

« Le pire des défauts... »

Ou « voir » la matière dans tous ses états

Maryvonne Hervieu, Christine Martin et Antoine Maignan

Résumé	Un cristal est, par définition, parfaitement ordonné dans les trois dimensions de l'espace. Cependant, pour des raisons de thermodynamique et de cinétique, la création de défauts est inévitable. Ils ont un impact macroscopique, alors que leur échelle est nanométrique. Du contrôle à l'innovation, ils jouent un rôle majeur. La plupart des propriétés sont en effet sensibles à l'état structural des matériaux : serait-il donc possible de les modifier en contrôlant les imperfections de leur réseau ? Encore faut-il les identifier ! Dans cet article, quelques exemples illustrent ces phénomènes nanostructuraux et l'intérêt de suivre leur piste dans les matériaux dont les propriétés sont sensibles à la qualité de la structure.
Mots-clés	Cristallographie, sciences des matériaux, défauts, mécanismes nanométriques, diffraction des électrons, microscopie.
Abstract	The "worst fault", or "seing" material in all his states By definition, crystals are perfectly ordered in three dimensions space. Nevertheless, for thermodynamic and kinetics reasons, creation of defects is inevitable. They have a macroscopic impact, whereas they are at a nanoscopic scale. From quality control to innovation, they play a major role. Most of the physical properties of materials are structure sensitive, so that could we expect to modify them by controlling the imperfections? Still it is necessary to identify them! In this article, a few examples illustrate the nanoscaled phenomena and the interest to follow the clue, especially in materials of structure-sensitive properties.
Keywords	Cristallography, material sciences, defects, nanometric mechanisms, electron diffraction, microscopy.

Par définition, un cristal est *parfaitement* ordonné selon les trois dimensions de l'espace. Cependant, pour des raisons de thermodynamique et de cinétique, une structure cristalline parfaite n'existe pas (ou que très rarement). La création de « défauts », c'est-à-dire l'altération de la structure électronique ou cristalline d'un solide parfait, est inévitable ; en résumé, tout ce qui peut interrompre cette régularité idéale. Ces défauts ont un impact macroscopique, alors que leur échelle est nanométrique. De nombreux exemples montrent leurs effets quelquefois drastiques sur les propriétés des matériaux (électrique, magnétique, catalytique, optique ou encore plastique, etc.), souvent exacerbées ou annihilées par leur présence. Du contrôle des dispositifs d'une centrale nucléaire à celui de la puce de notre smartphone, notre qualité de vie dépendrait-elle de leur existence ? Serait-il possible de les modifier en contrôlant les imperfections de leur réseau ? Mais encore faut-il les identifier !

Pour contrôler, créer ou optimiser, le chimiste doit comprendre toutes les étapes du cheminement de ses synthèses et mises en forme des matériaux. Un premier objectif sera donc la détermination de la composition chimique des grains qu'il vient de créer, de leur structure, puis d'apporter des réponses à l'une des questions fondamentales : existe-t-il des défauts ? Si oui, lesquels, et de quelle densité ? Quelles informations apporte leur présence ? Autant de paramètres qu'il faudra contrôler pour avancer. « *Le pire des défauts est de les ignorer* » : cette phrase attribuée à Syrus, poète latin du I^{er} siècle, demeure d'actualité dans le domaine des matériaux.

Dans cet article, nous proposons d'illustrer quelques aspects de ces recherches, dans lesquelles la microscopie

électronique en transmission (TEM : « transmission electron microscopy ») joue un rôle majeur [1-2]. Nous aborderons deux des aspects de ces analyses des défauts potentiels : celui de leur « échelle », et celui des pistes qu'ils sont susceptibles de nous dévoiler, car leur existence résulte de mécanismes structuraux en puissance. Les matériaux sélectionnés sont des oxydes complexes fonctionnels, élaborés au Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT). Dans cette démarche, il n'est nul besoin de détailler ni d'appréhender leurs structures fines ; il suffit seulement de suivre les mécanismes choisis. Ces exemples illustrent également la nécessaire complémentarité des techniques de diffraction (rayons X, neutrons et électrons) et imagerie et soulignent l'apport de la microscopie électronique en transmission dans ces analyses.

Les **défauts d'« école »** sont généralement représentés à l'aide de sphères, « particules non identifiées », telles celles qui illustrent des mécanismes simples sur la *figure 1*, puis ils sont classés en fonction de l'espace 3D comme ponctuels, linéaires, plans et massifs.

Souvent identifiées à des atomes métalliques, ces particules peuvent en réalité être des entités beaucoup plus complexes (*figure 1e*), tels des groupes d'atomes (fullerène), des ions, des polyanions (groupement carbonate), des molécules, des polyèdres (en général un cation entouré de sa sphère d'anions), ou enfin des groupements de polyèdres. Quelle que soit la nature de ses pièces, le jeu de Lego suit les mêmes règles et, aussi complexes soient-elles, les mécanismes de base sont observés dans la matière condensée, à toutes les échelles. Ces observations des écarts à l'ordre sont généralement effectuées à l'aide de microscopes électroniques

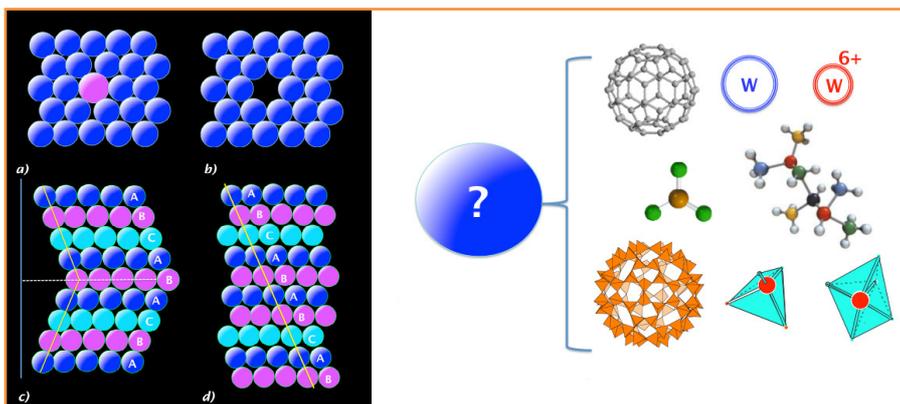


Figure 1 - Représentation de quelques classes de défauts à l'aide de « particules non identifiées » : a) substitution, b) lacune, c) macle, d) glissement de plans ; à droite : exemples de natures possibles de ces particules.

en transmission conventionnels, qui fournissent, en routine, une analyse chimique (EDS : « electron dispersive spectroscopy »), un cliché de diffraction des électrons (ED : « electron diffraction »), coupe non déformée du réseau réciproque, et des images du réseau réel à l'échelle du micron à l'ångström.

Nature de la particule mise en ordre : du petit au grand écart

La pérovskite de formule ABX_3 , dont l'aristotype est donné en *figure 2a*, est la structure idéale pour illustrer l'amplitude de ces écarts, car elle est incontestablement une des plus flexibles adoptées par les composés ionocovalents. Sa charpente s'adapte en effet à toutes les variations, tous les mécanismes imaginables, et pour pratiquement toutes les propriétés physiques ou chimiques, il existe un exemple « de type pérovskite ».

La pérovskite idéale ABO_3 présente une structure cubique, de paramètre $a_p \approx 4 \text{ \AA}$, dans laquelle le cation B occupe le centre d'un octaèdre BO_6 . Ces octaèdres sont joints par les sommets dans les trois directions de l'espace, ménageant des « cages » de coordinence XII, occupées par les cations A de grande taille (*figure 2a*) ; cette structure est projetée en *figure 2b*. L'image en haute résolution présente un arrangement régulier de points clairs et sombres, associés aux positions des colonnes d'atomes (*figure 2c*) et le cliché de diffraction, des réflexions ponctuelles (*figure 2d*). Contraste homogène et réflexions ponctuelles sont deux des critères d'une structure ordonnée, que de nombreux facteurs chimiques (substitution, lacune...) ou électroniques peuvent

modifier par abaissement de la symétrie et/ou par multiplicités des paramètres selon une, deux ou les trois directions de l'espace.

Ordre des charges et ordre des orbitales : les électrons entrent en jeu [3-5]

Les phénomènes d'ordre des charges (CO : « charge ordering »), ainsi que celui des orbitales (OO : « orbital ordering »), se produisent par exemple lorsque le cation B possède plusieurs degrés d'oxydation possibles, en particulier dans le cas des métaux de transition. Ainsi, pour une valence mixte du cation, telle $B^{3,5+}$ par exemple, des mises en ordre des charges entre deux degrés d'oxydation, B^{3+} et B^{4+} , peuvent se produire dans certaines conditions (température, pression...). Ces mécanismes n'impliquent aucun changement de la stœchiométrie lors de la transition.

La pérovskite $Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ (*figure 3*) appartient à la famille des manganites à magnétorésistance colossale, matériaux qui subissent des variations de la résistance lors de l'application d'un champ magnétique. Cet effet résulte d'une compétition entre le ferromagnétisme, qui correspond à une délocalisation des charges conduisant à un état métallique, et l'antiferromagnétisme étroitement associé à un double phénomène : ordre des charges et ordre des orbitales, mécanisme coopératif se produisant à une température dite T_{CO} . À $T > T_{CO}$, le manganèse occupe un seul site cristallographique et présente une valence mixte de 3,5+. À $T < T_{CO}$, les deux sites sont différenciés, car l'effet Jahn-Teller du Mn^{3+} (donc un ordre des orbitales) entraîne une forte distorsion des octaèdres. En diffraction des électrons, cet ordre se traduit par l'apparition de réflexions supplémentaires sur les clichés (*figure 3*, gauche), impliquant une « maille multiple » (8 unités de pérovskite simple). Une variation de contraste très marquée apparaît alors sur les images en haute résolution (*figure 3*, droite). Elle est associée aux deux types de déformation des octaèdres $Mn^{3+}O_6$ (en bleu sur l'insert) et $Mn^{4+}O_6$ (en jaune), avec la formation de doubles rangées. Dans cet exemple, la mise en ordre entraîne un doublement du paramètre $a/a_{CO} = 1/2$, mais elle peut être considérablement plus complexe, avec des rapports irrationnels.

Aussi « simples » que puissent apparaître ces mécanismes liés à la seule mise en ordre de charges et orbitales, ils peuvent être à l'origine de variations colossales des propriétés (jusqu'à

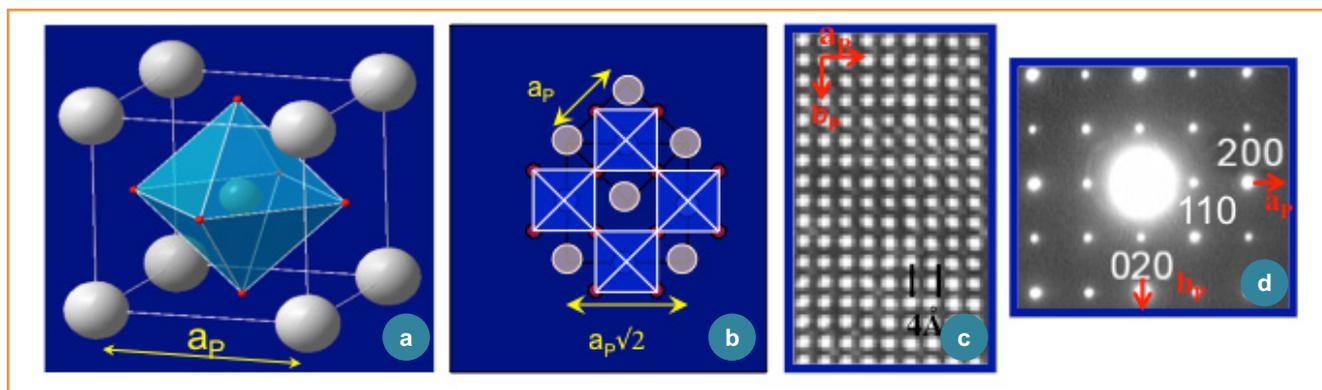


Figure 2 - Pérovskite simple : a) vue perspective d'une pérovskite ; b) projection selon l'axe c ; c) image haute résolution ; d) cliché de diffraction des électrons [001].

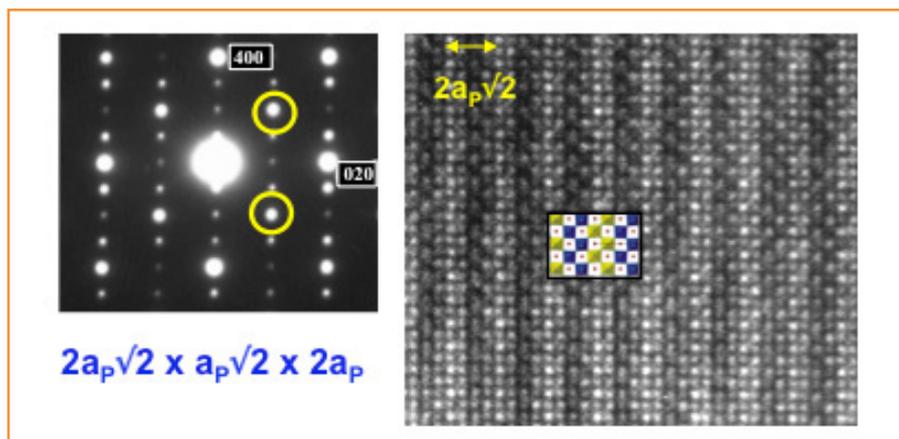


Figure 3 - $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, une pérovskite ordonnée. À gauche : cliché de diffraction des électrons [001] (les réflexions entourées sont les réflexions 100 et 010 d'une pérovskite simple) ; À droite : image haute résolution présentant, à $T < T_{\text{CO}}$, un contraste associé à la formation de doubles rangées d'octaédres ayant des déformations différentes ; la projection selon [001] de la structure ordonnée est superposée à l'image.

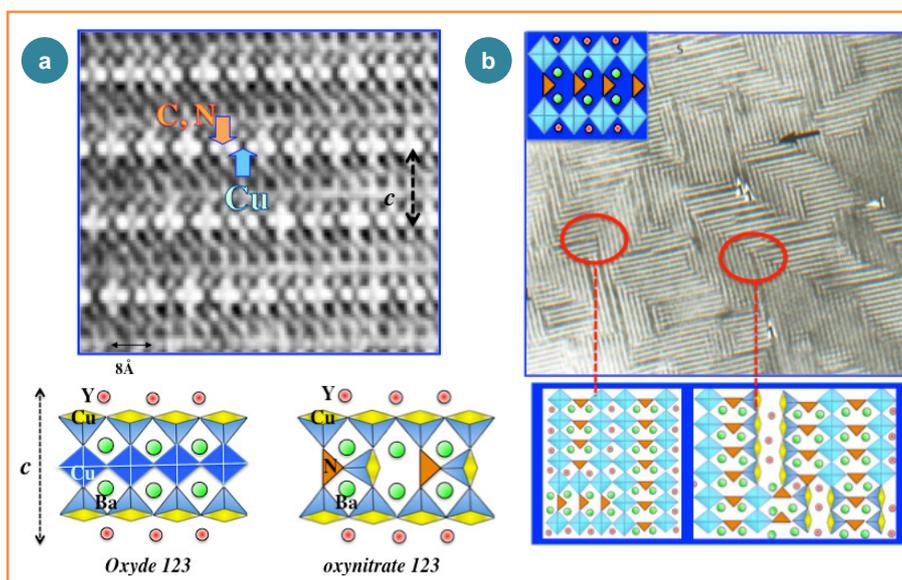


Figure 4 - a) Image haute résolution d'un composé de type « 123 » (schéma gauche) dans lequel les atomes C et N remplacent les atomes de Cu (schéma droit). b) Image haute résolution et modèle de la formation de domaines à 90° .

treize ordres de grandeur pour la résistivité), en l'absence d'effets de lacune, substitution ou encore glissement de plans. Ces propriétés sont à la base, par exemple, de la réalisation de nouvelles têtes de lecture ou de l'augmentation des capacités de mémoire des disques durs.

Les groupements covalents (CO_3 , NO_3 , BO_3) s'invitent dans les charpentes ioniques

Ils entrent dans les couches des cuprates supraconducteurs à haute température critique (SHTc) [6]. Ces matériaux présentent deux propriétés exceptionnelles, en dessous d'une température dite critique (T_c) : une résistivité nulle (aucun effet Joule), et un diamagnétisme parfait accompagné d'un phénomène de « lévitation » en présence d'un aimant. Le plus célèbre d'entre eux, $(\text{YBa}_2)\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – dit le « 123 », $T_c = 94 \text{ K}$ –, est une pérovskite présentant un ordre cationique [Y-Ba-Ba] selon l'axe c et déficitaire en oxygène, qui se traduit par la formation de deux pyramides CuO_5

encadrant un carré plan CuO_4 (figure 4a, schéma de gauche). Au début de la découverte de ces cuprates SHTc, les origines des possibles variations observées dans leurs propriétés furent l'objet de controverses. La clé du problème tient dans le remplacement partiel des polyèdres CuO_4 (coordination en carré plan) de la structure 123 par des groupes CO_3 ou NO_3 , alors liés à trois pyramides CuO_5 (figure 4a, schéma de droite).

L'exemple donné est celui d'un composé de type 123 dans lequel un groupe CuO_4 sur deux est remplacé par un groupement CO_3 ou NO_3 . Les images en haute résolution (figure 4a) présentent une différence de contraste notable dans la couche [CuO] selon que le site est occupé par un Cu ou un N : outre la différence de numéro atomique entre les deux atomes, le contraste est renforcé par les distances des liaisons N-O, peu flexibles par rapport à Cu-O. Dans ce composé, l'alternance des pyramides de cuivre et des carbonates/nitrates entraîne un doublement local du paramètre selon l'axe b . Cette adaptation facile va de l'insertion de quelques groupements isolés jusqu'à la formation de couches complètes de groupements CO_3/NO_3 (figure 4b), qui s'établissent selon les trois directions de l'espace (théoriquement équivalentes dans une structure pérovskite cubique) avec la formation de domaines orientés à 90° (cercles rouges et modèles en figure 4b).

Ces études ont apporté trois informations essentielles :

- le phénomène d'introduction « non programmée » (par le chimiste) de ces espèces était systématique sans un parfait contrôle des conditions de synthèse, tel le cas de la préparation des céramiques ;
- mais leur présence est facilement détectable par TEM ;

- il entraîne de fortes détériorations des propriétés de supraconduction dans les composés de type 123.

Mais *a contrario*, elles ont permis la découverte de structures originales et quelquefois d'excellentes propriétés, comme les oxycarbonates de cuivre synthétisés sous forme de films minces. Les nombreuses recherches développées par la suite ont confirmé la très grande richesse de ces matériaux.

Avec le manganite SrMnO_3 , ces groupements forment des tunnels dans lesquels ils se logent [7]. Cette très grande flexibilité de la structure pérovskite permet donc d'adapter son squelette à de nombreuses contraintes, y compris celles imposées par l'introduction de groupements à liaisons « covalentes ». Les synthèses d'oxy-carbonates, -nitrates et -borates se sont alors multipliées. Ainsi, les atomes de carbone et de bore peuvent être introduits de façon ordonnée dans la charpente pérovskite SrMnO_3 (figure 5a), les groupes carbonates et borates conduisant à la formation de « tunnels »

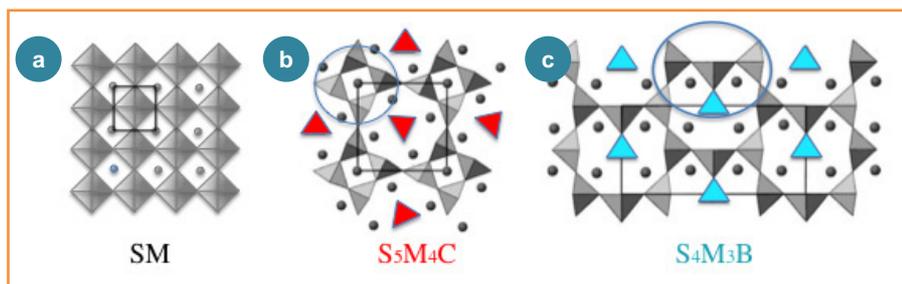


Figure 5 - a) Structure mère SrMnO_3 et dérivées : b) $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$ et c) $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{BO}_3\text{O}_7$.

(qu'ils occupent) bordés par des pyramides MnO_5 . Les structures des composés $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{BO}_3\text{O}_7$ sont représentées sur les figures 5b et c. Dans ce dernier, des arrangements de trois pyramides MnO_5 et un groupement triangulaire, comparables à ceux observés dans le composé de type **123** (figure 5b), sont formés.

Un tel ordre interpellait sur l'introduction conjointe des deux groupements de même géométrie !

Dans ces composés mixtes, $\text{SrMn}_{1-x}(\text{B,C})_x\text{O}_{3-d}$, aucun ordre à longue distance n'est établi dans la matrice (figure 6a). En réalité, les deux structures (notées B et C) coexistent sous la forme d'intercroissances de domaines, dont les parois cohérentes sont parallèles aux plans $\{210\}_p$ de la maille pérovskite.

Ces formations complexes entre les deux structures mères entraînent des glissements des domaines les uns par rapport aux autres, avec des parois dites d'« antiphase » (parois séparant des domaines ordonnés, décrites comme un cisaillement du cristal, indiquées par des flèches blanches sur la figure 6a) et des micromacles (les macles sont des associations de cristaux ou de domaines de même espèce mais orientés différemment avec, ou non, interpénétration partielle). Une figure en moyenne résolution (figure 6b) illustre l'enchevêtrement de ces domaines à une échelle de centaines de nanomètres jusqu'à la formation de zones où règne un désordre apparent (carré vert). Un détail agrandi de cette zone (figure 6c) montre la combinaison de macles et d'intercroissances en nanodomains (de la taille du nanomètre), adoptant localement un arrangement en losanges de type Penrose, comparables à ceux observés dans les alliages de type quasi-cristal. À ce niveau, le matériau est dit de type « phasoïde ». Qu'est-ce qu'une phasoïde ? Cette notion permet de décrire des régions ou des matériaux, différents, qui s'adaptent à l'infini et de façon intime ; ils apparaissent si bien adaptés qu'à une échelle plus grande, ils pourraient être

interprétés comme des phases (en particulier en diffraction des rayons X). Ils présentent un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel $T_N = 250$ K, qui reste proche de celles des structures mères, $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{BO}_3\text{O}_7$, soulignant encore l'aspect de phase à l'échelle macroscopique. Dans cet exemple, la formation des mécanismes complexes est directement liée au désaccord de mailles entre les deux structures mères.

À grande échelle [8-10]

Les aluminates et silico-aluminates sont réputés pour leur aptitude à former de nombreuses charpentes tridimensionnelles très originales, et pour posséder une large gamme de propriétés dans le domaine des échanges d'ions, propriétés catalytiques, thermo- et photoluminescentes. Dans cet exemple, des mécanismes identiques à ceux que nous venons de voir vont prendre place, mais à une autre échelle. Ce ne sont plus des atomes ou des petits groupements covalents qui entrent en jeu, mais des groupements complexes d'ions et de cations, et cependant les mécanismes observés lors de substitutions sont comparables. Il s'agit d'aluminates dont le mode de construction peut être comparé à celui des fullerènes ; néanmoins, ce ne sont pas des sphères monoatomiques mais des sphères beaucoup plus complexes. Ainsi, les aluminates $\text{A}_{33}\text{Bi}_{24}\text{Al}_{48}\text{O}_{141}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) possèdent une structure originale, aux relations étroites avec les composés de type fullerène. Avec un grand paramètre ($a = 25$ Å) et une symétrie cubique à faces centrées (cfc), la « particule non identifiée » de notre aluminate devient une sphère $[\text{Al}_{84}\text{O}_{210}]$ de 18 Å de diamètre, dont les 84 atomes Al occupent des positions semblables à celles du carbone dans l'isomère D2d du fullerène C_{84} . En outre, cette sphère n'est pas vide, mais est en réalité un ensemble de sphères concentriques, des « sphères gigognes », représentées sur la figure 7a avec, par ordre de diamètres décroissants, les sphères $[\text{O}_{126}]$, $[\text{Sr}_{32}\text{Bi}_8]$ et enfin les trois sphères $[\text{O}_{40}]$, $[\text{Bi}_{16}]$, $[\text{O}_{12}]$, qui forment un polyanion géant $[\text{Bi}_{24}\text{O}_{52}]^{-32}$. Dans cet empilement ultra compact, chaque sphère a pour composition $(\text{Sr,Ca})_{33}\text{Bi}_{24}\text{Al}_{84}\text{O}_{382}$, les tétraèdres AlO_4 formant différents types de cages à la jonction entre les sphères.

Le composé au calcium possède une structure énantiomorphe de celle du composé « pur strontium ». Comme dans l'exemple précédent, les différentes synthèses de composés

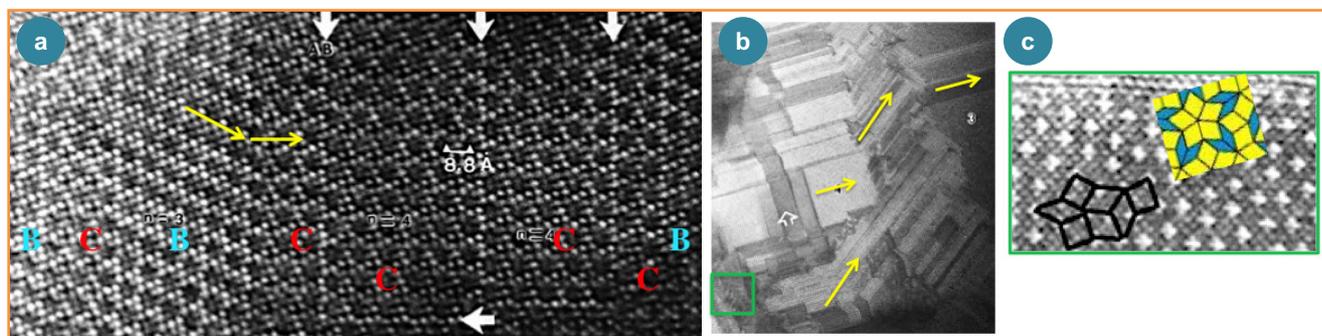


Figure 6 - $\text{SrMn}_{0,7}(\text{B,C})_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. a) Image haute résolution montrant l'alternance de domaines B et C larges de quelques nanomètres et séparés par des parois d'antiphase (flèches blanches) ; les flèches jaunes indiquent la direction des plus proches groupements ; b) image en moyenne résolution, avec des séries de domaines ; le carré vert montre une zone de désordre ; c) agrandissement de cette zone de type Penrose.

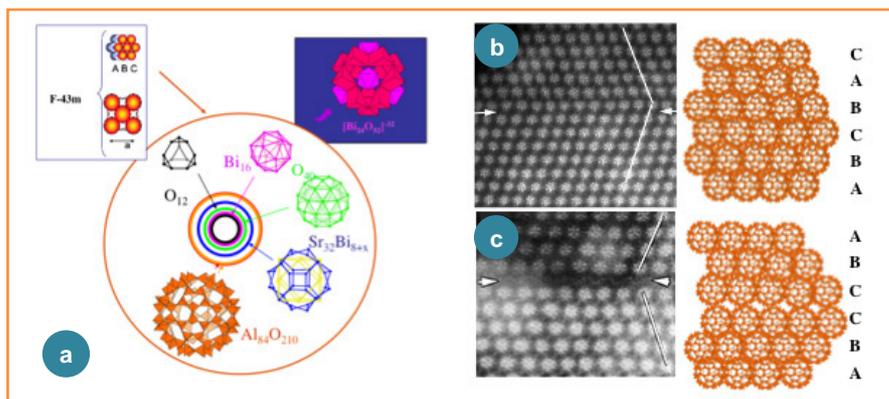


Figure 7 - $(Sr,Ca)_{33}Bi_{18}Al_{48}O_{141}$. a) Détails des sphères concentriques et du cluster de Bi formant le cœur de la sphère ; images haute résolution illustrant la formation de macles b) par effet miroir et c) par glissement de plans, associée à une variation de composition du cluster Bi (les lignes blanches sont des guides pour les yeux).

mixtes Sr/Ca ont mis en évidence les phénomènes de non-stœchiométrie, rarement ou peu observés dans les composés « pur Ca » ou « pur Sr ». Le mécanisme pris en exemple est celui de la formation de macles. Comme dans de nombreux composés cubiques à faces centrées, métalliques ou ioniques, ces phénomènes se produisent dans les plans $\{111\}$. Dans ces structures, les plans obéissent à un empilement ...[ABC]... et tout écart à cet empilement est un défaut (figure 1).

Sur la figure 7b, la paroi de macle (indiquée par des flèches blanches horizontales) est parfaitement cohérente, formant une interface bien définie, sans contrainte. De chaque côté, les particules sont parfaitement en position miroir. Sur cet exemple, le modèle est exactement le même que celui donné en figure 1c avec des « particules non définies », qui sont associées à des sphères rigides. Ce serait exactement le même modèle avec des atomes métalliques ou des molécules de fullerène ; rappels que nos sphères gigognes ont pour formulation $(Sr,Ca)_{33}Bi_{24}Al_{84}O_{382}$, soient 523 atomes.

Différents types de macles et domaines, plus complexes, sont observés dans ces matériaux, tel celui présenté sur la figure 7c. Une première différence entre les deux images est l'espace observé entre les deux rangées de sphères autour de la paroi (entre les deux positions C). Le contraste, très sombre, est associé à une déficience de cations Bi dans les clusters centraux du polyanion $Bi_{24}O_{52}$ et à un défaut d'empilement, qui entraîne un glissement des couches ; la formation d'une séquence CC, « interdite » dans un empilement ultra compact, rompt l'alternance idéale d'un **cfc** où chaque rangée est entourée par deux rangées différentes. Les analyses

chimiques et structurales des différents domaines attestent d'une homogénéité locale et de l'absence de défauts étendus ou de mises en ordre à courte distance ne s'étendant que sur quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres. Ces défauts de déficience Bi des clusters peuvent donc être considérés comme des « défauts ponctuels », du point de vue du seul motif dans l'espace 3D.

Les grandes différences entre la nature des liaisons cation-oxygène internes à la sphère, et entre la sphère $[Al_{84}O_{210}]$ et le polyanion créent des contraintes internes qui sont relâchées par la formation de parois de macles et parois d'antiphase. Cependant, il est difficile de mener plus loin la comparaison des fullerénoides, avec leurs jonctions qui mettent en œuvre 84 tétraèdres pour former des cages bien définies, avec les fullerènes (C_{84}), car les sphères de ces derniers sont indépendantes et douées de rotation, permettant une analyse compréhensive « simple » de ces microstructures.

Toujours suivre les pistes [11-14]

La découverte de nouveaux matériaux et/ou de nouvelles propriétés tient parfois de la sérendipité. Mais le plus souvent, elle est le fruit d'une étude approfondie des paramètres d'un système, voire d'un véritable travail d'enquêteur dans lequel aucune piste n'est à négliger. L'étude des ferrites $LnFe_2O_4$ en est une récente illustration. Dans ce paragraphe, nous retrouverons des mécanismes cités dans les paragraphes précédents, tels les mises en ordre des charges, glissements de couches et macles.

Ces matériaux, découverts il y a une cinquantaine d'années, sont encore très étudiés pour leurs propriétés de multiferroïsme. Un composé « multiferroïque » présente simultanément au moins deux des comportements ferroïques (ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité). Le ferrite de lutécium, $LuFe_2O_4$, est caractérisé par des propriétés ferrimagnétiques et ferroélectriques, ces dernières étant induites par une mise en ordre des charges $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ (figure 8a). Comme dans le premier exemple, la mise en ordre des charges à T_{CO} est associée à une propriété physique et à des changements de symétrie et de périodicité, visibles dans le cliché de diffraction [100] par la présence de réflexions supplémentaires ; ces mécanismes ne font pas l'objet de ce paragraphe.

En termes de topologie, la structure peut être décrite par l'intercroissance d'une couche $[LnO_2]$ de type CdI_2 et deux

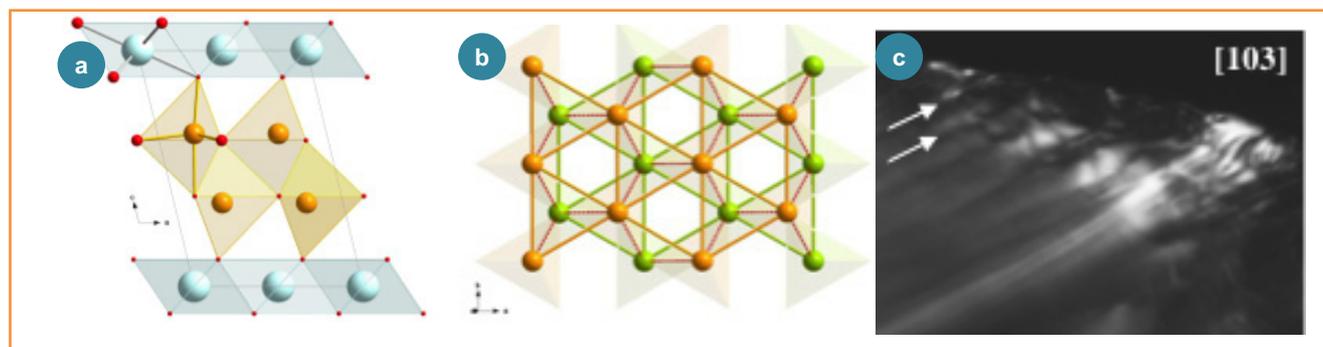


Figure 8 - a) Structure monoclinique de $LuFe_2O_4$ à température ambiante $< T_{CO}$ [symétrie $C2/m$; $a \sim 5,96 \text{ \AA}$; $b \sim 3,44 \text{ \AA}$; $c \sim 8,64 \text{ \AA}$ et $\beta \sim 103,2^\circ$ (synchrotron SOLEIL, ligne CRISTAL)] et b) projection selon l'axe des plans triangulaires de fer ; c) image en champ sombre illustrant la formation de domaines maclés associés à la distorsion monoclinique (deux des parois sont indiquées par les flèches blanches).

couches [FeO]. La couche [LnO₂] est formée d'octaèdres LnO₆ liés par les arêtes et le fer présente une coordination V, de bipyramide à base triangulaire ; les deux plans triangulaires [FeO] sont décalés l'un par rapport à l'autre comme illustré en *figure 8b*.

La structure a longtemps été présentée sous sa forme la plus symétrique (maille rhomboédrique), forme observée à une température supérieure à T_{CO}. La transition (T_{CO}) se produit vers 330 K, avec une distorsion monoclinique de la maille, notée *M*. Cette distorsion produit des contraintes internes qui sont relâchées par la formation de domaines maclés ; l'image en champ sombre (*figure 8c*) permet de mettre en évidence la formation de ces domaines de quelques dizaines de nanomètres dont les parois épaisses (flèches blanches) et le contraste non uniforme sont également les signatures de ces contraintes.

Ici encore, comme dans toutes les études ED et TEM effectuées à l'échelle de dizaines ou centaines de nanomètres, l'examen de nombreux cristaux, prélevés dans des préparations différentes, est primordial pour obtenir des données statistiques et écarter la formation de tout phénomènes aléatoire lors de la synthèse. Cette investigation systématique par diffraction des électrons a permis de découvrir l'existence de réflexions additionnelles, qui n'avaient jamais été mentionnées dans la multitude d'articles consacrés à ces phases. Un cliché ED [010] caractéristique est présenté sur la *figure 9a*. Les réflexions intenses sont celles de la maille monoclinique et toutes les autres réflexions, faibles (appelées « satellites », ne peuvent pas être indexées dans cette maille tridimensionnelle (appelée « sous-maille »). Ce phénomène correspond à ce qui est appelé une « modulation incommensurable ». Ces phases présentent au moins quatre périodicités (voire plus) et le vecteur d'onde qui décrira toutes les réflexions sera de la forme $H = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}^*$. Chaque réflexion sera donc indexée avec quatre indices entiers, hklm ; les réflexions de la sous-maille correspondront à $m = 0$, toutes les autres seront des satellites avec $m \neq 0$. Sur la *figure 9a*, quatre satellites sont entourés d'un cercle orange et quatre réflexions de la sous-maille indexées 0030, 2030, 6020, 4010.

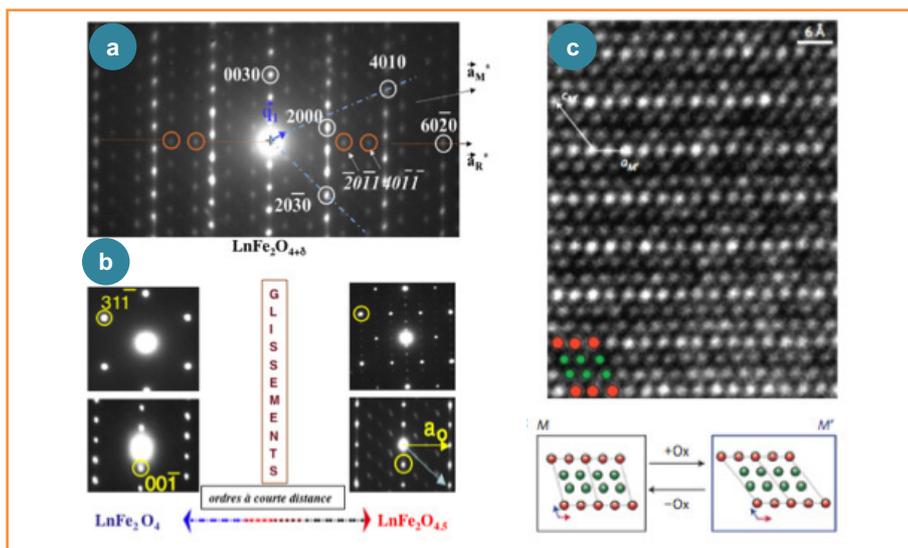


Figure 9 - a) Cliché ED [010] montrant l'existence de réflexions additionnelles : les taches intenses sont celles de la sous-maille (indice $m = 0$) et les taches faibles sont les satellites associés à la nouvelle modulation ($m \neq 0$) ; b) la phase réduite (à gauche) et la phase oxydée (à droite) : clichés de diffraction selon l'axe c^* (en haut) et perpendiculairement (en bas) ; c) image haute résolution d'une phase oxydée et comparaison des positions des cations après les glissements de plans liés à l'oxydation.

Le point important de cette étude est la réflexion... du chimiste sur l'origine de ces... réflexions ! Deux observations permettent de résumer cette partie de l'étude par TEM : l'analyse en spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) montre qu'il n'y correspond pas d'écart significatif de la composition cationique par rapport à Lu/Fe = 1/2, et, ensuite, ces réflexions ainsi que les images associées, enregistrées dans différentes zones, montrent que leur distribution n'est pas homogène sur tout un grain. Compte tenu de ces observations et des conditions de synthèse, effectuées sous vide primaire, une hypothèse chimique devait être envisagée, la plus logique étant celle d'un très faible excès d'oxygène. Cet excès est susceptible de se former lors de la synthèse et résulterait en la formation de domaines plus ou moins oxygénés. Il s'agit d'un mécanisme de « clusterisation » de l'oxygène (un cluster est un petit agrégat de quelques centaines d'atomes, prenant en compte leur environnement dans le cas des composés ioniques) observé dans certains oxydes complexes. La vérification du bien-fondé de cette hypothèse a d'abord été effectuée par des séries de [recuits/études TEM] avec des analyses thermogravimétriques (TGA), puis des séries [TGA/TEM/RX]. Des analyses TGA fines ont montré que le taux d'oxygène variait de LuFe₂O₄ à LuFe₂O_{4,5}. L'étude par ED/TEM des produits intermédiaires a ensuite démontré que l'introduction de l'oxygène dans la charpente se fait par extension des zones modulées, définitivement associées à l'oxygène excédentaire ; elle se produit par des glissements relatifs, couche par couche, des plans LuO₂ et FeO les uns par rapport aux autres, jusqu'à une nouvelle structure originale, monoclinique, notée *M'*. Ce mécanisme est dit « topotactique » (transformation polymorphique 3D et orientationnelle, qui implique une ressemblance structurale entre les deux phases), d'intercalation et désintercalation, comme observé dans les matériaux pour batteries.

Deux clichés de diffraction électronique des plans de la phase réduite *M* et de la phase oxydée *M'* sont présentés sur la *figure 9b*, vus selon la direction d'empilement (haut) et perpendiculairement (bas). Une image TEM en haute résolution d'une phase oxydée en *figure 9c* illustre la très bonne cristallinité du matériau malgré les glissements relatifs des couches. Ces derniers sont présentés schématiquement en bas de la *figure 9c* par les seules positions des cations ; ces positions relatives des cations ont été confirmées par affinement des données de diffraction des rayons X.

La présence de ces petites réflexions faibles en diffraction des électrons, l'attention qui leur a été prêtée par les chimistes et, bien sûr, les analyses conjointes de diffraction (rayons X, neutrons et électrons), d'imagerie et de spectroscopie Mössbauer ont permis d'ouvrir la voie à de nouveaux matériaux à valence mixte pour des applications de capteurs, de batteries et également de catalyse. Ces petites réflexions, longtemps négligées, ont mis en évidence une nouvelle classe de matériaux qui couplent les propriétés électroniques, de transport ionique et de magnétisme.

Ainsi, partant de la phase non oxydée *M*, cinq cycles consécutifs d'oxydation/réduction ont été effectués, dont les courbes des analyses thermogravimétriques sont données sur la *figure 10a*, avec

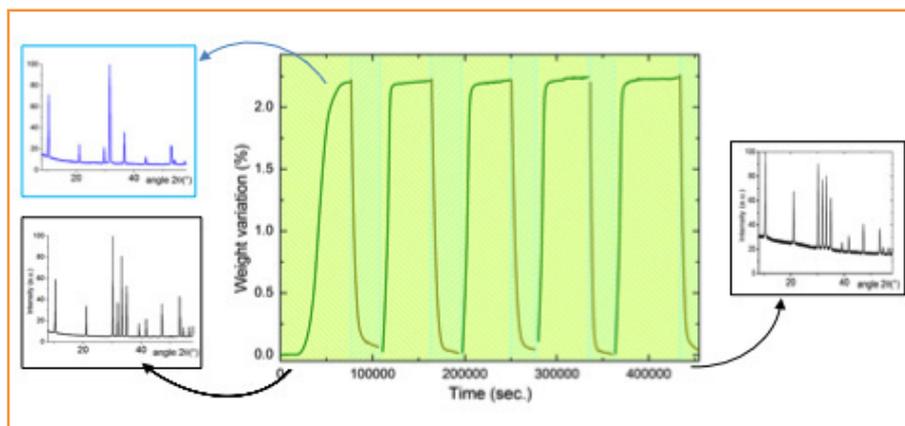


Figure 10 - Les courbes TGA enregistrées au cours de cinq cycles d'oxydation/réduction montrent la reproductibilité de l'absorption et la désorption de 0,5 O par unité LuFe_2O_4 . En insert : les diffractogrammes de RX sur poudre des phases M (réduite), M' (oxydée) et celui enregistré après cinq cycles complets.

le diffractogramme de RX sur poudre de la phase M' oxydée (figure 10). Diffraction des RX et diffraction des électrons attestent de la qualité des cristaux, qui n'est pas affectée par ces glissements importants et parfaitement reproductibles.

En guise de conclusion

Cet article a pour but d'illustrer la richesse des mécanismes structuraux mis en jeu dans les « cristaux », quelle que soit la nature de la « particule non identifiée » translatée dans les trois dimensions de l'espace. Ce ne sont que quelques exemples d'événements, parmi les innombrables autres que la matière condensée adopte entre ordre et désordre. Les défauts sont inévitables dans les matériaux complexes, et leurs propriétés (conductivité, magnétisme, optique, mécanique, catalyse...) sont toujours intimement liées à la qualité des micro- et nanostructures. Il n'y a pas de recette magique pour aller vers l'optimisation de ces propriétés. Dans les exemples choisis, les ordres OO et CO peuvent évoluer avec des substitutions judicieuses des cations, dans les carbonates supraconducteurs par un approfondissement des potentielles sources de pollution au cours de la synthèse et dans les ferrites, une attention portée à toutes les réflexions, aussi faibles soient-elles. Le cas des désaccords de structures, comme celui des manganites, est différent et conduit à la formation de matériaux toujours complexes, des phases ordonnées aux aperiodiques. Identifier ces anomalies pour comprendre est toujours une première étape qui donne les clés d'un système. La seconde étape – la voie vers un certain contrôle de leurs imperfections – est toujours le fruit de nombreux allers et retours entre les différents acteurs des études structurales, spectroscopiques, chimiques et physiques.

Et après ? Les dernières générations de microscopes électroniques en transmission (TEM/STEM : « scanning transmission electron microscopy »), double corrigés, associés aux techniques de spectroscopie et de précession des électrons, permettent désormais des analyses très fines, quelquefois *in situ*, de phénomènes chimiques, électroniques et structuraux atteignant une échelle inférieure à l'angström. Ces nano-laboratoires, presque pico-laboratoires, fourniront

les outils nécessaires pour de telles recherches, via des analyses nanostructurales, qui ne peuvent être menées par d'autres techniques.

Références

- [1] Colliex C., *La microscopie électronique*, Collection Que sais-je ?, Presses Universitaires de France, 1998, n° 1045.
- [2] Williams D.B., Carter C.B., *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, 1996.
- [3] Goodenough J.B., Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$, *Phys. Rev.*, 1955, 100, p. 564.
- [4] Hervieu M., Maignan A., Martin C., Nguyen N., Raveau B., Double "Mn³⁺" stripes in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: new type of charge ordering at room temperature, *Chem. Mater.*, 2001, 13, p. 1356.
- [5] Beran P., Malo S., Martin C., Maignan A., Nevrina M., Hervieu M., Raveau B., Solid " $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ " phase diagram: a discontinuous evolution, *Solid State Sc.*, 2002, 4, p. 917.
- [6] Hervieu M., Boullay P., Doméngès B., Maignan A., Raveau B., The oxycarbonate $\text{Y}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_4\text{Cu}_5\text{CO}_3\text{O}_{11}$, $n=2$ member of the "123"-type derivatives $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)_n\text{Ba}_{2n}\text{Cu}_{3n-1}\text{CO}_3\text{O}_{7n-3}$, *J. Solid State Chem.*, 1993, 105, p. 300.
- [7] Hervieu M., Michel C., Pelloquin D., Maignan A., Raveau B., Order-disorder phenomena in the perovskite-related oxycarbonates $\text{SrMn}_{1-y}(\text{B}, \text{C})_y\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Chem.*, 2000, 149, p. 226.
- [8] Hervieu M., Mellenne B., Retoux R., Boudin S., Raveau B., The route to fullerene-like oxides, *Nature Materials*, 2004, 3, p. 269.
- [9] Boudin S., Mellenne B., Retoux R., Hervieu M., Raveau B., New aluminates with a tetrahedral structure closely related to the c84 fullerene, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, p. 5954.
- [10] Lebedev O., Bals S., Van Tendeloo G., Snoeck G.E., Hervieu M., Retoux R., Boudin S., Mixed $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{133}\text{Bi}_{24}\text{Al}_{48}\text{O}_{141}$ fullerenoids: the defect structure analysed by (S)TEM techniques, *Int. J. Mat. Res.*, 2006, 97, p. 978.
- [11] Ikeda N. *et al.*, Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 , *Nature*, 2005, 436, p. 1136.
- [12] Bourgeois J., Hervieu M., Poienar M., Abakumov A., Elkaim E., Sougrati M.T., Porcher F., Damay F., Rouquette J., van Tendeloo G., Maignan A., Haines J., Martin C., Evidence of oxygen-dependent modulation in LuFe_2O_4 , *Phys. Rev. B*, 2012, 85 : 064102.
- [13] Isobe M., Kimizuka N., Iida J., Takekawa S., Structures of LuFeCoO_4 and LuFe_2O_4 , *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1990, 46, p. 1917.
- [14] Hervieu M., Guesdon A., Bourgeois J., Elkaim E., Poienar M., Damay F., Rouquette J., Maignan A., Martin C., Oxygen storage capacity and structural flexibility of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *Nature Mat.*, 2013, p. 74.



M. Hervieu



C. Martin



A. Maignan

Maryvonne Hervieu (auteur correspondant) est professeur émérite, **Christine Martin**, directrice de recherche, et **Antoine Maignan**, directeur de recherche, au Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT)*.

* CRISMAT, ENSICAen, UMR CNRS 6508, 6 boulevard du Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex.
Courriels : maryvonne.hervieu@ensicaen.fr ; christine.martin@ensicaen.fr ; antoine.maignan@ensicaen.fr