

Mais où sont les atomes ?

La chimie du solide et la microscopie électronique en transmission

Maryvonne Hervieu, Sylvie Malo, Olivier Pérez et Philippe Boullay

Résumé Créer, optimiser ou comprendre les mécanismes structuraux et les propriétés de la matière..., quel que soit le but recherché, la chimie demande une connaissance profonde de la structure des matériaux. Les nouvelles propriétés associées à des matériaux de basse dimensionnalité, leurs imperfections ainsi que la tendance actuelle à réduire leurs dimensions en vue de nombreuses applications technologiques imposent de parvenir à « déchiffrer » la matière au niveau de l'atome. La résolution de la structure des matériaux complexes de taille nanométrique est l'un des défis que les chimistes doivent actuellement relever. Parmi les techniques dont ils disposent, la microscopie électronique en transmission est celle qui donne accès à ce nanomonde grâce à des techniques d'analyses chimiques, de diffraction et d'imagerie sur une large gamme d'échelles. Des exemples de matériaux, céramiques et films minces illustrent quelques-unes des avancées actuelles dans une telle démarche et leurs conséquences, toujours source de créativité.

Mots-clés **Structure, nanostructures, matériaux complexes, microscopie électronique en transmission, cristal, film mince.**

Abstract **Well then where are the atoms? The transmission electron microscopy for the materials chemistry**
Creation, optimisation or comprehension of the structural mechanisms and properties of the matter, whatever the goal, the chemistry requires a deep knowledge of the atomic structure. The new properties associated with low-dimensional materials, their imperfections and the present trend to reduce the material dimensions in numerous technological applications impose the deciphering of matter at the atomic level. Solving the structure of nanometric-sized complex materials is therefore one of the actual challenges. Among the techniques provided to the chemist, the transmission electron microscopy is the one that reveals this nanoworld through chemical analyses, diffraction and images over a large scale. A few examples are taken in ceramics and thin films materials to illustrate some of the advances in such a quest and their consequences, always source of creativity.

Keywords **Structure, nanostructures, complex materials, transmission electron microscopy, crystal, thin film.**

Le challenge

Créer des nouveaux matériaux et appréhender les mécanismes à l'origine de leurs propriétés, deux objectifs majeurs de la chimie, exigent une connaissance approfondie

de la structure atomique, quelle que soit la forme, massive ou nanoparticulaire, sous laquelle ces matériaux ont été synthétisés. Les propriétés nouvelles liées à une faible dimensionnalité de la matière, ses imperfections et les tendances actuelles des technologies à réduire les dimensions des matériaux dans les applications imposent un décodage de la matière à l'échelle de l'atome. Ce décodage aide à comprendre les propriétés des matériaux et leurs relations aux imperfections au niveau de l'atome [1]. Résoudre la structure de matériaux réels complexes de taille nanométrique devient un véritable défi. Actuellement, les techniques de diffraction classiques (rayons X, neutrons et électrons) ne permettent pas d'accéder à la structure précise de ces nano-objets. Les progrès récents de la microscopie électronique en transmission (MET) révèlent désormais ce nanomonde (voir encadré). Il est possible d'y analyser les compositions, d'effectuer de la diffraction et d'obtenir des images à l'échelle atomique, ceci dans une très large gamme de températures (de 4 à 1 200 K). Les études MET deviennent incontournables dans de nombreux domaines des sciences fondamentales et appliquées dans lesquels la chimie est le dénominateur commun et la clé de voûte de la création d'objets.

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* sont définis ci-dessous.

Antiferromagnétique CE : constitué de deux sous-réseaux magnétiques de vecteurs de propagation indépendants.

CO : Charge Ordering, mise en ordre des charges.

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy, spectroscopie par dispersion d'énergie.

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy, spectroscopie par perte d'énergie des électrons.

HAADF : High-Angle Annular Dark Field, imagerie en champ sombre annulaire à grand angle.

HREM : High Resolution Electron Microscopy, images en haute résolution.

MET : Microscope Électronique en Transmission, en anglais **TEM** : Transmission Electron Microscope.

SHTc : Supraconducteur à Haute Température critique.

STEM : Scanning Transmission Electron Microscope.

Le microscope électronique en transmission en quelques mots

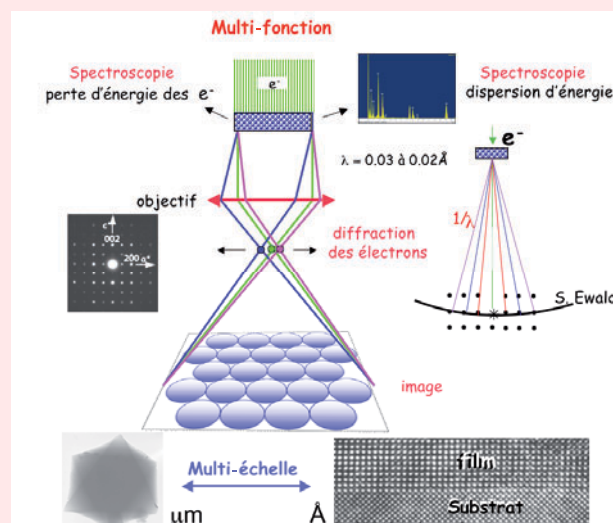
Dans une approche simplificatrice [1], le principe d'un microscope électronique en transmission (MET) entre l'objet et la première image agrandie est très proche de celui d'un microscope optique (*figure*). L'objet d'un MET « idéal » est suffisamment fin pour que la fonction d'onde à la face-sortie de l'objet soit indépendante de l'épaisseur du cristal et joue le rôle d'un plan de sources sphériques. Chaque faisceau diffracté est focalisé par une lentille magnétique (*objectif*) formant un réseau (*diagramme de diffraction électronique*) dans son plan focal.

Dans notre approximation, ce diagramme correspond au plan du réseau réciproque passant par l'origine de l'espace réciproque et perpendiculaire au faisceau d'électrons (*figure*). Ensuite, chaque point du plan focal joue à son tour le rôle de source d'ondes sphériques qui interfèrent dans le plan image.

Le MET est réellement un outil multi-échelle grâce à ses lentilles magnétiques et un outil multi-fonction doté de différentes techniques de l'imagerie, de la diffraction et des spectroscopies. Les très fortes interactions entre les électrons du faisceau et l'échantillon fournissent en effet des informations chimiques, structurales et électroniques très importantes par l'émission de rayons X (spectroscopie par dispersion d'énergie, EDS*) ou par les électrons diffusés de façon inélastique (spectroscopie par perte d'énergie des électrons, EELS*).

Dans le cas de notre microscope idéal, le contraste des images en haute résolution (HREM*) devrait représenter un agrandissement du potentiel projeté avec une résolution théorique de l'ordre du picomètre, c'est-à-dire très largement subatomique. En réalité, il faut toujours garder à l'esprit que l'image obtenue (2D) est une

projection d'un système 3D et que le microscope n'est pas parfait avec, en particulier, des instabilités et défauts des lentilles (aberrations sphérique et chromatique). Que sont alors les images HREM ? Elles sont le produit de la « réalité » par une fonction dite « fonction de transfert » du microscope.



Représentation schématique d'un TEM, outil multi-fonction et multi-échelle.

Ordre et désordre : qualité ou défaut ?

Un cristal parfait est défini par une stricte périodicité des positions des atomes ou d'unités structurales dans les trois dimensions de l'espace. Ces unités sont comparables aux briques d'un jeu de lego dont l'association permet de construire, à l'infini, des charpentes complexes. Pour comprendre ces architectures, la première démarche est de déterminer la nature et les arrangements respectifs de ces briques. Un exemple simple, qui sera notre référence dans cet article, est fourni par la structure très flexible de la perovskite. Elle constitue une partie du noyau terrestre et, selon la nature des atomes A et B, est susceptible de présenter pratiquement tout l'éventail des propriétés physiques et chimiques. De formulation ABO_3 (*figure 1*), elle est formée d'un réseau tridimensionnel d'octaédres BO_6 (jaunes) joints par les sommets et ménageant des « cages » dans lesquelles sont localisés les cations A (violets). L'image en haute résolution (HREM*) donnée en exemple dans l'*encadré* est celle d'un film mince de $LaMnO_3$ déposé sur un substrat de $SrTiO_3$. Leurs clichés de diffraction et images de microscopie électronique sont simples et faciles à interpréter.

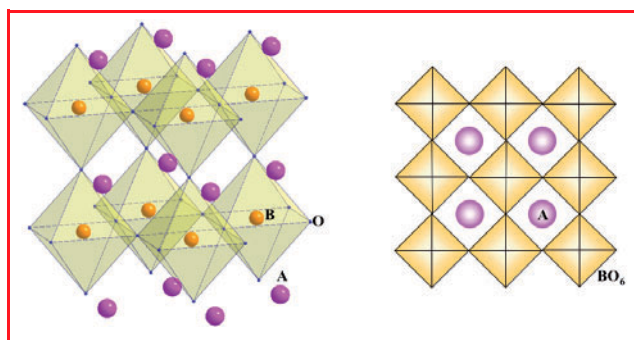


Figure 1 - Modèles topologique et projeté d'une perovskite ABO_3 .

En réalité, peu de cristaux sont parfaits et tout écart à cette perfection devient un *défaut*. Nombre de propriétés physiques et chimiques ont pour origine un simple déplacement des atomes et, en conséquence, les moindres défauts peuvent modifier les comportements, en « exaltant » ou en « tuant » ces propriétés. Ces imperfections sont ponctuelles, linéaires ou étendues, et tous les stades de la matière existent entre un ordre parfait (*état cristallin*) et le désordre total (*état amorphe*). En outre, les défauts se révèlent souvent de véritables signatures de l'existence de nouvelles phases, une aubaine pour le chercheur. La connaissance et le contrôle de la nanostructure du matériau, clés des mécanismes et des propriétés, sont donc devenus des étapes primordiales.

Les défauts peuvent être intrinsèques ou extrinsèques, c'est-à-dire propres à la structure ou bien créés par un stimulus externe, par exemple le dopage ou l'irradiation de la matière par des ions lourds (*figure 2*). Cette image HREM d'un défaut extrinsèque a été obtenue par irradiation d'un cristal de $YBa_2Cu_3O_7$ [2], supraconducteur à haute température

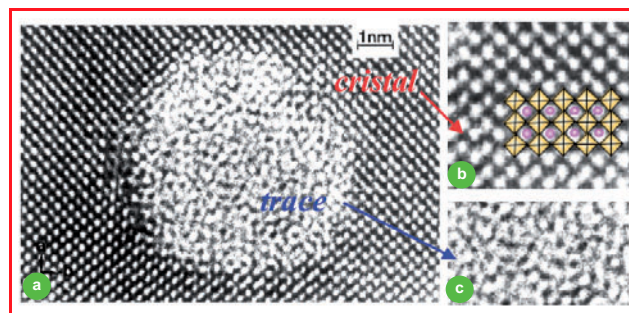


Figure 2 - a) Section d'une trace dans un cristal $YBa_2Cu_3O_7$. Agrandissements de b) la zone cristalline avec superposition du modèle perovskite et c) du cœur amorphe de la trace.

critique (SHTc), dont la structure est une perovskite ordonnée et déficiente en oxygène. Elle illustre bien le contraste obtenu dans ces deux états limites des solides : l'ordre et le désordre. Avec des fluences et des énergies adéquates, les ions lourds (Kr, U, Pb...) créent dans les matériaux des défauts « colonnaires amorphes » appelés *traces*. Ils se présentent sous la forme de tubes de quelques nanomètres de diamètre, au sein desquels la matière est totalement désorganisée. Ces tubes sont parallèles à la direction des ions lourds de haute énergie et traversent les cristaux irradiés : la figure 2a présente une image de leur section.

Autour de la trace (d'un diamètre de l'ordre d'une dizaine de nm), l'arrangement des points blancs (figure 2b), associés aux positions des cations, est très régulier : c'est un contraste caractéristique de l'état cristallin. Au contraire, au cœur de la trace (figure 2c), les points sont disposés de façon aléatoire, caractéristique de l'état amorphe, et ne peuvent absolument plus être associés à des colonnes d'atomes, ils ne résultent que d'un filtrage du signal par le MET*.

La création de tels défauts colonnaires permet une amélioration importante des densités de courant critique dans les SHTc*, par un mécanisme d'ancrage des vortex [2].

Décrypter des images pour un jeu de construction

L'étude en microscopie électronique de matériaux connus permet d'associer le contraste particulier d'une image à une unité structurale, brique du jeu de lego. Chacune de ces associations caractéristiques alimentera une base de références qui permettra ensuite de décrypter les images HREM de matériaux inconnus et/ou de défauts récurrents. Les informations acquises sur la composition (par analyse EDS*), la symétrie et les paramètres de la maille (par diffraction des électrons) et la nature et l'arrangement des briques suggérées par les images (par HREM) sont autant de pistes pour l'identification de ces matériaux nouveaux et le contrôle de leurs propriétés.

Dans l'exemple du composé ferrimagnétique ($Sr_{2-x}Ti_x$) $Sr_3Fe_6O_{14.7}$ [3], les clichés de diffraction des électrons se caractérisent par la coexistence de deux systèmes de réflexions (figure 3a). Le réseau des taches intenses (système 1 en jaune) indique que les paramètres $a \approx b \approx 5,6 \text{ \AA}$ sont liés au paramètre a_p de la perovskite ($\approx a_p \sqrt{2}$) ; mais le paramètre $c \approx 42 \text{ \AA}$ suggère que l'empilement est beaucoup plus complexe selon \tilde{c} . Le second système de réflexions (système 2 en vert) résulte de la présence de quatre taches de faible intensité (*satellites*) entre deux taches intenses du réseau 1 et caractérise une mise en ordre avec une multiplicité d'ordre 5 selon l'axe \tilde{a} ($a \approx 27,11 \text{ \AA} \approx 5 a_p \sqrt{2}$). Dans l'image HREM orientée [100] (figure 3c), nous identifions deux variétés de briques du jeu grâce à l'arrangement des points blancs associés aux positions des cations : un bloc de quatre mailles de type perovskite (brique orange) alterne avec un bloc de trois couches de type NaCl (brique verte). Le modèle d'empilement des couches selon \tilde{c} , déduit de cette image, est superposé à l'image agrandie dans l'encart de la figure 3c. La valeur du paramètre c résulte donc de l'existence et de l'alternance de ces deux unités structurales.

Mais pourquoi cette mise en ordre (x 5) selon l'axe \tilde{a} ? La réponse est donnée dans l'image orientée [010] (figure 3d) au niveau du bloc NaCl (brique verte) : le contraste *modulé* consiste en deux bâtonnets blancs suivis de trois groupes de deux points clairs (en vert sur l'image 3d). Ce contraste, déjà observé dans d'autres structures ferrites résolues par

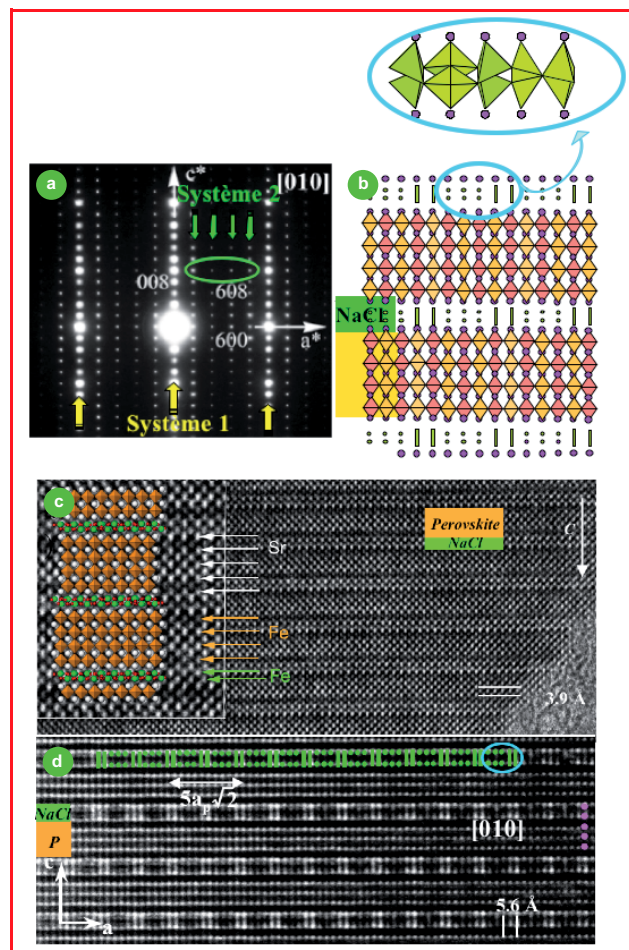


Figure 3 - a) Deux systèmes de réflexions dans le cliché de diffraction électronique ; b) modèle structural complet. Images HREM c) [100] et encart avec un agrandissement de l'image et le modèle superposé ; d) image [010].

diffraction X sur monocristal, appartient à notre base de références ; il caractérise une succession complexe de cinq polyèdres de fer [1, 4], situés entre deux couches de strontium et formés de bipyramides trigonales, pyramides tétraogonales et de tétraèdres monocapés (cerclés en bleu, figure 3d). C'est cette séquence de cinq polyèdres dans le bloc NaCl qui conduit à la périodicité (x 5) selon l'axe \tilde{a} .

Le modèle complet (figure 3b) a permis de comprendre le rôle du dopage au thallium dans le ferrimagnétisme et d'imaginer d'autres membres de cette famille de ferrites [3].

Voir un « ordre des charges » ?

Dans les manganites à magnétorésistance colossale, les rapports de résistances R_0/R_H mesurés sous des champs magnétiques de 0 et 5 T, respectivement, peuvent atteindre 10^{11} . Ce phénomène de magnétorésistance est étroitement lié à leurs propriétés d'antiferromagnétisme et de conductivité métallique, la valence mixte $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ jouant un rôle clé dans l'apparition de ces propriétés fascinantes. Dans un souci de simplification, l'appellation « mise en ordre des charges » (ou CO^* , « charge ordering ») est généralement utilisée dans les systèmes antiferromagnétiques dits de type CE^* [1, 5]. En réalité, trois phénomènes d'ordre y sont mis en jeu concomitamment : un ordre de charges, lié au rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} , une mise en ordre des orbitales d_z^2 des ions Mn^{3+} et un ordre des spins en dessous de la transition de

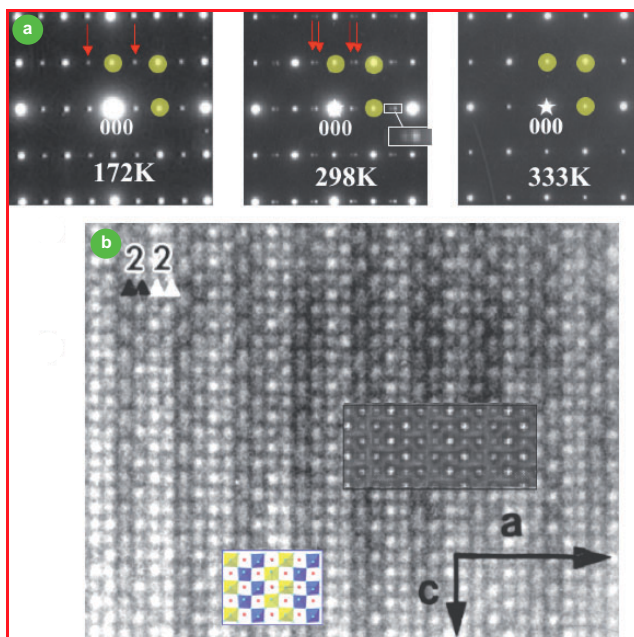


Figure 4 - a) $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$: évolution des clichés de diffraction électronique en fonction de la température et b) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$: image HREM d'un phénomène de mise en ordre des charges ($T < T_N$).

Néel, T_N . Il en résulte des *modulations* de la structure, parfois détectables par les techniques de diffraction de neutrons sur des échantillons polycristallins, mais les affinements structuraux sont très difficiles car les intensités des pics satellites sont très faibles et ils apparaissent dans le pied des réflexions intenses. Dans les perovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba), les études en MET ont apporté des preuves de l'existence de ces mises en ordre des charges et permis d'établir des relations très directes entre les nanostructures et les propriétés [1, 5].

Les signatures des modulations en diffraction des électrons (*figure 4a*) sont des réflexions supplémentaires (flèches rouges) par rapport au système de taches intenses du réseau perovskite (ronds jaunes). Dans l'exemple des composés au bismuth, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [6], elles impliquent un doublement du paramètre a , par un vecteur du réseau réciproque $q = \alpha a^*$ où $\alpha = 1/2$ à 172 K. Quand la température augmente, le satellite est éclaté en deux taches faibles (voir les doubles flèches et l'agrandissement en encart), avec $\alpha = 0,46$ à 298 K. La période α est alors dans un rapport irrationnel avec le réseau de la perovskite et implique l'existence d'une modulation dite *incommensurable*, qui ne peut être analysée que dans un espace à « $3 + d$ » dimensions, la symétrie du composé est alors décrite *via* un groupe de *super espace*. L'écartement entre les deux taches augmente tandis que leurs intensités diminuent avec la température, puis à 333 K, valeur supérieure à la température de transition, elles disparaissent : seul demeure le réseau de taches de la perovskite.

Les images HREM de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (*figure 4b*), avec un contraste de points blancs associés aux positions des cations, mettent en évidence la formation de doubles rangées d'atomes (deux rangées claires et deux plus foncées) selon \hat{a} , l'axe de modulation, avec des déplacements atomiques perpendiculaires (*modulations displacives*). Elles permettent d'élaborer un modèle original pour la *mise en ordre des charges* – il est superposé à l'image, avec des octaèdres (jaunes) larges et déformés, associés à des atomes $\text{Mn}^{(3+\delta)+}$,

et des octaèdres (bleus) plus petits et réguliers, associés à des atomes $\text{Mn}^{(4-\delta)+}$, modèle ensuite confirmé par diffraction de rayons X et neutrons.

Une carte des atomes lourds dans les nano-états ordonnés : le « contraste Z »

Dans les matrices où coexistent deux atomes A et A' très différents en numéros atomiques Z, comme le Pb(82) et le Sr(38), il est primordial de pouvoir localiser chacun de ces atomes et découvrir leur rôle respectif dans l'agencement global. C'est le cas de la structure de $(\text{Sr}_{0.61}\text{Pb}_{0.18})(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_{2.29}$, perovskite dite *cisaillée*, dérivée de la perovskite déficiente [7]. Dans ces structures, le large déficit en cations A et oxygènes se traduit par un mécanisme de cisaillement (*figure 5c-d*) selon lequel des « tranches » de la structure perovskite (*P*) glissent les unes par rapport aux autres. Elles forment à leur interface (*I*) des tunnels de section hexagonale, pentagonale ou encore carrée très déformée, dans lesquels sont localisées des colonnes de cations Pb et

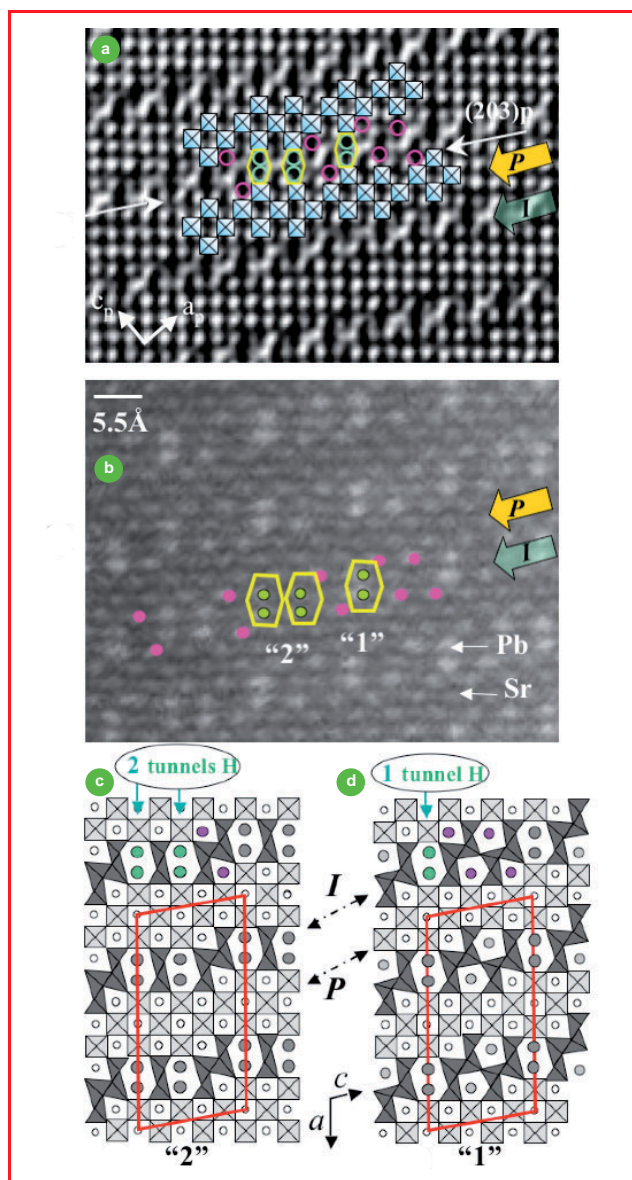


Figure 5 - $(\text{Sr}_{0.61}\text{Pb}_{0.18})(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_{2.29}$, comparaison des images obtenues par les techniques a) HREM et b) HAADF-STEM ; projection des deux structures : c) variante « 2 » et d) variante « 1 ».

Sr (figure 5). Toutes ces unités sont les briques des nouvelles structures. Une technique d'imagerie HAADF-STEM* est alors appropriée pour connaître la distribution des cations Pb et Sr dans ces différents tunnels et cages perovskite de la charpente. Dans ces images, dites images *en contraste Z*, l'intensité associée à une colonne d'atomes est proportionnelle à Z^n ($1 < n < 2$). Ces images fournissent alors une véritable « carte » de la distribution des cations de plus fort Z dans le cristal. Pour illustrer la différence de contraste entre les images HREM et HAADF-STEM, la même zone d'un cristal est comparée sur les figures 5a et b.

Dans l'image HREM (figure 5a), tous les cations apparaissent comme les points les plus sombres (voir la superposition de la structure projetée). Dans l'image HAADF-STEM (figure 5b), les points les plus clairs sont associés aux positions des cations de plus fort Z (Pb) et les points moins intenses aux cations de moins fort Z (Sr). Il apparaît très nettement que les atomes lourds (Pb) sont localisés de façon préférentielle dans les tunnels de la zone d'interface (I) alors que les Sr occupent les cages des blocs perovskites (P). Une autre information, au niveau de l'interface, est donnée par la présence des deux points verticaux les plus intenses, associés à des doubles colonnes de Pb dans les tunnels hexagonaux (ronds verts dans un hexagone jaune). Ces doubles points sont la signature de deux modes d'arrangements des tunnels hexagonaux (figure 5b) : soit ils sont isolés et séparés par quatre points formant un losange et associés aux autres tunnels (ronds violets), soit deux tunnels hexagonaux sont adjacents et alors séparés par seulement deux points associés aux autres tunnels.

Deux arrangements différents des briques, donc deux modèles structuraux dans la matrice !

La « carte » des tunnels ainsi tracée (figure 5b) montre que coexistent dans le matériau deux structures différentes (figures 5c-d) ayant un seul cliché de diffraction (même maille monoclinique) [7]. La structure de ce composé suit donc le concept de *phasoïde*, qui a été introduit pour décrire l'ensemble de structures similaires qui coexistent dans un système hétérogène souvent hors d'équilibre. Ce système est assez exceptionnel car les deux variantes ont exactement les mêmes paramètres de maille (en rouge sur les figures 5c-d) et ne diffèrent qu'au niveau de l'interface avec la formation d'un seul tunnel hexagonal (phase « 1 », figure 5d) ou de deux tunnels hexagonaux adjacents (phase « 2 », figure 5c). Ces variantes peuvent également être considérées comme deux nano-états ordonnés ayant une même structure macroscopique moyenne, qui ne peut pas être résolue par les techniques de diffraction classiques.

Résoudre la structure des nanomatériaux : les films minces

Les phasoïdes sont un exemple d'état très complexe de la matière qui requiert des techniques d'études à l'échelle du nanomètre. Les films minces, autres nano-objets qui ont depuis longtemps de multiples utilisations dans le domaine des applications de la microélectronique, font également partie des défis dans l'amélioration des techniques de caractérisation structurale. Par des mécanismes de contraintes, les techniques de dépôts de films minces sur des substrats favorisent en effet i) la stabilisation de phases nouvelles, souvent métastables (tels les carbonates de cuivre supraconducteurs [1, 8]), et ii) l'ingénierie des hétérostructures et multicouches. Cette dernière permet d'empiler des couches de matériaux

au gré des intuitions des chercheurs et fournit régulièrement des générations de composés actifs.

Cependant, l'étude structurale des matériaux sous forme de films minces est une tâche très difficile, voire impossible, dans le cadre de la cristallographie par rayons X. Les raisons en sont liées à la fois au très faible volume de matériau à analyser par rapport à celui du substrat et à la très forte orientation préférentielle du film, due au mécanisme d'épitaxie et aux contraintes afférentes (flèches blanches en figure 6a). Elles impliquent une exploration très complexe du réseau réciproque. De plus, les corrections d'absorption en relation avec le substrat obligent à utiliser un montage en réflexion, de telle sorte que l'obtention de données précises est particulièrement délicate. La possibilité de travailler avec un MET, sur un très petit volume de matière et en s'affranchissant du substrat, devient alors un challenge très important. Dans le cadre du projet SONDE de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), microscopistes et cristallographes se sont groupés pour mettre au point une méthodologie qui permettra de comprendre les structures de ces nano-objets, grâce à un système de précession des électrons installé sur un MET possédant un détecteur 2D (caméra CCD) et à la conception d'un programme (EXTRAX) capable d'extraire les intensités à partir de diagrammes de diffraction électronique.

Ce système a été testé sur une cobaltite de calcium, $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ (par analyse EDS), stabilisée sous forme de films minces (environ 130 nm d'épaisseur) déposés sur un substrat de NdGaO_3 [9]. La diffraction des électrons (figure 6a) donne

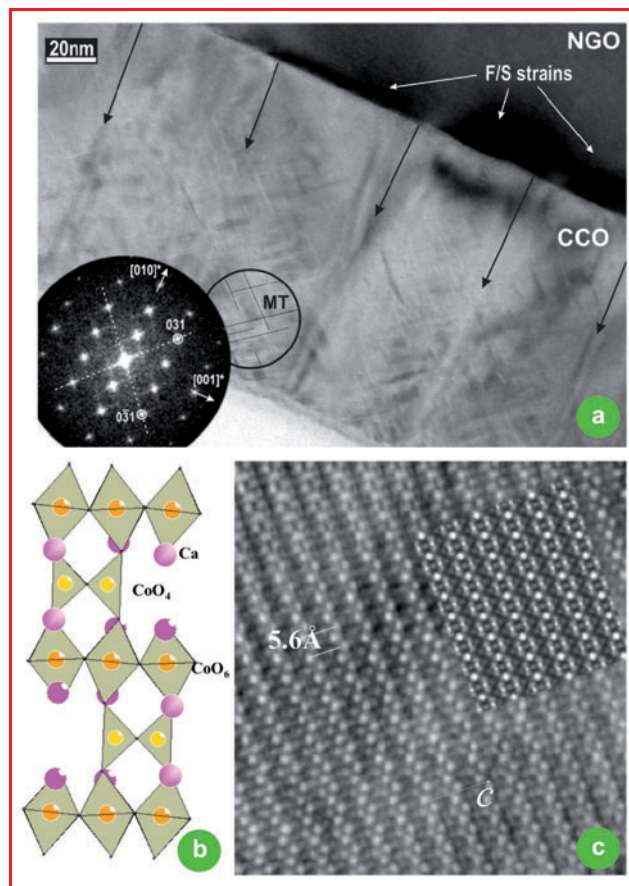


Figure 6 - a) Image MET et cliché de diffraction d'un film mince $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ (CCO) déposé sur un substrat NdGaO_3 (NGO) ; b) projection [010] de la structure à partir des positions affinées et c) images HREM, expérimentale et calculée.

des paramètres de maille ($a \approx c \approx a_p$ et $b \approx 4a_p$), liés à ceux de la structure perovskite avec l'apparition d'un ordre. L'affinement par méthode directe a montré que la structure du film s'apparente à celle de la brownmillerite (*figure 6b*), avec des empilements alternés d'une couche octaédrique (« O ») CaCoO_3 avec une couche tétraédrique CaCoO_2 (« T » ou « T' » selon l'orientation des tétraèdres CoO_4), avec une séquence « TOT'O ». Les images expérimentales et les simulations des images HREM sont en parfait accord (*figure 6c*). Avec cette certitude de la structure, il est aisé d'interpréter les nano-phénomènes, tels les ordres à courte distance et les micro-macles (notées MT sur la *figure 6b*) [9].

Il est à souligner qu'un tel composé n'a jamais été isolé sous forme massive. Cette résolution de la structure d'un film mince de matériau nouveau est une première.

Conclusion

Notre objectif était de montrer pourquoi un des nouveaux défis de la chimie du solide, tant dans le domaine du fondamental que dans celui des applications, est la compréhension de la matière à l'échelle de l'atome. Les exemples choisis illustrent quelques-unes des avancées dans cette quête et ses conséquences, toujours sources de créativité. Les actuels développements spectaculaires des capacités techniques des microscopes électroniques en transmission, tels les STEM corrigés des aberrations avec une résolution de 50 pm, et les résolutions spatiales des techniques de spectroscopie ouvrent une nouvelle ère qui va, sans aucun doute, voir de nouvelles percées dans les domaines de la chimie du solide par une connaissance de plus en plus fine de la structure et de la nanostructure, pour créer des matériaux et maîtriser leurs propriétés.

Références

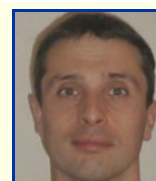
- [1] Hervieu M., La microscopie électronique en transmission et les oxydes multimétalliques : déchiffrer la complexité pour comprendre et créer, *L'Act. Chim.*, **2009**, 326, p. 1.
- [2] Hardy V., Hervieu M., Provost J., Simon C., *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, p. 691.
- [3] Lepoittevin C., Malo S., Nguyen N., Van Tendeloo G., Hervieu M., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, p. 6468.
- [4] Pérez O., Mellenne B., Retoux R., Raveau B., Hervieu M., *Solid State Sciences*, **2006**, 8, p. 431.
- [5] Martin C., Maignan A., Hervieu M., Hebert S., Kurbakov A., Andree G., Bourree F., *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, p. 054402.
- [6] Giot M., Beran P., Pérez O., Malo S., Hervieu M., Raveau B., Nevriva M., Knizek K., Roussel P., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, p. 3225.
- [7] Lepoittevin C., Hadermann J., Malo S., Pérez O., Van Tendeloo G., Hervieu M., *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, p. 8257.
- [8] Allen J.L., Mercey B., Prellier W., Hamet J.F., Hervieu M., Raveau B., *Physica C*, **1995**, 241, p. 158.
- [9] Boullay P., Dorcet V., Pérez O., Grygiel C., Prellier W., Mercey B., Hervieu M., *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, p. 184108.



M. Hervieu



S. Malo



O. Pérez

Maryvonne Hervieu (auteur correspondant) est professeur émérite, **Sylvie Malo**, maître de conférences, **Olivier Pérez** et **Philippe Boullay**, chercheurs, Laboratoire CRISMAT, CNRS UMR 6508, ENSICAen*.



P. Boullay

* Laboratoire CRISMAT, CNRS UMR 6508, ENSICAen, 6 bd du Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex 4.
Courriel : maryvonne.hervieu@ensicaen.fr



CNRS Formation Entreprises

Le CNRS | Annuaires | Mots-Clefs CNRS | Autres sites

- du 10 au 11 mai 2011 à PARIS (75) **Chromatographie en phase gazeuse (colonnes capillaires)**
- du 16 au 18 mai 2011 à LE MANS (72) **Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module écoulement**
- du 17 au 19 mai 2011 à SOLAIZE (69) **Assurance qualité dans les laboratoires**
- du 6 au 10 juin 2011 à VILLEURBANNE (69) **Catalyse et environnement : mise en œuvre des matériaux catalytiques**
- du 7 au 10 juin 2011 à PARIS (75) **Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension**
- du 15 au 17 juin 2011 à GIF SUR YVETTE (91) **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau II**
- du 20 au 22 juin 2011 à LE MANS (72) **Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module viscoélasticité linéaire**
- du 23 au 24 juin 2011 à POTTIERS (86) **Optimisation de la séparation en analyse HPLC : utilisation d'un logiciel prédictif**

Centre de ressources en formation
Un problème de formation particulier ?
N'hésitez pas à nous consulter :
- par mail à ressources@cf.cnrs-gif.fr
- par téléphone au 01.69.82.44.96

Catalogue, programmes et inscriptions : CNRS Formation Entreprises Avenue de la Terrasse Bât. 31 91198 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : 01 69 82 44 55 - Fax : 01 69 82 44 89 <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>