

# La microscopie électronique en transmission et les oxydes multimétalliques

## Déchiffrer la complexité pour comprendre et créer

Maryvonne Hervieu

### Résumé

Au cours des trois dernières décennies, les propriétés de quelques familles d'oxydes multimétalliques ont fait et font encore l'objet d'une compétition internationale intense, en particulier dans le domaine des énergies qui s'inscrivent dans le cadre d'un développement durable (supraconductivité, thermoélectricité ou encore magnétorésistance). Lors de la découverte des propriétés exceptionnelles de ces matériaux, leur structure était originale pour certains ou connue pour d'autres, mais, dans tous les cas, leur structure à l'échelle nanométrique s'est avérée très complexe et toujours intimement liée à ces propriétés. Pour créer des charpentes nouvelles et optimiser les matériaux, le chimiste doit comprendre ces nanostructures. Cet article se base sur l'étude de ces oxydes innovants pour illustrer la nécessité de disposer d'une technique permettant de caractériser tous les états du solide et pour faire découvrir le caractère multifonction de la microscopie électronique en transmission. L'objectif de ces études est ensuite de relier les informations collectées par les différentes techniques de microscopie électronique, de diffraction des RX et de mesures de magnéto-transport pour découvrir, autant que faire se peut, des relations univoques images/structures/propriétés et réussir à en déduire un « code ». Au-delà de l'analyse structurale, le décodage des images de matériaux inconnus par microscopie électronique devient une réelle source de créativité.

### Mots-clés

**Nanostructures, oxydes multimétalliques, microscopie électronique en transmission, matériaux pour l'énergie.**

### Abstract

**Transmission electron microscopy and multimetallic oxides: deciphering their complexity for a source of creativity**

During the last three decades, the properties of a few families of multimetallic oxides have been and are still the object of an intense international competition, especially in the domain of the energy for sustainable development (superconductivity, thermoelectricity, magnetoresistance). At the time of the discovery of these exceptional properties, their structures were either original or previously reported, but, in any case, it turned out that their structures at the nanometer scale are highly complex and always intimately correlated to these properties. To create original framework, new properties and optimize materials, the chemist must understand these nanostructures. This paper is based on the study of these advanced materials in order to illustrate the necessity to have one technique allowing to characterize all the states of the solid and to discover the multifunctional character of the transmission electron microscopy. The goal is to link the information gathered by different techniques of electron microscopy, X-ray diffraction and magnetotransport properties, which would allow acquiring univocal relationships between images/structures/properties, for deducing one "code". Beyond the structural analysis, deciphering the images of unknown new materials by electron microscopy becomes a real source of creativity.

### Keywords

**Nanostructures, multimetallic oxides, transmission electron microscopy, materials for energy.**

Les oxydes métalliques sont sans aucun doute les matériaux inorganiques qui possèdent la chimie structurale la plus riche [1]. La quasi-infinité des combinaisons entre oxydes simples conduit aux oxydes multimétalliques qui comptent plus de trois éléments dans leur structure. Il en résulte des arrangements structuraux complexes, qu'il est d'autant plus difficile de déchiffrer – même dans les cas les plus simples – que les produits résultants se présentent le plus souvent sous forme de poudres et non de monocristaux qui rendraient les résolutions structurales faciles en utilisant la diffraction X par exemple. En effet, dans la plupart des cas, la diffraction X sur poudres offre une structure moyenne qui suppose implicitement un solide idéal, exempt de défauts, de contraintes et de transformations associées à différents mécanismes structuraux internes. Or les oxydes multimétalliques s'écartent de l'idéalité et leurs propriétés

physiques sont étroitement dépendantes des spécificités structurales associées au solide réel. Il est donc nécessaire de disposer de techniques qui permettent de caractériser

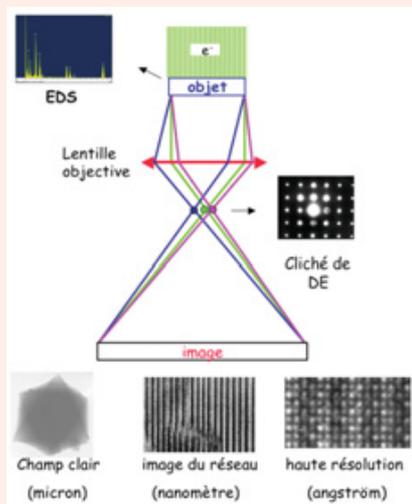
### Sigles et acronymes

**CMR** : « colossal magneto-resistance »  
**CO/OO** : « charge ordering, orbital ordering »  
**DE** : diffraction électronique  
**EDS** : « energy dispersive spectroscopy »  
**HP** : haute pression  
**MEHR** : microscopie électronique haute résolution  
**MET** : microscopie électronique en transmission  
**P** : perovskite  
**RS** : « rock salt »  
**RX** : rayons X  
**SHTc** : supraconducteurs à haute température critique  
**USB** : unité structurale de base

## Encadré 1

## Le microscope électronique en transmission (MET)

Le principe de base d'un microscope électronique en transmission, entre l'objet et la première image agrandie, est très proche de celui d'un microscope optique, tel qu'il est présenté sur la figure ci-après. Dans une interprétation simplificatrice, notre microscope est idéal et l'objet est suffisamment fin pour que la fonction d'onde à la face sortie de l'objet soit indépendante de l'épaisseur du cristal.



La face sortie de l'objet joue alors le rôle d'un plan de sources sphériques et chaque faisceau diffracté selon un angle  $2\theta$  (loi de Bragg) est focalisé par une lentille magnétique (la *lentille objective*) dans le plan focal de cette lentille. La longueur d'onde associée à ces électrons accélérés étant très courte (0,0274 Å sous 200 kV), les angles  $2\theta$  sont très faibles. Les amplitudes diffractées sont données par les transformées de Fourier de la fonction objet. Si l'objet est parfaitement cristallin, nous observons dans le plan focal, des réseaux réguliers de points associés à la focalisation de chacun des faisceaux diffractés : ce plan correspond au *diagramme ou cliché de diffraction électronique (DE)*. Un point de ce plan focal contient tous les électrons diffractés au même angle  $2\theta$ . Il est simple de démontrer que ce réseau est disposé comme une coupe du réseau réciproque non déformé et que ce diagramme correspond, en première approximation, au plan du réseau réciproque passant par l'origine de l'espace réciproque et

perpendiculaire au faisceau d'électrons. Les positions de ces réflexions permettent de déterminer les vecteurs du réseau réciproque. Ensuite, le plan focal joue à son tour le rôle d'un réseau plan de source d'ondes sphériques, chaque réflexion devenant une source. Ces ondes interfèrent dans le plan image : nous avons une transformée de Fourier inverse, qui restaure la fonction objet. Un point de ce plan image contient tous les électrons provenant du point conjugué de l'objet.

Sur cette figure sont représentées les informations « de base » recueillies dans un travail de routine : les analyses chimiques EDS, les informations dans le réseau réciproque (DE) et dans le réseau réel (images). Selon la technique d'acquisition choisie par l'opérateur, trois types d'images (champ clair, image du réseau et haute résolution), associées à des échelles et des résolutions différentes, sont régulièrement utilisées. Dans le cas de la haute résolution, l'image devrait, pour un microscope idéal, représenter un agrandissement du potentiel projeté. En réalité, il faut tenir compte d'autres paramètres telles les aberrations inhérentes à l'appareil et la valeur de la focalisation imposée par l'opérateur. Faire varier la focalisation revient à former une image non pas de l'objet lui-même, mais d'un plan situé en dessous de l'objet. Cette « variation de la focalisation », qu'il est possible de contrôler, introduit un déphasage entre les faisceaux diffractés et direct. Quand ces faisceaux sont recombinaés, la variation de phase est transformée en variation d'intensité. La transformée de Fourier produit une série d'*images de Fourier*, séparées par de très petits intervalles, au niveau du plan image et faire une série focale équivaut à enregistrer chacune de ces images. Pour la valeur dite de *Scherzer*, dans les conditions optimales de défocalisation, le contraste de l'image d'un objet fin est proportionnel au potentiel projeté selon la direction d'incidence : les zones de forte densité électronique apparaissent en sombre sur l'image. Une autre valeur de la focalisation fréquemment présentée est associée à un contraste où les zones de forte densité électronique apparaissent cette fois en clair. Chacune des autres valeurs apporte des informations sur les différents niveaux de la structure. Seule la comparaison de la série focale expérimentale entière avec la série calculée donne une certitude quant à l'interprétation du contraste.

• Pour une étude plus approfondie, voir [4] et Eberahrt J.-P., *Méthodes Physiques d'Études des Minéraux et des Matériaux Solides*, Doin Éditeur, 1976 ; Cowley J.M., *Electron Diffraction Techniques*, Oxford University Press, 1993.

tous ces états du solide, comme la microscopie électronique en transmission (MET) (voir *encadré 1*). Cet article va tenter d'expliquer le **déchiffrement d'un code complexe**, à étapes multiples, qui permet de mener à bien cette analyse. Outre la puissance de cette technique de plus en plus élaborée, il serait néanmoins réducteur de la considérer uniquement comme un outil structural privilégié. Cet outil est en effet multifonctions et, bien au-delà de son rôle d'analyse structurale, il permet de rebondir sur la créativité des chimistes du solide pour susciter de nouvelles synthèses, découvrir des structures originales, des propriétés nouvelles, puis les modéliser et optimiser les matériaux, participant ainsi à une efficace stratégie de recherche. Les exemples choisis sont ceux de quelques familles d'oxydes multimétalliques qui font l'objet d'une compétition internationale intense, en particulier dans le domaine des énergies.

### La première base du code : la cristallographie

Le premier outil de description doit permettre de visualiser les structures *en perspective* lorsqu'elles sont

simples. Prenons l'exemple du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_9$  [2], une des phases dérivées des cuprates supraconducteurs à haute température critique (SHTc) [3], structures qui seront l'un de nos fils rouges (*figure 1a*). La description classique se fera en termes de doubles couches d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  à sommets communs, insérant des cations Ca, et séparées par des plans mixtes d'oxygènes et de cations Bi, de composition  $[\text{BiO}]_\infty$ . Les doubles couches d'octaèdres insérant les alcalins sont réminiscentes de la structure perovskite (P) et les plans mixtes, de la structure NaCl (RS pour « rock salt ») (*figure 1a*). Cette description prend en compte la nature des *unités structurales de base, USB*, constituées d'un simple polyèdre ou d'assemblages plus complexes de polyèdres de coordination.

Une autre manière de décrire la structure utilise le modèle *topologique projeté* qui permet de mettre en exergue les successions des couches suivant l'axe d'empilement et leur projection perpendiculairement à cet axe (*figure 1b*). Elle sera particulièrement utile comme base de décodage de notre code de lecture, car elle procure une perception de la structure, certes moins esthétique, mais bidimensionnelle donc plus proche de celle des images. La charpente des

dérivés des cuprates SHTc se décrit à l'aide de deux unités structurales de base : les couches de type NaCl (RS), au nombre de  $n$ , et les couches de type perovskite (P) au nombre de  $m$ . Les différents membres d'une famille sont formés par la simple intercroissance de ces deux USB, formant des feuillets d'épaisseurs variables.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_9$ , exemple de la structure en perspective (figure 1a), est le membre ( $n = 3, m = 2$ ); son modèle topologique projeté ainsi que celui du terme ( $n = 2, m = 3$ ) sont représentés sur la figure 1b. Avec les notations A, A' et A'' pour différencier les environnements des couches [AO] dans les structures, leurs formules générales développées deviennent  $\text{A}_2\text{A}'_2\text{A}''\text{M}_2\text{O}_9$  et  $\text{A}_1\text{A}'_2\text{A}''_2\text{M}_3\text{O}_{11}$ , respectivement. Cependant, à ces formulations trop complexes, la communauté internationale avait très rapidement adjoint une appellation très simplifiée, « 2212 » et « 1223 », basée sur le simple énoncé des indices des cations (figure 1b).

Dans les oxydes multimétalliques, les unités structurales de base jouent le rôle des briques dans un jeu de construction, briques qui sont assemblées pour former une charpente possédant sa propre architecture interne, avec ses propres contraintes. L'accueil d'éventuels « hôtes » (atomes, ions, molécules...) implique une co-existence qui nécessite une adaptation à l'interface ; il en est de même d'une action externe, champ électrique ou magnétique par exemple. Fort de ces bases, plusieurs questions se posent : Quelles

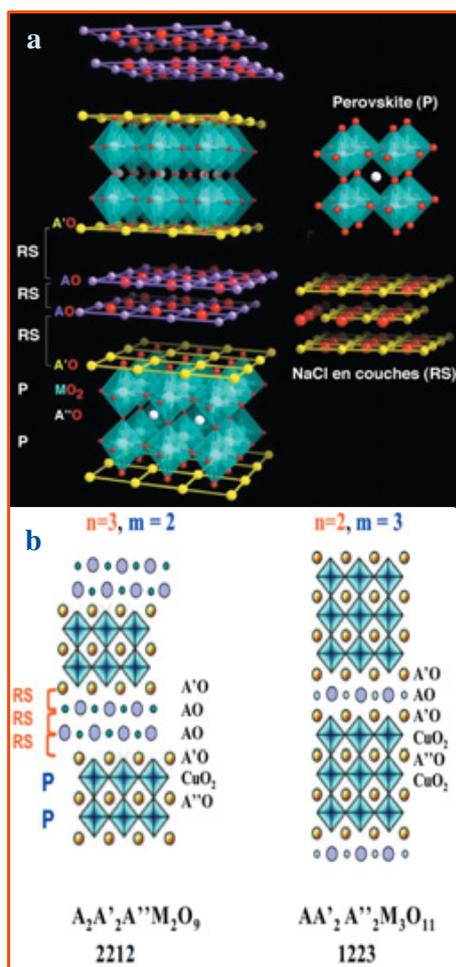


Figure 1 - a) Structure de type 2212 en perspective :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_9$  et de ses unités structurales de base ; b) Modèles topologiques projetés des structures de type « 2212 » ( $n = 3, m = 2$ ) et « 1223 » ( $n = 2, m = 3$ ).

modifications subit alors la charpente ? À quelle échelle vont-elles avoir des conséquences ? Enfin, comment peut-on mener à bien la corrélation structure-propriétés ?

En routine, le microscopiste dispose de trois types d'informations : l'analyse chimique (EDS), les clichés de diffraction électronique (DE) et les images, à des niveaux de résolution variables selon la technique utilisée (encadré 1). La connaissance des détails les plus fins de la structure d'un solide réel nécessite en effet une caractérisation fine à différentes échelles. Mais quelle que soit la résolution, l'objectif de cette corrélation est de relier une image, c'est-à-dire une variation de contraste (en noir et blanc et bidimensionnelle pour les études conventionnelles), à un « événement » structural, puis de confirmer les relations univoques [images/structure/propriétés] et enfin de réussir à en déduire un « code » qui permettra de décrypter les images de matériaux inconnus. Pour illustrer cette notion de code dans les images de MET et la nécessité de les décrypter, nous suivrons le fil de la complexité des images telle qu'elle apparaît aux yeux du lecteur en l'associant à leur interprétation puis aux développements ultérieurs.

## Les images haute résolution « faciles » à interpréter

Parmi les images de microscopie électronique haute résolution (MEHR), certaines sont considérées comme « faciles » à interpréter intuitivement en termes de potentiel projeté. Ainsi, lorsqu'une série d'images présentent de grandes similitudes avec celles qui sont enregistrées pour des composés appartenant à une famille structurale « classique », les images peuvent être interprétées par analogie en se référant à des travaux précédents. L'un des « codes » célèbres dans le domaine des oxydes est celui des structures des cuprates SHTc [2].

Comment décrypter ces images MEHR ? Comme dans toute analyse, il est nécessaire de rassembler et confronter toutes les informations disponibles [4]. Les premières bases sont issues des analyses chimiques EDS (rapports atomiques pour  $Z \geq 11$ ), des facteurs de diffusion atomique pour les électrons (fonction de  $Z$ ) pour les potentiels projetés, de l'estimation de la valeur de la focalisation (voir encadré 1) et, bien sûr, des distances interatomiques caractéristiques des matériaux étudiés (de l'ordre de 2,8 Å pour une distance O-O et 2,0 Å pour une distance M-O).

## Mécanismes unidimensionnels, le premier décryptage des structures en couches

Après les années de « grande fièvre », le challenge était de découvrir des cuprates SHTc exempts de métaux lourds, les matériaux présentant des températures critiques ( $T_c$ ) dépassant la barre mythique des 100 K étant à base de Tl, Bi, Pb et Hg. Seules les synthèses effectuées sous très haute pression (HP) et par dépôt de films minces par ablation laser ont permis d'atteindre, en partie, cet objectif. Cependant de tels matériaux sont souvent polyphasés (cas des HP) ou métastables (cas des films) et donc très difficiles à analyser par les techniques de diffraction classiques; les analyses MET se révèlent alors très efficaces. Un exemple simple est celui du système Ba-Ca-Cu-O, avec deux composés présentant le même feuillet de trois couches de type perovskite P (avec des  $T_c$  de l'ordre de 105 K) :

- $\text{CaBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  est un matériau préparé sous haute pression [5], dont le rapport cationique Ba/Ca/Cu moyen,

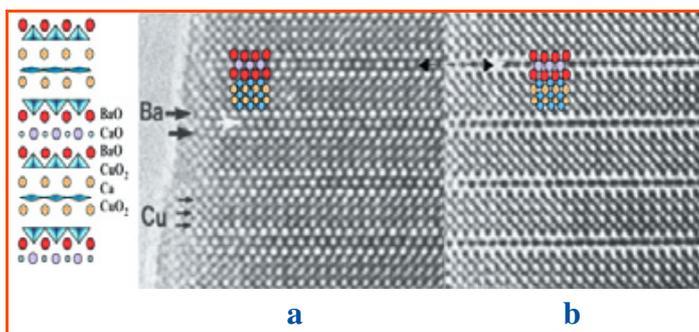


Figure 2 -  $1223\text{-CaBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  : images MEHR d'une même zone pour deux valeurs caractéristiques de la focalisation (les positions des cations sont superposées à l'image). Les positions des atomes apparaissent a) en clair ou b) en sombre. La structure idéalisée est donnée à gauche des images (le Cu est en coordinences pyramidale et carrée).

fourni par les analyses EDS, est proche de 2/3/3. Sur l'image MEHR de la *figure 2a*, les zones de forte densité électronique apparaissent en clair : dans des couches du bloc « RS », les deux rangées de points les plus clairs (en rouge), encadrant une autre rangée de points légèrement plus petits (en violet), sont associées aux rangées des atomes de Ba et de Ca, respectivement. Il est possible d'en déduire la séquence des couches :  $[\text{BaO}][\text{CaO}][\text{BaO}]$ . Entre ces groupes de couches RS, trois rangées de points plus petits (triples flèches noires ou points bleus) sont associées aux couches de cuivre  $[\text{CuO}_2]$  et les très petits points clairs intermédiaires aux couches  $[\text{Ca}]$  (points jaunes) d'un feuillet P. La séquence d'empilement des couches selon l'axe  $\vec{c}$  peut donc se déduire aisément, soit  $[\text{BaO}][\text{CaO}][\text{BaO}][\text{CuO}_2][\text{Ca}][\text{CuO}_2][\text{Ca}][\text{CuO}_2]$ . Cependant, une seule image n'est jamais suffisante en microscopie pour identifier formellement une structure ; la comparaison des séries focales expérimentales avec les séries simulées en fonction des paramètres du microscope et des modèles théoriques est toujours nécessaire (*encadré 1*). Ainsi, dans la même zone du cristal mais pour une valeur de la focalisation où les zones de forte densité électronique apparaissent en sombre, les trois couches  $[\text{BaO}][\text{CaO}][\text{BaO}]$  peuvent apparaître comme trois rangées de points noirs (*figure 2b*). Ces deux images illustrent comment la focalisation modifie les images haute résolution et leur complémentarité. Dans le cas présent, elles sont la seule confirmation de la séquence d'empilement proposée, qui est associée à l'alternance (ou intercroissance) de deux couches RS avec trois couches P. Le code nous révèle donc la solution de la structure moyenne, de type 1223 (*figure 1b*) avec une formulation  $\text{CaBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ .

•  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3(\text{CO}_3)\text{O}_{6+\delta}$  est un matériau déposé sous forme de film mince, pour un rapport cationique  $\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Cu} = 2/2/3$ , pauvre en calcium, comparé au rapport 2/3/3 du matériau HP. Les images MEHR ne diffèrent de celles du composé précédent,  $\text{CaBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ , qu'au niveau de la couche médiane encadrée par deux couches  $[\text{BaO}]$  dans le bloc RS : ceci signifie que les structures ne diffèrent que par la nature d'une seule couche. La *figure 3* permet de comparer deux images haute résolution du matériau HP (à gauche) et du film mince (à droite) pour une même valeur de la focalisation. Dans le composé HP, les positions des Ca de la couche médiane, entre les deux couches Ba du bloc RS, apparaissent comme des points noirs alors que les positions équivalentes dans les films minces se présentent comme des très petits points plus clairs. Cette différence significative de

contraste atteste d'une plus faible densité électronique dans ces positions, qui est associée à la présence de groupements carbonates [6]. La séquence d'empilement des couches est donc  $[\text{BaO}][\text{CO}][\text{BaO}][\text{CuO}_2][\text{Ca}][\text{CuO}_2][\text{Ca}][\text{CuO}_2]$ , pour le matériau déposé sous forme de film mince, comparée à  $[\text{BaO}][\text{CaO}][\text{BaO}][\text{CuO}_2][\text{Ca}][\text{CuO}_2][\text{Ca}][\text{CuO}_2]$  pour le matériau HP (les modèles des blocs RS,  $[\text{BaO}][\text{CaO}][\text{BaO}]$  et  $[\text{BaO}][\text{CO}][\text{BaO}]$ , sont dessinés en *figure 3*).

Cet exemple montre comment, grâce aux acquisitions d'études précédentes qui avaient fourni les « codes » spécifiques du contraste des groupements carbonates, le décryptage d'une variation locale d'intensité dans ces images a permis une analyse rapide du contraste et la détection « facile » de ces espèces chimiques. La présence des groupements carbonates était en effet une des clés de la supraconductivité dans les films minces, en offrant un accès à un paramètre expérimental contrôlable pour maximiser la  $T_c$  ; elle avait également ouvert une nouvelle piste dans la synthèse de matériaux nouveaux par ablation laser. Toutes ces observations résultent en majeure partie des études couplées synthèse/MET et cette corrélation a ouvert la voie à la chimie très riche des oxycarbonates multimétalliques [7].

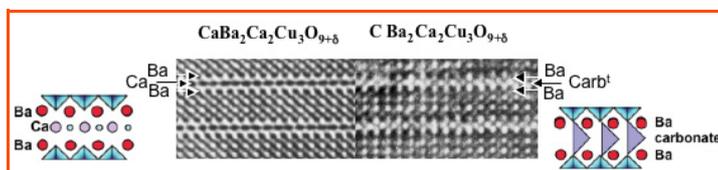


Figure 3 - Images MEHR comparées de deux structures « 1223 » : l'oxyde  $\text{CaBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  et l'oxycarbonate  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3(\text{CO}_3)\text{O}_{6+\delta}$  (ou  $\text{CBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ ) avec les modèles idéalisés des blocs RS des deux structures.

### Mécanismes bidimensionnels des structures en tunnels

Les oxydes à structures en tunnels dérivés du rutile (de type hollandite, ramsdellite, cryptomelane, psilomelane et autres) forment une autre grande famille d'oxydes très étudiés pour leurs formidables propriétés électroniques, optiques, électrochimiques, de confinement de matériaux radioactif et de tamis moléculaire (« octahedral molecular sieve, OMS), mais également pour leurs grandes variétés structurales [8-9]. Ce sont des exemples de matériaux à décryptage apparemment « facile » car leur charpente se compose de colonnes d'octaèdres joints par les arêtes le long de l'axe des tunnels, avec une périodicité courte de 2,8 Å. En théorie, lorsque cette direction est l'axe d'observation, cette faible périodicité est un atout certain pour les études en MEHR.

L'oxyde  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  est un exemple de charpente originale de structure en tunnels [10]. Pour une valeur de focalisation proche de Scherzer (*encadré 1*), les positions des cations (Mn et Ca) apparaissent comme des points sombres (*figure 4a*) et permettent de visualiser facilement l'organisation de tunnels. Trois types de tunnels apparaissent nettement : rutile (R), « hexagonaux » (H) et, plus larges, en forme de « 8 », nous suggérant un premier modèle. La forme des tunnels est en effet perceptible (*figure 4a*), mais leur contour ne l'est pas. Dans ce cas, notre décryptage demeure incomplet car nous n'avons pas accès à la position des oxygènes qui les bordent, donc à la nature des polyèdres, ceci en raison de phénomènes complexes de désordre le long des tunnels. La

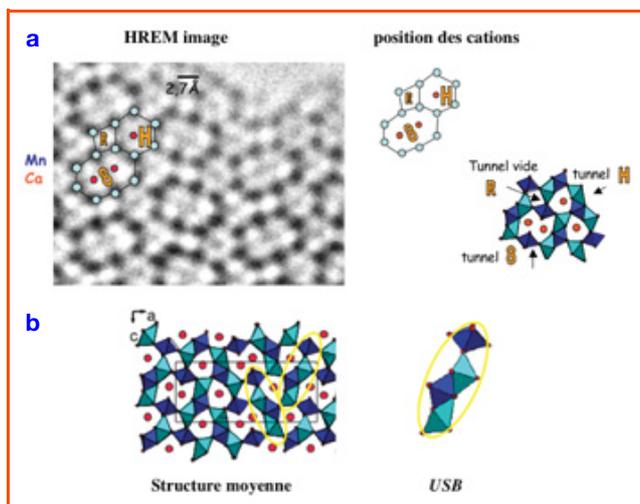


Figure 4 - a) Image [010] MEHR de  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$ ; la position des cations permet de définir trois types de tunnels ; b) Projection de la structure après affinement et dessin de l'unité structurale de base unique formée de quatre octaèdres (USB).

localisation des oxygènes et donc la détermination de la structure se feront par l'étape de diffraction des RX (figure 4b). Cette double étude MET/RX, dernière étape [10], conduit à la description de la charpente à l'aide d'une seule unité structurale de base USB formée de quatre octaèdres (représentée entourée d'un ovale dans la figure 4b) qui permet alors de visualiser rapidement l'arrangement complexe des octaèdres dans la structure complexe de  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$ .

### Un double code nécessaire pour les matériaux à structure modulée

Entre la translation parfaitement périodique dans les trois directions de l'espace du cristal parfait et le défaut ponctuel (ou peu étendu) du cristal réel, les phases à « longues périodes » sont non seulement fascinantes sur le plan académique (encadré 2), mais en outre, nombreuses sont

celles dont les propriétés physiques se sont également avérées d'importance dans les applications. Dans le cadre de l'étude de tels matériaux, la diffraction des électrons présente des avantages inégalés, en particulier par les tailles de cristaux inférieures (voire très inférieures) au micron, l'accès couplé à la composition, l'intensité des satellites et le pilotage « à vue » de l'opérateur dans l'espace réciproque (encadré 1). L'exemple proposé est celui d'un ferrite, pour lequel une structure moyenne [11] avait été précédemment proposée pour une composition  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , mais dont la structure fine et les relations microstructure/propriétés n'avaient encore jamais été établies malgré les intéressantes propriétés de conduction mixte des composés dopés. Ce sont des études en DE [12-13] qui ont révélé l'existence d'une structure modulée (figure 5). Ces clichés (figure 5a) présentent un système de réflexions intenses (représentées par des ronds noirs sur la figure 5b) d'une maille orthorhombique compatible avec le modèle structural moyen ( $5,5 \times 5,5 \times 19 \text{ \AA}^3$ ). Cependant, un réseau de satellites intenses (ronds rouges sur la figure 5b) est également visible sur les clichés (rangées indiquées par des flèches blanches sur la figure 5a). La position de ces satellites induit un vecteur de modulation  $\vec{q}^* = p\vec{a}^* + r\vec{c}^*$ , avec  $p = 0,46$  et  $r = 1$ ; la composante  $p$  étant

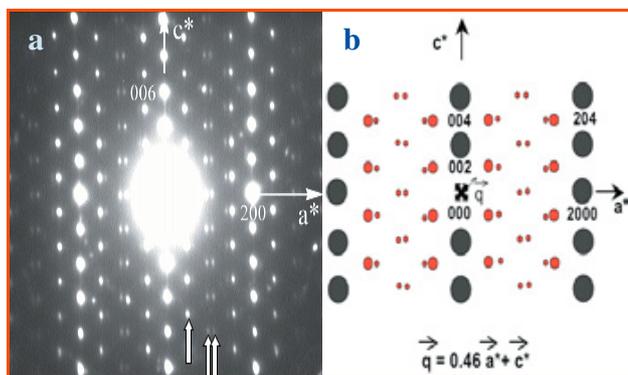


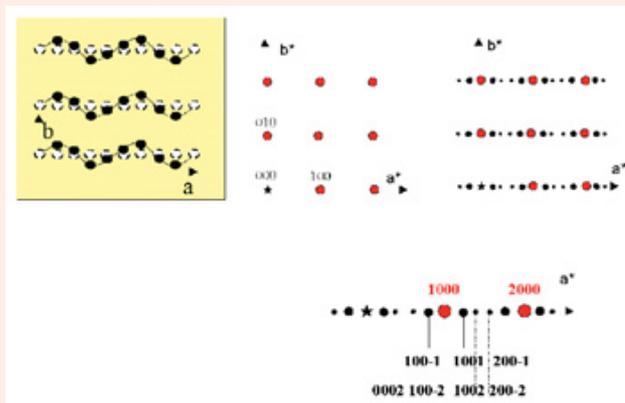
Figure 5 -  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$ : cliché de DE [010]; a) expérimental et b) représentation schématique du cliché.

#### Encadré 2

#### Structures modulées

Le point de départ des phases modulées, dites « longues périodes », est toujours une structure de base qui représentera la « sous-maille cristalline » de base. La naissance de la phase modulée s'effectue par une modification (displacive, d'occupation, de direction du moment magnétique local ou autre) à l'échelle nanoscopique, spatialement périodique, et dont la période est dans un rapport irrationnel avec la périodicité de translation de la structure de base. Les cristaux présentant des modulations incommensurables sont alors caractérisés par quatre périodicités au minimum, trois d'entre elles décrivant la structure moyenne. L'exemple ci-dessous est celui d'une modulation displacive : les ronds blancs représentent la position des atomes dans la structure moyenne 3D et les ronds noirs la position des atomes dans la structure réelle modulée. L'existence de ces perturbations régulières aperiodiques par rapport à la maille de base induit la présence de réflexions supplémentaires, dites « satellites ». Ainsi, dans notre exemple, le cliché de DE de la structure de base est le réseau de réflexions rouges et toutes les réflexions satellites apparaissent en noir sur notre schéma. Du fait de l'incommensurabilité, il n'y a pas translation de réseau 3D; la symétrie appropriée se trouve dans un groupe d'espace cristallographique de dimensions « 3 + d » [1], appelé groupe de super espace. Toutes les réflexions peuvent alors être indexées en

utilisant un jeu d'indices entiers, mais il est nécessaire d'utiliser plus de trois indices :  $H = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}^*$ . L'indexation de quelques satellites à l'aide des indices de Miller  $hklm$  est indiquée sur l'agrandissement du cliché de DE du modèle.



[1] De Wolff, Janner, Janssen, *Acta Cryst.*, **1983**, A39, p. 658.

irrationnelle, la structure de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$  peut être décrite comme une structure modulée incommensurable.

### Le décryptage des images MEHR

Pour comprendre une telle structure modulée, il est nécessaire de procéder par étapes.

- La première étape est la **détermination de la structure dite « moyenne »**, associée à la sous-maille (*encadré 1*) : elle est effectuée en sélectionnant des images qui ne sont pas affectées par la modulation. Dans cet exemple, les images [100] présentent un contraste qui peut être interprété en termes de structure en couches, en prenant simplement en compte les critères précédemment décrits. Ainsi, sur la *figure 6b*, les couches [SrO] apparaissent comme des rangées de points blancs et les couches de Fe comme des rangées de points sombres. La séquence d'empilement selon  $\vec{c}$  peut être déterminée : [SrO][FeO][FeO][SrO][FeO<sub>2</sub>], et les distances interatomiques permettent l'association de ce composé riche en fer avec une structure de type « 2201 », constituée de trois couches RS et une couche P (*figure 6a*). Cette description apporte immédiatement une information sur le caractère exceptionnel de la nature des cations occupant les deux couches médianes du bloc RS, [SrO][FeO][FeO][SrO], par rapport aux phases dérivées des SHT<sub>c</sub>. Dans tous les oxydes de type 2201 qui avaient été isolés, ces couches RS étaient majoritairement à base de cations  $5d^{10}$  (Bi, Pb, Tl, Hg, Au) ; mais dans la description de ce ferrite, ce sont deux couches de métaux de transition, [FeO], qui sont prises en sandwich par deux couches [SrO]. Il est alors possible d'écrire la formule du composé en utilisant la notation conventionnelle utilisée pour de telles structures  $A_2A'_2MO_{6,5}$  ( $n = 3, m = 1$ ), c'est-à-dire  $\text{Fe}_2(\text{Sr}_2)\text{FeO}_{6,5-\delta/2}$  [3].
- La deuxième étape est la **compréhension de l'origine de la modulation**. Les images [010] (*figure 6c*) apportent cette seconde information précieuse : les variations de contraste, qui sont les signatures de la modulation, apparaissent au niveau des couches [FeO][FeO] du bloc RS. Pour décrypter plus aisément le contraste, ces variations expérimentales sont représentées schématiquement en superposant à l'image deux bâtonnets blancs verticaux qui alternent avec 2 fois deux points blancs ou 2 fois trois points blancs ; cette alternance se fait selon des séries aléatoires, en accord avec la composante irrationnelle du vecteur de modulation.

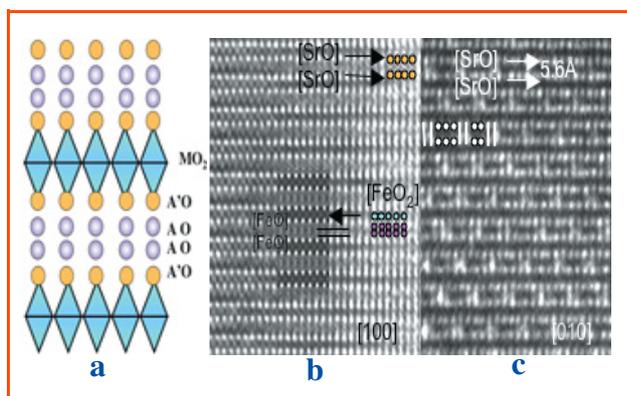


Figure 6 -  $\text{Fe}_2(\text{Sr}_2)\text{FeO}_{6,5-\delta/2}$  : a) Structure idéalisée selon [100] montrant la séquence d'empilement des couches. Images MEHR ; b) selon [100] (les positions des cations Sr et Fe sont superposées à l'image) et c) selon [010] (les variations de contraste sont représentées par des symboles : 2 bâtonnets alternant avec 2 ou 3 points blancs).

À ce niveau de l'étude, les origines de telles variations de contraste peuvent être multiples : variations de la teneur en oxygène et/ou de la position des atomes. Pour tester le rôle de la teneur en oxygène des phases  $\text{Fe}_2(\text{Sr}_2)\text{FeO}_{6,5-\delta/2}$ , une simple étude de la corrélation entre les conditions de synthèse et le vecteur  $\vec{q}^*$  par DE apporte la réponse, montrant que la composante  $p$  selon  $\vec{a}^*$  du vecteur  $\vec{q}$  varie avec la stoechiométrie selon  $p = (1-\delta)/2$ , confirmant ainsi le rôle crucial de l'oxygène. La complexité de la structure est donc clairement associée à la teneur en oxygène.

- La troisième étape consiste à **établir une relation avec la structure fine du matériau**. En effet, un modèle se dessine, mais il est encore imparfait, car aussi précieuses que soient ces images en haute résolution, elles ne peuvent en aucun cas apporter une réponse, *ab initio*, univoque quant à la nature des polyèdres de coordination du fer. Cette dernière étape est néanmoins indispensable pour calculer les séries focales qui, seules, permettront d'interpréter les différentes variations du contraste en fonction de la focalisation et de l'épaisseur du cristal, et donc d'aller plus loin dans l'interprétation des nanostructures. Sans entrer dans les détails, ces informations ont été obtenues, par diffraction de rayons X sur monocristal, en utilisant un formalisme 4D [14]. L'affinement a permis de déterminer les trois types de polyèdres, composant les trois unités structurales de base, de la double couche [FeO][FeO] (*figure 7a*) : des doubles blocs de bipyramides trigonales ([TBP↑][TBP↓]), des doubles blocs de pyramides tétraogonales ([TP][TP]) et des triples blocs de tétraèdres monocabés (MT) enserrant une pyramide tétraogonale, ([MT][TP][MT]) [O. Pérez 14].

- La dernière étape consiste à **effectuer les simulations d'images**. Pour ce faire, représenter un modèle projeté de ces différentes USB dans une structure modulée incommensurable nécessite l'utilisation d'approximants. Un exemple d'approximant de « 10 x a » correspondant à une séquence de 21 polyèdres selon  $\vec{a}$  dans la double couche [FeO][FeO] avec une composante  $p\vec{a}^* = 0,48\vec{a}^*$  du vecteur de modulation est présenté en exemple sur la *figure 7b*. À l'issue de ce travail, le code est « craqué ». Les séries focales calculées grâce à cette structure fine nous donnent en effet

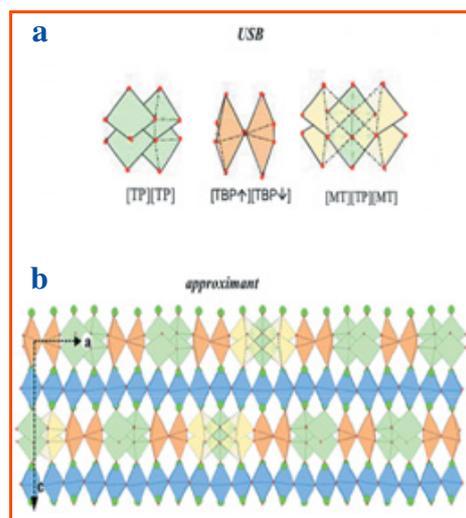


Figure 7 -  $\text{Fe}_2(\text{Sr}_2)\text{FeO}_{6,5-\delta/2}$  : a) Dessins des 3 USB de la double couche [FeO][FeO] ; b) exemple d'approximant à 21 polyèdres. Sur la couche inférieure de polyèdres, les symboles utilisés pour décrire le contraste de l'image modulée sont superposés aux polyèdres respectifs : bâtonnets, doubles et triples points (*figure 6c*).

le code complet : les deux bâtonnets sont corrélés à la présence de blocs [TBP↑][TBP↓], les groupes de 2 fois deux points blancs aux blocs [TP][TP] et les groupes de 2 fois trois points blancs aux blocs [MT][TP][MT]. Ce code permet d'analyser toutes les images, tant à l'échelle de phases qu'à celle de nanophases, et de caractériser l'ordre, à longue ou courte distance, dans ces matériaux.

Le désordre a généralement une connotation de complexité, mais, *a contrario*, il est souvent la source d'informations précieuses en microscopie. Il est en effet un des pivots de toute corrélation entre la structure et les propriétés chimiques ou physiques. Pour le microscopiste, les mécanismes ordre-désordre et les défauts sont les prémices de la formation de nouvelles phases ainsi que les premières traces de l'existence de mécanismes structuraux qui permettront de comprendre et, souvent, de définir des grandes familles structurales. Ce fut le cas de ces ferrites, la généralisation de leur formule  $Fe_2(Sr_{2-x}A'_x)Sr_{m-1}Fe_mO_{3m+3+\delta}$  a permis d'affiner les synthèses et de guider les recherches vers d'autres familles en leur associant des mécanismes structuraux supplémentaires [15-16].

### La complexité du « désaccord » : le code devient multiple

Les premiers oxydes lamellaires à structures désaccordées, appelés également composés « *misfits* » [17], ont été découverts à Caen (thèse de Ph. Boullay [18]) dans le système  $A'-Ca/Sr-Co-O$ ,  $A' = Tl, Bi$  et  $Hg$ . La superposition de deux systèmes de réflexion dans les clichés de DE révèle sans ambiguïté la nature composite de ces matériaux (*figure 8a*), avec un sous-réseau orthorhombique  $S_1$  de type RS en bleu et un sous-réseau pseudo hexagonal  $S_2$  en rouge. Les deux sous-réseaux sont donc désaccordés suivant la direction  $b$ . Ce désaccord est caractérisé par le rapport  $b_1/b_2$  et l'empilement est caractérisé par un vecteur commun  $\vec{c}$ . La maille cristalline est donc décrite à l'aide des vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{c}$ ,  $\vec{b}_2$  et de l'angle  $\beta$ , comme illustrés dans le *tableau I*.

Les deux structures présentent le même sous-réseau  $S_2$  formé d'une couche d'octaèdres joints par les arêtes (*figure 8b*). Elles diffèrent par le sous-réseau  $S_1$  de type RS : celui du composé  $[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1,62}$  est formé d'un empilement de trois couches [AO] (*tableau II*) et celui du composé  $[Bi_{1,74}Sr_2O_4][CoO_2]_{1,82}$  par quatre couches [AO] (*figure 8b*). Le mécanisme structural de base, fondé sur l'intercroissance faisant intervenir trois et quatre couches dans un bloc de type RS appelle bien sûr une comparaison avec celui des structures dérivées de cuprates SHTc vu précédemment.

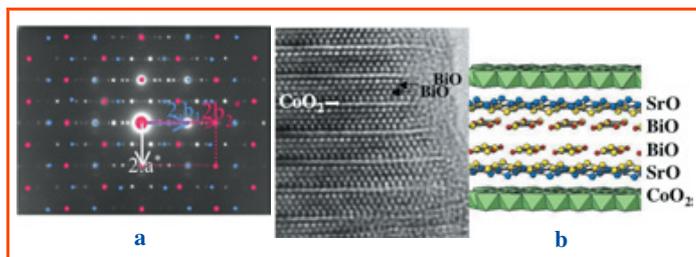


Figure 8 -  $[Bi_{1,74}Sr_2O_4][CoO_2]_{1,82}$  : composé lamellaire à structures désaccordées (« misfit ») ; a) cliché de DE [001] (le sous-réseau  $S_1$  est en bleu, le sous-réseau  $S_2$  en rouge, les autres réflexions sont des satellites) et b) image [010] MEHR et dessin en perspective de la structure d'un cobaltite de Bi « misfit » à 4 couches [AO].

Plus étonnant encore, alors que le composé mère  $[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1,62}$  [19] ne contient que trois couches [AO], le dopage par le cuivre [21-22] conduit à la formation d'un sous-réseau à quatre couches [AO] et le taux de Cu dans ces couches médianes devient même égal à celui du Co pour le composé  $[Ln_{0,33}Ca_{1,67}CuCoO_{3,9}][CoO_2]_{1,6}$  ([22] et *tableau II*). Ainsi, il est donc possible d'isoler un composé misfit  $[A_2CuCoO_{3,9}][CoO_2]_{1,6}$  présentant un bloc RS dont les deux couches médianes ne contiennent que des métaux de transition, Cu et Co, encadrées par deux couches [AO] dans une séquence  $[Ca, LnO][Cu, CoO][Cu, CoO][Ca, LnO]$ . Dans ce cas, le vecteur de modulation  $\vec{q}_1^* = 0,63 \vec{b}_1^*$ . Cependant, l'examen approfondi en DE montre qu'il existe un second réseau de satellites, différent de celui qui est attribué aux « simples » misfits ; il est visible en particulier sur les clichés [010] (flèches blanches sur la *figure 9a* et sur la zone agrandie), induisant une modulation intrinsèque à ce premier sous-réseau RS, caractérisée par le vecteur  $\vec{q}_2^* = 0,293 \vec{a}^* + 0,915 \vec{c}^*$ . La reconstruction du réseau réciproque montre que la description complète de la structure nécessite la modulation composite décrite par le vecteur  $\vec{q}_1^* = 0,63 \vec{b}_1^*$  et la modulation intrinsèque du sous-réseau de type RS avec  $\vec{q}_2^* = 0,293 \vec{a}^* + 0,915 \vec{c}^*$ .

Les images en haute résolution [100] (*figure 9b* p. VIII) nous apportent deux informations importantes. Elles mettent en évidence la séquence des couches, soient quatre couches [AO] alternant avec une couche  $[CoO_2]$  et présentent la nature de la modulation du contraste associée à cette modulation intrinsèque, qui apparaît comme une suite de doubles bâtonnets blancs séparés par des groupes de deux ou trois bâtonnets moins clairs, d'autre part. Il est alors tentant de rapprocher ces images de celles des ferrites de type 2201, avec leurs séquences de quatre couches

Tableau I - Paramètres de maille des deux premiers cobaltites de type « misfit ».

Composé	Réf.	Bloc RS	a (Å)	b <sub>1</sub> (Å)	c (Å)	b <sub>2</sub> (Å)	β (°)
$[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1,62}$	[19]	[AO] <sub>3</sub>	4,838	4,556	10,833	2,819	98,06
$[Bi_{1,74}Sr_2O_4][CoO_2]_{1,82}$	[20]	[AO] <sub>4</sub>	4,905	5,112	29,864	2,808	93,45

Tableau II - Séquences des couches dans les cobaltites de type « misfit ».

Composé	Bloc RS	Sous-réseau S <sub>1</sub> (bloc RS)	Sous-réseau S <sub>2</sub>
$[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1,62}$	[AO] <sub>3</sub>	[CaO]-[CoO]-[CaO]-	$[CoO_2]_{1,62}$
$[Bi_{1,74}Sr_2O_4][CoO_2]_{1,82}$	[AO] <sub>4</sub>	[SrO]-[BiO]-[BiO]-[SrO]	$[CoO_2]_{1,82}$
$[Ca_{2-x}Ln_xCuCoO_{3,9}][CoO_2]_{1,6}$	[AO] <sub>4</sub>	[Ca, LnO][Cu, CoO][Cu, CoO][Ca, LnO]	$[CoO_2]_{1,6}$

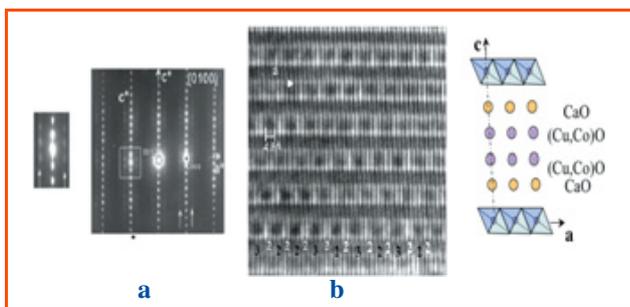


Figure 9 -  $[(Ca,Ln)_2CuCoO_{3,9}][CoO_2]_{1,6}$  selon  $[010]$  : a) cliché de DE avec agrandissement de l'encart montrant les réflexions satellites additionnelles ; b) image MEHR correspondante et structure idéalisée du composé misfit à 4 couches.

$[SrO][FeO][FeO][SrO]$  alternant avec une couche  $[FeO_2]$  et d'autre part le contraste caractéristique de la modulation du bloc RS (figure 6c). Notons que ces contrastes sont également comparables à ceux observés dans les cuprates  $Bi_2Sr_2CuO_6$  [3]. Ces ressemblances suggèrent que ces modulations intrinsèques ne sont pas des épiphénomènes mais semblent étroitement liées à la présence de quatre couches [AO] du bloc RS et à la nature des cations qui les composent.

Comme les cuprates avec leurs propriétés de supraconductivité exceptionnelles, rappelons que ces oxydes de cobalt de type « misfit » font encore à ce jour l'objet d'une compétition internationale pour leurs propriétés thermoélectriques et de magnétorésistance, et qu'il est donc fondamental de bien comprendre leurs caractéristiques structurales et nanostructurales ainsi que les corrélations avec leurs propriétés (voir [21-22] pour exemples). Outre les excellentes propriétés que démontrent les cobaltites par rapport aux autres matériaux de la même catégorie, ces matériaux (Cu,Co) ont l'énorme avantage de ne pas posséder de caractère dangereux pour l'environnement. D'autre part, d'un point de vue plus académique, la modulation intrinsèque du sous-réseau RS est à rapprocher de celle observée récemment dans les ferrites de type 2201 caractérisés par une double couche  $[FeO][FeO]$  (voir précédemment). L'amplitude du vecteur de modulation de ces structures est étroitement liée à la teneur en oxygène. Cette nouvelle variété de doubles couches  $[MO][MO]$ , avec  $M = Co, Cu, Fe, Ni$ , dans de telles structures à blocs RS sans métaux lourds, est d'une importance primordiale car elle est à l'origine de nouvelles familles originales et fournit la possibilité de relier leurs nanostructures à la teneur en oxygène, donc à leurs propriétés physiques, dans un contexte de recherche d'énergies qui s'inscrivent dans un développement durable.

## Les codes des matériaux « académiques » qui deviennent complexes : de réelles signatures

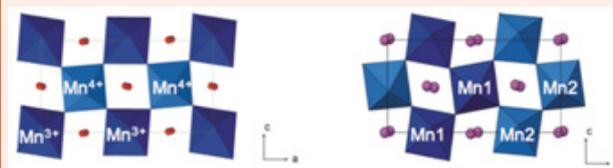
Ce dernier exemple illustre une famille d'oxydes, les manganites, qui adoptent une structure d'« école », les perovskites, et présentent des propriétés de magnétorésistance géante (GMR), voire colossale (CMR). Ce phénomène de magnétorésistance géante vient de valoir à Albert Fert le prix Nobel de physique 2007. Dans les manganites, il est étroitement lié aux propriétés de ferromagnétisme (FM) et de conductivité métallique de ces oxydes, et à la valence mixte

Mn(III)-Mn(IV) qui joue un rôle clé dans l'apparition de ces fascinantes propriétés (encadré 3). Le rapport des résistances, mesurées sous des champs magnétiques de 0 et 5 T, peut atteindre  $10^{11}$ , ce qui explique l'intérêt de leur étude en raison de leurs applications potentielles. Dès que de la magnétorésistance colossale (CMR) a été découverte dans des composés  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  de type perovskite très déformée [23], l'intérêt pour la microstructure de ces matériaux a crû de façon exponentielle et il est très rapidement apparu que la détermination non seulement de la structure fine mais également de la microstructure de ces composés était un prérequis incontournable pour comprendre leurs propriétés.

### Encadré 3

#### L'ordre des charges et des orbitales

D'une façon générale, les perovskites  $ABO_3$  peuvent présenter des déformations, liées en particulier à la taille du cation A et à la structure électronique du cation B. La valence mixte des composés  $Ln_{1-x}A_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3$  est à l'origine d'une seconde déformation de leur structure par l'effet Jahn-Teller du  $Mn^{3+}$  qui présente un octaèdre très distordu alors que le  $Mn^{4+}$  n'est pas affecté par l'effet du champ cristallin et présente un octaèdre peu ou pas distordu. Certains manganites  $Ln_{1-x}Ca_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3$  présentent la particularité de montrer une transition structurale associée à une anomalie de résistivité et d'aimantation. Ces transitions s'expliquent par une localisation des charges en dessous d'une certaine température induisant une augmentation de la résistivité et une chute brutale de l'aimantation à la température de transition. Cette transition est généralement interprétée comme une mise en ordre des ions  $Mn^{3+}$  et «  $Mn^{4+}$  », dite *mise en ordre des charges* (CO = « charge ordering »). Elle est associée à une mise en ordre collective des octaèdres distordus par effet Jahn-Teller, présentant une *orientation commune des orbitales  $d_{z^2}$*  (OO = « orbital ordering »). Cette double mise en ordre, d'octaèdres  $Mn^{4+}O_6$  faiblement distordus et  $Mn^{3+}O_6$  fortement distordus, d'une part, associée à une mise en ordre des orbitales  $d_{z^2}$  des  $Mn^{3+}$ , d'autre part, induit une modulation de la structure. Notons que deux modèles structuraux différents ont été proposés pour expliquer cette double mise en ordre dans les manganites  $Ln_{1-x}Ca_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3$ . Le premier, proposé par Goodenough [1], est associé à des réelles charges «  $Mn^{3+}$  » et «  $Mn^{4+}$  » alternées selon l'axe  $\vec{a}$  de la maille tandis que le second, proposé par Daoud-Aladine [2], est le modèle dit des polarons de Zener [3] où un électron est localisé entre des doubles rangées d'octaèdres (la valence de chaque Mn restant de + 3,5). Chacun de ces modèles définit deux types USB différents.



La transition est observée à une température dite  $T_{CO/OO}$  à laquelle se produit une modification importante des paramètres de maille et apparaissent des réflexions supplémentaires sur les diagrammes de diffraction traduisant la mise en place d'un ordre supplémentaire associé à cette localisation.

À une certaine température, des **couplages magnétiques** s'établissent : ces matériaux à OO/CO sont antiferromagnétiques (AFM) sous  $T_N$ .

[1] Goodenough J.B., *Phys. Rev.*, **1955**, 100, p. 564.

[2] Daoud-Aladine A., Rodríguez-Carvajal J., Pinsard-Gaudard L., Fernández-Díaz M.T., Revcolevschi A., *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 89, p. 097205.

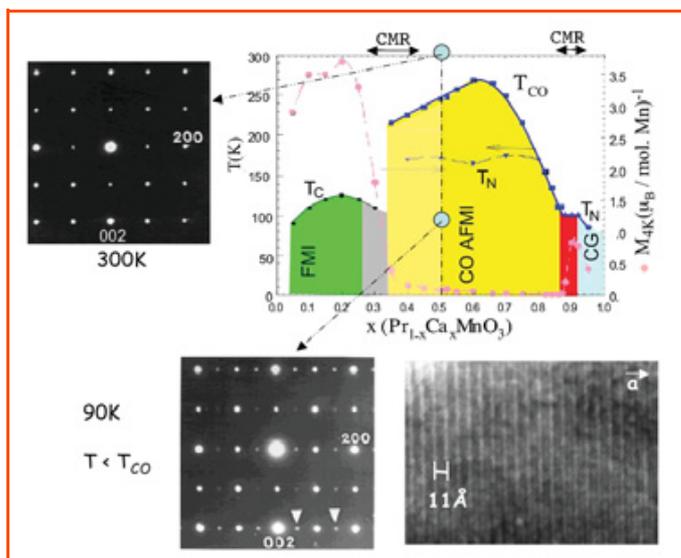


Figure 10 - Diagramme de phases de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  d'après C. Martin [24], avec le cliché de DE [010] du composé  $x = 0,5$  à 300 K (à gauche) et ce même cliché présentant des satellites (flèches blanches) que l'image du réseau à 90 K, image consistant en un système de franges blanches espacées de 11 Å (partie inférieure).

Le diagramme de phases très complet, présenté par C. Martin (figure 10) [24], illustre la complexité des phénomènes observés dans une « simple » solution solide  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Le phénomène de mise en ordre des charges et des orbitales [25], CO/OO (encadré 3), est observé dans un large domaine de composition,  $0,35 \leq x \leq 0,85$  (domaine jaune) ; à plus basse température, ces composés sont tous antiferromagnétiques (AFM). Pour  $x = 0,5$ , le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  étant égal à celui de  $\text{Mn}^{4+}$ , la  $T_{\text{CO/OO}}$  est 240 K et la modulation est commensurable avec le vecteur de modulation  $\vec{q}^* = 1/2 \vec{a}^*$ . La comparaison des clichés à température ambiante et à 90 K (figure 10) montre que les satellites sont aisément visibles sur les clichés de DE (indiqués par des flèches blanches). Ces satellites ne correspondent qu'à quelques pics très faibles, situés au pied des réflexions intenses de la maille perovskite de base sur les diffractogrammes de RX et de neutrons, rendant très difficile, voire impossible, la résolution de la structure fine dans l'état ordonné. Les « images du réseau » (encadré 1), enregistrées à 9 K (figure 10), présentent des systèmes de franges plus ou moins régulières, franges qui ne peuvent en aucun cas être corrélées aux positions des colonnes d'atomes. Malgré cette apparente limite, ces images présentent l'incomparable avantage de donner facilement, quel que soit le microscope utilisé, une information à l'échelle du nanomètre sur la **périodicité locale** et, plus important, sur toute déviation par rapport à cette dernière. Dans le cas présenté, les franges sont espacées régulièrement de 11 Å, soit un doublement du paramètre, indiquant un ordre des charges/orbitales parfaitement établi sur l'ensemble du cristal. Pour les compositions riches en  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $0,5 < x \leq 0,85$ , l'étude par diffraction des électrons montre que le vecteur de modulation prend les valeurs  $\vec{q}^* = (1-x)\vec{a}^*$ , la modulation structurale suivant donc l'évolution du taux de  $\text{Mn}^{3+}$  en passant par des valeurs commensurables et incommensurables selon les valeurs de  $x$ . Ainsi, pour  $\text{Pr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$  comme pour  $\text{Sm}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$  [26], un vecteur de modulation  $\vec{q}^* = 0,25 \vec{a}^*$  est observé, soit un quadruplement du paramètre  $a$ , en accord avec le taux de  $\text{Mn}^{3+}$ .

Les propriétés de magnéto-transport de ces matériaux sont fortement influencées par la grande métastabilité de l'état de l'ordre des charges/orbitales. Alors, comment déstabiliser, voire « tuer » cette mise en ordre des CO/OO pour favoriser ce phénomène de CMR ? Il existe bien sûr de nombreuses solutions. Les premières sont chimiques, comme jouer sur la valence mixte du manganèse, effectuer des dopages ou une pression chimique, mais les effets des champs électriques et magnétiques, de la lumière infrarouge, des rayons X ont été également cités comme facteurs susceptibles de provoquer la fusion de cet ordre des charges et de provoquer des transitions isolant-métal pour certains oxydes aux propriétés particulières. D'une façon générale, tous les mécanismes susceptibles de générer du **désordre** sont considérés comme les principaux paramètres susceptibles d'influencer les propriétés. Par exemple, dans le cas du Pr (figure 10), cette métastabilité et l'effet CMR apparaissent aux deux limites du domaine CO/OO, pour des compositions  $x$  voisines de 0,35 et de 0,85.

Prenons une des limites du système  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [26],  $0,8 \leq x \leq 0,85$  : un couplage fort est observé entre les porteurs de charges et les spins avec, également, apparition des propriétés CMR. Pour illustrer la nature des informations apportées par les propriétés de magnéto-transport dans ce domaine et, plus particulièrement, leur évolution qui apparaît réellement progressive, les courbes d'aimantation pour  $0,75 \leq x \leq 0,975$  sont présentées sur la figure 11a. Le pic de température décroît régulièrement de 210 K pour  $x = 0,75$  à 110 K pour  $x = 0,85$ , tandis que  $M$  croît aussi régulièrement.  $\text{Sm}_{0,15}\text{Ca}_{0,85}\text{MnO}_3$  présente un effet CMR, résultant d'une forte compétition entre des interactions FM et AFM. Mais si ces courbes présentent une apparente continuité [26], il n'en est pas de même des nanostructures : la figure 11b illustre ces changements spectaculaires :

- Pour  $x = 0,75$ , le manganite appartient au domaine CO/OO, avec une surstructure commensurable ( $0,25 \vec{a}^*$ ), comme mentionné ci-dessus ; les clichés de DE présentent des satellites caractéristiques (flèches blanches) et les images du réseau à 90 K des systèmes de franges espacées de 22 Å (quadruplement du paramètre de la maille de base).
- Pour  $x = 0,85$ , il ne reste aucune signature du CO/OO, mais les cristaux sont tous caractérisés par une forte distorsion monoclinique. Les clichés de DE présentent alors un système de réflexions intenses qui sont celles de la maille de base avec, cependant, l'éclatement des réflexions (les deux lignes blanches délimitent un angle  $2\varepsilon$  entre deux points voisins) qui attestent de la distorsion monoclinique (angle  $90^\circ - \varepsilon$ ). Cet éclatement est dû à la présence de domaines maclés associés à cette distorsion. Sur les images en champ clair (encadré 1) correspondantes, ces domaines apparaissent sous la forme de bandes claires et sombres alternées, larges de plusieurs dizaines de nanomètres. Ce phénomène est très classique : une telle distorsion entre la phase orthorhombique (dans l'état PM) et la phase monoclinique (dans l'état AFM), induit de forts effets de contraintes qui sont relaxés par la formation de ces domaines maclés. La transition structurale est très abrupte, concomitante aux transitions résistive et magnétique.
- Pour  $x = 0,80$ , c'est-à-dire à la frontière entre ce composé  $x = 0,85$  et l'état CO/OO du composé  $x = 0,75$ , les clichés de DE ne présentent ni satellites ni réels éclatements mais, au voisinage de la température de transition, les réflexions ne sont plus ponctuelles et prennent une forme de croix (figure 11b). Sur les images en champ clair apparaissent alors des contrastes caractéristiques dits « d'une structure tweed » ; cette structure est observée dans de nombreux

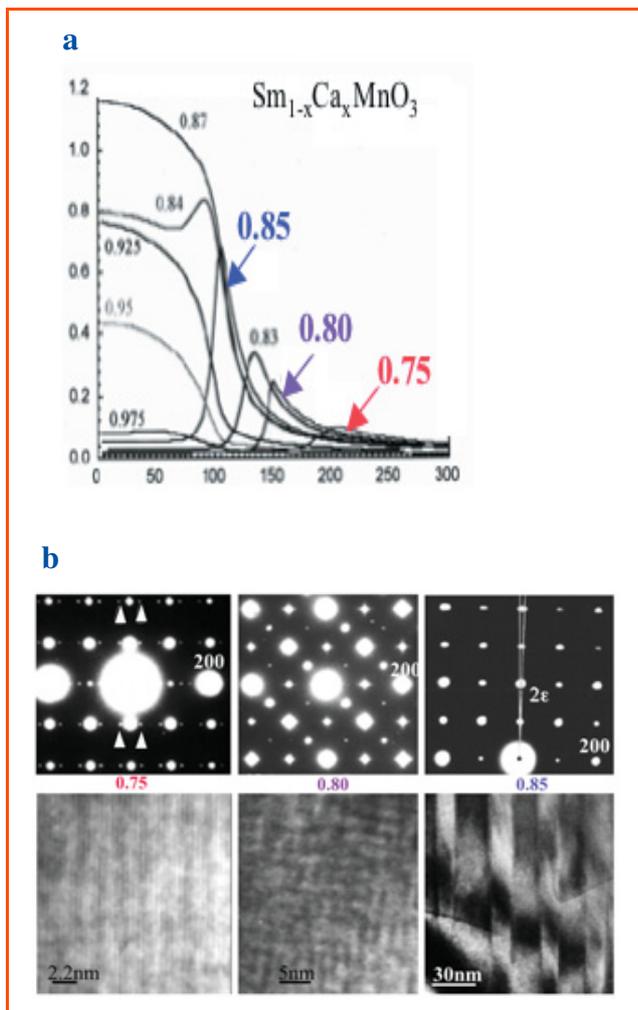


Figure 11 -  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  : a) courbes d'aimantation pour  $0,75 \leq x \leq 0,975$  et b) pour les valeurs  $x = 0,75, 0,80$  et  $0,85$  ; les clichés de DE et les images sont caractéristiques des structures et nanostructures et peuvent être reliés aux propriétés de magnéto-transport ( $0,75 = \text{CO/OO}$  ;  $0,8 =$  structure dite « tweed » ;  $0,85 =$  structure monoclinique). Les mêmes comportements sont observés dans d'autres systèmes pour des valeurs équivalentes du taux de  $\text{Mn}^{3+}$ .

systèmes au cours des étapes initiales d'une transformation de phases. C'est un effet de contraste particulier en MET associé à un champ de contraintes, dans ce cas associé aux prémices de la structure monoclinique.

Sur la figure 11, seules sont reportées, pour trois valeurs de  $x$  ( $0,75, 0,8$  et  $0,85$ ), les signatures MET des associations de comportements nanostructure/comportement magnétique déterminées en combinaison avec la diffraction des RX, de neutrons (détermination des différents types de structures AFM) et les propriétés de magnéto-transport dans le système  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [26]. Les minutieuses corrélations ainsi effec-

tuées ont fourni des codes très efficaces. Ces codes sont remarquables parce que chaque état possède sa propre signature en MET et ils peuvent être étendus à différents systèmes  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , quels que soient Ln, A et  $x$  [27]. Plus remarquable encore, ces codes restent valables lorsque les sites de manganèse, c'est-à-dire ceux où se jouent les ordres des charges et des orbitales, sont dopés. Cette observation permet un premier diagnostic très efficace sur la nature du matériau par un simple examen en MET [28-29].

Ces différents exemples montrent que ces matériaux, qui ne sont, pourrait-on dire, que des perovskites parce que leur structure est une structure d'« école », sont en fait extrêmement complexes dans leurs transitions, tant du point de vue structural que de celui des propriétés magnétiques et électriques. Il est important de souligner que leurs états micro- et nanostructuraux sont variés à l'avenant et étroitement associés à ces propriétés. Ces ensembles [structure/nanostructure/propriétés] trouvent alors leur signature en microscopie électronique, sous forme d'associations [cliché DE/image/propriétés] souvent univoques. Il aurait pu paraître irréaliste d'affirmer qu'il était possible d'analyser (qualitativement, bien sûr) les propriétés de magnéto-transport des manganites  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$  par MET. Sous réserve de posséder les codes, c'est-à-dire avoir acquis suffisamment d'informations pour décrypter les images, l'expérience a montré qu'une telle analyse était néanmoins possible.

## En conclusion

Les progrès techniques réalisés dans le domaine de la microscopie électronique en transmission et apparus au cours de la dernière décennie (microscope avec correcteur d'aberration sphérique, précession des électrons et beaucoup d'autres, qui ne font pas l'objet de cet article), ainsi que ceux qui arriveront prochainement sur le marché, permettront sans nul doute des avancées spectaculaires dans la détermination structurale de matériaux nanométriques, en s'affranchissant des obstacles réputés à ce jour difficilement contournables. Mais dans cette revue, nous avons choisi, non pas de décrire ces perspectives, mais d'illustrer le chemin que suivent, de concert et de conserve, le chimiste et le microscopiste : comprendre les différents niveaux structuraux des solides pour ouvrir la voie vers de nouveaux matériaux et la compréhension des relations structure/propriétés. Dans les quelques exemples choisis, deux sont des matériaux qui furent d'abord des curiosités de chercheurs avant de rentrer dans la grande compétition internationale et devenir des matériaux avancés : les cuprates supraconducteurs et les cobaltites « misfits » thermoélectriques. Tous ont des propriétés remarquables, tous sont caractérisés par ce qui pourrait être considéré comme une très (trop) grande complexité, révélée en majeure partie et comprise par la microscopie électronique en transmission. Cette complexité est inhérente à ces matériaux, il est essentiel de la prendre en compte pour franchir les étapes.

## Références

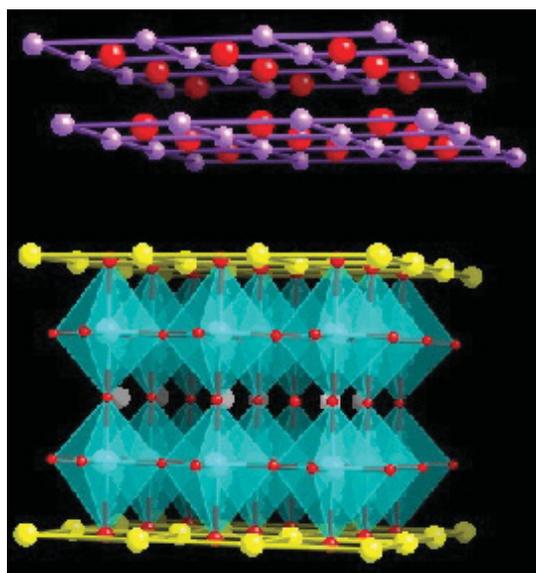
- [1] Wells A.F., Structural Inorganic Chemistry. Oxford Science Publications, 1993.
- [2] Hervieu M., Michel C., Nguyen N., Retoux R., Raveau B., *European J. of Solid State and Inorg. Chem.*, **1988**, 25(4), p. 375.
- [3] Raveau B., Michel C., Hervieu M., Groult D., Crystal chemistry of high Tc superconducting copper oxides, *Springer Series in Materials Science 15*, Springer-Verlag, 1991.
- [4] Amelinckx S., van Dyck D., van Landuyt J., van Tendeloo G., *Electron microscopy*, VCH, Weinheim, 1997.
- [5] Wu N., Zu Z., Xue Y., Rusakova L., Ross D., Cao Y., Yun Y., Chu CW., Hervieu M., Raveau B., *Physica C*, **1999**, 315, p. 227.
- [6] Hervieu M., Mercey B., Prellier W., Allen J.L., Hamet J.F., Raveau B., *J. of Mater. Chem.*, **1996**, 6(2), p. 165.
- [7] a) Michel C., Hervieu M., *Physica C*, 1997, 282, p. 41; b) Hervieu M., Michel C., Pelloquin D., Maignan A., Raveau B., *J. of Solid State Chem.*, **2000**, 149, p. 226.
- [8] Negas T., Roth R.S., *J. Solid State Chem.*, **1970**, 1, p. 409.
- [9] Chamberland B.L., Sleight A.W., Weiher J.F., *J. Solid State Chem.*, **1970**, 1, p. 506.
- [10] Barrier N., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., *J. of Mater. Chem.*, **2005**, 15, p. 386.
- [11] Yoshiasa A., Ueno K., Kanamaru F., Horiuchi H., *Material Research Bull.*, **1986**, 21, p. 175.
- [12] Mellenne B., Retoux R., Lepoittevin C., Hervieu M., Raveau B., *Chem. Mater.*, **2004**, 16(24), p. 5006.
- [13] Rossel M.D., Abakumov A.M., Van Tendeloo G., Pardo J.A., Santiso J., *J. Chem. Mater.*, **2004**, 16, p. 2578.
- [14] Pérez O., Mellenne B., Retoux R., Raveau B., Hervieu M., *Solid State Science*, **2006**, 8, p. 431.
- [15] Grebille D., Lepoittevin C., Malo S., Pérez O., Nguyen N., Hervieu M., *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179(12), p. 3849.
- [16] Lepoittevin C., Malo S., Pérez O., Nguyen N., Maignan A., Hervieu M., *Solid State Science*, **2006**, 8, p. 1294.
- [17] Mackovicky I.E., Hyde B.G., Structure and Bonding, Vol. 146, Springer-Verlag, 1981, p. 101.
- [18] a) Boullay Ph., Thèse Université de Caen, 12 décembre 1997 ; b) Boullay P., Domengès B., Hervieu M., Groult D., Raveau B., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, p. 1482 ; Hervieu M., Boullay P., Michel C., Maignan A., Raveau B., *J. Sol. State Chem.*, **1999**, 142, p. 305.
- [19] Masset A.C., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B., *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, p. 166.
- [20] Leigny H., Grebille D., Perez O., Masset A.C., Hervieu M., Raveau B., *Acta Cryst. B*, **2000**, 56, p. 173.
- [21] Miyazaki Y., Miura T., Ono Y., Kajitani T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, p. L849.
- [22] Créon N., Perez O., Hadermann J., Klein Y., Hebert S., Hervieu M., Raveau B., *Chem. Mater.*, **2006**, 18(22), p. 5355.
- [23] Kuster R.M., Singleton D.A., Keen D.A., McGreevy R., Hayes W., *Physica B*, **1989**, 155, p. 362.
- [24] Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., *Physical Review B*, **1999**, 60(17), p. 12191.
- [25] Barnabe A., Hervieu M., Martin C., Maignan A., Raveau B., *J. of Physics and Chem. of Solids*, **2001**, 62, p. 1365.
- [26] Hejtmanek J., Jirák Z., Marysko M., Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., *Phys. Rev. B*, **1999**, 60(20), p. 1.
- [27] van Tendeloo G., Lebedev O.I., Hervieu M., Raveau B., *Rep. Progr. Phys.*, **2004**, 67, p. 1315.
- [28] Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., Hejtmanek J., *Phys. Rev. B*, 2001, 63, p. 100406(R).
- [29] Miclau M., Hejtmanek J., Retoux R., Knizek K., Jirak Z., Fresard R., Maignan A., Hebert S., Hervieu M., Martin C., *Chem.Mater.*, **2007**, 19, p. 4243.

**Maryvonne Hervieu**

est professeur émérite au laboratoire CRISMAT, ENSICAen\*.

Lauréate du prix Sûe de la SCF en 2006.

\* Laboratoire CRISMAT, ENSICAen, boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen.  
Courriel : maryvonne.hervieu@ensicaen.fr



## Abonnement 2009 (numéros spéciaux inclus)

Pour l'abonnement électronique, voir tarifs sur le site

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

France	<input type="checkbox"/>	95 €	Particuliers	Étranger	<input type="checkbox"/>	100 €	Particuliers
	<input type="checkbox"/>	110 €	Lycées		<input type="checkbox"/>	130 €	Lycées
	<input type="checkbox"/>	195 €	Institutions		<input type="checkbox"/>	205 €	Institutions

## Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 32 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juillet 2008) : 32 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 15 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 15 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €



## Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2005 ; 20 € à partir de 2005

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

## Bon de commande

Nom ..... Prénom ..... Fonction .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....

Code Postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél. .... Fax ..... Courriel .....

Montant total de la commande :

### Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF  souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87

CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)            Validité

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

### L'Actualité Chimique

SCF, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : [adhesion@sfc.fr](mailto:adhesion@sfc.fr) - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>