à ceux que l'on peut déduire par des méthodes de calcul et simulation réalisées au niveau atomique.

Nous montrerons au cours de ce chapitre que la tomographie électronique appliquée à l'étude des systèmes formés de nanoparticules de composition homogène permet d'obtenir des informations : i) de nature morphologique (forme externe des nanoparticules, présence d'éventuelle porosité) et ii) relative à leur organisation spatiale lorsqu'elles forment un super-réseau. Bien sur, pour que l'étude soit la plus complète possible, ces caractéristiques morphologiques doivent être combinées à des informations relatives à la cristallographie de surface que l'on peut déduire par microscopie à haute résolution.

4.1 Intérêt de l'étude des nanoparticules

Le grand nombre de travaux dédiés aujourd'hui à l'étude des systèmes nanoparticulaires à base d'un métal ou d'un oxyde est justifié par l'intérêt de comprendre leurs nouvelles propriétés (électroniques, magnétiques etc.) ainsi que par leur utilisation dans différents domaines d'application. L'origine de leurs propriétés inhabituelles se trouve généralement dans l'effet de réduction de taille de ces nano-objets (plus la taille est petit, plus l'effet est important) mais également dans un effet collectif généré par l'arrangement périodique dans le cas de super-réseaux de nanoparticules.

Le premier système étudié (nanoparticules d'oxyde de cérium) possède de nombreuses applications dans différents domaines grâce à sa capacité d'adsorber et/ou de désorber l'oxygène à la surface des nanoparticules.^{1, 2} Cette grande affinité par rapport à l'oxygène lui confère d'excellentes propriétés de réactivité qui peuvent être exploitées dans les applications nécessitant des conductivités ioniques et électroniques élevées^{3, 4} mais aussi dans le domaine de la photocatalyse.⁵ D'autre part, dans le domaine de la catalyse hétérogène l'oxyde de cérium fait partie des matériaux de choix grâce à sa capacité de stockage de l'oxygène. D'autres applications possibles concernent sa potentielle utilisation pour la production d'hydrogène à partir du méthanol,^{6, 7, 8} ou dans d'autres domaines spécifiques dans lesquels sa grande efficacité de conversion pourrait également être exploitée.^{9, 10, 11}

Le deuxième système étudié (nanoparticules de Platine individuelles ou organisées en super-réseaux) présente une multitude d'applications possibles grâce à ses propriétés optiques¹², magnétiques^{13, 14} et catalytiques¹⁵. Sous forme de particules individuelles, elles sont couramment utilisées comme phase active en catalyse hétérogène. Arrangées en super réseaux, elles sont susceptibles d'être utilisées dans d'autres types d'applications exploitant cette fois-ci les propriétés induites par l'effet collectif de l'arrangement périodique.¹⁶

Un défi majeur dans le domaine des nanomatériaux est le contrôle de la morphologie des nano-objets par le développement et l'optimisation des différentes méthodes de synthèse afin d'optimiser leurs propriétés pour les applications envisagées. Dans la plupart des cas les paramètres gouvernant leurs propriétés d'intérêt sont leur taille et géométrie externe. En catalyse, l'amélioration de l'activité catalytique des matériaux utilisés nécessite d'augmenter la proportion d'atomes situés en surface et ainsi le nombre de sites actifs pour les réactions catalytiques. Ceci rend impérativement nécessaire de pouvoir synthétiser des systèmes de petite taille en tant que phase active, ce qui incite évidemment à les produire sous forme de nanoparticules¹⁷. Un autre point concernant la cristallographie de surface des nanoparticules

doit être pris en considération et plus particulièrement la proportion des différentes facettes de surface exposées : l'activité catalytique d'une nanoparticule dépend de la densité des atomes situés en surface (différente pour des plans cristallographiques non équivalents) mais également du type d'atome (dans le cas des nanoparticules bimétalliques ou d'oxyde).

Ainsi pour obtenir l'ensemble des caractéristiques gouvernant l'utilisation des nanoparticules, une étude complète de leurs propriétés structurales, morphologiques et chimique est nécessaire et ceci, à l'échelle du nanomètre. Pour cela, il faut généralement combiner plusieurs techniques de caractérisation, chacune présentant une sélectivité donnée à l'un de ce type d'information. Dans ce cadre, l'utilisation de la tomographie électronique s'avère indispensable, car seule technique permettant de résoudre en 3D les caractéristiques de taille, morphologie et structure interne. Des informations additionnelles telles que le type et la proportion des facettes exposées sont également accessibles avec cette technique dans le cas des nanoparticules cristallisées. Précisons juste que dans le cas de nanoparticules cristallisées, une approche tomographique basée sur un mode d'imagerie incohérent (comme le mode STEM-HAADF) est le plus adapté pour réduire les artefacts de reconstruction générés par la présence du contraste de diffraction dans les images TEM traditionnelles.

Dans la suite de ce chapitre, les résultats obtenus à partir de l'étude des deux systèmes choisis (nanoparticules de CeO_2 de différentes morphologies et nanoparticules de Pt individuelles et organisées dans des super-réseaux) seront successivement présentés.

4.2 Etude des nanoparticules de cerine (CeO₂)

Caractéristiques générales des nanoparticules de CeO₂

Connu aussi sous le nom de « ceria » l'oxyde de cérium est un matériau isolant. A l'état pur ou sous forme de dopant il trouve de nombreuses applications dans le domaine de la catalyse hétérogène, plus particulièrement dans le stockage de l'oxygène et la production de l'hydrogène à partir du méthanol.⁶

Le composé CeO₂ étudié dans ce travail sous forme de nanoparticules est généralement cristallisé et présente une structure cristalline cubique de paramètre de maille $a = 0.54$ nm. Sa structure peut être décrite par une alternance de couches de type ABAB (Figure 4.1), la couche A constituée uniquement d'atomes de Ce, la couche B d'atomes d'O. L'oxyde de cérium possède une très bonne stabilité thermique, propriété qui est exploitée dans le processus sélectif de formation des différentes morphologies.

Comme le nombre d'atomes de surface est directement responsable de l'activité catalytique caractéristique de chaque nanoparticule, il est indispensable de pouvoir synthétiser des nanoparticules de grande surface spécifique exposant des facettes de forte réactivité. Par ailleurs pour être susceptible d'être utilisée comme phase active en catalyse hétérogène, les nanoparticules doivent répondre à des critères de stabilité géométrique et énergétique et doivent donc se présenter sous des formes d'équilibre. Rappelons que pour ce composé il existe trois types de facettes cristallographiques de surface qui peuvent être obtenues sous différentes proportions selon la morphologie visée ; les plans cristallographiques correspondants sont présentés Figure 4.1. Du point de vue énergétique les calculs ab-initio réalisés sur ce type de structure¹⁸ ont montré que les plans {111} possèdent l'énergie de surface la plus faible suivis des plans {100} et enfin {110}.

Pour prendre en compte ces différents éléments, nos collaborateurs de l'ICMCB ont développé une nouvelle méthode de synthèse qui permet d'obtenir sélectivement une seule des morphologies possibles, en fonction de l'application visée;¹⁹ elle sera décrite dans la suite.

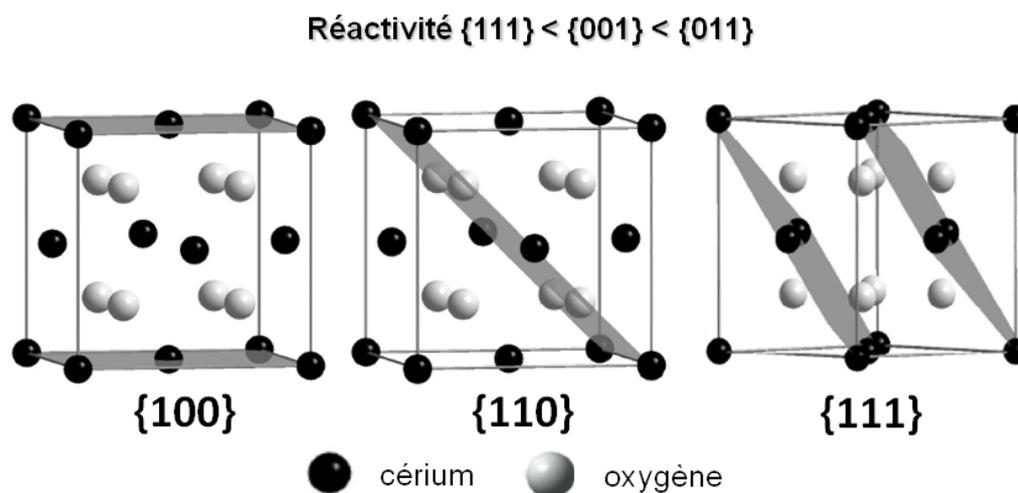


Figure 4.1 : Distribution des atomes de cérium et oxygène pour les trois types de plans qui peuvent être présents en surface des nanoparticules de CeO_2 , dans le cas des trois types de morphologies étudiés. Leur degré de réactivité est également illustré.

Méthodes de synthèse des nanoparticules de CeO_2

Parmi les différentes méthodes de synthèse connues dans la littérature, la plus simple est basée sur la co-précipitation homogène d'un précurseur de cérium dans un milieu basique à pH et température contrôlés.^{20, 17} Cependant, cette méthode nécessite des temps de synthèse très longs et fait appel à des recuits. Une autre méthode régulièrement utilisée est la synthèse hydrothermale^{21, 22} qui permet de synthétiser une gamme très variée de morphologies: cubiques²³, cube-octaédriques,²³ sous forme de bâtonnets,²³ triangulaires²⁴ mais également des nanotubes de CeO_2 ²⁵ avec des tailles de l'ordre de quelques nanomètres. De la même manière que la précédente, cette méthode présente l'inconvénient d'une durée de synthèse très longue (plus de 24 h par synthèse).

Pour résoudre cet inconvénient mais aussi pour permettre un meilleur contrôle de la morphologie finale, l'équipe de l'ICMCB a développé une méthode alternative : la **synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes**. Plus particulièrement, cette méthode utilise du nitrate de cérium en milieu basique à pH élevé dans une enceinte micro-ondes. Grâce à son mode de chauffage pouvant induire des fortes augmentations de température dans des zones localisées ainsi qu'à la possibilité de mettre l'enceinte sous pression et à la possibilité d'utiliser plusieurs solvants, différentes morphologies peuvent être obtenues avec des temps de synthèse qui n'excèdent pas l'heure. Les caractéristiques détaillées de cette méthode peuvent être retrouvés dans le travail de thèse de Cédric Martin Feral.¹⁹ Cette méthode a été reportée dans la littérature pour la synthèse des matériaux à très hautes surfaces

spécifiques,²⁶ mais n'a pas vraiment été employée jusqu'à présent pour l'obtention des matériaux à morphologie contrôlée.²⁷ Dans le cadre de notre collaboration cette méthode a été utilisée. En ajustant correctement les paramètres de synthèse (pression, température, temps de chauffage, pH de la solution) des objets de tailles et de morphologies uniformes ont été obtenus. En particulier les morphologies de types cubique, pyramidale et bâtonnet, qui sont illustrées dans la Figure 4.2 ont fait l'objet de notre étude par tomographie.

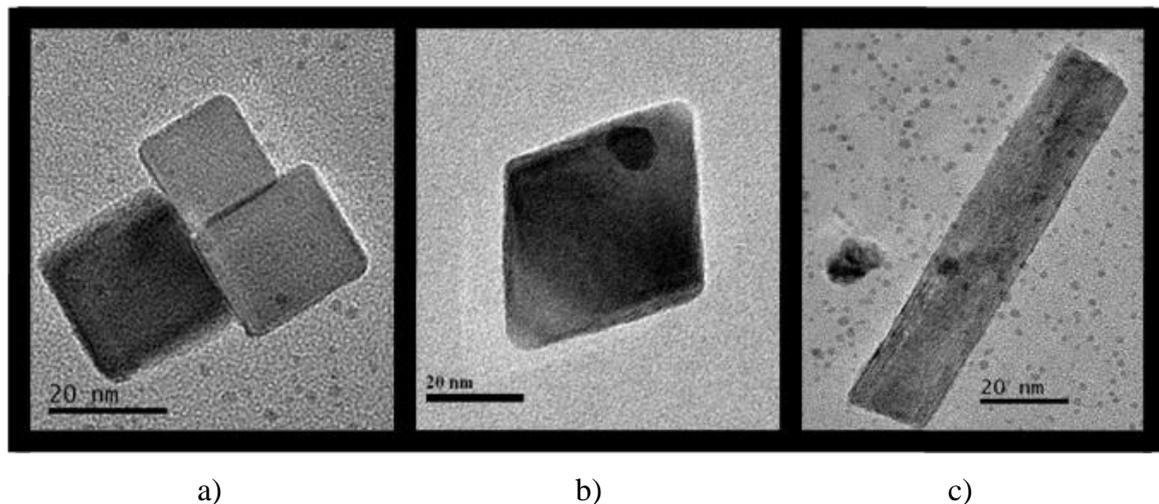


Figure 4.2 : Les trois morphologies de CeO_2 obtenues en utilisant la méthode de synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes: a) cube ; b) losange ; c) bâtonnet.

Pour chacune de ces morphologies une analyse précise de leurs caractéristiques est nécessaire pour pouvoir exploiter leurs propriétés spécifiques dans des applications. Cela permettra le cas échéant d'exalter l'une de ces propriétés en faisant un retour sur les paramètres de synthèse. Il est évident que, s'agissant d'objets de morphologies 3D, ces informations sont pertinentes uniquement si elles sont résolues dans les trois dimensions, ceci pour éviter l'effet de superposition inhérent à l'analyse d'une simple projection. Par exemple :

- Concernant les nanoparticules de morphologie cubique, il est important de déterminer si cette méthode de synthèse permet d'obtenir des cubes parfaits ou plutôt des parallélépipèdes, ou encore de résoudre la présence des tronçatures aux sommets du cube.

- Dans le cas de nanoparticules présentant une forme de losange dans une image TEM, il est crucial de pouvoir résoudre leurs morphologies exactes, à savoir s'il s'agit de bipyramides ou de tétraèdres, les facettes exposées en surface n'étant pas les mêmes.

- Finalement, en ce qui concerne la dernière morphologie pour laquelle la forme 2D des nanoparticules dans une projection est de type bâtonnet, son analyse détaillée est encore

indispensable, sachant que celle-ci est relativement complexe et a fait l'objet de très peu d'études jusqu'à présent.

Pour obtenir l'ensemble de ces caractéristiques couplées à des informations structurales, nous avons réalisé sur ces trois morphologies des observations à haute résolution (en mode TEM ou STEM) combinées à des études tomographiques par STEM-HAADF. Du point de vue de la préparation des échantillons pour les observations TEM, les nanoparticules sous forme de poudre ont été déposées sur une grille TEM classique de cuivre recouverte d'une fine membrane de carbone. Comme les échantillons sont préparés par des voies chimiques et afin d'éviter la contamination de la zone analysée en mode STEM, les grilles ont été nettoyées par un plasma réalisé à partir d'un mélange d'argon et d'hydrogène, ce qui a permis d'éliminer la plupart des résidus organiques.

4.2.1 Nanoparticules de CeO₂ de forme cubique

Précisons tout d'abord que ce type de morphologie a été précédemment étudié par tomographie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) par le groupe de Midgley²² de l'Université de Cambridge. En s'intéressant à la morphologie des nanoparticules de CeO₂ préparées par voie hydrothermale simple, ils ont montré que ces particules présentent une morphologie cubique définie par des facettes principales de type {200} et des facettes minoritaires de type {111}. Leur proportion relative peut être calculée en sachant que la profondeur des tronçonnages aux coins est d'environ 6.7 pour une taille moyenne de particule de 10 nm.

Dans le cadre de notre travail, notre première étude a également concerné ce type de morphologie qui est la plus simple des trois étudiées. La différence majeure par rapport à l'étude du groupe de Midgley concerne la méthode de synthèse que nous avons employé (synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes) conduisant à des tailles caractéristiques de quelques dizaines de nanomètres.

4.2.1.1 Etude à haute résolution en mode HRTEM.

La Figure 4.3 présente une image à haute résolution enregistrée en mode TEM sur une nanoparticule typique de CeO₂ de morphologie cubique initialement orientée pour que le faisceau électronique la traverse le long d'un axe de type [100]. En analysant l'image et la transformée de Fourier correspondante, la structure cristallographique cubique est confirmée, avec un paramètre de maille similaire à celui du volume. L'information la plus intéressante

obtenue par cette analyse concerne la présence des troncatures aux arrêtes du cube qui définit la nanoparticule. En effet, l'analyse de l'image au niveau du coin supérieur gauche de la nanoparticule révèle que celle-ci est tronquée par un plan faisant un angle de 45° avec les plans de type $[100]$. Sachant qu'il s'agit d'une information intégrée sur toute l'épaisseur de la particule, nous pouvons juste avancer à ce stade une hypothèse selon laquelle des plans cristallographiques de type $\{110\}$ seraient présents en tant que facettes minoritaires en surface, en plus de ceux de type $\{100\}$ constituant les facettes majoritaires.

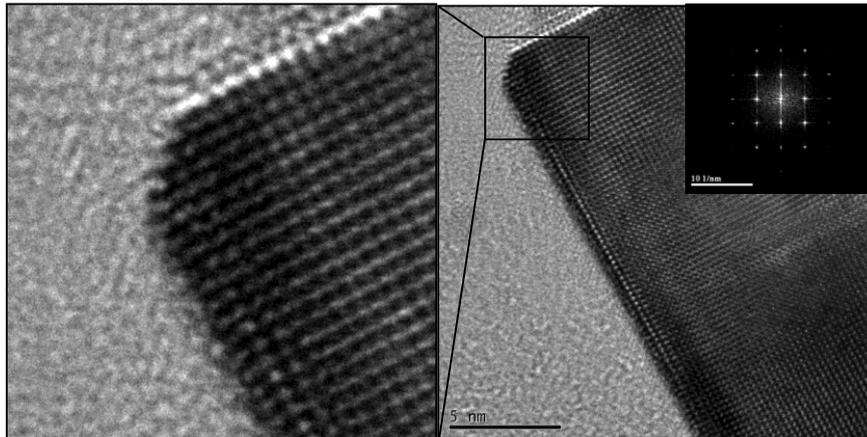


Figure 4.3 : Image HR-TEM et transformée de Fourier correspondante, pour une nanoparticule typique de CeO_2 de morphologie cubique. Ces images révèlent la structure cristalline cubique, ainsi que la présence de troncatures aux arrêtes du cube, correspondant probablement à des facettes de type $\{110\}$.

4.2.1.2. Etude à haute résolution en mode STEM (HR-STEM)

Pour confirmer et compléter les informations obtenues précédemment par HRTEM sur ce type de morphologie, le même type d'étude a été réalisé mais en mode STEM avec acquisition en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF). Dans ce mode incohérent, l'intensité dans l'image est proportionnelle au nombre atomique moyen et à l'épaisseur ; par conséquent, le contraste des images HAADF est bien plus facilement interprétable que celui des images HRTEM. Une image STEM-HAADF d'une nanoparticule typique de morphologie cubique, après orientation convenable par rapport au faisceau électronique, est présentée dans la Figure 4.4a. En analysant l'ensemble de l'image ou un profil tracé à travers la particule le long d'un axe de symétrie (correspondant à la zone délimitée en vert sur l'image), nous constatons que la nanoparticule est monocristalline cubique, avec une distance interatomique de 0.28 nm. D'autre part, le fait que l'intensité moyennée sur quelques pixels de l'image HAADF est constante à l'intérieur de la particule et présente des variations abruptes et symétriques aux bords de celle-ci indique que les facettes cristallographiques de surface sont bien orientées le long de la direction du faisceau incident. Cette information

combinée avec le contraste de haute résolution illustre sans la moindre ambiguïté que les facettes exposées en surface sont de type $\{100\}$. Finalement, nous pouvons constater qu'aux coins de la particule l'intensité moyenne HAADF est aussi constante jusqu'aux bords qui font 45° avec les plans de type $\{100\}$. Ceci nous permet d'attribuer ces troncutures aux plans cristallographiques de type $\{110\}$, qui jouent donc le rôle des facettes minoritaires.

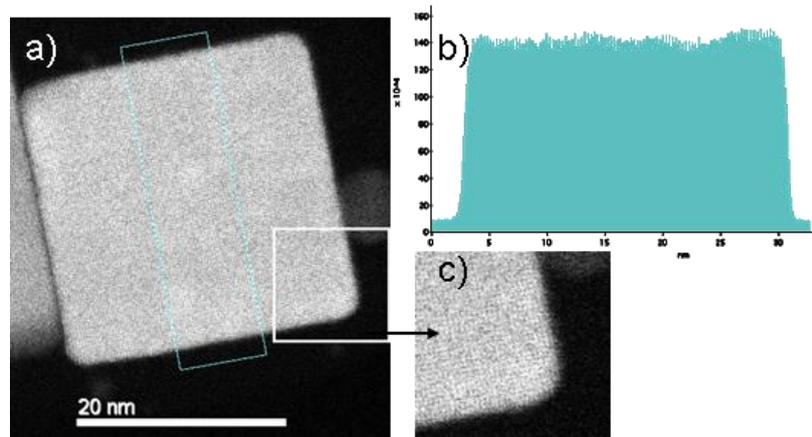


Figure 4.4 : a) Image à haute résolution enregistrée en mode STEM-HAADF sur une nanoparticule de CeO₂ de morphologie cubique, orientée perpendiculairement au faisceau électronique, illustrant la structure cristallographique cubique. b) Profil d'intensité correspondant à la zone délimitée par le trait vert dans la figure précédente ; la variation de l'intensité aux bords de la particule montre que les deux facettes externes de la particule sont parallèles au faisceau électronique incident. c) Image agrandie d'une nanoparticule au niveau de l'un de ses coins mettant en évidence les troncutures.

4.2.1.3 Etude par tomographie STEM de la morphologie 3D

Les résultats obtenus à partir des analyses 2D à haute résolution en modes TEM et STEM ont révélé les informations relatives à l'appartenance cristallographique des facettes de surface de la nanoparticule, mais également la présence des troncutures aux arrêtes de la particule et le type de plans correspondant. Cependant, la morphologie 3D réelle de la nanoparticule n'a pas été déterminée, ce qui fait que nous ne pouvons pas affirmer s'il s'agit d'un cube ou d'un parallélépipède. Pour obtenir cette information, nous avons utilisé la tomographie STEM. Précisons ici que cette étude nous permettra également de tester la pertinence de l'approche tomographique STEM-HAADF (importance des artefacts de reconstruction, effet de la zone aveugle sur la reconstruction etc), sachant que ce mode sera ensuite appliqué à l'étude des particules de morphologie plus complexe. Rappelons que le mode STEM en tomographie permet de bénéficier généralement d'une meilleure résolution, de s'affranchir du contraste de diffraction et d'enregistrer simultanément deux séries de tilt : champ clair / champ sombre. La Figure 4.5 présente à titre illustratif, pour les mêmes angles de tilt, quelques images extraites des séries BF et HAADF obtenues à la fin du processus d'acquisition (d'une durée totale d'environ 2h).

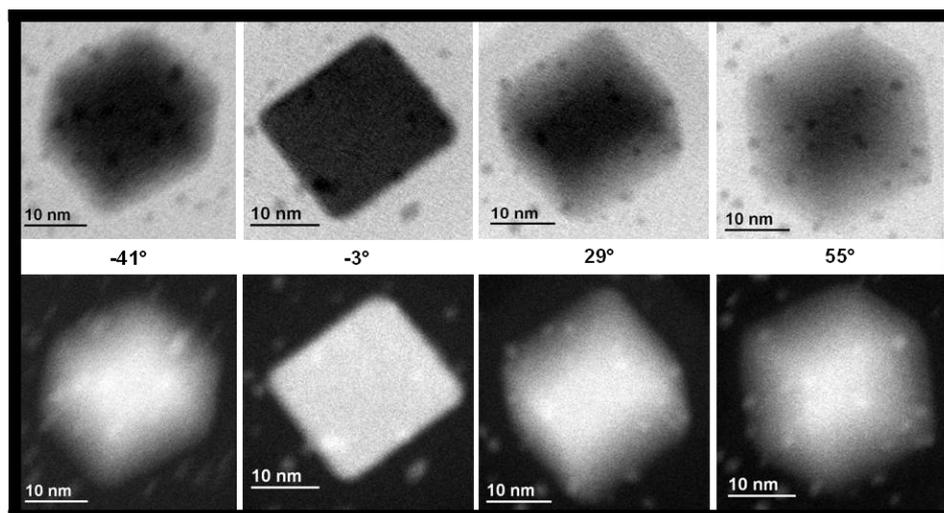


Figure 4.5 : Images typiques BF et HAADF correspondantes, extraites des deux séries d'images enregistrées simultanément en mode STEM sur une nanoparticule de CeO_2 supposée présenter une morphologie cubique. La plage angulaire couverte est de $\pm 65^\circ$ avec un incrément de 3° en mode saxton. Les petits points contrastés dans les deux images correspondent aux billes d'or de taille 2nm utilisées pour aligner les deux séries de tilt.

Les deux séries de tilt sont corrélées spatialement et contiennent des informations qui peuvent être complémentaires. Plus particulièrement, comme expliqué dans le chapitre II, la série champ clair (BF) contient une information plutôt liée aux frontières délimitant l'objet ; on l'appelle « série sensible à la forme » et les images sont caractérisées par un rapport signal sur bruit (SNR) relativement grand. En revanche, la série champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) est une série dont les intensités des images individuelles sont reliées au numéro atomique moyen ; cette fois-ci il s'agit d'une série « sensible à la masse », dans laquelle le rapport signal sur bruit (SNR) est parfois faible, surtout si l'objet d'intérêt est composé d'éléments légers. Pour aligner les deux séries d'images, on fait plutôt appel à celle de rapport signal sur bruit (SNR) élevé (ici la série BF). Les paramètres d'alignement obtenus ainsi sont ensuite appliqués à la deuxième série (ici la HAADF). Une fois les séries d'images alignées, elles donnent lieu par calcul à deux reconstructions corrélées spatialement, la première (HAADF) sensible à la variation du numéro atomique moyen à l'intérieur de l'objet et la deuxième (BF) contenant des informations relatives aux contours de l'objet.

Pour le calcul des volumes, un algorithme de type ART a été utilisé avec 15 itérations. Des sections correspondantes BF / HAADF, extraites à la même profondeur des deux reconstructions, sont représentées dans la Figure 4.6. Leur simple visualisation permet d'obtenir une première information sur la forme externe des nanoparticules, en particulier leur morphologie globale qui est, en première approximation, cubique. Cependant, en analysant plus attentivement les sections individuelles, la présence des troncatures aux arrêtes de la particule peut être qualitativement observée. Une meilleure visualisation 3D de

l'ensemble de la particule (forme externe et troncatures) devient possible une fois sa modélisation déduite par segmentation des données

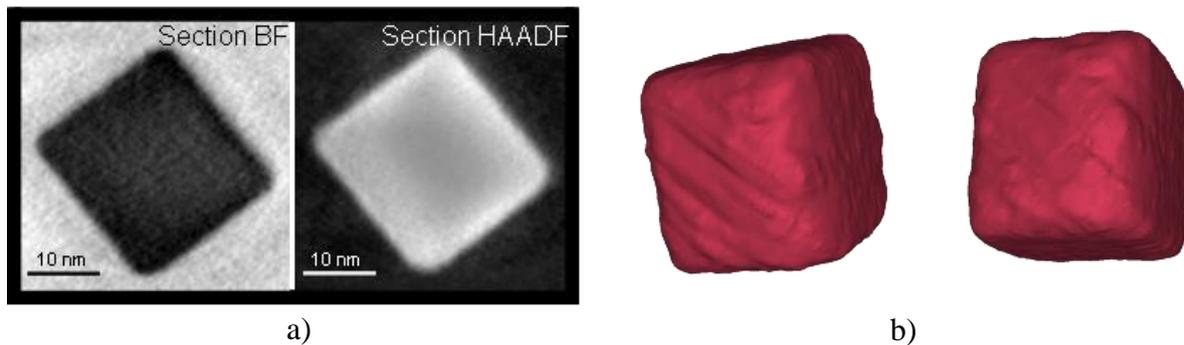


Figure 4.6: a) Sections typiques correspondantes de deux reconstructions BF (sensible à la forme) et HAADF (sensible à la masse). b) Deux vues différentes de la modélisation 3D de la nanoparticule obtenue à partir des volumes reconstruits en utilisant une méthode de segmentation basée sur la sélection des voxels en fonction de leur niveau de gris.

Une analyse plus détaillée du volume a été réalisée pour obtenir des informations précises sur les caractéristiques géométriques des sommets et des arrêtes, en particulier pour déterminer l'origine des troncatures de la nanoparticule aux sommets (induisant la présence des facettes de surface de type $\{111\}$), à savoir si leur origine réside dans le fait que les arrêtes sont tronqués, ou sont reliées à des conditions de croissances particulières. Ce paramètre est bien sûr important car dans les deux cas, la proportion relative en surface des plans $\{111\}$ ne sera pas la même. Sachant que dans les sections individuelles le rapport signal sur bruit (SNR) n'est pas suffisamment important pour résoudre des petits détails morphologiques, nous avons proposé d'utiliser pour l'analyse, des projections calculées à partir de la reconstruction. Il est évident que ces projections doivent concerner uniquement les parties de l'objet dans lesquelles les sections successives sont relativement identiques telles que les deux parties illustrées en traits bleus dans la Figure 4.7. Deux projections orthogonales calculées en intégrant à chaque fois uniquement la partie centrale de la particule (zones « bleues ») sont représentées dans la Figure 4.7. On note que dans la direction du faisceau électronique (z) les informations morphologiques sont moins bien résolues en raison de la présence de la zone aveugle dans la reconstruction. Une analyse quantitative de la variation de l'intensité dans ces sections « moyennes » devient ensuite possible, surtout dans le cas de la reconstruction HAADF pour laquelle l'intensité des images en raison de son unique dépendance à l'épaisseur, doit être constante. Les contours de l'objet délimités par les pixels correspondants aux forts gradients d'intensité ont alors été comparés à une forme géométrique « type » : le cube tronqué aux arrêtes. Le bon accord entre les deux contours

confirme les résultats précédents : la particule est de type cubique de facettes majoritaires $\{100\}$, avec des arrêtes tronquées et des sommets faiblement tronqués (induits par les troncatures aux arrêtes) ; les facettes minoritaires sont donc essentiellement de type $\{110\}$.

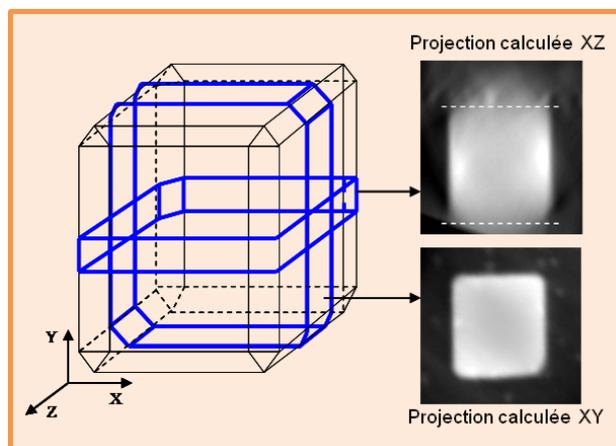


Figure 4.7: Comparaison entre la forme géométrique d'un cube tronqué aux arrêtes (à gauche) et deux projections orthogonales calculées à partir du volume reconstruit en considérant uniquement les parties centrales de la particule (à droite, correspondant en réalité à des sections XZ et XY « moyennées » sur des zones identiques de la particule). En bleu sont illustrées les zones délimitant l'ensemble des sections XZ et YZ utilisées pour calculer les projections. z est la direction du faisceau électronique incident.

En utilisant ces sections centrales « moyennées », nous avons pu déterminer des valeurs exactes pour les dimensions de la particule dans les trois directions, L_x , L_y et L_z : 20, 21 et 22 nm. Comme ces valeurs sont légèrement différentes, nous pouvons considérer que la forme globale de la particule correspond plutôt à un parallélépipède, information confirmée par l'analyse des spectres de rayons X.¹⁹ Finalement, en ce qui concerne la présence des troncatures aux arrêtes, nous avons pu déterminer leurs profondeurs en analysant la section moyenne centrale XY pour laquelle le signal est le mieux résolu. Nous avons ainsi déterminé une valeur de profondeur de 2.5 nm, ce qui représente environ 10% de la taille de la particule. La procédure de calcul correspondante ainsi que la démarche qui nous a permis de montrer que la présence des troncatures aux coins du cube est induite par l'existence des troncatures aux arrêtes, sont présentées dans l'annexe du manuscrit.

Pour conclure, les résultats obtenus par tomographie électronique en mode STEM combinées à des études par microscopie à haute résolution nous ont permis de résoudre dans les moindres détails la morphologie et la cristallographie de surface des nanoparticules de CeO_2 cubiques préparées par une méthode de synthèse hydrothermale assistée par un chauffage micro-ondes. Plus particulièrement, il s'agit d'une morphologie plutôt parallélépipédique dont la surface est composée de facettes principales de type $\{100\}$ avec des facettes mineures de type $\{110\}$ et $\{111\}$ correspondant respectivement aux arrêtes et aux coins tronqués.

4.2.2. Nanoparticules de CeO₂ de type losange

La deuxième morphologie étudiée pour les nanoparticules de CeO₂ obtenues en utilisant la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes est celle correspondante à des nanoparticules qui présentent généralement une forme de losange dans une simple image TEM (voir Figure 4.2b). Le protocole de synthèse utilisé pour obtenir cette morphologie est décrit en détail dans la thèse Cedric Martin Feral, réalisée à l'ICMCB.

Pour cette morphologie quelques études tomographiques ont été également reportées dans la littérature. Il s'agit en particulier des travaux réalisées dans le groupe de Mobus²⁸ dont le but premier était de résoudre cette morphologie qui s'est avérée être de type octaédrique. Dans un deuxième temps, il a utilisé ce nano-objet pour réaliser une étude comparative entre différents modes de travail possibles en tomographie (BF-TEM, ADF-STEM et EFTEM à seul fenêtré) afin d'illustrer leurs atouts et inconvénients. Une morphologie tout à fait similaire a également été trouvée par l'équipe de Midgley²⁹ à partir d'une étude par tomographie en mode STEM-HAADF effectuée sur des nanoparticules de CeO₂ dopées au zirconium.

Dans le cadre de notre étude, l'objectif concernant les nanoparticules de CeO₂ présentant une forme de losange dans une image classique TEM a été de résoudre ce type de morphologie à 3D, sachant que nos nanoparticules ont été préparées par une méthode de synthèse différente. Plus particulièrement, il s'agit de pouvoir déterminer entre deux formes géométriques externes, bipyramide et tétraèdre, laquelle correspond à la morphologie des nanoparticules, sachant que pour les deux types de formes, les facettes de surface ne sont pas du tout les mêmes. Un deuxième but de cette étude est de résoudre la présence d'éventuelles facettes de surface minoritaires, ce qui revient plus précisément à identifier la géométrie des arêtes et des sommets de ces nanoparticules. Afin d'obtenir ces informations, plusieurs études par tomographie STEM ont été réalisées sur des nanoparticules typiques appartenant à cette classe morphologique. Comme précédemment, les résultats obtenus par tomographie ont été analysés avec ceux obtenus par microscopie à haute résolution, mode nous fournissant plutôt des informations de nature cristallographique.

4.2.2.1 Etude morphologique par tomographie STEM-HAADF

L'étude tomographique présentée ici a été réalisée sur un ensemble de nanoparticules de CeO₂ présentant toutes une taille d'environ 50 nm et une forme de losange dans une image TEM classique. La Figure 4.8 présente des images typiques appartenant aux deux séries de

projections enregistrées simultanément en champ clair (BF) et champ sombre annulaire (ADF) en mode STEM.

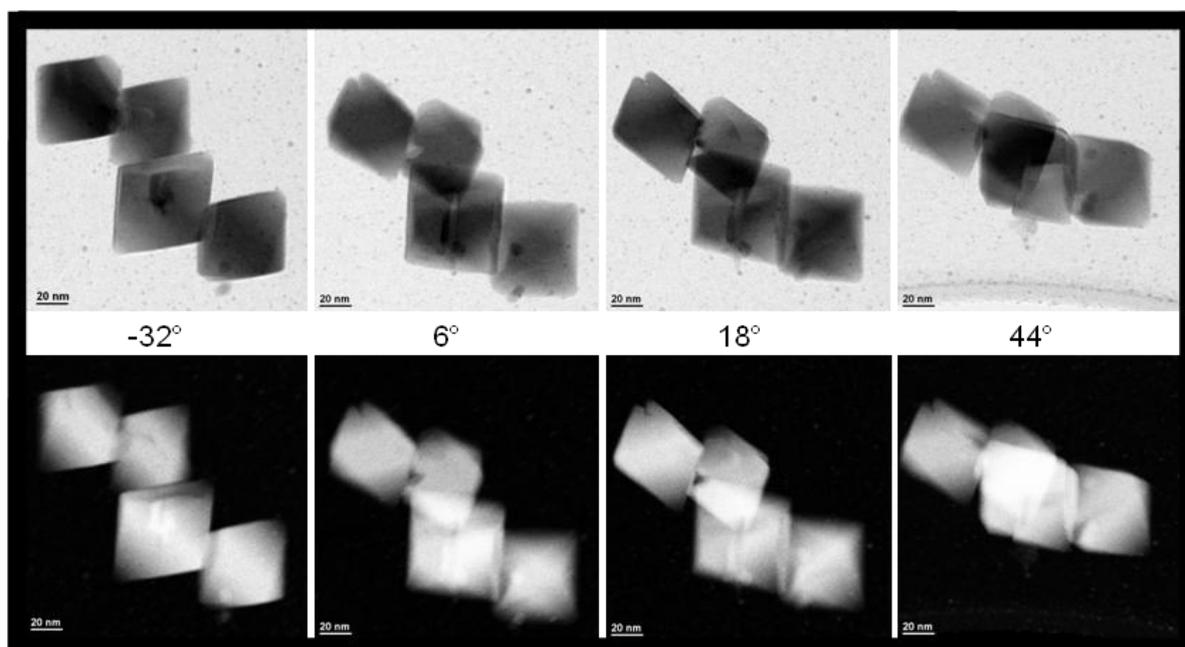


Figure 4.8: Séquence d'images BF et ADF (correspondants aux mêmes angles de tilt) illustrant l'enregistrement simultané des deux séries de tilt. La plage angulaire couverte dans l'acquisition a été de $\pm 65^\circ$ avec un incrément angulaire de 3° en mode Saxton. Les points contrastés dans les images appartenant aux deux séries STEM sont des billes d'or de taille 2 nm déposées sur la membrane qui supporte les nanoparticules et utilisées ensuite dans la procédure d'alignement des séries d'images.

Les nanoparticules présentes dans cette image semblent différentes à la première vue, mais ceci dépend évidemment de leur orientation par rapport à la direction d'observation. En analysant les images de la série de tilt les unes après les autres, des informations qualitatives peuvent être déduites de manière individuelle sur les particules, mais sont insuffisantes pour permettre leurs caractérisations complète.

En revanche, l'analyse de la reconstruction tomographique section par section dans différentes orientations montre sans ambiguïté que les quatre particules sont en fait des bipyramides. A titre illustratif, trois sections typiques extraites de la reconstruction BF sont représentées dans la Figure 4.9. D'autre part, la modélisation 3D de l'ensemble, obtenue par segmentation des données et illustrée dans la Figure 4.9b, permet une meilleure visualisation de la morphologie bipyramidale pour les quatre nanoparticules. Une fois la modélisation de l'ensemble obtenue et les particules identifiées, nous avons pu les isoler et procéder à leur analyse individuelle. Cette démarche est particulièrement intéressante et peut être mise en place uniquement si l'on a à notre disposition le volume reconstruit de l'ensemble, car sur des images TEM individuelles les nanoparticules présentent généralement différentes orientations,

ce qui complique leur analyse simultanée. Ainsi, en analysant individuellement chaque particule, nous avons réussi à identifier systématiquement 8 facettes de surface de type $\{111\}$ et un plan basal de type $\{100\}$. Un autre paramètre qui a pu être calculé en analysant quantitativement les sous-volumes correspondants aux quatre nanoparticules concerne l'angle entre les facettes de surface et le plan basal. En suivant la procédure décrite dans les annexes du manuscrit, nous avons déterminé une valeur de 55° pour cet angle, en accord avec la valeur théorique de l'angle entre deux plans (111) et (100) pour une structure parfaite ainsi qu'avec celles déjà reportées dans la littérature pour le même système.²⁹ Finalement, un dernier élément de comparaison entre nos particules et une bipyramide parfaite est apporté dans la Figure 4.9c dans laquelle les arrêtes de la figure géométrique « type » - la bipyramide - sont directement superposées à la modélisation d'une nanoparticule. Nous constatons une superposition parfaite, ce qui apporte une dernière preuve de l'association morphologique entre nos nanoparticules de CeO_2 et des bipyramides parfaites, du point de vue de la forme globale.

Géométrie des sommets et des sommets de la bipyramide

Afin de déterminer le type et la proportion des facettes minoritaires, une analyse détaillée de la reconstruction est indispensable, pour pouvoir résoudre la géométrie de la nanoparticule au niveau des arrêtes et des sommets de la bipyramide à laquelle elle a été associée. La démarche correspondante est illustrée dans la Figure 4.10. Tout d'abord, on oriente spatialement le sous-volume correspondant à la particule choisie pour que le plan basal soit perpendiculaire à la direction d'observation. Ensuite, on projette ce sous-volume dans cette direction pour obtenir une vue de la particule dans laquelle les contours doivent correspondre au plan basal de la bipyramide (de type $\{100\}$), donc de symétrie carrée, comme illustrée dans la Figure 4.10a. Finalement, en passant éventuellement par une étape supplémentaire de détermination exacte des contours (correspondant aux zones de forts gradients d'intensité), une analyse locale des caractéristiques du plan basal peut être réalisée. Plus particulièrement, nous avons constaté que deux coins de la particule sont tronqués et les deux autres plutôt arrondies, observation vérifiée également sur les trois autres particules.

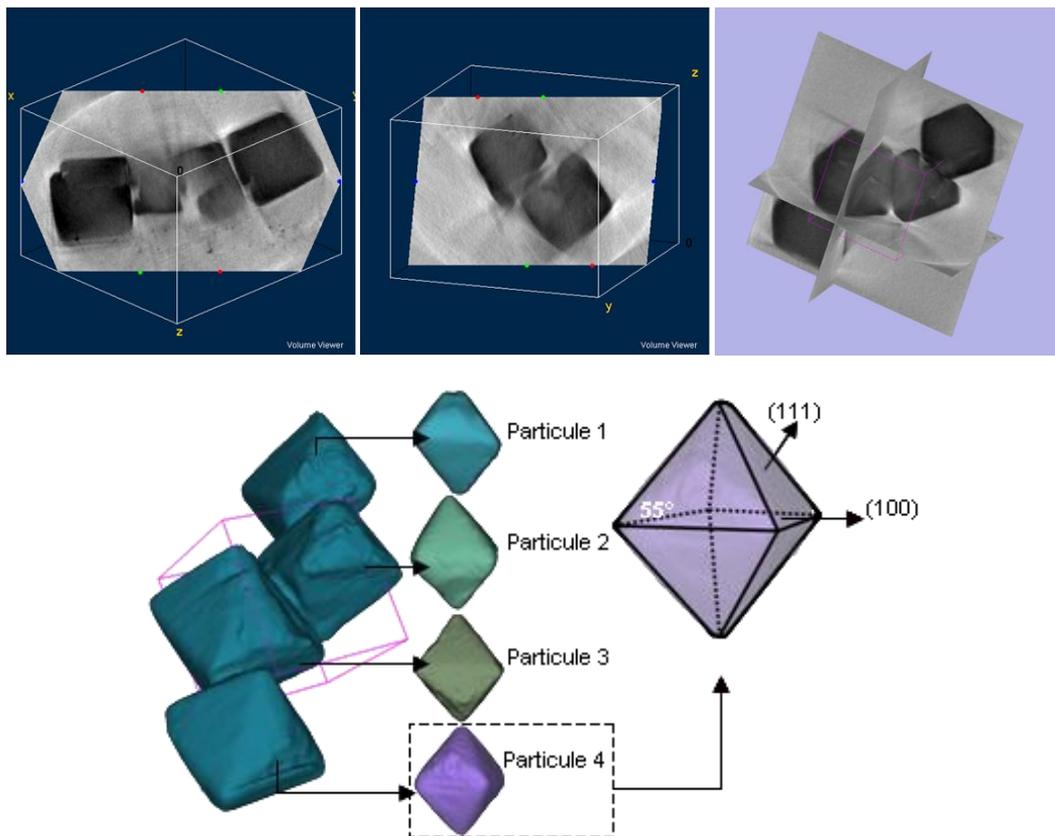


Figure 4.9 : a) Sections extraites à différentes profondeurs et orientations du volume reconstruit obtenu à partir de la série de tilt enregistrée en mode STEM-BF. b) Représentation 3D de quatre nanoparticules, obtenues à partir du volume reconstruit en utilisant une procédure de segmentation des données basée sur la sélection des voxels en fonction de leur niveau de gris. c) Répartition des 8 facettes de type $\{111\}$ sur la surface d'une nanoparticule. Pour obtenir cette représentation, les arêtes d'une bipyramide parfaite ont été superposées à la modélisation de la quatrième particule, après que celle-ci ait été convenablement orientée. La position du plan basal et l'angle entre celui-ci et une facette de surface sont aussi présentés à titre illustratif.

De la même manière, en orientant le sous-volume correspondant à la nanoparticule pour que la direction d'observation soit perpendiculaire à l'axe reliant les deux sommets de la bipyramide, on est dans une orientation qui nous permet d'analyser cette fois-ci les caractéristiques géométriques de deux sommets (à titre illustratif, voir la Figure 4.10b). Ainsi, nous avons constaté que les sommets des bipyramides sont systématiquement plutôt arrondis que tronqués. Ceci est en accord avec l'énergie de surface plus élevée des plans $\{100\}$ que la présence des troncatures droites induirait aux sommets.

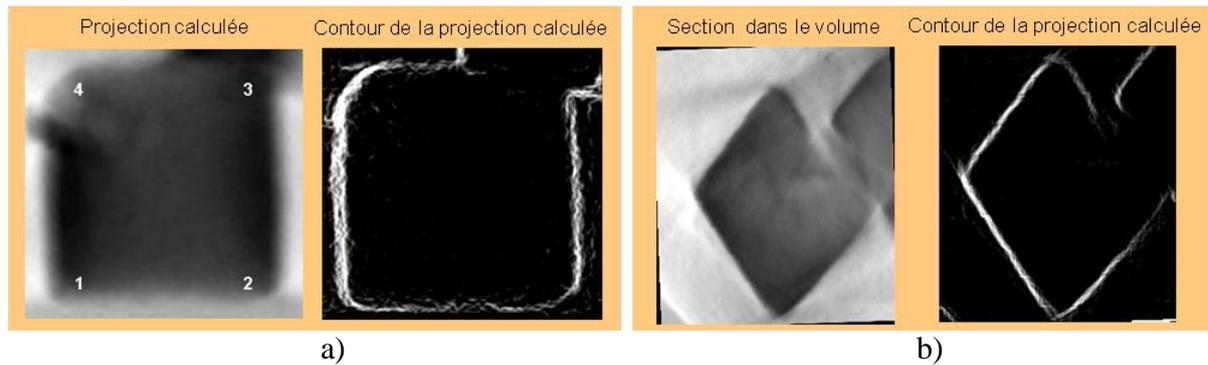


Figure 4.10: a) Projection calculée à partir du sous-volume de la particule et les contours correspondants ; initialement, ce sous-volume a été orienté pour que la direction de projection soit perpendiculaire au plan basal (100) de la particule. b) Section extraite de ce sous-volume parallèlement à l'axe qui relie les deux sommets de la bipyramide, et le contour de la nanoparticule déduite de cette section.

4.2.1.2. Etude à haute résolution en mode TEM (HRTEM)

Pour vérifier la nature cristallographiques des facettes de surface, en particulier leur appartenance à la famille de plans $\{111\}$, une série d'analyses par microscopie à haute résolution HRTEM a été réalisée. La Figure 4.11b présente une image TEM typique d'une nanoparticule de CeO_2 appartenant à la morphologie considérée (losange à 2D, bipyramidale à 3D). Cette nanoparticule a été orientée pour qu'elle présente un contour externe de forme assimilable à un carré, ce qui revient à mettre le plan basal (situé entre les deux bipyramides qui compose la nanoparticule) en position perpendiculaire à la direction du faisceau électronique. En analysant l'image de haute résolution enregistrée sur le coin de la particule (Figure 4.11a) et sa transformée de Fourier (dont l'indexation est présentée dans l'insert), nous pouvons constater que ce plan est de type 100. Etant donné la valeur de l'angle entre ce plan basal et les facettes de surface déduites par tomographie (environ 55°), ceci nous permet d'associer les facettes de surface à des plans cristallographiques de type $\{111\}$. De plus, ces images HRTEM nous ont permis de confirmer la morphologie au voisinage des coins observée précédemment : en analysant la géométrie des deux coins voisins (Figure 4.11c), nous pouvons observer que l'un des deux est tronqué et le deuxième arrondi.

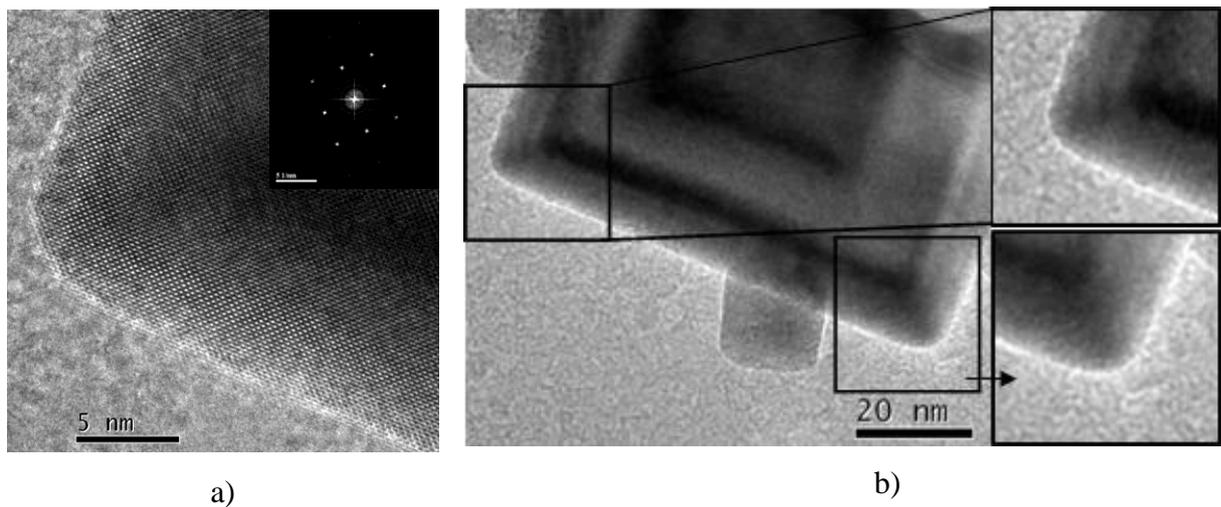


Figure 4.11 :a) Image HRTEM acquise sur l'un de coins de la bipyramide, une fois que celle-ci a été orientée pour que le plan basal séparant les deux pyramides soit perpendiculaire à la direction d'observation, et la transformée de Fourier correspondante. b) Image TEM de l'ensemble de la même nanoparticule, avec la même orientation. c) Représentations agrandies de l'image précédente, illustrant les géométries des deux coins successifs.

Pour résumer cette partie dédiée à l'étude des nanoparticules de CeO_2 de morphologie 2D de type losange, l'apport de la tomographie électronique en mode STEM, combinée à des analyses en haute résolution, a été déterminant. Cette analyse nous a permis de déterminer de manière précise les caractéristiques morphologiques et cristallographiques de surface pour des particules préparées par une méthode de synthèse originale. Il s'agit des nanoparticules de type bipyramidal, dont la surface est composée de 8 facettes de type $\{111\}$, les deux pyramides étant séparées par un plan basal de type $\{100\}$. Finalement, nous avons observé l'existence de deux coins tronqués (ce qui induit une petite contribution à la surface totale des facettes de type $\{110\}$), les deux autres coins et les sommets étant plutôt arrondis.

De manière générale, ces informations concernant la forme globale et la géométrie exacte des coins est cruciale pour le choix des paramètres de synthèse et l'obtention des nanoparticules avec des caractéristiques données, en raison d'une contribution différente des facettes de surface de différents types à l'activité catalytique.

4.2.3 Nanoparticules de CeO_2 de type bâtonnet

La troisième morphologie obtenue en utilisant la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes est celle correspondant aux nanoparticules qui présentent dans une image TEM une forme de bâtonnet (voir la Figure 4.2c). Il est important de préciser qu'il s'agit d'une morphologie difficilement accessible avec cette méthode de synthèse ; pour l'obtenir, un ajustement très précis de certains paramètres de synthèse (en particulier la

température et la durée) a du être réalisée. Ainsi, pour une température de synthèse comprise entre 100 et 150° et un temps de chauffage entre 15 et 45 minutes, la morphologie de type bâtonnet est apparemment obtenue. Les observations TEM classiques de contrôle de la synthèse réalisées par J. Majimel et C. Martin-Feral ont déjà suggéré qu'il s'agit d'une morphologie complexe qui serait en plus dépendante de la taille des nanoparticules.¹⁹ Il n'existe pas de travaux publiés dans la littérature dédiés à l'étude morphologique et structurale complète de cette forme de nanoparticules de CeO₂. C'est ce qui a fait l'objet de notre travail que nous allons maintenant présenter dans cette partie du manuscrit.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la détermination de leurs caractéristiques morphologiques en utilisant la tomographie électronique dans ses différents modes. Ensuite, les résultats obtenus ont été complétés par d'autres types d'analyse. Il s'agit essentiellement d'études structurales réalisées en mode haute résolution et d'études chimiques réalisées par spectroscopie de pertes d'énergie et par imagerie filtrée.

La Figure 4.12 illustre les différentes morphologies possibles pour la forme de type bâtonnet en fonction de la taille des nanoparticules de CeO₂. Si on considère uniquement les morphologies majoritairement présentes, une séparation de nanoparticules en deux familles est possible : la famille des bâtonnets de taille inférieure à 15 nm dont la morphologie présente des sommets (terminaisons) arrondis (petits bâtonnets) et la famille des bâtonnets de taille supérieure à 20 nm avec des sommets (terminaisons) plutôt droits (grands bâtonnets). A l'exception de ces deux familles, nous avons observé dans une proportion insignifiante la présence de bâtonnets de taille très grande constitués par assemblage de plusieurs bâtonnets plus petits.

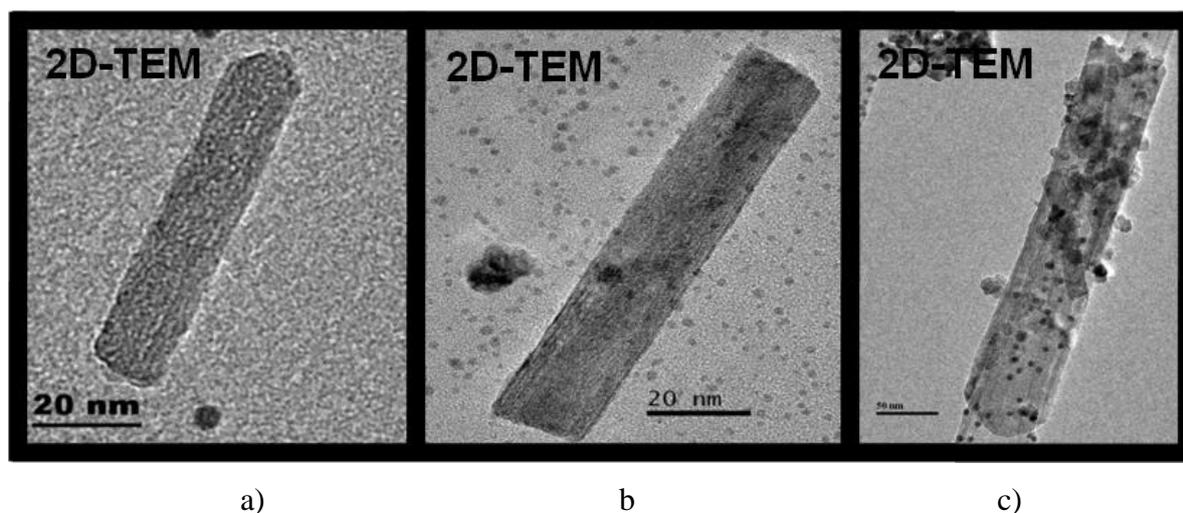


Figure 4.12.: Les différentes morphologies pour les nanoparticules de CeO₂ de forme bâtonnet, obtenues par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes avec un choix adéquat des paramètres de synthèse: a) petit bâtonnet avec sommets arrondis; b) grand bâtonnet avec sommets droits ; c) très grand bâtonnet formé par l'assemblage de plusieurs petits bâtonnets.

4.2.3.1 Etudes par tomographie de la morphologie des bâtonnets

L'obtention de deux types de morphologies distinctes pour les mêmes conditions de synthèse renforce l'intérêt associé à la détermination précise de leurs caractéristiques. Comme il s'agit de nano-objets fortement structurés en 3D, l'analyse par tomographie électronique est indispensable et ceci de manière individuelle sur des échantillons typiques appartenant à chacune des deux familles. Concernant le choix du mode de travail en tomographie, sachant qu'il s'agit d'échantillons homogènes, la sélectivité chimique de la tomographie EFTEM n'est pas indispensable et nous avons choisi entre les modes TEM et STEM (BF et HAADF). Ainsi, dans le cas des petits bâtonnets qui ont l'air d'être moins bien cristallisés que les grands, notre choix s'est porté sur la tomographie TEM, plus simple et facile à mettre en œuvre, tandis que pour les grands bâtonnets nous avons opté pour la tomographie STEM. Comme expliqué dans le chapitre introductif, l'utilisation de la tomographie TEM s'est avérée dans beaucoup de situations suffisamment pertinentes pour résoudre la forme externe des nanoparticules, malgré la présence du contraste parasite de diffraction dans les images TEM de la série de tilt.

Morphologie des petits bâtonnets (taille inférieure à 15 nm)

Pour résoudre les caractéristiques 3D d'un bâtonnet de petite taille, une étude par tomographie TEM a été réalisée sur une nanoparticule typique de cette morphologie. La Figure 4.13 présente à titre illustratif différentes images TEM extraites de la série de tilt, dans lesquelles la morphologie typique d'un bâtonnet avec des sommets arrondis est chaque fois visible. Pour limiter l'importance des artefacts de reconstruction, nous avons choisi une nanoparticule pour laquelle l'axe du bâtonnet est orienté le long de l'axe de tilt.

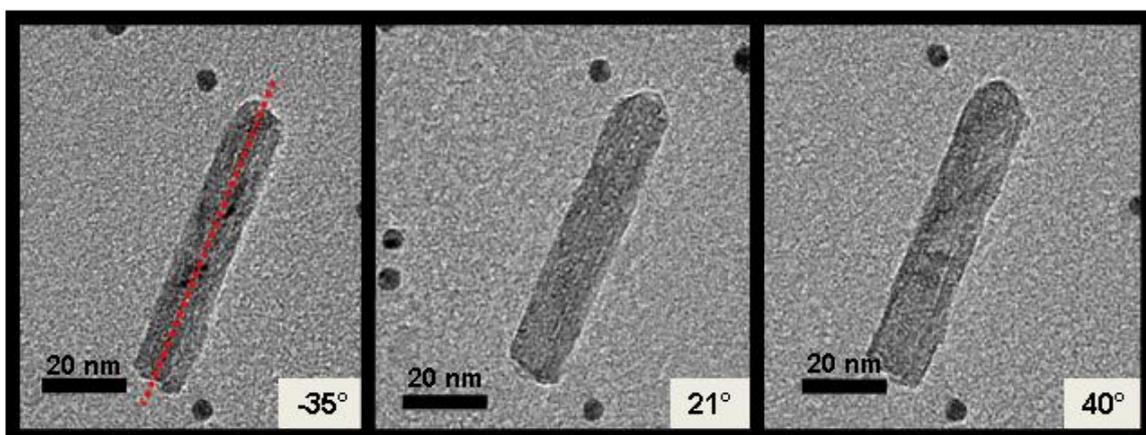


Figure 4.13 : Images TEM typiques correspondant aux différents angles d'inclinaison, extraites de la série de tilt enregistrée en mode champ clair TEM. La plage angulaire couverte est de $\pm 70^\circ$, avec un incrément angulaire de 2° en mode saxton. Les tâches noires dans les images sont des billes d'or(Au) de taille 5 nm, déposées sur la membrane pour être utilisées comme points de référence dans la procédure d'alignement des images. Le trait rouge sur la première image indique la direction de l'axe de tilt.

La Figure 4.14 illustre deux sections longitudinales et transversales typiques extraites du volume calculé en appliquant l'algorithme de reconstruction à la série d'images TEM. En analysant visuellement les sections longitudinales, nous constatons que le bâtonnet présente des sommets arrondis mais de courbures plutôt différentes ainsi que la présence de nombreuses irrégularités sur sa surface. D'autre part, l'analyse des sections transversales montre que le bâtonnet présente une structure composée de six faces irrégulières avec des arrêtes de morphologie arrondie entre les faces. Finalement, l'analyse de la reconstruction section par section révèle une autre caractéristique inattendue pour les nanoparticules : il s'agit à l'intérieur de celles-ci de la présence d'un réseau poreux de forme particulière. Ces différentes caractéristiques seront discutées dans la suite du manuscrit.

Pour une meilleure visualisation de l'ensemble du bâtonnet en 3D, la représentation surfacique de sa modélisation obtenue par segmentation est présentée dans la Figure 4.14b, ce qui permet aussi de mieux mettre en évidence la forme irrégulière de sa surface.

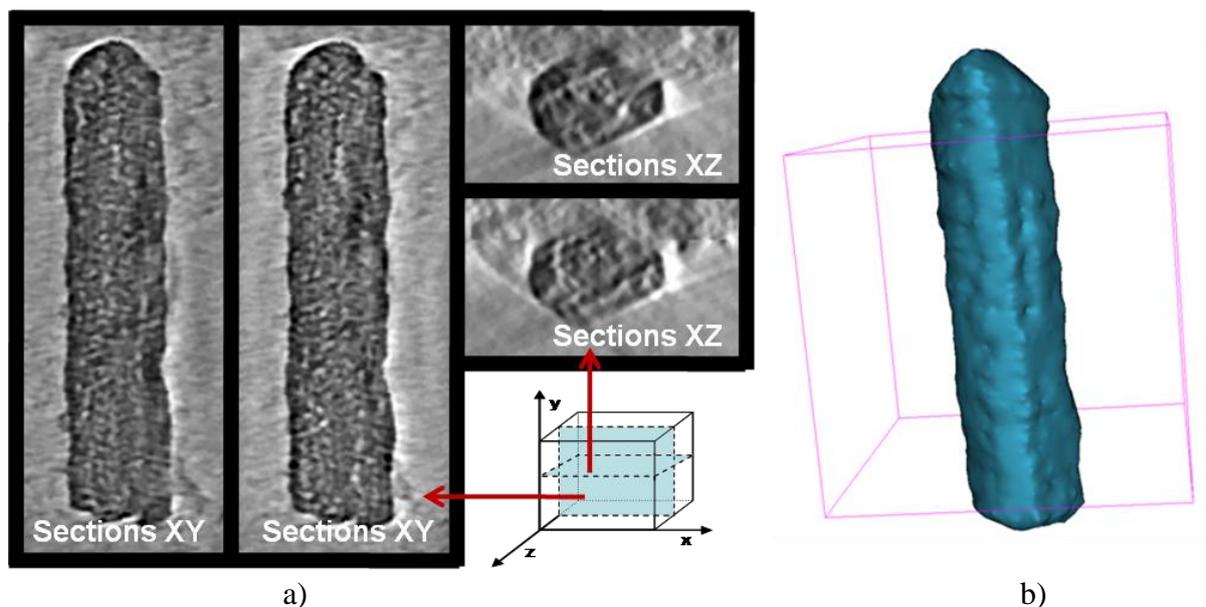


Figure 4.14: a) Deux sections longitudinales et transversales typiques extraites à différentes profondeurs du volume reconstruit, illustrant la morphologie sous forme de bâtonnet de la particule avec un sommet particulièrement arrondi. L'axe z correspond à la direction du faisceau électronique incident. b) Représentation surfacique de la modélisation 3D, qui permet une meilleure visualisation de l'ensemble du bâtonnet et illustre les irrégularités morphologiques présentes sur sa surface.

Morphologie des bâtonnets de taille intermédiaire (entre 15 et 20 nm)

Dans le but d'obtenir un maximum d'informations sur la morphologie de ces nanoparticules et essayer de comprendre leur croissance, un bâtonnet de taille intermédiaire (entre 15 et 20 nm) a été également étudié par tomographie en champ clair. La proportion de ces bâtonnets dans l'échantillon est faible, les deux populations essentielles ayant les

caractéristiques présentés ci-dessus (bâtonnets de petite taille et sommets arrondis ou bâtonnet de grande taille et sommets droites). La Figure 4.15a présente à titre exemple quelques images TEM extraites à différents angles d'inclinaison de la série de tilt enregistrée en considérant les mêmes paramètres d'acquisition que pour l'échantillon précédent.

L'analyse du volume calculé a dévoilé une morphologie et structure différente de celle du bâtonnet de taille plus petite étudié précédemment. En analysant les sections longitudinales extraites à différents profondeurs (Figure 4.15b), nous constatons que la nanoparticule a toujours une forme de bâtonnet, mais ses terminaisons sont plutôt droites. De plus, cette analyse nous permet d'observer que le réseau poreux, toujours présent à l'intérieur de la nanoparticule, est mieux organisé ; il s'agit d'un réseau de pores cylindriques orientés en moyenne le long de l'axe du bâtonnet. Une troisième caractéristique morphologique est déduite en visualisant le bâtonnet en section transverse : la forme externe de ce type de bâtonnet en section transverse est grossièrement pentagonale ; cependant les facettes sont pas du tout bien définies et cette morphologie n'est pas la même sur toute la longueur du bâtonnet. Ces trois caractéristiques morphologiques (concernant la forme des sommets, la morphologie en section transverse et la porosité) seront discutées plus loin, avec celles des autres bâtonnets. Finalement, le fait de calculer et visualiser la modélisation 3D (illustrée dans la Figure 4.15c) nous fournit une vue globale de la forme externe de la particule, ainsi que de la densité des irrégularités morphologiques présentes sur sa surface.

Morphologie des bâtonnets de grande taille (supérieure à 20 nm)

Une dernière étude tomographique a été réalisée sur un échantillon typique de la famille des bâtonnets de grande taille. Leurs particularités essentielles déduites par observation TEM classique sont la forme droite de leurs terminaisons et leur bonne cristallinité. C'est l'une des raisons pour lesquelles l'étude 3D a été réalisée par tomographie STEM, mode qui permet l'acquisition simultanément de deux séries d'images, BF et HAADF. Dans la Figure 4.16a nous présentons à titre illustratif quelques images BF et HAADF correspondantes (acquises simultanément) extraites d'une série de tilt. Concernant les conditions d'acquisition, la zone avec le bâtonnet au centre a été balayée en mode STEM par une sonde de taille 0.95 nm et ceci pour des angles de tilt compris dans la plage $\pm 65^\circ$ en utilisant un incrément angulaire de 3° en mode saxton.

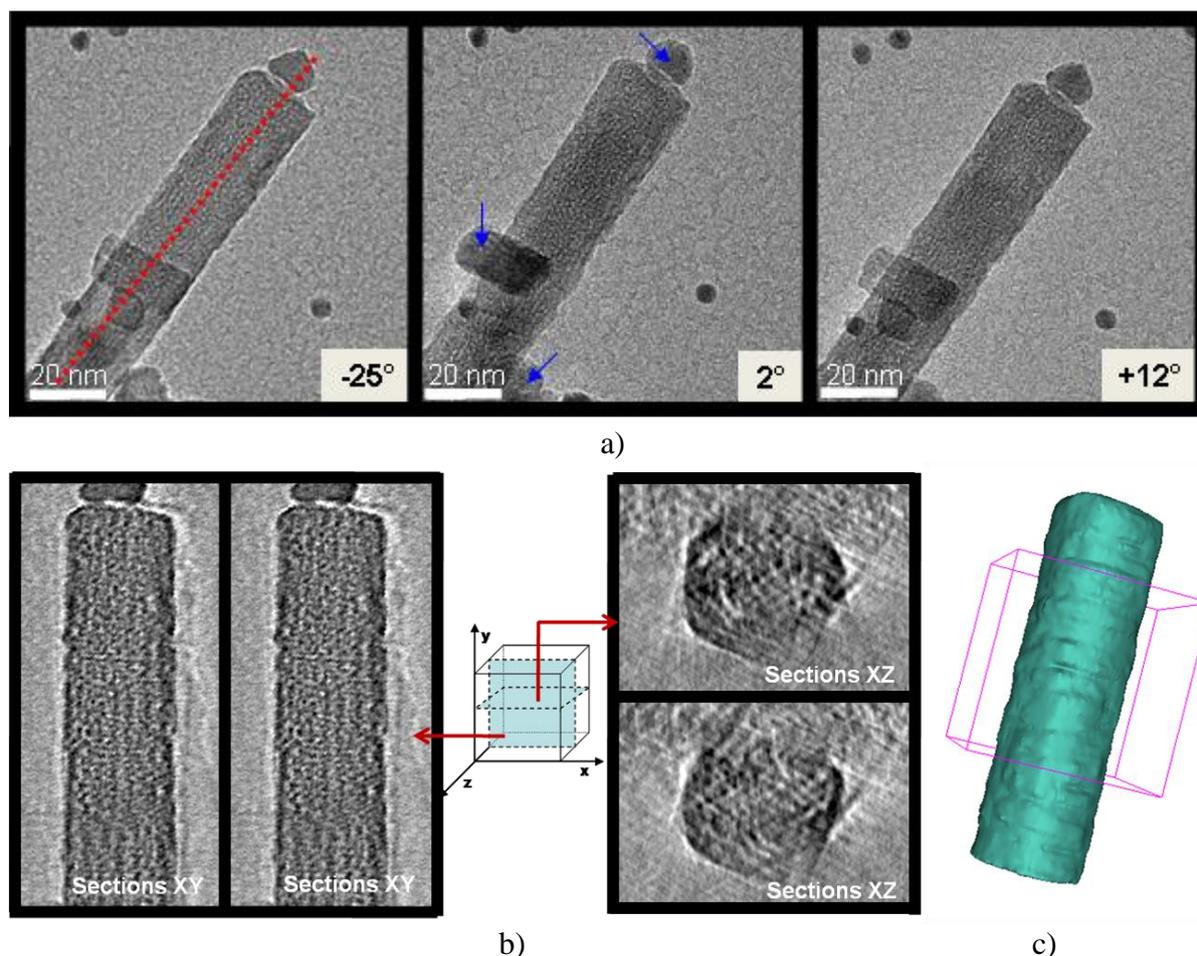
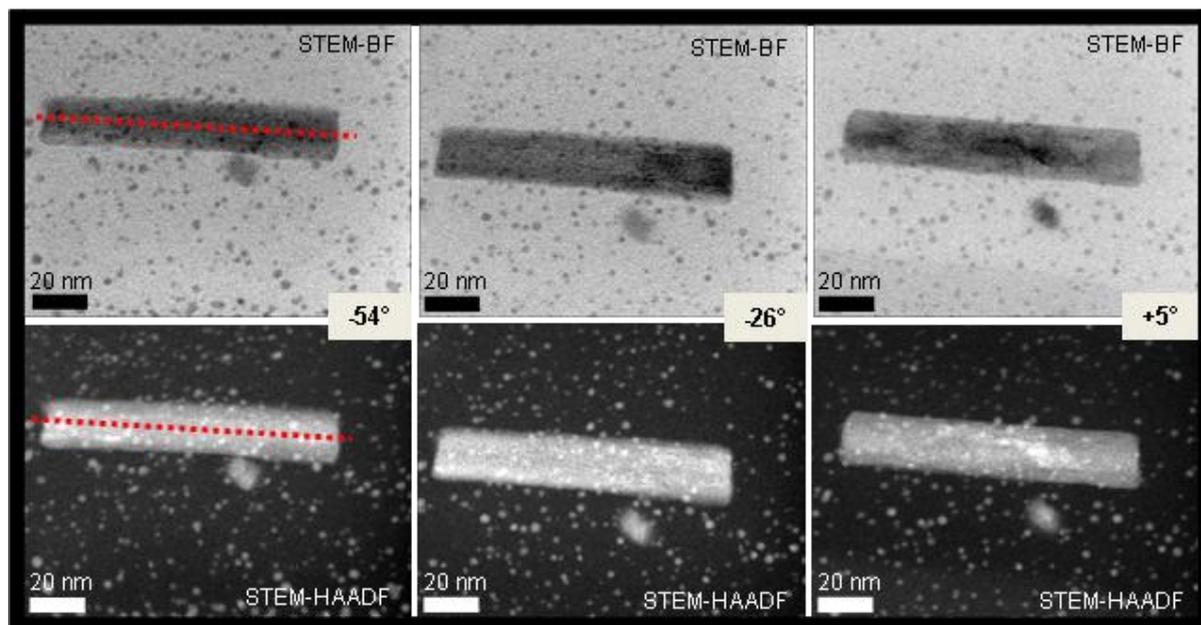
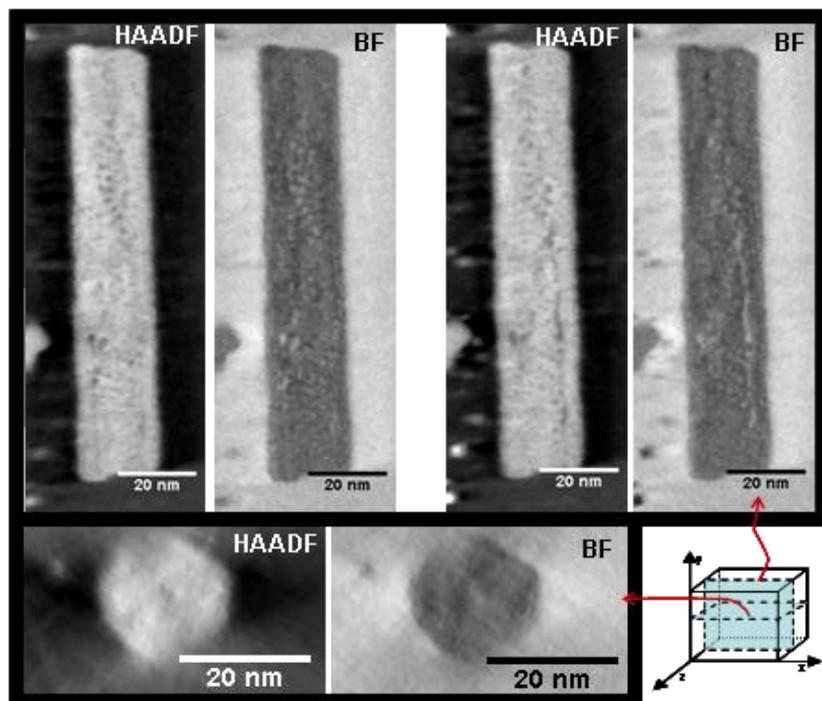


Figure 4.15: a) Trois images TEM typiques (à différents angles d'inclinaison de l'échantillon) appartenant à la série de tilt enregistrée en mode champ clair. L'intervalle angulaire couvert est de $\pm 70^\circ$ avec un incrément de 2° en mode saxton. Les cercles noirs représentent les billes d'or de taille 5 nm qui ont été utilisées dans la procédure d'alignement fin de la série de tilt. La ligne rouge schématise la direction de l'axe de tilt, tandis que les flèches bleues indiquent la présence des résidus de synthèse au voisinage du bâtonnet. b) Sections longitudinales (XY) et transverses (XZ) typiques par la reconstruction calculée, extraites à différentes profondeurs. L'axe z correspond à la direction du faisceau incident. c) Modélisation 3D de la nanoparticule de taille intermédiaire et forme de bâtonnet.

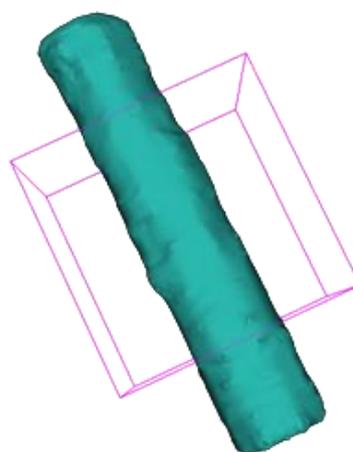
Comme pour l'échantillon précédent, l'analyse section par section du volume calculé de la nanoparticule révèle sa forme générale de type bâtonnet avec des terminaisons droites (Figure 4.16b). Une autre caractéristique similaire par rapport au bâtonnet de taille intermédiaire concerne la présence d'une structure poreuse à l'intérieur de ce bâtonnet de grande taille. Il ne peut en aucun cas s'agir d'un artefact de reconstruction, sachant que cette structure poreuse est présente aussi dans la reconstruction HAADF pour laquelle la contribution du contraste parasite de diffraction est très faible. Cependant, la différence essentielle par rapport aux deux autres bâtonnets concerne la forme de la particule en vue transverse : le contour de la particule présente une forme grossièrement pentagonale, comme pour le bâtonnet intermédiaire, mais bien plus facetté (même si les facettes n'ont pas la même longueur).



a)



b)



c)

Figure 4.16 :

a) Exemple d'images STEM-BF et STEM-HAADF correspondantes (pour les mêmes angles d'inclinaison de l'échantillon) appartenant à la série de tilt enregistrées simultanément sur une nanoparticule de CeO_2 sous forme de bâtonnet de diamètre environ 20 nm. Les points contrastés représentent des billes d'or de taille entre 2 et 5 nm, déposées sur la membrane supportant les nanoparticules et utilisées comme référentiels dans l'étape d'alignement des images. Pour diminuer les artefacts de reconstruction, nous avons choisi un bâtonnet orienté le long de l'axe de tilt (indiqué par le trait rouge).

b) Deux sections longitudinales et une section transverse typiques de chacune des reconstructions HAADF et BF. Nous pouvons observer que les informations contenues dans les sections BF et HAADF correspondantes sont complémentaires.

c) Modélisation 3D du bâtonnet de grande taille choisi pour l'étude par tomographie.

Bilan et discussion des résultats de nature morphologique

Les résultats obtenus par l'analyse tomographique de trois types de bâtonnets nous ont permis d'accéder à des informations très variées concernant la morphologie de ces nanoparticules de CeO_2 : la forme des terminaisons, la présence et les caractéristiques du réseau poreux à l'intérieur de la nanoparticule ou encore sa forme et sa symétrie en section transverse. Comme ces caractéristiques semblent être fortement dépendantes du diamètre des nanoparticules, une discussion de l'ensemble de ces résultats s'impose, élément par élément.

1. Porosité

L'information la plus difficilement accessible par des techniques de caractérisation autres que la tomographie concerne la présence de la porosité à l'intérieur des nanoparticules de CeO_2 sous forme de bâtonnet. Encore plus intéressant, nous avons constaté que les caractéristiques géométriques des pores étudiés dépendent du diamètre du bâtonnet. Pour celui de taille inférieure à 15 nm (avec des terminaisons arrondies) les pores sont généralement sous forme de plaquettes qui semblent être parallèles aux facettes externes les plus longues (ils sont illustrés par les flèches rouges dans les sections transverses correspondantes présentées dans la partie supérieure de la Figure 4.17a). D'autre part, ces pores semblent être tous accessibles par des ouvertures dont l'entrée se trouve aux terminaisons (voir les flèches rouges sur la section transverse modélisée de la partie inférieure de la Figure 4.17a). Même si l'étude quantitative du réseau poreux reste difficile à réaliser vu la taille petite des pores, l'information essentielle concerne ici l'accessibilité des pores lamellaires, donc le fait que le réseau poreux situé à l'intérieur du bâtonnet est accessible.

Pour le deuxième type de bâtonnet (de grande taille) nous avons constaté que le réseau poreux est différent : les pores sont plutôt de forme cylindrique tout en restant parallèles à l'axe du bâtonnet. Ils présentent des diamètres variables et ne semblent pas être accessibles de l'extérieur (voir la Figure 4.17b).

Une autre observation qui découle de cette analyse de la reconstruction section par section concerne la présence des zones très contrastées à certains endroits, illustrées par les flèches de couleur orange dans la Figure 4.17a en bas. Comme elles apparaissent plutôt au centre de la particule et ne peuvent pas correspondre à des variations de concentrations, elles sont dues à la présence du contraste parasite de diffraction (en sachant par ailleurs qu'elles sont présentes dans la reconstruction BF). Il s'agit forcément des zones très cristallisées orientées de manière un peu aléatoire par rapport aux autres cristaux, ce qui induit des distorsions à l'intérieur du bâtonnet ; ceci pourrait expliquer le fait que celui-ci est très distordu au niveau de ces zones contrastées.

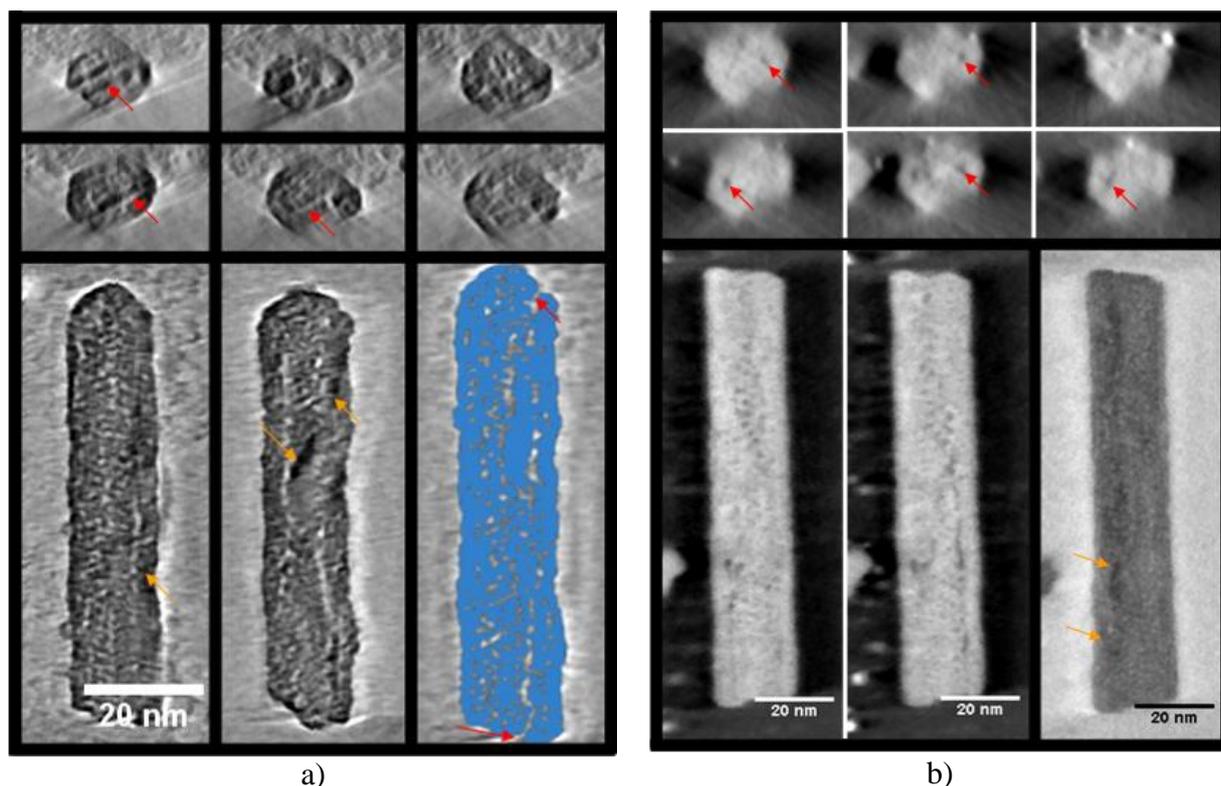


Figure 4.17 : Sections orthogonales et transverses par les volumes reconstruits obtenues par tomographie TEM-BF et STEM-HAADF / BF illustrant les caractéristiques des réseaux poreux pour les deux types de nanoparticule sous forme de bâtonnet:

a) bâtonnet de petit diamètre ; ici les pores sont sous forme de plaquettes parallèles aux facettes externes les plus longues (voir les flèches rouges sur les sections transverses). Ces pores sont accessibles par les ouvertures situées aux terminaisons du bâtonnet (voir les flèches rouges sur le section longitudinale). La présence de certaines zones de fort contraste est visible aussi sur les sections longitudinales (flèches orange). b) bâtonnet de grand diamètre ; ici les pores sont plutôt cylindriques, mais restent parallèles à l'axe du bâtonnet ; ce réseau poreux semble plutôt inaccessible.

2. Symétrie en section transverse et facettage

Le deuxième type d'information qui est accessible grâce à l'utilisation de la tomographie concerne la forme et la symétrie du bâtonnet en section transverse. En effet, l'analyse du bâtonnet perpendiculairement à son axe principale nous permet d'accéder aux facettes cristallographiques (présentant une structure plus ou moins bien définie) qui sont bien plus longues que celles définies par les sommets ; ce sont donc les facettes qui contribuent le plus à la surface du bâtonnet et qui gouvernent donc son activité catalytique. Comme il a été illustré à travers les études tomographiques, le bâtonnet a une forme en section transverse qui dépend fortement de son diamètre. La Figure 4.18 regroupe les informations obtenues à ce sujet sur les différents bâtonnets.

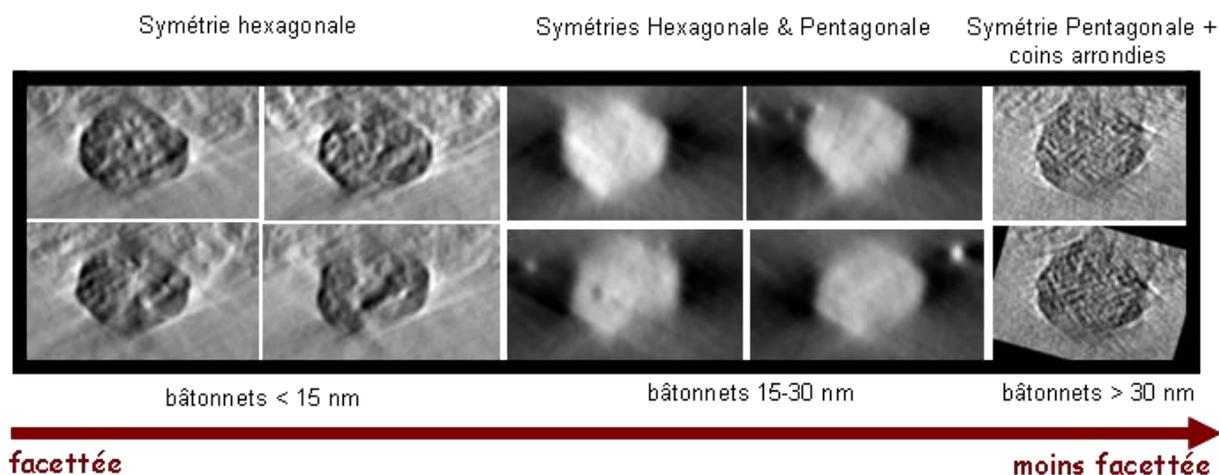


Figure 4.18 : Sections transverses typiques extraites des volumes reconstruits pour trois bâtonnets de différent diamètre, illustrant leurs formes et symétries en section transverse.

Dans le cas du bâtonnet de petite taille, sa forme en section transverse peut être décrite par un hexagone irrégulier ; on peut donc considérer qu'il présente un facettage relativement bien défini, même si les zones de passage d'une facette à l'autre sont légèrement arrondies. Pour le bâtonnet de diamètre intermédiaire, la forme de sa section transverse n'est pas la même sur toute la longueur du bâtonnet, à certains endroits elle ressemble à un hexagone, à d'autres à un pentagone ; il s'agirait en fait d'un mélange des formes hexagonales et pentagonales. Finalement, pour le bâtonnet de grande taille, nous observons plutôt une forme de type pentagonale mais très arrondie. Autrement dit, plus la taille des bâtonnets devient grande, plus la forme hexagonale (correspondant aux petits bâtonnets) disparaît et moins le facettage est marqué.

Avant de passer à la détermination de leur structure cristallographique, d'autres analyses complémentaires ont été effectuées sur ces bâtonnets, dans le but de compléter les résultats morphologiques obtenus par tomographie et vérifier éventuellement leur validité sur un nombre plus important d'objets. En effet, on peut se poser la question si des analyses à deux dimensions, qui sont bien plus simples à mettre en œuvre, ne sont pas suffisamment pertinentes pour déterminer la morphologie des nanoparticules de composition homogène. Une partie des résultats obtenus est présentée dans les paragraphes suivants et illustre une fois de plus l'insuffisance des méthodes 2D lorsqu'elles sont appliquées à ce type de nano-objets.

4.2.3.2 Etudes de la morphologie des bâtonnets par des méthodes 2D (EFTEM, HAADF, EELS)

Pour obtenir des informations sur la morphologie des nano-objets sans faire appel à des techniques tomographiques, deux modes d'analyse basés sur des approches à deux dimensions peuvent être utilisés. Le premier est le mode incohérent STEM-HAADF, en raison de la dépendance de l'intensité dans ses images de numéro atomique moyen et évidemment de l'épaisseur. Le deuxième est basé sur l'analyse des cartes d'épaisseur déduites par imagerie EFTEM. Ce mode d'observation détaillé dans le chapitre II consiste à comparer une image de pertes nulles avec une image TEM classique non-filtrée en énergie et fournit un signal 2D qui traduit la variation spatiale de t/λ (où t est l'épaisseur et λ le libre parcours moyen). Evidemment, les résolutions ne sont pas les mêmes, pour le mode STEM-HAADF on peut s'attendre à une résolution atomique, tandis qu'en mode cartes d'épaisseur la résolution est de l'ordre du nanomètre. En revanche, pour les deux modes les images obtenues traduisent une dépendance unique de l'épaisseur, seulement si les nanoparticules sont homogènes du point de vue de la composition chimique. Ceci a été vérifié par spectroscopie EELS ; en comparant le signal chimique extrait à partir du seuil M_5 de Cérium avec l'intensité de l'image HAADF correspondante Figure 4. 19a, nous avons constaté que les deux signaux suivent la même variation à travers le bâtonnet ; ceci nous incite à croire que le gradient de composition chimique, s'il y en un, est négligeable à l'intérieur de celui-ci.

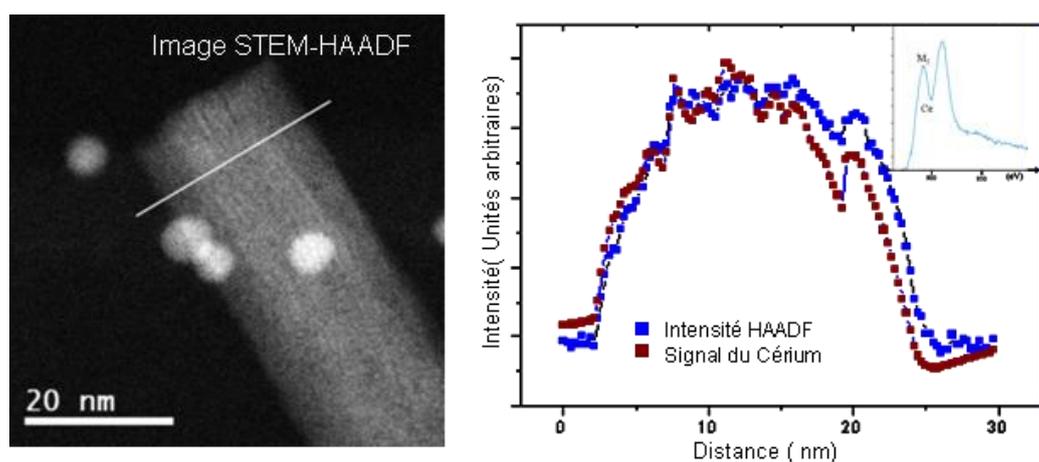


Figure 4. 19: Analyse par spectroscopie EELS de la variation de stœchiométrie du composé CeO_2 à l'intérieur du bâtonnet. a) Image STEM en mode HAADF, illustrant la ligne sur laquelle des spectres EELS ont été enregistrés, avec une taille de sonde d'environ 0.13 nm. b) Evolution du nombre d'atomes de cérium et de l'intensité HAADF (qui doit traduire une variation d'épaisseur) le long de la ligne considérée. Dans l'insert : le signal chimique de cérium au seuil M_5 extrait d'un spectre EELS typique après la soustraction du fond.

Les paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition des spectres EELS en mode « line profile », des images HAADF et des images filtrées en mode EFTEM sont présentés dans les annexes du manuscrit.

La Figure 4.20 présente les profils d'intensité le long d'une ligne tracée perpendiculairement à l'axe du bâtonnet sur l'image HAADF et sur la carte d'épaisseur. Pour une nanoparticule de forme externe parfaitement bien définie et orientée horizontalement avec une facette sur la membrane, les deux profils doivent présenter des évolutions typiques comme celles indiquées dans les inserts. Par rapport à ces deux profils idéaux, nos deux variations d'intensité déduites expérimentalement (HAADF et carte d'épaisseur) sont cependant assez différents, ce qui fait que leur analyse n'est pas suffisamment concluante pour cette nanoparticule. Les raisons sont multiples : tout d'abord, en raison de la présence importante des pores à l'intérieur du bâtonnet ; ensuite à cause des distorsions présentes le long du bâtonnet, qui induisent une rotation autour de l'axe moyen de sa forme externe en section transverse, même si elle a une symétrie bien définie ; finalement, à cause des irrégularités morphologique présentes en grande nombre sur sa surface. En conclusion, même si leurs utilisations peuvent être privilégiées dans un premier temps nous avons montré ici que les analyses 2D dans des modes permettant l'obtention d'informations morphologiques ne sont pas aussi pertinentes que peut l'être la tomographie pour ce type de nano-objet de structure et morphologie complexes.

Pour résumer les résultats d'ordre morphologique obtenus sur les nanoparticules de CeO_2 de forme bâtonnet, nous avons constaté que ses caractéristiques en termes de structure interne et formes externes le long du bâtonnet et à ses terminaisons dépendent fortement du diamètre du bâtonnet. En revanche, nous n'avons pas encore abordé la nature cristallographique de sa surface, information essentielle pour ses propriétés, surtout si elle est corrélée à des informations morphologiques.

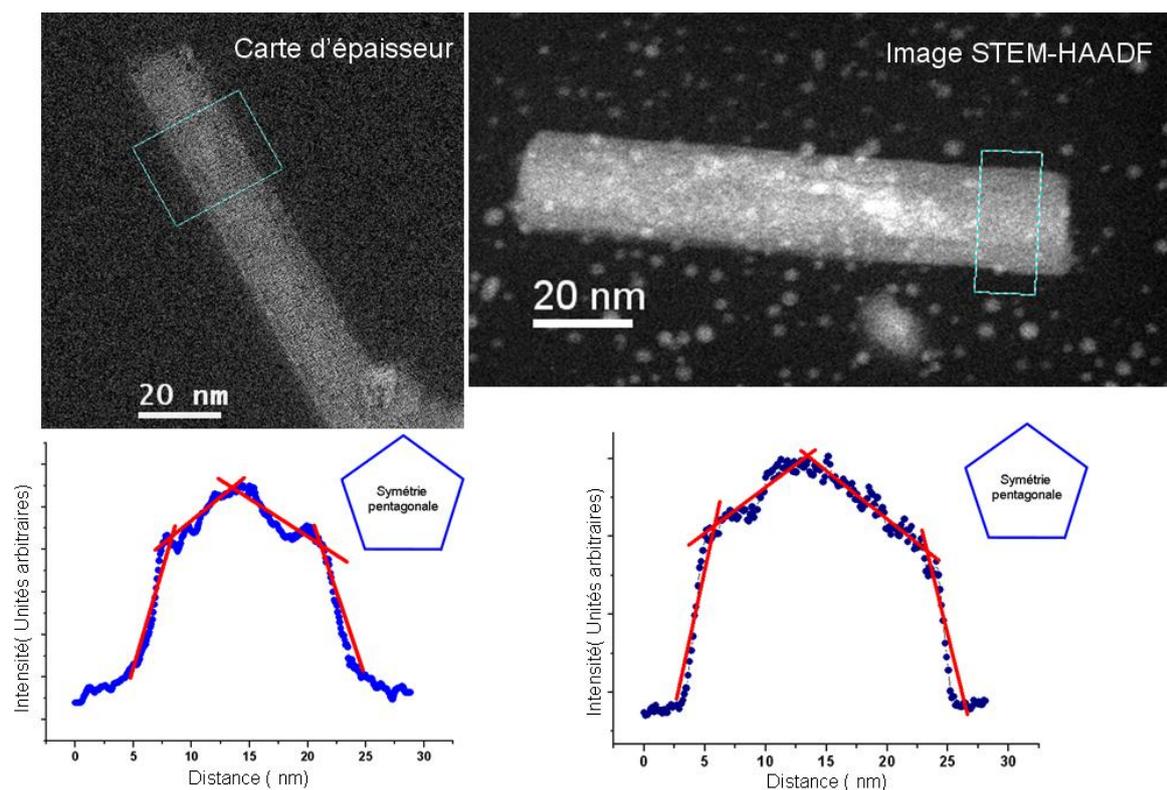


Figure 4.20 : Analyse comparative des profils d'intensité le long d'une ligne tracée perpendiculairement à l'axe du bâtonnet sur a) une image HAADF b) sur la carte d'épaisseur illustrant la variation de l'intensité. Dans l'insert : la forme pentagonale externe parfaitement bien définie et orientée avec une facette horizontalement sur la membrane, les deux profils doivent présenter des évolutions typiques comme celles indiquée dans les inserts.

4.2.3.3 Etude structurale des bâtonnets par HRTEM

Il est connu dans la littérature que les nanoparticules de type bâtonnet présentent des structures complexes pour lesquelles la mise en place de modèles structuraux est très difficile. A ce sujet, de nombreux travaux de plusieurs groupes ont été dédiés à l'étude des nanoparticules cuivre³⁰ ou d'argent,³¹ dans le but de proposer un modèle structural plausible pour cette morphologie. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale des bâtonnets de CeO₂, par microscopie à haute résolution (HRTEM) et diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED). Il est important de préciser dès maintenant que la présence des contrastes plutôt irréguliers dans les images champ clair TEM et STEM laisse présager de la complexité de l'arrangement structural dans ces bâtonnets.

Avant de passer à la présentation des résultats, rappelons tout d'abord ceux obtenus sur des nanoparticules de CeO₂ de forme similaire par N. Bugayeva et al.^{32, 33} qui propose un modèle structural relativement complexe pour interpréter les clichés de diffraction obtenus. Selon ce modèle, il faut considérer une unité monocristalline unique qui est ensuite répétée en

3D pour composer le bâtonnet. Plus précisément, les monocristaux sont disposés avec différentes orientations par groupe de 10 tout en gardant un axe de type [110] commun. Le résultat est une forme externe de symétrie pentagonale. La Figure 4.21 illustre le modèle structural proposé et les clichés de diffraction simulés et expérimentaux obtenus pour un bâtonnet de diamètre 20 nm ; précisons cependant que celui-ci n'a pas été obtenu par la même méthode de synthèse que ceux de notre étude.

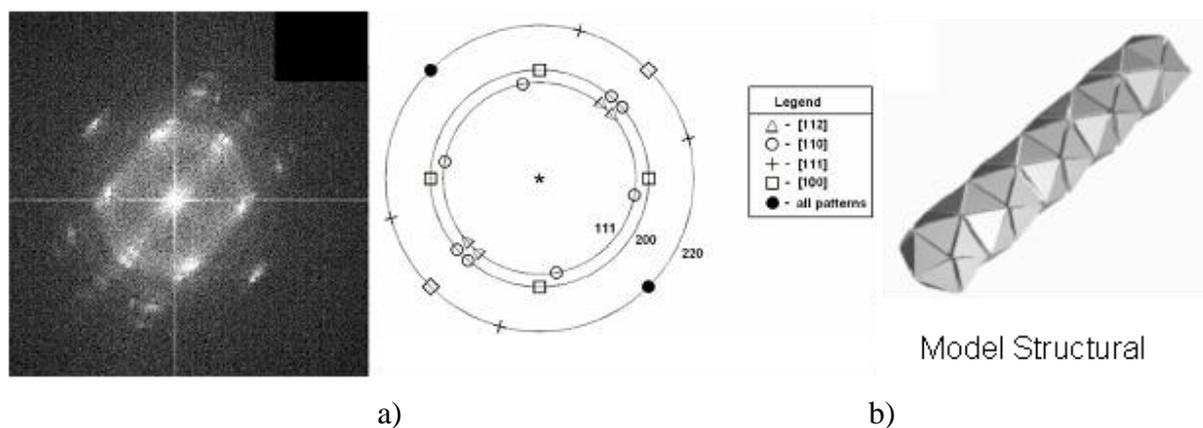


Figure 4.21 : Modèle structural proposé pour les bâtonnets de CeO₂ dans les travaux de N. Bugayeva [Mater. Res. Soc., Symp. Proc., 2005, 876 E] : a) Clichés de diffraction expérimental et simulé ; ce dernier est indexé et a été obtenu à partir du modèle structural ci-joint. b) Modèle structural correspondant à un bâtonnet de CeO₂ : il consiste à répéter le long de l'axe du bâtonnet une cellule élémentaire composée de 10 unités structurales monocristallines, qui sont juxtaposées avec un axe cristallographique commun de type [110].

Etude des petits bâtonnets (taille inférieure à 15 nm)

Il s'agit d'un échantillon de la première famille de nanoparticules de CeO₂ caractérisé par un petit diamètre, des terminaisons arrondies et une symétrie transverse hexagonale. La Figure 4.22 présente la nanoparticule analysée par HRTEM à trois endroits différents (1, milieu et 2) qui couvrent la totalité du bâtonnet. Comme les résultats de l'analyse par transformée de Fourier des trois régions sont très similaires, nous présentons uniquement l'étude réalisée sur la région du milieu. La transformée de Fourier calculée sur la zone délimitée en rouge nous a permis d'observer que le contraste particulier de l'image provient de la superposition des structures cristallographiques de trois monocristaux d'orientation différentes. Cependant, ils présentent tous un axe commun de type $\langle 220 \rangle$, dont la tache correspondante est visible dans la TF et correspond à l'axe de croissance du bâtonnet. Nous avons identifié des plans de type {111} et {200} avec un axe de zone [110] appartenant au premier cristal, ensuite des plans de type {111} avec un axe de zone [112] qui définissent le deuxième cristal, et finalement des taches correspondants aux plans de type {200} avec un axe de zone [100] pour le troisième cristal. En analysant le cliché de diffraction enregistré sur la même particule, les mêmes

informations cristallographiques peuvent être obtenues, mis à part le fait que les tâches correspondant au plan de type $\{220\}$ (où $[220]$ correspond à l'axe de croissance) sont très visibles. Ceci pourrait être expliqué par une légère désorientation dans l'arrangement des unités structurales proposé par Bugayeva, unités qui gardent cependant en moyenne un axe commun.

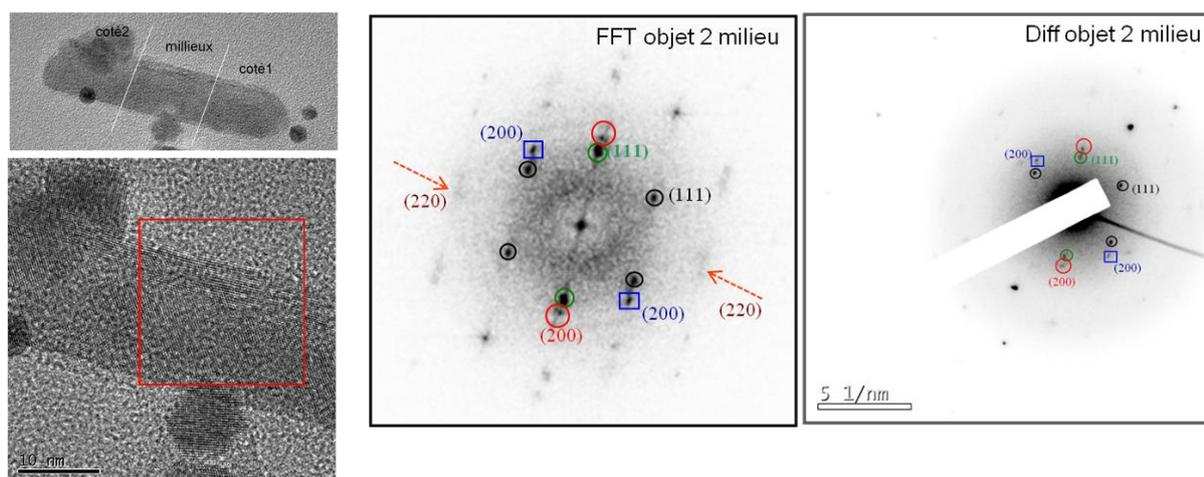


Figure 4. 22: Analyse HRTEM d'un bâtonnet de CeO_2 de petite taille. En haut : vue d'ensemble de la particule considérée dont l'analyse HRTEM a été effectuée individuellement sur les trois régions. Au milieu : image à haute résolution de la zone du milieu. En bas : transformée de Fourier calculée sur la zone délimitée par un carré dans l'image précédente et cliché de diffraction acquis sur la même zone. Les tâches correspondant à une famille de monocristaux ont été toutes indexées avec la même couleur.

En conclusion de cette première étude en haute résolution, nous pouvons affirmer que les bâtonnets de CeO_2 de diamètres inférieurs à 15 nm sont composés de plusieurs monocristaux qui présentent probablement tous un axe commune de type $[110]$ qui est l'axe de croissance du bâtonnet, comme dans le modèle proposé par Bugayeva. En revanche, la structure est un peu plus désordonnée cristallographiquement, ce qui pourrait être expliqué par une légère désorientation des unités structurales, qui n'ont peut être pas la même taille.

Etude des bâtonnets de taille intermédiaire (15–30 nm)

Comme illustré précédemment par tomographie, mise à part leur taille intermédiaire, ces bâtonnets présentent aussi une morphologie intermédiaire entre celle de deux familles de bâtonnets majoritaires. De la même manière que précédemment, nous allons présenter l'étude par haute résolution réalisée au milieu du bâtonnet choisi. La Figure 4. 23 présente l'image HRTEM avec sa transformée de Fourier et le cliché de diffraction acquis sur la même zone. Comme observé dans cette figure, l'analyse directe de l'image de haute résolution dans le but d'identifier le type et l'orientation des plans cristallographiques s'avère ici très complexe, en

raison de la superposition d'un très grand nombre de plans au même endroit : une analyse par décomposition de Fourier s'impose. Précisons qu'ici l'ensemble des tâches présentes dans la transformée de Fourier se trouvent également dans le cliché de diffraction. En analysant les deux spectres de fréquences, nous pouvons identifier la présence de trois familles de monocristaux d'orientation différente, les mêmes que celles déterminées pour l'échantillon précédent : des tâches correspondant aux plans de type $\{111\}$ et $\{200\}$, avec un axe de zone $[110]$, des tâches associées aux plans $\{111\}$ avec un axe de zone $[112]$ et des tâches appartenant aux plans $\{200\}$ orientés avec un axe de zone $[100]$. Les tâches appartenant à la même structure cristalline (donc générées par le même monocristal) sont représentées avec la même couleur dans la transformée de Fourier et dans le cliché de diffraction. De la même manière que pour l'échantillon précédent, la tâche correspondant au plan $\{220\}$, qui doit être commune pour l'ensemble des monocristaux dans le modèle proposé par Bugayeva, est faible dans la TF; cependant, cette fois-ci elle apparaît également dans le cliché de diffraction. Comme précédemment, cette observation pourrait s'expliquer par le fait que les unités structurales monocristallines qui composent le bâtonnet seraient en fait plus désorientées que dans le modèle théorique.

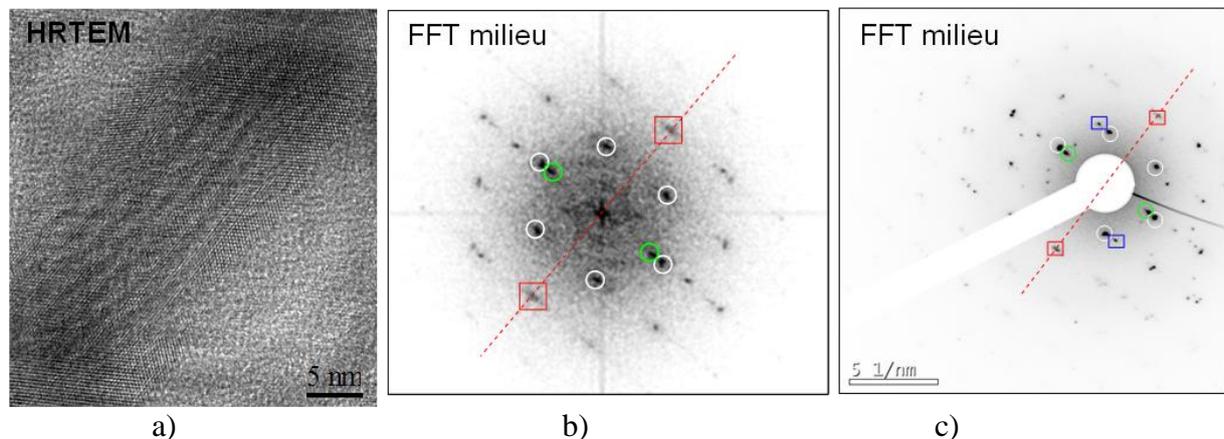


Figure 4. 23: Etude structurale par HRTEM d'un bâtonnet de taille intermédiaire (entre 15 et 30 nm).
a) Image HRTEM d'une nanoparticule de CeO_2 sous forme de bâtonnet. b) Transformée de Fourier calculée sur l'image précédente, illustrant la présence de différents plans cristallographiques appartenant aux monocristaux qui composent la nanoparticule. c) Cliché de diffraction acquis sur la même région dans lequel on retrouve une information similaire à celle contenue dans la TF. Les tâches associées à une même structure cristallographique (définie par un seul monocristal) sont représentées avec la même couleur dans la TF et dans le cliché de diffraction.

Sachant que le contraste des images de haute résolution dépend fortement de la défocalisation ce qui peut rendre leur interprétation parfois ambiguë, nous avons enregistré une série d'images de haute résolution en variant systématiquement la défocalisation autour de la focalisation de Gauss (appelée « série focale »). Leur analyse a confirmé les résultats obtenus précédemment à partir de l'analyse de l'image HRTEM unique, notamment la

présence de trois familles de monocristaux à l'intérieur du grain, qui présentent un axe commun.

Afin d'obtenir une représentation de la distribution spatiale de chaque famille des monocristaux, une procédure basée sur la recombinaison des images à partir de leurs transformées de Fourier a été mise en place. L'idée est de recombinaison l'image par une transformée de Fourier inverse. En fonction de la tache choisie dans l'espace de Fourier, nous pouvons reconstruire uniquement les zones qui contribuent à cette tache particulière. Dans notre cas, en choisissant les taches appartenant à une seule famille de monocristaux (orientés tous de la même manière), nous avons obtenu la distribution spatiale de cette famille le long du bâtonnet. Les contributions des trois familles différentes ont été superposées avec différentes couleurs, on retrouve ainsi l'image du bâtonnet dans son intégralité (voir la Figure 4.24a). En analysant les distributions relatives des différents monocristaux, nous observons que la structure ainsi obtenue est suffisamment complexe pour être comparée avec le modèle structural proposé par Bugayeva ou en proposer un nouveau.

Pour conclure l'étude structurale du bâtonnet de taille intermédiaire, ces résultats nous ont permis de vérifier que sa structure est similaire à celle du bâtonnet de petite taille, étant aussi composée de trois familles de monocristaux différentes qui gardent grossièrement un axe cristallographique commun correspondant à la direction de croissance du bâtonnet. La question essentielle qu'on peut soulever à ce stade de l'analyse est liée à la distribution de la porosité dans l'arrangement spatial défini par l'assemblage (relativement irrégulier dans notre cas) des unités structurales. Pour essayer d'obtenir plus d'informations à ce sujet, des études par haute résolution ont été réalisées en vue transverse. Les échantillons étudiés sont des fragments de bâtonnets obtenus à partir de coupes par ultramicrotomie (après avoir insérée la poudre contenant l'échantillon dans une résine).

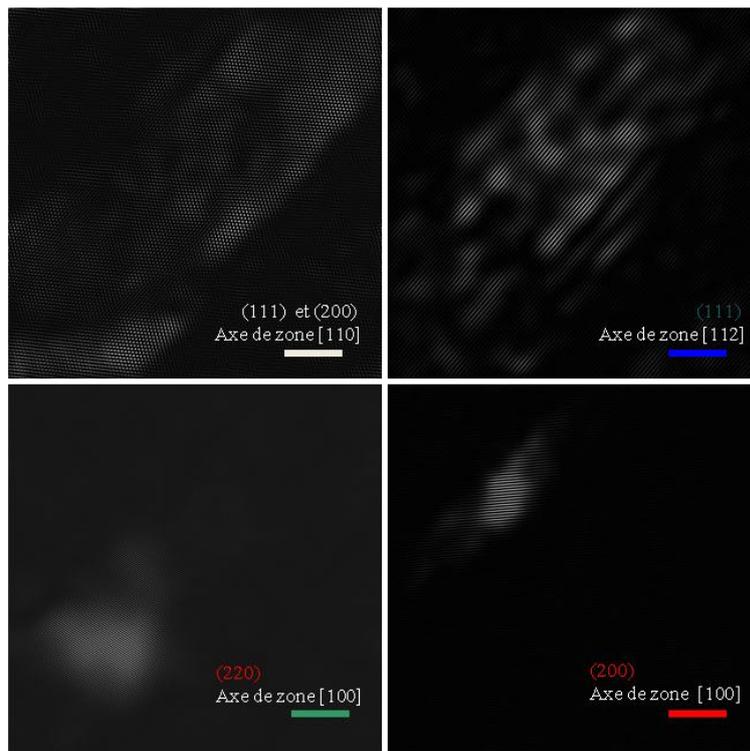
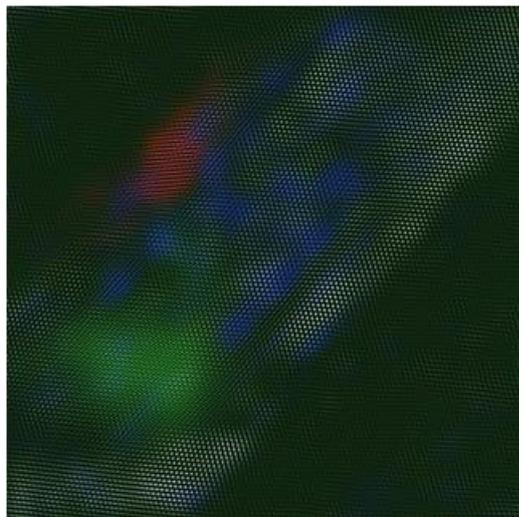


Figure 4.24: a) Images filtrées obtenues par Transformée de Fourier inverse en considérant uniquement les taches appartenant à la famille de monocristaux considérées (pour la séparation des différentes tâches, voir la transformée de Fourier de la Figure 4. 23. b) Image de l'ensemble du bâtonnet obtenue en superposant avec différentes couleurs les différentes images filtrées, chacune d'entre elles traduisant la distribution spatiale d'une famille de monocristaux.

a)



Trois types des monocristaux:

(111) and (200) zone axis [110]

(111) zone axis [112]

(200) zone axis [100]

[220] direction de croissance

b)

Etudes structurale des bâtonnets en vue transverse

Les analyses HRTEM ont été faites sur des fragments des bâtonnets d'épaisseur relativement constante (l'épaisseur de la coupe) pour lesquelles la découpe s'est fait pratiquement perpendiculairement à l'axe du bâtonnet. Quelques images typiques enregistrées en mode haute résolution sur des sections transverses ainsi obtenues sont représentées dans la Figure 4. 25 pour des bâtonnets de différentes tailles.

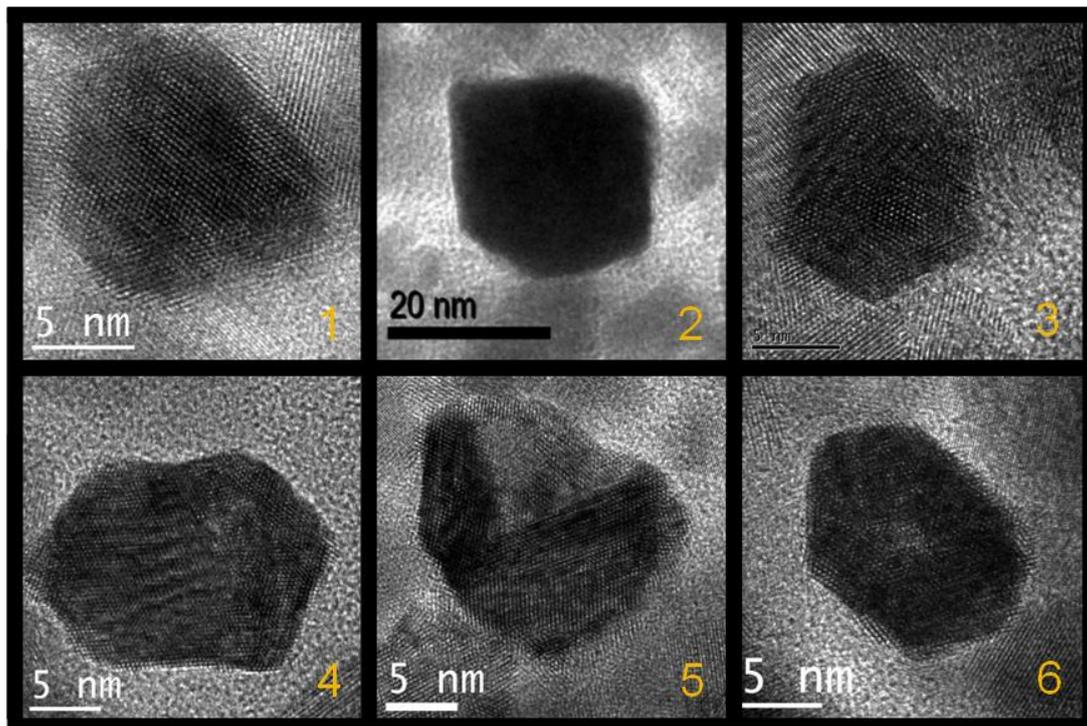


Figure 4. 25 Sections transverses typiques des nanoparticules de CeO_2 sous forme de bâtonnet : coupes obtenues par ultramicrotomie et observées le long de l'axe longitudinal du bâtonnet.

En visualisant ces images, nous pouvons constater que même en section transverse, la structure des nanoparticules des CeO_2 sous forme de bâtonnet est très complexe. Parmi les six sections présentées à titre illustratif, nous avons choisi d'exposer ici les analyses par décomposition de Fourier de deux d'entre elles (nanoparticules annotées 1 et 4 dans la Figure 4. 25 Les résultats de ces analyses sont présentés dans la Figure 4.26 a et b.

L'analyse par transformée de Fourier de l'image haute résolution du bâtonnet 1 vu en section transverse montre qu'à l'endroit considéré, un seul monocristal est présent. Pour ce cristal nous avons identifié les tâches $\{111\}$ et $\{200\}$ correspondant à un axe de zone de type $[110]$ (Figure 4.26a). Ceci est en accord avec les résultats antérieurs qui ont montré que tous les cristaux de l'intérieur du bâtonnet possèdent un axe de type $[110]$ orienté le long de la direction de croissance du bâtonnet. Pour la deuxième section transverse analysée (Figure 4.26b), l'analyse de la transformée de Fourier nous a permis d'identifier des tâches de type $\{111\}$ et $\{200\}$, mais qui appartiennent cette fois-ci à deux monocristaux différents. En choisissant sélectivement les deux taches sur la transformée de Fourier, des images recomposées ont été calculées par transformée de Fourier inverse et montrent la distribution des deux familles de monocristaux dans la section transverse du bâtonnet. En superposant les deux images filtrées, nous retrouvons la section transverse dans son ensemble avec les deux contributions.

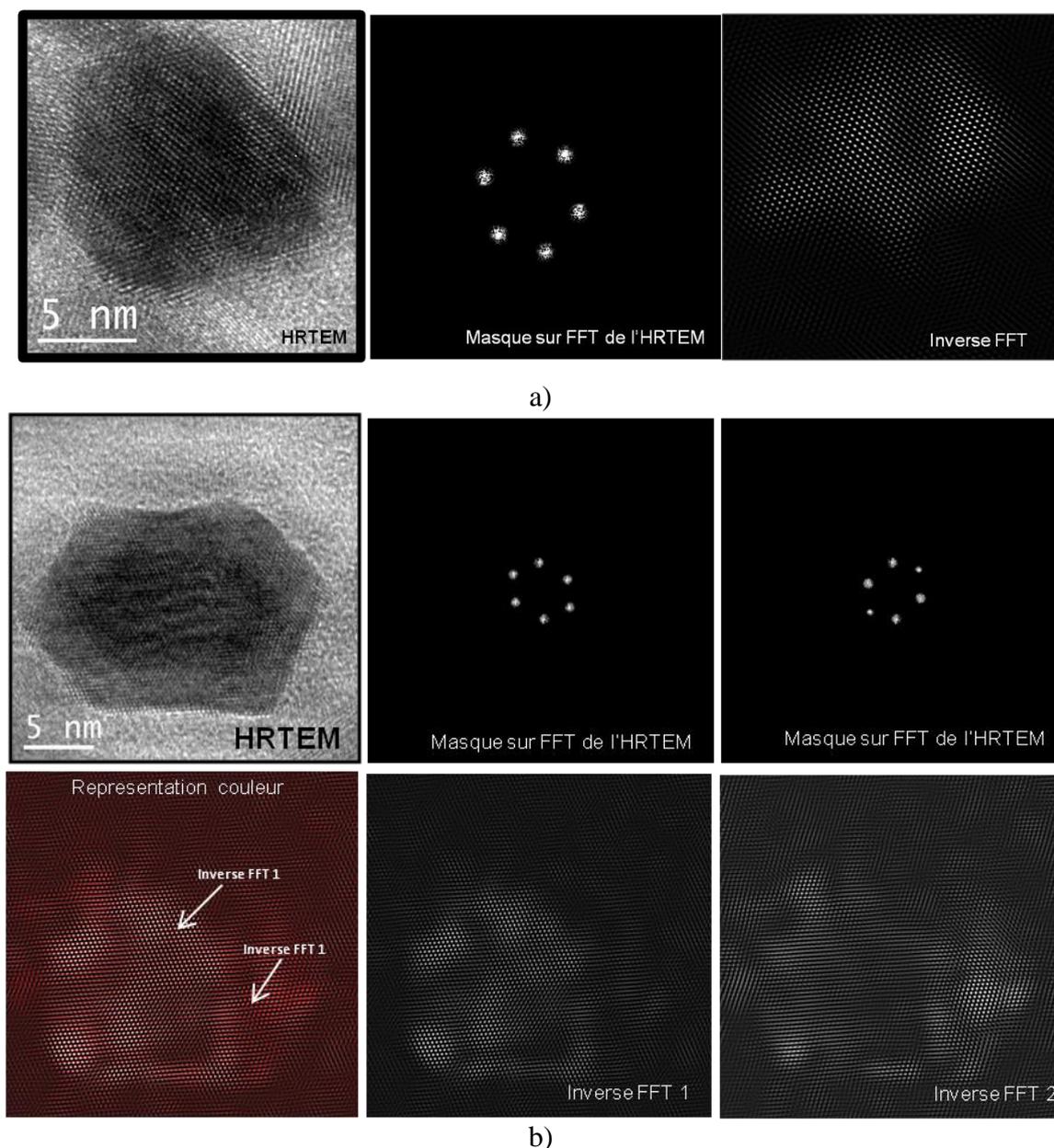


Figure 4.26: Analyse de Fourier des images de haute résolution obtenues sur les bâtonnets de CeO_2 en vue transverse pour deux diamètres différents : 12 nm (en a) et 20 nm (en b). Pour chaque image, la transformée de Fourier a été calculée, ce qui nous a permis de sélectionner différentes familles de taches. En revenant dans l'espace direct, nous obtenons la distribution spatiale (aux artefacts de calcul près) des grains correspondants aux taches sélectionnées. Le petit bâtonnet semble être composé d'un seul monocristal, tandis que pour le grand bâtonnet deux familles de monocristaux ont été mises en évidence.

Deux informations essentielles peuvent encore être déduites à partir de ces images de haute résolution en vue transverse. Tout d'abord, la présence d'éventuelles modifications structurales locales à l'intérieur d'un même grain monocristallin, en termes de variation du paramètre de maille ou d'orientation des plans cristallographiques ; ceci nécessite de passer par un calcul d'images de phase à partir des images de haute résolution (méthode proposée par Hytch et al.).³⁴ Ensuite, le fait de voir les bâtonnets en vue transverse à haute résolution rend possible la visualisation de la présence des marches atomiques sur la surface du

bâtonnet, surtout aux endroits où les facettes cristallographiques sont bien définies et d'identifier leurs caractéristiques. Les deux types d'études sont aujourd'hui encore en cours, sachant qu'elles nécessitent d'enregistrer quelques images plus spécifiques, dédiées à l'extraction de ces informations.

Les résultats de l'analyse structurale des bâtonnets en vue transverse présentés ci-dessus confirment ceux obtenus précédemment par l'analyse en vue longitudinale : les grains monocristallins qui composent le bâtonnet sont orientés avec un axe cristallographique de type $\langle 110 \rangle$ le long de son axe longitudinal (qui est la direction de croissance). Cependant, il a été encore une fois difficile de déterminer la manière dont les différents monocristaux s'assemblent ou d'établir une corrélation directe entre le nombre de ces domaines cohérents et le diamètre du bâtonnet. En conséquence, uniquement avec ces informations il est difficile de construire un modèle structural pour les bâtonnets de CeO_2 que ce soit à partir du modèle idéal proposé par Bugayeva ou en créant un nouveau modèle. Pour déterminer de manière précise la structure complexe de ces bâtonnets, une analyse plus approfondie est nécessaire qui devra faire l'objet d'une étude spécifique.

4.2.4. Conclusions de l'étude des nanoparticules de CeO_2

Les études présentées dans ce sous-chapitre nous ont permis d'illustrer l'apport de la tomographie électronique à l'étude de nano-objets de différentes morphologies par rapport aux techniques d'observations 2D. Appliquée de manière traditionnelle (en TEM classique) ou dans des modes permettant de réduire la présence des contrastes parasites dans la reconstruction (mode STEM-HAADF), elle permet de résoudre les caractéristiques morphologiques des nano-objets et est indispensable pour ceux qui présentent une forme externe 3D complexe ainsi qu'une structure interne (sous la forme par exemple d'une porosité interne). Finalement, ces études ont montré combien il peut être utile de combiner des techniques complémentaires telles que la tomographie électronique (« spatialement » sélective) et la microscopie à haute résolution (sensible à la structure) pour extraire un maximum d'informations sur les nano-objets et nanostructures 3D.

Concernant les résultats obtenus, les techniques tomographiques combinées à la haute résolution nous ont permis de résoudre une grande partie des caractéristiques des nanoparticules de CeO_2 qui gouvernent leur utilisation dans des applications. Trois formes différentes ont été étudiées, toutes obtenues par la méthode de synthèse hydrothermale assistée par un chauffage micro-ondes. Il s'agissait de nanoparticules présentant en imagerie

TEM classique des formes de type carrée, losange et bâtonnet. Pour les deux premières formes les caractéristiques morphologiques et structurales ont été parfaitement résolues. Les particules de forme 2D carrée se sont avérées être des parallélépipèdes avec des arrêtes tronqués (dont la profondeur a été calculée); ces troncatures introduisent des facettes cristallographiques minoritaires en surface qui peuvent jouer un rôle dans le comportement catalytique de la nanoparticule. D'autre part, pour les nanoparticules de CeO_2 associées à des losanges, nos études ont mis en évidence que leurs formes externe sont de type bipyramidal avec des facettes majoritaires de type $\{111\}$. Elles présentent deux troncatures aux sommets qui créent des petites facettes de type $\{110\}$, le reste des coins et sommets étant plutôt arrondis.

Finalement, pour les nanoparticules sous forme de bâtonnet, nous avons obtenu dans cette étude quelques informations cruciales pour la compréhension de leurs propriétés et l'amélioration de leur méthode de synthèse. Nous pouvons affirmer qu'ils sont formés par l'assemblage de trois (voir quatre) familles de monocristaux qui sont orientées généralement avec un axe de type $\langle 110 \rangle$ le long de l'axe longitudinal du bâtonnet. Concernant la morphologie, celle-ci dépend fortement du diamètre du bâtonnet : ses terminaisons sont arrondies pour les faibles diamètres et droites pour les grands ; ensuite les particules sont facettées essentiellement pour les petites tailles pour lesquelles une forme d'hexagone irrégulier a été observée en section transverse. Finalement, une information cruciale obtenue par tomographie, de fort intérêt pour les propriétés catalytiques des bâtonnets de CeO_2 concerne la mise en évidence d'une porosité interne dont les caractéristiques (en termes de forme, taille de pores et d'accessibilité) dépendent du diamètre du bâtonnet.

4.3 Etude des nanoparticules de Pt organisées en super-réseaux

Contexte de l'étude

Le deuxième système à base de nanoparticules dont l'étude par tomographie est présentée dans ce chapitre concerne les *nanoparticules métalliques de Platine organisées en super-réseau*. Sous forme individuelle ou organisées en réseau, ces nanoparticules présentent un grand intérêt dans différents domaines d'applications, en raison de leurs propriétés optiques¹² magnétiques¹³ et catalytiques¹⁵ particulières. Parmi les différentes applications potentielles, nous pouvons mentionner leur utilisation courante comme phase active en catalyse hétérogène. A l'origine de leurs propriétés particulières se trouve l'effet de la réduction en taille, qui avec les méthodes de synthèse disponibles aujourd'hui peut être de l'ordre de quelques nanomètres. En effet, il est bien connu que les propriétés structurales, magnétiques, et catalytiques des nanoparticules métalliques varient avec la dimension du cristal. D'autre part, l'activité catalytique de ce type de nanoparticule dépend fortement de sa forme externe et de sa morphologie.³⁵ En particulier pour les nanoparticules cristallines, l'existence de différents types de forme externe est induite par le type de facettage ou encore par la présence des facettes minoritaires situées aux coins et aux arrêts de la forme globale définie par les facettes majoritaires.

L'agencement des nanoparticules en super-réseaux constitue une autre source d'applications potentielles basées cette fois-ci sur les propriétés induites par l'effet d'arrangement collectif. Plus précisément, l'une de voies les plus prometteuses à explorer pour le développement de nouveaux dispositifs optiques concerne la synthèse des nanostructures à base de nanocristaux situés dans des réseaux 3D organisés. L'organisation de ces entités nanométriques en super-réseaux nécessite une distribution en taille très étroite ainsi qu'une morphologie unique. Leur contrôle précis est donc indispensable pour promouvoir leur organisation à très longue distance, surtout qu'il a été observé récemment que la morphologie externe de ces particules déterminait le type de réseau dans lequel elles s'organisent.

Dans ce cadre, le but de ce sous-chapitre est de présenter une étude complète de ce type de super-réseau, tout d'abord du point de vue de l'entité nanométrique individuelle (sa structure et sa morphologie) puis du point de vue de l'organisation à longue distance dans le super-réseau (longueur caractéristique de l'ordre, présence des défauts etc ;). L'originalité de l'analyse que nous proposons consiste dans la mise en place d'une approche multi-échelle de

ce nanostructures : tout d'abord à l'échelle de l'atome (à travers les analyses structurales par haute résolution), ensuite à l'échelle du nanomètre (concernant cette fois-ci la détermination de la géométrie externe de la particule) et finalement à l'échelle de la dizaine des nanomètres (par la détermination des caractéristiques définissant l'organisation spatiale des nanoparticules). Du point de vue fondamental, une autre particularité forte de cette étude concerne la détermination précise de la morphologie d'une nanoparticule de quelques nanomètres, ce qui représente un exploit en soi ; d'autre part, on est à une taille à laquelle la comparaison directe avec des études de simulation par dynamique moléculaire est tout à fait possible, ce qui pourrait servir à confirmer la pertinence des résultats obtenus.

Il est évident que pour déterminer la morphologie exacte de ces nanoparticules les informations correspondantes doivent être résolues à 3D à une échelle subnanométrique ; d'autre part, l'étude de leur organisation spatiale en super-réseaux nécessite aussi que l'information concernant leurs positions soit résolue dans la troisième dimension. Dans ce contexte, la technique la plus appropriée est évidemment la tomographie électronique appliquée dans ses différents modes, en fonction de l'information qu'on souhaite extraire. Plus particulièrement, pour la mettre en œuvre avec une résolution subnanométrique et sur des objets cristallisés de composition homogène, le mode STEM avec l'acquisition HAADF semble le plus adapté. Des nombreuses études dans la littérature présentent les résultats obtenues en combinant le mode STEM avec une approche tomographique pour déterminer la morphologie et la structure de nanoparticules. Précisons qu'il s'agit de nanoparticules dont la taille dépasse généralement une dizaine de nanomètres. Ainsi, nous pouvons mentionner les études réalisées sur des nanoparticules de magnétite, d'or,^{36, 37} de palladium³⁸ ou encore sur des nanoparticules bimétalliques isolées comme le FePd³⁹ ou le CoPt,⁴⁰ ou supportées à un support comme c'est le cas des nanoparticules de CdSe⁴¹ déposées sur des nanotubes de carbone. Concernant l'étude structurale et morphologique des nanoparticules de Pt, le seul travail publié dans la littérature qui en fait référence est celui de Cervera et al.⁴² ; ils se sont intéressés plus particulièrement à des nanoparticules individuelles de Pt et PtCr de taille comprise entre 5 et 20 nm déposées sur un support de carbone. Une analyse par tomographie STEM a montré que leur forme externe correspondait à celle d'un cube-octaèdre tronqué. Plus particulièrement, ils ont réussi à travers cette étude d'identifier les plans cristallographiques de type {100} et {111} ; concernant l'identification des plans {110} caractéristiques d'une telle morphologie, il subsiste cependant certaines ambiguïtés.

L'étude que nous avons réalisée sur les nanoparticules de Pt de taille 5 nm organisées en super-réseau est détaillée dans la suite de ce chapitre, en commençant par l'analyse de la morphologie individuelle des nanoparticules et ensuite leur organisation spatiale à 3D. Les deux types d'informations seront analysés conjointement, dans le but d'établir une corrélation entre la morphologie de la particule et son orientation spatiale dans le super-réseau correspondant. Précisons que les super-réseaux ont été synthétisés dans le laboratoire LMMN (par Arnaud Demortière et Christophe Petit) ; les simulations par dynamique moléculaire, la modélisation atomique de la particule et l'analyse quantitative de l'ordre à longue distance ont été réalisées par Hervé Bulou de l'IPCMS.

4.3.1. Etude par tomographie STEM de la morphologie d'une nanoparticule de Pt

Par rapport aux études réalisées précédemment par Cervera et al., nous nous intéressons à des nanoparticules de Pt de taille plus petite qui sont synthétisées par voie chimique⁴³. Concernant la méthode de synthèse, elle permet d'obtenir des nanoparticules de morphologie bien définie et avec une distribution en taille très étroite.⁴⁴ Comme la taille n'est pas la même et la méthode de synthèse est différente, une différence de forme externe pourrait apparaître par rapport à la géométrie de cube octaèdre tronqué trouvée par Cervera.

Du point de vue expérimental, le mode STEM est le moyen le plus adapté pour pouvoir résoudre les caractéristiques morphologiques des nanoparticules de faible taille (5 nm) qui sont de plus cristallisées et mono-éléments. Rappelons que, le logiciel d'acquisition que nous avons utilisé permet l'enregistrement simultané de deux séries de tilt BF et HAADF corrélées spatialement. Afin de résoudre les caractéristiques des facettes minoritaires l'acquisition a été réalisée à un grandissement assez important (environ 2MX en mode STEM). D'autre part, pour éviter l'effet de superposition entre les couches de particules successives (qui induit une dégradation de la résolution dans la reconstruction), nous avons considérée dans cette partie dédiée à l'étude mono-particule qu'un fragment de super-réseau composé de quelques nanoparticules sous la forme d'une monocouche. La Figure 4.27a illustre quelques images typiques extraites des deux séries de tilt BF et HAADF enregistrées simultanément en mode STEM. En visualisant ces images, il est évident que des informations morphologiques sur ce type de nano-objet sont très difficiles à extraire à partir des observations 2D ; la mise en place d'une approche tomographie se justifie donc amplement. Précisons ici que l'étape d'alignement des images a été mise en place sur la série BF (qui

présente un meilleur rapport signal sur bruit(SNR)) en utilisant la fonction de corrélation croisée et ensuite une procédure d'alignement fin qui fait appel à des points de référence choisis sur l'image. Pour le choix de ces derniers, nous avons considéré les centres de toutes les particules présentes. Une fois la série BF alignée, les paramètres d'alignement obtenus ont été appliqués à la série HAADF.

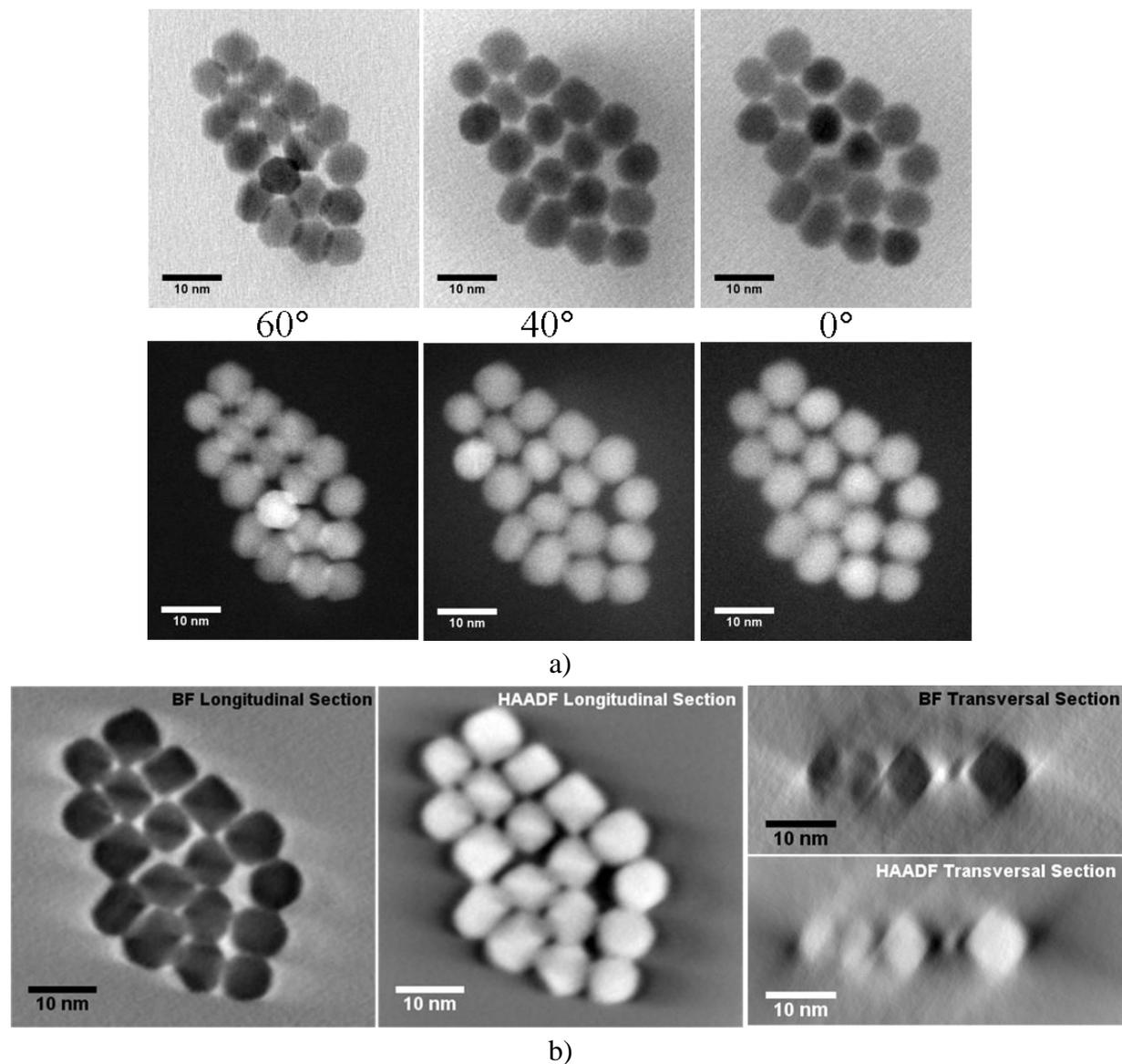


Figure 4.27: a) Images typiques BF et HAADF extraites de deux séries de tilt enregistrées simultanément en mode STEM, pour les angles de tilt 0°, 40° et 60°. b) Sections orthogonales par les volumes reconstruits BF et HAADF ; celles définies comme « longitudinales » sont extraites parallèlement au plan défini par la monocouche, tandis que les sections « transverses » dans un plan perpendiculaire (elles contiennent la direction du faisceau électronique incident à 0° tilt). Les sections BF et HAADF correspondantes ont été extraites à la même profondeur, elles sont donc corrélées spatialement.

A partir de ces séries alignées, deux volumes BF (sensible à la forme) et HAADF (sensible à la masse), corrélés spatialement, ont été calculés en utilisant des algorithmes itératifs de type ART. Deux sections orthogonales extraites par chacun de ces volumes (à la

même profondeur pour les deux) sont présentées sur la Figure 4.27b. En analysant les sections transverses (qui contiennent la direction du rayonnement électronique incident à l'angle de tilt 0°), nous constatons tout d'abord que les artefacts de reconstruction ayant à l'origine l'échantillonnage discret de la plage angulaire (les « artefacts en étoile ») sont négligeables. Cependant, comme la plage angulaire n'a pas été couverte entièrement (entre 65° et -65°), un faible allongement des particules dans la direction du faisceau électronique incident est visible. Pour quantifier cette distorsion, un facteur d'élongation de 1.1 a été calculé en utilisant la relation donnée dans le premier chapitre.

L'étape suivante concerne l'analyse des reconstructions obtenues, réalisée afin d'extraire des informations précises sur la géométrie exacte des nanoparticules. Une question qui apparaît à ce stade concerne le choix de la reconstruction qui sera utilisée pour l'analyse. Précisons que, dans le cas des échantillons homogènes en composition et de forme convexe, l'utilisation de la tomographie STEM-BF s'avère suffisamment pertinente pour résoudre leur géométrie externe, même si celui-ci n'est pas un mode incohérent. Le critère qui nous avons utilisé pour choisir entre les deux reconstructions a été de comparer la définition des contours d'une particule (qui sont très semblables en valeur moyenne dans les deux volumes, voir la Figure 4.28b) et choisir celle dans laquelle ils sont mieux définies. Cette approche est illustrée dans la Figure 4.28c et consiste à comparer deux profils d'intensité tracés à travers une particule sur deux sections correspondantes, BF et HAADF. Ceci nous a permis d'observer que les frontières de la particule sont mieux définies (plus abruptes) dans les sections extraites de la reconstruction BF, et par conséquent c'est celle-ci que nous allons utiliser dans la suite pour l'exploitation quantitative.

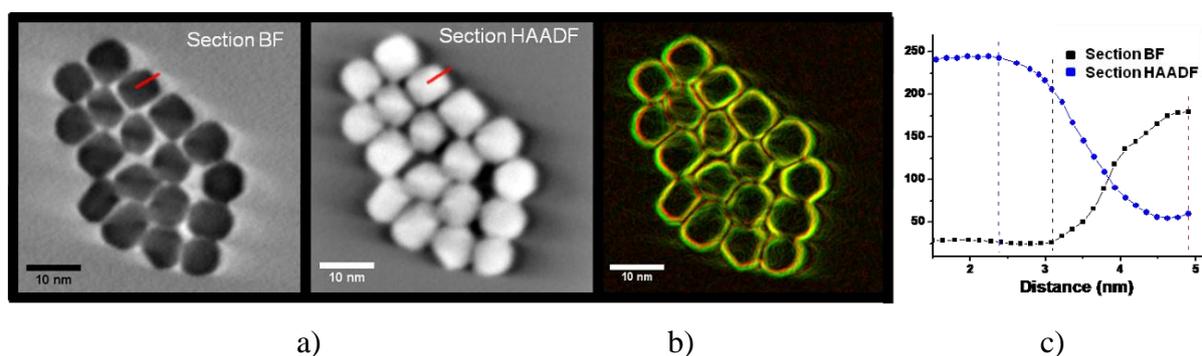


Figure 4.28: a) Deux sections longitudinales correspondantes, extraites à la même profondeur des deux volumes reconstruits. b) Les contours des nanoparticules dans ces deux sections représentés avec des couleurs différentes (en rouge le section BF, en vert le section HAADF), illustrant leur forte ressemblance. c) Profils d'intensités correspondant à la ligne rouge tracée sur les images BF et HAADF, du centre d'une particule vers l'extérieur.

Une remarque générale qu'on peut faire à ce stade concerne un autre avantage de l'utilisation d'une approche tomographique, mis à part le fait que l'information d'intérêt est résolue à 3D. Il s'agit du bénéfice apporté par la redondance d'information (liée au fait qu'on a à notre disposition une série d'images) dans un volume reconstruit par rapport à une image unique. Plus particulièrement, même si pour extraire l'information de la reconstruction on procède à une analyse 2D (en regardant le volume selon une orientation donnée), le rapport signal sur bruit (SNR) dans la projection « calculée » est fortement amélioré par rapport à une image 2D unique, grâce justement à la redondance d'information évoquée ci-dessus. Cette amélioration du rapport signal sur bruit (SNR) est clairement illustrée sur la Figure 4.29 où les profils d'intensité tracés à travers une particule sur une projection initiale et sur la projection « calculée » équivalente ont été représentés.

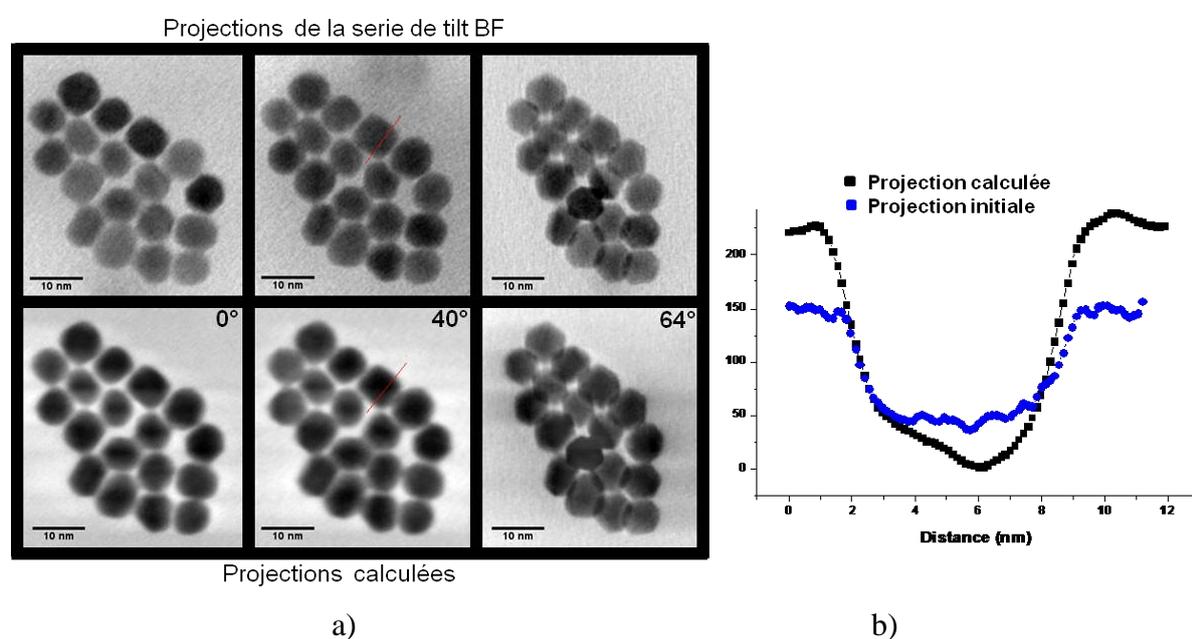


Figure 4.29: Illustration de l'amélioration du rapport signal sur bruit dans les projections calculées du volume reconstruit par rapport aux images expérimentales, grâce à la redondance d'information apportée par l'utilisation de plusieurs images pour reconstruire le volume. a) Comparaison entre des projections expérimentales extraites de la série de tilt pour différents angles d'inclinaison (0°, 40° et 60°) et les projections calculées équivalentes obtenues en projetant le volume reconstruit dans les mêmes directions. b) Profils d'intensité correspondant aux lignes rouges tracées sur deux projections équivalentes (expérimentale et calculée) de la représentées sur l'image a), à travers la même particule ; il s'agit de la nanoparticule qui sera utilisée dans la suite pour une analyse détaillée de sa morphologie.

Des projections calculées à partir du volume reconstruit pour différentes directions d'observation font apparaître des symétries hexagonale et octogonale. Des telles symétries 2D peuvent correspondre à différentes formes géométriques 3D. Afin de clarifier ce point, nous avons considéré dans un premier temps la théorie de Wulff pour déterminer la forme d'équilibre des cristaux. Selon cette théorie, tout cristal caractérisé par une structure cubique à faces centrées (comme c'est le cas du Pt) présente à 0 K uniquement des plans

cristallographiques de type $\{111\}$ et $\{100\}$ dans sa surface. Ceci conduit à deux formes externes possibles ; l'octaèdre tronqué et le cube-octaèdre. A des températures supérieures, d'autres facettes minoritaires peuvent apparaître, essentiellement des facettes $\{110\}$, ce qui conduit à une autre forme géométrique appelée « cube-octaèdre tronqué ». Il est important de préciser ici que l'existence des deux premières morphologies a été déjà mise en évidence pour différents types des nanoparticules de Pt, en fonction de leur taille et de la méthode de synthèse. D'autre part, des travaux théoriques ont montré que, du point de vue énergétique, la morphologie la plus probable est celle de l'octaèdre tronqué, grâce à la surface plus importante des plans cristallographiques de type $\{111\}$. Afin de déterminer la validité de cette théorie pour des particules de faible taille, nous avons procédé au recuit à 1500 K d'une particule de 5 nm, initialement sphérique, pendant 6.2 ns au moyen de la dynamique moléculaire classique. Nous avons alors observé la formation de faces de type $\{111\}$ et $\{100\}$. La forme hexagonale des faces de type $\{111\}$ suggère une forme correspondant à un octaèdre tronqué. Néanmoins il apparaît que les faces de type $\{100\}$ occupent une part importante de la surface de la particule, suggérant que la forme réelle de la particule se situe quelque part entre l'octaèdre tronqué et le cube-octaèdre.

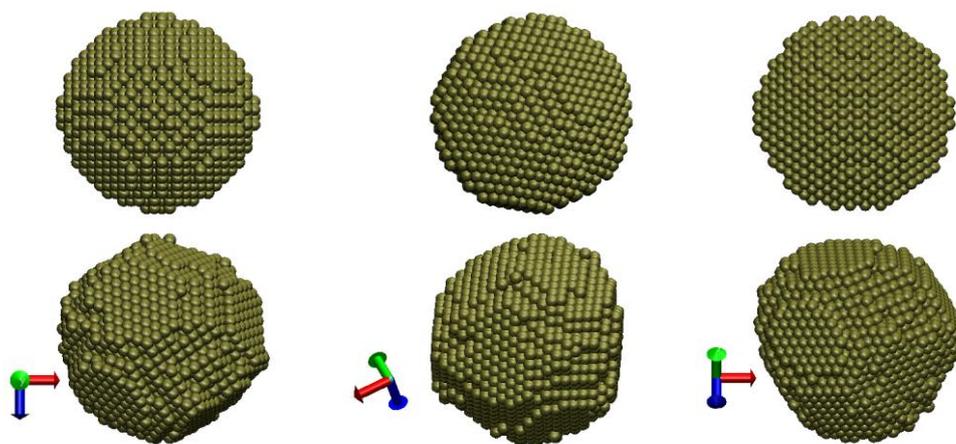


Figure 4. 30 : Illustration du résultat de la simulation par dynamique moléculaire, utilisée pour déterminer la forme d'équilibre la plus probable d'un cristal de Pt de taille 5 nm. En haut : différents orientations du système initial qui consiste dans une nanoparticule de morphologie sphérique ; en bas : différents orientations de la nanoparticule de Pt après la procédure de relaxations de ses atomes ; l'apparition d'une facette de type $\{111\}$ de forme hexagonale est illustrée.

Afin de confronter la forme d'équilibre issue de la théorie à l'expérience, nous avons déterminé la forme expérimentale à partir des reconstructions tomographiques. Pour ce faire plusieurs nanoparticules appartenant au fragment considéré ont été analysées. Nous présentons l'analyse d'une seule de ces nanoparticules (dont le choix est illustré dans la

Figure 4.31a), en précisant que l'analyse des autres conduit à des résultats similaires en termes de forme externe typique pour ces nanoparticules. Comme le nombre de formes d'équilibre possible est limité (il s'agit des trois formes évoquées ci-dessus), la première approche permettant d'extraire les informations souhaitées consiste à comparer la morphologie de la particule déduite expérimentalement avec le modèle géométrique de ces formes d'équilibre. Deux modes d'analyse peuvent être utilisés : d'une part en comparant la représentation surfacique de la particule avec celle correspondant au modèle géométrique proposé, d'autre part en comparant les projections « calculées » à celles correspondantes aux formes d'équilibre dans des directions de haute symétrie. La forme d'équilibre théorique la plus stable énergétiquement étant une forme proche de l'octaèdre tronqué, nous avons d'abord étudié la compatibilité de cette forme d'équilibre avec la représentation 3D de la nanoparticule analysée.

La première méthode consistant à comparer les représentations surfaciques théorique et expérimentale, est illustrée dans la Figure 4.31b. Le modèle théorique est celui de l'octaèdre tronqué. Concernant la représentation surfacique de la particule, elle a été calculée à partir de la modélisation 3D extraite du sous-volume correspondant en utilisant une procédure de segmentation basée sur la classification des voxels en fonction de leur niveau de gris. L'étape suivante a consisté à faire tourner le modèle de surface 3D pour identifier les axes de haute symétrie. Nous avons identifié deux familles d'axes, l'une selon laquelle la particule présente une symétrie hexagonale et l'autre plutôt octogonale. La comparaison des vues de la particule le long de ces axes à celles correspondantes de l'octaèdre tronqué indique une bonne ressemblance entre les deux modèles. De plus, l'angle de 54° utilisée pour passer d'un type de symétrie à l'autre sur la nanoparticule correspond parfaitement à l'angle théorique. Des légères différences entre les deux représentations surfaciques sont cependant visibles : en premier, l'allongement de la particule selon un axe de symétrie hexagonale, ce qui pourrait être expliqué par le facteur d'élongation de 1.1 déduit précédemment (en sachant que cet allongement est bien dans la direction du faisceau électronique à 0° de tilt) ; ensuite, un arrondissement des coins de la particule est observé. Deux facteurs peuvent être à l'origine de cette géométrie : (i) la présence des facettes minoritaires de type $\{110\}$, et, (ii) des artefacts provenant de la segmentation du sous-volume. A ce stade, il est difficile de choisir entre les deux hypothèses, c'est pour ceci que nous qualifierons cette méthode de comparaison comme étant plutôt qualitative.

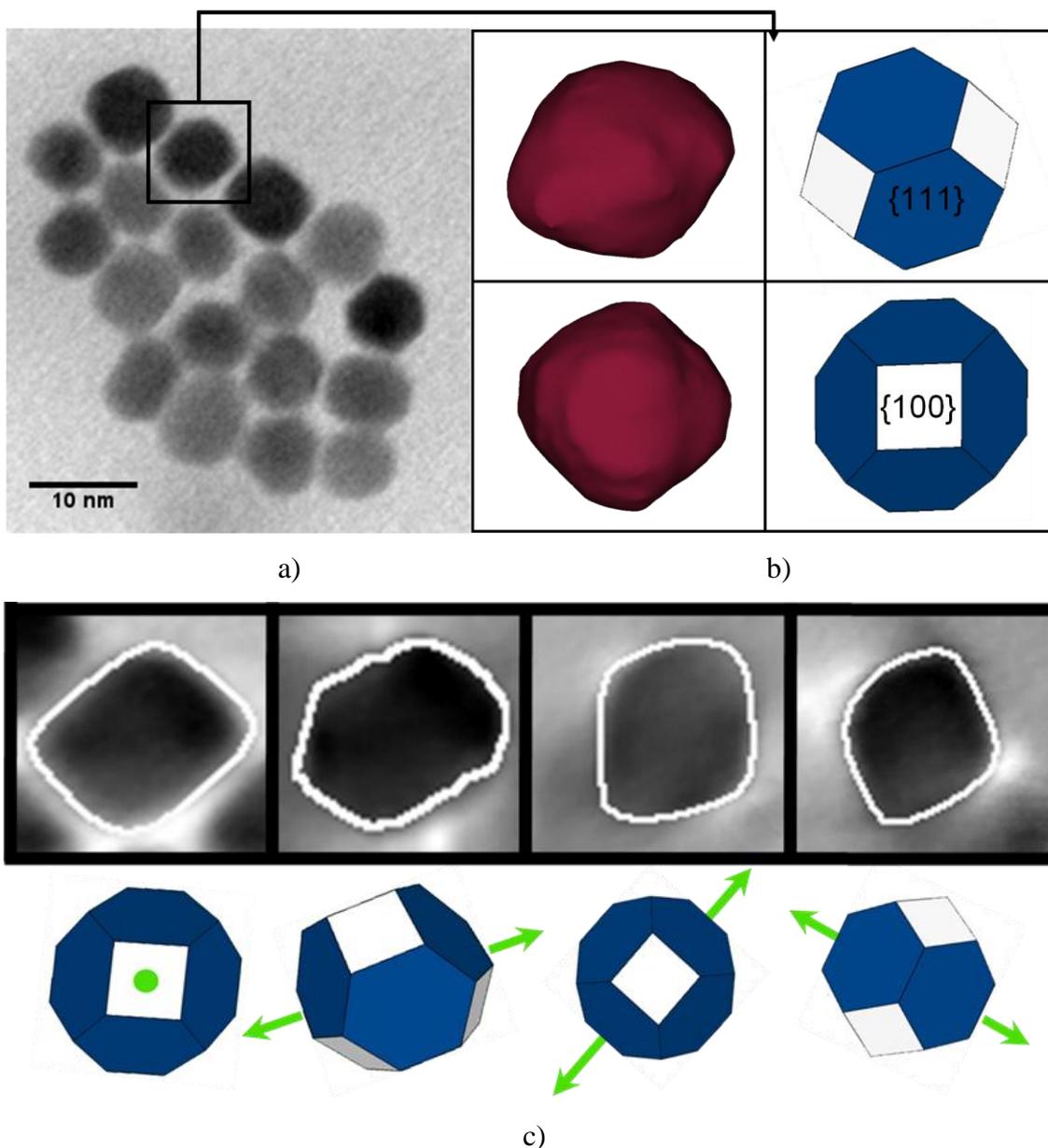


Figure 4.31 : a) Image STEM-BF à 0° d'inclinaison appartenant à la série de tilt, illustrant la nanoparticule de Pt dont l'étude morphologique est présentée ici. b) Comparaison entre la représentation surfacique de la particule obtenue par segmentation du sous-volume qui la contient, et le modèle théorique correspondant à une morphologie de type octaèdre tronqué. Les deux sont orientées pour présenter les symétries hexagonale et octogonale le long de la direction d'observation. c) Comparaison entre les projections calculées le long des directions selon lesquelles la particule présente des symétries particulières, et les vues de l'octaèdre tronqué dans les mêmes directions. La flèche verte indique la direction du faisceau incident à 0° de tilt.

Pour valider l'association morphologique précédente, nous avons fait appel à une deuxième méthode d'étude morphologique consistant à comparer les projections calculées de la nanoparticule selon des directions dans lesquelles elle présente des symétries particulières, aux vues équivalentes de l'octaèdre tronqué. Cette méthode semble plus adaptée que la précédente pour les objets dont les frontières ne sont pas très bien définies, situation dans laquelle la procédure de segmentation peut fournir des résultats erronés. Bien sur, cette

méthode peut être aussi appliquée en utilisant uniquement les projections initiales (avant de calculer le volume) ; cependant, nous avons déjà montré que le rapport signal sur bruit (SNR) est meilleur dans les projections calculées par rapport à celle expérimentales. D'autre part, le fait d'avoir à disposition le volume reconstruit de la particule permet d'obtenir des projections quelque soit l'orientation (en particulier selon les axes de symétrie), opération très difficile à mettre en place expérimentalement pour enregistrer l'ensemble des images 2D correspondantes.

En utilisant cette deuxième approche, une fois un axe de symétrie de la particule déterminé (par exemple celle hexagonale), l'ensemble du sous-volume est ensuite tournée vers les autres axes de symétrie en utilisant des angles prédéfinis sur la forme géométrique du modèle ; ensuite les projections correspondantes sont calculées et comparées aux vues de ce cristal modèle selon les mêmes orientations. Comme illustrée dans la Figure 4.31c, dans notre cas la ressemblance entre la particule et l'octaèdre tronqué est quasi-parfaite, excepté l'allongement de la particule le long de la direction du faisceau électronique à 0° de tilt.

Création d'un modèle atomique pour la nanoparticule de Pt

De manière indiscutable, l'identification des facettes composant la surface de la nanoparticule est évidemment plus facile lorsqu'on dispose de l'arrangement des atomes dans la nanoparticule. Ce paragraphe présente une approche originale d'accéder à ces informations à partir des résultats obtenus par tomographie. Cette approche repose sur les étapes suivantes.

La première étape consiste en la détermination du centre de gravité de la nanoparticule après que l'ensemble des voxels définissant la nanoparticule ait été extrait par segmentation du sous-volume correspondant. La deuxième étape porte sur la détermination des axes de haute symétrie (hexagonale et octogonale) afin de caractériser l'orientation du réseau cristallin par rapport à l'enveloppe externe 3D de la particule. Comme on peut l'observer à partir de la représentation de l'octaèdre tronqué, si la particule est vue selon un axe de symétrie de type octogonale, les plans perpendiculaires à la direction d'observation sont de type $\{100\}$; un raisonnement similaire peut être fait pour l'autre orientation, celle correspondant à une symétrie hexagonale. La troisième étape consiste au remplissage de la particule 3D avec un ensemble d'atomes de Pt répartis sur un réseau cubique à faces centrées et en choisissant comme origine la position du centre de gravité. Précisons que le modèle de la particule a été initialement compressé dans la direction du faisceau électronique incident à 0° de tilt, pour le corriger du facteur d'élongation (égal à 1.1).

La quatrième étape consiste à recuire la particule au moyen de la dynamique moléculaire classique à une température de 600K pendant 1,5 ns puis à procéder à une trempe à 0K. L'objectif de cette étape est de permettre aux atomes placés en position hors-équilibre par la procédure de remplissage de relaxer vers des positions atomiques plus stables. Leur présence est due certainement aux imprécisions induites par une segmentation du volume approximative à certains endroits, à cause du manque de contraste. Cette procédure de relaxation est similaire aux simulations de dynamique moléculaire présentées ci-dessus dans le cas d'une particule initialement sphérique. Le résultat est une autre modélisation de la particule, mais au niveau atomique définie cette fois-ci par les positions 3D des atomes qui la composent, et non par des surfaces comme précédemment (voir la Figure 4.32). Une fois cette modélisation obtenue, nous avons procédé à l'identification des facettes qui deviennent plus visibles, comme illustrée sur la figure correspondante. Nous constatons que les plans de type $\{111\}$ et $\{100\}$ sont majoritaires, avec une contribution de surface plus importante pour les plans de type $\{111\}$. Ceci nous permet de valider la morphologie de type octaèdre tronqué par rapport à celle du cube octaèdre. Précisons qu'entre ces deux types de facettes, des facettes supplémentaires de type $\{110\}$ ont été observées par endroit ; leur présence pourrait être bien réelle, mais également due à une détermination approximative de la représentation surfacique de la particule qui a été déduite par segmentation (généralement, les zones au niveau des coins et des arrêtes se trouvent arrondies à la suite de cette procédure, même s'ils sont bien nettes). Cependant, ce qu'on peut conclure ici que, vu la proportion des facettes de type $\{111\}$ et $\{100\}$, la forme externe de la particule est celle d'un octaèdre tronqué pur ou avec des petites troncatures de type $\{110\}$.

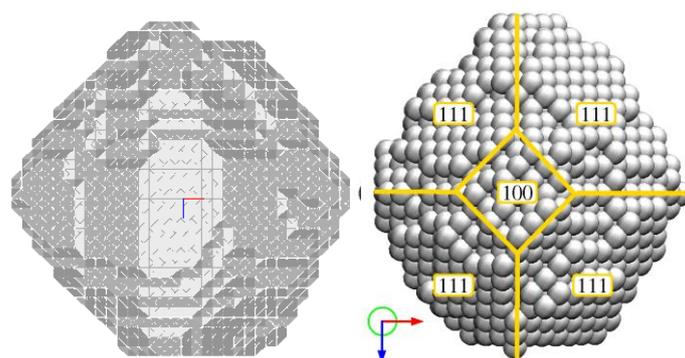


Figure 4.32 : Comparaison entre la modélisation surfacique de la nanoparticule de Pt et sa modélisation atomique ; cette dernière a été obtenue en combinant les résultats de la tomographie en termes de définition des frontières géométriques de la particule, les règles de périodicité du cristal et les simulations par dynamique moléculaire (pour « réarranger » les atomes en position très instable énergétiquement).

En conclusion, l'ensemble de résultats obtenus en utilisant ces trois méthodes d'analyse morphologique montre sans ambiguïté que la forme externe d'une nanoparticule de

Pt de taille 5 nm appartenant au super-réseau étudié est celle d'un octaèdre tronqué pur ou avec des petites tronçatures de type {110}.

4.3.2. Etude 3D de l'ordre à longue distance dans le super-réseau des nanoparticules de Pt

Cette partie est dédiée à la présentation des résultats obtenus par tomographie électronique suite à l'étude de l'ordre à longue distance dans les super-réseaux de nanoparticules de Pt de morphologie déduite précédemment. Plus précisément, nous nous sommes intéressés aux différentes caractéristiques qui définissent l'organisation 3D des nanoparticules, comme le type de réseau, son paramètre de maille, une longueur caractéristique de l'ordre à longue distance ou le type et la densité des défauts. Bien évidemment, pour que l'étude soit la plus pertinente possible, les analyses ont été réalisées sur des vrais fragments 3D extraits du super-réseau, composés cette fois-ci de plusieurs couches bidimensionnelles de particules. Pour obtenir les paramètres évoqués ci-dessus, nous avons déterminé uniquement les positions 3D des centres de gravité des particules, en faisant abstraction de leurs morphologies individuelles. L'étude tomographique ne nécessite pas donc une résolution inférieure au nanomètre ; d'autre part, la présence des artefacts de reconstruction ou du contraste parasite de diffraction dans le volume reconstruit n'a qu'une faible influence sur la détermination des centres de particules. Pour ces raisons, nous avons décidé de faire appel cette fois-ci à la tomographie TEM, bien plus facile à mettre en œuvre que son mode correspondant STEM. Ainsi, l'acquisition des séries tomographiques a été réalisée à des grandissements moyens sur une plage angulaire de $\pm 70^\circ$.

La Figure 4.33a illustre quelques images extraites de l'une des séries de tilt, pour différents angles d'inclinaison. Pour calculer les volumes correspondants des fragments de super-réseau analysés, nous avons utilisé des algorithmes de reconstruction itératifs de type ART avec un nombre de 15 itérations. Deux sections orthogonales typiques par l'un de volumes calculés (correspondant ici à une assemblée de quatre couches) sont présentées dans la Figure 4.33b. Nous pouvons constater qu'à l'intérieur d'une monocouche, les particules sont rangées sur un réseau 2D hexagonal. En passant par une procédure de segmentation basée sur le niveau de gris de voxels, la modélisation de l'ensemble des particules a été obtenue, comme illustrée dans la Figure 4.33c.

L'étape suivante consisté à déterminer la manière dans laquelle les différentes couches sont empilées. Pour ce faire, nous avons considéré un fragment composé d'un grand

nombre de monocouches (en particulier 11), pour que l'analyse de l'empilement soit suffisamment pertinente. En analysant les sections extraites du volume au niveau des plans horizontaux définis par chaque couche individuelle, nous avons constaté que l'empilement 3D de particules de Pt est de type ABCABC... (voir la Figure 4.34a), ce qui nous permet d'associer une structure de type cubique à faces centrées (*fcc*) pour ce super-réseau. Précisons qu'aucune faute d'empilement n'a été observée dans le fragment analysé, ce qui semble surprenant car la présence de ce type de défaut est plutôt typique pour ce type d'organisation ; ceci représente une information cruciale pour l'utilisation de ces super-réseau dans des applications.

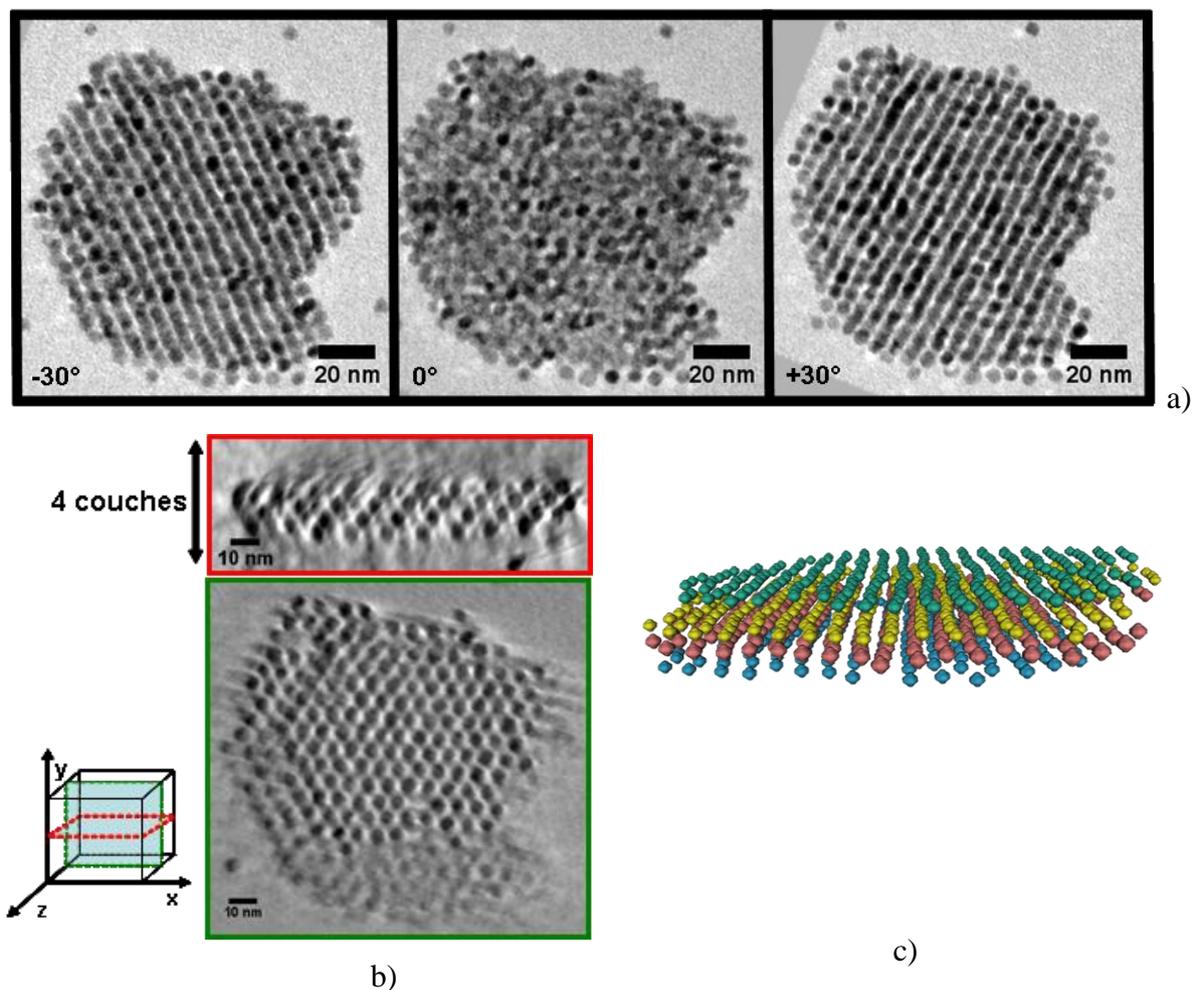


Figure 4.33 : a) Images TEM typiques extraites de l'une des séries de tilt enregistrée sur une assemblée composée de 4 couches des nanoparticules de Pt. b) Deux sections orthogonales par le volume reconstruit, extraites parallèlement et perpendiculairement au plan horizontal défini par les centres de particules d'une monocouche. c) Modélisation de l'ensemble ; les couches successives représentées dans différentes couleurs.

En visualisant la modélisation du fragment composé de 11 couches (Figure 4.34b), nous pouvons aussi constater que l'extension spatiale des couches dans le fragment analysé

augmente avec la distance par rapport au support (situé en dessous de la couche représentée en rouge) dans le cas des premières couches. Ceci illustre que le substrat sur lequel les particules sont déposées n'a aucune influence sur leur arrangement spatial et que celui-ci traduit bien un effet d'auto-organisation, une information importante pour la compréhension du processus de croissance de ces nanostructures.

Analyse de l'ordre par la fonction de distribution des distances entre deux particules (PDF)

Le fait de pouvoir déterminer à partir de la reconstruction tomographique les positions 3D de toutes les nanoparticules appartenant au fragment analysé (en les associant à des sphères) nous a permis de mettre en place une analyse véritablement quantitative de l'organisation 3D dans le super-réseau. Plus précisément, en utilisant les coordonnées 3D des centres des particules, nous avons pu calculer une fonction de distribution des distances entre deux particules (qu'on va appeler dans la suite fonction de distribution de paires). Elle traduit la distribution des différents types de distances dans un réseau périodique (entre les premiers voisins, entre les seconds etc.) autour de leurs valeurs moyennes, et est une caractéristique de l'ordre à longue distance dans des cristaux.

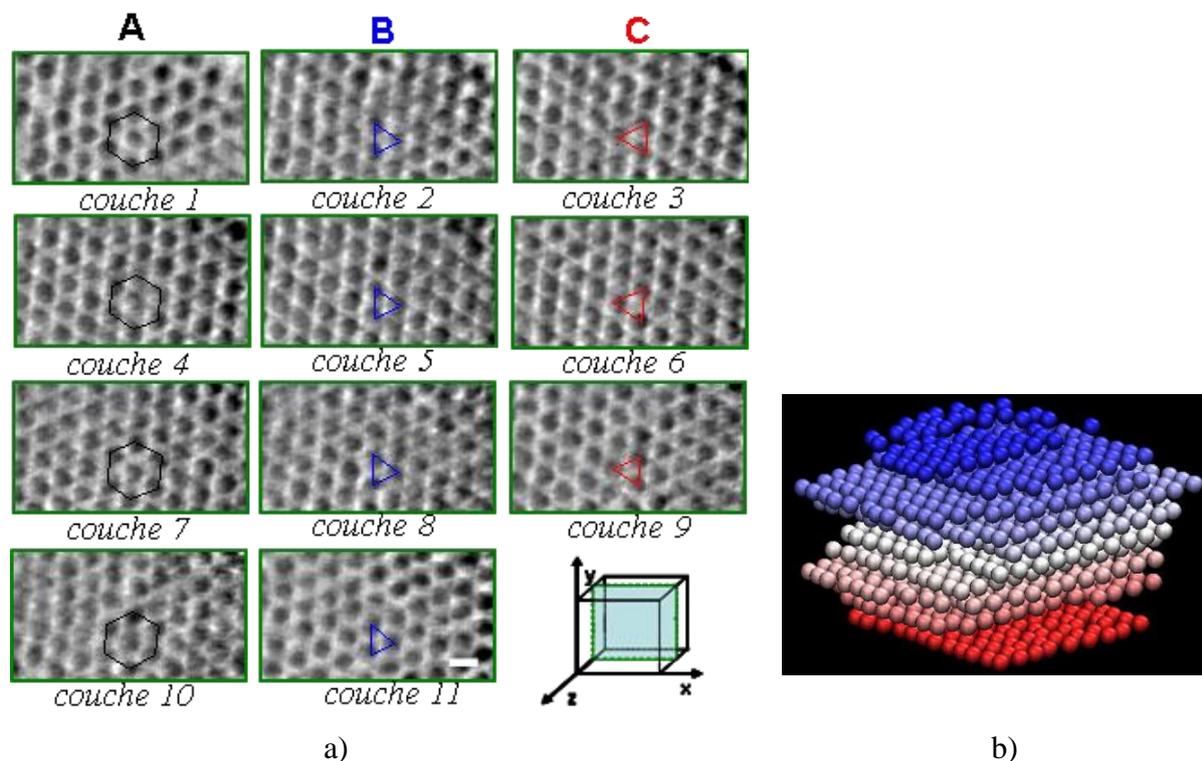


Figure 4.34 : a) Sections longitudinales par le volume calculé par tomographie pour une assemblée de 11 couches bidimensionnelles de Pt. Ces sections ont été extraites au niveau des plans horizontaux successifs définis par chaque monocouche individuelle. Celles-ci sont caractérisées par un arrangement 2D hexagonal des nanoparticules. Nous constatons que l'empilement 3D de ces monocouches est de type *abc*, et aucune faute d'empilement n'est pas présente. b) Modélisation du fragment composé de 11 couches 2D de Pt, chacune étant représentée avec une couleur différente.

Pour mettre en évidence une éventuelle différence de paramètre de maille dans le plan des couches et perpendiculairement à celui-ci, cette fonction a été calculée individuellement, tout d'abord pour les distances entre deux particules appartenant à la même monocouche (il s'agit de la fonction de distribution dans le plan) et ensuite pour les distances entre deux particules de plans différents (la fonction de distribution hors plan). Les deux fonctions sont représentées dans la Figure 4.35.

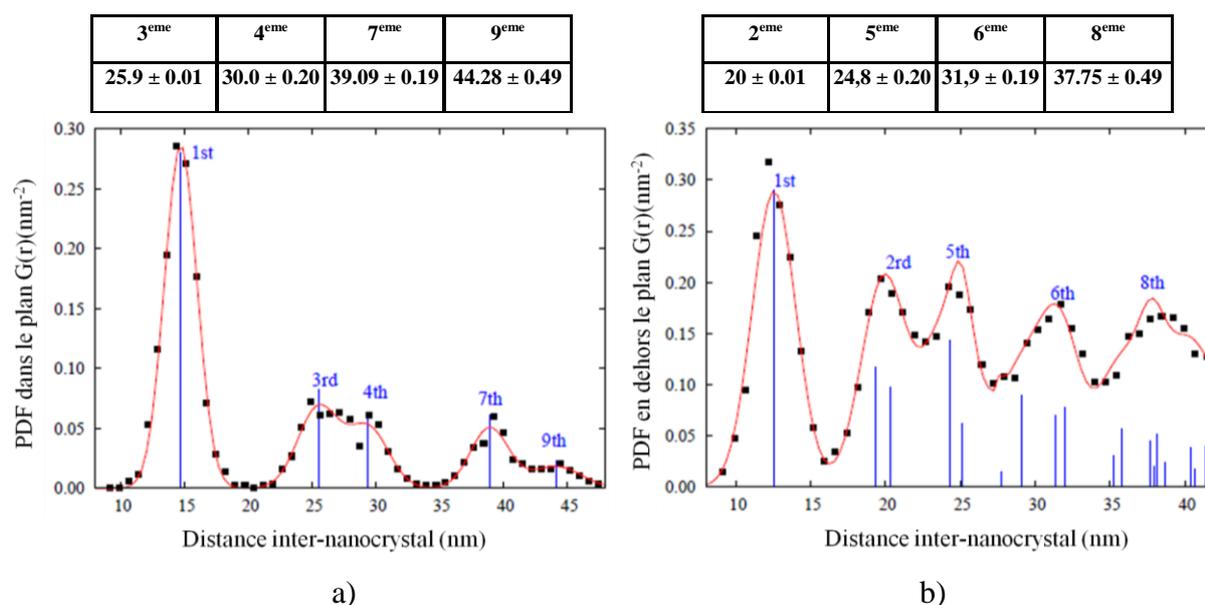


Figure 4.35 : Fonctions de distribution de distances entre des paires de particules calculées pour des distances : (a) situées dans le même plan d'une monocouche, (b) reliant deux particules appartenant à des plans différents. Les symboles de type carré noir correspondent aux données expérimentales ; les traits bleus traduisent les positions et les intensités des pics de Dirac de la fonction de distribution d'un réseau parfait défini par une structure *cfc* légèrement distordue (obtenue d'une maille *cfc* dilatée dans le plan et comprimée hors-plan).

La bonne définition des pics correspondants aux différents types de voisins dans les deux fonctions de distribution illustre la présence d'un degré élevé d'ordre et confirme une fois de plus la bonne organisation 3D de l'ensemble des nanoparticules. Si on analyse plus en détail les pics de la fonction de distribution, nous constatons que leur intensité diminue, ce qui pourrait être expliquée en partie par le fait que la fonction de distribution a été calculée sur une partie d'un réseau quasi-périodique de taille finie. D'autre part, ces pics s'élargissent au fur et à mesure qu'on regarde des voisins éloignés, ce qui peut être intégralement attribué à la diminution de l'ordre avec la distance (autrement dit, au fait que la longueur de corrélation de position, un paramètre qu'on pourrait définir à partir de cet élargissement, est finie). En partant du principe de l'existence d'un réseau de type *cfc* (car la symétrie dans le

plan est hexagonal est l'empilement hors du plan est de type ABCABCA...), on doit retrouver 12 premiers voisins, 8 seconds voisins et ainsi de suite. Cependant, en analysant les distances entre les premiers voisins (données par les maximums des pics correspondants dans les fonctions de distributions), nous pouvons constater que les six premiers voisins de la particule centrale ne sont pas à la même distance que les six plus proches voisins hors du plan (14.6 nm dans le plan par rapport à 12.9 nm hors du plan). Ceci correspond en fait à une maille élémentaire de type *cfc*, mais qui est tétragonalisée (comme celle de la phase L1₀, une dilatation dans le plan et/ou une compression hors du plan). Les valeurs des distances correspondant aux seconds, troisièmes, quatrièmes ... voisins sont données dans les tableaux situés dans les inserts des figures. Mises à part les valeurs des distances, toutes les autres caractéristiques sont celles d'un réseau de type *cfc* (comme par exemple l'absence des seconds voisins dans le plan). De manière générale, une telle structure est décrite par une maille à deux paramètres (maille tétragonale). Avec ces deux paramètres déduits à partir des distances premières voisins dans le plan et hors du plan, nous avons pu construire une structure cristallographique idéale pour notre fragment analysé, dans laquelle toutes les particules qui le compose seraient situées à la bonne position. Les deux fonctions de distribution de paires correspondant à cet arrangement idéal sont représentées dans Figure 4.35 par des traits bleus (pics de Dirac). En comparant aux fonctions de distributions expérimentales, mis à part l'élargissement des pics correspondantes, nous constatons un très bon accord en ce qui concerne les positions et même les intensités des pics. Ceci confirme une fois de plus que l'organisation 3D des particules dans notre super-réseau peut être décrite par une structure de type *cfc* avec une maille compressée en dehors du plan (autrement dit, une structure *cfc* « tétragonalisée ») mais avec une longueur caractéristique de l'ordre finie.

Une fois le modèle structural du super-réseau déterminé, nous pouvons visualiser notre assemblée de nanoparticules selon ses axes de haute symétrie. A titre illustratif, la Figure 4.36 présente une vue plane et deux vues transverses de l'arrangement 3D des nanoparticules, vues qui sont comparées à celles correspondant à un arrangement idéal (défini à partir de deux paramètres de maille en utilisant les conditions de périodicité dans la structure tétragonale). Ce qui est intéressant à remarquer ici est que, dans le plan des monocouches, le degré d'ordre semble être bien différent lorsqu'on regarde dans deux directions perpendiculaires (par exemple [-1-12] et [-1-10]). Une hypothèse possible pour expliquer la présence d'une différence d'ordre dans le plan de la monocouche est avancée dans la suite.

Corrélation « morphologie individuelle – arrangement 3D »

Comme il a été montré par plusieurs études, la forme externe des nanoparticules est l'un des facteurs qui gouvernent les caractéristiques du réseau dans lequel elles s'organisent. A ce sujet, pour établir une corrélation entre ces deux paramètres, il faut tout d'abord déterminer l'orientation relative entre des nanoparticules voisines. Avec les données à notre disposition, il est difficile d'extraire ce type d'information ; en effet, pour la reconstruction de résolution élevée (dédiée à l'étude morphologique), les nanoparticules sont rangées dans une seule monocouche et semblent légèrement dégroupées ; au contraire, dans les reconstructions obtenues sur des fragments 3D de particules, la résolution est relativement faible.

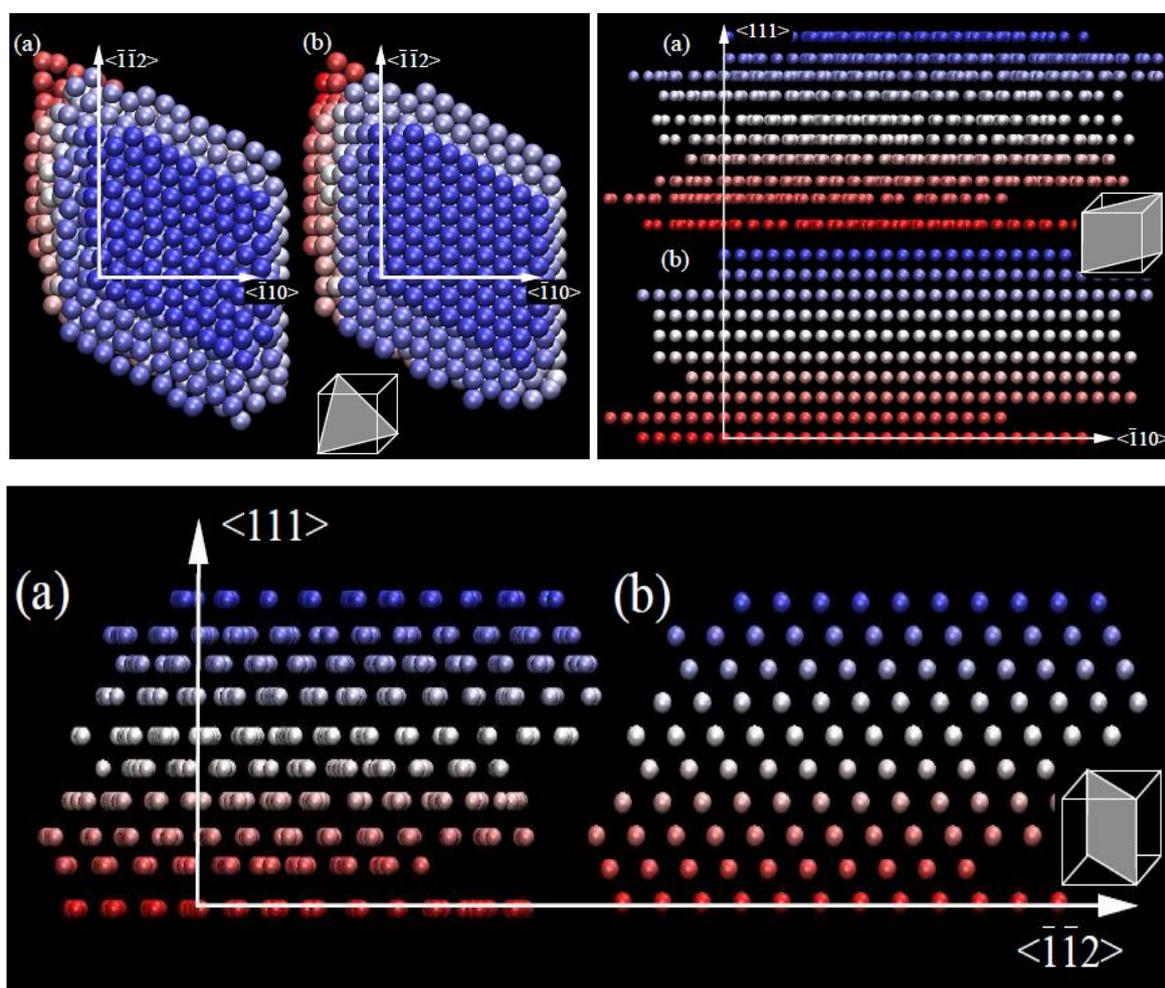


Figure 4.36: Séquences de haut (en haut à gauche) et de profil (en haut à droite et en bas) correspondant (a) à l'assemblé de nanoparticules de Pt considérée dans l'étude tomographique et (b) à un super réseau parfait le long des trois axes cristallographiques.

Cependant, en analysant une section longitudinale extraite d'une telle reconstruction, nous pouvons extraire des informations qualitatives concernant leur orientation spatiale. Ainsi, comme illustré dans la Figure 4.37c, dans le plan de la monocouche les nanoparticules semblent présenter une symétrie octogonale, ce qui correspondrait à une orientation avec

deux faces de type $\{100\}$ parallèlement au plan horizontal. Concernant leur orientation relative, l'analyse de la même section suggère que, dans l'une de directions du plan, les nanoparticules voisines présentent l'une à l'autre deux faces de type $\{100\}$. Ceci est en accord avec l'empilement théorique des octaèdres tronqués pour la formation des super-cristaux proposé dans la littérature et correspondant à un encombrement stérique (voir la Figure 4.37a.⁴⁵

Ce type d'empilement peut d'ailleurs expliquer les deux observations expérimentales évoquées ci-dessus. Tout d'abord, le fait que dans le plan les particules voisines présentent l'une à l'autre des faces $\{100\}$ uniquement dans une direction (Figure 4.37b, section xy) peut expliquer l'existence d'un degré d'ordre différent selon deux axes perpendiculaires. Ensuite, en considérant cette orientation relative des particules, les faces qui participent à l'empilement dans le plan sont les faces $\{111\}$ et $\{100\}$, tandis que hors du plan les faces orientées vers les particules voisines sont plutôt les $\{111\}$ (voir la Figure 4.37b, section yz). Ceci pourrait expliquer l'effet de tétragonalisation de la maille élémentaire du réseau *cfc*.

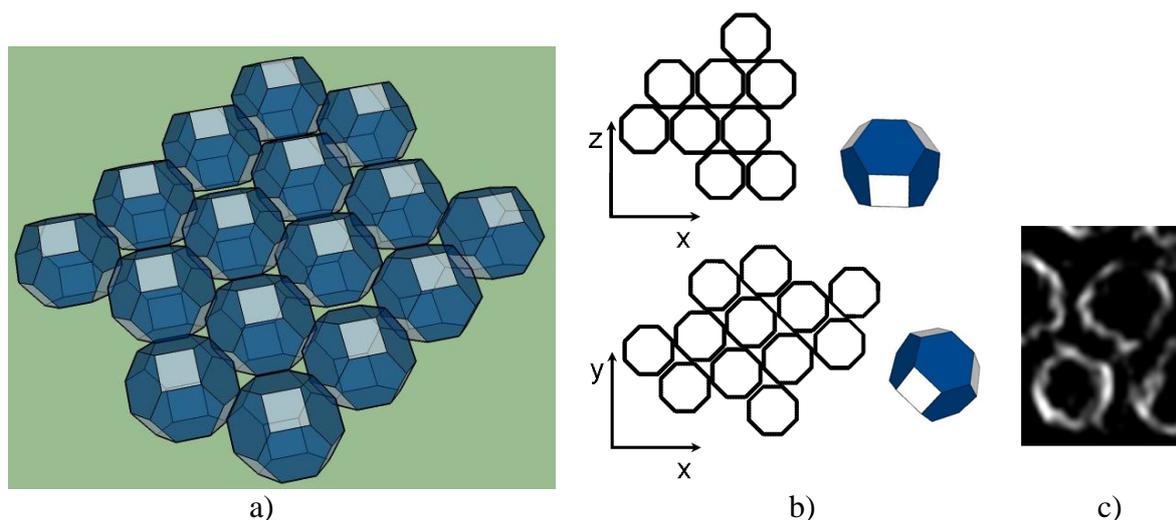


Figure 4.37. a) Empilement 2D idéal des octaèdres tronqués pour former un réseau de symétrie hexagonale. b) Sections dans le plan (xy) et hors du plan (yz) par l'empilement 3D idéal des cubes octaèdres tronqués ; uniquement les contours des cubes octaèdres sont représentés ici. c) Section longitudinale extraite du volume reconstruit pour un fragment de super-réseau, illustrant les contours de plusieurs particules voisines.

Mise en évidence des défauts d'organisation dans le super-réseau

Un dernier type d'information que nous avons pu extraire des reconstructions tomographiques concerne la présence des défauts au niveau local. Précisons que l'avantage de cette approche tomographique par rapport aux analyses dans lesquelles on fait appel à des techniques de diffraction est qu'elle permet une visualisation directe des défauts, dans l'espace réel. Dans de tels systèmes, comme dans les cristaux atomiques, l'entropie dirige la densité et le type de défauts d'organisation. Cependant, les effets cinétiques qui se produisent

pendant la croissance de ces super-réseaux peuvent considérablement augmenter le nombre de défauts. Plus précisément, dans notre super-réseau de nanoparticules de Pt nous avons identifié deux types de défauts. Le premier concerne la présence des lacunes individuelles, comme illustré dans la section longitudinale présenté dans la Figure 4.38a, qui a été extrait de la reconstruction au niveau du plan horizontal d'une monocouche. Cependant, la présence de ces défauts localisés ne semble pas perturber l'organisation à longue distance dans leur voisinage. Le deuxième type de défaut est un défaut axial (voir la Figure 4.38b); à cet endroit, une brisure de symétrie du cristal apparaît généralement, ce qui peut avoir une influence considérable sur les propriétés de ces super-réseaux qui exploitent les effets collectifs d' l'arrangement spatial des nanoparticules.

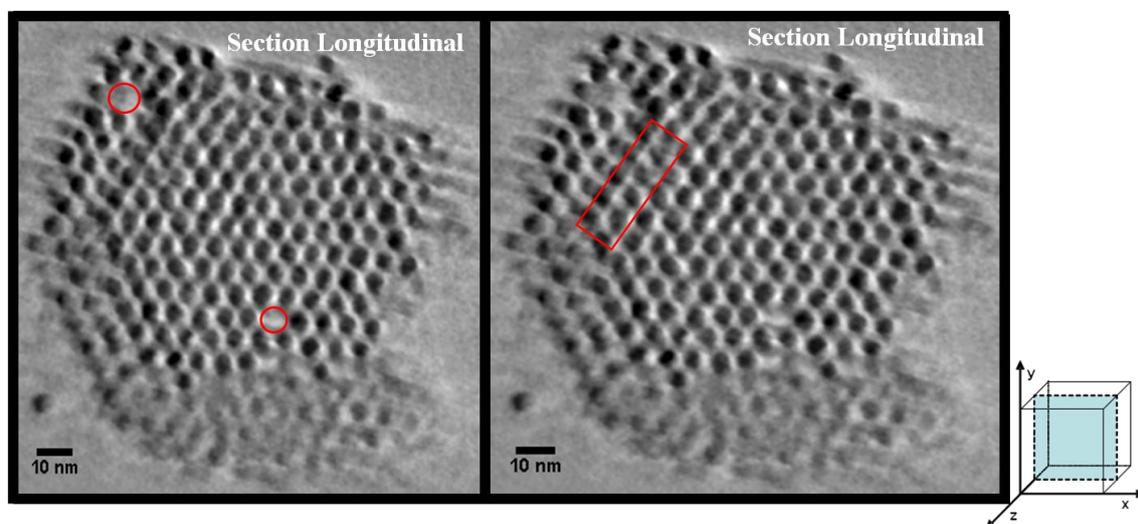


Figure 4.38: Deux sections longitudinales extraites de la reconstruction d'un fragment de super-réseau au niveau de deux monocouches (dans lesquelles les particules sont rangées sur un réseau hexagonal). Les présences d'une lacune (à gauche) et d'un défaut axial (à droite) sont illustrées.

4.3.4. Conclusions issues de l'étude 3D des super-réseaux de nanoparticules de Pt

Par rapport aux études présentées précédemment, l'étude des nanoparticules de Pt organisées dans des super-réseaux a permis d'illustrer le caractère « multi-échelle » de la tomographie électronique en tant que technique de caractérisation des nanomatériaux et nanostructures. Nous avons montré que, appliquée dans ses différents modes, elle permet de fournir des informations résolues à 3D à partir d'une échelle subnanométrique jusqu'à l'une de l'ordre de la centaine de nanomètres. Une autre caractéristique des approches tomographiques basées sur la microscopie TEM qui découle de cette étude est liée à leur capacité de fournir des informations multiples : d'une part, de nature morphologique

(lorsqu'elle est appliquée à des nano-objets individuels) et d'autre part, d'origine cristallographique mais obtenues dans l'espace direct (si l'on étudie l'organisation de ces entités nanométriques dans l'espace).

Concernant les résultats obtenus, la première partie de l'étude tomographique dédiée à l'étude de la morphologie individuelle des nanoparticules a montré qu'elles présentent une forme proche de l'octaèdre tronqué, qui apparemment serait aussi la forme d'équilibre la plus stable du point de vue énergétique. Plus précisément, la surface de chaque particule est composée des facettes majoritaires de type $\{111\}$ et $\{100\}$, ainsi que des facettes minoritaires de type $\{110\}$. Nous tenons à préciser que c'est l'une de premières études reportées dans la littérature permettant de résoudre la morphologie de particules de si petite taille (autour de 5 nm). L'avantage de réaliser une telle étude est le fait que nous nous situons à une échelle à laquelle la comparaison directe avec des morphologies-type déduites par des simulations par dynamique moléculaire est possible, approche que par ailleurs nous avons mise en place. Une autre originalité de notre analyse a été le fait qu'on a pu obtenir une modélisation à l'échelle atomique de la particule à partir de la reconstruction tomographique, ce qui nous a permis de mieux identifier les facettes cristallographiques de surface.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la détermination des caractéristiques du super-réseau dans lequel les nanoparticules s'organisent. Dans ce cadre, l'analyse par tomographie nous a permis de mettre en place une analyse quantitative de l'arrangement périodique 3D des nanoparticules directement, et ceci dans l'espace réel, en utilisant leurs coordonnées spatiales déterminées à partir des reconstructions. Plus précisément, deux fonctions de distributions des distances inter-particules ont été calculées pour caractériser le degré d'ordre dans le plan des monocouches 2D et entre les couches successives. Leur analyse a montré que l'arrangement des nanoparticules peut être décrit par une structure de type *cfc* mais avec une maille tétragonalisée et une longueur de corrélation des positions des nanoparticules finie. La tétragonalisation a été expliquée par la manière dans laquelle les octaèdres tronqués s'empilent à 3D. Finalement, nous avons mis en évidence la présence de certains défauts localisés dans le super-réseau (des lacunes et des défauts axiaux), sans jamais observé des fautes d'empilement entre les couches successives dans les fragments analysés.

Références bibliographiques du chapitre

- 1 Sasikala R. et al., Journal of Material Science Letters, **2001**, 20, 1131-1133.
- 2 Chen H.-T. et al., Chem. Phys. Chem., **2007**, 8, 849-855.
- 3 Mori T., et al., Journal Electron Soc., **2003**, 150, A665-A673.
- 4 Qi X., Lin S., Holt C. T., Swartz S. L., *Electric conductivity and oxygen permeability of modified cerium oxides*, Journal Material Science, 2003, 38, 1073-1079.
- 5 Ji P., Zhang J., Chen F., Anpo M., *Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation*, Applied Catalysis B: Env., **2009**, 85, 148-154.
- 6 Yu J. C., Zhang L., Lin J., *Direct sonochemical preparation of high-surface-area nanoporous ceria and ceria-zirconia solid solutions*, Journal of Colloid Interface Science, **2003**, 260, 240-243.
- 7 Machida M., Murata Y, Kishikawa K., Zhang D., Ikeue K., *On the Reasons for High activity of CeO₂ Catalyst for Soot Oxidation*, Chemistry Maters , **2008**, 20, 4489-4494.
- 8 Si R., Zhang Y. W., Li S. J., Lin B.-X., Yan C.-H., *Urea-Based Hydrothermally Derived Homogeneous Nanostructured Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x= 0-0.8) Solid Solutions: A Strong Correlation between Oxygen Storage Capacity and Lattice Strain*, Journal of Physical Chemistry B., **2004**, 108, 12481-12488.
- 9 Inaba H., Tagawa H., *Ceria-based solid electrolytes*, Solid State Ionics, **1996**, 83, 1-16.
- 10 Arai H., Kunisaki T., Shimizu Y., Seiyama T., *Electrical properties of calcia-doped ceria with oxygen ion conduction*, Solid State Ionics, **1986**, 20, 241-248.
- 11 Yahiro H., Eguchi K., Arai H., *Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide system and their application to oxide solid fuel cell*, Solid State Ionics, **1989**, 36, 71-75.
- 12 Eychmuller A., *Structure and Photophysics of Semiconductor Nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry B., **2000**, 104, 6514.
- 13 Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L., Moser A., Science , **2001**, 291, 2115.
- 14 Chen W., Chen C., Guo L., *Magnetization reversal of two-dimensional superlattices of Mn₃O₄ nanocubes and their collective dipolar interaction effects*, J. Appl. Phys., **2010**, 108, 043912.
- 15 Feldheim D. L., *The New Face of Catalysis*, Science, 2007, 316, 699.
- 16 Lin, M.- H.; Chen, H.-Y.; Gwo, S., *Layer-by-Layer Assembly of Three-Dimensional Colloidal Supercrystals with Tunable Plasmonic Properties*, J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132, 11259-11263.
- 17 Wang Z. L., Feng X. D., *Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry B, **2003**, 107, 13563-13566.
- 18 Sayle D. C., Maicaneanu S. A., Watson G. W., *Atomistic Models for CeO₂(111), (110), and (100) Nanoparticles, Supported on Yttrium-Stabilized Zirconia*, J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124 (38), 11429.

- 19** Feral-Martin Cedric, *Influence de la morphologie d'oxydes a base de cerium sur les relations (micro) structures/ propriétés*, Thèse de Doctorat spécialité Physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux 1, **2010**.
- 20** Chang H-Y et Chen H-I, *Morphological evolution for CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation technique*, J. Crystal. Growth, **2005**, 283, 457-468.
- 21** Zhou K., Wang X., Sun X., Peng Q., Li Y., *Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes*, J. Catalysis, **2005**, 229, 206-212.
- 22** Kaneko K., Inoke K., Freitag B., Hungria A. B., Midgley P. A., Hansen T. W., Zhang J., Ohara S., Adschiri T., *Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Synthesis*, Nano Letters, **2007**, 7, 421-425.
- 23** Mai H.-X., Sun L.-D., Zhang Y.-W., Si R., Feng W., Zhang H.-P., Liu H.-C., Yan C.-H., *Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes*, J. Phys. Chem. B, **2005**, 109, 24380-24385.
- 24** Guo Z., Du F., Li G., Cui Z., *Synthesis and Characterization of Single-Crystal Ce(OH)CO₃ and CeO₂ Triangular Microplates*, Inorganic Chemistry, 2006, 45, 4167-4169.
- 25** Zhou K., Yang Z., Yang S., *Highly Reducible CeO₂ Nanotubes*, Chemistry of Materials, **2007**, 19, 1215-1217.
- 26** Wang H., Zhu J.-J., Zhu J.-M., Liao X.-H., Xu S., Ding T., Chen H.-Y., *Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2002**, 4, 3794-3799.
- 27** Dos Santos M.L., Lima R.C, Riccardi C.S., Tranquilin R.L., Bueno P.R., Varela J.A., Longo E., *Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method*, Materials Letters, **2008**, 62, 4509-4511.
- 28** Xu X. J., Saghi Z., Gay R., Mobus, G., *Reconstruction of 3D morphology of polyhedral nanoparticles*. Nanotechnology, **2007**, 18, 225501.
- 29** Hernandez J. C., Hungria A. B., Perez-Omil J.A., Trasobares S. , Bernal S., Midgley P. A., Alavi A., Calvino J. J., *Structural Surface Investigations of Cerium–Zirconium Mixed Oxide Nanocrystals with Enhanced Reducibility*, J. Phys. Chem. C, **2007**, 111, 9001-9004.
- 30** Lisiecki I., Filankembo A., *Structural investigation of copper nanorods by high-resolution TEM*, Physical Review B, **2000**, 61,7, 4968-4974.
- 31** Hofmeister H., Nepijko S. A., Ievlev D. N., Schulze W., Ertl G., *Composition and lattice structure of fivefold twinned nanorods of silver*, Journal of crystal growth, **2002**, 234, 773-781.
- 32** Bugayeva N., *A study of the structure of CeO₂ nanorods*, Mater. Res. Soc., Symp. Proc., **2005**, 876 E.
- 33** Bugayeva N., *Synthesis and Characterisation of CeO₂, Sm₂O₃ and Sm doped CeO₂ nanoparticles with unique morphologies*, PhD thesis university of Western Australia, april 2006.

- 34** Hue F., Hytch M., Bender B., Houdellier F., Claverie A., *Direct Mapping of Strain in a Strained Silicon Transistor by High-Resolution Electron Microscopy*, Physical Review Letters, **2008**, 100, 156602.
- 35** Narayanan R., El-Sayed M. A., *Changing Catalytic Activity during Colloidal Platinum Nanocatalysis Due to Shape Changes Electron-Transfer Reaction*, JACS, **2004**, 126, 7194.
- 36** Batenburg K.J., Bals S., Sijbers S., Kubel C., Midgley P. A., Hernandez P.A., Kaiser U., Encina E.R., Coronado E.A., Van Tendeloo, G., *Ultramicroscopy*, **2009**, 109, 730-740.
- 37** Gonzalez J.C., Hernandez J. C., Lopez-Haro M., del Rio E., Delgado J. J., Hungria A. B., Trasobares S., Bernal S., Midgley P. A., Calvino J. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5313–5315.
- 38** Benlekbir S., Epicier T., Bausach M. et al., *3D Shape and orientation of nanoscale Pb inclusions at grain boundaries in Al observed by TEM and STEM tomography*, Philosophical magazine Letters, **2009**, 89, 2, 145-153.
- 39** Sato K., Aoyagi K., Konno T. J., *Three-dimensional shapes and distribution of FePd nanoparticles observed by electron tomography using high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy*. Journal of Applied Physics, **2010**, 107, 024304-1.
- 40** Alloyeau D., Ricolleau C., Oikawa T., Langlois C., LeBouar Y., Loiseau A., *Comparing electron tomography and HRTEM slicing methods as tools to measure the thickness of nanoparticles*, Ultramicroscop, **2009**, 109, 788-796.
- 41** Hungria A. B., Juarez B.H., Klinke C., Weller H., Midgley P. A., *3-D Characterization of CdSe Nanoparticles Attached to Carbon Nanotubes.*, Nano Res, **2008**, 1, 89-97.
- 42** Cervera Gontard L., Dunin- Borkowski R.E., Ozkaya D., *Three-dimensional shapes and spatial distribution of Pt and PtCr catalyst nanoparticles on carbon black*, Journal of Microscopy, **2008**, 232, 248-259.
- 43** Brust M., Bethell D., Schiffrin D. J., Kiely C.J., *Advanced Materials* **1995**, 7, 795.
- 44** Demortiere A., Launois A., Goubet N., Albouy P. A., Petit C., *Shape- controlled platinum nanocubes and their assembly into two-dimensional and three-dimensional superlattices*, J.Phys. Chem. B., **2008**, 112, 14583-14592.
- 45** http://www.mathcurve.com/polyedres/octaedre_tronque/octaedre_tronque.shtml.

CHAPITRE V

Nanoparticules de type « cœur-couronne »

La dernière classe d'objets que nous avons étudiée concerne les systèmes de nanoparticules métalliques de type « cœur-couronne ». Leur étude est un thème important de la recherche actuelle motivée par leur large gamme d'applications potentielles s'appuyant sur la physique des plasmons ou encore par des applications plus spécifiques qui exploitent le phénomène de couplage magnétique entre les deux composants. D'autre part, ce type de nanostructure présente aussi l'avantage qu'elle permet de bénéficier des propriétés individuelles de chacun des ses composants, propriétés qui peuvent être mises à profit sélectivement en fonction de l'application visée. Dans ce contexte, il est donc très important de pouvoir déterminer les caractéristiques individuelles de chaque composant des systèmes cœur-couronne. Précisons à ce stade que, en raison de la vraie dimensionnalité 3D de ces nano-objets, ces caractéristiques doivent être résolues à 3D, ce que nous nous proposons de faire dans ce dernier chapitre.

La première partie de ce chapitre concerne des systèmes cœur-couronne dans lesquels le cœur est constitué de nanoparticules métalliques d'or (Au) enrobées d'argent (Ag). Pour ces systèmes, une étude originale par tomographie électronique a été faite qui dévoile d'une part la morphologie du cœur et d'autre part l'évolution du dépôt de la couronne en fonction du temps de réaction.

Le deuxième système étudié est composé de nanoparticules de phosphore de nickel (Ni_2P) avec une couronne fine de nickel Ni. Ce type de système fait partie d'une nouvelle classe de catalyseurs utiles dans les réactions de d'hydrosulfurisation. Mise à part le fait de pouvoir accéder à des informations concernant la présence des atomes de phosphore dans les deux composants par tomographie EFTEM, cette étude permet aussi de tester son application à basse température pour la première fois dans le domaine des nanomatériaux.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenues en collaboration avec le groupe de Mona Treguer de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et l'équipe de Clément Sanchez du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (dans le cadre de la thèse de Sophie Carencu) qui ont travaillé sur l'optimisation des

conditions de synthèse et la détermination des propriétés physiques de deux types de systèmes cœur-couronne présentés ci-dessus.

5.1 Système des nanoparticules métallique Au-Ag

Les différentes méthodes de synthèse qui offrent la possibilité d'obtenir des systèmes de type cœur-couronne connaissent un grand essor dans le monde de la recherche pour donner accès à des catalyseurs mettant à profit les propriétés individuelles de chaque élément constitutif. Ceci c'est le cas du système métallique de type cœur (Au)-couronne(Ag) présentant des tailles de quelques dizaines de nanomètres qui ont été synthétisés en vue des applications dans des domaines comme les télécommunications optiques,¹ la photonique,^{2, 3} l'électronique, la chimie catalytique et la médecine du cancer.⁴ Pour ce type de systèmes les effets intrinsèques de confinement et les fortes interactions aux interfaces sont à la base de leurs nouvelles propriétés qui dépendent aussi des petites variations de taille, de forme et de structure. Il est donc très important de pouvoir réaliser une caractérisation complète pour dévoiler les caractéristiques 3D de la couronne et accéder à la morphologie et à la structure du cœur. Ainsi nous avons réalisé des études tomographiques sur plusieurs systèmes de nanoparticules individuelles d'Au et de composées d'Au-Ag. Les résultats morphologiques ainsi obtenus ont été ensuite complétés par des analyses à haute résolution permettant d'extraire des informations cristallographiques concernant la structure du cœur et ensuite l'accommodation de la couronne sur celle-ci.

Synthétisées par voie chimique⁵ en utilisant une solution aqueuse, différentes nanoparticules d'or (Au) ont été obtenues dont on soupçonnait une structure bipyramidale. Ensuite en utilisant la même méthode mais avec des paramètres bien différents⁶, de nitrate d'argent(AgNO_3) a été ajouté en fin de réaction pour obtenir des systèmes de type cœur-couronne (Au-Ag), avec diverses épaisseurs de la couronne. L'observation à 2D par microscopie électronique traditionnelle des nanoparticules d'Au (Figure 5.1a) a permis d'identifier deux morphologies résultant des synthèses : une forme sphéroïdale (en proportion de 30%) et une forme bipyramidale (70%). Les observations sur les systèmes bimétalliques nous ont permis d'identifier la présence d'une couronne fine lorsqu'on ajoute une faible quantité d'ions d'Ag (Figure 5.1b) en fin de réaction, et une couronne plus épaisse pour une quantité plus élevée d'ions Ag (Figure 5.1c), ainsi que l'on pouvait s'y attendre. Mais elles ne peuvent pas être analysées de manière quantitative car il y a une faible différence de contraste

dans les images en projection entre les deux composants et en plus ils présentent des géométries véritablement 3D.

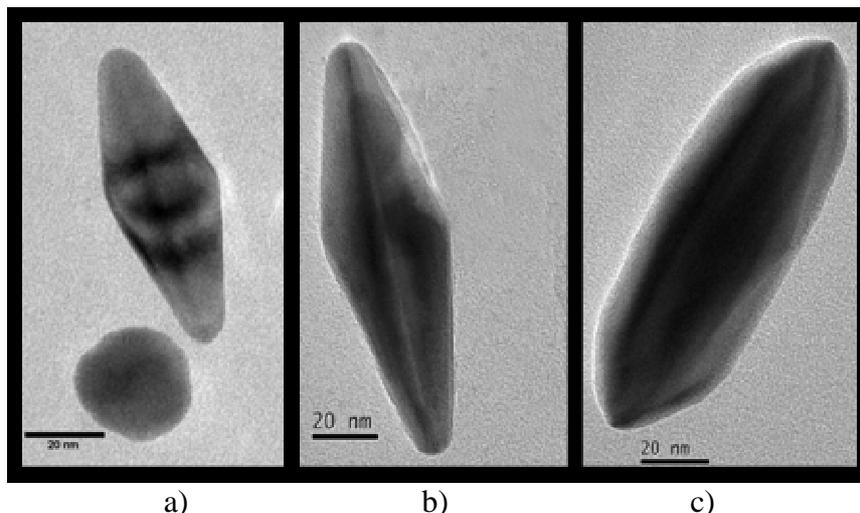


Figure 5.1: a) Image 2D-TEM illustrant les deux morphologies de nanoparticules d’Au : sphéroïdale et bipyramidale. b) Image 2D-TEM d’une nanoparticule cœur-couronne avec une couronne fine d’Ag. c) Image 2D-TEM d’une nanoparticule cœur-couronne avec une couronne épaisse d’Ag.

Pour tous les systèmes les observations 2D par microscopie électronique nous ont révélé des nanoparticules qui présentent la même taille indépendamment de la quantité d’Ag ajoutée. Ces résultats ont été confirmés et validés par l’analyse de plusieurs spectres de résonance longitudinale pour les nanoparticules correspondant à ces trois types de systèmes. La Figure 5.2 montre le spectre d’extinction de solutions colloïdale de nanoparticules après synthèse. On observe deux pics distincts : un pic à 2.25 eV qui correspond à une population de 30 - 40% de nanoparticules sphériques et un pic à 1.5 eV qui correspond à une population composée plutôt des nanoparticules qui présente une morphologie bipyramidale. Plus précisément, la courbe noire correspond à une suspension des nanoparticules bipyramidales d’Au dont l’étroitesse du pic (1.5 eV) est la signature d’une très faible dispersion de la taille. Les courbes bleu, rouge et verte correspondent à un enrobage d’Ag de plus en plus épais de ces cœurs d’Au. Ces trois types d’échantillons ont été obtenus avec des concentrations initiales d’AgNO₃ rajoutée de 25 (en bleu), 50 (en rouge) et 100 μ L (en vert), pour 10 mM de solution. Dans la suite on va s’intéresser plus particulièrement à l’échantillon synthétisé à partir de 50 μ L de AgNO₃ (qu’on va appeler « 2*Ag ») et à celui correspondant à 100 μ L (appelé « 4*Ag »).

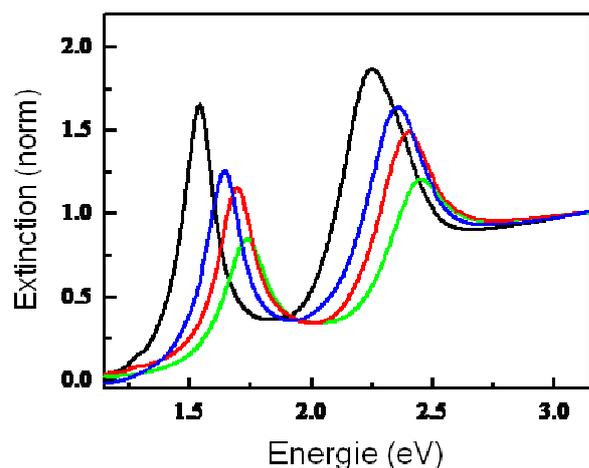


Figure 5.2 : Spectres de résonance longitudinale pour les nanoparticules d'au (en noir) et pour des nanoparticules d'au-ag avec une couronne dont l'épaisseur dépend de la concentration de AgNO_3 rajoutée, en bleu, en rouge et en vert (25, 50, $100\mu\text{L}$ pour 10 mM de solution). Les spectres sont normalisés à 3,1 eV.

L'augmentation d'épaisseur de l'enrobage d'Ag produit un décalage général vers le bleu des spectres d'extinction dû à l'augmentation du facteur diélectrique des particules par ajout d'Ag. À partir du spectre de résonance on a pu déterminer le facteur de qualité de la résonance, défini par le rapport de la fréquence sur la largeur du pic, qui correspond à 10 pour les bipyramides d'au et décroît légèrement jusqu'à 8.5 - 7.5 lorsque l'épaisseur de la couronne change. Cette décroissance peut être attribuée à l'introduction de légères inhomogénéités dans les épaisseurs des couronnes pendant le processus de synthèse ou encore au mélange de propriétés plasmoniques des deux éléments composant le système.

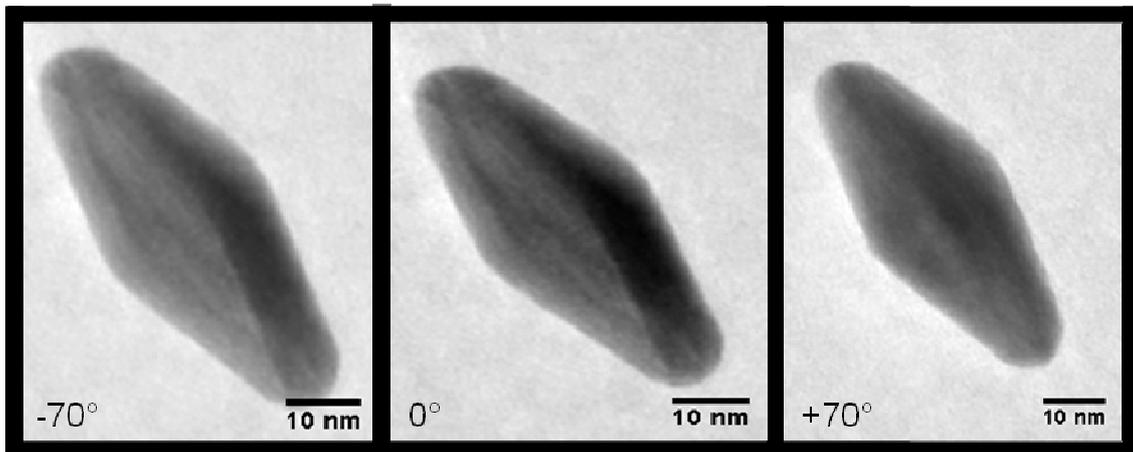
I. Études morphologiques et structurales des nanoparticules d'au

Pour vérifier les hypothèses avancées précédemment plusieurs études tomographiques ont été réalisées sur trois morphologies spécifiques. En premier lieu une étude morphologique en utilisant la tomographie électronique en champ clair (BF) a été réalisée pour différentes nanoparticules d'au afin d'explicitier leur morphologie bipyramidale. Ensuite des études tomographiques en mode STEM (HAADF) ont été réalisées pour étudier plus en détail la croissance des couronnes d'Ag.

A) Étude morphologique par tomographie classique des nanoparticules d'au

Afin de pouvoir extraire des informations révélatrices sur la morphologie bipyramidale des nanoparticules d'au, les études tomographiques en mode champ clair TEM sont suffisamment pertinentes car on s'adresse à des systèmes mono-élément de forme convexe et de structure et composition chimique qui semblent être homogènes.

En observant les différentes projections extraites de la série de tilt réalisée (Figure 5.3) on peut déjà supposer une morphologie de type bipyramidale des particules d' Au analysées avec des sommets plutôt arrondis. Les projections ont été ensuite utilisées pour reconstruire son volume dont différentes sections orthogonales sont illustrées dans la Figure 5.3b; cette fois-ci, la forme bipyramidale de la nanoparticule est bien visible. L' analyse détaillée du volume section par section dans une direction perpendiculaire à l'axe de la particule a permis d'observer dans un premier temps que la nanoparticule présente en section transverse une symétrie de type hexagonale qui est plus prononcée dans le plan basal et qui disparaît progressivement lorsqu'on s'éloigne vers les sommets de la particule. Concernant la morphologie des sommets, si dans les projections on a observé qu'elle est plutôt arrondie, les sections nous permettent d'observer que les sommets présentent une géométrie 3D relativement ellipsoïdale. Du point de vue quantitatif, une analyse de l'ensemble de sections a permis d'estimer que cette géométrie ellipsoïdale est vraie pour les deux sommets de la particule et qu'elle représente environ 20% de la longueur de la particule. Une modélisation 3D (Figure 5.3c) nous a donné une meilleure visualisation de la morphologie de la particule. La modélisation 3D ainsi obtenue a été comparée avec le modèle idéal correspondant à ce type de nanoparticule de type bipyramidale, ce qui nous a permis de déterminer les angles entre les facettes et le plan basal, environ 75° , valeur en bon accord avec les résultats déjà reportés dans la littérature.



a)

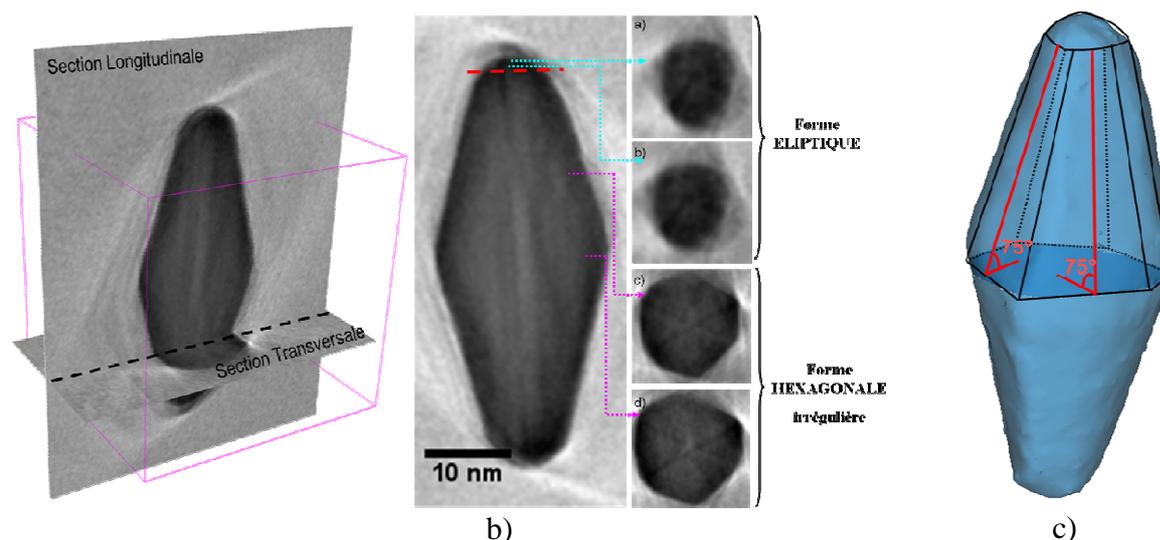


Figure 5.3 : a) Images 2D extraites à différents angles de la série de tilt enregistrée en mode BF qui suggèrent la morphologie bipyramidale des nanoparticules d'Or étudiées; b) Sections orthogonales extraites du volume reconstruit obtenu par reconstruction tomographique; c) modélisation 3D de la nanoparticule obtenue à partir du volume reconstruit en utilisant une méthode de segmentation basée sur le seuillage en fonction des niveaux de gris. Un schéma illustrant la symétrie hexagonale de la nanoparticule est superposée au model.

B) Étude structurale par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM)

Afin d'obtenir des informations sur l'appartenance cristallographique de l'axe de la bipyramide et sur la cristallographie de surface, des études structurales à haute résolution ont été réalisées sur plusieurs nanoparticules d'Or. La Figure 5.4 illustre une analyse individuelle sur une nanoparticule d'Or qui est orientée avec l'une de ses facettes parallèlement au faisceau électronique incident.

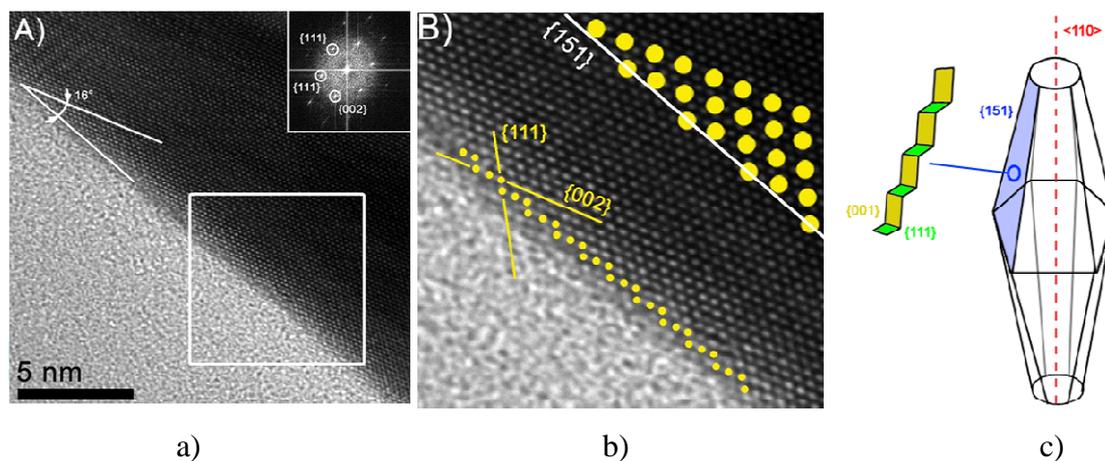


Figure 5.4 : a) Image HRTEM d'une nanoparticule bipyramidale d'Or orientée avec l'une de ses facettes externes parallèlement au faisceau électronique ; dans l'insert, la transformée de Fourier correspondante. b) Représentation agrandie de l'image HRTEM précédente, correspondant à la région délimitée en blanc, mettant en évidence la présence des marches atomiques. c) Schéma correspondant à une nanoparticule d'Or illustrant la disposition des marches atomiques au niveau des facettes externes.

Une analyse de la transformée de Fourier (représentée dans l'insert de la Figure 5.4, a permis de montrer que la particule est orientée le long d'une direction de type $\langle 110 \rangle$ par rapport à la direction du faisceau électronique. En regardant l'angle par rapport aux plans de type $\{002\}$ indiquées sur la figure 5.4b, nous avons pu déterminer un angle d'environ 16° entre l'axe longitudinal et la facette de la particule orientée parallèlement au faisceau électronique. Cette valeur correspond à un plan cristallin de surface de type $\{151\}$. Ensuite en analysant plus attentivement une zone agrandie dans cette image on a réussi à observer que le plan cristallin de type $\{151\}$ comporte des marches de hauteur une et deux distances réticulaires sur les plans cristallins $\{111\}$ et $\{001\}$ (voir Figure 5.4b). Cet effet est mis en évidence dans la Figure 5.4c qui contient aussi un schéma représentatif d'une nanoparticule bipyramidale idéale avec une symétrie hexagonale pour le plan basal. Les faits que l'axe longitudinale de la bipyramide est de type $\langle 110 \rangle$ et que l'angle entre une facette externe et l'axe longitudinale est d'environ 16° confirment les résultats obtenus par tomographie concernant la symétrie hexagonale du plan basal et l'orientation des facettes externes par rapport à celui-ci

En conclusion, en regroupant les informations obtenues à partir des analyses à haute résolution avec celles obtenues à partir des études tomographiques nous avons réussi à montrer que : i) les nanoparticules d'Au sont de types bipyramidales ; ii) elles présentent en section transverse une symétrie de type hexagonale mais essentiellement au niveau du plan basal ; iii) les facettes externes correspondent à des plans cristallographiques de type $\{151\}$, sur lesquels on retrouve des marches définis par des plans $\{111\}$ et $\{002\}$.

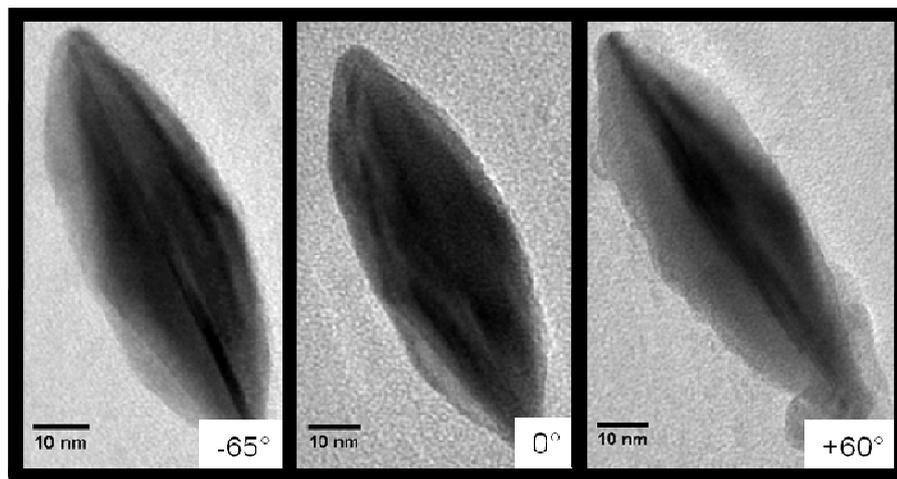
II. Études morphologiques et structurales du système des nanoparticules métalliques d'Au-Ag

La deuxième partie de cette étude a porté sur l'analyse morphologique des nanoparticules bipyramidales de type cœur (Au)-couronne(Ag). Une étude comparative a été réalisée entre deux types de nanostructures obtenues en utilisant deux concentrations différentes d'AgNO₃, afin de pouvoir observer la façon suivant laquelle se fait la croissance de la couronne (les échantillons dénommés « 2*Ag » et « 4*Ag »). Pour les deux types de systèmes des études tomographiques ont été réalisées afin de pouvoir accéder à des informations plus pertinentes que celles qu'on pourrait obtenir à partir des analyses 2D, concernant le processus de croissance de la couronne.

A) Étude morphologique par tomographie classique des NPs d'Au-Ag avec une couche fine d'Ag (« 2*Ag »)

Dans un premier temps la tomographie électronique en mode champ clair a été utilisée pour analyser la morphologie du système Au-Ag pour lequel la concentration d'AgNO₃ utilisée conduit au dépôt d'une couronne fine d'argent. L'analyse du contraste des images 2D-TEM extraites aux différents angles de la série de tilt (voir la Figure 5.5a) donne une première idée de la forme du système et du dépôt de la couronne d'Ag. En le comparant avec celles obtenues pour la bipyramide seule on observe déjà un léger changement de morphologie induit par le dépôt de la couronne, qui sera détaillé dans la suite.

L'analyse du volume reconstruit à partir de la série de projections dans une direction perpendiculaire à l'axe de la bipyramide a permis d'observer que la géométrie des sommets change, devenant ainsi plus pointue. Ensuite cette première analyse des systèmes cœur-couronnes nous a permis d'avancer l'hypothèse que lorsqu'on ajoute une quantité faible d'ions d'Ag la croissance de la couronne se fait irrégulièrement le long de la bipyramide. Cet effet peut être observé dans les différentes sections longitudinales et encore mieux dans la modélisation 3D où on voit effectivement que la couronne d'Ag ne garde pas la même épaisseur tout le long de la bipyramide : elle est plus épaisse sur les facettes externes qu'aux sommets et au plan basal.



a)

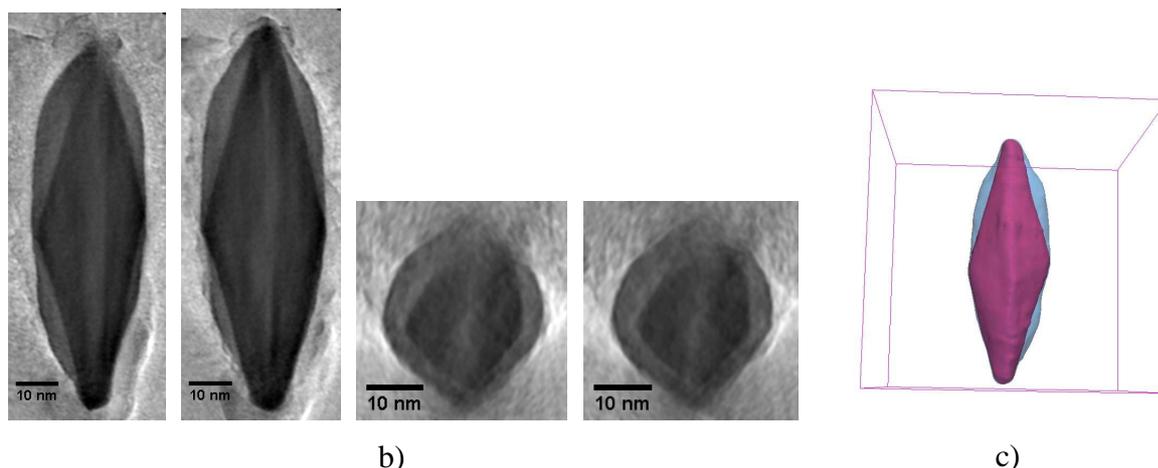


Figure 5.5: a) Images 2D-TEM extraites à différents angles de tilt de la série enregistrée sur un système Au-Ag obtenu en utilisant une concentration de 50 μL d' AgNO_3 , pour 10 mM de solution (échantillon « 2*Ag »). b) Sections orthogonales extraites du volume reconstruit du système Au-Ag mettant en évidence les deux éléments composant la nanoparticule. c) Modélisation 3D du système avec en rouge l'Ag et en bleu l'Au.

B) Étude morphologique par tomographie STEM-HAADF des systèmes de NPs Au-Ag avec une couche épaisse d'Ag (« 4*Ag »)

Afin de vérifier les résultats obtenus précédemment pour le système Au-Ag dans lequel l'épaisseur de la couronne était relativement fine et confirmer aussi que le dépôt de la couronne change la morphologie du cœur, une deuxième étude tomographique a été réalisée sur un système pour lequel une quantité double d'ions d'Ag a été ajoutée (échantillon « 4*Ag »). Comme observé dans les images TEM (Figure 5.1c), le contraste entre les deux éléments composant le système reste relativement faible dans ce mode. Comme observé aussi dans l'analyse de l'échantillon précédent, ce faible contraste complique la procédure de séparation de ces deux composants à partir du volume reconstruit. Pour augmenter le contraste dans les images de départ et faciliter leur séparation spatiale à partir du volume calculé, nous avons décidé d'utiliser ici le mode STEM-HAADF pour l'enregistrement de la série de tilt. Plus précisément, ses avantages ici sont : sa meilleure sensibilité au numéro atomique moyen (en sachant qu'on analyse deux composants de numéro atomique bien différent - $Z_{\text{Au}}=76$ et $Z_{\text{Ag}}=47$) et son caractère incohérent, qui réduit la contribution du contraste parasite de diffraction dans le volume calculé. En conséquence, l'utilisation de ce mode doit conduire à des reconstructions dans lesquelles les caractéristiques de l'interface sont bien plus faciles à extraire qu'à partir des reconstructions TEM. La Figure 5.6a montre des projections extraites de la série de tilt enregistrée en mode STEM-HAADF à un grandissement assez élevé (2 Mx) et en couvrant une plage angulaire $\pm 70^\circ$ avec un incrément angulaire de $2,5^\circ$. On y observe que le contraste entre les deux éléments est bien plus marqué

que dans les images TEM classiques. Malgré le fait que les deux éléments peuvent déjà être distingué dans ces projections leurs morphologies individuelles ne peuvent pas être résolues.

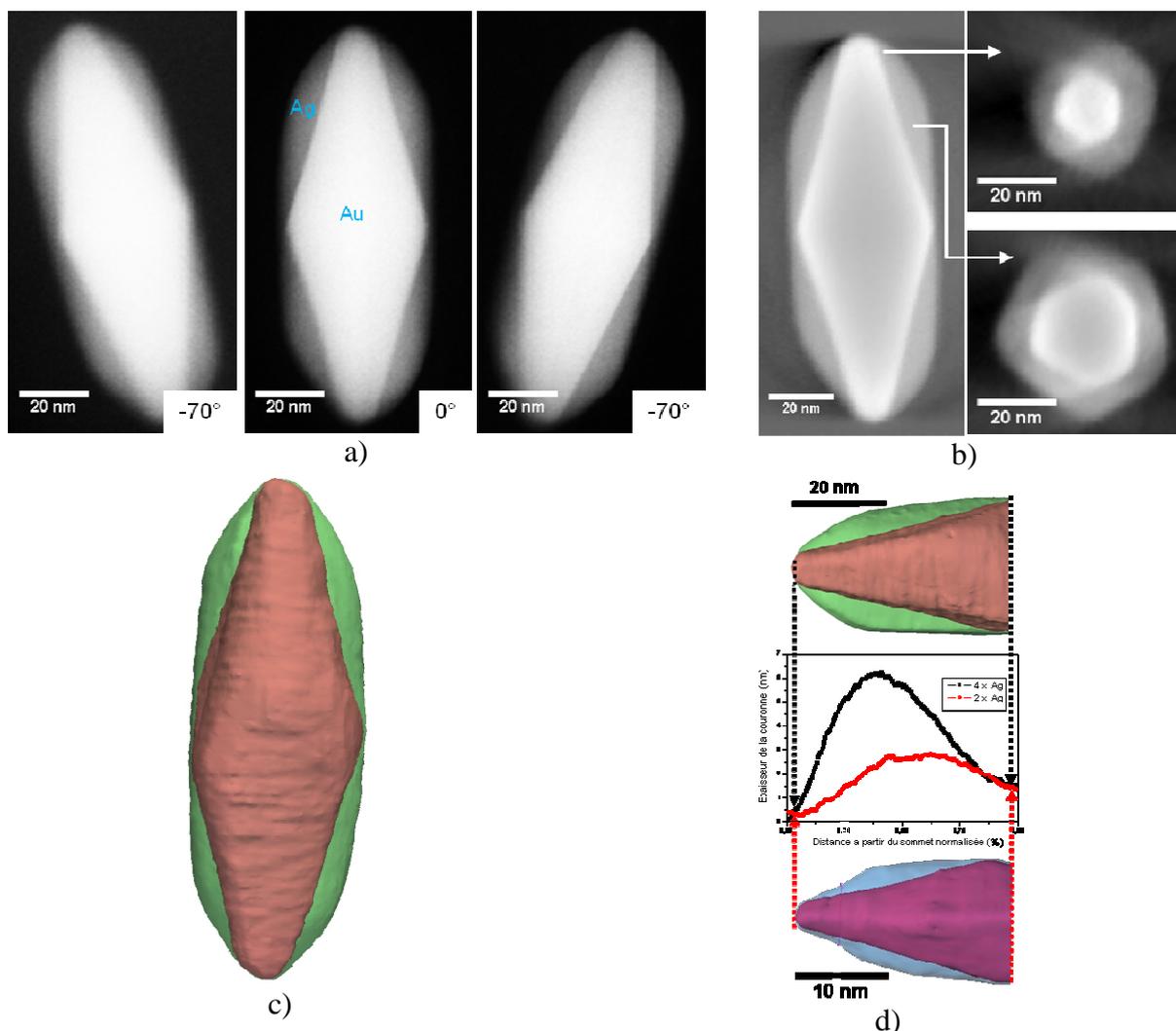


Figure 5.6 :a) Images STEM-HAADF extraites à -70° , 0° et $+70^\circ$ de la série de tilt enregistrée à un grandissement assez élevé; le fort contraste de densité entre les deux éléments est déjà visible. b) Sections orthogonales extraites à différentes orientations du volume reconstruit qui a été calculé en utilisant des algorithmes mathématiques de type ART avec 15 itérations. c) Modélisation 3D du système cœur-couronne, avec l'Au en saumon et l'Ag en vert. d) Schéma illustrant la détermination de l'épaisseur moyenne de la couronne d'Ag en fonction de la distance entre un des sommets et le plan équatorial pour les deux systèmes analysés, correspondant à deux épaisseurs différentes d'Ag.

En revanche en les combinant avec l'approche tomographique on a réussi à obtenir le volume de l'ensemble ce qui nous a permis ensuite d'accéder aux caractéristiques géométriques de la couronne d'Ag. Pour illustrer la façon dont la croissance se fait sur le volume, une analyse détaillée de celui-ci, section par section, a été faite pour des orientations parallèles et perpendiculaires à l'axe de la bipyramide. Cette analyse menée dans la direction perpendiculaire à l'axe de la bipyramide, (voir la Figure 5.6b), montre une croissance homogène de la couronne dans les plans perpendiculaires à son axe sans changer la symétrie

du cœur d' Au. Néanmoins son épaisseur varie le long de son axe. Plus précisément en regardant les sections parallèles à l'axe de la bipyramide (les sections « longitudinales ») on remarque que le dépôt se fait plutôt sur les facettes du cœur d' Au, les zones qui sont plutôt arrondies comme les sommets et le plans basal étant peu couvertes par le dépôt. L'étude tomographique de ce système nous a permis aussi de retrouver la même information que pour le système précédent concernant le fait que la couronne définit une forme ellipsoïdale qui recouvre le cœur d' Au ; d'autre part, nous avons aussi observé, comme précédemment, que la morphologie des sommets change devenant plus aigüe. Ces informations sont certainement plus visibles si l'on choisit de regarder la modélisation 3D de l'ensemble du système à différentes orientations (voir la Figure 5.6c).

La Figure 5.6d illustre les variations de l'épaisseur d'argent en fonction de la distance entre un des sommets et le plan équatorial pour les deux systèmes. On peut déduire que dans les deux cas l'épaisseur de la couronne a une valeur minimale, d'environ 1,5 nm dans le plan basal et 0,5 nm aux sommets, et atteint une valeur maximale à une distance relative (normalisée par rapport à la demi-longueur de la bipyramide) entre 1/2 et 1/3, par rapport au sommet considéré.

C) Étude structurale par microscopie à haute résolution (HRTEM)

Afin de regarder plus en détail les caractéristiques structurales de l'interface entre les deux éléments, des analyses à haute résolution ont été réalisées sur plusieurs particules au niveau de l'interface (voir la Figure 5.7). Les paramètres de maille déduits sont de 0.407 nm et 0.408 nm pour l' Au et l' Ag respectivement, et la croissance de la couronne est épitaxiale.

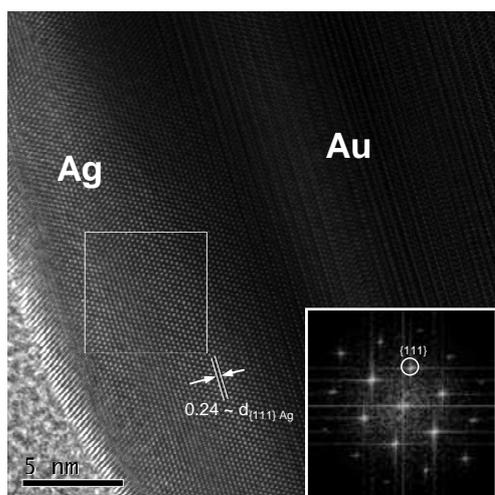
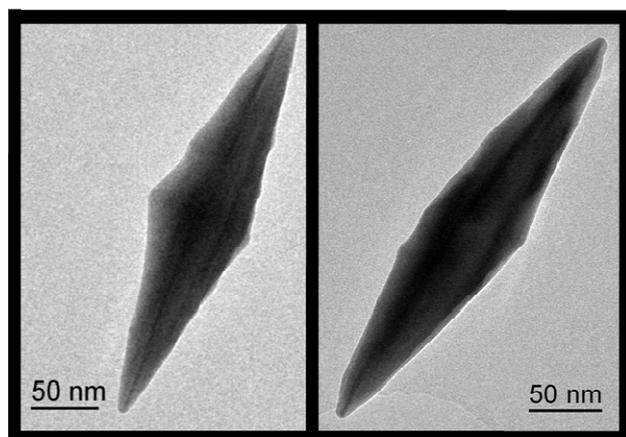


Figure 5.7 : Image HRTEM au niveau de l'interface entre les deux éléments composant une nanoparticule d' Au-Ag (avec une concentration d' AgNO₃ de 100 μL dans la solution de synthèse). Dans l'insert la transformée de Fourier illustre la présence des plans {111} dans la structure cristalline de l' Ag. La particule est orientée avec une de facettes de surface parallèle au faisceau électronique.

Cette étude nous amène à la conclusion que la sélectivité spatiale du dépôt d'Ag semble être liée à la structure cristalline et à la topographie de surface de la bipyramide d'Au. En effet, les études réalisées sur la nanoparticule d'Au par tomographie et HRTEM ont montré qu'elle présente en surface douze plans cristallographiques de type $\{111\}$ qui sont ornés de marches périodiques le long de l'axe de la bipyramide. Sur ce type de morphologie, l'explication de ce dépôt sélectif serait vraisemblablement le fait que le solvant utilisé dans la méthode de synthèse est distribué non uniformément le long de la structure anisotrope de la bipyramide.^{7, 8} d'autre part, une fois l'Ag rajouté dans la solution, la formation d'AgBr ou d'ions AgBr_2^- est immédiate.⁹ Dans cette configuration, il apparaît que le dépôt d'Ag est favorisé sur les facettes qui comportent des marches et défavorisé sur les sommets où les courbures sont plus importantes. En effet, du point de vue thermodynamiques les marches atomiques présentes sur les surfaces externes de la bipyramide d'Au sont instables ce qui favoriserait la formation des sites convenables pour la réduction des ions d'Ag. Comme le potentiel redox du précurseur d'argent (Ag^+/Ag^0) qui est adsorbé sur les facettes externes de la nanoparticule d'Au est moindre que celui du précurseur adsorbé par les zones « courbées », cela favorise évidemment la réduction d'Ag sur les facettes. En conséquence, la déposition des atomes d'argent se réalise dans une première étape principalement sur les sites qui sont le long de l'axe de la bipyramide fortement marchée. Cependant il faut bien préciser, et l'expérience le démontre, que le dépôt préférentiel de la couronne sur les facette externes de la nanoparticule d'Au ne signifie pas qu'aux sommets et aux zones où les courbures sont plus prononcés il n'y a pas d'Ag déposé, juste que dans ces régions la vitesse du dépôt est moindre.

III. Etude des nanoparticules Au-Ag avec un facteur de forme plus important

Le troisième système étudié concerne toujours les systèmes métalliques de type cœur-couronne Au-Ag, préparés en utilisant des conditions de synthèse différentes de celles utilisées antérieurement. Contrairement à deux autres systèmes étudiés précédemment, pour celui-ci les observations par microscopie TEM à 2D nous ont révélé une morphologie avec un facteur de forme très différente. Plus précisément, la morphologie des nanoparticules d'Au est toujours de type bipyramidale mais elle présente des sommets plus fins et aiguisés que dans le cas précédent (voir la Figure 5. 8a). Le but de cette analyse est d'étudier cette fois-ci un système pour lequel la contribution des marches à la topographie de surface est bien plus marquée, afin d'essayer de comprendre le rôle exact de ces marches dans le processus de dépôt de la couronne.



a)

b)

Figure 5. 8 : Images TEM illustrant :
a) la morphologie bipyramidale des nanoparticules d'Au avec un grand facteur de forme;
b) la morphologie d'une nanoparticule cœur-couronne Au-Ag avec une couronne fine d'Ag.

Les observations par microscopie électronique traditionnelle nous ont permis tout d'abord d'observer qu'il peut y avoir des changements de topographie de surface au niveau des facettes, liés à la présence de marches atomiques plus prononcées que dans le cas précédent (induite évidemment par les conditions de synthèse spécifiques utilisées ici). Ce qui est encore très intéressant pour ce nouveau type de système est le fait que lorsqu'on rajoute la couronne d'Ag (Figure 5. 8b), on observe que le dépôt se fait de telle manière que les zones délimitées par les marches atomiques ne sont plus visibles. Dans ce nouveau contexte de travail, afin de pouvoir résoudre la morphologie de ce type de système (tout d'abord du cœur d'Au et ensuite de la couronne d'Ag), la tomographie électronique s'est avéré être encore une fois l'outil de caractérisation le plus approprié.

A) Étude morphologique par tomographie TEM des nanoparticules d' Au

En accord avec les observations 2D classiques, les différentes images extraites au hasard de la série de tilt enregistrée en mode champ clair suggèrent encore une fois la présence d'une morphologie bipyramidale de la nanoparticule d' Au mais cette fois-ci avec un facteur de forme plus important et des sommets aiguisés.

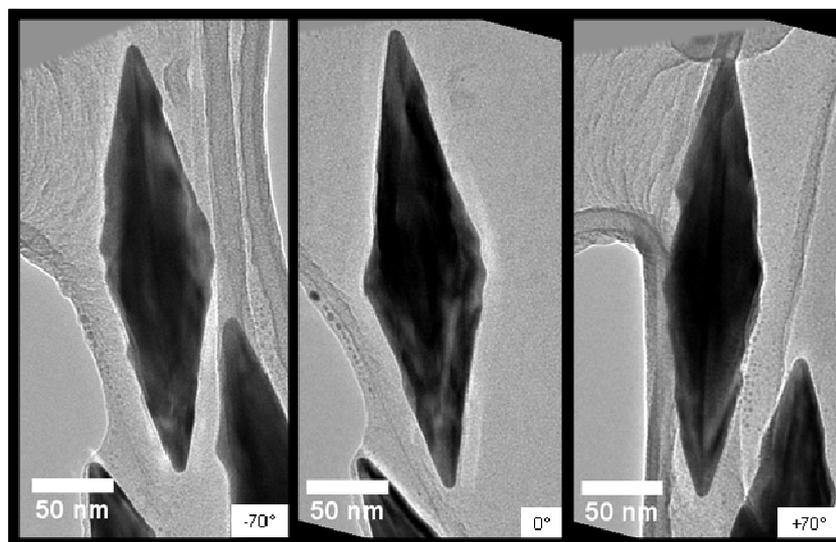


Figure 5.9 : Images TEM extraites à -70° , 0° et $+70^\circ$ de la série de tilt enregistrée en mode champ clair sur la nanoparticule d' Au présentant un facteur de forme important.

Si on regarde plus attentivement les images enregistrées aux grands angles d'inclinaison on peut déjà deviner la présence de quelques modifications au niveau des facettes par rapport à la morphologie de la bipyramide étudiée précédemment. En considérant ensuite l'ensemble des images de la série de tilt et en utilisant l'approche tomographique, nous avons calculé le volume correspondant de la nanoparticule. Son analyse détaillée nous a permis d'accéder à des informations surprenantes, par rapport à ce qu'on attendait à partir des études précédentes. Plus précisément, concernant la symétrie de la particule, l'analyse du volume plan par plan dans une direction perpendiculaire à son axe nous a permis d'observer qu'il s'agit cette fois-ci d'une section transverse qui ressemble encore moins à un hexagone et qui présente en plus des coins bien arrondis. Un deuxième type d'information que nous avons pu extraire a concerné les caractéristiques des marches atomiques qui sont bien plus évidentes sur les facettes de la nanoparticule considérée ici, par rapport à la bipyramide de facteur de forme plus petit. En particulier, en analysant les sections longitudinales (voir la Figure 5.10 a), nous avons remarqué que les marches sont en effet plus profondes et que de plus leurs positions sont généralement symétriques par rapport au centre de la bipyramide (sur deux facettes opposées par rapport au centre de la bipyramide deux marches symétriques sont

généralement présentes). Ensuite en analysant le volume plan par plan dans une direction perpendiculaire à l'axe de la bipyramide au niveau d'une région contenant une seule marche (voir la Figure 5.10b) nous avons pu constater que les marches appartiennent à une seule facette de la bipyramide modifiant ainsi sa structure et sa géométrie. La modélisation 3D illustrée dans la Figure 5.10c nous donne une meilleure visualisation de la morphologie de la nanoparticule et met en évidence à 3D la localisation des marches sur la surface de l'objet. Leur hauteur plus grande par rapport à celles observées antérieurement (pour la bipyramide de facteur de forme plus faible) fait qu'elles jouent certainement un rôle plus important dans le dépôt de la couronne d'Ag.

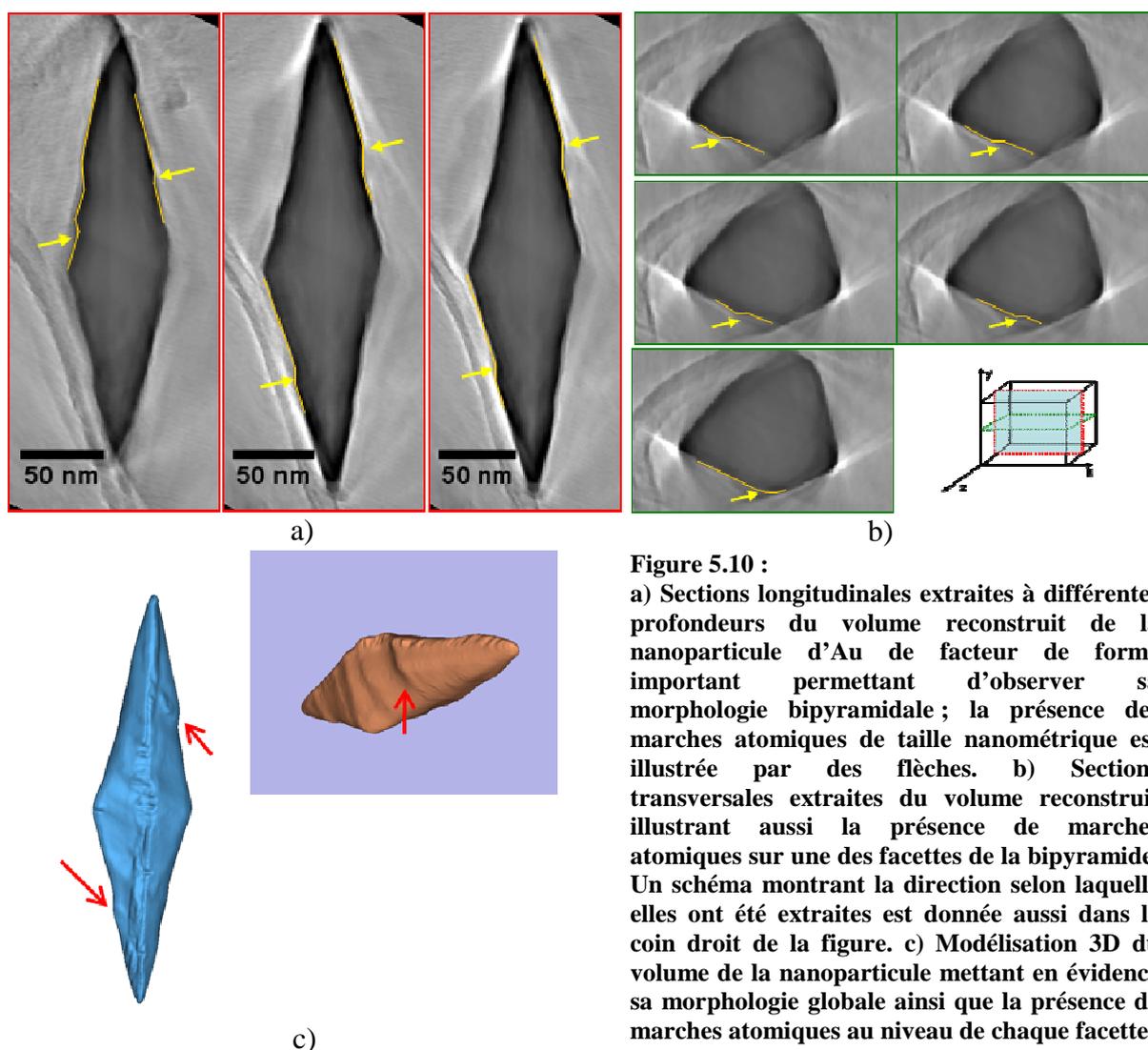


Figure 5.10 :
a) Sections longitudinales extraites à différentes profondeurs du volume reconstruit de la nanoparticule d'Au de facteur de forme important permettant d'observer sa morphologie bipyramidale ; la présence des marches atomiques de taille nanométrique est illustrée par des flèches. b) Sections transversales extraites du volume reconstruit illustrant aussi la présence de marches atomiques sur une des facettes de la bipyramide. Un schéma montrant la direction selon laquelle elles ont été extraites est donnée aussi dans le coin droit de la figure. c) Modélisation 3D du volume de la nanoparticule mettant en évidence sa morphologie globale ainsi que la présence de marches atomiques au niveau de chaque facette.

B) Etude morphologique par tomographie STEM-HAADF des NPs Au-Ag

La deuxième étape de cette étude a été dédiée à l'investigation de la morphologie du système cœur (Au)-couronne(Ag) après avoir déposé une couronne fine d'Ag à partir en utilisant une concentration de 50 μ L d'AgNO₃ dans la solution initiale. Comme on peut l'observer dans une image TEM unique, la couronne d'Ag a une épaisseur très fine et garde la morphologie du cœur qui cette fois-ci présente des marches topographiques plus importantes. Comme expliqué précédemment, la présence de ces marches sur les facettes de la nanoparticule d'Au fournit des sites qui sont plus favorables à la réduction d'ions d'argent. Pour déterminer les caractéristiques 3D de la couronne d'Ag et les comparer à celles du cœur d'Au, nous avons fait appel à la tomographie électronique en mode STEM, avec l'acquisition simultanée de deux séries de tilt BF et HAADF. Comme expliqué dans le chapitre II, il s'agit du mode de tomographie le plus adapté pour l'investigation des systèmes cristallisés constitués de plusieurs composants de numéros atomiques moyen différents. La Figure 5.11 présente des images typiques extraites au même angle de tilt de deux séries (BF et HAADF) enregistrées en mode STEM. L'avantage supplémentaire d'une acquisition simultanée ici est que, comme les deux types d'images contiennent de signaux différents, nous pouvons régler les gains de deux détecteurs pour qu'ils soient sensibles à l'un ou à l'autre des éléments.

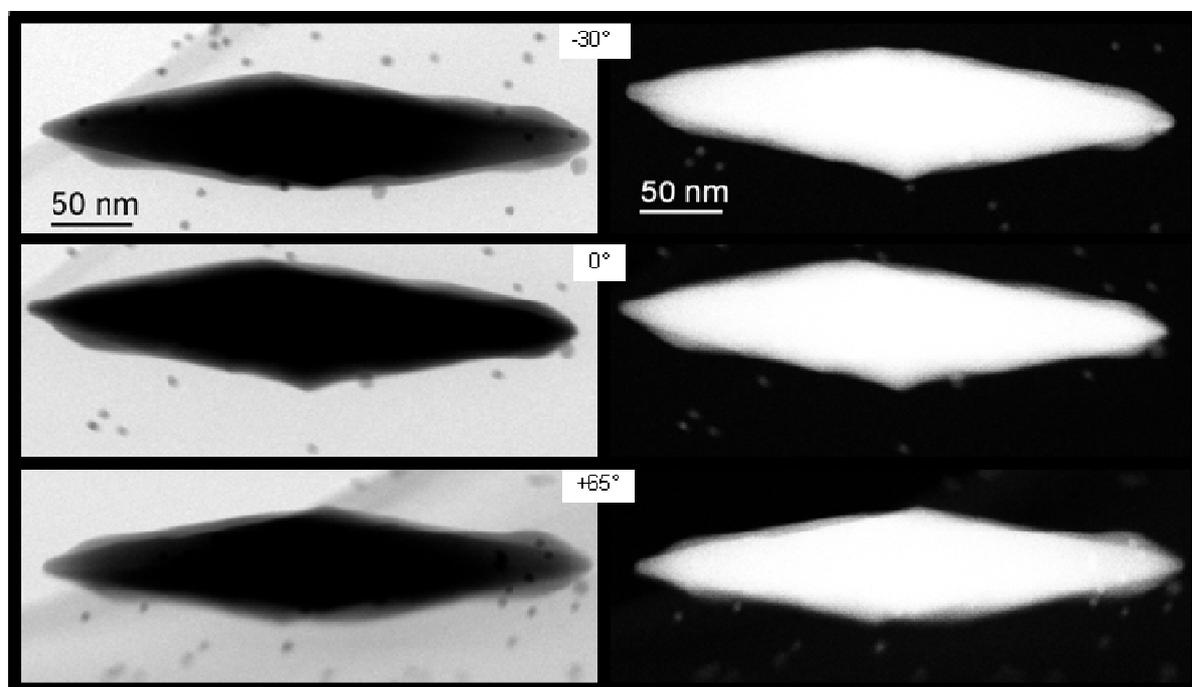


Figure 5.11 : Séquence illustrant l'enregistrement simultané des images BF et HAADF au même angle pour les deux séries de tilt. La plage angulaire couverte dans le processus d'acquisition a été $\pm 65^\circ$ avec un incrément angulaire constant de $2,5^\circ$. Les tâches blanches dans les images STEM-HAADF représentent des billes d'or de 5 nm qui ont été utilisées pour aligner les deux séries d'images.

Plus précisément, pour avoir un bon rapport signal sur bruit (SNR) de la couronne d'Ag dans la reconstruction, le gain du détecteur HAADF a été réglé juste à sa limite de saturation, qui est atteinte au centre de la bipyramide. Dans ce cas, la couronne d'Ag n'est pas vraiment visible dans les images HAADF (voir la Figure 5.11), ce qui induit un faible rapport signal sur bruit (SNR) dans la reconstruction correspondante. Cependant, comme les reconstructions HAADF et BF sont corrélées spatialement, nous pouvons considérer pour l'analyse morphologique de la couronne la reconstruction BF ; en effet, dans celle-ci le rapport signal sur bruit (SNR) de l'Ag sera plus favorable, surtout si nous choisissons le gain du détecteur BF de telle manière que la couronne soit bien visible.

En utilisant ces deux séries d'images nous avons calculé deux volumes corrélés spatialement dont l'analyse individuelle ou combinée va nous permettre d'accéder à des caractéristiques spécifiques du système cœur (Au) - couronne (Ag). La Figure 5.12 présente différentes sections orthogonales extraites à différentes profondeurs et orientations de deux volumes reconstruits pour le système bimétallique Au-Ag.

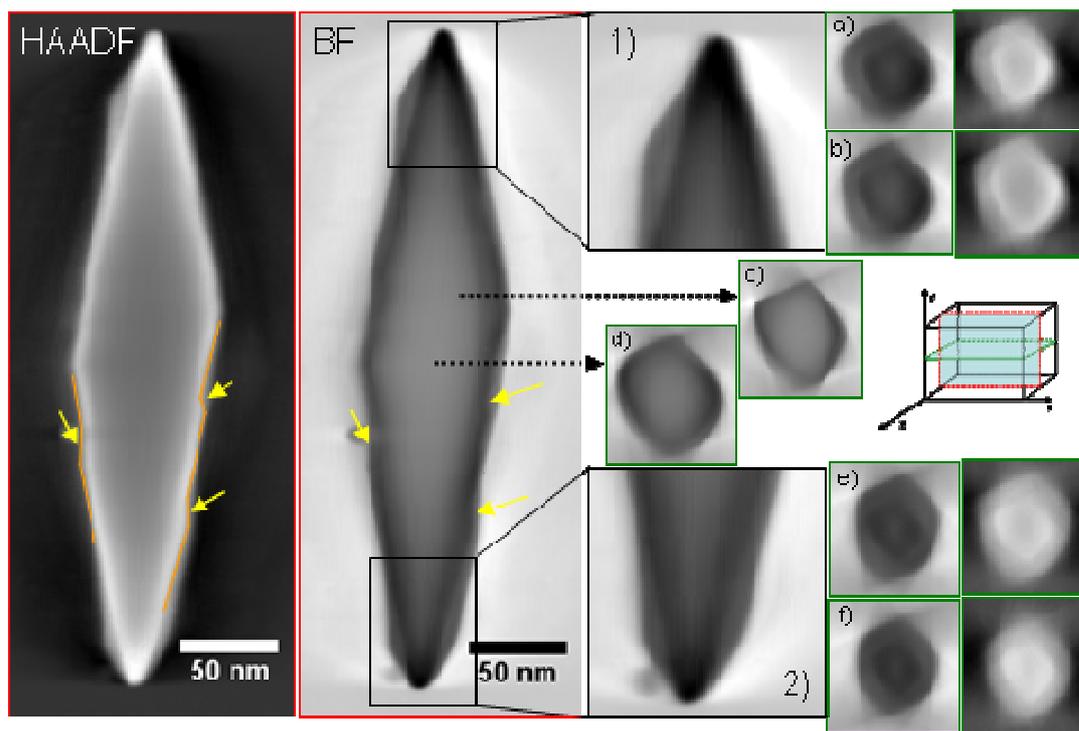


Figure 5.12 : Sections orthogonales extraites à différentes profondeurs de deux volumes reconstruits HAADF et BF. Les inserts 1) et 2) représentent des vues agrandies de deux sommets de la nanoparticule en section longitudinale, où l'absence de marches est visible ; a), b), e) et f) représentent des paires de sections transverses BF et HAADF extraites à différentes profondeurs de deux volumes reconstruits au niveau de deux sommets, illustrant le dépôt homogène de la couronne d'Ag dans ces zones où les marches sont absentes.

Dans un premier temps en analysant en section longitudinale le volume correspondant à la série d'images HAADF, nous avons retrouvé la morphologie bipyramidale du cœur d'Ag

ainsi que la présence de certaines marches sur les facettes externes (illustrées par les flèches jaunes sur la section HAADF présentée dans la Figure 5.12). Ensuite, en analysant le volume correspondant à la série d'images BF, plusieurs informations ont été obtenues concernant d'une part la morphologie globale du système et d'autre part la manière dont se dépose la couronne d'Ag. Ainsi, en analysant section par section ce volume BF en section longitudinale (dans un plan qui contient l'axe principale de la bipyramide), en plus de la forme globale de la nanoparticule et de la présence de marches au niveau des facettes, nous pouvons mieux observer la morphologie des sommets. Plus particulièrement, en analysant les inserts 1) et 2) de la figure (qui sont des vues agrandies des deux sommets), nous pouvons constater que les marches disparaissent progressivement lorsqu'on s'éloigne du plan basal vers les sommets de la particule. Pour ce qui concerne le dépôt de la couronne d'Ag, les analyses section par section du volume reconstruit nous ont permis de voir qu'il se produit plutôt de manière inhomogène à partir du sommet jusqu'au plan basal et qu'il est fortement influencé par la présence des marches. Plus précisément, dans les zones où les marches sont absentes, le dépôt de la couronne se fait de manière homogène dans un plan perpendiculaire à l'axe de la bipyramide et garde la même symétrie que celle du cœur d'Au. Cet effet est bien illustré dans les images a), b), e) et f) de la Figure 5.12, où des paires BF et HAADF de sections transverses extraites aux mêmes niveaux de deux volumes BF et HAADF sont représentées. Au contraire, là où les marches sont présentes le dépôt de la couronne d'Ag se fait différemment, l'Ag remplit les marches en essayant de garder la symétrie globale du cœur d'Au. Les sections transverses illustrées dans la Figure 5.12c et d appartenant à deux zones situées au voisinage du plan basal contiennent des marches atomiques relativement bien remplies d'Ag. Ceci vérifie l'hypothèse avancée précédemment concernant l'importance de la présence des marches topographiques sur les facettes externes de la nanoparticule pour favoriser la formation de sites utiles à la réduction des ions d'argent.

Conclusions de l'étude des nanoparticules cœur-couronne Au-Ag

Les études tomographiques présentées dans la première partie de ce sous-chapitre nous ont permis d'observer la manière suivant laquelle le dépôt de la couronne d'Ag se fait sur des nanoparticules bipyramidales d'Au de facteur de forme moyen. Leur combinaison avec des analyses structurales à haute résolution nous a permis de faire la preuve de l'existence d'une symétrie hexagonale en section transverse loin des sommets de la bipyramide ainsi que d'une forme elliptique près des ceux-ci. La présence de facettes

fortement ornées de marches sur le cœur d' Au a été aussi mise en évidence. Finalement il a été montré que le dépôt d'argent se produit préférentiellement sur les facettes externes.

Pour les systèmes cœur-couronne ayant toujours une forme bipyramidale mais un facteur de forme plus important, les études tomographiques ont permis d'observer que la morphologie bipyramidale du cœur est préservée ; d'autre part, la nanoparticule d' Au présente en section transverse une symétrie relativement hexagonale mais avec des coins beaucoup plus arrondis. Ensuite, l'analyse du volume reconstruit a mis en évidence la présence de marches atomiques d'une taille de quelques nanomètres sur les facettes, qui sont mieux définies au niveau du plan basal de la nanoparticule. Finalement, en ce qui concerne le dépôt de la couronne, nous avons constaté qu'il se fait toujours de manière inhomogène sur le cœur d' Au, étant plus prononcé dans les zones où les marches atomiques sont absentes ; en revanche, là où elles sont présentes, les ions d'argent se déposent en premier pour remplir les creux créés par ces marches.

Les résultats tomographiques présentés dans ce chapitre démontrent encore une fois les avantages de la tomographie électronique dans l'étude des systèmes bimétalliques de type cœur-couronne dont les applications potentielles multiples dérivent de leur taille et de leur structure complexe. Ces informations sont simplement inaccessibles par une analyse TEM conventionnelle (à 2D) et rapporte des informations morphologiques et structurales importantes nécessaires à la compréhension du mécanisme de croissance de la couronne. En particulier, la réactivité chimique spatialement sélective de nanostructures d' Au qui a été démontrée par ces études ouvre des voies multiples pour la synthèse de nouvelles nanostructures multi-composées de forme asymétrique et comportement anisotrope.

5.2 Nanoparticules métalliques cœur-couronne Ni₂P/Ni

Le deuxième système étudié de la famille des nanostructures de type cœur-couronne concerne les nanoparticules sphériques avec un cœur de Ni₂P et une couronne de Ni. De manière générale, il fait partie d'une nouvelle classe de catalyseurs nanométriques, en particulier ceux qui sont synthétisés à base de nanoparticules de phosphure de nickel (Ni₂P). L'intérêt du point de vue des applications de ces catalyseurs est lié au fait qu'ils proposent des nouvelles pistes dans le traitement pétrolier ou des rejets industriels riches en soufre à travers la réaction d'hydrosulfuration.^{10, 11} Concernant les nano-objets que nous avons étudiés, leur configuration de type cœur (Ni₂P) – couronne (Ni) est obtenue grâce à un mécanisme de ségrégation de phase à l'échelle nanométrique.¹² Les observations traditionnelles réalisées à deux dimensions par microscopie électronique en transmission ont dévoilé une nanoparticule de diamètre moyen d'environ 20 nm, avec une taille du cœur, sous forme de monocristal de Ni₂P, comprise entre 12 et 18 nm environ qui peut être contrôlée. Sachant que l'efficacité du catalyseur est liée aux caractéristiques de surface des nanoparticules : le type de faces exposées, le rapport Ni/P en surface, la présence de ligands en surface, leur investigation à l'échelle du nanomètre est absolument nécessaire.

Dans ce contexte général, l'un des enjeux pour la compréhension de ce système est de vérifier que la ségrégation de phase à l'intérieur des particules est complète, plus précisément de confirmer l'absence du phosphore dans la couronne. Précisons qu'il s'agit d'un système de toute petite taille, avec une véritable morphologie 3D. Dans ce cas, des analyses chimiques réalisées à 2D pourraient ne pas être suffisantes : dans l'imagerie EFTEM classique, la résolution et/ou le rapport signal sur bruit (SNR) pourraient ne pas suffire sachant que la couronne est très fine ; d'autre part, la spectroscopie EELS en mode STEM ne peut pas vraiment être mise en place pour l'étude de ce système à cause d'une contamination conséquente de l'échantillon pendant les observations induite par la présence des ligands en surface. Dans ce cadre, nous proposons ici l'utilisation de la tomographie analytique en mode EFTEM pour obtenir des informations de nature chimique sur ce système. Pour justifier son utilisation en sachant que sa mise en œuvre est relativement fastidieuse, elle devrait être capable de nous apporter deux informations d'importance : l'absence de phosphore dans la couronne de la nanoparticule, et l'homogénéité de sa distribution dans le cœur. Pour l'absence de phosphore dans la couronne la tomographie EFTEM apporte son meilleur rapport signal sur bruit (SNR) dans le volume reconstruit par rapport aux cartographies

chimiques 2D par la redondance d'information qu'apporte l'usage de séries d'images. Pour ce qui concerne l'homogénéité de la distribution du phosphore dans le cœur il est plus simple d'analyser une section extraite d'une reconstruction 3D chimique du phosphore qu'une cartographie chimique 2D dans laquelle toutes les informations de nature chimique de l'échantillon sont intégrées sur le même plan. Il convient de noter qu'obtenir des informations sur la couronne de Ni en utilisant des techniques de caractérisation plus traditionnelles, comme la diffraction des rayons X, par exemple, n'est pas vraiment possible, en raison de l'épaisseur très faible de la couronne, environ 2 nm.

Pour la mise en œuvre de la tomographie EFTEM, nous devons tenir compte de deux contraintes essentielles. Tout d'abord, comme le but est d'obtenir la cartographie chimique 3D du P, nous devons considérer son seuil d'ionisation $L_{2,3}$ situé dans le spectre de pertes d'énergie à 132 eV. Comme ce seuil est relativement étalé en énergie, les fenêtres énergétiques utilisées pour l'acquisition des images filtrées doivent être assez larges, pour avoir suffisamment de signal dans les cartographies chimiques 2D. Ceci empêche l'utilisation de la méthode des trois fenêtres pour l'extraction de ces cartographies ; en effet, la première fenêtre serait située dans ce cas trop près du domaine des plasmons et l'extraction du signal chimique en mode image pourrait être complètement erronée. En conséquence, nous devons faire appel à une méthode d'extraction des cartes chimiques 2D en utilisant uniquement deux images filtrées, méthode qui a été déjà proposée dans la littérature dans le cas du phosphore.¹³ La deuxième contrainte concerne la sensibilité des échantillons au rayonnement électronique, sachant qu'en mode tomographique les durées d'acquisition sont très longues. Précisons qu'une modification des caractéristiques de la couronne sous irradiation a été observée lors des études tomographiques réalisées à température ambiante. Pour éviter cet effet indésirable, nous avons décidé d'acquérir les séries tomographiques à froid en utilisant un porte objet cryogénique dédié à la tomographie. En conséquence, cette étude nous permet aussi de tester la faisabilité des expériences par tomographie EFTEM à froid réalisées sur les matériaux, et c'est l'une de premières à faire référence à ce type d'approche.

Choix des conditions expérimentales et extraction des cartographies 2D élémentaires

Sachant qu'on est en tomographie analytique, il faut tout d'abord s'assurer que l'exigence de la tomographie en termes de proportionnalité entre le signal chimique et l'intensité dans les cartographies 2D, est respectée. Une extraction correcte du signal chimique en mode image s'impose, ce qui nécessite une bonne estimation du fond au niveau du seuil $L_{2,3}$ du P. Comme expliqué auparavant, nous sommes contraints de considérer

uniquement deux images filtrées correspondant à deux fenêtres énergétiques, la première avant seuil et la deuxième après seuil. Pour choisir les caractéristiques de ces fenêtres, largeur et positions, un spectre EELS a été enregistré sur un ensemble de 6 nanoparticules Ni₂P/Ni qui a été choisi pour l'étude par tomographie analytique. La figure 5.13a illustre l'ensemble considéré, tandis que la Figure 5.14b présente le spectre EELS moyen et schématise le choix de deux fenêtres énergétiques (largeur 20 eV et positions 120 et 152 eV).

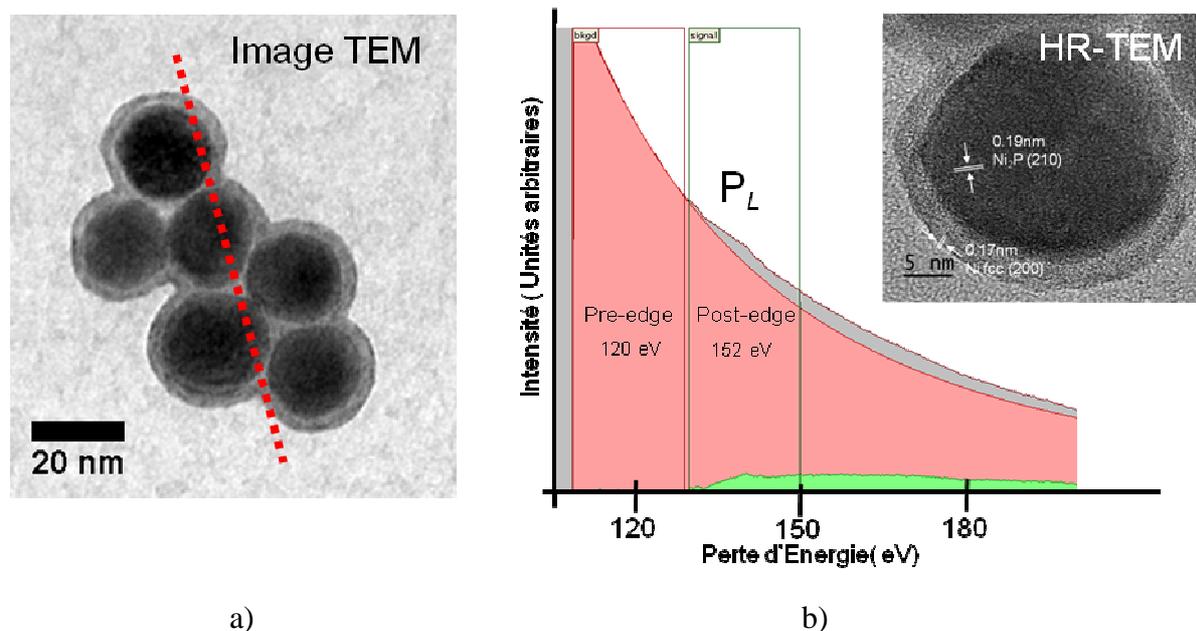


Figure 5.13 : a) Image typique appartenant à la série de tilt « Zero Loss », enregistrée simultanément en mode tomographique avec les séries d'images filtrées au seuil de P, sur l'assemblée de nanoparticules NiP/Ni choisie pour l'analyse par tomographie EFTEM ; le trait rouge indique la position de l'axe de tilt. b) Spectre EELS moyen enregistré sur les particules, illustrant le choix de deux fenêtres énergétiques utilisées pour l'acquisition des images filtrées au seuil L_{23} du P. Dans l'insert : l'image à haute résolution d'une nanoparticule, illustrant la présence du composé cristallisé Ni₂P à l'intérieur.

Comme le signal du P est relativement faible, le temps d'exposition des images filtrées doit être suffisamment important pour pouvoir bénéficier d'un rapport signal sur bruit (SNR) exploitable dans les cartographies qui seront calculées à partir des images filtrées. Nous avons donc choisi un temps d'exposition de 10 s pour chaque image filtrée et 0.5 s pour les images ZL et les images TEM (non-filtrées). Quatre séries d'images (une série Zéro Loss, une série TEM et deux séries d'images filtrées) ont été enregistrées en variant l'angle de tilt à l'intérieur d'une plage angulaire relativement réduite ($\pm 60^\circ$, imposée par la configuration du porte objet cryogénique). La Figure 5.14 : présente trois images, en particulier la ZL et les deux images filtrées, acquises au même angle de tilt. Précisons que les images filtrées ont été ensuite alignées pour corriger une éventuelle dérive de l'objet durant leur acquisition en utilisant une procédure d'alignement standard (voir le chapitre II).

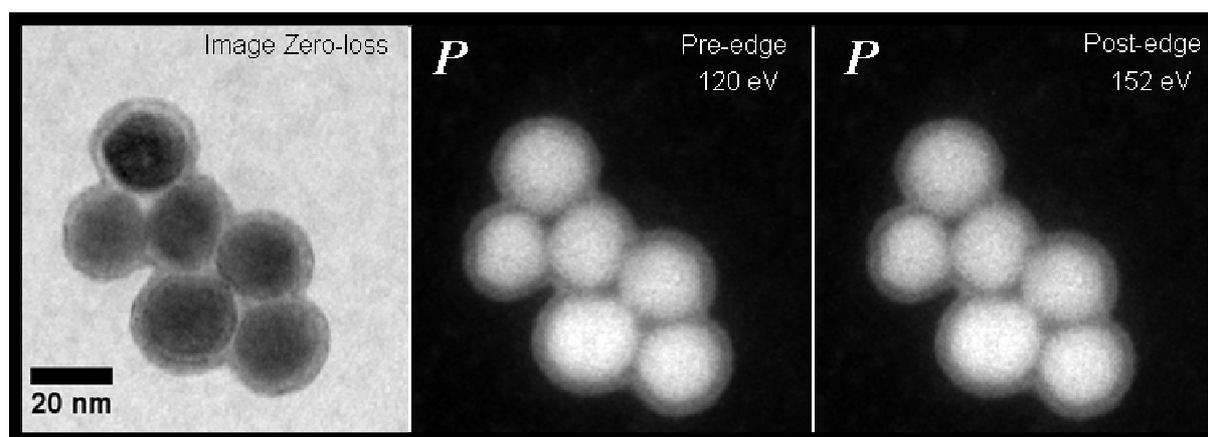


Figure 5.14 : Trois images filtrées (« ZéroLoss », « Pre-edge » et « Post-edge ») enregistrées en mode tomographique, présentées dans l'ordre de leur enregistrement et appartenant toutes au même angle de tilt (0°). Les deux dernières sont des images filtrées enregistrées au voisinage du seuil L_{23} du P ; les positions des fenêtres énergétiques utilisées pour acquérir ces images sont indiquées sur chacune des images.

Sachant que le calcul des cartographies chimiques 2D du P doit être réalisé à partir uniquement de deux images filtrées, nous avons fait appel à une méthode proposée par Leapman et al.¹⁴ et testée pour cet élément. Ainsi, l'intensité dans les cartographies chimiques 2D peut s'exprimer en fonction des intensités dans les images filtrées acquises avant et après seuil par la relation :

$$I_{\text{signal}} = I_{\text{post-edge}} - K * I_{\text{pre-edge}}$$

où le facteur K est une constante qui traduit la variation du fond du spectre au niveau du seuil d'ionisation du P. Pour la déterminer, il suffit de considérer le rapport des intensités dans les deux images filtrées dans une zone où il n'y a pas de P ; à ce sujet, nous avons évidemment considéré la membrane de carbone qui supporte les nanoparticules. La question qui se pose ici concerne la variation de cette constante K avec l'épaisseur. Pour obtenir une première information à ce sujet, nous avons comparé deux images ; la première est calculée en faisant le rapport $\frac{I_{\text{post-edge}}}{I_{\text{pre-edge}}}$ pixel par pixel et traduit la variation spatiale de cette constante K ; la

deuxième est une carte d'épaisseur obtenue à partir des images ZL et TEM, et traduit la variation du rapport t/λ (où t est l'épaisseur et λ le libre parcours moyen inélastique). En comparant les deux paramètres considérés au niveau de la même zone de la membrane de carbone pour différents angles de tilt, nous pouvons tracer la variation de K avec le rapport t/λ . Les points correspondants (indexés par 1, 2, 3, 4 pour quatre angles de tilt) sont

représentés dans la Figure 5.15 et ne montre pas vraiment de variation significative de cette constante avec l'épaisseur dans le cas de la membrane de carbone. En regardant maintenant ce qui se passe au niveau de la particule, la valeur du rapport t/λ pour l'angle de tilt 0° est égale à 0.28 (voir le point 5 représenté en orange), on est donc au dessus du domaine d'épaisseurs sondées précédemment (avec t/λ entre 0,1 et 0.2). Précisons que pour l'angle de tilt le plus élevé on n'obtient pas une valeur beaucoup plus grande au niveau de la particule (cette fois-ci on a 0.36), en sachant que pour la particule sphérique il n'y a pas de variation d'épaisseur avec l'angle de tilt. Deux observations découlent de cette analyse : tout d'abord, on sonde encore le domaine des faibles épaisseurs avec un maximum du rapport t/λ de 0.36 à 60° ; ensuite le facteur K reste quasiment constant jusqu'à $t/\lambda = 0.2$. Ceci étant donné, l'hypothèse que nous pouvons faire à ce stade est de considérer, en première approximation, que ce facteur K reste égal à 0.43, valeur déduite au niveau de la membrane, sur l'intégralité des épaisseurs sondées.

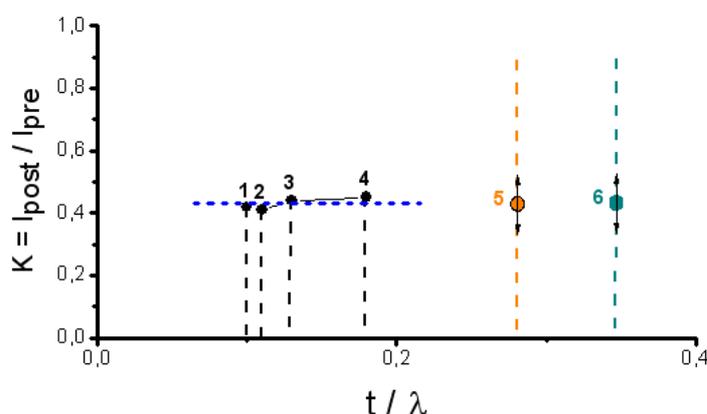


Figure 5.15 : La dépendance du facteur K avec le rapport t/λ ; les deux ont été calculés pour la même zone de la membrane de carbone à quatre angles de tilt différents (les points 1, 2, 3, 4) et au niveau de la particule pour les angles de tilt minimum (le point 5) et maximum (le point 6).

Le facteur K a été défini comme étant le rapport entre les intensités des images acquises après et avant le seuil d'ionisation du P. t représente l'épaisseur et λ le libre parcours moyen des électrons.

Avec une valeur du facteur K égale à 0.43 et en utilisant la relation ci-dessus, les cartographies chimiques 2D du P ont été calculées pour tous les angles de tilt. Trois images typiques correspondantes extraites de deux séries de tilt (la Zéro Loss et celle des cartographies 2D du P) sont illustrées dans la Figure 5.16.

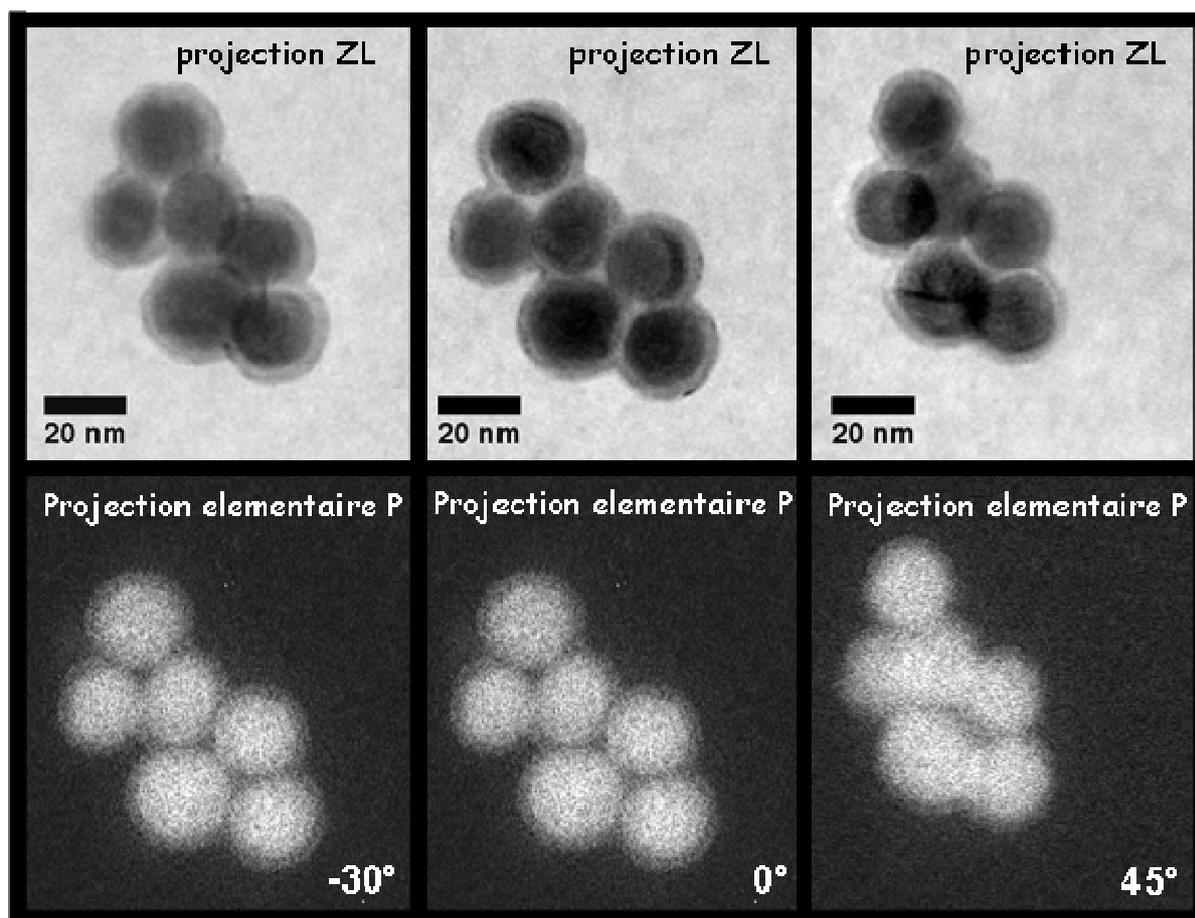


Figure 5.16 : Exemples typiques d'images ZL et de cartographies chimiques 2D extraites des séries de tilt correspondantes, pour trois angles d'inclinaison.

Pour aligner les images appartenant aux différents angles de tilt, nous avons tout d'abord aligné les images de la série ZL, qui présentent un meilleur rapport signal sur bruit (SNR) et ensuite les paramètres d'alignement ont été appliqués à la série des cartographies 2D du P. Ces deux séries de tilt corrélées spatialement ont donné lieu par reconstruction à deux volumes qui sont aussi corrélés : le volume ZL, qui traduit la variation de la densité moyenne dans la particule et le volume chimique du P représentatif de sa distribution spatiale à 3D. En superposant les deux volumes pour bénéficier de la meilleure définition de l'objet dans la reconstruction ZL, on obtient une cartographie 3D « relative », qui traduit la variation à 3D du signal du P par rapport à celui donné par l'ensemble de la particule. Trois sections longitudinales correspondantes extraites des trois reconstructions, perpendiculairement à la direction du faisceau incident à 0° de tilt sont illustrées dans la Figure 5.17.

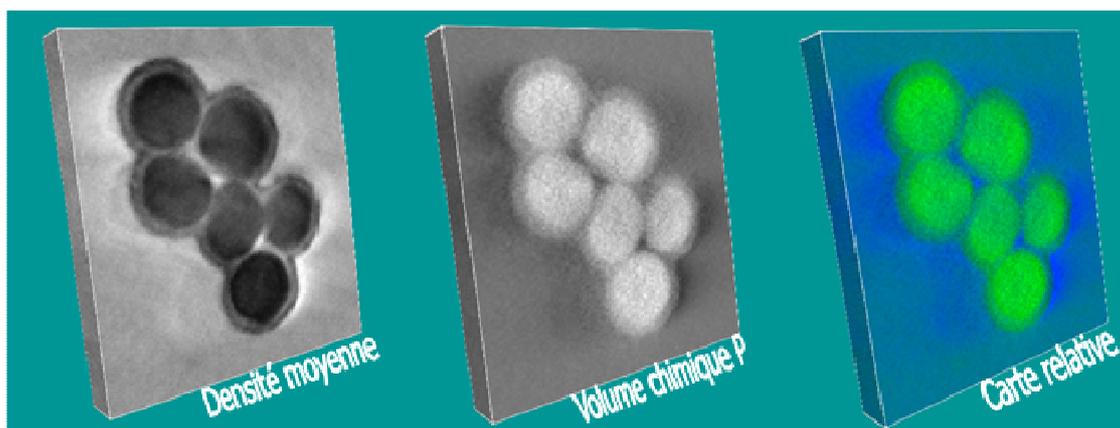


Figure 5.17 : Sections longitudinales extraites à la même profondeur des trois reconstructions : la reconstruction ZL (représentative de la densité moyenne), la reconstruction « chimique » du P (qui traduit sa distribution spatiale), et la reconstruction 3D « relative » obtenue en superposant les deux premières avec des couleurs différentes (le phosphore en vert et la densité moyenne en bleu).

En analysant les volumes reconstruits plusieurs informations concernant la morphologie de la particule et les caractéristiques de l'interface ont été obtenues. Plus précisément, en analysant tout d'abord la reconstruction de la densité moyenne, nous avons constaté que la forme externe des nanoparticules est bien sphérique et que la couronne garde la même structure que le cœur. Ensuite, on s'est intéressé à l'analyse de la distribution spatiale du P, en visualisant la reconstruction élémentaire du P section par section (Figure 5.17). Nous pouvons constater que les pixels qui définissent la couronne, qu'on identifie facilement avec la reconstruction ZL, ont une intensité bien plus faible que ceux de l'intérieur, qui est de plus comparable à l'intensité des pixels correspondant au vide. Ceci ressort encore mieux si l'on analyse la même section extraite de la reconstruction « relative », dans laquelle les intensités des deux sont superposées avec des couleurs différentes ; en effet, dans celle-ci on bénéficie de l'avantage d'une comparaison directe entre l'appartenance des pixels au cœur, à la couronne ou au vide et l'intensité du signal chimique du P. Nous pouvons donc considérer à ce stade que le P n'est pas présent (ou très peu présent) dans la couronne et que sa distribution est homogène à l'intérieur de la membrane, en accord avec l'existence de la phase Ni_2P de stœchiométrie bien définie. Rappelons ici que ce sont les deux buts qu'on s'est fixé au départ lorsqu'on a choisi d'analyser ce système.

Il est important de rappeler que, pour extraire ces informations de nature chimique, la méthodologie de travail choisie a été d'utiliser la tomographie EFTEM, mêmes si les observations bidimensionnelles pourraient également apporter une partie des informations souhaitées. À ce sujet, pour mieux illustrer le gain d'information obtenu en passant d'une cartographie chimique 2D à la reconstruction 3D élémentaire correspondante, nous pouvons

comparer les signaux chimiques que les deux contiennent. Considérons une cartographie chimique 2D extraite de la série de tilt correspondante et une section longitudinale extraite de la reconstruction élémentaire du P, pour la même direction d'observation (Figure 5.18). En comparant les profils d'intensité tracés le long d'une ligne qui traverse deux nanoparticules sur les deux images, plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, le rapport signal sur bruit (SNR) dans la section extraite de la reconstruction est plus grand que celui correspondant sur la cartographie 2D élémentaire ; ceci facilite l'attribution des pixels appartenant à la couronne à des zones dans lesquelles le phosphore serait absent. À titre d'exemple, si on regarde la zone entre les deux particules dans laquelle les deux couronnes sont en contact, il est bien plus évident que le P est absent en analysant le profil d'intensité de la section que celui tracé sur la cartographie 2D. Ensuite, au niveau du cœur de la nanoparticule, le signal chimique du P définit un palier dans le profil tracé sur la section (traduisant ainsi le fait que sa distribution est constante, tandis que sa variation sur la cartographie 2D est plus difficilement interprétable.

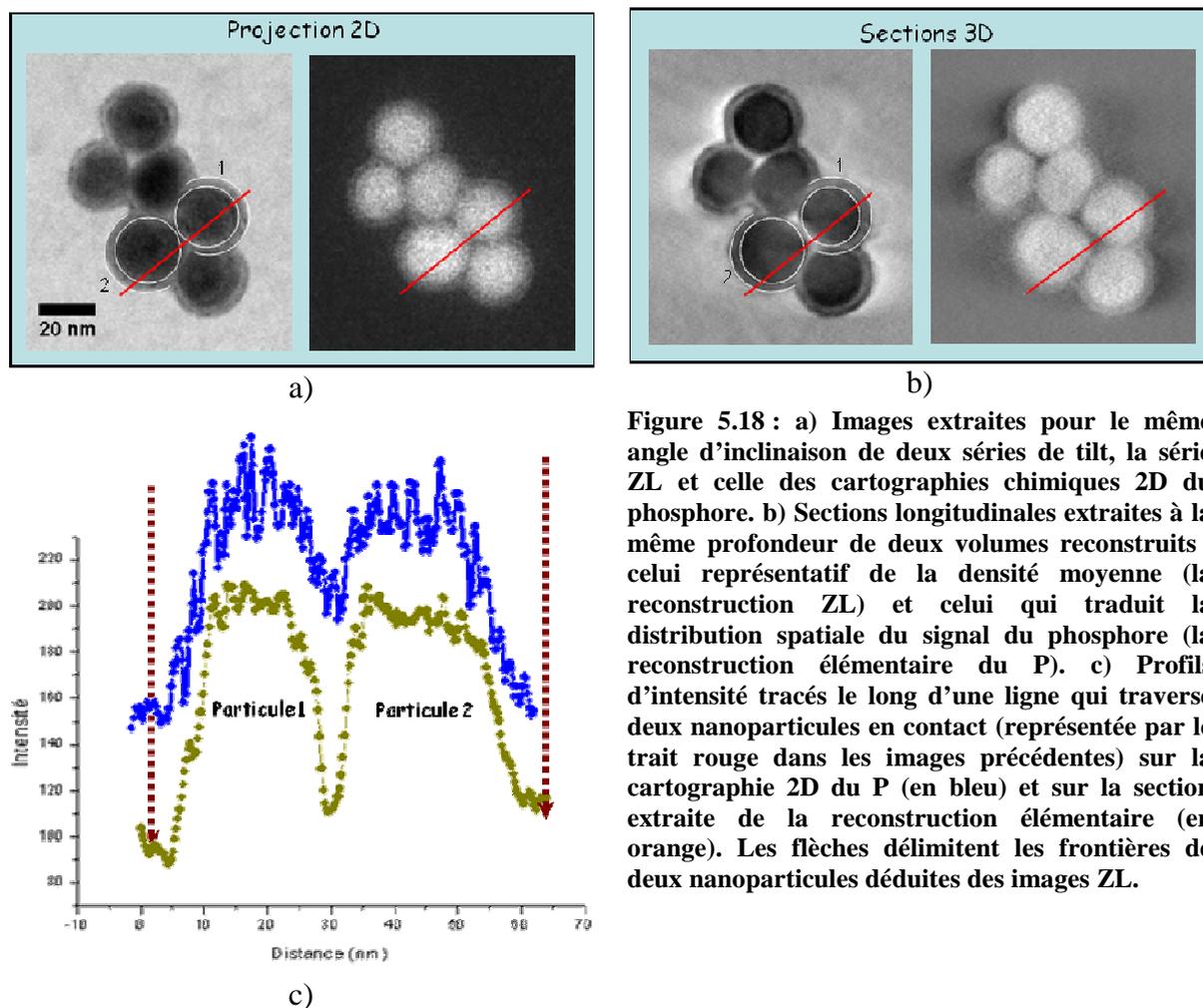


Figure 5.18 : a) Images extraites pour le même angle d'inclinaison de deux séries de tilt, la série ZL et celle des cartographies chimiques 2D du phosphore. b) Sections longitudinales extraites à la même profondeur de deux volumes reconstruits : celui représentatif de la densité moyenne (la reconstruction ZL) et celui qui traduit la distribution spatiale du signal du phosphore (la reconstruction élémentaire du P). c) Profils d'intensité tracés le long d'une ligne qui traverse deux nanoparticules en contact (représentée par le trait rouge dans les images précédentes) sur la cartographie 2D du P (en bleu) et sur la section extraite de la reconstruction élémentaire (en orange). Les flèches délimitent les frontières de deux nanoparticules déduites des images ZL.

Conclusions de l'étude par tomographie des nanoparticules Ni₂P/Ni

Du point de vue de la compréhension de ce système de type cœur-couronne, l'étude par tomographie EFTEM nous a permis d'obtenir des informations spatiales (résolues à 3D) sur les différentes caractéristiques de ces nanoparticules. Tous d'abord du point de vue morphologique, nous avons vérifié que ces nanoparticules ont une forme externe sphérique et que leurs composants de cœur (Ni₂P) présentent la même forme. Ensuite, en analysant la reconstruction 3D élémentaire du phosphore, nous avons montré qu'il est absent de la couronne et est distribué de manière homogène dans le cœur, en accord avec l'existence du composé Ni₂P de stœchiométrie bien définie. Même si certaines de ces informations seraient également accessibles à partir des observations 2D, l'analyse d'une reconstruction 3D est plus pertinente grâce à la redondance d'information et au fait que le signal est résolu à 3D.

Concernant la mise en œuvre de la tomographie qui combine ici la capacité de la tomographie de résoudre une information à 3D avec la sélectivité chimique et l'observation à froid, cette étude peut être considérée comme une première dans le monde des nanomatériaux et ouvre des perspectives intéressantes pour l'étude des matériaux hybrides.

Références Bibliographique de chapitre

- 1 Kou X., Ni W., Tsung C., Chan K., Lin H., Stucky G., Wang J., Small, **2007**, 3, 12, 2103.
- 2 Liu M., Guyot-Sionnest P., Lee T.-W., Gray S. K., Phys. Rev. B, **2007**, 76, 235428.
- 3 Li S., Pedano, M. L.; Chang, S-H.; Mirkin, C. A.; Schatz, G. C., *Gap Structure Effect on Surface-Enhanced Raman Scattering Intensities for Gold Gapped Rods*, Nano Lett., **2010**, 10, 1722.
- 4 Liu M, Guyot-Sionnest P., *Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids*, J. Phys. Chem. B., **2005**, 109, 22192.
- 5 Burgin J., Liu M., Guyot-Sionnest P., *Dielectric Sensing with Deposited Gold Bipyramids*, J. Phys. Chem. C, **2008**, 112, 19279
- 6 Liu M, Guyot-Sionnest P., *Preparation and optical properties of silver chalcogenide coated gold nanorods*, J.Mater. Chem., **2006**, 16, 3942.
- 7 Nikoobakht B., el-Sayed M., *Evidence for Bilayer Assembly of Cationic Surfactants on the Surface of Gold Nanorods*, Langmuir, **2001**, 17, 6368.
- 8 Sau T., Murphy C., *Self-Assembly Patterns Formed upon Solvent Evaporation of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Gold Nanoparticles of Various Shapes*, Langmuir, **2005**, 21, 2923.
- 9 Liu M., Guyot-Sionnest P., J. Phys. Chem. B, **2005**, 109,22192
- 10 Oyama S. T., T. Gott, H. Zhao, and Y. Lee, *Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review*, Catalysis Today, **2009**, 143, 94.
- 11 Li J., Ni Y., Liao K., and Hong J., *Hydrothermal synthesis of Ni₁₂P₅ hollow microspheres, characterization and photocatalytic degradation property* Journal of Colloid and Interface Science, **2009**, 332, 231.
- 12 Carenco S., Le Goff X., Roiban L., Ersen O., Boissiere C., Sanchez C., Mezailles N., *Advanced Magnetic Nanocermets through Nanoscale- induced Phase Segregation*, in publication, 2011.
- 13 Aronova M. A., Kim Y. C., Zhang G., Leapman R. D., *Quantification and thickness correction of EFTEM phosphorus maps*, Ultramicroscopy , **2007**, 107, 232-244.
- 14 Aronova M. A., Kim Y. C., Harmon R., Sousa A. A., Zhang G., Leapman R. D., *Three-Dimensional elemental mapping of phosphorus by quantitative electron spectroscopic tomography QuEST*, journal of Structural biology, **2007**, 160, 35-48.

Conclusions et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur le développement et l'adaptation à l'étude des nanomatériaux de différents modes de travail en microscopie électronique qui peuvent être couplés avec une approche tomographique. Il s'agit en particulier du mode champ clair en mode parallèle, dont l'utilisation était déjà bien maîtrisée, des modes champ sombre annulaire et champ clair en mode balayage du faisceau, qui se sont avérés très utiles pour l'étude des matériaux cristallisés de petite taille, et finalement du mode imagerie filtrée, un nouveau mode qui permet d'accéder à la sélectivité chimique. Leur application à l'étude de trois familles de nanomatériaux considérées dans ce travail de thèse a permis de résoudre leur caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques à trois dimensions et d'obtenir des informations tout à fait originales, inaccessibles par d'autres techniques de caractérisation. D'autre part, nous avons montré que l'utilisation combinée de plusieurs modes de tomographie en association avec d'autres méthodes d'investigation est la plupart du temps indispensable pour permettre la caractérisation complète des nanomatériaux étudiés et de remonter à leur propriétés.

Concernant l'application de la tomographie à la famille des nanomatériaux à base de carbone (le carbure de silicium et les nanotubes de carbone dopés à l'azote), elle nous a permis d'obtenir des informations cruciales concernant le lien entre leurs caractéristiques 3D morphologiques et chimiques. Plus précisément, dans le cas du premier système (le SiC), nous avons mis en évidence l'existence d'un degré d'oxydation sélectif de la surface exposée des pores, en fonction de l'accessibilité depuis l'extérieur à ce réseau poreux. Pour les nanotubes de carbone dopés à l'azote, le résultat le plus surprenant a été l'observation d'un changement de morphologie des tubes (d'une morphologie tubulaire à une morphologie prismatique) au fur et à mesure que la concentration en atomes d'azote dopant les tubes augmente.

La deuxième famille d'échantillons étudiée a concerné les systèmes de nanoparticules individuelles ou organisées en super-réseau ; dans ce cadre, nous nous sommes attachés à obtenir des informations morphologiques, cristallographiques de surface et d'organisation spatiale des nanoparticules dans les super-réseaux. Concernant le premier système étudié, en particulier les

nanoparticules de CeO₂ de différentes morphologies, la tomographie électronique nous a permis de résoudre les caractéristiques suivantes : leur forme externe, leur cristallographie de surface et les caractéristiques du réseau poreux présent dans la morphologie de type bâtonnet. En revanche, pour l'étude des nanoparticules de Pt organisées en super-réseau, nous avons amplement profité de la possibilité qu'offre la tomographie électronique d'apporter des informations très variées et à des échelles multiples. Dans un premier temps, elle nous a permis d'associer à la forme externe d'une nanoparticule (de taille 5 nm) un octaèdre tronqué et de créer une modélisation à l'échelle atomique de celle-ci. Ensuite, appliquée à un fragment du super-réseau, une analyse quantitative de l'ordre à longue distance (type de réseau, défauts etc) a été possible à travers le calcul d'une fonction de distribution des distances ; nous avons ainsi réussi à corréler une information cristallographie concernant le super-réseau (tétragonalisation de la maille cfc) à la forme externe de la particule, à travers la manière dans laquelle ces particules s'empilent.

Pour la dernière famille d'échantillons étudiée concernant des nanostructures de type cœur-couronne, il s'agissait d'identifier les morphologies des deux composants ou de résoudre sélectivement leur composition chimique. Dans le cas des nanoparticules cœur-couronne Au-Ag, l'analyse par tomographie a montré que la morphologie du cœur d'Au est de type bipyramidal avec une symétrie hexagonale à la base qui devient elliptique vers les sommets ; concernant les caractéristiques de la couronne, nous avons montré que son épaisseur varie avec la distance par rapport à la base de la bipyramide, variation qui ne dépend pas réellement de l'épaisseur du dépôt. Enfin, pour les nanoparticules de type cœur-couronne Ni₂P-Ni, l'application de la tomographie analytique a permis, du point de vue de la compréhension du système, de confirmer l'absence du phosphore dans la couronne et sa répartition homogène à l'intérieur du cœur ; d'autre part, du point de vue du développement de la méthode, la faisabilité des expériences couplant une approche tomographie, l'imagerie chimique et l'observation à froid a été démontrée sur les matériaux, ce qui ouvre des nombreuses perspectives concernant son application sur des matériaux hybrides qui sont généralement sensibles aux dégâts d'irradiation électronique.

En conclusion, nous avons montré à travers les différentes études combien il est important d'obtenir des informations résolues spatialement sur les nanomatériaux et nano-objets étudiés de nos jours, afin de pouvoir comprendre et contrôler leurs propriétés d'intérêt dans des

applications spécifiques. En plus des résultats de premier ordre obtenus, la partie originale de la thèse a été d'une part, l'illustration de l'ensemble des potentialités de la tomographie électronique utilisée dans ses différents modes et d'autre part, la mise en place des méthodes spécifiques permettant d'analyser conjointement l'ensemble des résultats obtenus. S'agissant de la tomographie EFTEM et la tomographie à froid, techniques d'investigation originales dans le domaine des matériaux notre travail apporte une contribution importante à son implémentation dans ce domaine et ouvre des nombreuses perspectives d'applications.

Je présente pour terminer un rapide état des lieux des derniers développements en tomographie, ainsi que de ses perspectives d'application. Tout d'abord, nous évoquons la possibilité de développement de la tomographie par imagerie filtrée mais avec des séries enregistrées dans le domaine de pertes proches pour obtenir des cartographies 3D des plasmons. Ensuite, d'autres développements concernent la possibilité d'analyser en routine des échantillons fragiles, grâce à l'apparition des porte-objets cryogéniques pour la tomographie. Des porte-objets spécifiques permettant de réaliser une rotation sur 360° et ainsi réduire les artefacts induits par la zone aveugle sont aussi en cours de développement. Finalement, de nouveaux algorithmes de calcul ont apparu, comme les algorithmes discrets, et aussi des nouveaux logiciels capables d'exploiter les fortes puissances de calcul des nouveaux ordinateurs. Mais un projet d'envergure verra certainement le jour dans un avenir proche : la tomographie analytique à résolution atomique utilisant des séries d'images à haute résolution et des algorithmes de reconstruction capable de prendre en compte le caractère discret de la matière.

SOMMAIRE DES ANNEXES

Annexe 1 : Calibrations pour la tomographie électronique en mode champ claire.....	242
Annexe 2 : Différents modes de la camera utilisées pour l'acquisition d'une série d'images en mode BF.....	244
Annexe 3 : Différents modes de la camera utilisées pour l'acquisition d'une série d'images en mode balayage STEM.....	245
Annexe 4 : Localisation des NPs de Fe ₃ O ₄ dans la porosité du SiC (SiC_EtOH)	246
Annexe 5 : Etude morphologique des nanoparticules CeO ₂ de morphologie cubique.....	248
Annexe 6 : Géométrie des sommets et de coins de nanoparticule de CeO ₂ de morphologie de type bipyramidale.....	250
Annexe 7 : Etude morphologique des nanoparticules de CeO ₂ de morphologie de type bâtonnet	253

Annexe 1 : Calibrations pour la tomographie électronique en mode champ clair

Pour que le logiciel de tomographie soit capable de corriger automatiquement les déplacements physiques de l'objet pendant l'acquisition, une procédure de calibration est nécessaire avant de démarrer une acquisition. Il s'agit en fait de déterminer une relation précise entre les valeurs des paramètres à corriger, notamment la mise au point de l'objet et la position, de son image dans le plan d'observation, qui sont calculés par le logiciel tout au long de l'acquisition, et les paramètres de l'optique du microscope, en particulier, les courants dans les différentes lentilles - condenseur, objectif et lentille de projection. La démarche à suivre peut être identifiée dans la fenêtre « Calibration » de l'interface graphique du logiciel de tomographie. Elle contient cinq étapes (voir Figure A.1), chacune attribué a un certain type de réglage, qui doivent être parcourues afin de calibrer la réponse du microscope aux commandes transmises par le logiciel de tomographie pour pouvoir ensuite corriger les variations en x, y, z du centre de l'objet entre deux angles de tilt consécutives.

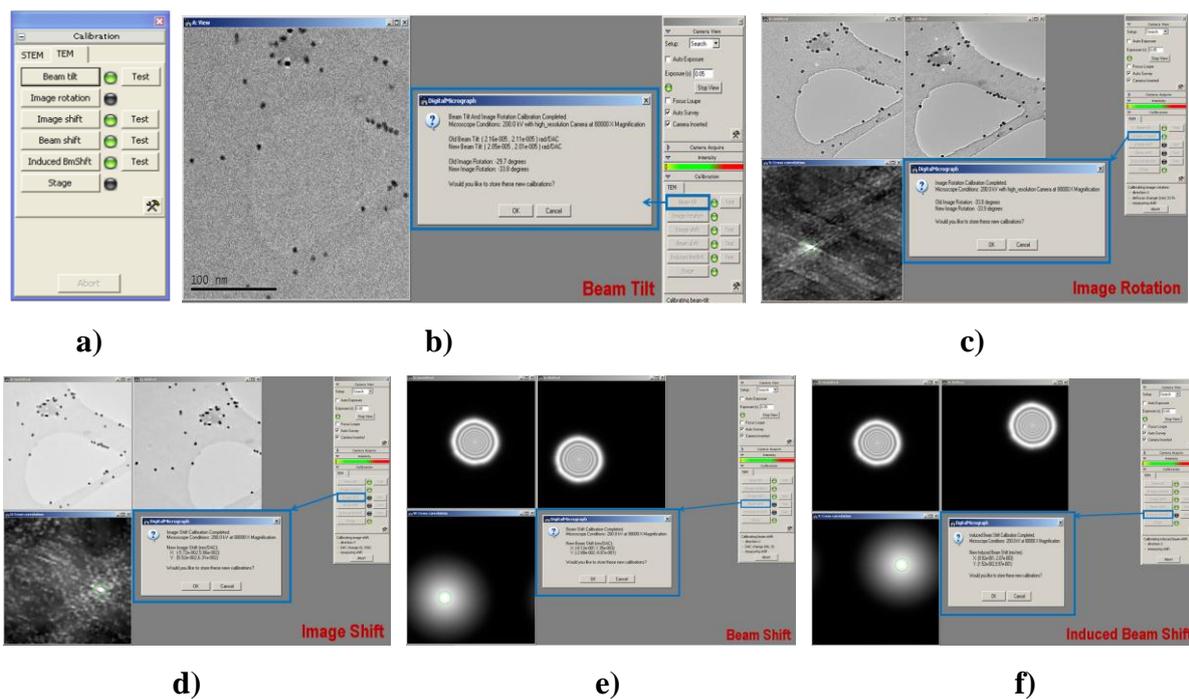


Figure A.1: a) Fenêtre « Calibration » avec b), c), d), e), f) la description détaillée de chaque étape qui doit être parcourue afin de calibrer la réponse du microscope aux commandes transmises par le logiciel de tomographie pour corriger les variations en x, y, z du centre de l'objet entre deux angles de tilt.

Le premier réglage consiste à calibrer l'inclinaison du faisceau électronique « *Beam Tilt* » (Figure A.1b)). Dans cette étape, un changement progressif du courant est appliqué dans les lentilles qui agissent sur l'inclinaison du faisceau (deuxième système de bobines défectrices de la lentille condenseurs) afin de pouvoir calculer la variation du courant qui doit

être appliqué à la lentille objective afin de pouvoir donner à chaque angle d'inclinaison une image qui soit à la bonne focalisation.

Les deux suivantes réglages, consistent à calibrer d'une part la rotation de l'image « *Image Rotation* » et d'autre part ses déplacements en x et y « *Image Shift* » (Figure A.1c) et d). Ici également un changement progressif du courant est appliqué dans les lentilles projecteurs afin de pouvoir estimer la variation du courant qui doit être appliquée à la lentille objective pour pouvoir donner à chaque angle d'inclinaison une image qui soit à la bonne focalisation.

Les deux derniers réglages à faire, « *Beam Shift* » et « *Induced Beam Shift* », concernent le déplacement du faisceau. Elles doivent être réalisées en utilisant une diaphragme condenseur petite, dans notre cas c'est la diaphragme CL4, avec le faisceau très condensé afin de pouvoir occuper que le centre de l'image. Ensuite il est recommandé que ces deux réglages ne se fassent pas sur l'objet et de préférence dans un trou. Ici pareil que pour les autres réglages il y a un changement progressif du courant dans le premier système de bobines défectrices de la lentille condenseur afin de pouvoir calculer la variation du courant qui doit être appliqué à la lentille objective afin de pouvoir enregistrer à chaque angle de tilt une image qui soit à la bonne focale.

Annexe 2 : Différents modes de la camera(UltraScan) utilisées pour l'acquisition d'une série d'images en mode BF

Autres paramètres à définir avant de démarrer l'enregistrement de la série d'acquisition ce sont les paramètres de la camera. Quatre à nombre ils sont utilisés pendant l'enregistrement d'image à chaque angle de tilt lors du démarrage de l'acquisition. Chaque étape faite pendant l'acquisition, rattrapage de l'objet et réglage du focus, utilisent un des différents modes de travail de la camera. Ainsi les corrections concernant les rattrapages de l'objet sont faites en mode « *Tracking* » de la camera avec un temps d'exposition très court (une ½ seconde), celles pour le focus sont faites en mode « *Preview* » de la camera également avec un temps d'exposition très court. On souligne ici que les réglages du focus peuvent être faits au choix soit sur toute l'image soit que sur le centre de l'image. L'enregistrement de l'image est fait en mode « *Record* » de la camera pour un temps d'exposition entre 1 et 1,5 secondes en utilisant pour la taille de l'image le nombre maximale de pixels. Le temps d'exposition dépend aussi de la dose appliquée à l'objet. Le mode « *Search* » de la camera nous donne l'image en temps réel de l'objet étudié.

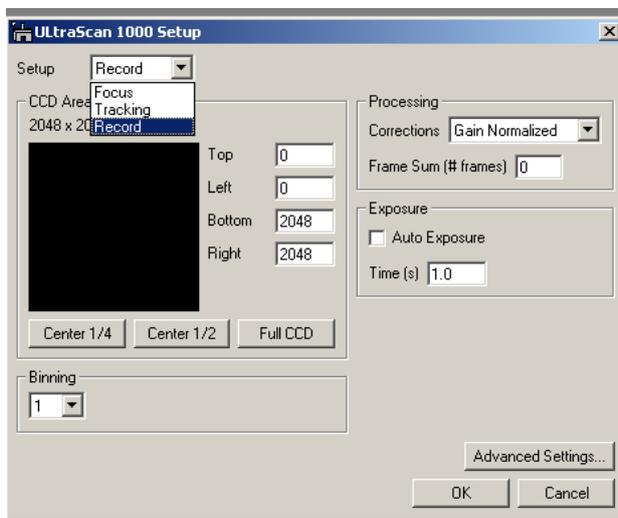


Figure A. 2 : Fenêtre illustrant les paramètres de la camera UltraScan utilisée pour l'enregistrement de la série de projections en mode champ clair. a) fenêtre illustrant le mode *SEARCH* de la camera ;b) fenêtre illustrant les modes *TRACKING*, *FOCUS* et *RECORD* de la camera.

Annexe 3 : Différents modes de la camera(DigiScan) utilisées pour l'acquisition d'une série d'images en mode balayage STEM

Pareil comme pour le mode d'illumination parallèle lors du démarrage d'une série d'acquisition en mode balayage les étapes suivies afin de l'obtenir se font dans en utilisant les différents modes de travail de la camera DigiScan. C'est modes sont illustrées dans la Figure A. 3. Ici également le mode « *Search* » est utilisé pour faire le rattrapage de l'objet en X et Y ; le mode « *Preview* » concerne plutôt les réglages concernant la focalisation et finalement le mode « *Record* » pour l'enregistrement de la série d'images. L'enregistrement des deux séries de tilt qui sont complémentaires et corrélées spatialement, une série en champ claire (STEM-BF) et une série en champ sombre (STEM-DF) nous oblige de ne pas pouvoir utiliser le nombre maximale de pixels de la camera DigiScan.

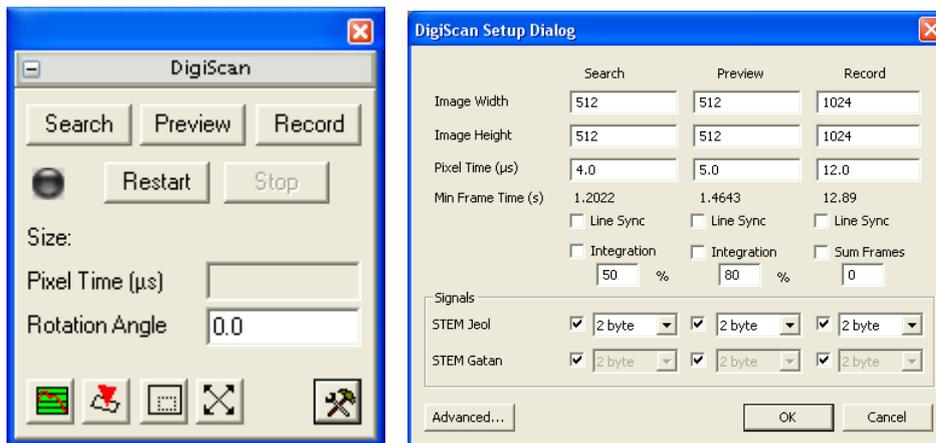


Figure A. 3 Fenêtre illustrant les paramètres de la camera DigiScan utilisée pour l'enregistrement de deux série de projections en mode champ sombre : les modes *SEARCH*, *PREVIEW* et *RECORD* de la camera.

Annexe 4 : Localisation des NPs de Fe₃O₄ dans la porosité du SiC (SiC_EtOH)

Afin de vérifier que la localisation des NPs dans la porosité bimodale du SiC dépend essentiellement du type de solvant utilisé et de sa tension de surface, une étude complémentaire a été effectuée. Pour ce faire, nous avons considéré des nanoparticules de Fe₃O₄ insérées dans la porosité du SiC en utilisant pour préparer la solution contenant le précurseur des NPs l'éthanol comme solvant. Une fois encore, pour déterminer la localisation des NPs nous avons utilisé la tomographie en TEM champ clair. Il est important de préciser ici que dans ce cas le contraste TEM entre les NPs de Fe₃O₄ et le support de SiC devient un peu faible pour séparer clairement leurs contributions. Ceci complique la procédure de segmentation du volume et rend ainsi difficile la mise en place d'une analyse quantitative de l'ensemble NPs – support, afin de déterminer à travers une étude statistique les caractéristiques des NPS.

Comme pour les autres systèmes, les observations réalisées par microscopie classique sont capables de dévoiler la structure poreuse du composé SiC (voir la Figure A. 4), mais ne permettent pas pour ce système en particulier de mettre en évidence la présence des NPs de Fe₃O₄. En effet, ces nanoparticules sont beaucoup moins contrastées que celles de Pd par rapport au support de SiC, en raison d'un numéro atomique moyen beaucoup plus faible, pour pouvoir les observer dans les images TEM, surtout si l'épaisseur du grain étudié est relativement grande. En revanche, en analysant le volume de ce grain reconstruit par tomographie, la redondance de l'information apportée par l'utilisation d'une série d'images fait qu'on peut les distinguer par rapport au support de SiC, même si la différence de numéro atomique moyen avec celui-ci n'est pas très grande. Plus particulièrement, comme on peut l'observer dans la Figure A. 4 b) qui présente une section longitudinale extraite de la reconstruction d'un agrégat, les NPs de Fe₃O₄ ont cette fois-ci des tailles plus petites que celles des NPs de Pd et se trouvent localisées essentiellement dans le sous-réseau poreux défini par les pores enfermées à l'intérieur des grains individuels de SiC. Par conséquent, du point de vue de la localisation spatiale des NPs, on se retrouve dans la même situation que précédemment : en utilisant comme solvant l'éthanol qui a une faible tension de surface, la solution contenant le précurseur des NPs va tout d'abord mouiller les deux surfaces ; ensuite durant l'évaporation du solvant, elle va se retirer au fur et à mesure dans les pores R_{pores} , ce qui aura comme résultat un dépôt préférentiel des NPs dans cette porosité.

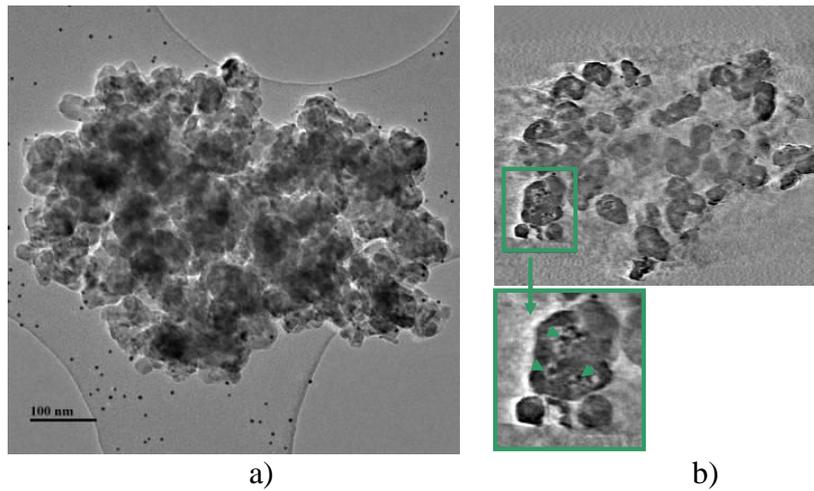


Figure A. 4: a) Image TEM classique du matériau $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiC}$, extraite de la série de tilt enregistrée en mode tomographie champ clair qui a été utilisée ensuite pour le calcul de la reconstruction 3D de cet agrégat. b) Slice extraite de la reconstruction, choisie pour traverser quelques pores des sous-réseaux R_{pores} et C_{pores} , avec un zoom pris au niveau d'un pore du sous-réseau R_{pores} ; les deux images illustrent le dépôt préférentiel des particules de Fe_3O_4 dans ce sous-réseau.

Ce résultat a été utilisé pour compléter les études précédentes réalisées sur le système Pd/SiC et valide l'hypothèse selon laquelle la localisation des nanoparticules à l'intérieur de la porosité bimodale du SiC est fortement liée au type de solvant utilisé pour l'imprégnation.

Annexe 5 : Etude morphologique des nanoparticules CeO₂ de morphologie cubique

A) Géométrie des coins et des facettes

Dans cette partie du travail le but était de pouvoir obtenir des informations plus pertinentes concernant la géométrie des coins et des facettes des nanoparticules de CeO₂ qui présentent une morphologie cubique. Pour ceci on a décidé d'analyser plus en détail les volumes reconstruits. Ainsi on a essayé dans un premier temps de mieux orienter le volume de la particule en utilisant les mesures à partir du centre de gravité pour le volume de notre objet. Ceci a été fait en utilisant la macro « Analyse Particles » du logiciel Image J. Une fois le centre de gravité de la particule déterminé on observe qu'afin d'avoir un volume bien orienté qui met en évidence la morphologie cubique on doit le tourner de 35° après l'axe Z, de -10° après l'axe X, de 18° après l'axe Y et ensuite encore de 2° après l'axe X. Une fois l'orientation du volume faite on a passé à l'analyse détaillée, section par section dans toutes les trois directions X, Y et Z.

Comme était expliqué dans le manuscrit, sachant que dans les sections individuelles le rapport signal sur bruit (SNR) n'est pas suffisamment important pour résoudre des petits détails morphologiques, nous avons proposé d'utiliser pour l'analyse, des projections calculées à partir de la reconstruction qui ont été calculées uniquement en considérant les parties de l'objet dans lesquelles les sections successives sont relativement identiques telles que les deux parties illustrées en traits bleus dans la Figure A. 5a). Les projections calculées dans les trois directions (x, y, z) en intégrant à chaque fois uniquement la partie centrale de la particule (zones « bleues ») sont représentées dans la Figure A. 5b). On note que dans la direction du faisceau électronique (z) les informations morphologiques sont moins bien résolues en raison de la présence de la zone aveugle dans la reconstruction. Une analyse quantitative de la variation de l'intensité dans ces sections « moyennes » devient ensuite possible, surtout dans le cas de la reconstruction HAADF pour laquelle l'intensité des images en raison de son unique dépendance à l'épaisseur, doit être constante. Les contours de l'objet délimités par les pixels correspondants aux forts gradients d'intensité ont alors été comparés à une forme géométrique « type » : le cube tronqué aux arêtes. Le bon accord entre les deux contours confirme les résultats précédents : la particule est de type cubique de facettes majoritaires {100}, avec des arêtes tronquées et des sommets faiblement tronqués (induits par les troncatures aux arêtes) ; les facettes minoritaires sont donc essentiellement de type {110}.

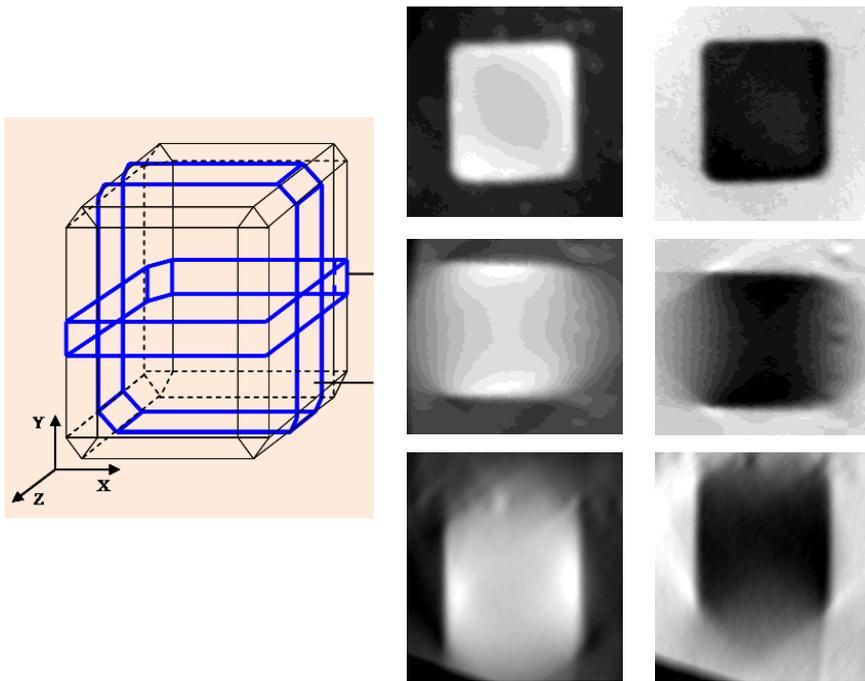


Figure A. 5 : Figure illustrant la comparaison entre la forme géométrique d'un cube tronqué aux arrêts et les projections calculées dans les trois directions x , y , z , à partir des deux volumes reconstruits (STEM-DF et STEM-BF) en considérant uniquement les parties centrales de la particule. En bleu sont illustrées les zones délimitant l'ensemble des sections XZ et YZ utilisées pour calculer les projections.

Comme on peut observer sur les images de la Figure A. 5 en analysant les projections on peut avoir accès aux troncatures aux arrêts. Elles sont bien visibles dans les projections dans le plan XY et moins visible dans les deux autre directions YZ et ZX. En utilisant ces sections centrales « moyennes », nous avons pu déterminer des valeurs exactes pour les dimensions de la particule dans les trois directions, L_x , L_y et L_z : 20, 21 et 22 nm. Comme ces valeurs sont légèrement différentes, nous pouvons considérer que la forme globale de la particule correspond plutôt à un parallélépipède

Annexe 6 : Géométrie des sommets et de coins de nanoparticule de CeO₂ de morphologie de type bipyramidale

a) Calcul de l'angle entre le plan basal et les facettes

Afin de vérifier que le type des facettes corresponde bien au celles de type (111), une analyse plus détaillée du volume reconstruit a été indispensable. Afin de pouvoir dévoiler le fait que les nanoparticules de l'ensemble étudié présentent une morphologie bipyramidale on a décidé de comparer leur morphologie qui a été obtenue à travers les études tomographiques avec la morphologie type d'une bipyramide parfaite de même taille. Pour ce faire la première étape a été d'isoler le volume de chaque nanoparticule étudiée. Une fois les particules isolées chaque volume a été étudié individuellement.

La deuxième étape était d'essayer de mieux orienter le volume de la nanoparticule obtenue d'une manière que le plan basal soit perpendiculaire à la direction d'observation. On a observé que pour le volume choisie pour avoir la symétrie carré il a fallu le tourner de -35° dans la direction x et de -2° dans la direction y. Une fois le volume orienté il a été coupé en deux sous-volumes afin d'obtenir deux pyramides avec une base commune.

Les coordonnées du premier sous-volume déterminées en utilisant les outils du logiciel ImageJ sont : $X_{\min}=7$, $X_{\max}=222$, $Y_{\min}=12$, $Y_{\max}=213$, $Z_{\min}=0$ et $Z_{\max}=116$, tandis que les coordonnées du deuxième sous-volume sont : $X_{\min}=7$, $X_{\max}=222$, $Y_{\min}=12$, $Y_{\max}=213$, $Z_{\min}=117$ et $Z_{\max}=231$. Ensuite, ces deux sous-volumes ont été projetés dans cette direction afin d'obtenir une vue de la particule dans ces deux directions, comme illustrée dans la Figure A. 6b), correspondant aux zones de forts gradients d'intensité), une analyse locale des caractéristiques du plan basal peut être réalisée. Plus particulièrement, nous avons constaté que deux coins de la particule sont tronqués et les deux autres plutôt arrondies, observation vérifiée également sur les trois autres particules. On a fait des profils d'intensité pour les deux sous-volumes on a pu calculer les angles ($\alpha_1 \rightarrow \alpha_8$) formés entre chaque facette et le plan basal, plus précisément les angles $\alpha_1 \rightarrow \alpha_4$ à partir du premier sous volume et les quatre suivantes $\alpha_5 \rightarrow \alpha_8$ à partir du deuxième sous-volume.

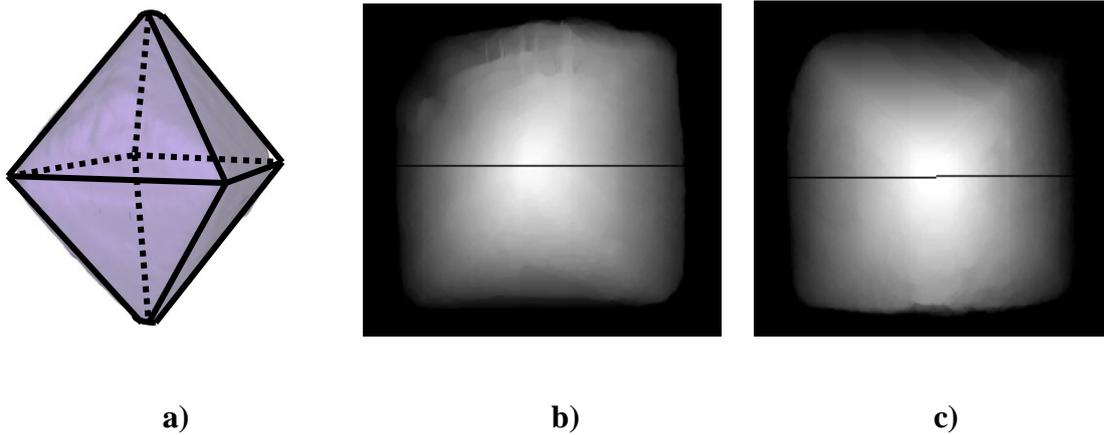
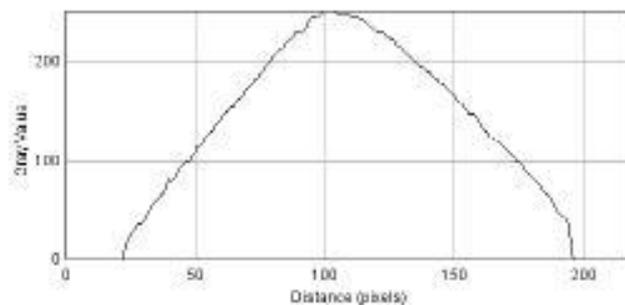
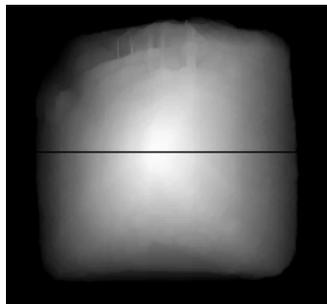


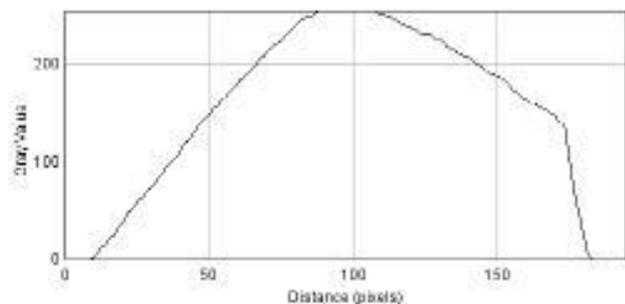
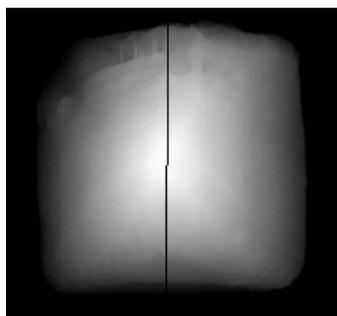
Figure A. 6 : a) Superposition de la modélisation de la nanoparticule obtenue a travers l'étude tomographique en violet avec la représentation d'une bipyramide parfaite (les trait noirs) ;b) et c) projections calculées des deux sous-volumes utilisée pour calculer les angles entre les facettes et le plan basal de la nanoparticule.

Calcul des angles $\alpha_1 \rightarrow \alpha_4$ à partir du premier sous-volume

Comme illustré dans le manuscrit en faisant de profils d'intensité en horizontale(a)) et en verticale(b)) nous avons calculé en utilisant la fonction trigonométrique tangente les quatre angles correspondant au premier sous-volume. En appliquant la tangente on a pu calculer $\alpha_1 = 55^\circ$ et $\alpha_2 = 55^\circ$ et $\alpha_3 = 52^\circ$ et $\alpha_4 = 51,1^\circ$. Cette variation de quelques degrés est due aux inhomogénéités de la surface de la nanoparticule, comme on peut observer dans les profils d'intensité correspondantes.



a)



b)

Figure A. 7 : Figure illustrant les profils des intensités horizontale a) et verticale b) faites pour le premier sous-volume afin des pouvoir calculer les angles $\alpha_1 \rightarrow \alpha_4$ formés entre le plan basal et chaque facette.

Calcul des angles $\alpha_5 \rightarrow \alpha_8$ à partir du premier sous-volume :

Pareil pour le deuxième sous-volume afin de pouvoir calculer la valeur correspondant aux autres quatre angles on a tracé des profils d'intensité horizontales et verticales. A partir de ces profils, illustrés dans la Figure A. 8 en utilisant ici aussi la fonction tangente on a réussi à déterminer les valeurs correspondant aux angles $\alpha_5 = 55^\circ$, $\alpha_6 = 54^\circ$, $\alpha_7 = 55^\circ$ et $\alpha_8 = 56^\circ$. Il faut remarquer ici également qu'on a l'effet de la déformation de la nanoparticule qui nous induit des petites variations dans la valeur obtenue pour les angles correspondantes.

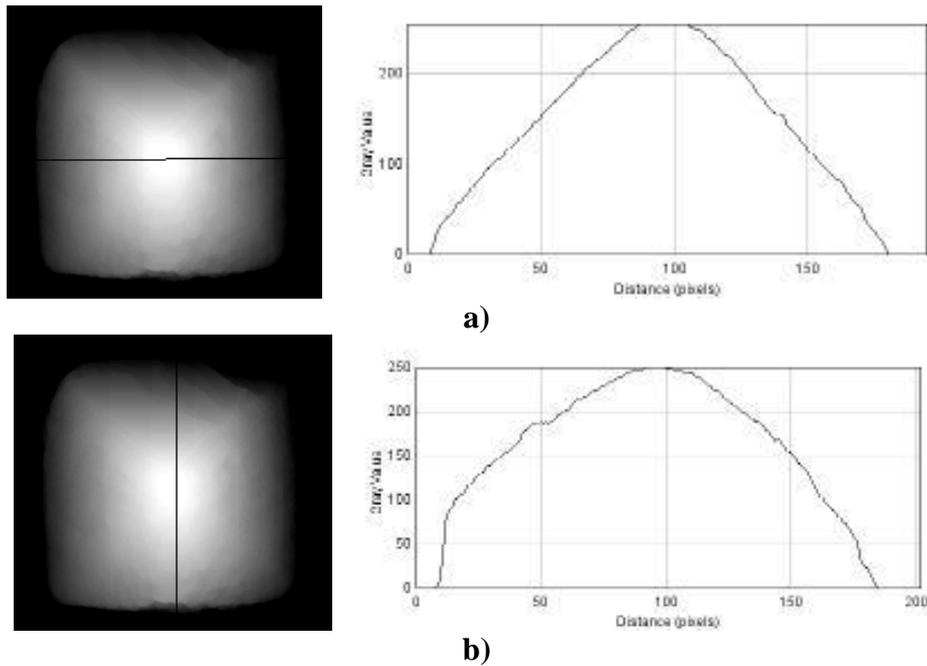


Figure A. 8 : Figure illustrant les profils des intensités horizontale a) et verticale b) faites pour le premier sous-volume afin des pouvoir calculer les angles $\alpha_5 \rightarrow \alpha_8$ formées entre le plan basal et chaque facettes.

Annexe 7 : Analyses des bâtonnets CeO₂

En utilisant une sonde très intense (spot-6C), une dispersion énergétique de 0.3 eV ainsi qu'un temps d'acquisition de 3sec/pixel dans le mode analytique(AMAG) du mode STEM on a réussi a enregistré des spectres EELS en mode « line profile » ainsi que les images HAADF correspondant au zones étudiées.

Pour les images filtrées en mode EFTEM on a utilisée le mode image du spectromètre avec un temps d'acquisition plus important (de l'ordre de quelques dizaines de secondes) car le seuil M_{5,4} de Cérium est assez lointain dans le spectre énergétique, plus précisément entre 883eV et 901 eV.