

La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines

par G. Schiffmacher

(Laboratoire de recherches sur les terres rares, C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon-Bellevue)



La limite en résolution (donc en grandissement utile) des microscopes lumineux est liée aux phénomènes de diffraction. L'amélioration de la résolution est en relation avec une diminution de la longueur d'onde de la lumière utilisée. C'est ainsi qu'il existe des microscopes fonctionnant dans l'ultraviolet. Pour de plus courtes longueurs d'ondes, domaine des rayons X et des

rayons γ , on ne connaît pas de systèmes analogues aux lentilles capables de dévier et de focaliser un faisceau. Ce que l'on nomme improprement microscope à rayons X n'est qu'un dispositif projetant des ombres à partir d'une source ponctuelle; la difficulté d'obtenir des sources brillantes et de faible diamètre limite le grandissement à quelques milliers de fois.

Le microscope électronique

Le microscope électronique est possible grâce à l'existence d'une onde associée à un électron en déplacement. Le fait que l'électron soit une particule chargée électriquement permet d'agir sur sa trajectoire à l'aide de champs électromagnétiques formant lentilles. La figure 1 montre d'une façon schématique le trajet des électrons. Sur la figure *a* la lentille intermédiaire est mise au point sur l'image donnée par la lentille objectif. Sur la figure *b*, la mise au point est sur le plan focal de l'objectif. On obtient l'image de diffraction d'une région déterminée de l'objet examiné. Cette dernière possibilité, obtenue en changeant les conditions d'excitation de la lentille, est très intéressante pour la détermination de la nature et de la structure des composés étudiés. On obtient l'équivalent d'un diagramme de RX, de poudre lorsque la zone étudiée contient de

nombreux cristaux ou diagramme de Laue lorsqu'un seul cristal est examiné, cristal dont la taille peut être très faible (quelques milliers d'Angströms). Cette technique n'est utilisable bien évidemment que pour les observations du matériau lui-même et non des répliques de la surface.

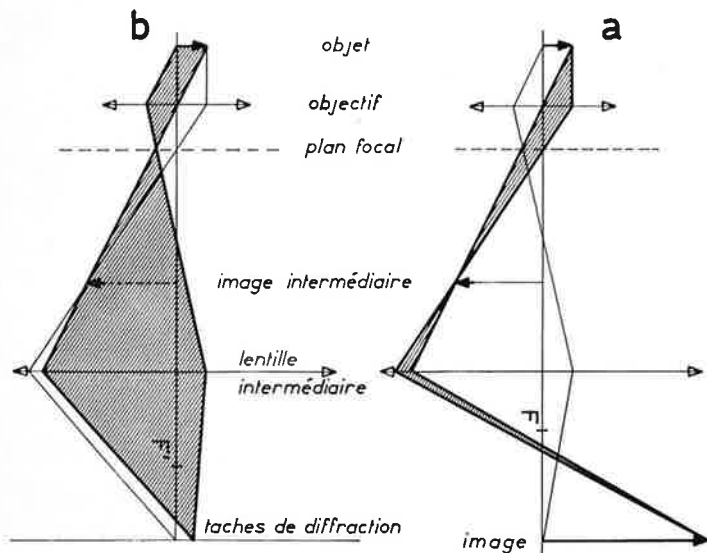


Figure 1.

Les figures 1a et 1b donnent le schéma de principe (tout à fait analogue à celui d'un microscope optique). Il y a en outre une ou deux lentilles jouant le rôle de condenseur après la source d'électron (un filament de W chauffé). Les électrons sont accélérés par une différence de potentiel qui peut être variable, généralement de l'ordre de 100 kV dans les microscopes courants. L'image obtenue par la lentille intermédiaire est ensuite reprise et projetée sur un écran fluorescent ou sur une plaque photo par une dernière lentille.

L'interaction des électrons avec la matière limite l'épaisseur des échantillons observables à environ 2 000 Å ce qui pose des problèmes de préparation des échantillons.

Le gros avantage des électrons est la faible longueur d'onde qui leur est associée. On a pour 100 kV : $\lambda = 0,04 \text{ \AA}$ (alors que la lumière visible est de l'ordre de 4 000 à 8 000 Å). Le principal obstacle à l'obtention de forts grossissements étant la limite de résolution liée au phénomène de diffraction et celui-ci dépendant de la longueur d'onde, l'avantage des électrons sur la lumière est tout de suite évident.

Limites de la résolution en microscopie électronique

La première des causes qui limitent la résolution est la diffraction. La théorie de Abbe donne la résolution (distance minimum pour laquelle 2 points restent distincts) en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'ouverture α de la lentille, angle sous lequel on voit le diamètre de la lentille à partir du plan de l'objet. On a la relation :

$$d = \frac{0,6 \lambda}{\sin \alpha}$$

Cependant on est limité dans l'augmentation de l'ouverture de la lentille par l'aberration de sphéricité les rayons non parallèles à l'axe donnant, comme image d'un point une tache de rayon $\rho = C_s \alpha^3$. Le coefficient C_s est de l'ordre de 1 à 2 fois la distance focale de la lentille, soit pour les microscopes courants, 1 à 2 mm.

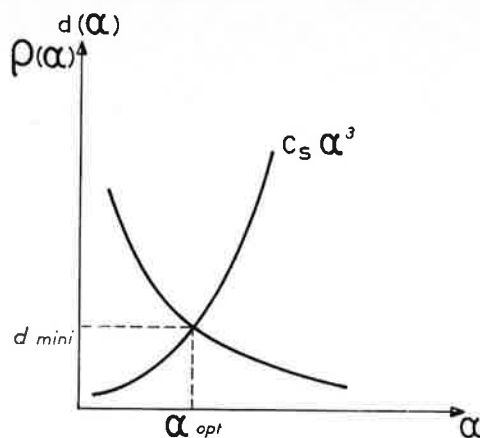


Figure 2.

La figure 2 montre l'évolution de ces deux facteurs en fonction de α . On voit qu'il existe une valeur optimum de α qui est :

$$\alpha_{opt} = 0,88 \left(\frac{\lambda}{C_s} \right)^{1/4}$$

Ce qui donne une résolution limite de $d = 0,68 \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$. Pour la valeur de 100 kV on obtient une valeur $d = 2 \text{ à } 3 \text{ \AA}$.

Il existe d'autres causes limitant le pouvoir séparateur. Les plus importantes sont les fluctuations de courant et de tension de l'alimentation des lentilles. Ces fluctuations font en particulier varier la distance focale de la lentille. Le pouvoir séparateur est alors limité par :

$$d = \left[\lambda C_c \left(\frac{2 \Delta I}{I} + \frac{\Delta V}{V} \right) \right]^{1/2}$$

Le coefficient d'aberration chromatique C_c est de l'ordre de la distance focale. Quant à la stabilité, elle est couramment de l'ordre de 10^{-5} . On obtient pour d à 100 kV :

$$d \rightarrow 2 \text{ \AA}$$

Les autres causes limitant la séparation sont les défauts de centrage et l'aberration de coma. Elles correspondent à une limite de résolution de l'ordre de 0,5 à 1 Å et sont pour l'instant moins importantes que les 3 défauts précités.

On peut dire qu'au total la résolution limite d'un microscope de 100 kV est aux alentours de 2 Å. Cette limite est atteinte dans les appareils les plus récents au prix de la diminution des performances mécaniques. En effet, il est nécessaire que la stabilité des supports vis-à-vis des contraintes, des vibrations et des dérives thermiques soit suffisante pour que l'image reste stable au cours des quelques secondes que dure une exposition photographique. Ces qualités mécaniques ne sont pas encore atteintes pour les platines goniométriques et ce sont elles qui limitent actuellement la résolution aux environs de 5 à 7 Å pour ces platines.

Images de réseau

La formation du contraste en microscopie électronique est le plus souvent due non pas à des absorptions différentes suivant les zones mais à la diffraction d'une partie du faisceau. Le diaphragme de contraste permet d'éliminer tous les faisceaux diffractés et de ne garder que le faisceau direct. Suivant l'orientation des plans cristallins les électrons auront été plus ou moins diffractés et l'on obtient une image contrastée dite en fond clair.

Il est possible de mettre en évidence une famille de plans en ne laissant passer, soit par inclinaison du faisceau, soit par déplacement du diaphragme, que le faisceau diffracté correspondant à cette famille de plan : on obtient une image en fond noir.

La capacité d'obtenir une résolution ponctuelle de 3 Å amène la possibilité de former des images des réseaux cristallographiques.

Si l'on laisse l'image se former à l'aide de deux (ou plusieurs) faisceaux : le faisceau transmis directement et un des faisceaux diffractés, on peut observer, à condition d'avoir une résolution suffisante, les interférences entre ces faisceaux qui vont donner une image du réseau cristallin. Les premiers résultats ont été observés avec des minéraux particuliers dont les distances interréticulaires étaient importantes (12 Å), tels que les phtalocyanines.

Les progrès technologiques récents dans la construction des microscopes, ayant abaissé la limite de résolution à 3 Å (la résolution d'un système de plans réguliers étant même de 1,4 Å) ouvrent la voie à un grand nombre d'études sur des matériaux très variés.

En exemple, la figure 4 montre l'image de l'hexadécachlorophtalocyanine de Cu (obtenu par Uyeda). La formule de cette molécule est donnée par la figure 3. Les molécules de phtalocyanine sont empilées suivant l'axe C du cristal et légèrement inclinées sur cet axe. La figure obtenue par microscopie électronique est bien la projection sur un plan de cet empilement de molécules, l'inclinaison sur l'axe expliquant la forme rectangulaire.

Cet exemple montre qu'il est devenu possible de voir

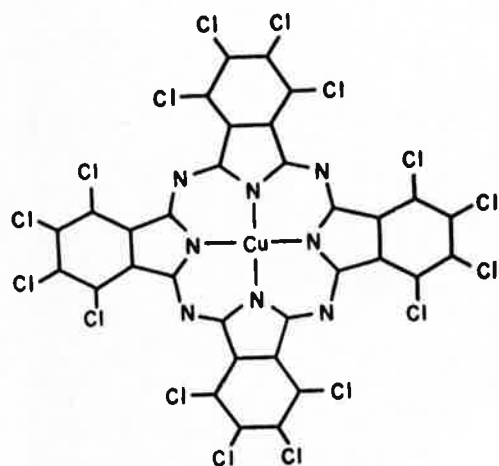


Figure 3.

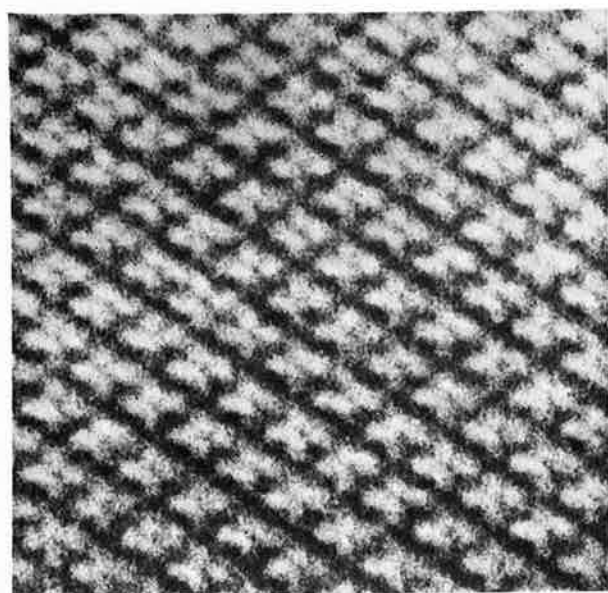


Figure 4.

directement la forme des molécules. Les études faites jusqu'à présent étaient basées le plus souvent sur la diffraction des rayons X et il fallait reconstruire la forme réelle à partir d'un modèle déduit des propriétés physiques et chimiques. La vision directe en microscopie électronique permet de confirmer les modèles utilisés.

Structures cristallographiques et non stœchiométrie

Une application importante de nouvelles possibilités offertes par la haute résolution, dans le domaine des structures cristallines, est l'étude de la non stœchiométrie. La non stœchiométrie pose des problèmes ardu qu'il est difficile de résoudre avec les moyens habituels : analyse chimique, analyse thermique, analyse thermique différentielle, diffraction X et diffraction d'électrons. C'est un problème lié à celui de la nature et de la distribution des défauts. La haute résolution en microscopie électronique peut permettre de voir et de classer les défauts plans (sous réserve d'une orientation convenable) et certains défauts ponctuels. De même les relations ordre-désordre, les relations d'antiphase peuvent être mises en évidence au niveau du plan atomique.

Une substance non stœchiométrique est habituellement décrite comme une solution solide, désordonnée, de composition variable. Cette représentation est traduite par un solide contenant un grand nombre de défauts ponctuels disposés au hasard. Or il a été montré que la structure était stabilisée par une organisation de ces défauts. Un premier type d'organisation de ces défauts peut être décrit comme l'assimilation des défauts à des éléments structuraux du cristal réorganisé. Un deuxième type consiste à remplacer un grand nombre de défauts par un seul défaut complexe (souvent d'ailleurs sous la forme de singularité plane). Dans tous les cas il y a changement minimal de la structure dont un sous-réseau reste inchangé. Il y a deux sortes de structure où un grand nombre de défauts ponctuels sont remplacés par une singularité plane :

a) la première correspond à l'insertion d'un feuillet de structure modifiée qui interrompt plus ou moins périodiquement le réseau : défaut de Wadsley ;
b) la deuxième correspond à l'élimination complète d'un plan d'anion suivant un plan de cisaillement cristallographique ; les deux blocs restants se rejoignent par glissement suivant ce plan (fig. 5). On peut obtenir ainsi un réseau anionique sans défaut et deux réseaux de cation en antiphase. La structure est dans ces conditions très peu perturbée.

Parmi des composés favorables à l'étude des défauts et de la non stœchiométrie, il y a deux types de structures.

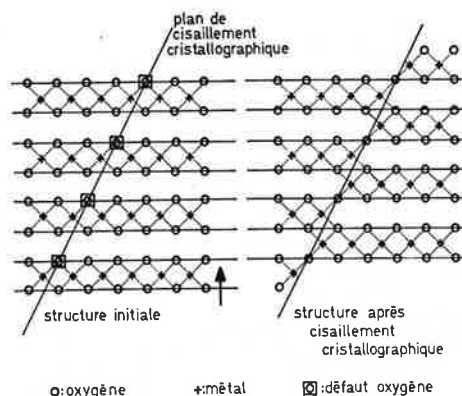


Figure 5.

A) Tout d'abord toutes les structures à empilement de feuillets (de composition identique ou différente). Des exemples courants en sont le graphite, les silicates type mica, certains oxydes de terres rares.

Dans ces composés il se trouve des défauts spécifiques : tous les types de défauts d'empilement. Tout d'abord pour des structures possédant un axe 3, existe le polytypisme. Ensuite il y a possibilité d'insertion entre les feuillets de composés variés, par exemple insertion de composés organiques telle la pyridine entre les plans structuraux de TaS_2 . La microscopie haute résolution permet de voir le mode d'insertion et les perturbations apportées à TaS_2 dans ce type de composés. Une troisième possibilité est celle des intercroissances syntaxiques qui correspondent à l'empilement sur un axe de microdomaines de structures ou de composés différents. Les oxydes de terres rares type PrO_x ont des structures de ce type encore mal résolues.

La syntaxie mène à des cas très compliqués, par exemple les ferrites hexagonaux. Les ferrites hexagonaux sont formés par des oxydes de Ba, de Fe^{3+} et d'un cation M^{2+} (Zn, Ni, Co ou Fe). Il existe trois types de blocs élémentaires : $M_2Fe_2O_8$ (S) de 4,8 Å, $BaFe_{12}O_{19}$ (M) de 11,6 Å et $Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$ (Y) de 14,5 Å. Les empilements MS ou MY sont très importants, la période la plus longue est actuellement de 1 577 Å. La résolution a pu en être faite par microscopie électronique classique. Ces composés, après attaque chlorhydrique donnent en effet des paliers d'attaque dont la longueur permet de déterminer la succession des blocs.

Ce cas de syntaxie ordonnée pose le difficile problème théorique (non résolu), de trouver un mécanisme permettant de transmettre une information à très longue distance.

B) Un autre type d'empilement est celui constitué par des chaînes de motifs identiques suivant un certain axe, chaînes reliées entre elles pour former des blocs dont la répétition suivant les deux autres axes va former le cristal. C'est en particulier le cas des oxydes formés par des assemblages d'octaèdres type ReO_3 , oxydes de W (à la base des composés appelés « bronze ») des oxydes de niobium et leurs dérivés par diverses substitutions. La figure 6 représente le modèle de la structure de $H-Nb_2O_5$: le motif est un octaèdre d'oxygènes centrés sur un niobium. Les carrés représentent des files d'octaèdres qui sont joints par leur sommet. Ces files d'octaèdres ont des sommets communs et forment des blocs. En traits plus fins sont représentés des blocs décalés suivant l'axe b , de la distance $b/2$. La liaison entre blocs se fait par des arêtes communes. Ici est représentée une structure formée de blocs 4×3 et 5×3 . L'image de cet oxyde observé au microscope à haute résolution est donnée figure 7. Les taches blanches représentent les vides entre les files d'octaèdres. Cette image est en parfaite correspondance avec le schéma proposé pour la structure de $H-Nb_2O_5$.

Les composés décrits par ces types d'empilements sont aussi ceux pour lesquels les phénomènes de non stœchiométrie sont les plus courants (« bronzes » de W oxyde de Nb, oxyde de Tr^{4+} , etc.). La non stœchiométrie paraît le sort naturel de ces composés, la stœchiométrie parfaite étant alors plutôt un accident, tout au moins un état limite de la composition.

En récapitulant, la composition peut varier : par suite de défauts ponctuels dans les composés tridimensionnels. Par action de plans de cisaillement, suppression d'un plan d'anions, par suite de défauts de Wadsley (insertion d'un bloc de nature différente), variation de dimensions des blocs et leurs proportions relatives on peut obtenir des compositions variant de façon continue. En cas d'organisation périodique de ces défauts on peut même obtenir une surstructure qui donne une sorte de pseudo-composé

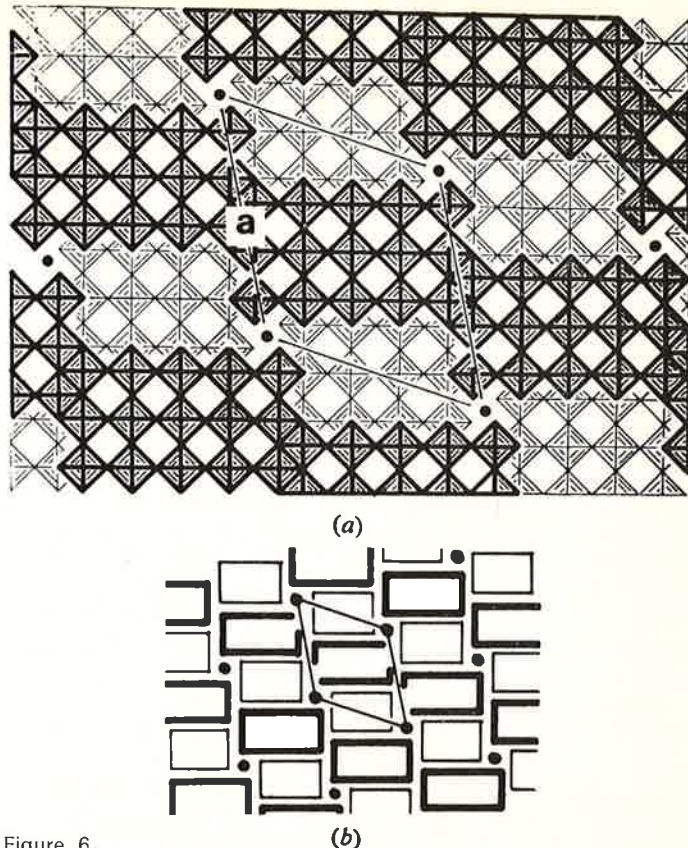


Figure 6.

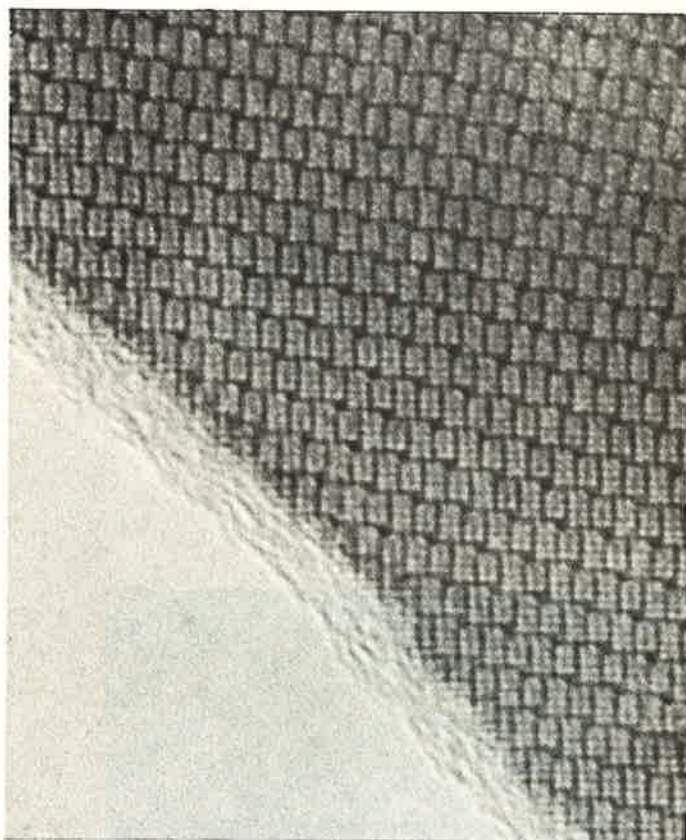
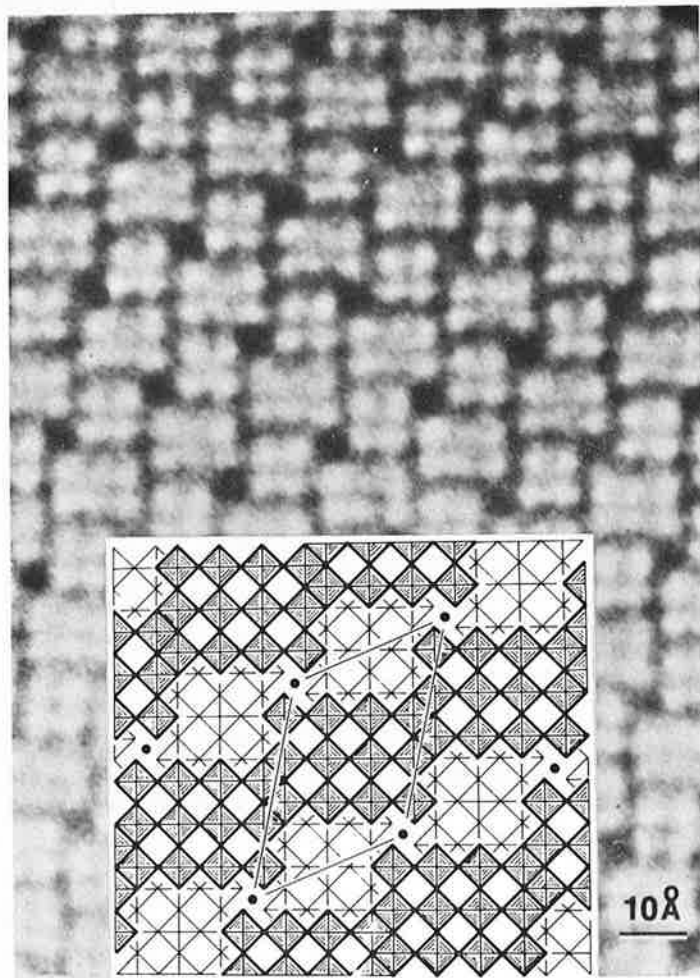


Figure 7.

formé, en réalité, de deux composés en syntaxie (une analogie peut d'ailleurs être remarquée dans ce cas avec les eutectiques de la métallurgie : composition bien définie mais en réalité mélange de deux constituants).

Exemples d'application

Le système des oxydes de niobium permet d'illustrer les possibilités de la microscopie électronique. A partir de $H-Nb_2O_5$, dont la structure vient d'être montrée



Nb₂₂O₅₄

Figure 8.

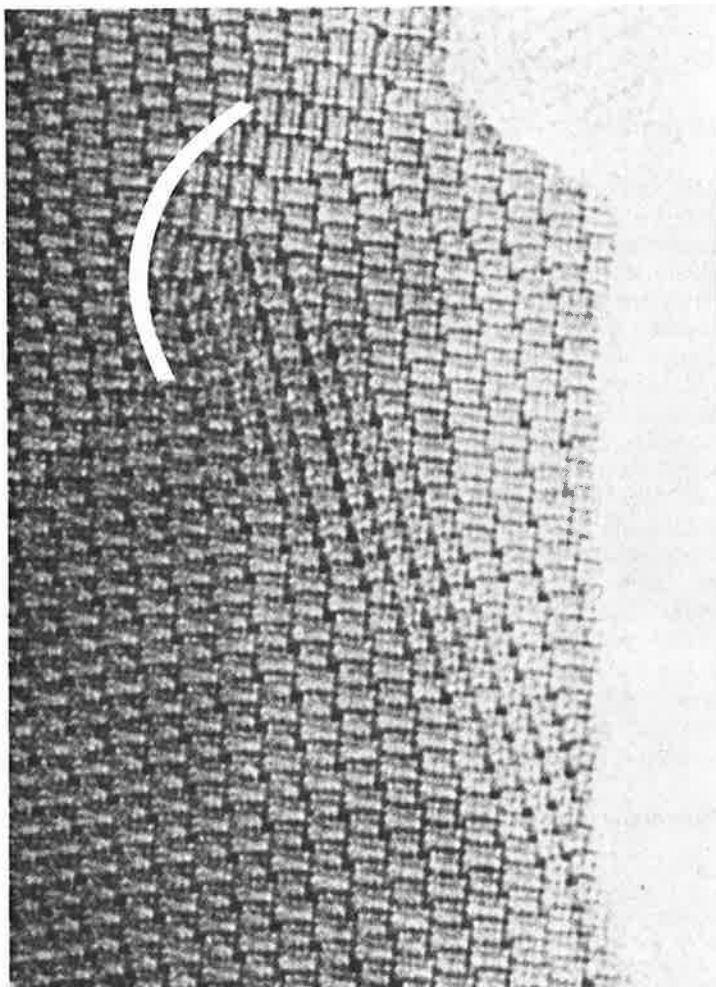


Figure 9.

dans les figures 6 et 7, il est possible d'obtenir une réduction progressive suivant les étapes :



Il est possible d'obtenir des composés intermédiaires suivant les possibilités de non stœchiométrie décrits ci-dessus. La figure 8 montre l'image haute résolution du composé $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$. Le schéma représente les blocs 4×3 liés en chaînes infinies, et en traits fins les blocs 3×3 isolés; les points noirs représentent les sites tétraédriques de la structure, visibles sur la photo comme des carrés noirs. La maille élémentaire de ce cristal est représentée par le parallélogramme tracé sur le dessin.

Un grand nombre des composés obtenus par réduction ménagée peut ainsi se décrire par des juxtapositions simples de blocs d'octaèdres de dimensions variées. Nous avons par exemple pour les composés intermédiaires les structures :

- H — Nb_2O_2 : blocs 4×3 et 5×3 ;
- $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$: blocs 5×3 liés en chaînes infinies plus blocs 4×3 isolés ;
- $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$: blocs 4×3 liés deux à deux ;
- $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$: blocs 4×3 en chaînes infinies.

Les intercroissances syntaxiques entre ces divers composés peuvent donner pratiquement toutes les compositions intermédiaires. $\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$ représente ainsi

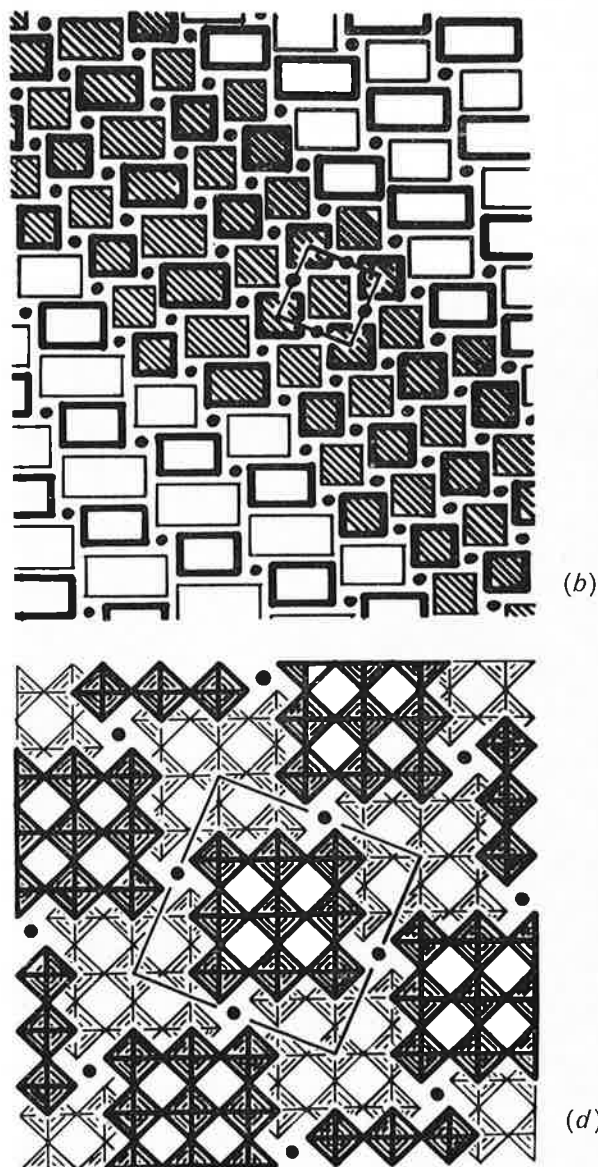


Figure 10.

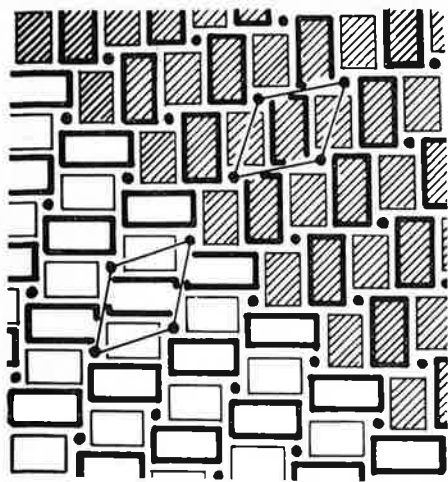


Figure 11. (b)

l'intercroissance 1 pour 1 de $Nb_{28}O_{70}$ et de $Nb_{25}O_{62}$. La figure 9 image d'un cristal Nb_2O_5 montre bien l'intérêt de la haute résolution. L'arrangement régulier des blocs 4×3 et 5×3 est bien celui de $H - Nb_2O_5$. Au centre de l'image il se trouve plusieurs rangs de blocs 3×3 correspondant à la même formule Nb_2O_5 , la microscopie haute résolution met ici en évidence un nouveau polymorphe de Nb_2O_5 . De plus, au centre de ce polymorphe, l'inclusion d'une rangée de blocs 4×3 fait varier la composition et est l'exemple d'une variation locale de stœchiométrie qui n'aurait pu être mise en évidence par aucune autre méthode d'observation. La disposition des blocs dans cette inclusion est représentée sur la figure 10. La distorsion apportée par cette inclusion se manifeste par la présence d'une macule dans la zone cerclée de la figure 9. La disposition des blocs est donnée figure 11. Comme autre exemple des possibilités de la haute résolution, la figure 12 est l'image d'un échantillon de Nb_2O_5 trempé brusquement à partir d'un bain liquide.

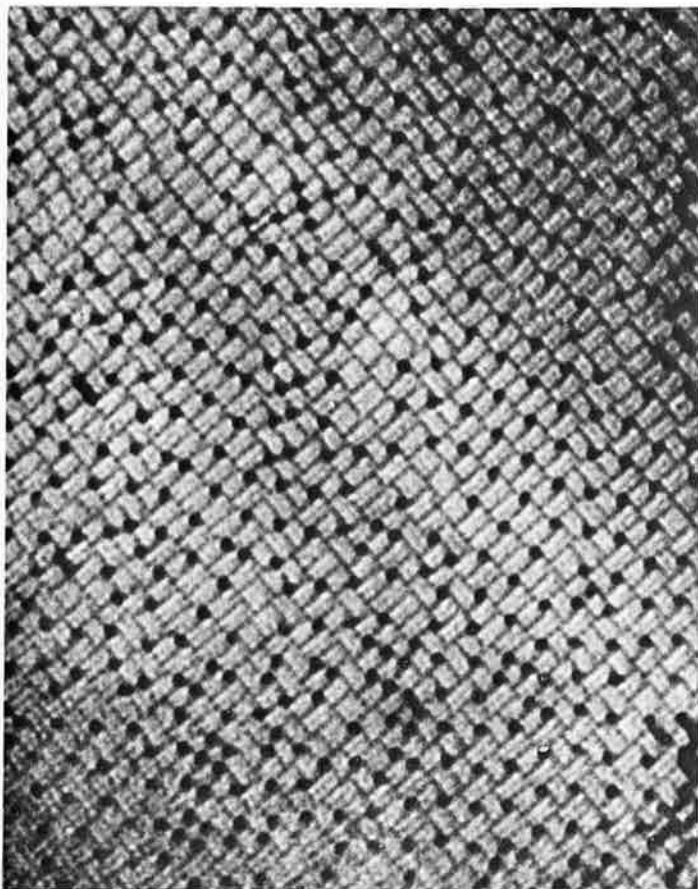


Figure 12.

La structure est très désordonnée. On peut voir des amorfes de cristallisation ordonnée de divers polymorphes, des macles; la composition chimique varie de place en place. La restructuration d'un tel échantillon au cours du recuit peut être suivie et donnera des renseignements directs sur les variations de l'arrangement cristallin.

La structure entière peut en effet être ramenée à une structure bidimensionnelle par projection sur un plan perpendiculaire à ces files d'octaèdres.

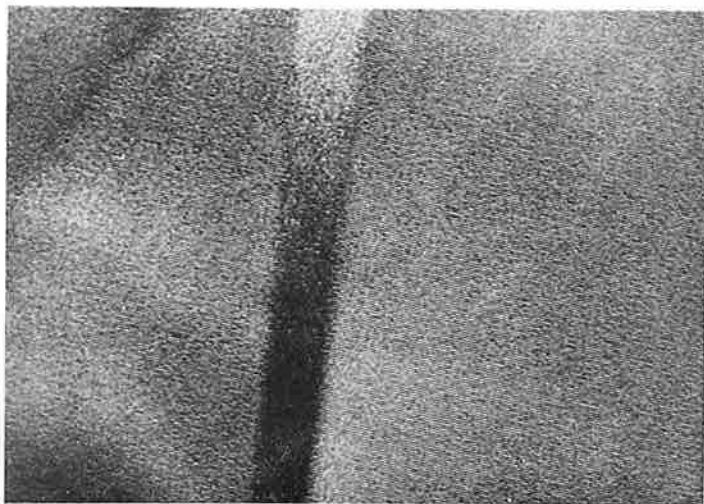


Figure 13.

La figure 13 représente l'image du réseau de l'oxyde de samarium monoclinique. Cette image a été obtenue en faisant interférer le faisceau direct et le faisceau diffracté sur les plans 111 de cet oxyde. L'image a été prise dans une zone maclée : il est possible que la bande d'orientation différente soit justement une macle qui serait ainsi mise en évidence au niveau de l'arrangement des plans atomiques. Les plans ainsi visualisés ont une distance interréticulaire $d_{hkl} = 3,2 \text{ \AA}$.

Conclusion

Les quelques exemples précédents donnent une idée du domaine important ouvert à la recherche par le perfectionnement des microscopes électroniques. Jusqu'à présent, la structure cristalline se déduisait des résultats obtenus par des méthodes indirectes. En outre les résultats obtenus donnaient en quelques sortes une moyenne des structures réelles. Avec la haute résolution, il devient possible d'étudier les fluctuations autour de cette moyenne. Les fluctuations que l'on observe peuvent être ordonnées avec des périodes très longues : plusieurs centaines d'angströms ce qui pose un difficile problème théorique, celui de la transmission de l'information cristalline à longue distance. Une étude importante qu'il devient possible d'envisager est celle des changements de phases et des réactions à l'état solide pratiquement au niveau atomique. Il se vérifie ainsi une nouvelle fois qu'un gain dans la précision des appareils n'a pas pour seul résultat d'obtenir des mesures plus fines, mais permet aussi de découvrir de nouveaux phénomènes, et peut renouveler un domaine d'études.

Remerciements

Je tiens à remercier très vivement Monsieur Iijima (Department of Physics Arizona State University, Tempe Arizona) qui m'a fort aimablement communiqué les remarquables documents sur la structure des oxydes de niobium (figures 6 à 12). Je remercie aussi très vivement Monsieur Uyeda (Université de Kyoto) pour la photo n° 5 représentant l'image de l'hexadécachlorophthalocyanine de cuivre.