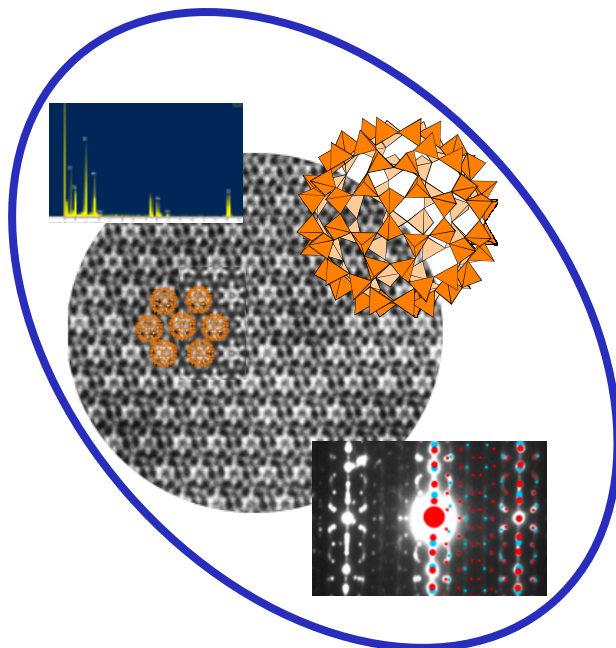


La Cristallographie

Une clef de la connaissance



Électrons et nano-analyses structurales



Quelles informations?

Pr. Maryvonne HERVIEU
Laboratoire CRISMAT -ENSICAEN

Matière condensée:



Indicateurs des avancées de nos travaux: techniques de diffraction RX



L'analyse structurale, c'est également connaître la "qualité"



- ❖ *Homogénéité, composition, contraintes..*
- ❖ *écarts à la périodicité 3D = défauts ?
leur nature et leur densité?*



Objectif 2 =
obtenir ces informations sur le matériau,
Quelles soient la forme et l'échelle.



**les électrons: la diffraction
... et les techniques connexes**

Les électrons = source d'illumination d'un microscope électronique en transmission (TEM)

Histoire brève ...



- 1923: L de Broglie montre les propriétés ondulatoires d'un faisceau d' e^-
- 1928 -1933 Knoll et Ruska construisent un premier prototype
- fin des années trente= résolution de 7nm
- 1986 : prix Nobel de Physique pour Ernst Ruska



Interaction e^- / matière intense

Outil multi-échelle - Outil multifonction

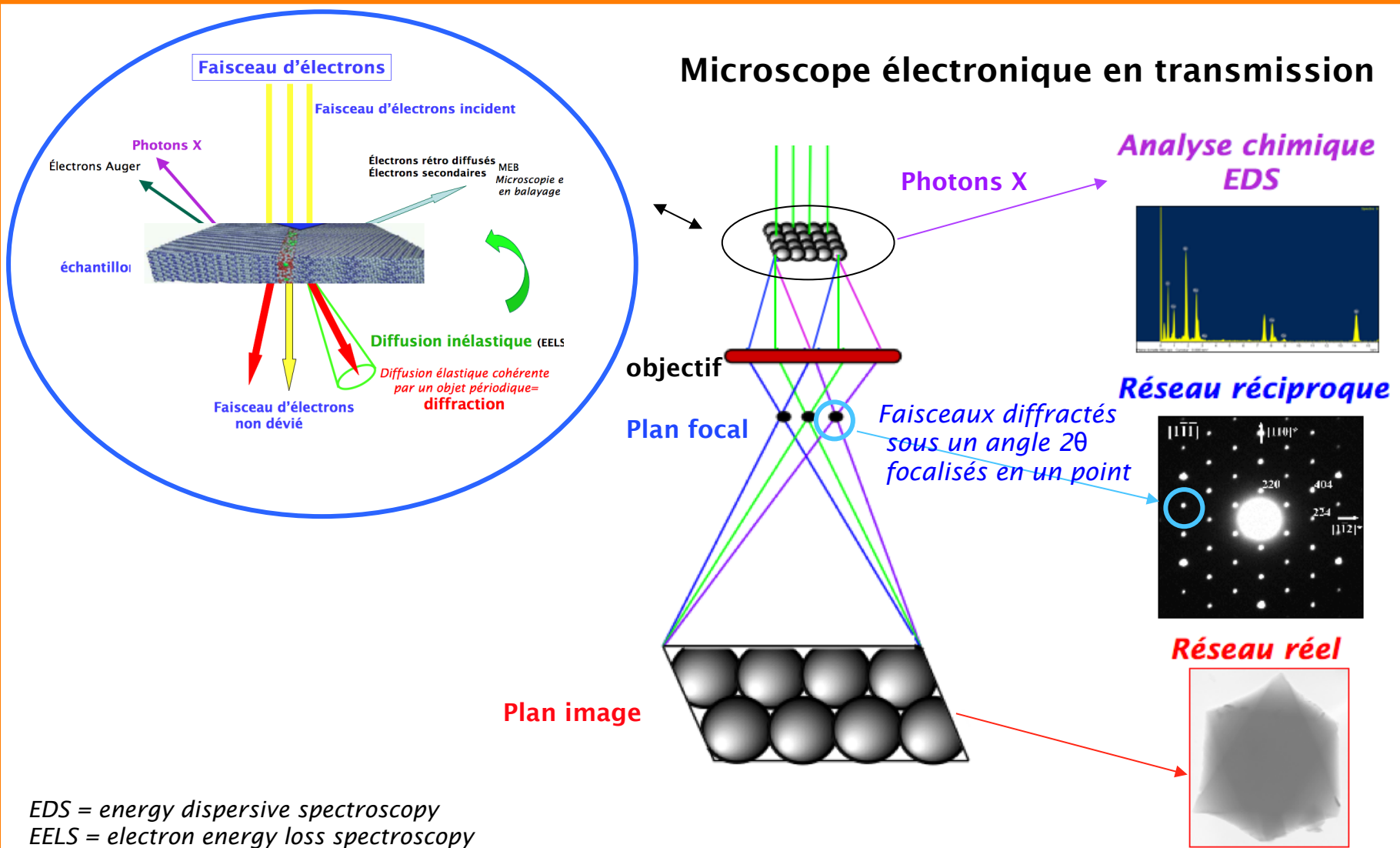
Interactions Coulombiennes fortes

elles confèrent

- ❖ Une sensibilité à l'influence des éléments légers des phénomènes de faible intensité
- ... **mais**
- ❖ une analyse de l'intensité diffractée difficile



Microscope électronique en transmission



EDS = energy dispersive spectroscopy
EELS = electron energy loss spectroscopy

la diffraction des électrons

Avantages et inconvénients...

Diffraction des électrons (ED)

TEM conventionnel (CTEM)

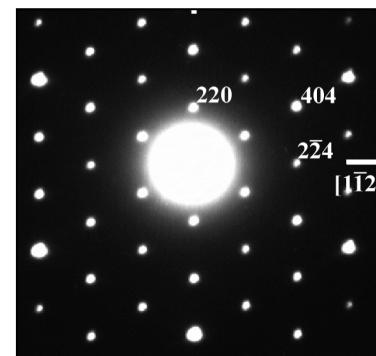
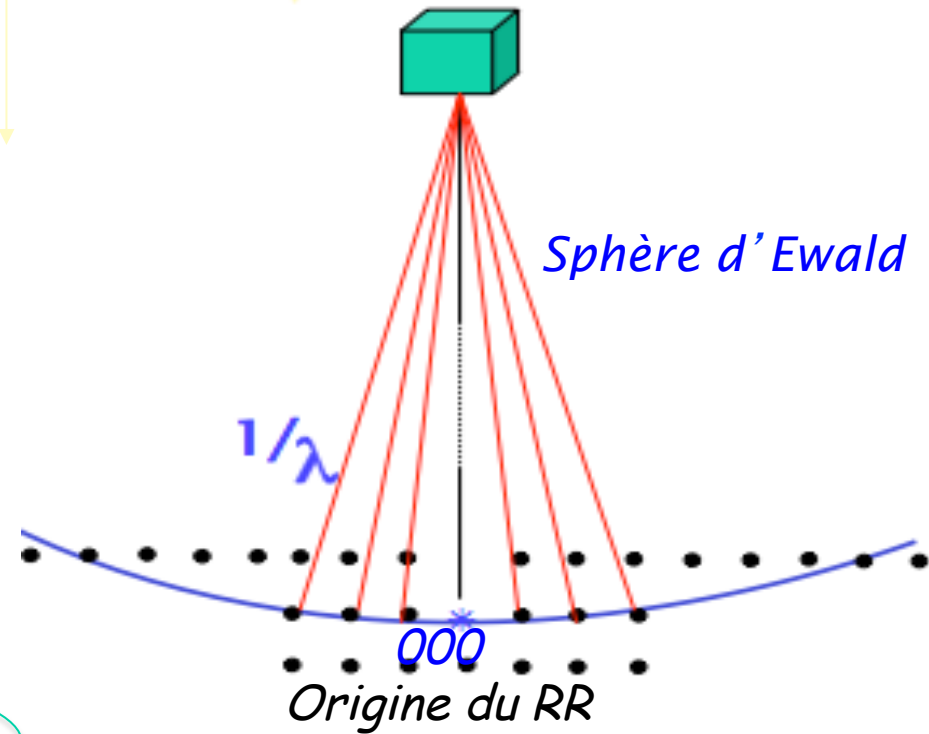
$$\lambda \approx 0.03 \text{ à } 0.025 \text{ \AA}$$

θ en milliradians

λ très courte,
R de la la sphère d' Ewald très grand,

Première approximation :
sphère assimilée à son plan tangent

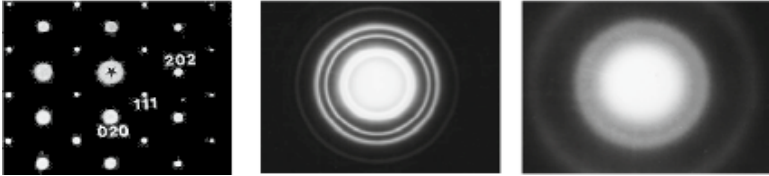
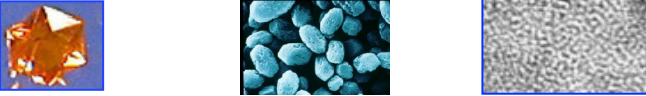
Coupe non déformée du
réseau réciproque



en ED, il est donc possible de caractériser

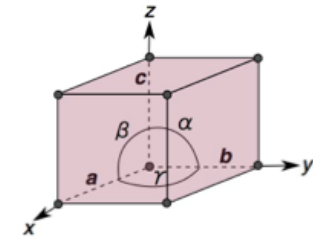
Monocristallin polycristallin amorphe

❖ La qualité des grains



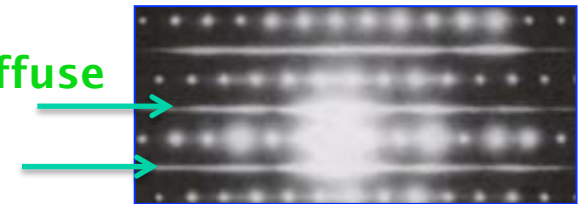
Ponctuelle cercles concentriques cercles diffus

rotation



❖ Par reconstruction du Réseau Réciproque:
les paramètres de la maille, conditions de réflexion = groupes d'espace

❖ la signature de désordre par la présence de **diffusion diffuse**



❖ la formation de domaines orientés ...



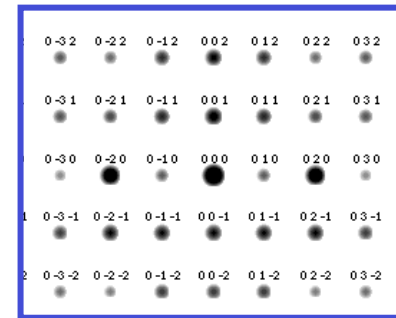
comme la diffraction des RX ???



....
**mais ceci avec un monocristal de quelques nanomètres,
une analyse chimique et une image**

Coupe non déformée du réseau réciproque

Indexation simple quand la périodicité 3D est parfaite



[100]

Axe de zone [uvw]
 $h.u + k.v + l.w = 0$



intensité diffractée devient complexe

Quand les lois de la tri-périodicité parfaite sont violées

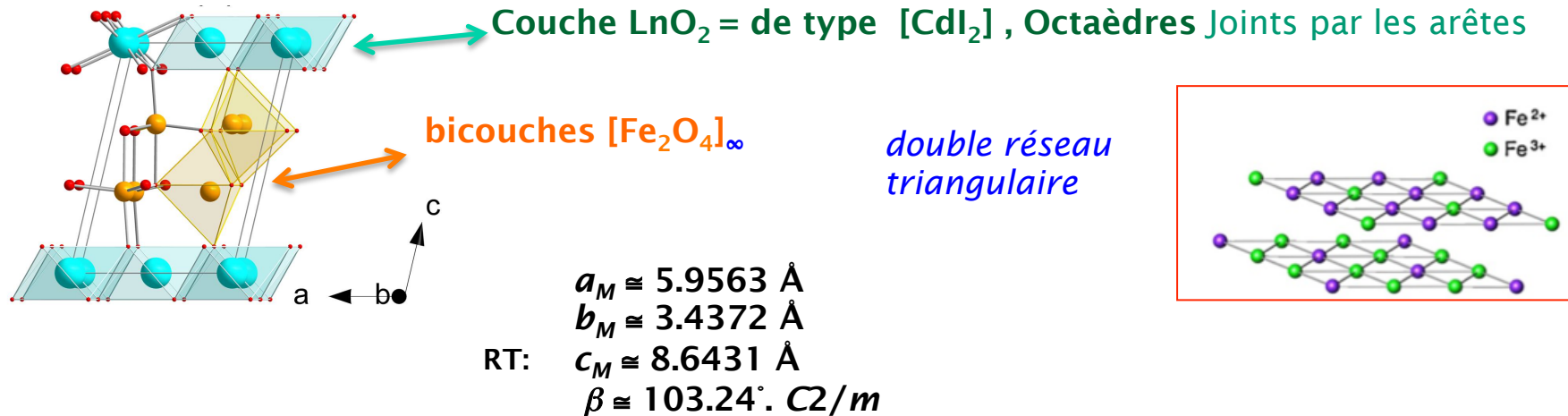
2 exemples d'analyses structurales:

ED fournit les premières

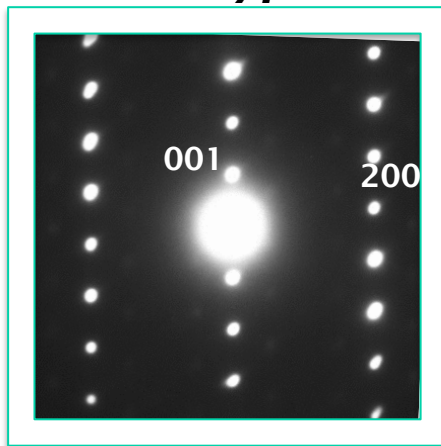


Les phénomènes de faible intensité : LuFe_2O_4

matériaux très étudiés pour leurs propriétés de multiferroïsme



Cristal type 1



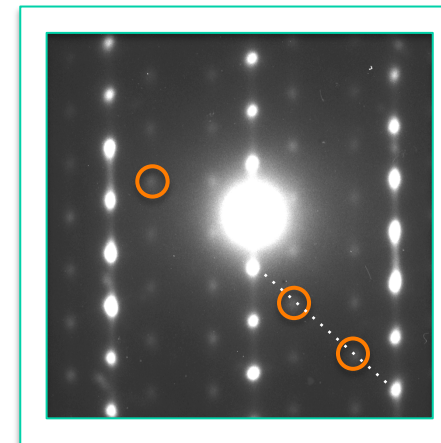
$[010]$ compatible maille $C2/m$

??

synthèses

Mêmes diffractogrammes RX
propriétés
Mais différences t_{tt} en DE

Cristal type 2



Réflexions faibles supplémentaires \bigcirc ,
1 seul réseau, perte de la périodicité 3D,
incommensurabilité,

Structures modulées incommensurables

Dans une structure incommensurable, une propriété locale du cristal possède une périodicité incommensurable avec celle de la structure cristalline classique de base, dite "**sous-maille**".

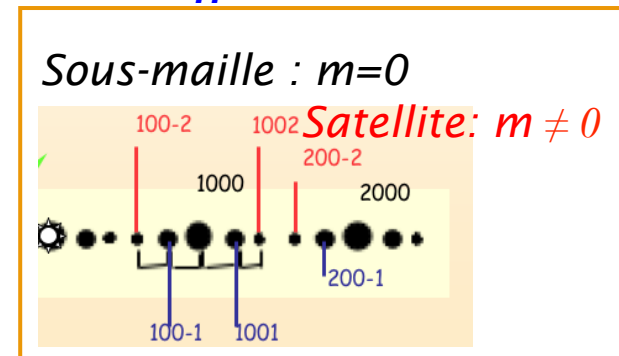
*dans les phases incommensurables,
Il n'existe plus de translation de réseau 3D*

le nouveau vecteur d'onde doit décrire toute réflexion

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}^*$$

Les réflexions peuvent être labellisées par un système d'indices entiers : ***h k l m***

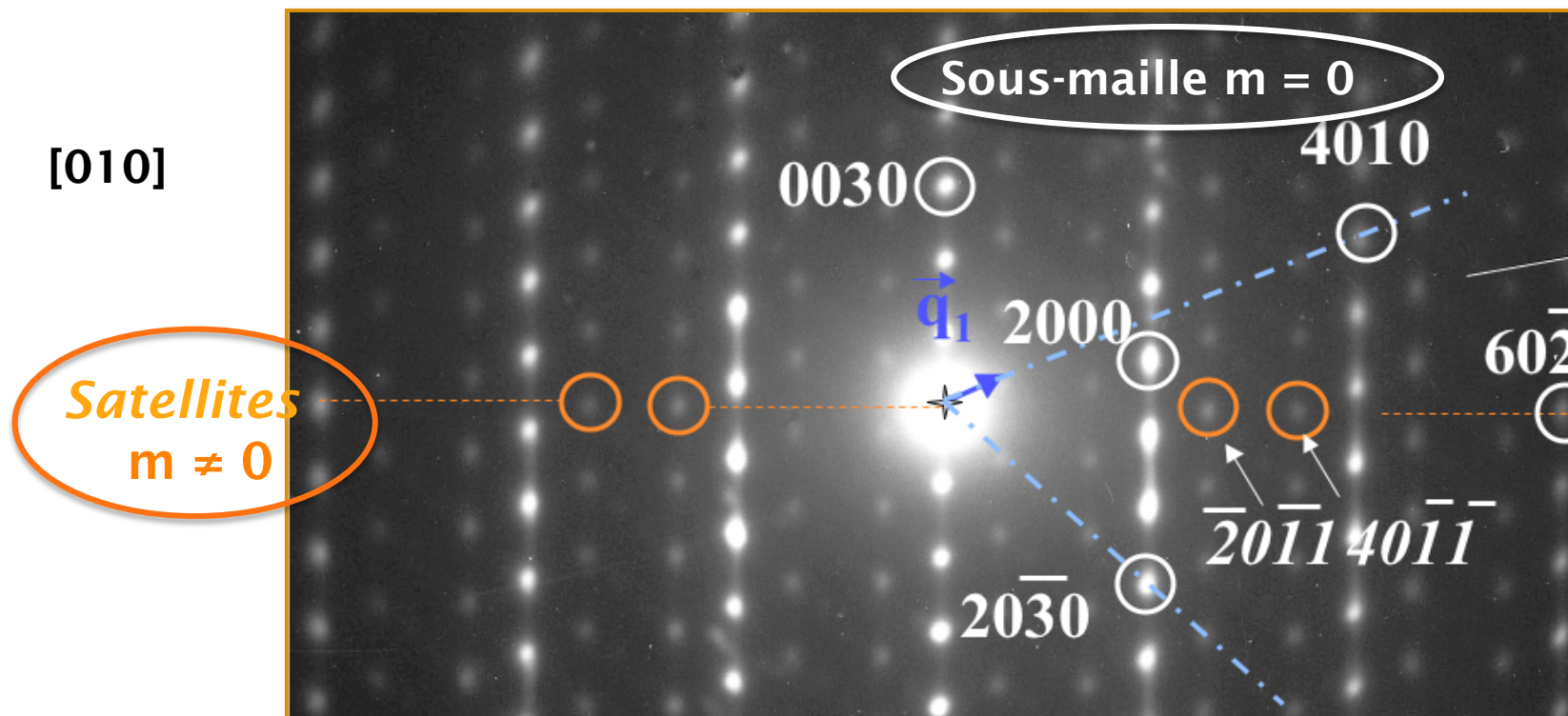
Cliché de diffraction des électrons typique



Origines de ces modulations ?

Déplacements, insertion, substitution, d'atomes,
ordre de lacunes, ordre d'orbitales, de spins, de charges.....

modulation : $\vec{q} = 0.54 \vec{a}^* + 0.13 \vec{c}^*$



Nature de l'événement responsable de la modulation ?



réflexion du chimiste = rôle de l'oxygène $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$?

Vérification de l'hypothèse : origine liée à la teneur en oxygène



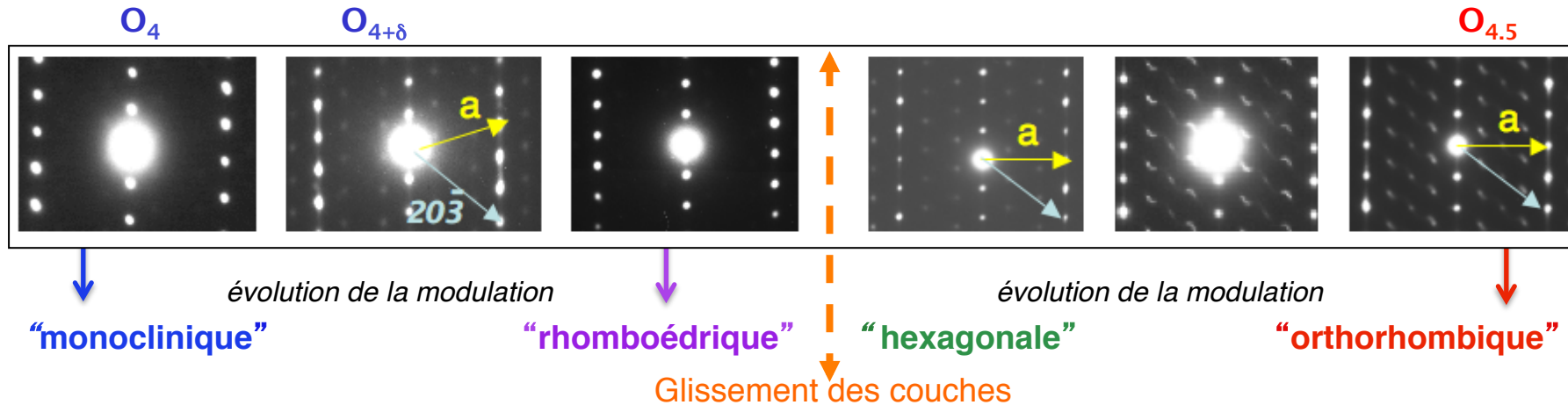
Nombreuses synthèses contrôlées: TGA-TDA-ED-TEM-XR-Mössbauer....etc



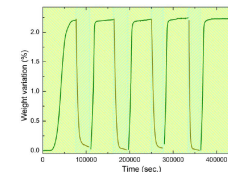
évolution structurale continue, réversible : $\text{LuFe}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{LuFe}_2\text{O}_{4.5}$



$\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ vs. X par DE: 4 structures + 2 modulations



Mécanisme oxygénation/désoxygénation réversible



Possibilité de cyclage

Satellites faibles = pistes
 vers des nouveaux matériaux
 Nouvelles propriétés = stockage de l'oxygène

analyse d'intensité diffractée complexe

Phases d' Intercroissance : classique

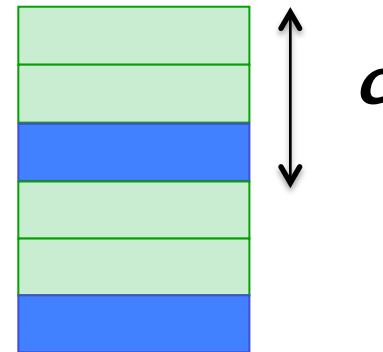
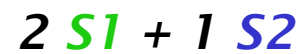
"cas simples" =
empilement périodique de 2 structures, ayant 2 paramètres communs

2 sous-systèmes S1 et S2: $a_1 \approx a_2$ et $b_1 \approx b_2$

Formule générale:

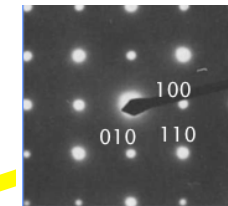


m et n entiers



paramètres a et b proches
Les 2 réseaux s'accordent

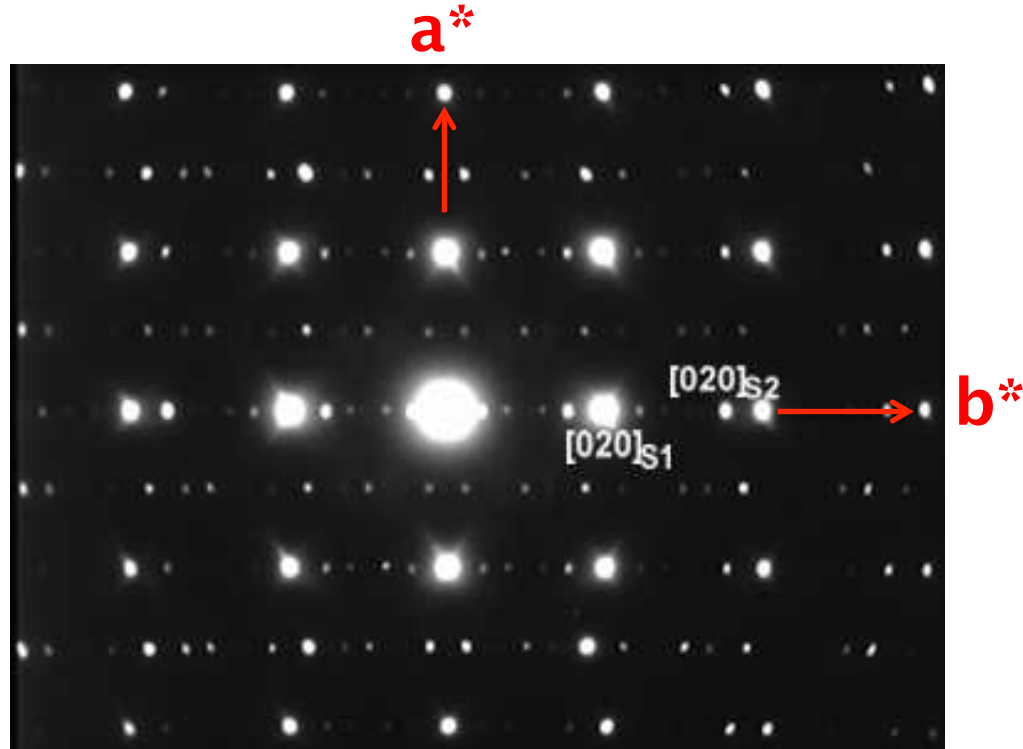
$$a \approx a_1 \approx a_2$$
$$b \approx b_1 \approx b_2$$



Peu d'informations selon [001]!

cliché de diffraction complexe = système Ca-Co-O
pas de périodicité évidente selon b^ , pas de réseau unique*

Comment interpréter un tel cliché ????



Parmi les hypothèses plausibles

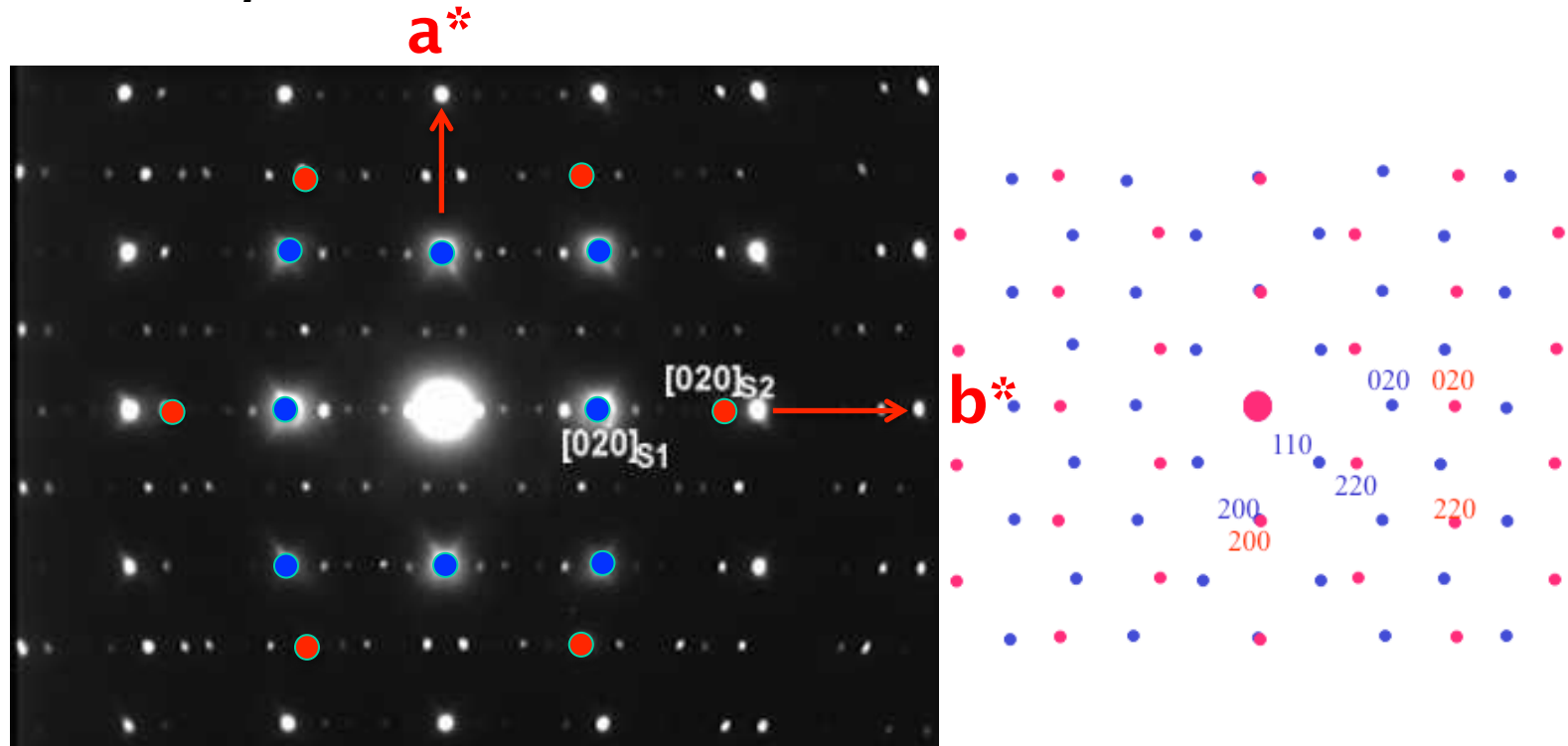


= superposition de 2 sous-systèmes
n'ayant pas deux paramètres communs dans le plan commun

Quels sous-systèmes ?

*cliché de diffraction complexe =
pas de périodicité évidente selon b^* , pas de réseau unique*

Comment interpréter un tel cliché ????



superposition de deux sous-systèmes de réflexions **S1** et **S2**

S1=rectangulaire
S2= pseudo-hexagonal

**DE : superposition de 2 sous-systèmes, avec a commun et $b_{1,2}$ différents
reconstruction des RR des sous-systèmes**

1^{er} sous-système :

$$a = 4,81 \text{ \AA}$$

$$b_1 = 4,49 \text{ \AA}$$

$$c = 12,79 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 93,9^\circ$$

2^{ème} sous-système :

$$a = 4,81 \text{ \AA}$$

$$b_2 = 2,81 \text{ \AA}$$

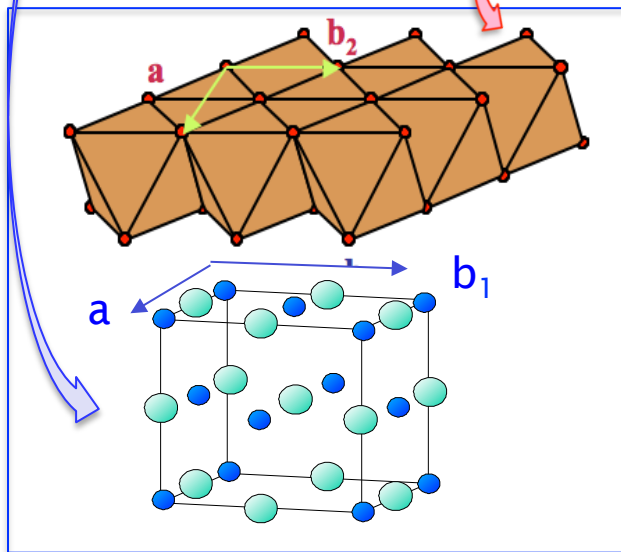
$$c = 12,79 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 93,9^\circ$$

⇒ $b_1/b_2 = 1.6$

irrationnel

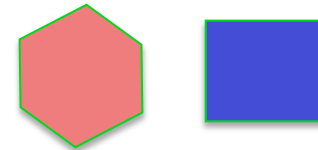


[CoO₂]
Type [CdI₂]

+

[AO]
Type NaCl

Intercroissance

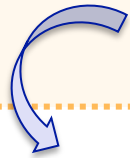


**Les 2 réseaux ne s'accordent pas
incommensurabilité**

Structure composite*

un cristal composite est l'imbrication de 2 réseaux de mailles différentes, dont au moins 2 paramètres sont dans un rapport incommensurable= son espace réciproque est la somme de deux réseaux réciproques.

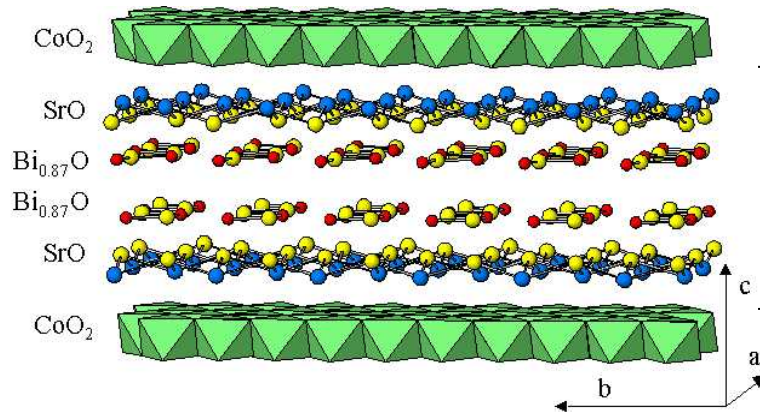
⇒ **Nouvelle famille d'oxydes ?**



extension du mécanisme structural= nouvelle famille

1 couche CoO_2 + n couches $[\text{AO}]_{\text{NaCl}}$

Ex: membre n = 4



Sous-système 1 : 1 couche $[\text{CoO}_2]$ (type CdI_2)

+

Sous-système 2 : 4 couches AO (type NaCl)

=

$(b_1/b_2 = 1.82)$

Composition A/Co ?

Formule générale $[\text{AO}]_n^{\text{RS}} [\text{CoO}_2]_{b_1/b_2}$

n entier, b_1/b_2 variables

Structures dites "misfits"

Grande famille de cobaltites avec des propriétés de

haut pouvoir thermo-électrique :

conversion chaleur - énergie électrique

Masset, Phys Rev B, 62, 1, 2000



Dans ces 2 familles structurales, les cristaux sont dits ... apériodiques !!!

Histoire de ces drôles de cristaux et de la cristallographie des superespaces - B. Toudic

Les structures fines de ces cobaltites furent ensuite déterminées par diffraction des RX sur des monocristaux de qualité adéquate

Pourquoi pas par la diffraction des électrons?



difficultés à interpréter les intensités des réflexions

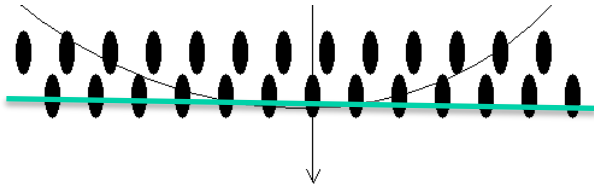
POURQUOI ?



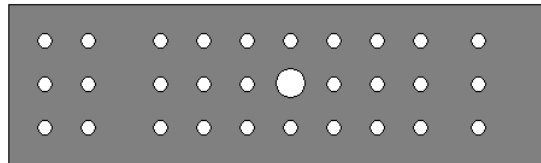
POURQUOI ?



Nous travaillons dans le réseau réciproque en **transmission** avec un échantillon **mince**



élongation dans le réseau réciproque **mais**
Réflexions ponctuelles dans le plan



Nous n'intégrons pas tout le volume diffracté !



~~théorie cinématique~~ ????



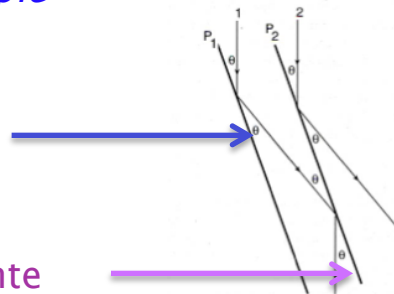
repose sur 3 hypothèses

- la diffusion est élastique : EELS, EDS ...
- pas d'interaction entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé
- Pas de diffusion multiple

Faisceau diffracté

Faisceau re-diffracté

dans la direction incidente



Interaction e^- /matière intense



théorie dynamique

théorie dynamique



Oui, mais *pour réussir l'analyse structurale:*
Accès au réseau réel

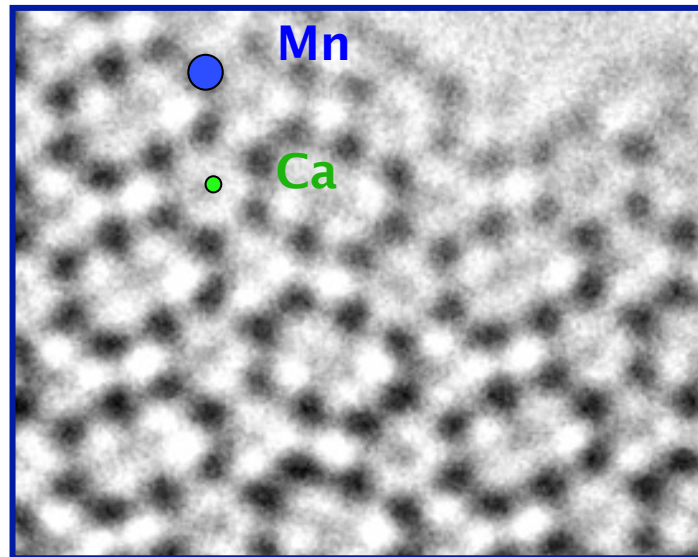
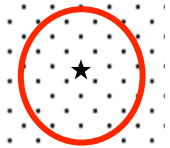


Nombreuses techniques d'imagerie (BF, DF, HREM, HAADF, Lorentz...)



différents niveaux d'informations

Ex : *Image en haute résolution» (HREM)*



manganite CaMn_4O_8

Correspondance

*Contraste/
projection des colonnes d'atomes*



Premier modèle

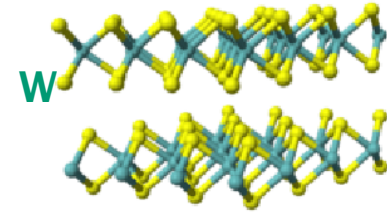
les étapes intermédiaires d'une réaction: non accessibles XR

WS₂ appartient à la famille des TMD_S, (transition metal disulfide)

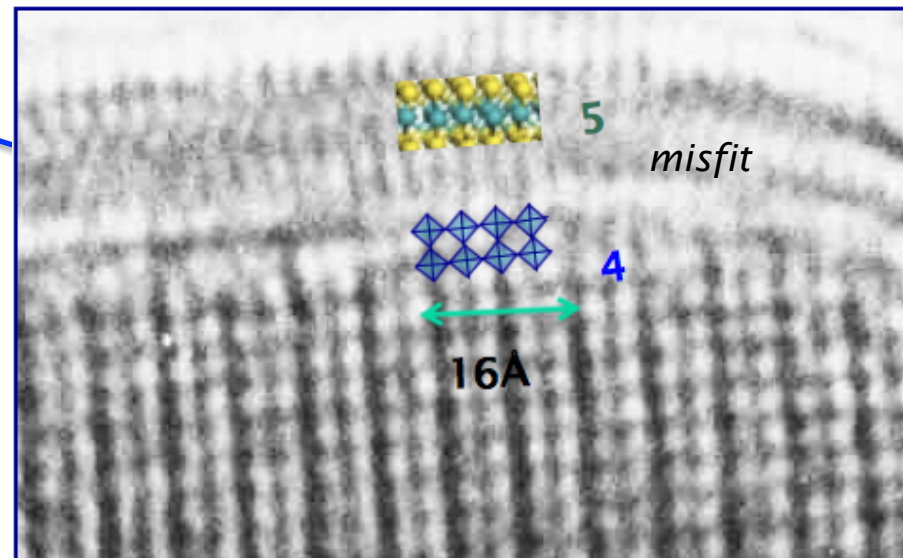
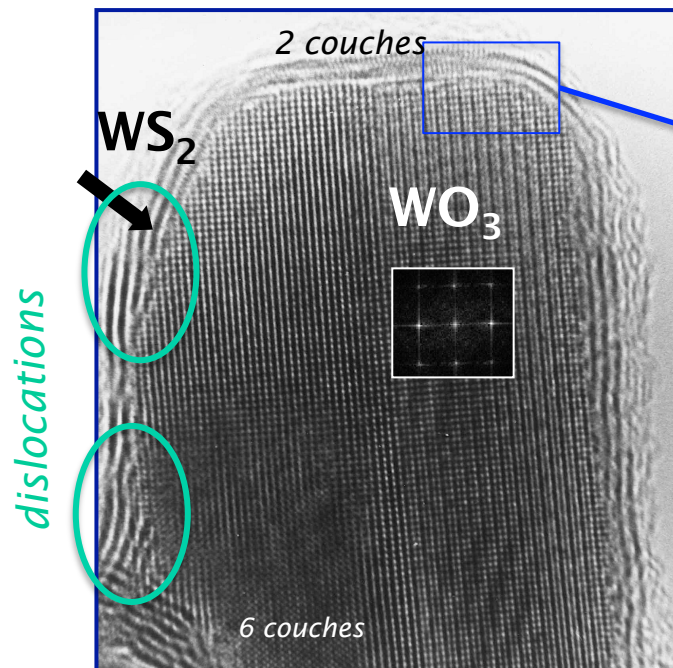
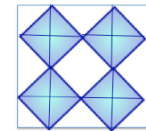
Propriétés catalytiques hydrodésulfuration (enlever S des produits pétroliers), lubrification, conversion photovoltaïque...

1 des modes de synthèse: réduction à partir de WO₃ sous H₂S

WS₂ = structure hexagonale en couches, W en coordinence prismatique trigonale
Également en monocouche (comparé au graphène),



WO₃ = structure orthorhombique, octaèdres joints par les sommets



Enrobage progressif des grains =
flexibilité et adaptabilité des monocouches WS₂ (dislocations, glissements)

Si

- ❖ *Trouver un cristal qui présente une structure inconnue complexe,*
- ❖ *Chercher les techniques TEM et connexes qui pourront apporter des réponses aux différentes hypothèses*
- ❖ *Proposer une solution*

“résoudre” la structure par TEM ???

Mission possible ?

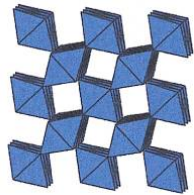
Dans quelle mesure ?



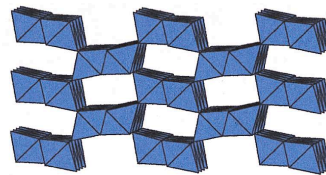
Exemple d'une étude de structures en tunnels :

propriétés catalytiques (oxydation électrochimique de l'eau) et conduction ionique (batteries)

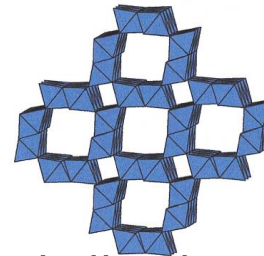
Les dioxydes "simples" MnO_2 adoptent différents types de structures à tunnels, β - MnO_2 , ramsdellite), α - MnO_2 (hollandite) et γ - MnO_2 (**structures d'intercroissances**).



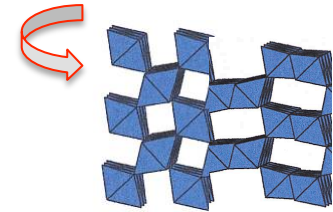
Pyrolusite (Rutile)



ramsdellite



hollandite



bordés par 4

6

8

octaèdres MnO_6

Leurs tunnels sont vides, mais accommodent des atomes: A_xMnO_2 .

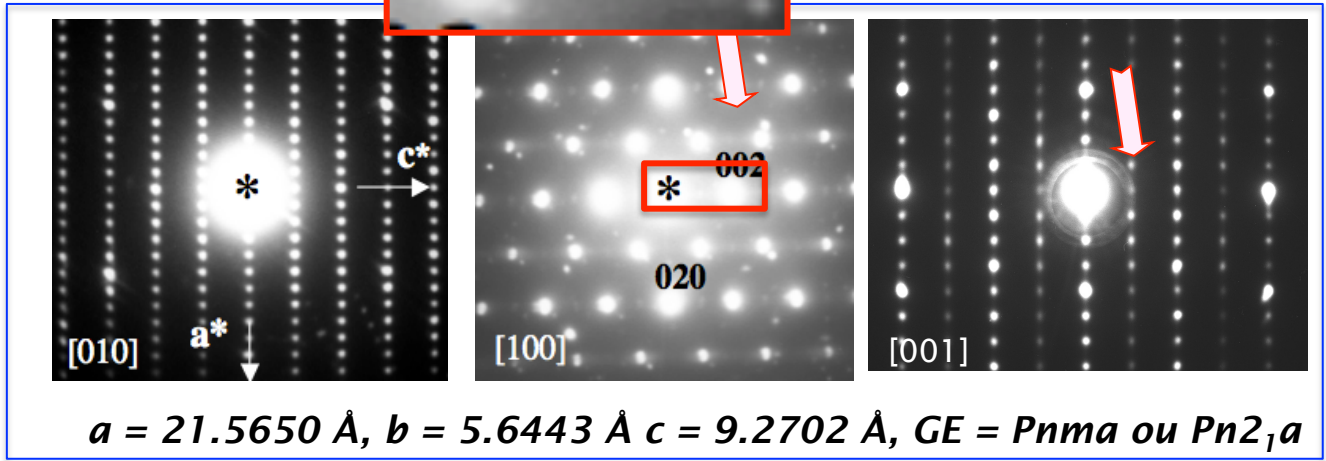
$$x = 0.25$$

le manganite CaMn_4O_8

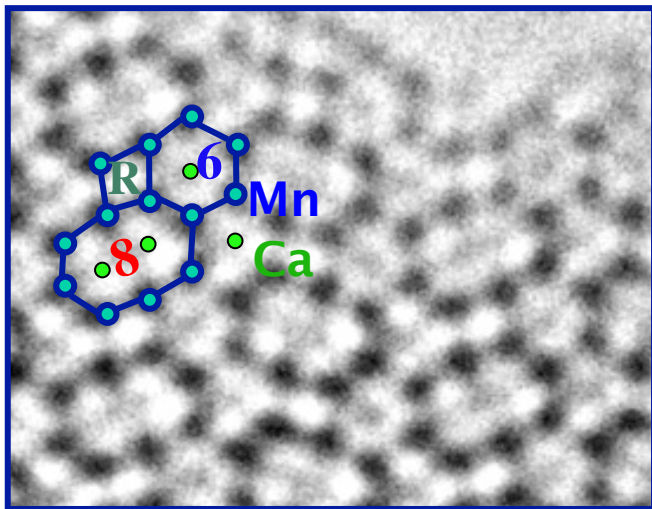
EDS : Ca/Mn=1/4

Diffusion diffuse = désordre!

ED

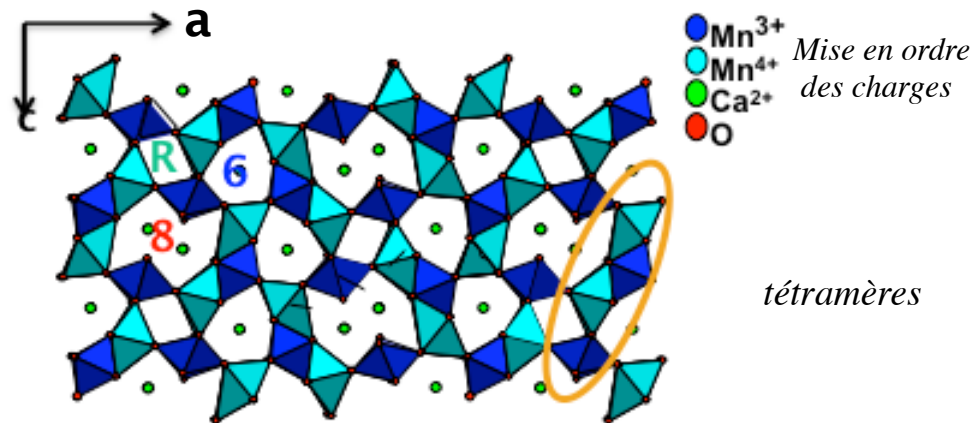


HREM



Premier modèle :

Intercroissance de trois tunnels à 6, 8 ou 4 côtés (R).

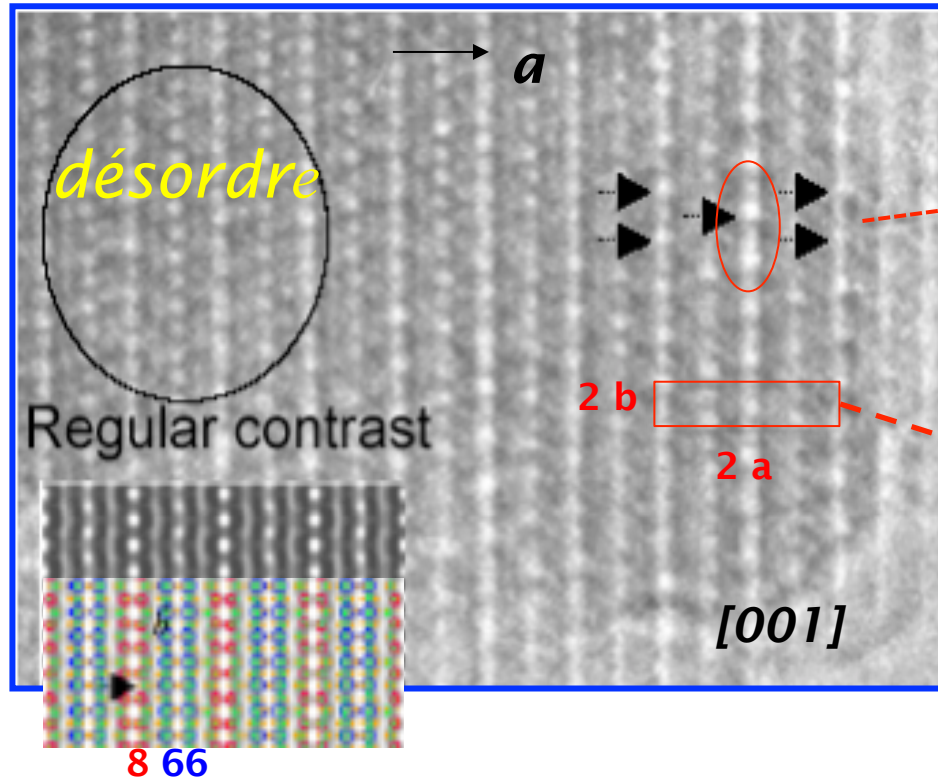


Mn = ●
Ca = ●

Formule du modèle $Ca_{16}Mn_{32}O_{64} = \frac{1}{2} !!!$

dans les tunnels "6" et "8" : un taux d'occupation de 50%

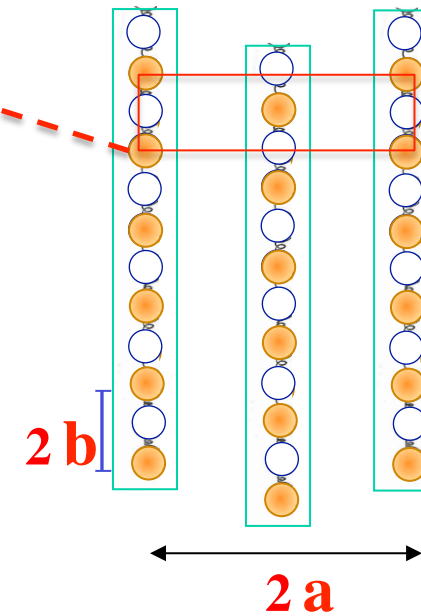
Sélectionner la direction qui permet de distinguer les tunnels "6" et "8".



Ions Ca^{2+} et lacunes:
tunnels 8 = ordre à courte distance

$2 b \times 2 a$ (Z=4, centrée)

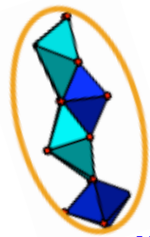
Ordre 50%



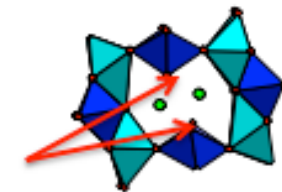
Désordre dans les tunnels 6



Nos informations



Squelette MnO_2 , intercroissance de 3 types de tunnels ,
dont 2 sont occupés à 50%,
tunnels 4 vides, tunnels «6» désordonnés, et



un sous-système des tunnels «8», entre ordre à courte distance et désordre

Avec un microscope conventionnel (CTEM)



**Connaissance de la composition,
la structure moyenne**

Compréhension des mécanismes structuraux/propriétés !



Informations *essentiels* pour continuer *l'étude* du système, *oui*

théorie dynamique !

nous ne nous sommes pas affranchis de ces effets



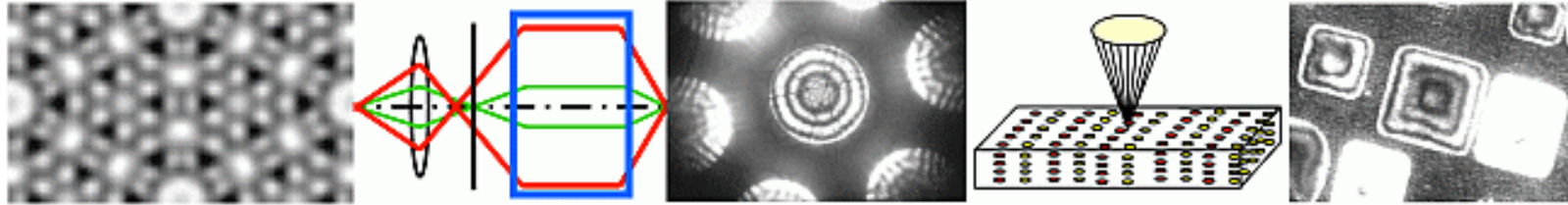
**Objectif 3 =
S'affranchir des effets dynamiques?**

La cristallographie aux électrons



?

IUCR Commission on Electron Crystallography



la cristallographie aux e⁻

est l'utilisation quantitative des différentes informations obtenues par diffraction des électrons et imagerie pour étudier les structures de cristaux «parfaits» ainsi que celles des matériaux complexes (dont l'étude de la structure par diffraction de RX peut échouer), des défauts et des interfaces.

❖ *Avec l'aide des **images haute résolution**:*

recherche des projections du potentiel par traitement d'images

X Zou et S Hovmuller

❖ *combinaison des **images haute résolution** et des clichés de DE*

❖ ***La précession des électrons***

Vincent-Midgley, 1994, ultramicroscopy, 53,271

❖ *La précession des électrons (PED)*



Le principe : le faisceau incident subit un mouvement de précession très rapide : rotation autour de la surface d'un cône dont l'axe est l'axe optique et le sommet est le point d'incidence sur l'objet.

La sphère d'Ewald subit cette précession autour de l'axe optique

Cette géométrie permet d'intégrer **toute** l'intensité diffractée et d'augmenter la résolution angulaire

Le cliché ainsi obtenu est plus proche des conditions cinématiques

.....celles des matériaux *complexes* ?

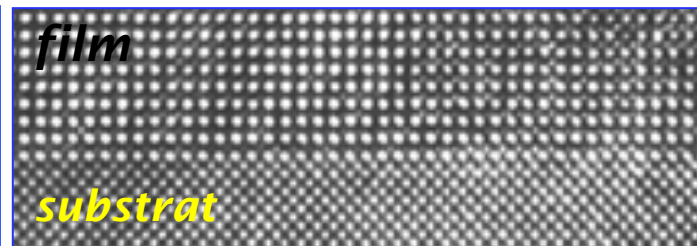
Matériaux dont l'étude de la structure par diffraction de RX peut échouer

=

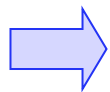
polycristallins multiphasés, Nano-objets, formation de clusters, certaines structures modulées ...

et les films minces

matériaux de quelques couches atomiques d'épaisseur du nm à une centaine de nm déposées sur un substrat adéquat

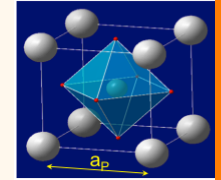


Intérêt ? possèdent très souvent des structures et des propriétés différentes de celles du massif



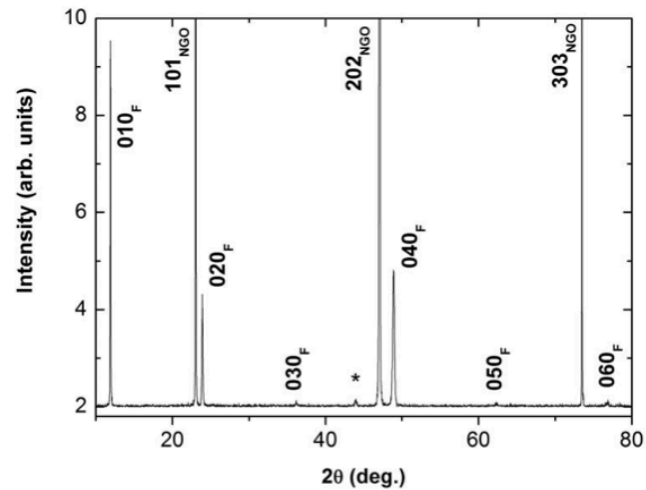
Applications : composants et dispositifs électroniques, interconnexions entre éléments d'une même puce,

Film mince déposé sur un substrat NdGaO_3 (perovskite)

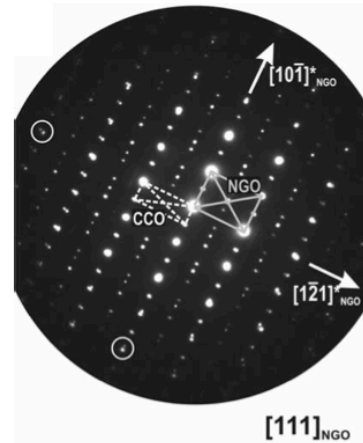


Système Ca-Co-O

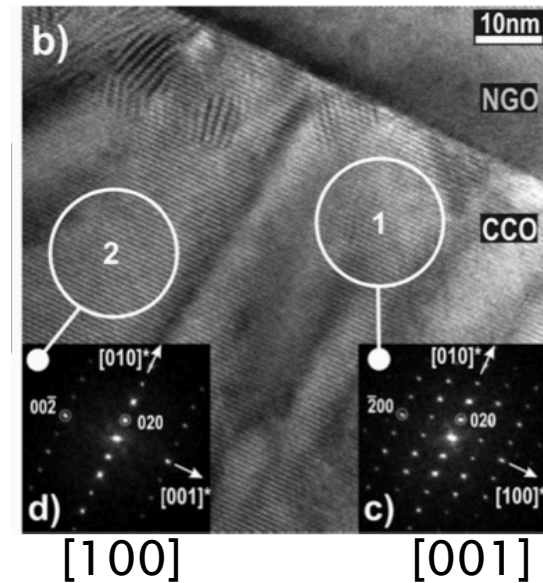
EDS : $\text{Ca/Co} = 1$



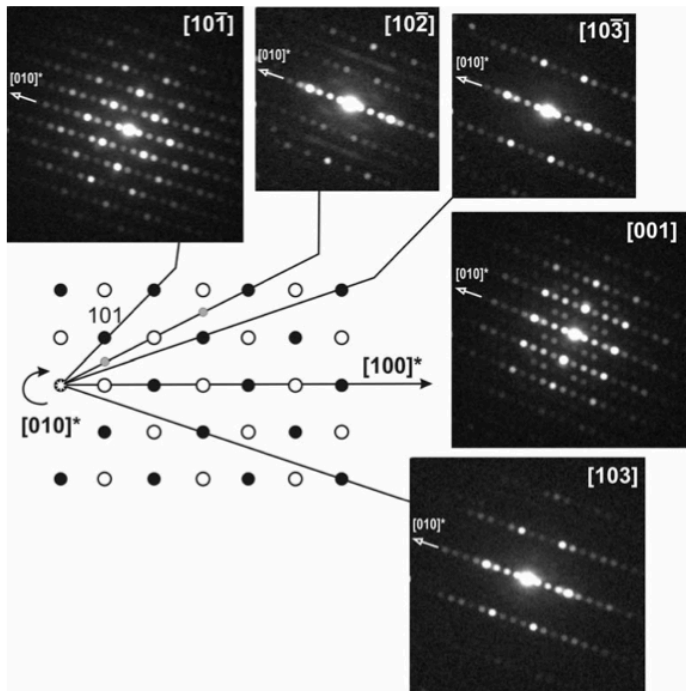
XR : valeur du paramètre \perp couches



ED:
 $a \approx 5.46 \text{ \AA}$ $b \approx 14.88 \text{ \AA}$
 $c \approx 5.46 \text{ \AA}$, $GE = \text{Ibm}2$
 + domaines maclés



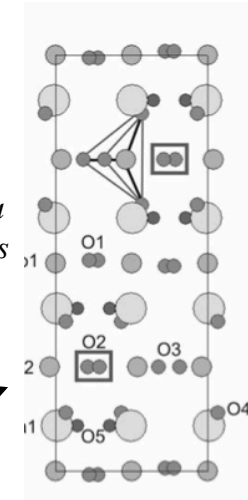
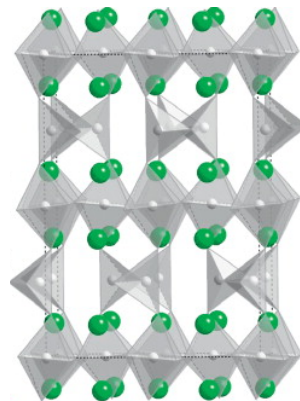
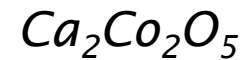
Images :
 Croissance colonnaire avec maillage et fortes contraintes



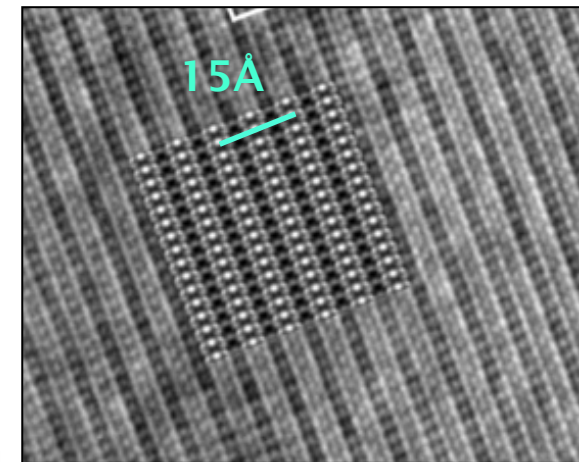
1) Scan des intensités des clichés obtenus par PED.
Les intensités des sections du RR sont extraites* pour la détermination de la structure

2) La structure obtenue par «méthode directe*» = utilisant des conditions sur la densité électronique afin d'établir des relations entre les phases des facteurs de structure)

type «brownmillerite»



3) Les images calculées, basées sur les positions atomiques, comparées aux images expérimentales



➡ film : type «brownmillerite»

«beaucoup plus proches des conditions idéales cinématiques.

MAIS, ne remplace pas la diffraction des RX sur monocristal lorsque l'on possède un objet de taille et qualité adéquates.



cependant , les **chimistes** font des films minces, phases interfaciales, nanoparticules, clusters, phasoides, catalyse, structures modulées, des nanofils, ...etc

Ils ont des besoins croissants d'une telle technique de **résolution «de routine»** des structures cristallines

À ce jour, la cristallographie aux électrons apparaît comme un des meilleurs moyens de réussir.

Les logiciels permettant de calculer les intensités diffractées (PED) dans le cadre de la théorie dynamique sont désormais disponibles...



L.Palatinus, Acta Cryst A69, 171 (2013)

Résoudre une structure par TEM devient une mission possible

Électrons et nano-analyses structurales : quelles informations?

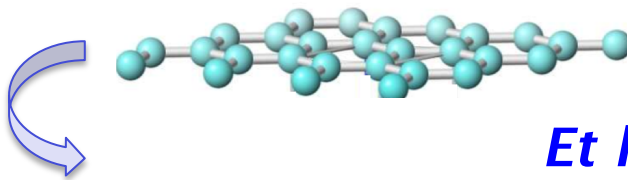


diffraction et PED
images du réseau réel, spectroscopies

Les TEM évoluent très vite

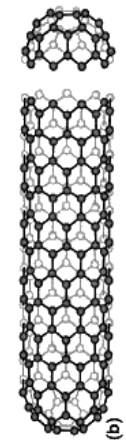
Les TEM sur le marché possèdent les

- *Stabilisation et correction des aberrations (imperfections des lentilles)*
une résolution spatiale de 0.5Å et E de 0.2 eV
- *double fonctions TEM+STEM (ME à balayage par transmission)*



Et les matériaux également

graphène = 85 à 400 pm, nanoparticules pour renforcer les alliages (aérospatial, automobile), nanofils et nanopiliers des cellules solaires, nanotubes....!



demain?

Objectif 4
Le TEM devra

- ❖ **Déterminer où sont les atomes? Leurs positions, leurs nombres et, ceci, en 3D**

*Avec des méthodes de **tomographie** (série de tilts d'images, avec des angles de $\pm 60^\circ$; **HAADFSTEM** : High Angular Annular Dark Field Scanning TEM- **EFSTEM**: Energy Filtered... et d'**holographie**: enregistrement de la phase et l'amplitude de l'onde diffractée par un objet (lumière cohérente)...*

- ❖ **Déterminer ce que sont ces atomes : nature et état de valence**

- ❖ **travailler in situ dans un ETEM:** (*environmental TEM*)

*-**effectuer sous stimulations** des mesures électriques, mécaniques, électrochimiques, de catalyse, de croissance
...sous vide et même dans un environnement quasi ambiant*

- ❖ **comprendre des processus dynamiques ultra-rapides en «4D»:** UEM (ultrafast EM)



en picomètres

en quelques picosecondes?

un laboratoire de nanosciences, pour des «picoscopistes»

«Dans l'ordre ou le désordre, la matière condensée ne manque
ni d'exemplarité ni de ruses»

H. Curien

Cristallographe, Directeur CNRS, Ministre de la Recherche

Travaux en collaboration avec



❖ **Ph. Boullay** (DR) **CRISMAT (Caen)**: Cobaltites misfits et PED

Soutien de l'ANR « SONDE»
«Structure d'Objets Nanométriques par Diffraction des Electrons»

❖ **C. Martin** (DR) **CRISMAT (Caen)** Manganites et ferrites
ferrites: **LLB – Saclay, ILL, SOLEIL, ICG – Montpellier, ESRF**

et les cristallographes du CRISMAT

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux - UMR 6508 CNRS

