

# Tomographie en contraste STEM – HAADF : application aux nanomatériaux

L. Laffont<sup>a,\*</sup>, M. Weyland<sup>b</sup>, J.M. Thomas<sup>b</sup>, P. Midgley<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de réactivité et chimie des solides, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex

<sup>b</sup> Department of Materials Science and Metallurgy University of Cambridge, Pembroke street, Cambridge CB2 3QZ

---

**Résumé** – La tomographie conventionnelle est basée sur l'acquisition d'une série d'images en champ clair (BF TEM) qui est peu utilisée en sciences des matériaux. Dans notre travail, nous avons utilisé des images obtenues en MET en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HAADF STEM) afin de s'affranchir des effets de diffraction mais aussi pour obtenir des images dont le contraste est relatif au numéro atomique (Z). La tomographie HAADF STEM est particulièrement utile pour l'étude de nanomatériaux tels que la structure de magnétites dans une bactérie, la distribution 3D de nanoparticules bimétalliques supportées par une membrane mésoporeuse et la variation de composition chimique de nanoparticules Fer – Nickel (tomographie EFTEM).

---

## 1. Introduction

La tomographie reconstruit en 3D, un objet à partir d'une série d'images ou de projections bidimensionnelles obtenues à différents tilts. Cette technique développée depuis les années 1960 principalement pour l'analyse de molécules biologiques est maintenant utilisée pour l'analyse de macromolécules avec une résolution nanométrique [1].

La tomographie conventionnelle est peu utilisée en sciences des matériaux car les images en champ clair contiennent souvent un contraste de diffraction et de Fresnel qui résulte de la force et de la cohérence du processus de diffusion entraînant des artefacts dans la reconstruction. A la place, une image est obtenue soit en collectant les électrons qui ont été diffusés inélastiquement aux grands angles grâce à un détecteur annulaire grand angle en mode STEM ou par filtrage en énergie en mode TEM (EFTEM).

## 2. Principe de la tomographie en STEM – HAADF

Une série d'images est obtenue en mode STEM-HAADF en tiltant l'échantillon le long d'un axe avec des incréments réguliers, en corrigeant la position de l'échantillon et la mise au point, avant l'acquisition de chaque projection 2D. La résolution 3D de la reconstruction dépend du nombre d'images 2D obtenues durant la série de tilt. Une série typique peut être de 80 ou 160 images le long de la gamme de tilt (-80° - +80°) effectuée manuellement ou en mode automatique en utilisant le logiciel FEI eXplore3D.

La reconstruction s'effectue en utilisant des procédures écrites dans le langage IDL (Interactive Data Language). Les projections sont alignées en utilisant un algorithme de cross-corrélation appliqué séquentiellement sur les images [2]. L'axe commun de rotation est déterminé avec précision. La reconstruction est effectuée grâce à une méthode de reprojction pondérée (weighted backprojection) ou par une technique de reconstruction itérative simultanée (SIRT) utilisant 15 à 30 itérations [3]. La visualisation s'effectue grâce au logiciel Amira.

## 3. Tomographie en STEM – HAADF

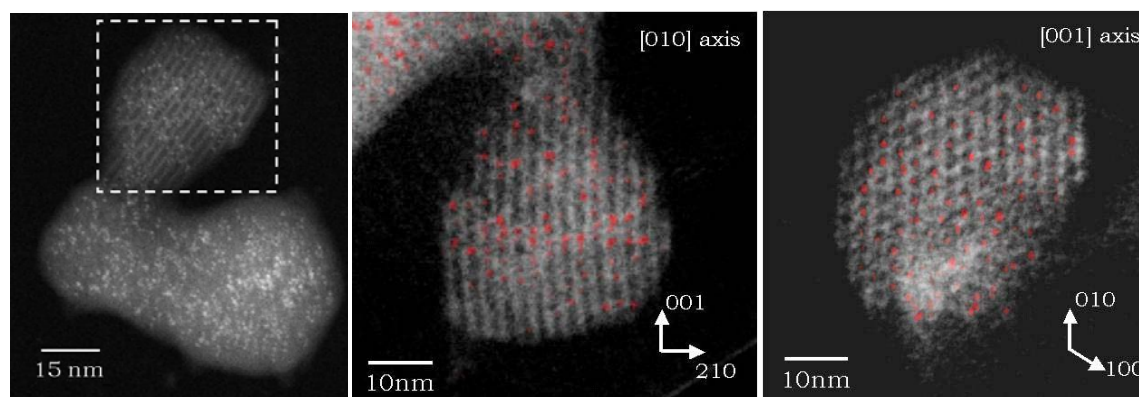
La tomographie nous permettra d'étudier la structure de magnétites dans une bactérie [4], la variation de composition chimique de nanoparticules Fer – Nickel (tomographie EFTEM) [4] ainsi que la distribution de nanoparticules bimétalliques de Ru<sub>10</sub>Pt<sub>2</sub> maintenues par un support de silice mésoporeux MCM-41 [5].

Ce dernier exemple de matériau catalytique est utilisé dans la conversion de l'acide trans-trans muconique dérivé du sucre en acide adipique normalement produit par un dérivé du pétrole, qui est communément utilisé dans la production de polyamide. La différence de numéro atomique entre le support de silice et les nanoparticules métalliques fournit un contrast idéal en imagerie STEM-HAADF et par conséquent pour la reconstruction tomographique.

Une série STEM-HAADF a été effectuée sur le catalyseur contenant des nanoparticules de Ru<sub>10</sub>Pt<sub>2</sub> de 1nm de diamètre fixées sur les parois de la structure silice MCM-41 composée de pores de 3 nm de diamètre. Une image typique de ce matériau est montrée sur la Figure 1a. La série a été obtenue sur une petite région de 150 nm de diamètre constituée de 72 images allant de -71° à +71°. La reconstruction a été faite en utilisant la procédure 'weighted backprojection'. Deux projection 2D extraites de la reconstruction 3D, Figures 1b et 1c, montrent que les mésopores et les nanoparticules sont clairement résolues dans toutes les directions. Une large proportion de nanoparticules sont incluses dans la structure silice.

---

\* lydia.laffont@u-picardie.fr – Tel : 03 22 82 79 01



**Figure 1** – a) Image STEM HAADF d'une zone typique de MCM-41 contenant des nanoparticules de  $Ru_{10}Pt_2$  - b)c) 2 projections perpendiculaires extraites d'une partie de la reconstruction (zone hachurée) montrant la forme hexagonale des pores

Ces résultats démontrent que la reconstruction de la structure interne d'un objet est possible. Il montre aussi que la résolution spatiale obtenue est de 1 nm dans toutes les directions. Donc la tomographie STEM-HAADF permet de résoudre des nanoparticules individuelles avec une résolution sub-nanométrique dans les trois directions de l'espace. La répartition des nanoparticules dans les pores sera aussi développée ainsi que les autres exemples au cours de l'exposé.

#### 4. Conclusion

Une des limitations majeures pour l'analyse des nanomatériaux en MET est la perte d'information due à l'information 2D de l'image. Ceci peut être surmonté par l'utilisation de la tomographie STEM-HAADF et de la tomographie EFTEM. Ces techniques permettent d'avoir des informations structurales et chimiques à l'échelle nanométrique.

#### 5. Références

- [1] A.J. Koster, U. Ziese, A.J.V. Verkleij, A.H. Janssen and K.P. De Jong, *Three-dimensional transmission electron microscopy : a novel characterisation technique with nanometer resolution for materials science*, J. Phys. Chem. B **104** (2000) 9368-9370
- [2] R. Guckenberger, *Determination of a common origin in the micrographs of tilt-series in three-dimensional electron microscopy*, Ultramicroscopy **9** (1981) 167-173
- [3] P. Gilbert, *Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections*, J. theoretical Biology **36** (1972) 105-117
- [4] M. Weyland, T.J.V. Yates, R.E. Dunin-Borkowski, L. Laffont and P. Midgley, *Nanoscale analysis of three-dimensional structures by electron tomography*, Scripta Materials **55** (2006) 29-33
- [5] P.A. Midgley, J.M. Thomas, L. Laffont, M. Weyland, R. Raja, B.F.G. Johnson and T. Khimyak, *High-Resolution Scanning transmission electron tomography and elemental analysis of zeptogram quantities of heterogeneous catalyst*, J. Phys. Chem. **108** (2004) 4590-4592