

Diffraction et microscopie électroniques sur des petits grains métalliques: effets de taille. I, Défauts et structures anormales multimaclées dans l'or et le platine

Autor(en): **Solliard, C. / Borel, J.-P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **61 (1988)**

Heft 5

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-115968>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Diffraction et microscopie électroniques sur des petits grains métalliques: Effets de taille.

I. Défauts et structures anormales multimaclées dans l'or et le platine

By C. Solliard et J.-P. Borel

Institut de Physique Expérimentale, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,
1015 Lausanne, Suisse

(9. II. 1988)

Abstract. Vacuum evaporated small particles of gold and platinum lying on an amorphous carbon substrate are studied by both electron diffraction and transmission electron microscopy. Precise powder electron diffraction patterns profiles are recorded in a scanning diffractograph, with electrostatic filtering of diffracted beams and electron counting. The intensity profile from selected rings of these electron diffraction patterns are analysed using a Fourier type method. Informations on the size of the diffracting domains and on the existence of defects in the structure of the small particles are obtained. They are compared with electron microscopy observations and size distribution measurements. In the case of platinum, the particles are found to be monocrystalline over the full size range investigated, 3.5 to 11 nm. Gold behaves quite differently: in the limit of small sizes – down to 3 nm – our results are well explained by the presence of a high ratio of Multiply Twinned Particles (MTP) in the samples. For the large size limit – up to 23 nm – measured structure defects contribution to the shape of diffraction peaks is understood in terms of a constant twinning probability per unit volume.

I. Introduction

L'apparition de propriétés nouvelles de la matière lorsqu'on la divise en particules de plus en plus fines est l'objet de nombreux travaux, car elle présente un intérêt tant du point de vue fondamental (domaine intermédiaire entre la physique de l'atome et la physique du solide massif), que du point de vue technologique (catalyse par exemple). Nous présentons ici les résultats d'une étude combinant la microscopie et la diffraction électroniques sur des échantillons constitués de petits grains d'or et de platine dont la taille varie entre 3 et 20 nm; cette étude concerne essentiellement un effet de taille thermodynamique (modification du facteur Debye–Waller dans l'or), et un effet de taille structural. La diffraction électronique, de par l'efficacité de l'interaction électron-matière, permet d'analyser des échantillons de très faible volume, caractérisés dans notre cas par le fait que les grains sont totalement séparés les uns des autres sur leur support. Le nombre de grains englobés dans le faisceau du diffractographe est de l'ordre de 10^9 et la figure de diffraction, constituée d'une suite d'anneaux

concentriques, a un profil d'intensité typique de la figure 1. En admettant qu'il est possible de séparer les pics de diffraction les uns des autres, trois paramètres pourront être mesurés sur chacun d'eux [1]:

- (i) La position d'un pic correspondant à une réflexion de Bragg $\{h, k, l\}$ est directement liée à la distance entre les plans atomiques $\{h, k, l\}$. Notons que l'ordre de succession des réflexions donne une information sur la structure cristallographique, structure c.f.c. (cubique à faces centrées) sur la figure 1. Les mesures que nous avons faites sur l'or et le platine et pour la réflexion $\{2, 2, 0\}$ mettent en évidence une diminution de la maille cristalline lorsque la taille des grains diminue. Ces résultats sont présentés dans la référence [2].
- (ii) L'intensité intégrée (surface) d'un pic, ou plus exactement sa variation en fonction de la température est liée aux propriétés vibrationnelles des atomes dans un petit grain, propriétés que nous décrivons, dans le cas de l'or, à l'aide du facteur Debye–Waller dans l'article ci-après (réf. [3], notée II dans la suite).
- (iii) La forme du profil d'intensité d'un pic (analyse de Fourier) donne des renseignements supplémentaires sur la structure cristallographique, plus particulièrement sur la présence de défauts ou de déformations du réseau cristallin. Cette analyse, que nous avons menée comparativement sur l'or et le platine fait l'objet du présent article.

Le choix de l'or, qui est l'objet commun à ces trois chapitres, est dicté principalement par le fait que ce métal est facile à préparer sous forme de petits grains (par évaporation sous vide), qu'il ne s'oxyde pas, et enfin que sa faible énergie de macle ($1.5 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$, soit 1% de l'énergie moyenne de surface [4]) favorise l'apparition pour les plus petits grains de structures anormales du type Multiply Twinned Particles (M.T.P. [5]). Quant au platine, il possède sous forme massive la même structure cristallographique que l'or, mais son énergie de macle plus élevée ($3.75 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$ représentant 5.5% de l'énergie moyenne de surface [4]) rend moins favorable l'existence de ce type de défaut; nous verrons plus loin que la structure monocristalline c.f.c. subsiste pour ce métal jusque vers les plus petites tailles. La comparaison entre l'or et le platine est par conséquent spécialement intéressante dans le cadre de l'analyse de la forme des pics de diffraction.

II. Echantillons

Les échantillons sont préparés par évaporation sous vide (10^{-6} mbar) et condensation de la vapeur métallique sur un film mince (10–15 nm) de carbone déposé sur une grille de microscopie électronique. L'évaporation est suivie d'un recuit de formation d'une durée d'environ quatre heures, à une température de 650°C dans le cas de l'or et de 850°C pour le platine. Les échantillons obtenus par cette méthode présentent une forte densité de particules: entre $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

pour les échantillons de grande taille moyenne et $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour ceux de petite taille moyenne. Les grains métalliques sont bien séparés les uns des autres sur le support et ont une forme quasi-sphérique ainsi que le montrent les observations de microscopie électronique pratiquées sur un échantillon fortement incliné (45°).

Nous caractérisons les échantillons par leur distribution de taille obtenue à partir des micrographies électroniques (Philips EM300 avec étage haute résolution) à l'aide d'un Analyseur Quantitatif d'Image (Quantimet 720). Nous définissons la valeur de la taille d'un échantillon comme étant le maximum de la distribution de 'volume' v des particules dont il est constitué: $v(D) \propto D^3 n(D)$, où $n(D)$ = nombre de particules de 'diamètre' D ; ce choix correspond au fait que l'intensité intégrée d'un pic de diffraction est, dans le cadre de la théorie cinématique, proportionnelle au volume diffractant (pour une argumentation plus complète, voir réf. [1] page 173). La taille des échantillons produits varie de 3 à 23 nm pour l'or et de 3.5 à 11 nm dans le cas du platine.

III. Théorie

Dans le formalisme développé par Warren [7, 8], chaque cristal composant une poudre est considéré comme la juxtaposition de colonnes de cellules élémentaires perpendiculaires au plan réflecteur envisagé. La distribution radiale de l'intensité diffusée par unité de longueur de l'anneau de diffraction (profil de raie) s'exprime alors comme une fonction pseudo-périodique du paramètre de diffraction s :

$$I(s) = NK(s) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{A_n \cos(2\pi ns\delta) + B_n \sin(2\pi ns\delta)\}$$

avec $s = 2 \sin \theta / \lambda$, θ = angle entre faisceau incident et plan réflecteur, λ = longueur d'onde des électrons, N = nombre de cellules dans un cristal et δ = distance interplanaire ou distance harmonique.

Le facteur $K(s)$, proportionnel à $F^2(s)/s^2$, est une fonction lentement variable d'un bord à l'autre du pic de diffraction, et il est facile d'en tenir compte à partir des valeurs tabulées du facteur de diffusion électronique $F(s)$ [9]. Les coefficients de Fourier A_n et B_n se décomposent sous forme du produit d'une contribution due à la taille finie des cristaux (indépendante de l'ordre de la réflexion) et d'une contribution due aux distorsions ou défauts du réseau cristallin (qui dépend de l'ordre de la réflexion).

A. Cas où seul l'effet de taille intervient

Les coefficients de Fourier se réduisent à:

$$A_n = \frac{N_n}{N_3}, \quad B_n = 0$$

où N_n est la moyenne, prise sur toutes les colonnes, du nombre de paires de cellules séparées par n cellules et N_3 la moyenne, également sur toutes les colonnes, du nombre de cellules dans une colonne.

Les coefficients A_n se calculent pour chaque réflexion de Bragg et pour différentes formes géométriques des grains [10, 1]. L'analyse de Fourier des pics de diffraction donne alors accès aux informations suivantes:

- (i) La somme des coefficients de Fourier est égale à la moyenne volumique des longueurs (exprimées en nombre de cellules) des colonnes perpendiculaires au plan réflecteur; son produit avec la distance harmonique δ donne la taille apparente L que l'on trouve dans la fameuse relation de Scherrer [11, 10]:

$$\delta \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n/A_0 = L = 1/\Delta^{\text{INT}} \quad \text{où} \quad \Delta^{\text{INT}} = \text{largeur intégrée} = \frac{\text{surface du pic}}{\text{hauteur}} \quad (1)$$

généralement utilisée sous la forme:

$$\text{dimension des cristaux} = \frac{K}{\Delta^{\text{INT}}} \quad (2)$$

où K est une constante de forme.

- (ii) La dérivée à l'origine des coefficients de Fourier est égale au signe près à la moyenne numérique des longueurs des colonnes; nous noterons

$$-\delta \left. \frac{dA_n}{dn} \right|_{n=0} = \bar{N} \quad (3)$$

Le rapport L/\bar{N} est caractéristique de la forme extérieure du cristal (pour une sphère $L/\bar{N} = 1.125$ pour un tétraèdre, $L/\bar{N} = 1.5$).

- (iii) La dérivée seconde des coefficients de Fourier donne la distribution des longueurs des colonnes:

$$\frac{d^2 A_n}{dn^2} \propto \begin{array}{l} \text{probabilité de trouver une colonne contenant } n \text{ cellules} \\ \text{dans le cristal} \end{array}$$

Remarquons que jusqu'ici, nous nous sommes limités au cas où tous les cristaux d'une poudre ont la même taille. Quel sera alors l'influence de la dispersion des tailles que l'on rencontre dans un échantillon réel? Une étude détaillée basée sur les distributions de taille mesurées sur nos échantillons nous a permis de tirer deux conclusions [1]:

- (i) La distribution de taille tend à uniformiser la distribution des longueurs des colonnes, initialement très typique de la forme des cristaux.
(ii) Du point de vue de L et de \bar{N} , tout se passe comme si l'échantillon contenait des cristaux d'une seule taille, égale à la taille la plus probable

de la distribution volumique $v(D)$. C'est ce qui justifie notre choix de la définition du 'diamètre' d'un échantillon.

B. Cas où le réseau n'est pas parfait

Lorsque le réseau cristallin contient des défauts ou des déformations locales, les coefficients de Fourier sont atténués par un facteur multiplicatif qui dépend du type et de l'intensité des déformations. L'élargissement supplémentaire des pics qui en résulte se convolue avec l'élargissement dû à la taille finie des cristaux. On entrevoit alors les difficultés qui apparaissent dans l'analyse de Fourier d'un pic mesuré pour séparer les deux effets, sans introduire des hypothèses très sévères. Warren [12, 7] a montré que dans certains cas, l'analyse de plusieurs ordres (au minimum 3) d'une réflexion donnée permet de séparer les deux effets. Cette méthode est basée sur le fait que l'élargissement dû à la taille finie est indépendant de l'ordre de la réflexion, contrairement à l'élargissement dû aux imperfections du réseau cristallin; elle donne de bons résultats dans le cadre de l'étude de certains alliages écrouis [13, 14] mais n'est malheureusement pas applicable à nos échantillons. L'élargissement dû à la taille étant à la base déjà important, il est très difficile de trouver des pics de diffraction suffisamment isolés pour que l'analyse de leur forme ait un sens. En particulier pour un réseau c.f.c., le deuxième ou troisième ordre des réflexions tombe toujours près d'une autre réflexion, et les ordres supérieurs sont trop peu intenses en diffraction électronique.

Le fait que notre étude porte sur des échantillons de tailles variées et connues a priori nous a cependant permis de tirer des renseignements sur les imperfections du réseau en divisant l'analyse des formes de raies en deux domaines limites:

– limite des grandes tailles: l'effet des défauts et des déformations domine car pour un cristal de dimension infinie la largeur des pics est nulle si le cristal est parfait.

– limite des petites tailles: l'élargissement dû à la taille finie des cristaux domine.

IV. Appareillage expérimental

Pour les mesures par diffraction électronique, nous avons utilisé un diffractographe à balayage tout spécialement conçu dans le but d'enregistrer les intensités diffractées avec une grande précision (comptage d'électrons) et une haute résolution angulaire. La densité de courant du faisceau d'électrons de 40 keV a été maintenue à moins de $5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ au niveau de l'échantillon, évitant ainsi tout échauffement notable des particules par absorption. Un filtrage électrostatique [15] élimine des faisceaux diffractés tous les électrons ayant perdu plus de 2 eV dans leur interaction avec l'échantillon, réduisant ainsi sensiblement

le fond dû au film de carbone et éliminant la contribution des électrons inélastiques à la largeur des pics. La détection des électrons diffractés, leur comptage avec compensation tant des fluctuations de l'intensité du faisceau incident que des variations de la transparence de la grille-support, ainsi que l'acquisition des données ont été décrits ailleurs [16].

Une canne de transfert à azote gazeux alliée à un échangeur de chaleur nous ont permis de faire varier la température de l'échantillon entre 100 K et 700 K. L'échangeur, au cœur duquel se trouve l'échantillon, est entouré par une piège anticontamination à azote liquide: de ce fait, le vide dans la région de l'échantillon est meilleur que 10^{-7} mbar.

Tous les résultats présentés dans cet article ont été obtenus à 173 K, température qui constitue un compromis entre une forte intensité des pics (voir II) et un faible taux de contamination. L'analyse numérique des raies de diffraction a été accomplie sur un calculateur HP9830 couplé à un ordinateur CDCCYBER 170/720. La première étape de ce traitement consistait à soustraire le fond dû au film de carbone enregistré sur chaque échantillon dans une zone libre de tout dépôt métallique.

V. Résultats et discussion

L'application de la méthode de Fourier décrite au §III pose quelques problèmes techniques liés au fait qu'une grande partie de l'information intéressante est déduite de la forme des queues des pics de diffraction [17]; c'est précisément le relevé de ces queues qui est le plus sujet à erreur, et ceci pour plusieurs raisons: la faible intensité électronique, le chevauchement entre pics voisins, et la présence d'un fond continu (diffusion du film de carbone et diffusion thermique continue).

La figure 1 montre clairement que dans le domaine de taille où nous nous situons, seul le pic $\{2, 2, 0\}$ est vraiment isolé; c'est pourquoi nous avons limité notre analyse à cette réflexion. Pour les plus gros échantillons (taille supérieure à 10 nm), nous avons également pris en compte la réflexion $\{4, 4, 0\}$, intéressante en tant que deuxième ordre de la réflexion $\{2, 2, 0\}$.

Nous avons déjà mentionné la soustraction du fond continu dû au carbone; pour chaque pic, nous soustrayons en plus un fond linéaire, qui représente la contribution de la diffusion thermique continue, de telle manière que les queues du pic tombent à zéro. Le fait de fixer arbitrairement un domaine borné en dehors duquel les intensités diffractées sont nulles revient à couper les queues des pics qui théoriquement s'étendent à l'infini, ce qui introduit des oscillations dans la transformée de Fourier; il en résulte également une erreur de troncature: la surface des pics est toujours sous-estimée.

La dernière opération avant l'obtention du profil d'intensité expérimental vrai est la déconvolution de la fonction instrument, que nous opérons suivant la méthode de Stokes [18].

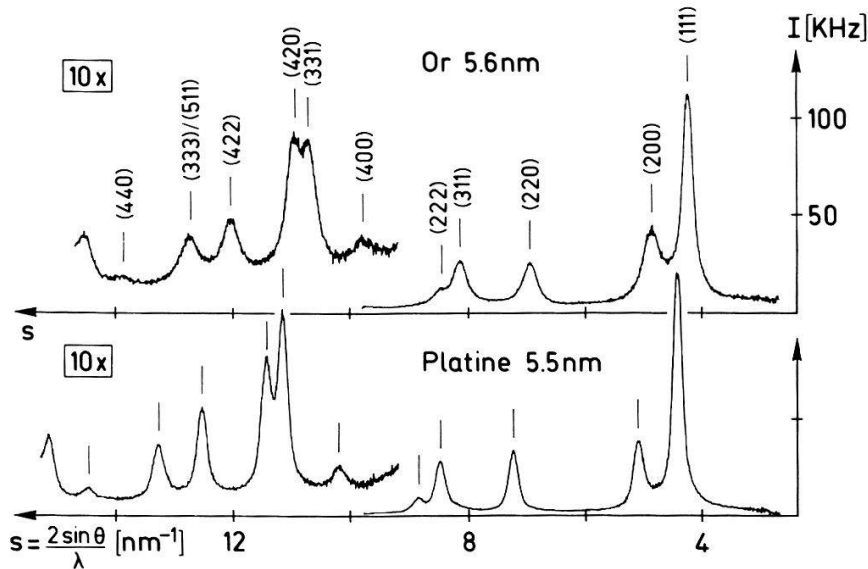


Figure 1

Comparaison entre les figures de diffraction obtenues pour un échantillon d'or et un échantillon de platine de tailles similaires. Le fond dû au film de carbone supportant les particules a été soustrait. L'intensité $I(s)$ est exprimée en nombre d'électrons reçus par le détecteur par seconde (kHz). Température de l'échantillon: 173 K; Energie filtrée à 2 eV.

A. Cas du platine

1. *Analyse de Fourier complète.* Nous nous fixons dans ce paragraphe sur un échantillon donné de diamètre $D = 6.4$ nm, dont le comportement est représentatif de l'ensemble des échantillons de platine; le profil des intensités mesurées pour le pic $\{2, 2, 0\}$ est donné à la figure 2 (courbe (1')). Le bruit statistique entachant la mesure des intensités introduit dans la transformée de Fourier des composantes haute fréquence difficilement séparables des composantes intrinsèques du pic sans bruit [19]. Nous avons atténué ces composantes

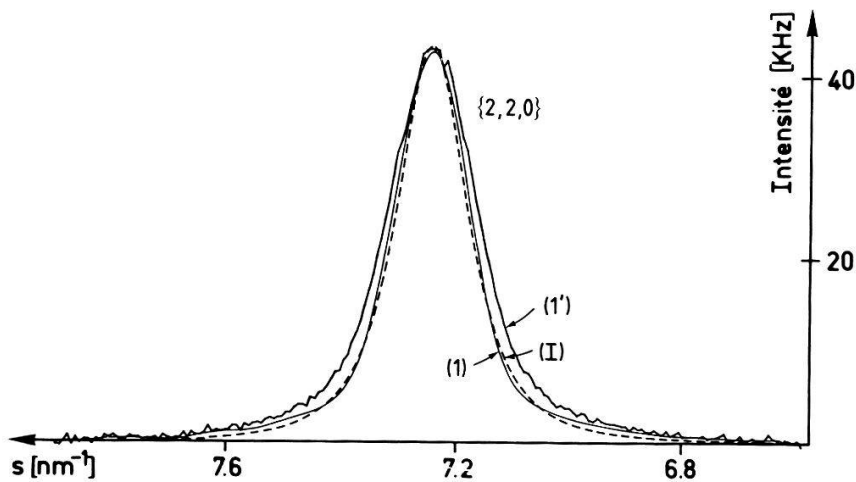


Figure 2

Réflexion $\{2, 2, 0\}$ d'un échantillon de platine de 6.4 nm. (1'): profil des intensités diffractées mesurées par le détecteur. (1): profil après déconvolution de la fonction instrument. (I): fonction Pearson ajustée sur le profil déconvolué.

en procédant à un lissage du deuxième degré avant le calcul des coefficients de Fourier (le pic lissé n'est pas représenté sur la figure 2). Après déconvolution de la fonction instrument, nous obtenons le profil définitif (1). Quant au profil (I), il représente une fonction du type Pearson, ajustée au sens des moindres carrés sur le profil (1); cette fonction, comportant 4 paramètres ajustables, est de la forme [20, 21]:

$$I(s) = I_0 \left\{ 1 + \frac{(s - s_0)^2}{ma^2} \right\}^{-m}$$

Lorsque m varie de 1 à l'infini, elle prend toutes les formes intermédiaires entre une Lorentzienne et une Gaussienne.

Sur la figure 3a), nous avons représenté les coefficients de Fourier $A_n^{(1)}$ et $B_n^{(1)}$ du pic (1) par des points (+ et \circ respectivement) et ceux $A_n^{(l)}$ de la Pearson par une courbe continue. Comme le laissait prévoir la qualité de l'approximation par une Pearson, les coefficients $B_n^{(1)}$ sont petits vis-à-vis des $A_n^{(1)}$: le pic de diffraction est quasi-symétrique.

La taille apparente, calculée à partir des $A_n^{(1)}$ à l'aide de la relation (1) vaut

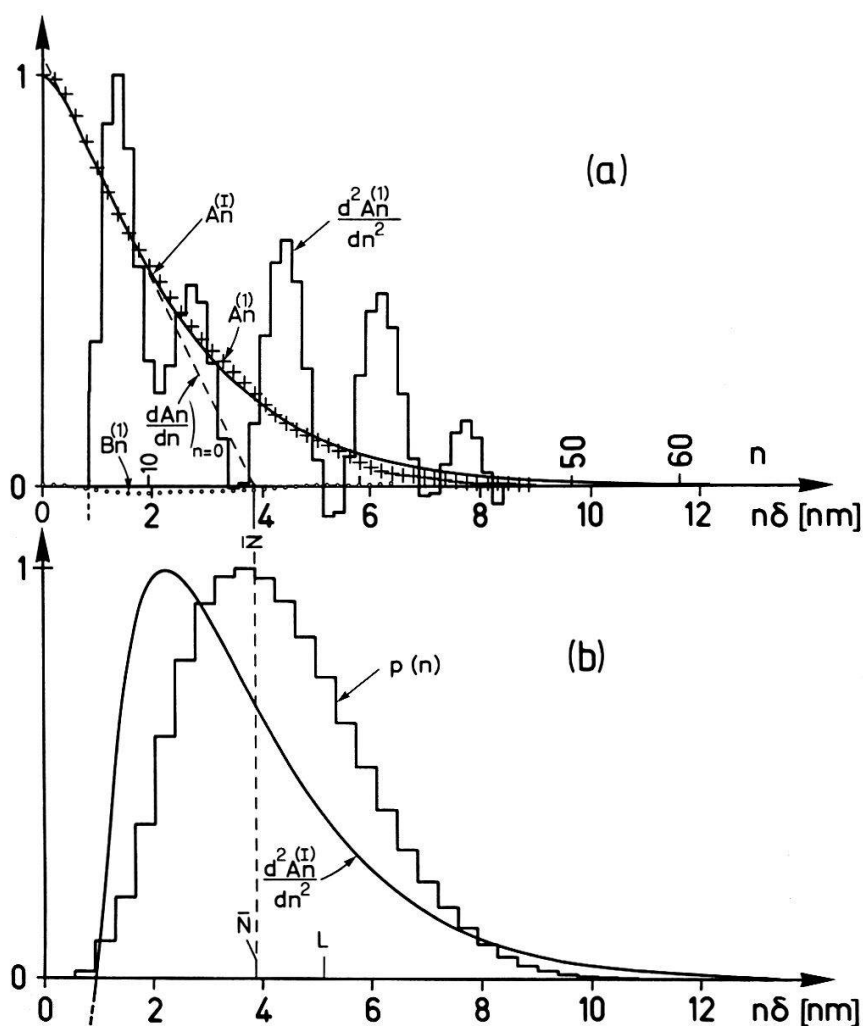


Figure 3
Analyse de Fourier du pic de la figure 2: réflexion $\{2, 2, 0\}$ pour un échantillon de platine de 6.4 nm.

$L = 5$ nm. La longueur moyenne des colonnes N est donnée directement par l'abscisse à l'origine de la tangente en $n = 0$ des $A_n^{(1)}$ (relation (3)). Pour cette tangente, nous pourrions prendre la droite passant pas les points $A_0^{(1)}$ et $A_1^{(1)}$; cela n'est néanmoins pas possible, car visiblement le coefficient $A_0^{(1)}$ est trop petit, résultat de l'erreur de troncature des queues des pics [22, 23]. De fait, la dérivée seconde des A_n ne peut, par définition, être négative. Etant donné qu'en première approximation les A_n varient linéairement avec n , nous prenons comme tangente en $n = 0$ une droite ajustée sur les premiers $A_n^{(1)}$, excepté $A_0^{(1)}$. Nous obtenons dans notre exemple $\bar{N} = 3.9$ nm. Le même procédé de calcul donne, pour la Pearson, des valeurs très proches, respectivement $L = 5.2$ nm et $\bar{N} = 3.9$ nm.

Les difficultés apparues dans le calcul de la dérivée première sont insurmontables dans le cas de la dérivée seconde $d^2A_n^{(1)}/dn^2$: elle est négative pour $n < 5$, puis oscille très fortement; telle quelle, elle ne donne aucune information fiable. La source de ces difficultés réside dans le fait que, même si l'intensité $I(s)$ est très petite loin du centre du pic, le produit $s^2I(s)$ peut lui ne pas être négligeable [17]. Ainsi, les queues des pics de diffraction, d'autant plus difficiles à mesurer que les grains sont petits, revêtent une importance capitale pour la détermination de la distribution des longueurs des colonnes.

C'est dans le but de résoudre ce problème d'oscillations de la dérivée seconde que nous avons ajusté une fonction du type Pearson sur le pic de diffraction. Ce type d'approche a été fait par Zhao [24] dans le cas plus restrictif d'un pic gaussien ou lorentzien, et sans comparaison avec l'expérience. Nous donnons la distribution des longueurs des colonnes $d^2A_n^{(1)}/dn^2$ obtenues pour la Pearson à la figure 3b). Nous la comparons avec la distribution 'réelle' $p(n)$; nous avons établi cette dernière à partir de la distribution de taille donnée par la microscopie électronique, et en faisant l'hypothèse que les grains sont des cubooctaèdres à faces (1, 1, 1) hexagonales régulières (ce choix n'est d'ailleurs pas crucial tant que l'on se restreint à des formes compactes, voir [1], figure VI.5). Bien que l'accord entre les deux distributions ne soit pas parfait, la figure 3b) montre que la méthode consistant à remplacer le pic réel par une fonction analytique pourrait présenter un intérêt certain dans les cas où l'analyse de taille par microscopie électronique est impossible (grains dispersés dans une matrice par exemple). Une étude plus poussée quant au choix de la fonction serait alors souhaitable. On notera en particulier que la distribution obtenue à partir de la Pearson est négative pour $n < 5$, ce qui montre que cette fonction ne peut décrire de manière tout à fait fidèle la forme d'un pic de diffraction.

Nous avons jusqu'ici fait implicitement l'hypothèse que la forme des pics de diffraction ne résulte que d'un effet de taille pur. Nous justifions cette hypothèse dans le paragraphe suivant.

2. *Largeur intégrée.* Le paramètre de forme le plus simple à mesurer sur un pic de diffraction est sa largeur intégrée Δ^{INT} (voir relation (1) ci-dessus). Les valeurs que nous obtenons dans le cas du platine sont représentées en fonction de l'inverse du diamètre des échantillons à la figure 4. Nous avons tracé sur ce

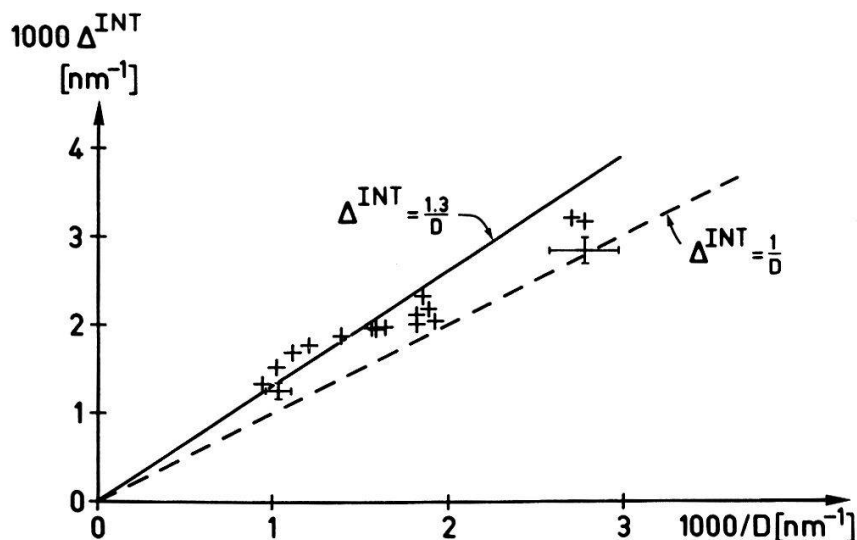


Figure 4
Largeurs intégrées des pics $\{2, 2, 0\}$ du platine, représentées en fonction de l'inverse de la taille des échantillons.

graphique une 'droite de Scherrer' d'équation $\Delta^{\text{INT}} = 1,3/D$; le choix de la pente de cette droite est basé sur le fait qu'à volume donné

$$V = \pi D^3/6$$

et pour la réflexion $\{2, 2, 0\}$, on a $D/L \cong 1,3$, aussi bien pour la sphère, le cube, le cuboctaèdre à faces $(1, 1, 1)$ hexagonales et le cuboctaèdre à faces $(1, 1, 1)$ triangulaires. Ces deux derniers polyèdres sont deux formes d'équilibre (cristal de Wulff) possibles pour un monocristal c.f.c. Nous constatons que pour les plus gros échantillons, les points expérimentaux sont bien groupés autour de la droite de Scherrer. Lorsqu'on passe aux plus petits échantillons, les largeurs intégrées tendent à s'écarter de plus en plus de cette droite, par valeurs inférieures. Cela provient en partie du fait que plus les grains sont petits, plus les pics sont étendus et plus la soustraction du fond continu tend à sous-estimer leur surface, phénomène qui apparaissait sous une autre forme dans l'analyse de Fourier (voir ci-dessus).

Compte tenu de cette remarque, le fait essentiel qui ressort de la figure 4 est

Table 1

| D [nm] | $\Delta^{\text{INT}} (220)$ [nm^{-1}] | $\Delta^{\text{INT}} (440)$ [nm^{-1}] |
|--------|--|--|
| 10.6 | 0.133 | 0.128 |
| 9 | 0.169 | 0.175 |
| 8.3 | 0.177 | 0.174 |

que lorsque D tend vers l'infini, la largeur des pics tend vers une valeur proche de zéro. Nous en déduisons que les éventuels défauts ou déformations du réseau cristallin contribuent faiblement à l'élargissement. Afin de confirmer ce résultat, nous avons mesuré la largeur du deuxième ordre de la réflexion $\{2, 2, 0\}$ soit le pic $\{4, 4, 0\}$, en nous limitant aux échantillons de taille supérieure à 8 nm pour lesquels cette mesure a encore un sens. La table 1 montre clairement que Δ^{INT} est indépendant de l'ordre de la réflexion et ne résulte par conséquent que de la taille finie des grains.

En conclusion, nous pouvons caractériser nos échantillons de platine de la manière suivante:

– Ils sont monocristallins, puisque la taille des domaines cohérents (au sens de la diffraction), déduite de la largeur des pics de diffraction, concorde avec la taille mesurée par microscopie électronique. Cela signifie en particulier qu'ils ne contiennent pas de défauts d'empilement du type macle. Ce caractère monocristallin a également été observé dans le cas d'échantillons préparés par voie chimique [25, 29]. Les observations récentes en Microscopie Electronique à Haute Résolution (HREM) montrent que des grains de très petite taille ne contenant que cinq à dix plans $(1, 1, 1)$ conservent la structure du platine massif et sont toujours monocristallins [26–28]. La figure 5 met en évidence l'absence de toute rupture caractéristique des macles dans l'empilement des plans atomiques. Cette micrographie a été obtenue par la technique du faisceau incliné (microscope Hitachi H-700 à 200 kV) sur un échantillon préparé par réduction d'une solution aqueuse de HPtCl_6 . Les conditions de croissance des grains ainsi préparés sont très différentes de celles de l'évaporation sous vide utilisée pour la

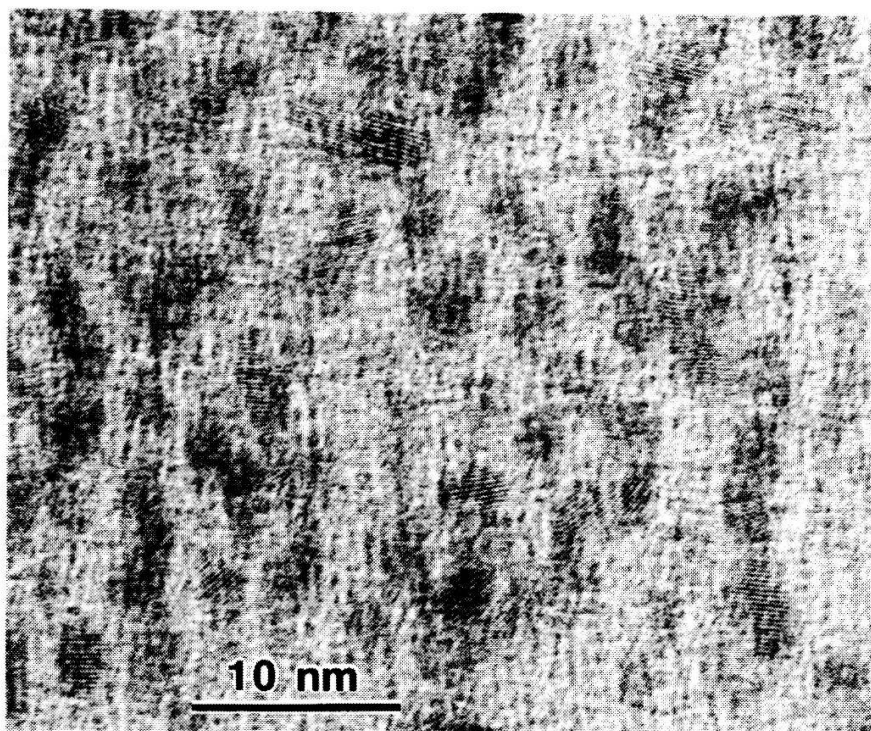


Figure 5
Visualisation des plans atomiques à l'intérieur de grains de platine fabriqués par voie chimique.

fabrication de nos échantillons. Néanmoins, ces particules obtenues par voie chimique ont une structure en parfait accord avec nos mesures de largeur de raie de diffraction.

— Leur réseau cristallin est proche d'un réseau parfait dans le sens où la moyenne des déformations locales n'apporte pas de contribution visible à l'élargissement des pics de diffraction.

B. Cas de l'or

Comme le montre la figure 6, le comportement de la largeur intégrée du pic $\{2, 2, 0\}$ en fonction de l'inverse de la taille des échantillons est notablement différent de celui du platine. A taille égale, la largeur intégrée est nettement plus grande pour l'or; d'autre part, elle tend vers une valeur finie, notée $\Delta_{\infty}^{\text{INT}}$, lorsque $D \rightarrow \infty$. Cet élargissement 'résiduel' ne peut être dû qu'à des imperfections du réseau cristallin. La largeur totale Δ^{INT} résulte par conséquent de la convolution de l'élargissement dû à la taille, $\Delta_s^{\text{INT}} = K/D$ (voir relation (2)) et de l'élargissement dû aux imperfections du réseau $\Delta_D^{\text{INT}} = \Delta_{\infty}^{\text{INT}}$. Il est généralement admis que le premier effet est du type Cauchy et le deuxième de type Gaussien. Δ^{INT} est alors donné en bonne approximation par [30, 31]:

$$\Delta^{\text{INT}} \cong 0,5[\Delta_s^{\text{INT}} + \{(\Delta_s^{\text{INT}})^2 + 4(\Delta_D^{\text{INT}})^2\}^{1/2}]$$

La courbe (a) de la figure 6 ajustée sur les points expérimentaux au sens des moindres carrés obéit à cette équation; on a alors:

$$\Delta_{\infty}^{\text{INT}} = 1.47 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1} \quad K = 1.65$$

La droite d'équation $\Delta^{\text{INT}} = 1.65/D$ décrit l'effet de taille seul. Remarquons que la valeur de 1.65 constitue certainement une borne inférieure pour K puisque, de

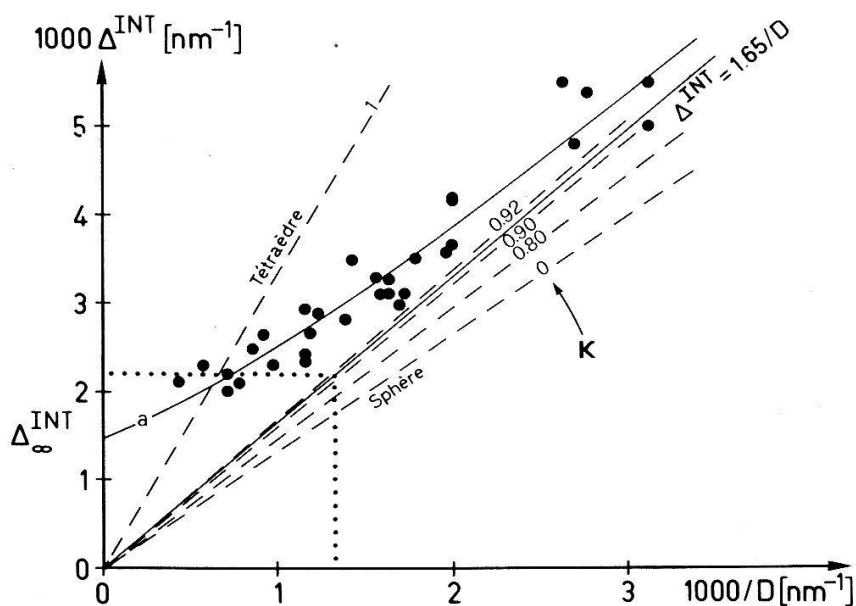


Figure 6
Largeurs intégrées des pics $\{2, 2, 0\}$ de l'or, représentées en fonction de l'inverse de la taille des échantillons.

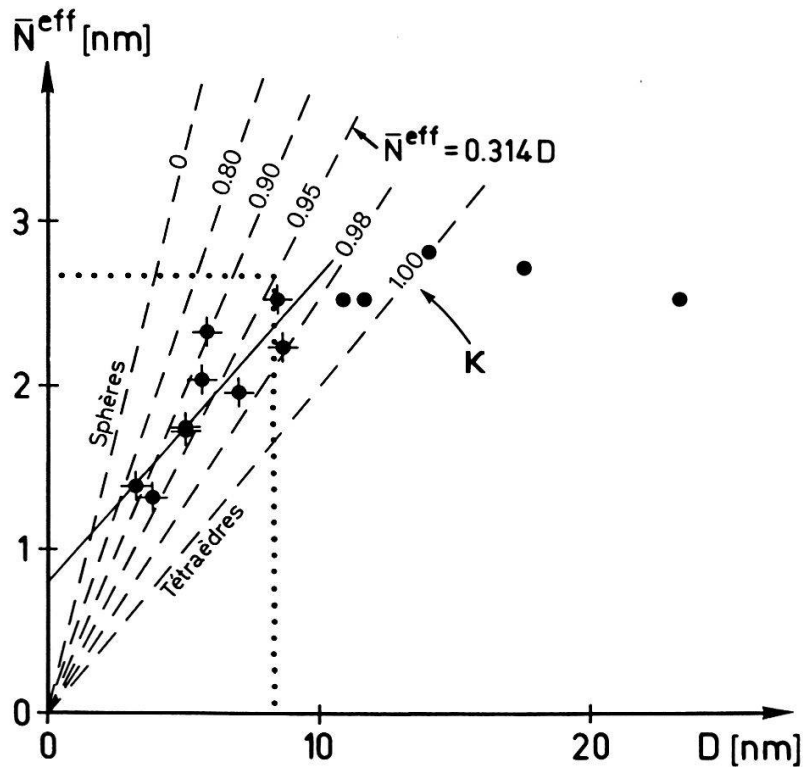


Figure 7

Longueur moyenne des colonnes d'atomes de direction du type (2, 2, 0) dans les grains d'or, en fonction du diamètre des échantillons.

manière encore plus marquée que pour le platine, plus les grains sont petits et plus nous sous-estimons la surface des pics.

En présence de plusieurs contributions à l'élargissement des pics de diffraction, il est clair que le \bar{N} défini par la relation (3) ne garde son sens de longueur moyenne des colonnes que si l'effet de taille domine. C'est pourquoi nous appellerons \bar{N}^{eff} le \bar{N} mesuré. En nous limitant aux tailles inférieures à 10 nm, et en imposant $\bar{N}^{\text{eff}} = 0$ lorsque $D = 0$, nous avons alors $\bar{N}^{\text{eff}} = 0.314D$ (figure 7). Pour les tailles supérieures à environ 10 nm, \bar{N}^{eff} ne varie plus proportionnellement avec le diamètre D des échantillons.

1. *Domaine des petites tailles.* Nous pouvons résumer le cas où l'effet de taille domine par les relations $\Delta_s^{\text{INT}} = 1.65/D$ et $\bar{N}^{\text{eff}} = 0.314D$ établies plus haut. Dans le cas de grains monocristallins de forme sphérique, on aurait $\Delta_s^{\text{INT}} = 4/3D^{-1}$ et $\bar{N} = 2/3D$ (page 167 de [1]). En restant dans l'hypothèse de la forme sphérique, nous arrivons alors à la conclusion que les grains constituant nos échantillons ne sont pas monocristallins; ils sont composés de plusieurs 'sous-grains' juxtaposés, de taille 1.24 fois (évaluation d'après Δ_s^{INT}) ou 2.12 fois (calcul d'après \bar{N}) plus petite que le diamètre D mesuré par microscopie électronique. Ces deux valeurs délimitent une fourchette assez large: le rapport entre le volume des grains et celui des sous-grains qui les constituent serait d'environ deux dans le premier cas, et d'environ dix dans le deuxième cas. Cette incohérence entre les résultats obtenus pour Δ^{INT} et pour \bar{N}^{eff} n'est en fait qu'apparente, comme nous le montrons ci-dessous.

Nous ne pourrions guère avancer plus dans la discussion sans les informations complémentaires apportées par la microscopie électronique. Les micrographies électroniques montrent qu'une forte proportion des grains (80% [32]) présentent des contrastes internes, typiques de macles, de formes triangulaires ou rhomboédriques. De nombreux travaux (pour les références, voir par exemple le chap. III de [1]) ont montré que ces contrastes proviennent de structures résultant de l'assemblage de tétraèdres c.f.c. (déformés ou non) en position de macle les uns par rapport aux autres (structures multimaclées, M.T.P.). Un empilement particulièrement compact et remarquable quant à la stabilité thermodynamique [6] est l'icosaèdre, constitué de 20 tétraèdres ayant un sommet commun.

Sur la base de ces observations, nous proposons alors le modèle suivant: un échantillon est constitué d'un mélange de monocristaux sphériques de diamètre D , en proportion $(1 - K)$, et de cristaux tétraédriques, de volume 20 fois plus petit que le volume des cristaux sphériques, ce qui correspond à une structure icosaédrique. Nous calculons alors les deux grandeurs qui nous sont accessibles expérimentalement, la taille apparente L et la longueur moyenne des colonnes \bar{N} . Les résultats que nous obtenons sont représentés graphiquement sur la figure 8 en fonction de la proportion K des tétraèdres. Le fait à relever sur ce graphique est la valeur inhabituellement élevée du rapport L/\bar{N} lorsque K est compris entre 0.85 et 1. Ce comportement explique l'apparente divergence que nous avons notée entre les valeurs 1.24 et 2.12 obtenues en première analyse pour le rapport entre taille des grains et taille des sous-grains (on avait alors $L/\bar{N} = 1.93$). En

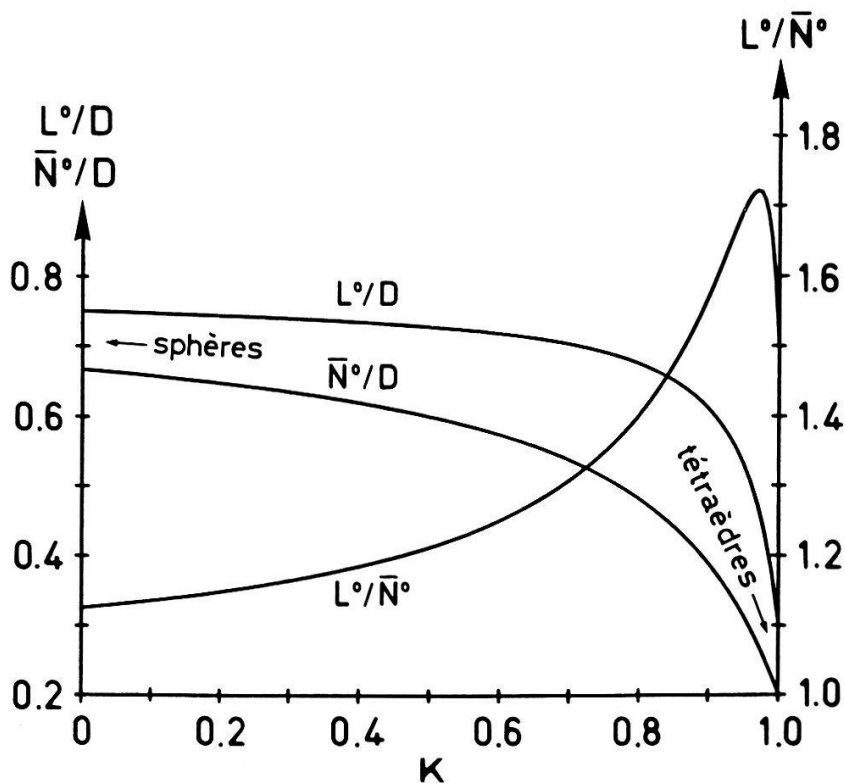


Figure 8
Résultats du calcul de L et de \bar{N} dans le cadre du modèle sphères/tétraèdres.

effet, nous avons reporté les droites d'équation $\Delta^{\text{INT}} = 1/L(D, K)$ pour quelques valeurs de K sur la figure 6 (droites en traitillés). Nous constatons que l'effet de taille observé correspond à une proportion de tétraèdres de 91%. Selon le même principe, les droites en traitillés sur la figure 7 indiquent une valeur de K égale à 95%, très proche de la précédente.

Finalement, à partir de deux paramètres de forme, la largeur intégrée et la dérivée à l'origine des coefficients de Fourier, nous avons mis en évidence deux caractéristiques des échantillons d'or:

- (1) En forte proportion, les grains qui les constituent sont polycristallins.
- (2) Le modèle sphères/tétraèdres, suggéré par les micrographies électroniques, rend bien compte du comportement de L et de \bar{N} . Dans ce modèle simple, nous avons omis les relations géométriques existant entre deux tétraèdres appartenant à un même édifice.

2. *Limite des grandes tailles.* Lorsque la taille des échantillons devient très grande, la largeur intégrée tend vers une valeur limite $\Delta_{\infty}^{\text{INT}}$. Parallèlement, \bar{N}^{eff} atteint un plafond $\bar{N}_{\infty}^{\text{eff}}$ qui se situe aux environs de 2.7 nm. Ce comportement ne peut provenir que d'imperfections du réseau cristallin, que nous classerons en 3 catégories:

- (i) Les déformations uniformes: En particulier pour les structures multimaclées du type décaèdre ou icosaèdre, l'empilement de 5, respectivement 20 tétraèdres ne "remplit" pas l'espace. Le défaut de fermeture subsistant entre les tétraèdres pourrait alors être comblé par une déformation uniforme du réseau c.f.c. de chaque tétraèdre [5, 33–35] ou, ce qui revient au même, le réseau passerait de la structure c.f.c. à une structure orthorhombique centrée (décaèdre) respectivement rhomboédrique (icosaèdre) [36]. Une telle déformation produirait alors un dédoublement des pics de diffraction. En ce qui concerne le pic $\{2, 2, 0\}$, il se verrait accompagné de deux pics satellites qui devraient commencer à se détacher du pic habituel à partir d'une taille d'environ 8 nm [1]. Or nous n'avons en aucun cas observé l'apparition des ces raies supplémentaires; nous pouvons donc exclure l'existence de ce type de déformation pour les échantillons concernés (nous ne pouvons malheureusement pas conclure en ce qui concerne les échantillons de taille inférieure à environ 8 nm).
- (ii) Les déformations non-uniformes: comme dans le cas du platine, nous n'avons pas mesuré de différence notable entre les largeurs des pics $\{2, 2, 0\}$ et $\{4, 4, 0\}$. De telles déformations, si elles existent, ne représentent par conséquent qu'une faible contribution à la valeur élevée de $\Delta_{\infty}^{\text{INT}}$.
- (iii) Les macles: seule leur existence peut expliquer le comportement de Δ^{INT} et \bar{N}^{eff} lorsque $D \rightarrow \infty$. Un cristal divisé en deux par une macle se comporte normalement pour certaines réflexions (plans cristallographiques communs aux deux sous-grains) et comme deux parties

indépendantes pour les autres: l'élargissement produit par les macles est du type 'effet de taille', donc indépendant de l'ordre de réflexion.

L'effet d'une macle est de diminuer la taille apparente, et c'est d'ailleurs ainsi que nous avons interprété les résultats dans le domaine des petites tailles. Cependant, le fait que Δ^{INT} ne tende pas vers zéro lorsque $D \rightarrow \infty$ signifie que pour les gros cristaux, la dimension des sous-grains n'est plus proportionnelle à la dimension extérieure du cristal, mais tend vers une limite. En d'autres termes, lorsque D augmente au-dessus d'un certain seuil, le nombre de macles augmente aussi. Warren [12, 7] a étudié théoriquement ce problème en considérant une répartition aléatoire des macles dans l'échantillon; si β est la probabilité de maillage, c'est-à-dire l'inverse du nombre moyen de macles entre deux plans $\{1, 1, 1\}$, la longueur moyenne effective des colonnes \bar{N}^{eff} est inférieure au \bar{N} correspondant à la dimension 'vraie' des cristaux. On a, pour la réflexion $\{2, 2, 0\}$:

$$\frac{1}{\bar{N}^{\text{eff}}} = \frac{1}{\bar{N}} + \frac{\beta}{a_0\sqrt{2}} \quad a_0 = \text{maille de l'or} = 0.40784 \text{ nm}$$

Avec

$$\lim_{D \rightarrow \infty} \bar{N}^{\text{eff}} = \bar{N}_{\infty}^{\text{eff}} \cong 2.7 \text{ nm}$$

nous avons $\beta = 1/4.7$, soit une distance moyenne entre les macles d'environ $4.7 \times a_0/\sqrt{3} = 1.11 \text{ nm}$. La figure 9 illustre la structure complexe des gros cristaux d'or; certains d'entre eux comportent peu ou pas de défauts (notés A). D'autres présentent de nombreux plans de macles parallèles (notés B), et enfin la majorité

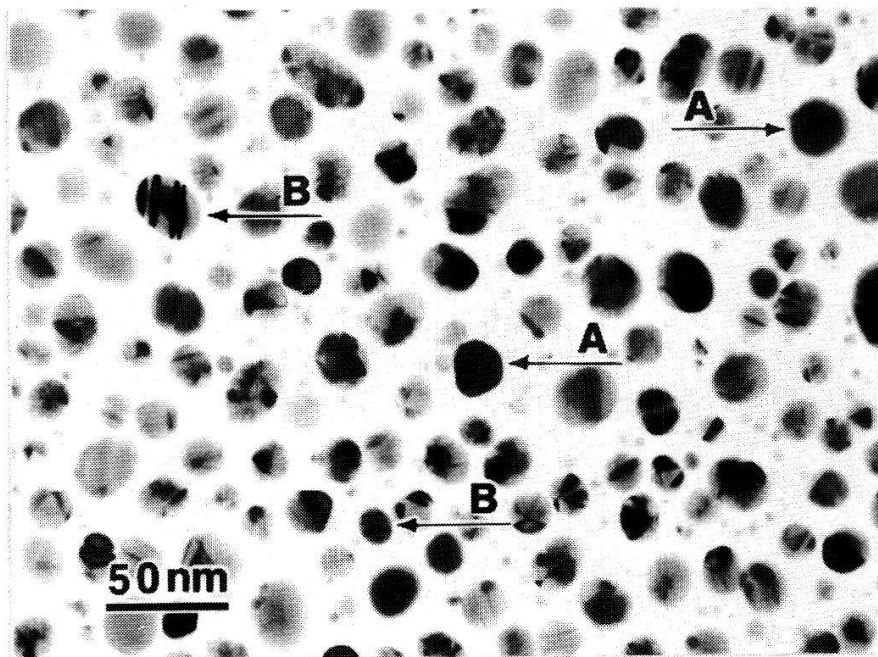


Figure 9
Echantillon d'or de 'grande taille': $D = 23.2 \text{ nm}$.

d'entre eux présentent des contrastes triangulaires caractéristiques d'empilements polytétraédriques. Il est difficile, à partir d'une telle micrographie, d'estimer une distance moyenne entre les macles: il semble cependant que la valeur de 1.11 nm obtenue ci-dessus soit trop petite. Cela résulte probablement de l'hypothèse faite par Warren selon laquelle, au sein d'un cristal, les macles sont toutes parallèles, ce qui n'est visiblement pas le cas ici. Revenons alors au modèle d'un mélange de sphères (cristaux non maclés) et de tétraèdres (sous-grains dans les cristaux maclés). Avec $\bar{N}_{\infty}^{\text{eff}} = 2.7$ nm et $K = 0.95$, nous avons (traitillé sur la figure 7) $D = 8.4$ nm, soit $T =$ arête d'un tétraèdre $= 5$ nm. (Rappelons que le volume du tétraèdre est pris égal au vingtième du volume de la sphère). De même (traitillé sur la figure 6), avec $\Delta_{\infty}^{\text{INT}} = 2.2 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ (moyenne des 4 plus gros échantillons) et $K = 0.91$, nous aurons $D = 7.5$ nm, soit $T = 4.5$ nm. Ces valeurs, considérées comme ordre de grandeur pour la 'distance moyenne entre les macles', sont, au vu de la figure 9, tout à fait raisonnables. Il est clair cependant que le modèle sphères/tétraèdres ne peut décrire que de manière très approximative les échantillons de grande taille; en particulier, l'hypothèse fixant le volume des tétraèdres au vingtième du volume des sphères n'est plus justifiée: la forme oblongue des édifices polytétraédriques visibles sur la figure 9 est assez éloignée de l'apparence d'un icosaèdre.

3. *Conclusions.* La représentation graphique de la largeur intégrée des pics de diffraction et de la longueur moyenne des colonnes d'atomes dans les grains pour des échantillons de tailles variées montre que les grains ne sont pas monocristallins et plus précisément qu'ils contiennent des macles.

- (i) Dans la limite des petites tailles, la dimension des sous-grains est proportionnelle à la dimension extérieure des grains. Nous parlerons de domaine des structures homothétiques. Le modèle sphères/tétraèdres permet d'estimer à 90–95% la proportion des tétraèdres.
- (ii) Dans la limite des grandes tailles, la dimension des sous-grains tend vers une valeur limite indépendante de la taille des échantillons. Nous parlerons de domaine des structures maclées aléatoires.

Le fait que les échantillons que nous avons étudiés aient subi un recuit de formation joue certainement un rôle important dans ces résultats. Pour les petites tailles, l'influence de la surface des grains est prépondérante en ce qui concerne leur stabilité thermodynamique: les structures homothétiques (icosaèdre ou décaèdre) présentent à l'extérieur des plans (1, 1, 1) de faible énergie superficielle. Ino [6] a montré dans le cas de l'icosaèdre que ce gain d'énergie de surface est favorable vis-à-vis de l'énergie de macle et de l'énergie de déformation élastique (déformation des tétraèdres pour combler le défaut de fermeture) jusqu'à une taille limite de stabilité de 10.6 nm pour l'or.

Dans le domaine des grandes tailles, deux phénomènes au moins interviennent: d'une part certains grains résultent de la coagulation de deux grains plus petits, ce qui aboutit à des structures polytétraédriques complexes, et d'autre part, lors de la croissance d'un grain, il existe une certaine probabilité de faute

d'empilement dans la séquence des plans $\{1, 1, 1\}$, probabilité inversement proportionnelle à l'énergie de faute d'empilement.

La transition entre structures homothétiques et structures maclées aléatoires se situe dans une fourchette assez large, comprise entre 8 nm et 12 nm environ (voir figures 6 et 7). A notre sens, cela montre que le calcul de Ino, bien qu'il soit basé sur un modèle purement mécanique, donne une bonne estimation de la limite de stabilité de la structure icosaédrique, tout au moins dans le cas de l'or. Une étude expérimentale plus poussée de ce problème est difficile, car au départ il n'est déjà pas possible d'assurer qu'un échantillon est à l'équilibre thermodynamique. La croissance des grains métalliques en l'absence de tout support et de toute adsorption gazeuse, réalisable par la technique des jets moléculaires, permettra sans doute d'avancer dans ce domaine.

REFERENCES

- [1] C. SOLLIARD, Thèse n° 497, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1983.
- [2] C. SOLLIARD et M. FLÜELI, *Surf. Sci.* 156, 487 (1985).
- [3] C. SOLLIARD, M. FLÜELI et J. P. BOREL, à paraître comme article suivant.
- [4] J. P. HIRTH et J. LOTHE, *Theory of Dislocations*, 2ème éd., John Wiley, 1982.
- [5] S. INO, *J. Phys. Soc. Jpn* 21, 346 (1966).
- [6] S. INO, *J. Phys. Soc. Jpn* 27, 941 (1969).
- [7] B. E. WARREN, *Prog. Met. Phys.* 8, 147 (1959).
- [8] B. E. WARREN, *X-Ray Diffraction*, Addison Wesley, 1969.
- [9] B. K. VAINShteIN, *Structure Analysis by Electron Diffraction*, Pergamon Press, 1964.
- [10] J. I. LANGFORD et A. J. C. WILSON, *J. Appl. Cryst.* 11, 102 (1978).
- [11] P. SCHERRER, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* (September 1918) 98.
- [12] B. E. WARREN et B. L. AVERBACH, *J. Appl. Phys.* 21, 595 (1950).
- [13] B. E. WARREN et B. L. AVERBACH, *J. Appl. Phys.* 23, 497 (1952).
- [14] J. MIGNOT et D. RONDOT, *J. Appl. Cryst.* 6, 447 (1973).
- [15] V. K. BRACK, *Zeitschrift Naturfor.* 17A, 1066 (1962).
- [16] C. SOLLIARD, *Rev. Sci. Instrum.* 52, 1321 (1981).
- [17] E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.* 3, 14 (1950).
- [18] A. R. STOKES, *Proc. Phys. Soc. London* 61, 382 (1948).
- [19] H. HUHNERMANN et N. MENZEL, *Z. Naturforsch.* 34A, 399 (1979).
- [20] M. M. HALL et al., *J. Appl. Cryst.* 10, 66 (1977).
- [21] W. D. ELDETON et N. L. JOHNSON, *Systems of Frequency Curves*, Cambridge Press, New York, 1969.
- [22] H. P. KLUG et L. E. ALEXANDER, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley, 1964.
- [23] Chapitre 13 de la référence [8].
- [24] L. H. ZHAO et al., *Acta Cryst.* A38, 800 (1982).
- [25] M. J. YACAMAN et J. M. DOMINGUEZ, *Surf. Sci.* 87, L263 (1979).
- [26] M. L. SATTler et P. N. ROSS, *Ultramicroscopy* 20, 21 (1986).
- [27] L. R. WALLENBERG et al., *Ultramicroscopy* 20, 71 (1986).
- [28] N. J. LONG et al., *Ultramicroscopy* 20, 15 (1986).
- [29] N. R. AVERY et J. V. SANDERS, *J. Catalysis* 18, 129 (1970).
- [30] F. R. L. SCHOENING, *Acta Cryst.* 18, 975 (1965).
- [31] N. C. HALDER et C. N. J. WAGNER, *Acta Cryst.* 20, 312 (1966).
- [32] C. SOLLIARD, PH. BUFFAT et F. FAES, *J. Cryst. Growth* 32, 123 (1976).
- [33] J. G. ALLPRESS et J. V. SANDERS, *Surf. Sci.* 7, 1 (1967).
- [34] E. GILLET et M. GILLET, *Thin Solid Films* 15, 249 (1973).
- [35] T. KOMODA, *Jap. J. Appl. Phys.* 7, 27 (1968).
- [36] C. Y. YANG, *J. Cryst. Growth* 47, 274 (1979).