

Chimie de nano-particules en STEM-HAADF

T.EPICIER^{a,1}

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

Résumé – Une approche d'analyse quantitative de la chimie de (nano-)particules à partir d'images acquises en mode *STEM-HAADF* dans un MET est présentée au travers de l'exemple principal de carbures mixtes de vanadium et niobium (précipités dans un acier, observés sur répliques d'extraction).

1. Introduction

L'imagerie en Champ Sombre Annulaire à Grand Angle (*HAADF* : *High Angle Annular Dark Field*) est devenue une méthode très efficace d'étude de la structure des matériaux jusqu'à la résolution atomique (voir R.F. Klie, Y. Zhao, G. Yang and Y. Zhu, symposium 'Microscopie Quantitative' dans le présent Colloque), et est de nos jours quasi-routinière du fait de la disponibilité commerciale de microscope '*TEM-STEMs*'. Dans son principe, l'*HAADF* permet une analyse quantitative de la densité atomique projetée, puisque l'intensité I_{HAADF} des images est directement liée au numéro atomique (Z , i.e. I_{HAADF} varie proportionnellement à Z^2 [1]) et à la densité atomique moyenne dans l'épaisseur de l'objet. Si la quantification à l'échelle atomique pose certainement encore quelques problèmes (du fait par exemple des effets de canalisation, ...ect), elle demeure rapide et simple à mettre en œuvre à une résolution moindre, typiquement à l'échelle du nanomètre. De manière surprenante, cette méthode élégante d'analyse chimique (au travers de la dépendance $I_{HAADF} = f(Z)$) a été peu appliquée depuis les premiers travaux de Treacy et Rice [2] dans le domaine des nano-particules en catalyse il y a près de 20 ans (voir néanmoins [3,4]).

Le propos de cette contribution est de poursuivre une approche entreprise récemment au laboratoire, et présentée au dernier colloque annuel de la Sf μ [5] : montrer comment une information quantitative sur la chimie de différents types de particules peut être déduite d'études *HAADF*.

2. 'Théorie'

Il est utile de rappeler ici comment l'intensité *HAADF* en un point de la sonde (d'intensité incidente I_0) lors du balayage *STEM* est idéalement reliée (pour un objet suffisamment mince pour négliger la rétro-diffusion et les pertes inélastiques) à la section efficace de diffusion atomique σ_i des espèces i présentes en nombre n_i :

$$I = I_0 \sum n_i \sigma_i$$

Dans le cas d'une particule sphérique homogène, de Z 'moyen' correspondant à une espèce chimique j , il a initialement été montré qu'on obtient une variation linéaire en traçant son intensité intégrée $I_{particule}$, élevée à la puissance 1/3, en fonction de la racine carrée du diamètre D , la pente étant alors proportionnelle à $(\sigma_j/\Omega_j)^{1/3}$ [2]. Une manière plus simple d'analyser cette intensité (cf. figure 1) est de noter que la variation de l'intensité maximale au centre de cette particule sphérique I_{centre} est, elle aussi, linéaire en fonction du diamètre, avec une pente proportionnelle à (σ_j/ρ_j) (avec ρ_j = densité atomique - en nombre d'atomes / unité de volume -). La section efficace de diffusion '*HAADF*' σ_j étant proportionnelle à Z_j^n (n voisin de 2 - typiquement 1.6 à 2 [1] -), la mesure de I_{centre} permet de remonter à Z_j si l'on connaît la densité ρ_j .

Ainsi, la méthode d'analyse est directement et aisément applicable après quelques pointés d'analyse chimique 'classique', en *EDX* par exemple, permettant un calibrage des coefficients de proportionnalité intervenant dans les relations précédentes.

3. Application : carbures mixtes $V_xNb_{1-x}C$

Dans le cadre d'une étude de la précipitation (dissolution) de carbures de métaux de transition dans un acier [6], nous avons appliqué l'*HAADF* à l'analyse quantitative de la composition chimique des précipités recueillis sur des répliques d'extraction. A partir de courbes de calibrage $I_{centre} = f(D)$ (fig. 1 b-c) obtenues sur des particules de chimie connue (déterminée par *EDX* dans le cas présent), l'intensité normalisée à une taille fixe D peut être déduite par une simple règle de trois, et de ce fait l'exposant exact de la loi puissance $I_{centre} \propto Z_j^n$ peut être déterminé pour cette taille de 'normalisation' (fig. 1 d)). Dès lors, la chimie d'une particule quelconque se déduit instantanément de la détermination expérimentale de son intensité *HAADF* I_{centre} . L'intérêt de la méthode est

¹ Auteur à contacter : thierry.epicier@insa-lyon.fr – Tel : 04 72 43 84 94

évidemment que le traitement de chaque particule est instantané (grâce à quelques routines informatiques élémentaires développées pour dépouiller les images *HAADF*), alors que l'analyse traditionnelle en *EDX* prend quelques dizaines de secondes par individu, ce qui représente un temps réhibitoire dès lors qu'il s'agit d'établir des statistiques de chimie sur des centaines de particules dans un grand nombre d'états de précipitation [6].

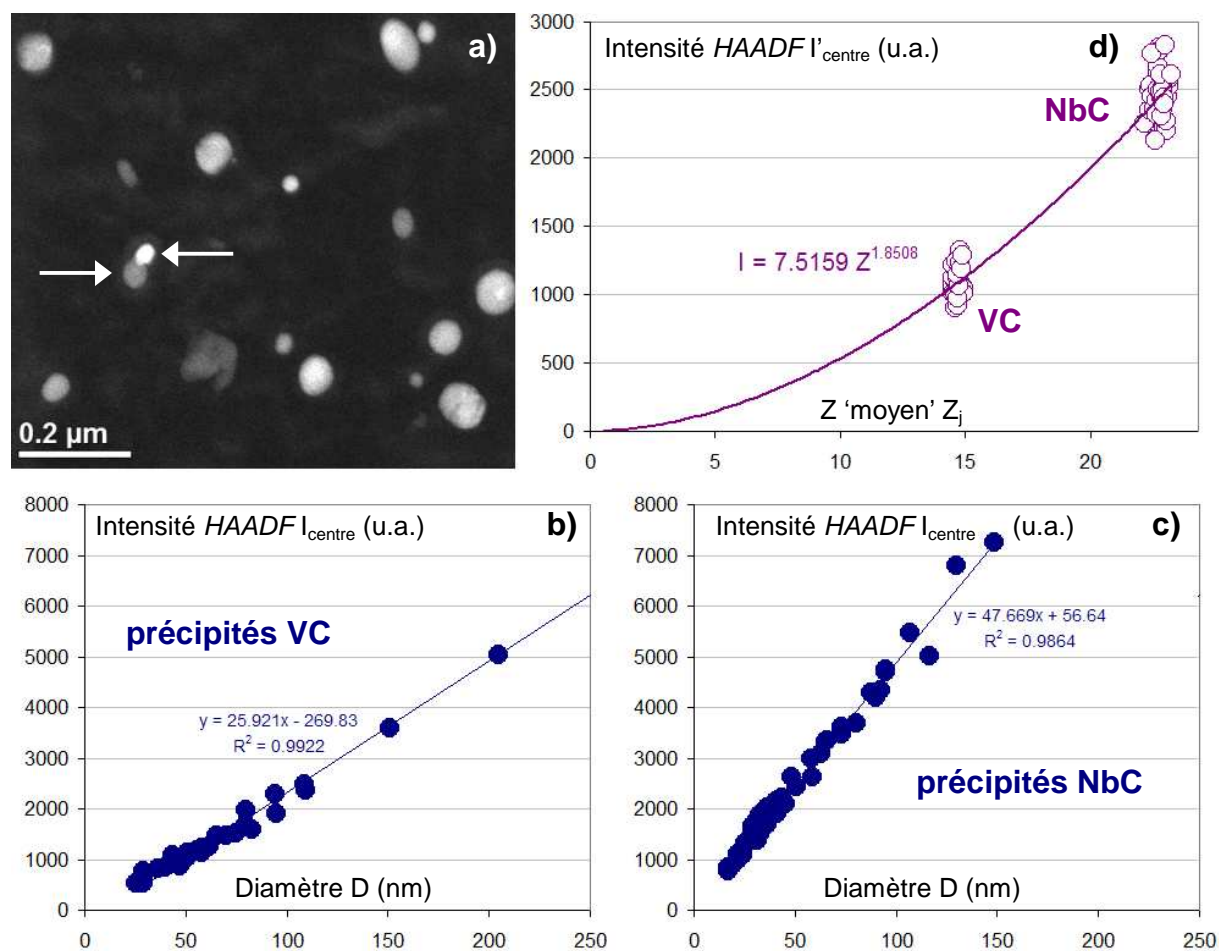


Figure 1 : analyse chimique 'HAADF' de carbures mixtes $V_xNb_{1-x}C$; en a), l'image montre clairement des précipités dont l'intensité n'est pas 'proportionnelle' à la taille (flèches), ce qui signe des différences chimiques (voir texte pour détails).

4. Conclusion

La méthode d'analyse chimique de nano-particules à partir du traitement quantitatif de l'intensité *HAADF* présente l'intérêt de la simplicité et de la rapidité. D'autres exemples seront montrés, notamment le cas de nano-particules Fe_xPt_{1-x} . Des perfectionnements sont de surcroît possibles pour des situations plus complexes que de simples objets sphériques (par exemple, des précipités polyédriques, ou des particules présentant des hétérogénéités chimiques), si l'on se donne la peine de modéliser leur géométrie : c'est notamment ce qui a été fait dans le cas de précipités $Al_3(Zr,Sc)$ dans l'aluminium, qui présentent une structure de type cœur-coquille [7].

5. Références

- [1] D.E. Jesson and S. Pennycook, *Proc. Roy. Soc. London*, **A449**, (1995), 273-293
- [2] M.M.J. Treacy and S. Rice, *J. Microsc.*, **156**, (1989), 211-234
- [3] R. Darji and A. Howie, *Micron*, **28**, 2, (1997), 95-100
- [4] F.J. Cadete Santos Aires, R. Darji, J.F. Trillat, A. Howie, and A.J. Renouprez, *Studies in Surf. Sci. & Catalysis*, **130**, (2000), 1109-1114
- [5] R. El Bouayadi, D. Araujo, T. Epicier, communication au 9^o Colloque de la SF μ (Société Française des Microscopies), 4-8 Juillet 2005, F-Caen
- [6] D. Acevedo, M. Perez, S. Pecoraro, A. Vincent, T. Epicier, P. Dierickx, *Materials Science Forum*, **500-501**, (2005), 695-702 ; D. Acevedo, thèse, INSA de Lyon, (2007)
- [7] E. Clouet, L. Laé, T. Epicier, W. Lefebvre, M. Nastar, A. Deschamps, *Nature Materials*, **5**, (2006), 482-488.