

Stéréoscopie en microscopie électronique en transmission : application aux nano-composites Or/Silice

Samir Benlekbir^{a,1}, Thierry Epicier^a, Boucar-Noël Diop^b, Stéphane Roux^b, Mégui Ou^a, Pascal Perriat^a

^a Laboratoire MATEIS, umr CNRS 5510, INSA de Lyon, 20 Av. Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex

^b Laboratoire LPCML, umr CNRS 5620, Université Lyon1, 10 rue André-Marie Ampère, 69622 Villeurbanne Cedex

Résumé – Une approche de stéréoscopie en microscopie électronique en transmission en mode STEM-HAADF est utilisée, afin de caractériser la distribution '3D' de nano-particules d'or dans des nano-composites Or/Silice, avec une résolution spatiale de quelques nanomètres. Cette approche présente un avantage par rapport à la tomographie, dans la mesure où elle nécessite d'acquérir moins d'images, et permet par conséquent un temps d'exposition de l'échantillon plus court. Le but est de mesurer avec précision des paramètres décrivant la géométrie de cette distribution, et de la relier aux conditions de synthèse des nano-composites.

1. Introduction

Le développement de nano composites or/silice présente un intérêt à la fois pour des études fondamentales en optique (transfert d'énergie entre le plasmon des particules d'or et d'éventuels colorants organiques encapsulés dans la silice) et des applications en médecine (en particulier l'hyperthermie par absorption par l'or des rayonnements IR). Chacun de ces aspects réclame un contrôle rigoureux de la morphologie de ces composites (pour ajuster la distance de transfert colorants/particule d'or ou contrôler la position énergétique du plasmon de surface). Pour une meilleure caractérisation de cette morphologie, nous avons développé un outil de stéréoscopie en microscopie électronique permettant de quantifier des paramètres clés comme le nombre de particules d'or par bille de silice, la distance moyenne entre particules d'or ou leur distance moyenne par rapport à la surface de la bille de silice.

2. Synthèse

La synthèse des nano-composites or/silice est réalisée selon une voie micellaire classique, l'optimisation des conditions de synthèse (pH, quantité de surfactants, ordre d'ajout des composants...) permettant de modifier l'architecture du composite. La synthèse des particules d'or est faite en utilisant le protocole décrit par Brust [1], qui consiste à réduire $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par NaBH_4 en présence de thiols (surfactants) (Fig.1) [2].

Les nano-composites se composent ainsi de 2 types d'objets : des nano-particules d'or de diamètre 2 - 5 nm, et des billes de silice de diamètre 50 - 100 nm (cf. figure 2 a)).

A terme deux architectures extrêmes seront étudiées, l'une où les particules d'or se trouvent principalement au cœur des billes de silice, l'autre où ces particules sont plutôt dispersées en surface des billes.

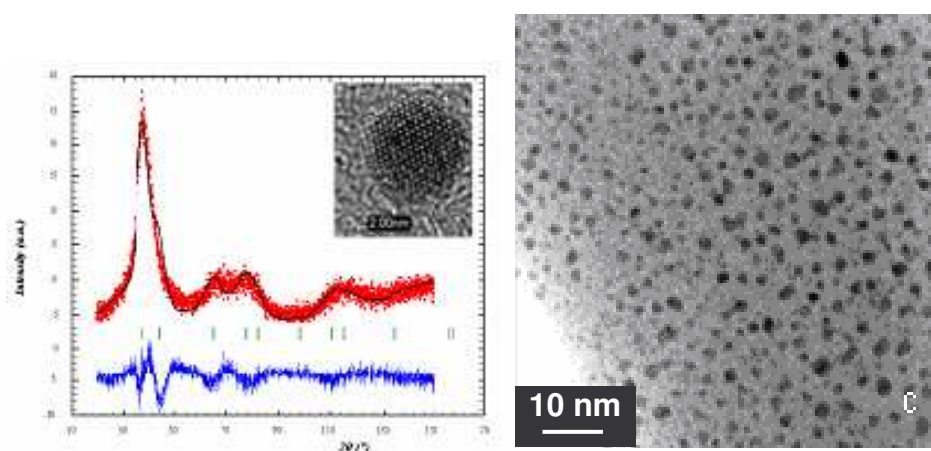


Figure 1 : Diffraction et MET des particules d'or.

¹ Auteur à contacter : samir.benlekbir@insa-lyon.fr – Tel : 04 72 43 70 33

3. Description de l'approche stéréoscopique

Afin de mesurer les caractéristiques de la distribution '3D' des nano-particules d'or, des essais en tomographie 'traditionnelle' ont été tentés (plus d'une centaine d'images dans une gamme d'inclinaisons de 120° minimum), mais qui se sont malheureusement avérés infructueux : d'une part, les objets ont une tendance forte à se 'contaminer' (pollution par le carbone) lors d'une exposition prolongée aux électrons, d'autre part, la position relative des billes de silice, agglomérées entre elles par des forces d'interaction faibles, change en cours d'inclinaison.

Il s'avère que les 2 types de nano-particules possèdent ici une géométrie quasi-sphérique, et par conséquent, une approche de type 'stéréoscopie' est suffisante. Nous avons ainsi utilisé une dizaine d'images rapidement acquises dans un intervalle angulaire d'inclinaisons de l'ordre de 100°. Une fois les images alignées, on extrait les coordonnées projetées (x_j^i, y_j^i) de chaque nano-particule j dans chaque image i correspondant à un angle de 'tilt' α_i , et un traitement numérique simple des trajectoires $x_j^i = f(\cos[\alpha_i])$ permet de remonter à la 'profondeur' z_j de chaque particule, et donc de reconstruire l'échantillon en '3D' (Fig. 2 b-c). Ce traitement a été réalisé en développant un script spécifique en langage DigitalMicrograph [3].

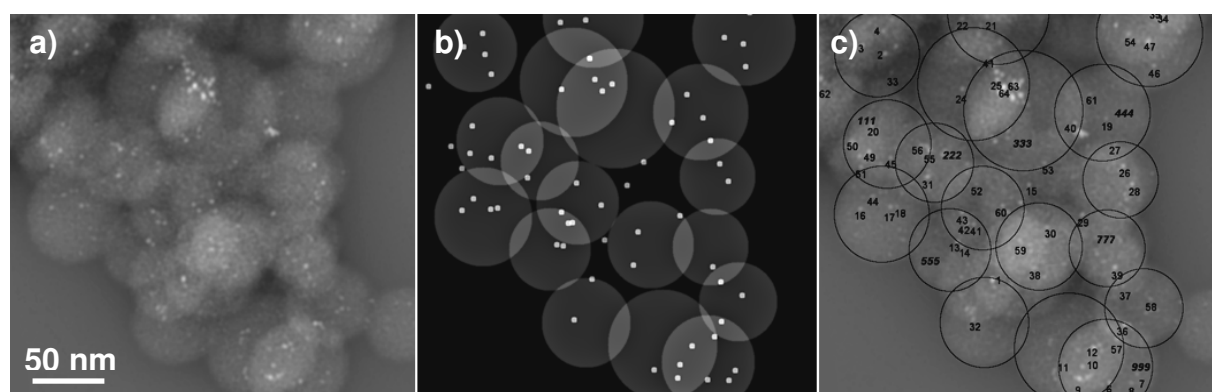


Figure 2 : Analyse 3D de l'arrangement de nano-particules d'or et de silice (images STEM-HAADF). De gauche à droite : image expérimentale à une inclinaison de 73.5°, projection calculée à partir d'une reconstruction tri-dimensionnelle (les particules d'or sont les petits cercles), superposition du contour des particules reconstruites sur l'image expérimentale.

4. Conclusion

Une approche de stéréoscopie en microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser la distribution tri-dimensionnelles des nano-particules d'or par rapport aux billes de silice dans des nano-composites or-silice à vocation d'application bio-médicale.

Les différents paramètres mesurés sont : le diamètre des nano particules, la densité volumique et surfacique des nano particules d'or par rapport aux particules de silice, et la distance moyenne entre les particules d'or à l'intérieur de chaque bille de silice. Ces informations sont précieuses pour permettre un 'feedback' sur les conditions de synthèse, et une quantification objective des propriétés d'emploi des nano-composites.

5. Références

- [1] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman, *R. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 801-802.
- [2] P.J. Debouttière, S. Roux, F. Vocanson, C. Billotey, O. Beuf, A. Fave-Réguillon, Y. Lin, S. Pellet-Castaing, R. Lamartine, P. Perriat, O. Tillement, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 2330-2339.
- [3] D.R.G. Mitchell, B. Schaffer, Scripting-customised microscopy tools for Digital Macrograph, *Ultramicrosc.* **103** (2005) 319- 332.