



N° d'ordre



Ecole doctorale N°104 : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THÈSE

Présenté pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université

Spécialité : Physique et Science des Matériaux

par

Yvan Georges NGASSA TANKEU

Affinement de structure par PEDT (Precession Electron Diffraction Tomography) dans des échantillons d'intérêt minéralogique

Soutenue le 06 Avril 2018

Présentée devant la composition d'examen composée de :

Monsieur	Phillipe BOULAY	Président du jury
Monsieur	Bertrand DEVOUARD	Rapporteur
Madame	Maite CALDES	Rapporteur
Monsieur	Damien JACOB	Directeur de thèse
Monsieur	Pascal ROUSSEL	Directeur de thèse

Dédicaces

À mes parents, TANKEU MBIANDOU Georges et NKEUNTCHOUA Victorine

À mon fils, NGASSA TANKEU Nelson Gabriel



« A DÉFAUT DE MUSCLE, LA TÊTE TRAVAILLE »

TANKEU MBLANDOU GEORGES



Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire Unité Matériaux Et Transformations (UMET) et au laboratoire Unité Catalyse et Chimie du Solide (UCCS). Je tiens à remercier le professeur Alexandre Legris et le professeur Lionel Montagne de m'y avoir accueilli.

L'achèvement de ce travail mené sur plusieurs années procure une grande satisfaction. Je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. C'est pourquoi je tiens tout d'abord à remercier cet être suprême au-dessus de toute chose et dont on ne connaît pas avec exactitude le nom. Ensuite, je tiens à remercier les personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti-chercheur ».

Je tiens à remercier grandement mes deux directeurs de thèse, Damien Jacob et Pascal Roussel. Vos conseils d'expert et vos remarques scientifiques dans vos différentes spécialités (microscopie électronique et diffraction des rayons X respectivement) m'ont été d'une grande aide dans l'élaboration de ce travail. Je suis ravi d'avoir travaillé avec vous. Vous avez cru en moi jusqu'au bout. Grâce à vos encouragements et votre rigueur, j'ai pu avancer et me dépasser. Je n'oublierais pas nos paris durant nos réunions et que je finissais toujours par perdre. D'ailleurs je vous dois toujours un resto.

Les professeurs Bertrand Devouard et Maite Caldes m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, ils ont pris le temps de me lire, de m'écouter et de discuter avec moi. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle et aussi d'envisager de meilleures perspectives pour l'avenir. Pour tout cela je les remercie. Je remercie également Philippe Boulay pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour sa participation scientifique ainsi que le temps qu'il a consacré à ma recherche.

Au cours de ces années j'ai fait partie de la sous équipe « Astrominéralogie » au sein de l'équipe « Physique des Minéraux ». Je remercie Patrick Cordier, Hugues Leroux et Jannick Ingrin de m'y avoir minéralogiquement accueilli. Les discussions que j'ai pu avoir durant les réunions d'équipe ou en dehors m'ont beaucoup apporté. J'adresse mes remerciements à tous les permanents de l'équipe Physique des Minéraux de l'UMET. Un merci spécial à Mathieu

Roskosz pour m'avoir beaucoup aidé dans mes débuts, notamment au niveau de la croissance de cristaux de spinelles

En ce qui concerne la microscopie, je tiens aussi à remercier Jean-François Dhenin, Ahmed Addad et Maya Marinova pour leurs aides et leurs conseils lors de mes séances de microscopie. Je remercie également Anne-Marie Blanchenet et David Troadec pour leurs aides dans les préparations de lame mince de microscopie.

Finalement, un grand merci à tous les autres scientifiques et techniciens de l'UMET et de l'UCCS dont j'ai bénéficié du support, et que j'ai omis de mentionner ici.

Par ailleurs, la majorité de mon cursus académique s'est faite à l'université de Yaoundé 1 (UY1), et je remercie de ce fait tous ces docteurs et professeurs qui m'ont inculqué les premières bases de la physique. Un merci particulier aux professeurs Jean-Marie Ndjaka et Serge Zekeng pour la confiance dont ils m'ont fait preuve, et sans qui ces années de recherche n'auraient pas pu être possible s'ils ne m'avaient pas brillamment initié.

Mes remerciements vont aussi à mes amis (presque une famille pour moi) qui, avec cette question récurrente, « quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Merci à Gaëlle Yankam, Rosine Kati, Lionel Ebongue (le bonbok !!), Nelson Tchoffo (Oui je suis un Aaaa, mdr), Josephine Fotsing, Barbara, Auriane Mkbs, Diane Onana, Francis TNZ, Zanga, Heuteu, Gaëlle Sando, les jumelles (Audrey et Ingrid Yassi), Ingrid Eyango (ma folle de tous les jours), Stéphane Simo, Salome Mengue, Ornella, Nancy Bene, Vanessa Ngassie, Parfait Biyong, Zeine pour leurs affections maintes fois renouvelées. Merci à Thierry Ndzana pour son accueil régulier sur Paris (en m'offrant une hospitalité chaleureuse). Un merci tout particulier à Vanessa Djiwa (ma personne personnelle), je te remercie de m'avoir plus d'une fois sauvé de la famine avec tes bons plats bien cuisinés.

Je remercie cette famille de thésards du laboratoire : Maxim, Marco, Malika, Thomas, Siri, Ricardo, François, Juliette, Kaoutar, Jérôme, Devadas, Nils, Pierre-Marie, Audrey, Adelina (la princesse), Rebecca pour leur compagnie tout au long de ce travail et surtout précieuse pendant la rédaction de cette thèse. Je n'oublie pas non plus ma préférée de tous, la CHEF, toujours bien parfumée, bien habillée (La classe !), le tout couronné d'un magnifique sourire (au-dessus duquel on trouve des yeux pétillants) ; il s'agit ici de mon binôme chéri, j'ai nommé : Saadia SO. Je pense que pour toi, on devrait créer un nouvel adjectif pour dire merci.

Merci pour ta présence, ton accompagnement et ton soutien du début jusqu'à la fin de ces années de recherche.

Maintenant je tiens à remercier ici mes amis Docteurs ou futurs docteurs d'origine camerounaise. Tout d'abord merci à ces aînés académiques qui ont bataillés durs pour nous ouvrir la voix : Dr Ottou Thierry, Dr Achile Melingui, Dr Emmanuel Mengue, Dr Alain Bruno Fadje, Dr Michel Yetna. Je remercie cette famille de docteur ou futur docteur dont je fais partie : Dr Claude Zambo, Dr Joséphine Fotsing, Dr Stephanie Signe, Dr Daniella Kouetcha, Dr Sylvia Pokam, Dr Cabrel Ngandjong, Dr Joseph Djouda, Dr Daniella Princesse, Dr Eric Fotso, (Dr) Cesaïre Fotsing, (Dr) Atawa Bienvenu, (Dr) Billy Nzongang, (Dr) Christian Kamdem, (Dr) Gladice Magnifouet, (Dr) Jeanne Annick Bama, (Dr) Gabriel Bouobda, (Dr) Steeve Mbakop, (Dr) Soulemane Ngagine.

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude. Papa, pour moi tu es un exemple de bravoure, d'intelligence, de sagesse et de sacrifice. Je n'oublierais jamais cette phrase, je cite : « tu es un lion, et un lion ne meurt pas, il s'endort pour rugir au moment opportun ». Maman merci pour ta présence, tes prières et tes encouragements au quotidien.

Je tiens à remercier particulièrement mon frère aîné Cédric Tankeu Mbiame, par ta bravoure tu m'as donné l'envie d'être toujours parmi les meilleurs. Je remercie ma sœur cadette Ornella Mbatchane Tankeu pour m'avoir partagé chaque jour sa joie de vivre. Nos rires et nos folies de tous les jours. Plus personnellement et avec beaucoup de respect, je remercie la maman de mon fils, Rebecca Tonye Kelbaba, pour son aide, son écoute, sa patience et surtout son amour qui m'a été essentiel durant ces années. Je remercie tous mes plus proches amis, oui ceux et celles-là qui sont comme des frères et sœurs pour moi, ceux et celles-là dont je ne saurais trouver un qualificatif suffisamment fort pour les remercier. Il s'agit ici de Dr Frederic Ngonu Mbenga, Dr Philemon Nogning, Larissa Ngaleu Leumeni et Stella Ngandjou.

Un merci aux autres membres de ma famille (oncles, tantes, cousins, cousines) pour leur soutien de près ou de loin à l'élaboration de ce travail. Merci Tata Nathalie Metang, Tata Edwige Metang, Tata Marlyse Tchato et Tonton Joel Metang pour vos différents soutiens quand j'étais étudiant (surtout au Cameroun). Merci Fogno Ivanick, Audrey Tiedjop, Maxime Yimga, Yvette Metang.

Remerciements

Je remercie enfin toutes les personnes intéressées par mon travail, en espérant qu'elles puissent trouver dans cette thèse des explications utiles pour leurs propres travaux.

Table des matières

Introduction	7
Chapitre 1 : Analyse structurale sur des matériaux d'intérêt minéralogique et passé thermique	11
1.1 Contexte de l'étude	12
1.2 Les marqueurs thermiques : les géothermomètres	13
1.2.1 Description des structures pyroxènes et spinelles	13
1.2.1.1 Structure pyroxène : Cas de l'orthopyroxène	13
1.2.1.2 Structure spinelle	14
Le paramètre anionique	17
1.2.2 Relation entre distributions cationiques et cinétique des phénomènes de diffusion	18
1.2.2.1 Cas des pyroxènes	18
1.2.2.2 Cas des spinelles	18
1.3 Thermodynamique de la distribution des cations à l'équilibre.	20
1.3.1 Cas des pyroxènes : exemple de l'orthopyroxène	21
1.3.2 Cas des spinelles	23
1.4 Problématique	27
Chapitre 2 : Résolution de structure et Outils expérimentaux	29
2.1 Diffraction et réseau cristallin	31
2.1.1 Interaction rayonnement/matière	31
2.1.1.1 Cas des rayons X	32
2.1.1.2 Cas des électrons	32
2.1.1.3 Cas des Neutrons	32
2.1.2 Diffraction par un réseau cristallin	32

2.1.2.1	Le réseau cristallin	32
2.1.2.2	Conditions de diffraction dans un cristal	34
2.1.3	Calculs d'amplitudes et d'intensités diffractées	35
2.1.3.1	Amplitude diffractée	35
2.1.3.2	Calculs d'intensités diffractées	37
2.1.4	Spécificité de la diffraction des électrons	38
2.1.4.1	Ecart aux conditions de Bragg : Défaut d'excitation	39
2.1.4.2	Intensité diffractée	40
2.2	Résolution de structure en diffraction des électrons	41
2.2.1	Acquisition des données	41
2.2.2	Extraction et Intégration des données	41
2.2.3	Détermination d'un modèle structural	43
2.2.4	Affinement de structure	44
2.3	Outils expérimentaux	46
2.3.1	Diffractomètres aux rayons X sur monocristal	46
2.3.2	Analyse chimique par microsonde électronique (WDS)	48
2.3.3	Microscopie électronique en transmission	50
2.3.3.1	Description générale du microscope	50
2.3.3.2	L'imagerie conventionnelle	51
2.3.3.3	La diffraction en faisceau parallèle (aire sélectionnée)	53
2.3.3.4	Le mode d'imagerie STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)	55
2.3.3.5	Analyse chimique par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDS)	57
2.4	Préparation des échantillons	59
2.4.1	Synthèse des spinelles : Croissance par Flux	59
2.4.1.1	Magnésioferrite ($MgFe_2O_4$) :	59
2.4.1.2	Hercynite ($FeAl_2O_4$)	61
2.4.2	Méthodes de préparation des échantillons (FIB et broyage mécanique)	61
2.4.2.1	Faisceaux d'ions focalisés (Focused Ion Beam : FIB)	61

2.4.2.2	Broyage mécanique _____	62
Chapitre 3 : Affinement de structure par PEDT en utilisant la théorie dynamique _____		63
3.1	Acquisition tomographique en mode précession électronique (PEDT) _____	64
3.1.1	La précession électronique _____	64
3.1.2	La Tomographie _____	67
3.2	Interactions multiples en diffraction électronique _____	68
3.2.1	Interactions multiples _____	68
3.2.2	Limite de l'approximation cinématique _____	71
3.3	Affinement de structure en utilisant la théorie dynamique _____	72
3.3.1	Etat de l'art _____	72
3.3.2	Les différentes étapes de l'affinement dynamique _____	74
3.3.2.1	Méthode théorique de calcul des intensités diffractées _____	75
3.3.2.2	Intégration des réflexions observées _____	78
3.3.2.3	Sélection des réflexions observées et des paramètres relatifs aux intensités calculées _____	80
3.3.2.4	Optimisation et affinement de l'épaisseur et de l'orientation du cristal sur chaque cliché pris en compte dans l'affinement _____	83
Chapitre 4 : Spinelles Synthétiques _____		85
4.1	Acquisition des données PEDT _____	87
4.2	Validation de la méthodologie d'affinements de structures _____	88
4.3	Présentation des échantillons et nomenclature _____	93
4.3.1	Nomenclature _____	93
4.3.2	Présentation des échantillons _____	94
4.4	Analyse chimique par électronique (WDS) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDS) _____	95
4.4.1	Microsonde électronique _____	95
4.4.2	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDS) _____	96

4.5 Résultats sur les spinelles types magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)	98
4.5.1 Echantillons obtenus par FIB (Focused ions Beam)	99
4.5.1.1 Echantillons non traités thermiquement	99
4.5.1.1.1 Echantillons : croissance Lille	99
4.5.1.1.2 Echantillons : croissance hors laboratoire	103
4.5.1.2 Echantillons traités thermiquement	106
4.5.2 Echantillons obtenus par broyage mécanique	107
4.5.2.1 Echantillons non traités thermiquement	108
4.5.2.2 Echantillons traités thermiquement	112
4.5.3 Comparaison des résultats obtenus par FIB et par Broyage	114
4.6 Résultats sur les spinelles de types hercynite ($FeAl_2O_4$)	116
4.7 Discussion	120
4.7.1 Influence de la méthode de préparation	120
4.7.2 Influence du paramètre de sélection des réflexions observées <i>Rsgmax</i>	127
4.7.3 Influence de la contrainte sur la composition chimique	128
<i>Chapitre 5 : Interprétation thermodynamique des résultats et discussion sur la validité des mesures</i>	129
5.1 Préambule	130
5.2 Analyse thermodynamique pour les spinelles : cas de la magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)	131
5.3 Etude de l'orthopyroxène	135
5.3.1 Affinement dynamique sur l'orthopyroxène (Opx)	135
5.3.1.1 Echantillons traités thermiquement (Opx_HT)	135
5.3.1.2 Echantillons non traités thermiquement (Opx_Naturel)	136
5.3.1.3 Discussion	136
5.3.2 Analyse thermodynamique et précision des résultats	140
5.4 Comparaison des résultats d'affinements sur les spinelles par rapport aux résultats d'affinements sur l'orthopyroxène	142

<i>Conclusion Générale</i>	147
<i>Bibliographie</i>	149

Introduction

Les structures cristallines sont généralement déterminées via des approches éprouvées telles que la résolution et l'affinement structural à partir des données de diffraction des rayons X ou des neutrons. La diffraction des électrons est nettement moins utilisée pour la détermination *ab initio* des structures cristallines. En effet, la forte interaction électrons/matière engendre des phénomènes de diffraction multiple, appelés effets dynamiques. De ce fait, le traitement de l'intensité diffractée est beaucoup plus complexe qu'en diffraction des rayons X.

Depuis une quinzaine d'années, l'utilisation de méthodes d'acquisition en mode tomographie (EDT=Electron Diffraction Tomography) combinée à la technique dite de précession des électrons (PED=Precession Electron Diffraction) a permis des avancées considérables pour la détermination des structures. Le couplage de la tomographie et de la précession permet d'une part, d'augmenter considérablement le nombre de diffractions accessibles pour la résolution structurale et d'autre part d'en faciliter l'analyse quantitative en diminuant les phénomènes de diffraction multiple et la sensibilité des intensités à des paramètres expérimentaux généralement mal maîtrisés.

L'affinement des structures, c'est à dire la détermination précise des positions atomiques et des taux d'occupation sur chaque site cristallographique de la maille, nécessite le calcul des intensités diffractées, à partir du modèle structural bâti lors de la phase de résolution, pour leur comparaison avec les données expérimentales. Il est alors nécessaire de prendre en compte les effets dynamiques et l'ensemble des paramètres expérimentaux susceptibles d'influer sur les intensités diffractées (épaisseur et orientation précises de l'échantillon). En 2015, grâce aux travaux de Lukas Palatinus (Institut de Physique, Prague), des structures de Ni_2Si , d'orthopyroxène ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$), de PrVO_3 , de Kaolinite et de Mayenite ont été affinées pour la première fois à partir de données enregistrées en PEDT en utilisant la théorie dynamique. C'est dans la suite de ces travaux, en partie initiés à l'UCCS et à l'UMET, que se situe ce travail de thèse. Nous avons cherché à confirmer et systématiser l'applicabilité de la méthodologie d'affinement dynamique à partir des données PEDT sur des échantillons d'intérêt minéralogique pour lesquels la structure dépend des conditions de formation, essentiellement de la température (géothermomètres). Par rapport aux techniques couramment utilisées pour ce type d'étude - diffraction des rayons X et des neutrons - il s'agit

essentiellement de gagner en résolution spatiale pour pouvoir utiliser comme geothermomètres des cristaux se trouvant sous forme d'inclusions dans des matrices complexes, composées de plusieurs phases minéralogiques finement dispersées à l'échelle submicronique. Dans cette optique, nous avons choisi de travailler avec deux types de structure : les spinelles et les orthopyroxènes.

Les oxydes de structure spinelle (AB_2O_4) constituent la principale classe de minéraux minoritaire dans de nombreux environnements géologiques, du manteau supérieur à la croûte terrestre. Cette présence, associée à une gamme de composition très étendue, leur confère le rôle de témoin des conditions de formation des roches hôtes. En effet, la cristallographie des spinelles est sensible à la température, la pression, la fugacité d'oxygène, aux compositions globales de la roche et des fluides percolants, ainsi qu'aux équilibres thermodynamiques intra- et intercrystallins. Ils peuvent donc constituer des geothermomètres, des géobaromètres et des sondes à oxygène. Ces structures, relativement simples sur le plan de la cristallographie (cubiques $Fd-3m$), nous serviront de modèles pour lesquels nous avons fait varier la composition et les taux d'occupations des cations A et B choisis comme étant le Fe (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), le Mg^{2+} et l' Al^{3+} sur des sites identifiés de la structure. Le choix de ces cations repose d'une part sur le fait qu'ils sont représentatifs des compositions communément trouvées à l'état naturel et d'autre part sur le fait qu'ils présentent des numéros atomiques suffisamment distincts pour pouvoir être *a priori* distingués via des méthodes basées sur la diffraction des rayonnements électromagnétiques. Afin de disposer d'échantillons les plus maîtrisés possibles, notre analyse a porté sur des échantillons synthétisés en laboratoire. Il s'agira ici d'étudier l'influence de la méthode de préparation des échantillons pour les analyses en diffraction électronique, de la composition et de la procédure d'affinement sur la qualité des résultats d'affinement. Les résultats seront finalement comparés à ceux obtenus sur des structures d'orthopyroxènes ($(Mg_xFe_{1-x})_2Si_2O_6$), d'autres geothermomètres fréquemment rencontrés à l'état naturel et sur lesquelles les études avaient été initialement entreprises au laboratoire. Nous tenterons alors d'apprécier l'influence possible de la structure elle-même sur la qualité des affinements. Dans tous les cas, afin de disposer de valeurs de référence sur lesquelles nous appuyer pour l'analyse des résultats, les échantillons ont également été étudiés à l'état de monocristaux par diffraction des rayons X.

Dans le chapitre 1, nous développerons le contexte minéralogique dans lequel se situe ce travail. Un état de l'art sur l'étude de la distribution des cations dans les structures de type

spinelle et orthopyroxène à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température sera également présenté. Le chapitre 2 sera consacré aux méthodes expérimentales utilisées : préparation des échantillons, diffraction des RX sur monocristal et microscopie électronique en transmission. Dans le chapitre 3, la méthodologie d'affinement dynamique des structures à partir de données PEDT sera présentée en détail. Les deux derniers chapitres seront consacrés à la présentation des résultats, à leur interprétation dans le contexte thermodynamique de leur utilisation comme geothermomètres et à leur discussion.

Chapitre 1 : Analyse structurale sur des matériaux d'intérêt minéralogique et passé thermique

Sommaire

1.1	Contexte de l'étude	12
1.2	Les marqueurs thermiques : les géothermomètres	13
1.2.1	Description des structures pyroxènes et spinelles	13
1.2.1.1	Structure pyroxène : Cas de l'orthopyroxène	13
1.2.1.2	Structure spinelle	14
	Le paramètre anionique	17
1.2.2	Relation entre distributions cationiques et cinétique des phénomènes de diffusion	18
1.2.2.1	Cas des pyroxènes	18
1.2.2.2	Cas des spinelles	18
1.3	Thermodynamique de la distribution des cations à l'équilibre.	20
1.3.1	Cas des pyroxènes : exemple de l'orthopyroxène	21
1.3.2	Cas des spinelles	23
1.4	Problématique	27

1.1 Contexte de l'étude

La terre est une planète active soumise à des phénomènes géologiques d'origine interne (éruptions volcaniques (figure 1) et tremblements de terre) et des phénomènes géologiques d'origine externe (érosion, sédimentation, etc.). Ces phénomènes géologiques, sont pour la plupart gouvernés par des évènements thermiques qui se produisent à haute température ($>400^{\circ}\text{C}$) ou à basse température ($<400^{\circ}\text{C}$). Les roches issues de ces évènements thermiques contiennent des minéraux qui renferment des informations susceptibles de nous renseigner sur leurs conditions de formation et par conséquent sur les évènements thermiques qui ont eu lieu. Ces minéraux sont pour la plupart des silicates (plus de 80% de la croûte terrestre) à savoir : les olivines, les pyroxènes, les feldspaths, phyllosilicates (roches composées principalement de silicates en feuillets dû à une altération par l'eau), etc... Et d'autre part des constituants mineurs comme les oxydes non silicatés à savoir : les spinelles, les hématites, periclase etc... Tous ces minéraux peuvent être des marqueurs importants dans les roches métamorphiques, magmatiques et météoritiques.



Figure 1: Exemple de phénomène géologique: Une éruption volcanique

En effet, ces minéraux sont des marqueurs des conditions de formation concernant : leur âge, leur composition chimique, la pression à laquelle ils ont été formés, la température, les déformations, les chocs mécaniques, etc... Dans cette étude nous nous intéressons à des « géothermomètres » c'est-à-dire à des minéraux enregistrant dans leur microstructure ou leur structure des caractéristiques physico-chimiques dépendant de la température. Un des marqueurs des conditions thermiques de formation est donné par l'ordre structural dans les structures présentant des sites cristallographiques à occupation mixte. Pour ce type de marqueurs, on dénombre des minéraux silicatés comme les pyroxènes (orthopyroxènes et clinopyroxènes) et des minéraux non silicatés comme les spinelles. Les pyroxènes sont les plus rencontrés car ils constituent les éléments majeurs de la croûte terrestre. Les spinelles sont quant à eux communs dans les roches métamorphiques, en inclusion dans des phases majoritaires.

1.2 Les marqueurs thermiques : les géothermomètres

1.2.1 Description des structures pyroxènes et spinelles

1.2.1.1 Structure pyroxène : Cas de l'orthopyroxène

Dans la croûte terrestre, le Fer et le Magnésium sont les constituants principaux des minéraux contrairement aux autres éléments (Ni, Co, Al, etc...) qui n'apparaissent qu'en traces. Ces constituants principaux se rencontrent en particulier dans les pyroxènes (Clinopyroxènes et Orthopyroxènes). Les pyroxènes ont pour formule générale $(M1,M2)_2Z_2O_6$ où M1, M2 sont des sites octaédriques contenant des cations divalents (généralement Fe, Mg et Ca) et Z un site tétravalent contenant principalement le Si (ou l'aluminium dans certains cas). Ces deux sites M1 et M2 sont non équivalents : les sites M1 se situent entre les sommets des tétraèdres SiO_4 opposés et les sites M2, plus grands, sont situés entre les bases de ces tétraèdres (figure 2). Selon l'arrangement des chaînes de tétraèdres SiO_4 entre elles, le pyroxène peut cristalliser dans deux systèmes cristallins différents : monoclinique de groupe d'espace $C2/c$ ou $P2_1/c$ pour le clinopyroxène et orthorhombique de groupe d'espace $Pbca$ pour l'orthopyroxène. Dans le cas de la structure orthopyroxène (figure 2) de formule $(Mg_xFe_{1-x})_2Si_2O_6$, les cations Mg^{2+} et Fe^{2+} se répartissent de façon non-équivalente sur les sites, le Fe^{2+} occupant préférentiellement les sites M2 les plus gros.

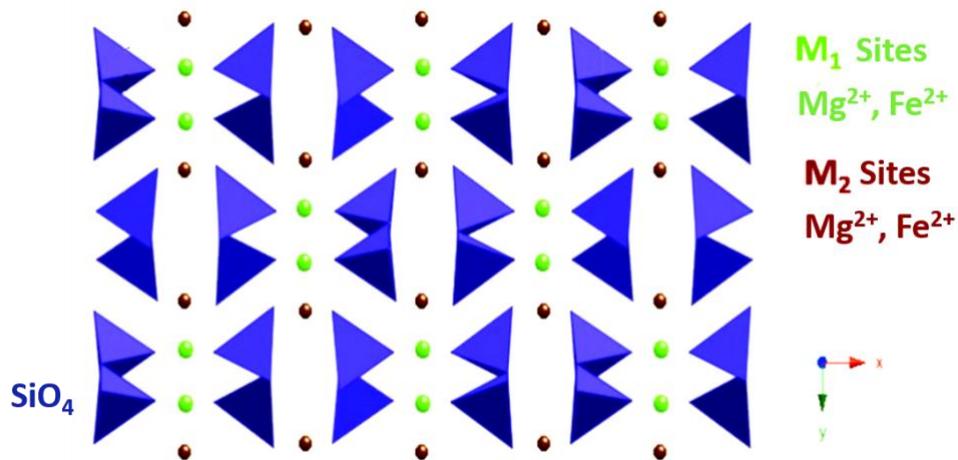


Figure 2: Structure type Orthopyroxène : projection selon l'axe c. Les sites M1, en vert sont plus petits et vont préférentiellement être occupés par des cations Mg^{2+} à basse température. Les sites M2 plus gros, en marron, seront plutôt occupés par des cations Fe^{2+} . [Thèse Priscile Cuvillier].

1.2.1.2 Structure spinelle

Espèce minérale de la famille des oxydes, les spinelles se trouvent souvent dans les roches lunaires, météoritiques et dans les roches magmatiques. Ils ont pour formule brute AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent. La structure spinelle de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, cristallise dans un cubique à faces centrées formé par 32 atomes d'oxygène [1]. Le spinelle le plus connu est le spinelle « stricto sensus » $MgAl_2O_4$.

Ce réseau CFC basé sur les oxygènes contient des sites tétraédriques et octaédriques occupés par des cations. Plus précisément ce réseau contient 32 sites octaédriques, dont 16 occupés (sites 16 d), et 64 sites tétraédriques, dont 8 occupés (sites 8a). Les coordonnées de chaque site disponible dans les tables cristallographiques, varient en fonction des origines choisies pour la maille. Ces coordonnées sont regroupées dans le tableau 1 précédent [2], [3]. Sa structure est représentée sur la figure 3.

Site cristallin	Equipoint (Wyckoff)	Symétrie	Coordonnées (Origine en $\bar{4}3m$)	Coordonnées (Origine en $\bar{3}m$)
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$\bar{4}3m$	$0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$
Lacune tétraédrique	8b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$
Site cationique octaédrique (B)	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8};$ $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8};$ $\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}; \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$	$0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$
Site anionique	32e	$3m$	$u, u, u; u, \bar{u}, \bar{u};$ $\bar{u}, u, \bar{u}; \bar{u}, \bar{u}, u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u$	$u, u, u; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u};$ $u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} - u, u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, u;$ $\bar{u}, \frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u;$ $\frac{3}{4} + u, \bar{u}, \frac{3}{4} + u;$ $\frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u, \bar{u}$

Tableau 4.1 : Tableau des coordonnées dans la structure spinelle

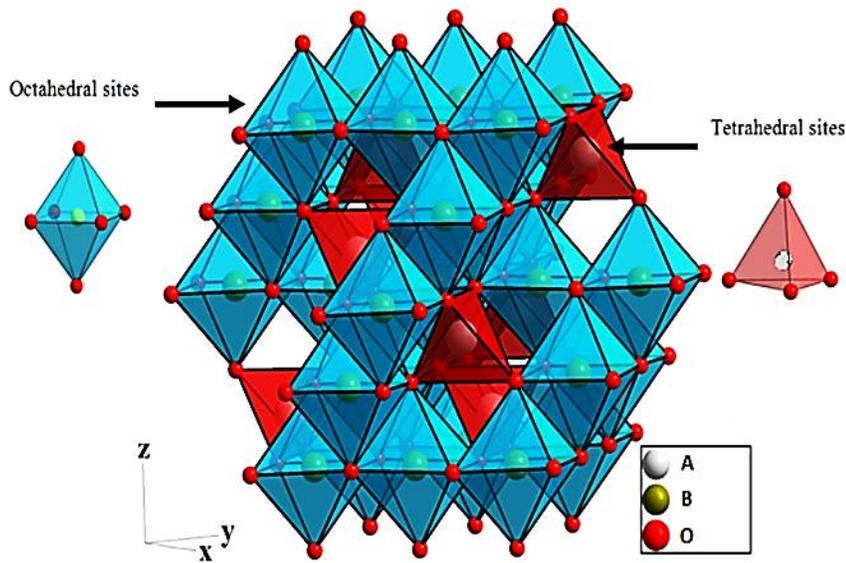


Figure 3 : Représentation spatiale du spinelle AB₂O₄ (d'après [4], [5]).

Trois paramètres servent à décrire la structure des spinelles : le paramètre d'inversion i , le paramètre anionique u qui caractérise la distorsion du réseau et le paramètre de maille a .

Le paramètre d'inversion

Les spinelles sont caractérisés par des sites à occupation mixte ayant pour conséquence une distribution des cations qui n'est pas nécessairement celle de la structure parfaite. Par exemple, un cation divalent qui préférentiellement doit occuper un site tétraédrique (plus petit), peut occuper un site octaédrique (plus grand) préférentiellement occupé par un cation trivalent et inversement. Pour quantifier cette distribution non équivalente des cations sur les sites, on utilise ce qu'on appelle le « paramètre d'inversion » (appelé aussi taux d'inversion), noté x . Il représente la proportion ou le taux d'occupation de cations B présents sur les sites tétraédriques. Si on note entre parenthèses les ions des sites tétraédriques et entre crochets ceux des sites octaédriques, on peut écrire la formule chimique sous la forme :



On peut classer les spinelles en trois grandes familles en fonction de leur paramètre d'inversion :

- Les spinelles normaux (ou directs), pour lesquels le paramètre d'inversion est nul ou proche de zéro c.-à-d. tous les cations A occupent les sites tétraédriques. On trouve par exemple FeAl_2O_4 , MgAl_2O_4 ou ZnFe_2O_4 .

- Les spinelles inverses (ou indirects), pour lesquels le paramètre d'inversion est égal ou proche de 1, où la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques. Parmi ceux-ci on trouve MgFe_2O_4 , Fe_3O_4 ou CuFe_2O_4 .

- Les spinelles mixtes, pour lesquels les cations A et B se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques comme par exemple CoMn_2O_4 ou CuAl_2O_4 . Un paramètre d'inversion de 2/3 correspond à une distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques.

Le paramètre anionique

Le paramètre anionique décrit la position des anions O^{2-} dans le réseau, et est noté u . Que ce soit avec une origine en -43m ou en -3m , le premier atome d'oxygène a pour coordonnées (u, u, u) . Il vaut 0.25 pour une origine en -3m et 0.375 pour une origine en -43m . Les anions s'écartent de cette position suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Outre la position des atomes d'oxygènes, le paramètre u sert donc également à quantifier la distorsion du réseau d'oxygène. Le paramètre anionique évolue avec le paramètre d'inversion. Une relation linéaire a été mise en évidence [6] pour le spinelle MgAl_2O_4 , le paramètre anionique diminuant quand le paramètre d'inversion augmente :

$$u = 0.26344 - 0.01021x$$

Dans notre contexte, nous avons analysé deux types d'échantillons de spinelle : un spinelle normal (**Hercynite : FeAl_2O_4**) et un spinelle inverse (**Magnésioferrite : MgFe_2O_4**). L'intérêt de l'étude étant d'utiliser la sensibilité du paramètre d'inversion à la variation de température, on verra au paragraphe suivant comment un modèle thermodynamique [7] [8] permet de relier le paramètre d'inversion i à l'énergie libre de Gibbs, pour en déduire, in fine une courbe $T=f(x)$ à l'équilibre.

1.2.2 Relation entre distributions cationiques et cinétique des phénomènes de diffusion

1.2.2.1 Cas des pyroxènes

Le Fe et le Mg étant des éléments très présents sur terre, l'étude de leur diffusion dans les minéraux de silicates permet d'améliorer la compréhension des processus géologiques. Par exemple, la diffusion du Fe et du Mg dans les minéraux silicates est intéressante pour déterminer la température de fermeture (de figeage des processus de diffusion) des géothermomètres et pour déterminer l'échelle de temps de divers procédés tels que l'ascension du magma, le refroidissement des flux de lave et l'éruption d'un volcan [9], [10], [11], [12]. Il est également pertinent pour les études de nombreux problèmes physique et chimiques à l'intérieur de la terre comme les mécanismes de réaction des minéraux [13]. Un exemple de minéral d'intérêt présentant une diffusion Fe-Mg est le pyroxène.

La composition chimique des pyroxènes est liée via un diagramme de phase à la pression et à la température de formation. Les phénomènes de diffusion qui se produisent à l'intérieur de ces minéraux sont également fonction du temps, de la pression et de la température. Dans les orthopyroxènes, la répartition des cations Fe^{2+} et Mg^{2+} sur les sites non équivalents M1 et M2 de la structure peut être utilisée comme marqueur de l'histoire thermique du minéral. Dans les années 80 [14], [13], Ganguly et Tazzoli entreprirent des études pour caractériser la cinétique des phénomènes de diffusion dans les pyroxènes afin de remonter à la température et à la vitesse de refroidissement des roches terrestres ou extraterrestres.

L'étude de la cinétique des phénomènes de diffusion dans les pyroxènes nécessite de déterminer avec précision la distribution des cations sur les sites. Des études d'affinements de structure par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer (couplées à une analyse microsonde) [15] ont été entreprises afin de déterminer la répartition des cations sur les sites en fonction de la température. Ces études ont été faites initialement sur des matériaux synthétiques (poudres et monocristaux) de composition bien définie afin de minimiser la complexité du système. Plus tard des échantillons naturels ont été analysés [16].

1.2.2.2 Cas des spinelles

Les études sur les spinelles AB_2O_4 proviennent d'une part du fait que sa structure peut accueillir un très grand nombre de cations de valence différents et d'autre part du fait que l'état d'oxydation du fer reflète les conditions dans lesquelles le spinelle cristallise (et par voie de conséquence la roche l'accueillant). De nombreuses propriétés intéressantes (magnétiques, électriques, etc...) [17], [18] résultent de cet état d'oxydation, mais également

de la capacité de la majorité des cations à se répartir dans les sites (octaédriques et tétraédriques) sous l'effet de la température, la pression et la fugacité de l'oxygène. Ceci fait des spinelles des matériaux pouvant être utilisés pour la construction de géothermomètres minéraux, de géobaromètres ou de capteurs de fugacité de l'oxygène.

En raison de la complexité chimique observée dans les spinelles naturels, des matériaux synthétiques, de compositions bien définies, ont d'abord été analysés. Malgré ces précautions les poudres synthétiques sont encore difficiles à caractériser en termes de composition chimique, car suivant leurs conditions de synthèse, elles peuvent être affectées par un ratio variable entre les cations A et B, la présence de lacunes et donc des écarts à la stœchiométrie idéale [19]. De nombreuses recherches ont été faites sur des poudres synthétiques et les résultats d'affinements de structure par diffraction des rayons X (couplée à la microsonde électronique) obtenus sont difficilement comparables entre eux [6], [20]. Afin de palier à ce problème il est intéressant d'utiliser des monocristaux synthétiques, aux vues de la haute précision qu'ont les méthodes de caractérisation sur monocristaux. En utilisant la méthode de croissance par flux [21], Andreozzi et *al.* obtiennent des monocristaux de spinelles dit « 2-3 » (cations A divalent et B trivalent) en mélangeant des poudres de spinelles stricto-sensu (MgAl_2O_4) à des solutions solides d'hercynite (FeAl_2O_4) ou de Magnésioferrite (MgFe_2O_4). Des analyses chimiques par microsonde électronique, des affinements de structure par diffraction des rayons X et des caractérisations spectroscopiques peuvent être réalisés sur le même monocristal. De plus, des études de spectroscopie Mössbauer ont permis de différencier le fer sur les sites tétraédriques du fer présent sur les sites octaédriques [22]. La présence de Fe^{3+} dans les échantillons d'hercynite (FeAl_2O_4), provenant de l'oxydation du Fe^{2+} a pu être révélée, malgré des croissances sous vide secondaire. Cette présence du Fe^{3+} provoque des écarts à la stœchiométrie dans les spinelles pouvant modifier leur équilibre thermodynamique et la cinétique des mécanismes de diffusion [23], [24], [25], [19].

Par ailleurs, l'équilibre intra cristallin dans les spinelles est sensible à la température et la vitesse de refroidissement lors de la synthèse. Cette sensibilité à la température fait des spinelles un matériau pouvant nous renseigner sur l'histoire thermique de la roche hôte. Elle se caractérise par le paramètre « d'inversion ». Des études ont été entreprises pour déterminer expérimentalement l'évolution à l'équilibre du paramètre d'inversion en fonction de la température [26], [7] et la comparer avec celle issues des modèles thermodynamiques élaborés par O'Neill, Navrotsky et Kleppa [27], [28].

Des incohérences ont été observées à haute température (>1000°C). Elles se justifient par le fait que la cinétique de l'arrangement des cations dans les spinelles est suffisamment rapide pour permettre un certain degré de redistribution des cations au cours de la trempe. Des incohérences ont été aussi observés à basse température (<650°C). Elles sont toujours liées au fait que pendant la chauffe, le système se déplace vers un état d'équilibre à partir d'un état relativement désordonné obtenu après la trempe lors de la synthèse.

Ces incohérences apparentes peuvent être contournées par des mesures in-situ. Pour des spinelles contenant les cations Mg et Al la diffraction des Rayons X (interaction avec le nuage électronique) n'est pas utilisable car les numéros atomiques sont trop proches. La diffraction des neutrons est alors utilisée où les neutrons interagissent directement avec le noyau des atomes. Cette technique de caractérisation a aussi l'avantage d'être de haute précision pour les mesures in-situ, grâce à la rapidité d'enregistrement du diffractogramme. Avec la diffraction des neutrons, on réduit aussi la durée de recuit à haute température de l'échantillon minimisant donc ainsi la probabilité d'introduction de défauts ponctuels [29], [30].

Quelle que soit la technique de caractérisation utilisée pour déterminer la distribution des cations dans les sites des échantillons de pyroxènes et spinelles, elle doit être suffisamment sensible pour pouvoir remonter au passé thermique du minéral. Ce passage, distribution des cations à l'équilibre vers l'histoire thermique, se fait via des modèles thermodynamiques que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

1.3 Thermodynamique de la distribution des cations à l'équilibre.

La thermodynamique de la distribution des cations a été présentée il y a près d'un demi-siècle par Callen (1956). Elle a été aussi résumée par Navrotsky et Kleppa (1967) [17], ainsi que par O'Neill et Navrotsky (1983) [18]. Ils ont pu montrer qu'à une distribution des cations à l'équilibre on peut associer une température. La description qui en est faite ici reprend celle de Putnis [31]. En considérant un mélange pour lequel la réaction de mise en ordre est connue, l'énergie libre ΔG est donnée par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Où ΔH et ΔS représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange de la solution solide. L'entropie sera donnée par la somme entre l'entropie de mélange pour une configuration ordonnée et l'entropie de mélange pour une configuration désordonnée. Il en est de même pour l'enthalpie.

$$\Delta H = \Delta H_{ord} + \Delta H_{désord} \quad \Delta S = \Delta S_{ord} + \Delta S_{désord}$$

Il s'agit maintenant ici de déterminer ces termes thermodynamiques en fonction de la répartition des cations sur les sites. En supposant x comme un paramètre caractérisant la distribution des cations sur les sites de la solution solide, on a à l'équilibre :

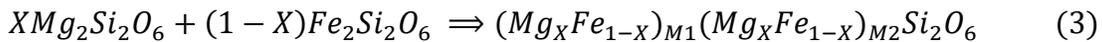
$$\frac{\partial \Delta G}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad T = f(x) \quad (2)$$

Ainsi pour une distribution des cations à l'équilibre x correspond une valeur de la température.

1.3.1 Cas des pyroxènes : exemple de l'orthopyroxène

L'orthopyroxène de formule $(Mg_xFe_{1-x})_2Si_2O_6$ présente (figure2) deux types de sites atomiques non-équivalents : les sites M1 qui se situent entre les sommets de tétraèdres SiO_4 opposés et les sites M2, plus grands, qui sont entre les bases de ces tétraèdres. Les cations Mg^{2+} et Fe^{2+} se répartissent de façon non-équivalente sur les sites. A haute température l'entropie l'emporte, le fer et le magnésium occupent les deux sites indifféremment. La mise en ordre entre le fer et le magnésium peut être considérée en deux étapes afin de déterminer les termes thermodynamiques (ΔH et ΔS) de l'énergie libre de Gibbs. La première est liée au mélange i.e. à la formation de la solution solide complètement désordonnée. La seconde est liée à l'échange du Mg et Fe sur les sites M1 et M2, i.e. la mise en ordre Fe-Mg. Pour chaque partie on va donc définir l'entropie et l'enthalpie afin de déterminer l'énergie libre de Gibbs.

La première étape est décrite par la réaction suivante :



Où la proportion de Mg et de Fe sur chaque site est le même que le rapport global de Mg / Fe. L'entropie configurationnelle associée à cette solution solide complètement désordonné est donnée par :

$$\Delta S_1 = -2R\{X \ln X + (1 - X) \ln(1 - X)\} \quad (4)$$

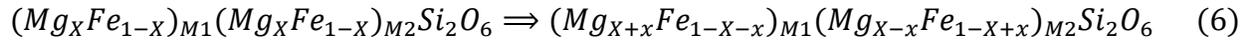
Avec R la constante universelle des gaz parfaits, $X = X_{M1}^{Mg} + X_{M2}^{Mg}$

Ici nous faisons l'hypothèse qu'on a un mélange idéal i.e. que l'enthalpie de mélange est nulle : $\Delta H_1 = 0$.

La deuxième étape est décrite par la réaction de mise en ordre suivante :



La formation d'une solution solide ordonnée peut être décrite par la réaction :



L'entropie de configuration associée à la réaction de mise en ordre est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta S_2 = & -R[(X+x) \ln(X+x) \\ & + (1-X-x) \ln(1-X-x) + (X-x) \ln(X-x) \\ & + (1-X+x) \ln(1-X+x)] \end{aligned} \quad (7)$$

Avec x la fraction supplémentaire de fer (respectivement du magnésium) qui occupe les sites $M2$ (respectivement $M1$) du fait de la réaction de mise en ordre.

L'enthalpie de mise en ordre est donnée par :

$$\Delta H_2 = x \Delta H_{exch} \quad (8)$$

Où ΔH_{exch} est l'énergie d'échange associée à la réaction de mise en ordre. La répartition de fer se faisant préférentiellement sur les sites $M2$, l'enthalpie d'échange de la réaction ΔH_{exch} est négative dans le sens de la réaction (5).

En considérant la première et la seconde étape, l'entropie de configuration ΔS est égale à la différence d'entropie de mélange entre la configuration partiellement ordonnée et la configuration désordonnée.

Soit : $\Delta S = \Delta S_2 - \Delta S_1$

$$\begin{aligned} \Delta S = & -R[(X+x) \ln(X+x) \\ & + (1-X-x) \ln(1-X-x) + (X-x) \ln(X-x) \\ & + (1-X+x) \ln(1-X+x)] + 2R[(X \ln X + (1-X) \ln(1-X))] \end{aligned} \quad (9)$$

L'enthalpie quant à elle est donnée par : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = x \Delta H_{exch}$ (10)

On peut donc ainsi déterminer l'énergie libre de Gibbs à l'équilibre

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial x} = \Delta H_{exch} + RT \ln \frac{(X+x)(1-X+x)}{(X-x)(1-X-x)} = 0 \quad (11)$$

Soit encore :

$$\frac{dG_{ord}}{dx} = \Delta H_{exch} + RT \ln \frac{X_{M2}^{Fe} X_{M1}^{Mg}}{X_{M1}^{Fe} X_{M2}^{Mg}} = 0 \quad (12)$$

Le terme $\frac{X_{M2}^{Fe} X_{M1}^{Mg}}{X_{M1}^{Fe} X_{M2}^{Mg}}$ est la constante d'équilibre donnée par la réaction (6). Cette constante exprime la distribution des cations à l'équilibre thermique. On peut donc écrire :

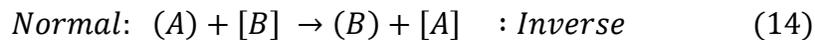
$$\Delta H_{exch} = -RT \ln K \quad (13)$$

La valeur de l'enthalpie d'échange définit donc à une température donnée une distribution des cations à l'équilibre. Connaissant cette valeur on peut tracer les distributions des cations Fe-Mg à l'équilibre en fonction de la température et de la composition du cristal.

La figure 4 montre la distribution dans l'orthopyroxène pour une enthalpie d'échange constante approximée à 15kJ/mol (Putnis, 1992). Par exemple à 800°C et pour un orthopyroxène contenant 50% de fer, le taux d'occupation du fer sur les sites M1 est de 30% alors qu'il est seulement de 17% à 300°C.

1.3.2 Cas des spinelles

Soit un spinelle AB_2O_4 réécrit sous la forme $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$, où A et B sont des cations divalent et trivalent respectivement, x le paramètre d'inversion des cations sur les sites (les parenthèses représentant les deux types de sites, soit $()$ pour les sites tétraédriques et $[]$ pour les sites octaédriques). On écrit la réaction d'échange suivante :



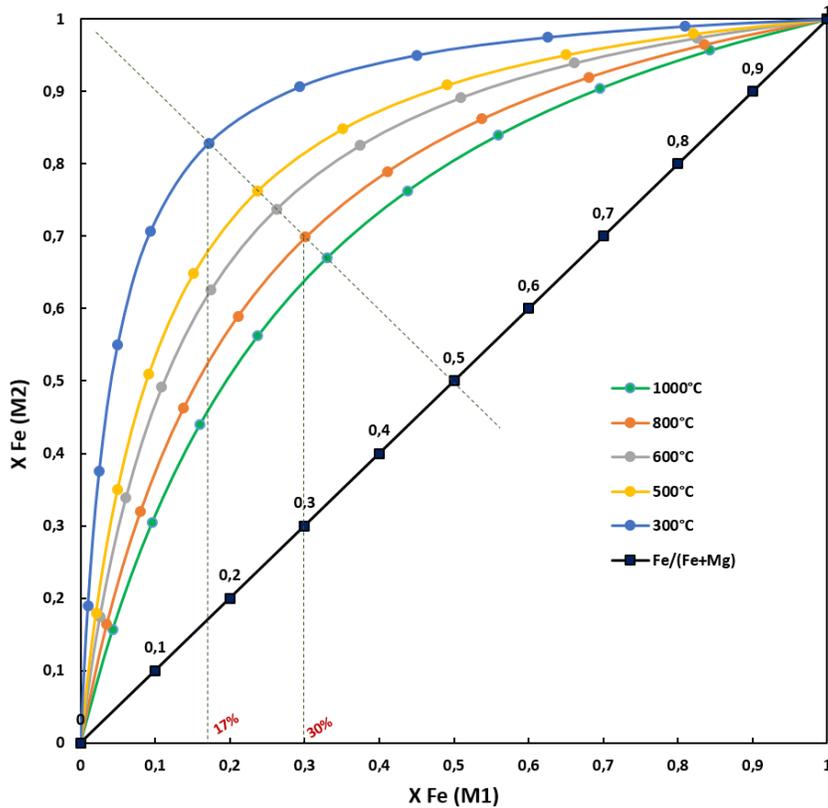


Figure 4 : Distribution des cations dans l'orthopyroxène pour une enthalpie d'échange constante approximée à 15kJ/mol (Putnis, 1992).

Cette réaction représente l'inversion d'un spinelle AB_2O_4 initialement normal. En considérant que le processus de désordre implique un site tétraédrique et un site octaédrique, on peut définir les termes thermodynamiques (ΔH et ΔS) de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la distribution des cations. Supposons un mélange d'ions complètement désordonné, l'entropie de mélange est donnée par :

$$\Delta S = -R \sum b^s N_i^s \ln N_i^s \quad (15)$$

Où N_i^s est la fraction de l'atome i dans le site s , et b^s est le nombre de sites de type s par unité formulaire.

Soit :
$$\Delta S = -R \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x + x \ln \left(\frac{x}{2} \right) + (2-x) \ln \left(1 - \frac{x}{2} \right) \right] \quad (16)$$

L'enthalpie est quant à elle donnée par une fonction non-linéaire quadratique [27], [28] :

$$\Delta H = \alpha x + \beta x^2 \quad (17)$$

α et β étant des constantes dépendant du type de spinelle.

L'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

$$\Delta G = \alpha x + \beta x^2 + RT \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x + x \ln \left(\frac{x}{2} \right) + (2-x) \ln \left(1 - \frac{x}{2} \right) \right] \quad (19)$$

A l'équilibre on a : $\partial \Delta G / \partial x = 0$

Soit :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial x} = \alpha + 2\beta x + RT \ln \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = 0$$

$$\Rightarrow -RT \ln \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \alpha + 2\beta x \quad (20)$$

Les valeurs de α et β de l'enthalpie de mélange définissent donc à une température donnée une distribution des cations à l'équilibre. Connaissant ces valeurs on peut tracer les distributions des cations A-B à l'équilibre en fonction de la température et de la composition du cristal.

La figure 5 montre des résultats expérimentaux (Mössbauer (cercles ouverts) et DRX (carrées)) de la distribution des cations dans un spinelle de Magnésioferrite $MgFe_2O_4$ en fonction de la température [19]. Les valeurs de α et β sont celles pour lesquelles le modèle thermodynamique de l'équation (20) correspond le mieux avec les courbes expérimentales. Ces valeurs ont pu être évaluées à [19]:

$$\alpha \approx 26.6 \pm 0.4 \text{ KJ/mol} \text{ et } \beta \approx -21.7 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$$

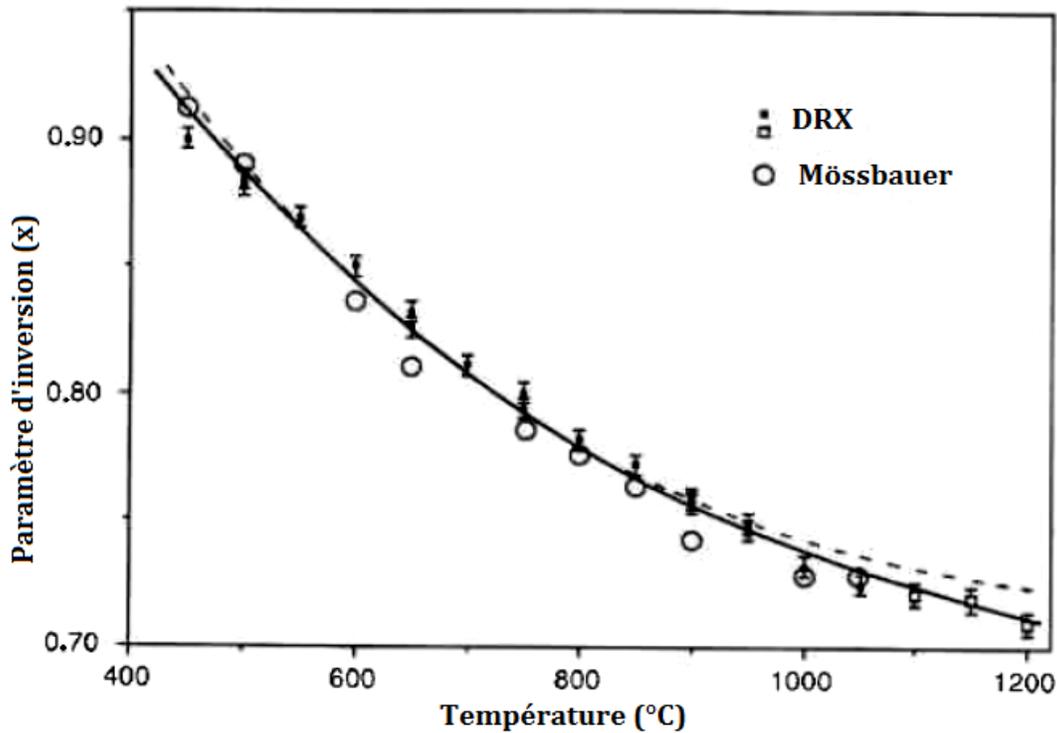


Figure 5 : Evolution du paramètre d'inversion dans un spinelle de Magnésioferrite $MgFe_2O_4$ en fonction de la température à l'équilibre [19]. La courbe en tirets représente le modèle thermodynamique pour lequel l'excès d'entropie de mélange non configurationnelle n'a pas été ajouté ; ce modèle n'est pas adapté pour des températures supérieures à 1000°C . La courbe en trait plein où un excès d'entropie de mélange non-configurationnelle a été ajouté représente le modèle parfait.

Sur la figure 5, on visualise (en trait interrompu) la courbe représentant ce modèle thermodynamique pour ces valeurs de α et β . On remarque ainsi que pour des températures supérieures à 1000°C il y a un léger écart (mauvais fit) entre le modèle et les données expérimentales. Un modèle thermodynamique meilleur que le précédent s'obtient en ajoutant à l'équation (20) un terme d'entropie de mélange non-configurationnelle. On obtient donc l'équation suivante :

$$-RT \ln \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \alpha + 2\beta x + \sigma T \quad (21)$$

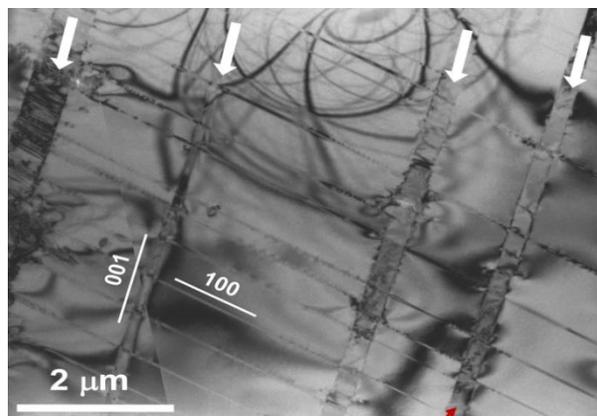
où σT est l'excès d'entropie de mélange non-configurationnelle et σ une constante.

Pour des valeurs de $\alpha \approx 16.9 \pm 5.6 \text{ KJ/mol}$, $\beta \approx -17.3 \pm 2.5 \text{ KJ/mol}$ et $\sigma \approx -2.67 \pm 1.52 \text{ KJ/mol}$, le modèle thermodynamique de l'équation 21 (courbe en trait plein sur la figure 5) rend très bien comptes des données expérimentales ; même pour des températures supérieures à 1000°C.

A partir donc de l'équation 20 ou 21 on voit que pour une distribution des cations à l'équilibre on définit une température. Cette température est aussi appelée température de « fermeture » du système, i.e. la température à laquelle le système se fige dans un état d'ordre ou de désordre.

1.4 Problématique

Ce type d'études structurales par diffraction des rayons X et neutrons a déjà été entrepris avec succès dans le but de déterminer l'histoire thermique d'un minéral à partir de la répartition des cations sur les sites mais sur des échantillons de taille millimétrique voir micrométrique. Cependant, dans quelques cas, la répartition cationique mesurée n'était pas compatible avec la vitesse de refroidissement des objets étudiés. Par exemple, il a été signalé une cinétique anormale de l'interdiffusion Fe-Mg dans certains orthopyroxènes riche en calcium provenant d'une météorite. Ceci s'explique par la présence de défauts microstructuraux tels que des variations locales de composition chimique, la présence de lamelles d'exsolutions (figure 6) et d'abondantes zones de Guinier Preston (GP) [32], [33], [34].



Lamelles d'exsolutions

Figure 6 : Présence de lamelles d'exsolutions dans la microstructure d'un pyroxène calcique [Credit H. Leroux].

Pour tenir compte de ces différentes caractéristiques microstructurales, il faut aller chercher l'information à une échelle sub-micrométrique, d'où la nécessité de gagner en résolution spatiale. La diffraction électronique possible à une échelle nanométrique s'impose alors. Cependant les analyses structurales à partir des données de diffraction électronique sont fortement limitées par la nature « dynamique » de la diffraction électronique, associée à des interactions électrons/matière beaucoup plus fortes (un facteur 10^6) que les interactions rayons X/matière ou neutrons/matière.

Récemment, avec les nouveaux développements en microscopie électronique en transmission (à savoir, la précession [35], la tomographie [36], [37]) et les travaux de L. Palatinus et *al.*, sur la prise en compte des effets dynamiques dans le calcul de l'intensité diffractée lors d'un affinement de structure, ce type d'étude devient envisageable. Des études d'affinements de structures en diffraction des électrons [38] couplées à la précession électronique (PED en axe de zone) [39], [38] et à la tomographie (PEDT) [40], [41] ont déjà vu le jour sur des échantillons de Ni_2Si , Orthopyroxène, PrVO_3 , Kaolinite et Mayenite. Dans le cas des échantillons d'orthopyroxène, l'étude a permis la détermination de l'occupation des cations Mg et Fe sur les sites M1 et M2 de la structure.

Dans ce travail de thèse, nous allons chercher à utiliser une structure qui présente les mêmes propriétés géothermiques que celles des orthopyroxènes et dans laquelle on peut faire varier beaucoup de cations. Le choix des spinelles a été fait car ils sont à priori simple sur le plan de la cristallographie, mais peuvent être beaucoup plus ouvert sur le plan de la composition chimique. Ainsi comme avec la diffraction des rayons X et des neutrons qui ont déjà montré tout leur potentiel, il s'agit d'utiliser la diffraction des électrons pour déterminer la distribution des cations sur les sites mixtes des structures spinelles, mais aussi de poursuivre les études déjà engagées en laboratoire sur les orthopyroxènes. Le but est ici d'optimiser l'applicabilité de la méthodologie d'affinement de structure en utilisant la diffraction des électrons. Pour cela, des échantillons synthétiques de spinelles types (MgFe_2O_4 et FeAl_2O_4) ont été choisis, dans lesquels on peut faire varier le taux d'inversion en fonction de la température. Sur ces échantillons modèles, on essayera de comprendre s'il y a des situations plus ou moins favorables (méthodes d'amincissement des lames minces, sélections des réflexions, prise en compte de la composition chimique) à l'optimisation de l'affinement dynamique. Une fois la méthode optimisée, nous chercherons à estimer sa sensibilité et sa précision, l'objectif final étant de savoir si cette précision est suffisante pour remonter au passé thermique des échantillons.

Chapitre 2 : Résolution de structure et Outils expérimentaux

Sommaire

2.1	Diffraction et réseau cristallin	31
2.1.1	Interaction rayonnement/matière	31
2.1.1.1	Cas des rayons X	32
2.1.1.2	Cas des électrons	32
2.1.1.3	Cas des Neutrons	32
2.1.2	Diffraction par un réseau cristallin	32
2.1.2.1	Le réseau cristallin	32
2.1.2.2	Conditions de diffraction dans un cristal	34
2.1.3	Calculs d'amplitudes et d'intensités diffractées	35
2.1.3.1	Amplitude diffractée	35
2.1.3.2	Calculs d'intensités diffractées	37
2.1.4	Spécificité de la diffraction des électrons	38
2.1.4.1	Ecart aux conditions de Bragg : Défaut d'excitation	39
2.1.4.2	Intensité diffractée	40
2.2	Résolution de structure en diffraction des électrons	41
2.2.1	Acquisition des données	41
2.2.2	Extraction et Intégration des données	41
2.2.3	Détermination d'un modèle structural	43
2.2.4	Affinement de structure	44
2.3	Outils expérimentaux	46
2.3.1	Diffractomètres aux rayons X sur monocristal	46
2.3.2	Analyse chimique par microsonde électronique (WDS)	48
2.3.3	Microscopie électronique en transmission	50
2.3.3.1	Description générale du microscope	50
2.3.3.2	L'imagerie conventionnelle	51
2.3.3.3	La diffraction en faisceau parallèle (aire sélectionnée)	53

2.3.3.4	Le mode d'imagerie STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)	-55
2.3.3.5	Analyse chimique par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDS)	57
2.4	Préparation des échantillons	-----59
2.4.1	Synthèse des spinelles : Croissance par Flux	-----59
2.4.1.1	Magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)	-----59
2.4.1.2	Hercynite ($FeAl_2O_4$)	-----61
2.4.2	Méthodes de préparation des échantillons (FIB et broyage mécanique)	-----61
2.4.2.1	Faisceaux d'ions focalisés (Focused Ion Beam : FIB)	-----61
2.4.2.2	Broyage mécanique	-----62

2.1 Diffraction et réseau cristallin

La plupart de nos connaissances sur la structure de la matière ont été acquises par des méthodes basées sur son interaction avec les rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires. Ces rayonnements sont situés dans une gamme d'énergie étendue, allant des faibles énergies de quelques électronvolts aux hautes énergies de quelques millions d'électronvolts. Il s'agit des rayons X, des électrons, des neutrons ou des ions. Ainsi suivant la nature du rayonnement, suivant le mode d'interaction et suivant son énergie, il est possible d'obtenir diverses informations sur la structure et la chimie de la matière. Nous donnons dans cette partie quelques rappels généraux sur la diffraction des rayons X et des électrons largement utilisées dans ce travail.

2.1.1 Interaction rayonnement/matière

Pour la diffusion du rayonnement par la matière, la longueur d'onde doit être de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Considérons un rayonnement incident d'intensité I_0 , d'énergie E_0 qui interagit avec une certaine épaisseur de matière, on constate des modifications qui peuvent porter sur son intensité, son énergie et sa direction. Pour pouvoir déterminer l'énergie et la direction du rayonnement, on introduit la notion de **vecteur d'onde** \mathbf{k}_0 (de module $k_0 = 1/\lambda_0$ où λ_0 est la longueur d'onde du rayonnement). Ce vecteur d'onde nous permettra d'indiquer simultanément la direction de propagation (direction du vecteur d'onde) et la longueur d'onde, donc l'énergie. Ainsi, lors de son interaction avec la matière, le rayonnement va subir des modifications sur son intensité (absorption), son énergie (perte d'énergie) et on aura un changement du vecteur d'onde en norme et en direction (diffusion).

Notons que, dans le cas d'une absorption, si l'énergie incidente est faible, le rayonnement incident provoque simplement un changement d'orbite d'un électron. Si cette énergie est suffisante, le rayonnement incident provoque une ionisation ; si ce rayonnement est électromagnétique, on parle d'effet photoélectrique et l'électron éjecté est un photoélectron. Pour finir, si le rayonnement incident est un faisceau d'électrons, les électrons éjectés sont des électrons secondaires.

En ce qui concerne la diffusion, le rayonnement incident peut-être diffusé sans perte d'énergie, on parle de diffusion élastique. Si par contre ce rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, il perd de l'énergie, on parle dans ce cas de diffusion inélastique.

2.1.1.1 Cas des rayons X

L'interaction des rayons X avec la matière est relativement faible. Lorsque les photons X traversent la matière il y a une interaction élastique avec le nuage électronique de l'atome dans son ensemble et une interaction inélastique avec les électrons individuels du nuage électronique d'un atome.

2.1.1.2 Cas des électrons

L'interaction de la matière avec les électrons est beaucoup plus importante que celle des rayons X. De ce fait, les énergies des électrons accélérés (de l'ordre de 100 KeV) laissent prévoir des interactions avec les couches électroniques et les noyaux de la matière irradiée (aspect corpusculaire). De plus à cause de la faible longueur d'onde (de l'ordre du picomètre) des électrons accélérés sous quelques centaines de kilovolts, on observe aussi des phénomènes d'interférence liés à la périodicité du réseau cristallin (aspect ondulatoire). Comme dans le cas des rayons X, on note des interactions élastiques, si l'électron a la même énergie avant et après l'interaction, et des interactions inélastiques, si l'électron perd une partie de son énergie cinétique au cours de l'interaction.

2.1.1.3 Cas des Neutrons

Les neutrons étant des particules neutres, il n'est pas possible d'observer d'interaction coulombienne comme dans le cas des particules chargées. Ils sont d'avantage caractérisés par leur vitesse, donc leur énergie cinétique. L'interaction neutron-matière a lieu essentiellement par l'intermédiaire des noyaux atomiques.

2.1.2 Diffraction par un réseau cristallin

Le phénomène à la base de la diffraction par un cristal est la diffusion du rayonnement par les atomes. Dans le cas d'un objet diffusant périodique tel qu'un cristal, si le rayonnement a une longueur d'onde λ inférieure aux paramètres du réseau d'un cristal périodique, on observe une diffusion intense du rayonnement dans des directions discrètes : c'est la diffraction. La géométrie du phénomène étant indépendante de la nature du rayonnement, nous allons d'abord faire une présentation du réseau cristallin et nous intéresser ensuite aux conditions de diffraction.

2.1.2.1 Le réseau cristallin

Un cristal est un solide dont les constituants (atomes, molécules ou d'ions) sont assemblés de manière régulière. Cet assemblage d'atome se caractérise en générale par un motif et une période spatiale (**a**, **b**, **c** appelés également les paramètres de maille). Le motif est répété

selon un réseau et le plus petit volume élémentaire permettant de recomposer le cristal entièrement est appelée une maille. La maille se définit par les trois vecteurs unitaires \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . Chacun des sommets de la maille étant un nœud du réseau. Ces nœuds du réseau direct peuvent être regroupés en plan réticulaires. Une famille de plans réticulaires parallèles entre eux peut être représentée par les indices de Miller (hkl) .

Soit une maille donnée (figure 1), un plan réticulaire coupe chacun des trois vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} à une distance de l'origine égale respectivement à a/h , b/k , c/l .

Construisons l'ensemble des normales aux plans réticulaires : chaque normale est un vecteur \vec{n}_{hkl}^* . Le point de l'extrémité de ce vecteur est un nœud du réseau dit « réciproque » : Il est indexé hkl comme le plan du réseau direct. Ce nœud du réseau réciproque se définit à l'aide du vecteur $\vec{n}_{hkl}^* = h\vec{a}_{hkl}^* + k\vec{b}_{hkl}^* + l\vec{c}_{hkl}^*$, avec \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* les trois vecteurs unitaires du réseau réciproque. \vec{n}_{hkl}^* ayant pour module $1/d_{hkl}$ où d_{hkl} est la distance interréticulaire.

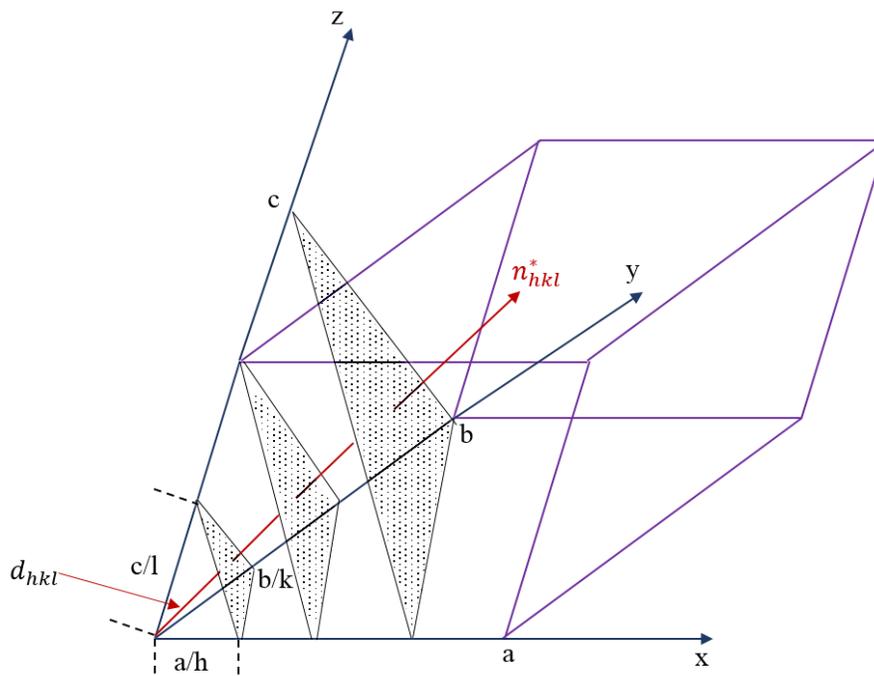


Figure 1 : Famille de plans réticulaires (hkl) et équidistance d_{hkl}

2.1.2.2 Conditions de diffraction dans un cristal

Considérons une onde plane incidente de vecteur d'onde \vec{k}_0 , se réfléchissant sur un cristal dont les plans réticulaires successifs sont séparés par une distance d_{hkl} (figure 2). Pour observer une intensité diffractée dans la direction θ , il faut que les interférences entre les rayons successifs soient constructives, c'est-à-dire que le déphasage entre les rayons successifs doit être multiple de 2π . Ceci revient à dire que la différence de marche entre deux rayons successifs (la différence de longueur de trajet) doit être un multiple de leur longueur d'onde λ . On a alors la relation dite « loi de Bragg » (avec n entier naturel non nul) qui est définie par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Avec $n=1$ dans la pratique où on utilise en général le premier ordre de la diffraction. Ainsi lors d'une expérience de diffraction, uniquement les familles de plans atomiques (hkl) satisfaisant la loi de Bragg vont diffracter. Les conditions de diffraction d'un réseau cristallin sont souvent vérifiées simplement à l'aide de la construction d'Ewald (figure 3).

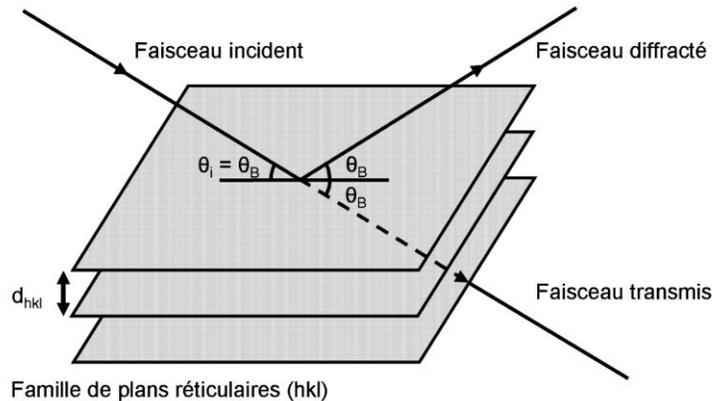


Figure 2 : Réflexion sélective de Bragg sur une famille de plans réticulaires (hkl). Le faisceau incident faisant un angle θ_i satisfaisant la loi de Bragg, il y a réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires amenant à l'émergence d'un faisceau diffracté. [Exemple J. P Morniroli, LACBED 1998].

Soit une sphère de rayon $1/\lambda$, et le cristal diffractant placé en son centre : le centre de la sphère est l'origine du réseau direct du cristal (figure 3). Une famille de plan (hkl) se trouve en incidence de Bragg dans la direction \vec{k} si et seulement si le vecteur de diffusion $\vec{k} - \vec{k}_0$ (\vec{k}_0

étant la direction du faisceau incident) correspond à un vecteur du réseau réciproque $\vec{g}_{hkl} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Le vecteur $\vec{O^*M}$ ($\vec{k} - \vec{k}_0$) est normal au plan (hkl) et a pour module :

$$|\vec{O^*M}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d} \quad (2)$$

Ainsi, on retient que, chaque fois qu'un point de la sphère coïncide avec un nœud du réseau réciproque, la famille de plans correspondante se trouve en incidence de Bragg et il y'a diffraction.

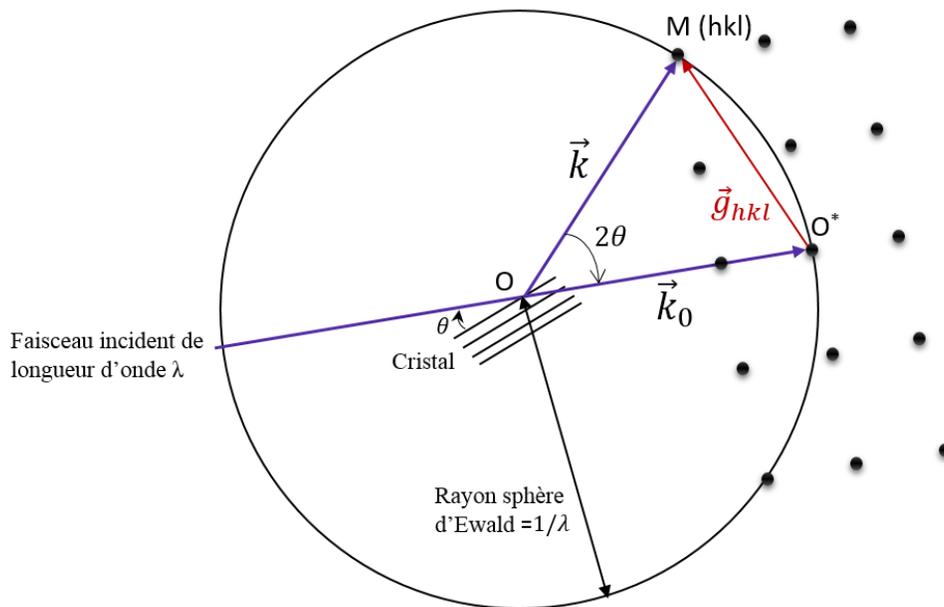


Figure 3 : Schéma représentant la construction d'Ewald

2.1.3 Calculs d'amplitudes et d'intensités diffractées

2.1.3.1 Amplitude diffractée

L'amplitude diffractée correspondant à une interaction rayonnement/matière diffusant suivant un vecteur de diffraction \vec{g} donnée par :

$$A(\mathbf{g}) = \int f(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{g}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

Avec $\mathbf{r}(x, y, z)$ le vecteur position et $f(\mathbf{r})$ le pouvoir diffusant en \mathbf{r} de la matière. Ce pouvoir diffusant s'exprime en fonction des facteurs de diffusion atomique $f_j(\mathbf{g})$, dépendant de la

nature de l'interaction rayonnement/matière. Pour l'ensemble d'un cristal infini, chaque atome de l'échantillon va apporter sa contribution et l'amplitude diffusée ne sera non nulle que pour des directions discrètes de l'espace. Dans le cas de la diffraction à l'infini, l'amplitude diffusée correspond à la transformée de Fourier du pouvoir diffusant de l'objet diffractant. Ainsi, l'amplitude complexe diffractée par un réseau cristallin s'exprime à partir des amplitudes f_j diffusées par les atomes j du motif :

$$A(\mathbf{g}) = \sum_j f_j(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{g}} \quad (4)$$

Si on suppose que l'amplitude diffusée est très faible vis-à-vis de l'amplitude incidente, les hypothèses suivantes peuvent être prises :

- En considérant l'absorption comme négligeable, l'amplitude incidente est la même pour toutes les mailles du cristal
- Il n'y a pas de diffusion secondaire ou multiple.
- Il n'y a pas d'interaction mutuelle entre l'onde incidente et l'onde diffusée.

Ces hypothèses ne sont autres que les approximations fondamentales de la théorie cinématique.

L'amplitude totale diffusée par le cristal peut se dissocier en un produit de deux termes :

- Le premier terme $F_{hkl}(\vec{g})$, appelé facteur de structure ou amplitude diffusée par une maille. Il rend compte du déphasage entre atomes de la maille et est indépendant de la taille du cristal.
- Le second terme $L(\vec{g})$, appelé facteur de forme du cristal dépend des dimensions ou de la forme du cristal. Il rend compte du déphasage entre les mailles et est indépendant de la structure.

L'amplitude diffractée s'écrit :

$$A(\vec{g}) = \sum_j f_j(\vec{g}) e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{g}} = F_{hkl}(\vec{g}) L(\vec{g}) \quad (5)$$

$$A(\vec{g}) = \sum_j f_j(\vec{g}) e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{g}} = F_{hkl}(\vec{g}) \sum_m e^{i\vec{r}_m \cdot \vec{g}} \quad \text{avec } \vec{r}_j = \vec{r}_n + \vec{r}_m$$

Avec :

$$L(\vec{g}) = \sum_m e^{i\vec{r}_m \cdot \vec{g}} \quad (6)$$

Et

$$F_{hkl}(\vec{g}) = \sum_n f_n(\vec{g}) e^{i\vec{r}_n \cdot \vec{g}} = \sum_n f_n(\vec{g}) e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (7)$$

$f_n(\vec{g})$ étant dépendant de la nature d'interaction rayonnement/matière.

Dans le cas rayons X où le rayonnement est diffusé par le nuage électronique de l'atome et la contribution du noyau est négligeable, le facteur de diffusion noté $f_n^X(\vec{g})$ est donné par :

$$f_n^X(\vec{g}) = \int \rho_n(\vec{r}) e^{-i(\vec{r}_n \cdot \vec{g})} dv \quad (8)$$

Avec $\rho_n(\vec{r})$ la densité électronique d'un atome n .

En général, il est plus commode d'exprimer le facteur de diffusion atomique comme une fonction de $\sin \theta / \lambda$. On a d'après le modèle de Doyle et Turner [42] l'expression analytique suivante :

$$f_n^X\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_j^4 a_j e^{-ib_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} + c \quad (9)$$

Lorsque $\theta = 0$, la valeur de la somme est égale au nombre d'électrons de l'atome n et de numéro atomique $f_n^X(0) = Z_n$. Les valeurs a_j , b_j et c peuvent être retrouvées dans les tables internationales de cristallographie [3].

2.1.3.2 Calculs d'intensités diffractées

La nature du rayonnement définit le mode d'interaction et par conséquent l'intensité de diffraction. Ainsi pour une interaction rayonnement matière faible, l'approximation ou théorie cinématique est généralement utilisée pour le calcul de l'amplitude diffractée (comme décrit précédemment) et par conséquent pour calculer les intensités diffractées. C'est généralement cette théorie qui est utilisée en diffraction des rayons X ou en diffraction des neutrons.

Expérimentalement, ce n'est pas l'amplitude mais l'intensité $I_{hkl}(\vec{g})$ des rayonnements qui est recueillie sur le détecteur. On a :

$$I_{hkl}(\vec{g}) = |A(\vec{g})|^2 = |F_{hkl}(\vec{g})L(\vec{g})|^2 \quad (10)$$

Notons au passage qu'on perd ici les phases des facteurs de structure, pourtant essentiels à la résolution de structure à partir des données de diffraction.

2.1.4 Spécificité de la diffraction des électrons

Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec la matière, cette dernière est la source de plusieurs émissions ondulatoires et corpusculaires. Ces émissions ou signaux se répartissent de part et d'autre de la matière. On a d'une part les signaux réémis du côté de la face d'entrée des électrons (les photons X, les électrons secondaires et rétrodiffusés) et d'autre part les signaux transmis (face de sortie) où les électrons sont diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) et inélastiquement (avec perte d'énergie). A chaque faisceaux (réémis ou transmis) est associé une technique de caractérisation qui renvoie à une information précise sur la matière. Pour des signaux réémis tels que les photons X et les électrons secondaires on dispose de technique de caractérisation comme la spectroscopie EDX et l'imagerie MEB respectivement (figure 4).

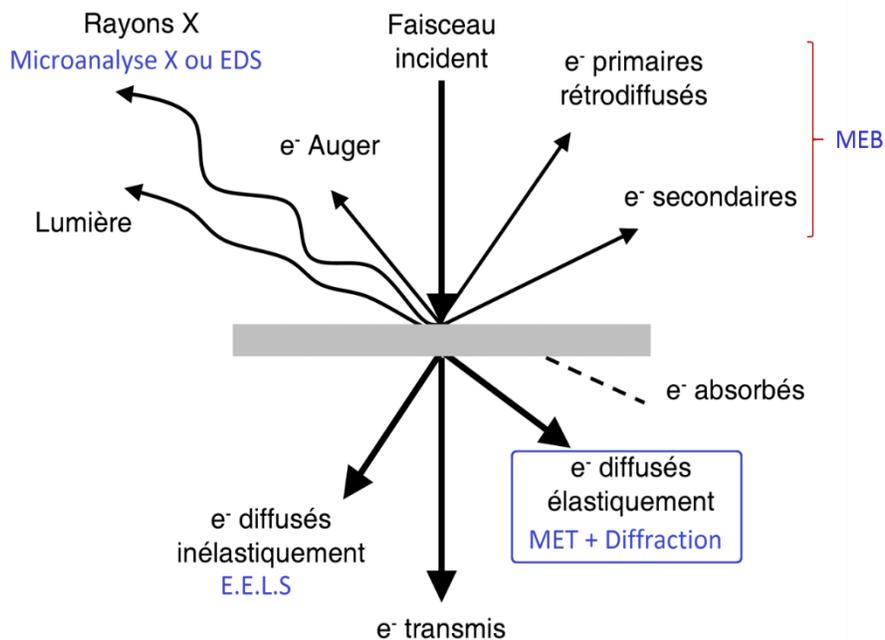


Figure 4 : Schéma mettant en évidence les différents signaux issus de l'interaction entre les électrons et la matière.

Concernant les signaux transmis, les électrons diffusés élastiquement seront utilisés pour l'imagerie MET ou la diffraction électronique, et les électrons diffusés inélastiquement seront

utilisés pour la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Nous allons par la suite porter une attention particulière à la diffraction électronique.

2.1.4.1 *Ecart aux conditions de Bragg : Défaut d'excitation*

On a vu précédemment qu'une famille de plan (hkl) se trouve en incidence de Bragg dans la direction \vec{k} si le vecteur de diffusion $\vec{k} - \vec{k}_0$ correspond à un vecteur du réseau réciproque \vec{g}_{hkl} . En diffraction électronique, cette condition est moins sévère en raison des deux spécificités suivantes :

- Premièrement le faisceau d'électrons a une très faible longueur d'onde λ (quelques picomètres) ce qui rend le rayon $R = 1/\lambda$ de la sphère d'Ewald très grand par rapport à la norme $\|\vec{g}_{hkl}\|$ des vecteurs du réseau réciproque. Il s'ensuit une très faible courbure de la sphère d'Ewald (voir figure 5a).
- Deuxièmement l'échantillon observé en diffraction électronique est très fin selon la dimension parallèle au faisceau incident. Sachant que la transformée de Fourier « inverse les dimensions », les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels mais deviennent allongés selon la direction de plus faible épaisseur de l'échantillon. Les nœuds prennent alors la forme de bâtonnets (figure 5b). On aura donc pour une orientation, plusieurs bâtonnets qui vont intercepter la sphère d'Ewald et ainsi, plusieurs diffractions auront lieu en même temps pour des angles voisins de Bragg (figure 5a). Notons que selon la nature de la famille de plans réticulaires diffractant et selon l'épaisseur de l'échantillon, la taille du bâtonnet est liée soit à $2/t$ soit à $2/\xi_g$. Avec t l'épaisseur de l'échantillon et ξ_g étant la distance d'extinction de la réflexion considérée. La distance d'extinction trouve son sens dans le cadre de la théorie dynamique (voir chapitre 3).

De ces deux spécificités, il en résulte un relâchement aux conditions de Bragg que l'on mesure par un vecteur \vec{s} « écart aux conditions de Bragg » (figure 5). Ce vecteur joint le nœud hkl à la sphère d'Ewald. Il est considéré comme positif quand il est dans le même sens que le faisceau incident et négatif dans le sens contraire. La loi de diffraction s'écrit alors:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}_{hkl} + \vec{s}$$

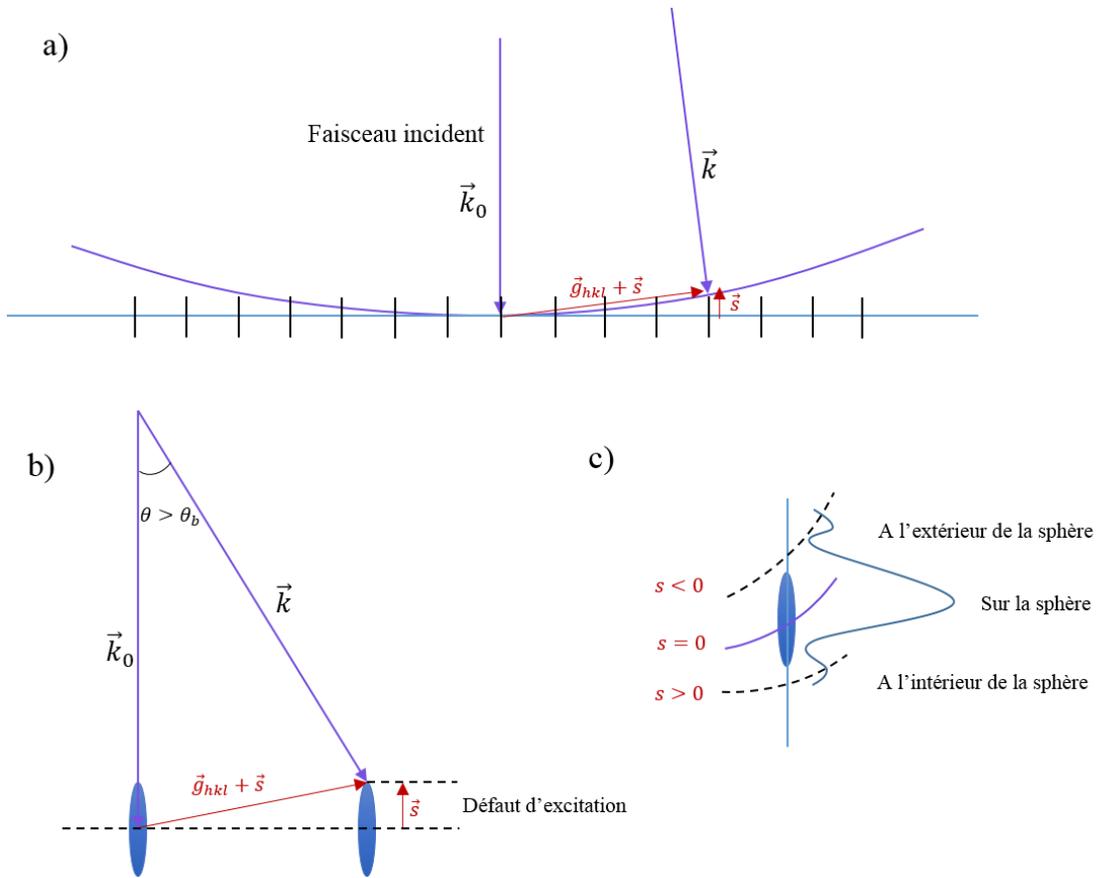


Figure 5 : Schéma montrant le relâchement aux conditions de Bragg

2.1.4.2 Intensité diffractée

Dans le cas d'un rayonnement avec les électrons, le pouvoir diffusant est lié au potentiel électrostatique du cristal. En considérant le modèle de Doyle et Turner [42], le facteur de diffusion pour les électrons noté $f_n^e(\vec{g})$ prend la forme suivante :

$$f_n^e(\vec{g}) = \frac{2m_e e^2}{4\pi h^2 \epsilon_0} \left(\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right)^2 (Z_n - f_n^x(\vec{g})) \quad (11)$$

Où m_e est la masse de l'électron, e sa charge, h la constante de Planck et $f_n^x(\vec{g})$ le facteur de diffusion atomique pour les rayons X.

L'intensité diffractée est donnée par :

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2(\vec{g}) \cdot \left(\frac{\sin \pi s t}{\pi s} \right)^2 \quad (12)$$

où le second terme du produit est le facteur de forme, $F_{hkl}(\vec{g})$ le facteur de structure, s l'écart aux conditions de Bragg et t l'épaisseur de l'échantillon. On observe que l'intensité diffractée est directement proportionnelle au carré du facteur de structure en $s = 0$.

On verra au chapitre 3 que cette expression « cinématique » n'est en fait pratiquement jamais valable en diffraction des électrons.

2.2 Résolution de structure en diffraction des électrons

La résolution de structure en diffraction des électrons est tout à fait comparable à la résolution de structure en diffraction des rayons X sur monocristal. Elle se déroule en général en quatre étapes importantes :

- L'acquisition des données
- L'extraction et l'intégration des données
- La résolution ou la détermination du modèle structural
- L'affinement de structure

Nous détaillons dans la suite les procédures et conditions opératoires spécifiques utilisés dans ce travail.

2.2.1 Acquisition des données

L'acquisition des clichés de diffraction électronique en transmission en mode précession (PEDT, détaillé au chapitre 3) a été réalisée sur un microscope TECNAI G2-20 (200 keV) équipé d'un canon LaB_6 et d'un module de précession Digistar de la société Nanomegas. Les clichés de diffraction sont enregistrés sur une camera ORIUS Ultrascan (16bit) de Gatan placée sous l'écran.

La procédure d'acquisition étant entièrement manuelle, les clichés ont été acquis sur la plus grande plage angulaire possible accessible (tout en restant dans la limite possible de tilt en alpha du microscope et du porte-objet utilisé, à savoir $\pm 55^\circ$) afin d'obtenir une complétude 3D maximum du réseau réciproque. En général pour chaque jeu de données, nous avons une centaine de clichés (91) et la durée nécessaire pour l'obtention d'un jeu de données est de 60 minutes.

2.2.2 Extraction et Intégration des données

L'extraction est analogue à celle pratiquée avec des données de diffraction des rayons X sur monocristal. Les logiciels utilisés ici pour l'extraction sont le logiciel PETS [Process Electron

Tilt Series, logiciel développé par Lukas Palatinus de L'Institut de Physique de la République Tchèque à Prague (Palatinus, 2011 ; Palatinus et al., 2013)] couplé au logiciel JANA2006 (utilisé généralement pour la résolution et l'affinement de structures cristallines en diffractions des rayons X et neutrons).

L'extraction proprement dite se déroule suivant les trois grandes étapes suivantes :

- Premièrement le logiciel PETS localise les réflexions présentes sur les différents clichés dans une limite de résolution maximale, dans notre cas nous avons fixé cette valeur à $g_{max} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ (figure 6).

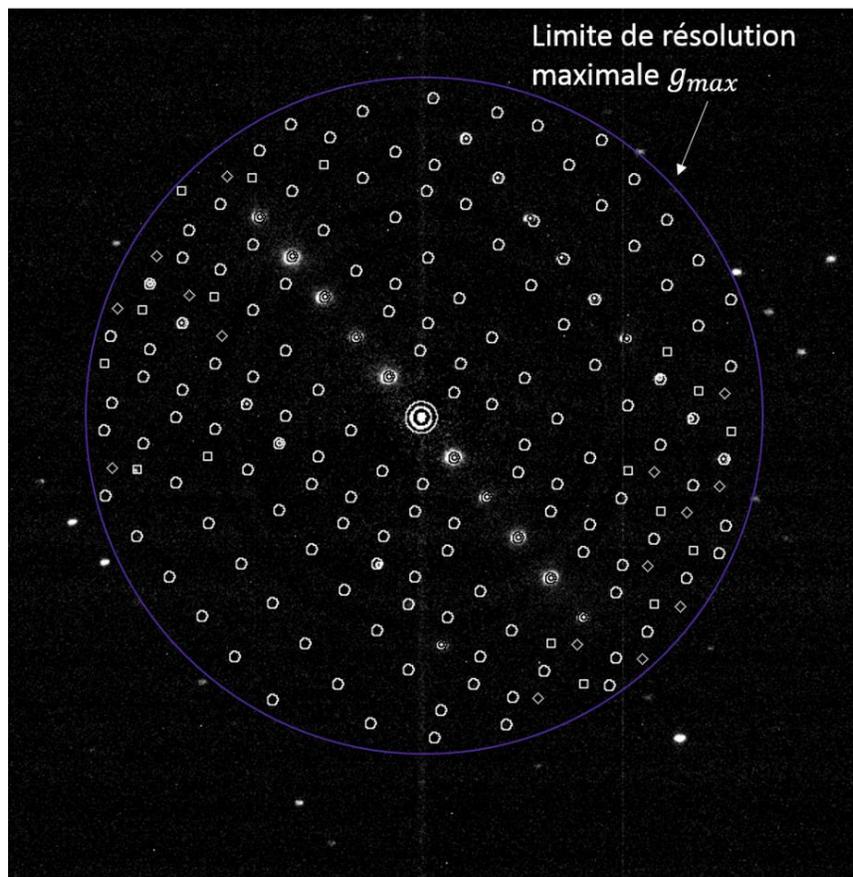


Figure 6 : Cliché de diffraction d'un jeu de données PEDT pendant l'intégration des intensités dans le logiciel PETS. La limite de résolution g_{max} pour la collecte et l'intégration des réflexions est représentée en violet. Les boîtes d'intégration sont représentées par des cercles.

- Une fois les réflexions identifiées et les différentes corrections appliquées, le logiciel PETS créé deux fichiers afin de permettre au logiciel JANA2006 de visualiser le réseau : un fichier « .xyz » qui correspond au réseau réciproque réel tel qu'enregistré et un fichier « .clust » qui correspond à un réseau réciproque beaucoup plus complet, obtenu par des additions vectorielles du réseau réciproque réel afin de compléter les zones sans réflexions du cône manquant. C'est ce fichier qui sera utilisé dans JANA2006 pour l'indexation c'est-à-dire pour la détermination des paramètres de maille $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ et donc de la matrice d'orientation, c.-à-d. l'orientation de l'échantillon dans le repère du microscope.
- Enfin en tenant compte de la matrice d'orientation et des paramètres de maille déterminé dans JANA2006, le logiciel PETS intègre les différentes réflexions présentes sur chaque cliché d'une série tiltée. Si l'intégration est faite pour une résolution et un affinement de structure utilisant l'approximation cinématique on aura en sortie une liste de réflexions hkl avec leur intensités I correspondantes et la déviation standard $\sigma(I)$ (Palatinus et al., 2013).

2.2.3 Détermination d'un modèle structural

Après l'acquisition des données et l'intégration des données, la résolution de structure consiste à trouver la position des atomes constituant la maille. Dans cette étape, l'approximation cinématique est utilisée et les intensités sont simplement associées au carré des facteurs de structure. La solution pour le modèle structural est déterminée à partir de la « densité électronique » du cristal. Cette densité s'obtient en faisant un calcul de la transformée de fourrier inverse du facteur de structure :

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \left[\sum_{hkl} |F_{hkl}| \exp(-2\pi i(hx + ky + lz - \phi_{hkl})) \right] \quad (13)$$

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \left[\sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos(2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}) \right] \quad (14)$$

Où V le volume de la maille élémentaire, h, k, l les indices de Miller et x, y, z , les coordonnées dans l'espace direct des atomes. σ est une constante d'intégration égale à $2\pi m e \lambda / h^2$, avec h , la constante de Planck, m et e la masse et la charge de l'électron, et λ la longueur d'onde. F_{hkl} est le facteur de structure de la réflexion hkl et ϕ_{hkl} sa phase.

Dans l'équation 14, l'élément inconnu est la phase ϕ_{hkl} car le facteur de structure est obtenu à partir de l'intensité mesurée. De nos jours, il existe plusieurs méthodes permettant de

résoudre le « problème de la perte de la phase » en cristallographie. On peut citer ici, les méthodes directes, la méthode de Patterson, la méthode des atomes lourds, la diffraction anormale ou du recuit simulé. Récemment (dans les années 2000) [43] [44] un algorithme itératif dit de « charge flipping » a été développé et inclus dans le programme SUPERFLIP de résolution structurale. C'est cette méthode de résolution structurale [45] qui a été utilisée dans mes travaux de thèse.

L'algorithme de « charge flipping » est un algorithme qui ne nécessite aucune connaissance préalable du type chimique des atomes, de la composition, ni-même de la symétrie du cristal. Les étapes de résolution structurale sont les suivantes :

- Tout d'abord les coefficients de Fourier complexe des facteurs de structures observés $|F_{obs}|$ sont calculés en affectant des phases aléatoires ϕ_{alea} . Ces phases doivent obéir à la loi de Friedel afin de donner des valeurs réelles à la prochaine étape.
- Ensuite on calcule la transformée de Fourier inverse de ces coefficients : la carte de densité électronique obtenue σ_{xyz} est conforme à l'expérience puisqu'elle est basée sur les modules des facteurs de structures observés. Sauf qu'en raison de l'utilisation des phases aléatoires cette carte de densité peut avoir des zones à densité négative. Ceci n'étant pas physiquement possible, la carte de densité électronique est modifiée en convertissant chaque valeur négative en son contraire. A cette étape dite de « flipping », on obtient une nouvelle carte de densité modifiée σ'_{xyz} .
- Avec cette nouvelle carte de densité modifiée, des nouveaux coefficients de Fourier $|G_{hkl}|$ et les phases ϕ'_{hkl} du facteur de structure temporaire G_{hkl} sont calculés.
- On associe alors les nouvelles phases ϕ'_{hkl} aux amplitudes observées $|F_{obs}|$ et on en déduit une nouvelle carte de densité (transformée de Fourier inverse). Le processus est répété jusqu'à obtenir une solution physiquement acceptable.

Ainsi l'algorithme de « charge flipping » permet d'obtenir par *ab initio* une carte de densité électronique dont l'analyse peut nous donner une solution structurale en terme de positions atomiques.

2.2.4 Affinement de structure

Une fois que le problème de phase a été résolu et qu'un modèle structural a été proposé, il faut que ce modèle soit optimisé, c'est ce qu'on appelle l'étape d'affinement. Cette optimisation se fait en mesurant l'accord entre les données observées et les données calculées à partir du modèle tout en tenant compte des conditions expérimentales de diffraction. Cet affinement est basé sur la méthode des moindres carrées où il s'agit en fait de

minimiser une fonction de coût notée S . La fonction de coût S est la différence pondérée entre l'amplitude observée des réflexions et l'amplitude calculée des réflexions à partir du modèle est donnée par [46], [47] :

$$S = \sum_{n=1}^N w_n [A_{n,obs} - A_{n,calc}]^2 \quad (15)$$

avec N le nombre total de réflexions à affiner, $A_{n,obs}$ l'amplitude observée des réflexions, $A_{n,calc}$ l'amplitude calculée des réflexions et w_n la pondération associée à chaque terme de la somme. Dans notre cas nous avons utilisé une pondération basée sur une statistique de comptage c.-à-d. $w_n = 1/\sigma_n$.

Cette minimisation de la fonction de coût est obtenue en autorisant la variation de certains paramètres tels que : le facteur d'échelle, les positions atomiques, l'agitation thermique.

Pendant l'affinement, des contraintes et/ou des restrictions plus ou moins strictes peuvent être appliquées au modèle :

- Les contraintes sont des expressions mathématiques exactes. Elles ne sont pas incluses dans le calcul de la fonction de coût, mais peuvent diminuer le nombre de paramètres à affiner. Il s'agit ici de la composition chimique, de la somme des occupations des atomes sur un site, etc...
- Les restrictions sont des conditions (au cas par cas) qui vont s'ajouter au calcul de la fonction de coût. En général cela concerne les distances interatomiques (qui seront fixées autour d'une valeur connue), un angle entre trois atomes, etc...

En ce qui concerne la qualité de l'affinement de structure, elle est déterminée par le facteur de confiance ou de fiabilité R_1 non pondéré sur les amplitudes et le facteur d'accord pondéré sur les amplitudes wR_1 . Leurs expressions analytiques pour des amplitudes observées et calculées pour chaque réflexion h_i sont données par :

$$R_1 = \frac{\sum_h \left| |A_h^{obs}| - |A_h^{calc}| \right|}{\sum_h |A_h^{obs}|} \quad (16)$$

Et

$$wR_1 = \sqrt{\frac{\sum_h w_h [|A_h^{obs}| - |A_h^{calc}|]^2}{\sum_h w_h |A_h^{obs}|^2}} = \sqrt{\frac{S}{\sum_h w_h |A_h^{obs}|^2}} \quad (17)$$

Ces facteurs de fiabilité peuvent être calculés à partir de toutes les réflexions mesurées (R_{all}), ou à partir d'une sélection de réflexions (R_{obs}) considérées ici comme les réflexions « observées », en général des réflexions respectant la condition $I > 3\sigma(I)$.

Notons que, dans le cas particulier de la diffraction électronique où l'approximation cinématique a été utilisée pour le calcul des intensités pendant l'affinement de structure, ces facteurs de fiabilité restent très élevés par rapport à ceux obtenus en diffraction des rayons X ou des neutrons. La raison est que les intensités observées en diffraction des électrons sont dynamiques alors que les intensités calculées sont cinématiques. D'où l'intérêt d'utiliser la théorie dynamique multi onde pour le calcul des intensités afin de pouvoir mieux faire une comparaison par moindre carrées entre intensités observées et calculées (voir chapitre suivant).

2.3 Outils expérimentaux

2.3.1 Diffractomètres aux rayons X sur monocristal

Un diffractomètre monocristal est un appareil permettant de mesurer la diffraction d'un rayonnement (ici les rayons X) sur un échantillon monocristallin. C'est grâce à cet instrument de mesure qu'on peut déterminer la structure d'une grande variété de matériaux (organique, inorganiques) à l'échelle atomique. Dans ce travail, la diffraction des rayons X sur monocristal a été utilisée en préalable à toute mesure en diffraction des électrons pour disposer des valeurs des taux d'occupation à l'échelle des cristaux avant leur étude en microscopie électronique en transmission.

Un diffractomètre est en général constitué de (figure 7) :

- Une caméra optique utilisée pour le centrage de l'échantillon.
- Un détecteur bidimensionnel CCD 4K utilisé pour détecter les pics de diffraction
- Un goniomètre 4 cercles qui est la partie du diffractomètre où on dépose le monocristal à analyser et qui sert à orienter celui-ci dans l'espace.

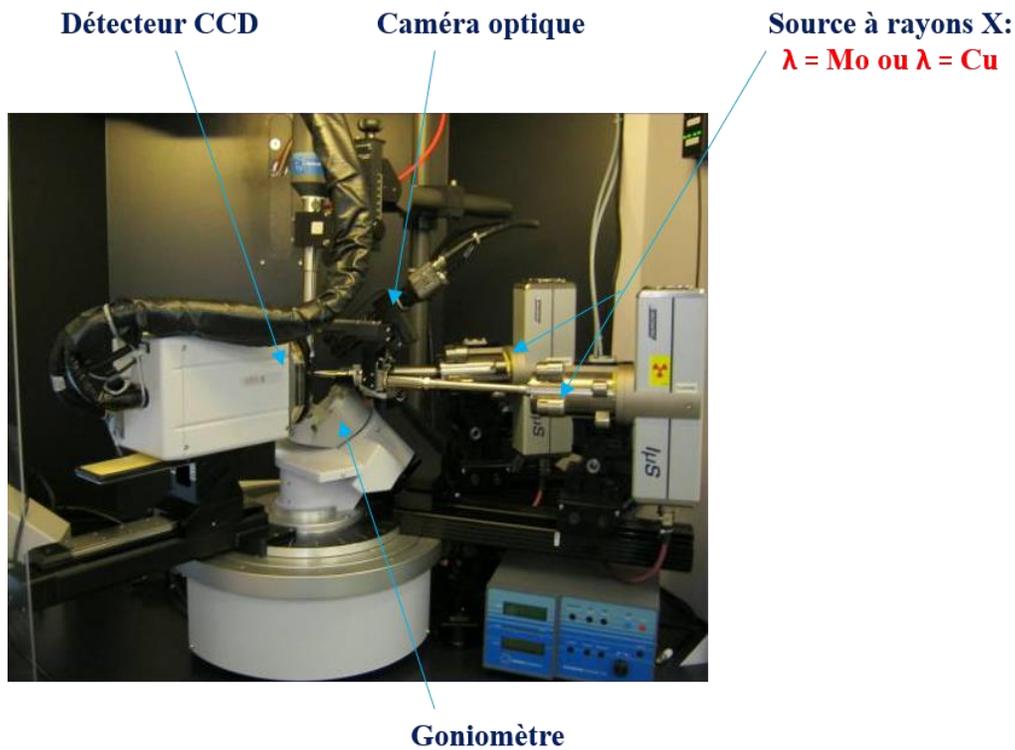


Figure 7 : Diffractomètre APEX Duo du plateau d'analyse par DRX de l'institut Chevreuil (Université Lille 1).

- Une source de rayons X qui est l'une des parties les plus importantes de l'instrument. Cette source est composée d'une cathode et d'une anode (également appelée anticathode). La cathode est un filament de tungstène porté à incandescence par un courant à basse tension. A haute température, le métal émet des électrons. Les électrons sont accélérés par une forte tension (entre 50 et 1000 kV) appliquée entre les électrodes. Dans le tube règne un vide aussi poussé que possible afin de ne pas retenir les électrons. L'anode ou anticathode est quant à elle une pièce massive en métal taillé à 45° dans laquelle est encastrée une pastille de tungstène ou d'un autre métal (cuivre ou molybdène) et possédant un dispositif de refroidissement par circulation d'eau ou d'huile. Les électrons se dirigent vers la pastille qui émet des rayons X (voir figure 8).

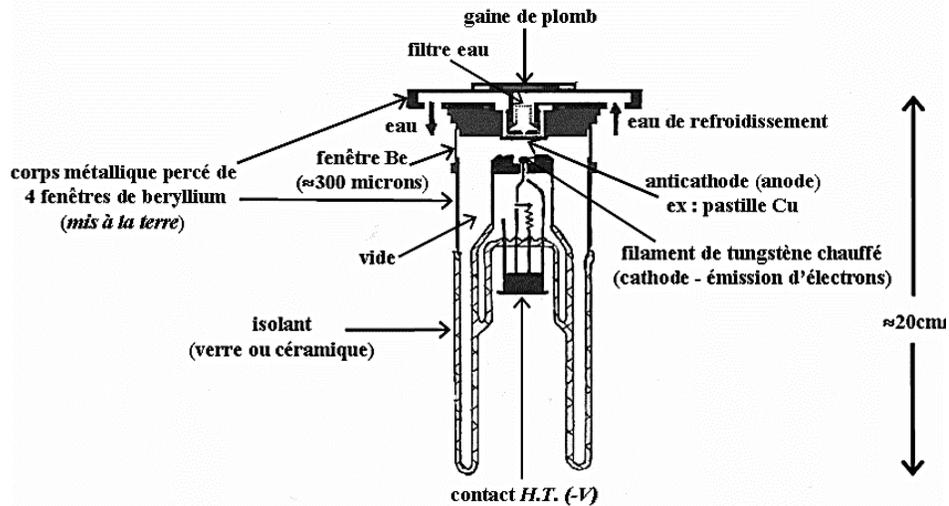


Figure 8 : Schéma d'un tube X de laboratoire [Schéma d'après Pierre Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, 2012]

Dans le cadre de mes travaux, deux types de diffractomètres RX sur monocristal ont été utilisés pour la détermination de structure de spinelles. Il s'agit ici de l'APEX Duo (équipé ici de deux sources : Molybdène et Cuivre, figure 7) et le X8 Mo (ayant une seule source : Molybdène).

2.3.2 Analyse chimique par microsonde électronique (WDS)

La microsonde électronique mesure la concentration de différents éléments sur de petites surfaces d'échantillons solides (lame mince polie et dont la surface a subi un dépôt de carbone). L'analyse par microsonde a été utilisée pour mesurer la composition chimique des échantillons de spinelles synthétisés au laboratoire. La technique consiste à soumettre les surfaces des échantillons à un flux d'électrons focalisés. Les électrons périphériques des atomes se trouvant sous le faisceau électronique sont alors excités. Ceux-ci, afin de revenir à un état énergétique stable, émettent des photons qui vont être captés et comptés par les capteurs de la microsonde appelés « spectromètres ». Les spectromètres sont des détecteurs par dispersion de longueur d'onde (spectromètre WDS). Ce type de spectromètre sélectionne les rayons X en fonction de leur longueur d'onde par diffraction sur un cristal. Les rayons X

caractéristiques de chaque élément ayant leur longueur d'onde propre. Ainsi, suivant la loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$, les rayons X seront diffractés avec un angle particulier fonction de leur longueur d'onde. Pour analyser un élément, le spectromètre et le miroir ajustent leurs positions en fonction de l'angle de diffraction θ correspondant à l'élément à analyser.

La microsonde électronique a l'avantage de ne présenter sur le détecteur que le pic d'intérêt, ce qui permet d'effectuer des quantifications avec une grande précision des concentrations massiques en éléments et sur une large plage d'éléments, par comparaison avec l'analyse de standards. Un détecteur WDS offre une meilleure résolution spectrale (quelques eV) qu'un détecteur EDS, mais nécessite un déplacement mécanique des détecteurs. Pour nos échantillons, nous avons utilisé la microsonde électronique CAMECA SX100 (exemple figure 9) du Centre Commun de Microscopie (CCM) de l'institut Chevreul (Université de Lille) pilotée par Séverine BELLAYER (ingénieur de recherche).

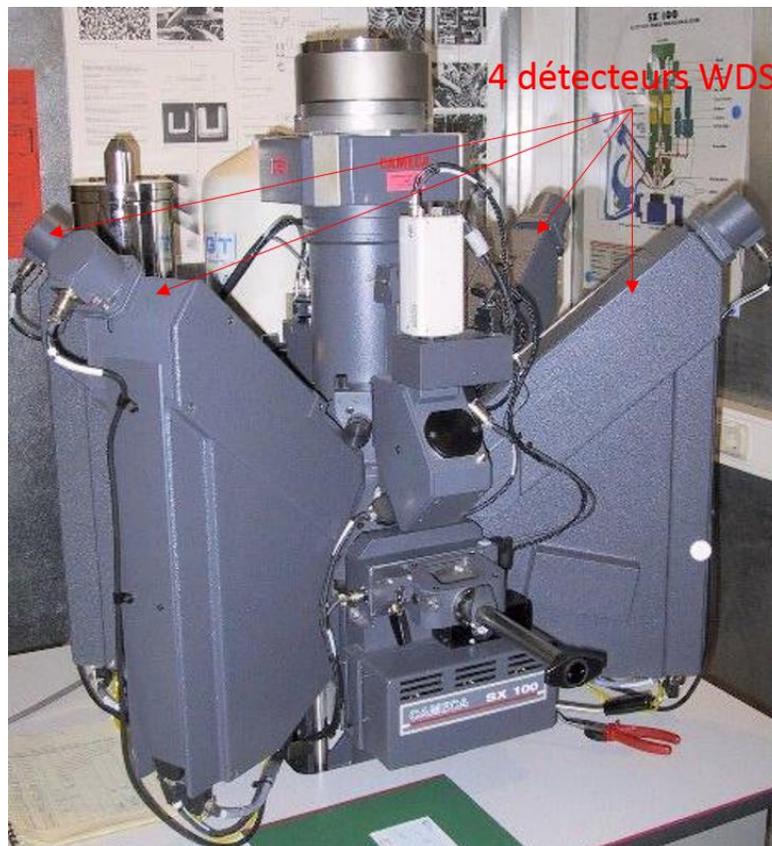


Figure 9 : Exemple de microsonde électronique CAMECA SX 100

2.3.3 Microscopie électronique en transmission

Nous reprenons en partie ici une présentation faite par J. Stodolna dans sa thèse [48]. Le microscope utilisé dans ce travail est un FEI Tecnaï G2 – 200KV équipé d'un canon LaB₆.

2.3.3.1 Description générale du microscope

Le microscope est constitué de trois parties principales (Figure 10) :

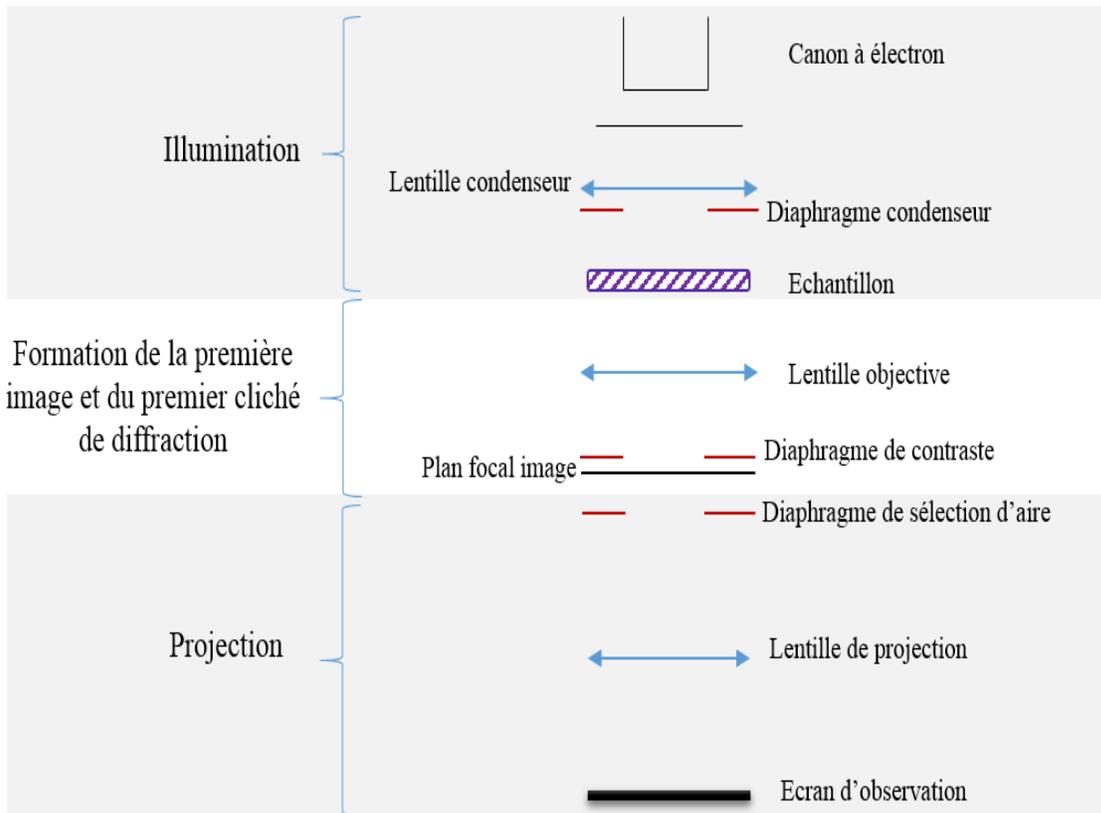


Figure 10 : Schéma principe du microscope

- Une partie « illumination » de l'échantillon, constituée essentiellement du canon à électrons ainsi que des lentilles permettant de faire varier les conditions d'illumination de l'échantillon (faisceau parallèle ou convergent).
- Une partie « formation » de la première image et du premier cliché de diffraction réalisée par la lentille objectif.

- Une partie « grandissement » et projection de l'image ou du cliché de diffraction sur l'écran ou sur les différents dispositifs d'acquisition. Elle est réalisée par la lentille intermédiaire et des lentilles de projection.

Les lentilles sont des lentilles électromagnétiques dont la distance focale varie avec le courant appliqué. La partie illumination consiste en un canon à électrons, constitué d'un filament, dans notre cas d'un monocristal d'hexaborure de lanthane LaB_6 associé à un Wehnelt et à un ensemble de lentilles.

Cet ensemble génère un faisceau monochromatique d'électrons couramment accélérés sous une tension de 200 ou 300 kV, dans les conditions usuelles pour la science des matériaux. La longueur d'onde associée aux électrons accélérés est très courte ($\lambda \approx 2.5 \text{ pm}$ pour $V = 200 \text{ kV}$ et $\lambda \approx 2 \text{ pm}$ pour $V = 300 \text{ kV}$). La résolution donnée en première approximation par la loi d'Abbe ($\delta = \lambda/2 \sin \alpha$, avec δ la limite de résolution, λ la longueur d'onde et α l'ouverture de l'objectif) est donc accrue par l'utilisation de très faibles longueurs d'onde, d'où l'intérêt de la microscopie électronique.

Dans un microscope électronique en transmission, la formation de la première image et du premier cliché de diffraction est réalisée par la lentille objectif (Figure 10), qui est une lentille électromagnétique. Comme en optique photonique, la lentille possède deux plans focaux, objet et image. La différence principale avec l'optique photonique est le fait que la distance focale des lentilles varie en fonction du courant qu'on leur applique.

Un diaphragme de contraste est positionné dans le plan focal image et un diaphragme d'aire sélectionnée dans le plan objet. Par construction, ces deux diaphragmes occupent des positions fixes ce qui implique que le courant de la lentille objectif doit être lui aussi fixe et réglé de façon à ce que l'objet et le plan focal image soient conjugués.

2.3.3.2 L'imagerie conventionnelle

Grâce au diaphragme de contraste qui se situe dans le plan focal image, on peut sélectionner une partie des électrons traversant l'échantillon afin d'obtenir une image contrastée (figure 11). Il existe plusieurs techniques d'imagerie ; ces différentes techniques sont possibles grâce au positionnement du diaphragme contraste.

Champ Clair et Champ sombre

- Champ Clair : ici, on isole le faisceau transmis grâce au diaphragme de contraste. Les zones orientées selon les plans (hkl) en position de Bragg (zones diffractantes) vont alors apparaître sombres car les faisceaux diffractés ne sont pas utilisés pour la formation de l'image (figure 11a).

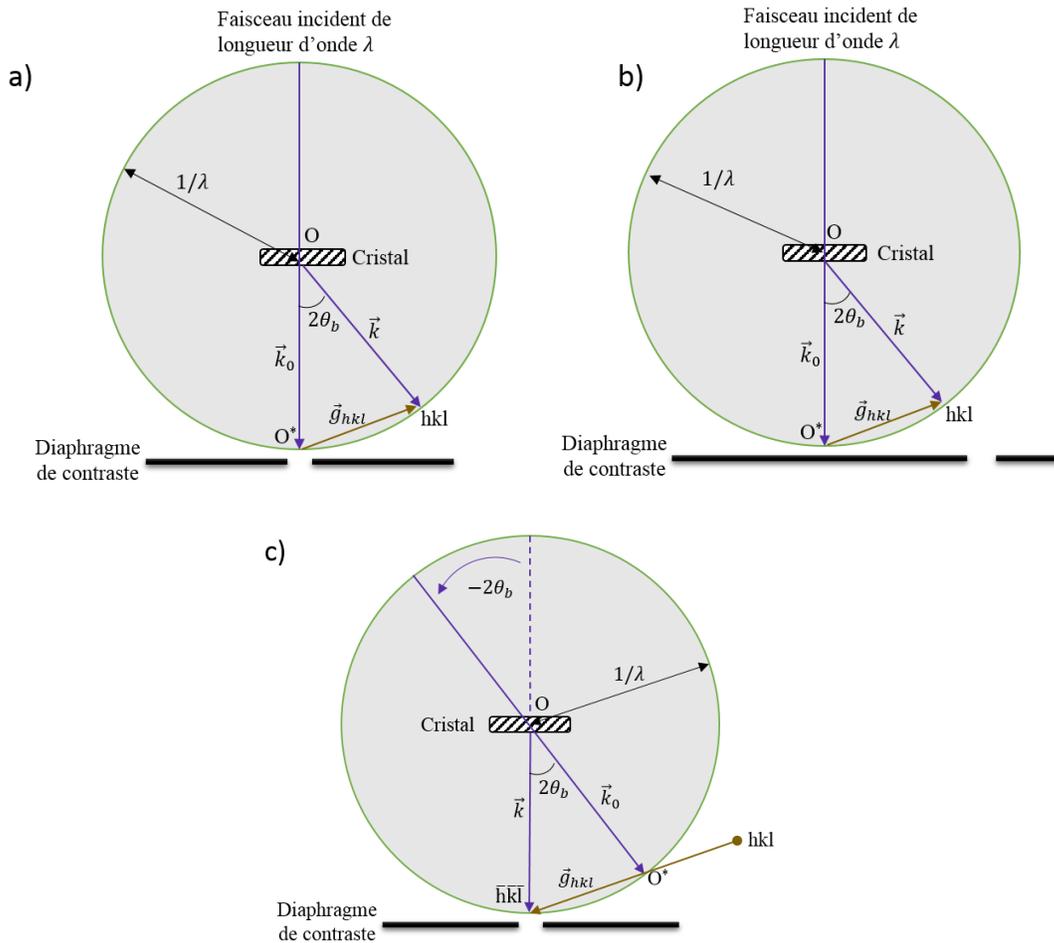


Figure 11 : (a) Champ clair : diaphragme de contraste sur le faisceau transmis. (b) Champ sombre : diaphragme de contraste sur le faisceau diffracté. (c) Champ sombre corrigé : diaphragme de contraste sur le faisceau diffracté. Faisceau diffracté selon l'axe optique.

- Champ Sombre : contrairement au champ clair, c'est le faisceau diffracté qui est isolé ici par le diaphragme de contraste. Les zones orientées selon les plans (hkl) en position de Bragg vont alors apparaître claires car ce sont ici les faisceaux diffractés qui participent à la formation de l'image (figure 11b). Dans ces conditions, le faisceau utilisé pour former l'image est incliné par rapport à l'axe optique du microscope. Ceci

va engendrer des distorsions dues aux aberrations géométriques de l'objectif. Afin de palier à ce problème, il est préférable d'incliner le faisceau incident d'un angle $-2\theta_b$ de manière à amener le faisceau diffracté parallèle à l'axe optique (figure 11c).

2.3.3.3 La diffraction en faisceau parallèle (aire sélectionnée)

La technique de diffraction en « aire sélectionnée » est une technique très courante en diffraction électronique et c'est elle qui sera la plus utilisée dans ce travail de thèse. Dans cette technique, la zone diffractante de l'échantillon est sélectionnée à l'aide d'un diaphragme dit « de sélection d'aire » situé dans le plan image de l'objectif (figure 12a). Ce diaphragme a pour rôle de ne laisser passer qu'une partie des faisceaux transmis et diffractés et donc de sélectionner la zone diffractante. La plus petite taille de diaphragme accessible avec les microscopes de Lille est de 200nm.

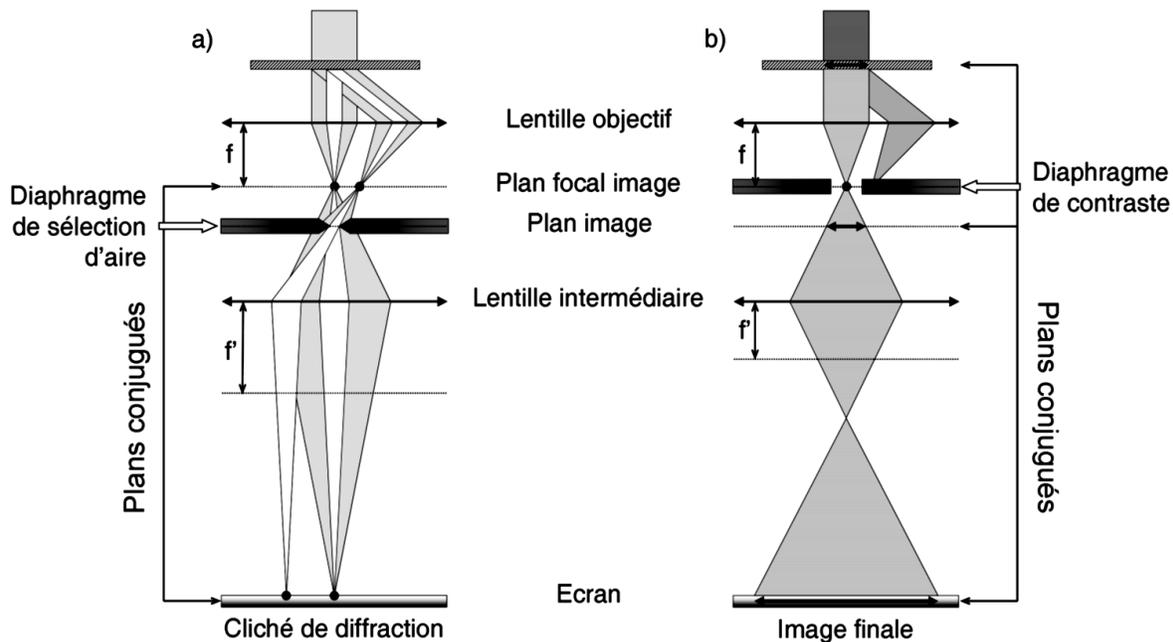


Figure 12 : Trajet des électrons (a) en mode diffraction en aire sélectionnée : cas où une famille de plans est en position exacte de Bragg. (b) en mode imagerie.

Les faisceaux transmis et diffractés focalisent dans le plan focal de la lentille objectif. Le type de cliché de diffraction obtenu est un cliché de points (figure 13).

Une limitation de cette technique c'est qu'en raison de la taille finie du diaphragme de sélection d'aire (et des aberrations de sphéricité de l'objectif), la taille minimale de la zone diffractante est de l'ordre de 200nm. Par conséquent, elle contient indubitablement des variations plus ou moins importantes d'épaisseur et d'orientation des plans réticulaires (figure 14) qui font que le cliché de diffraction en « aire sélectionnée » n'est qu'un cliché de diffraction « moyenné ».

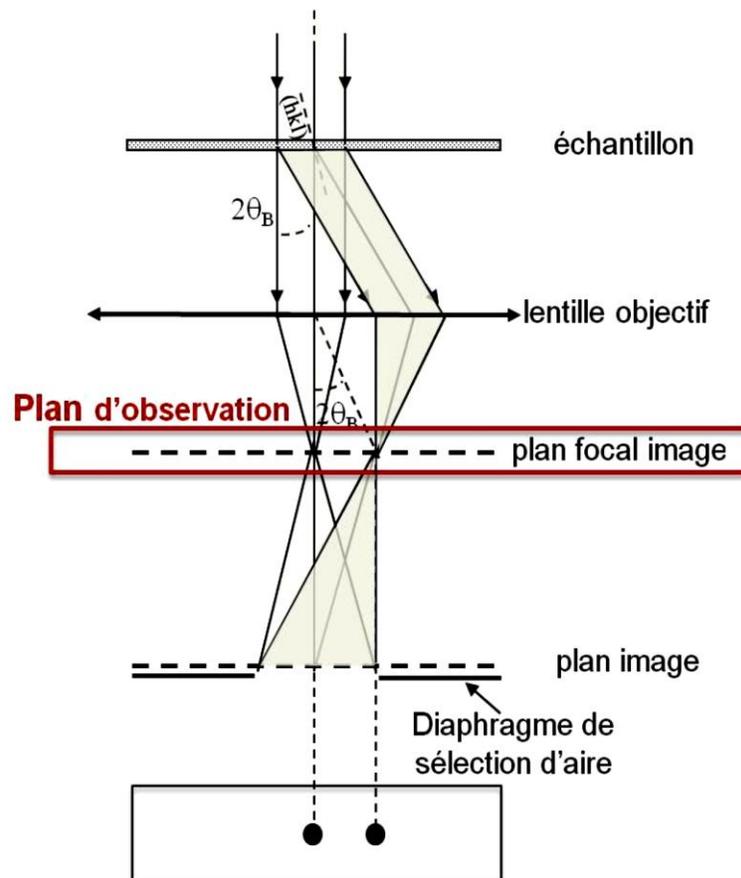


Figure 13 : Schéma diffraction de sélection d'aire (cliché de point)

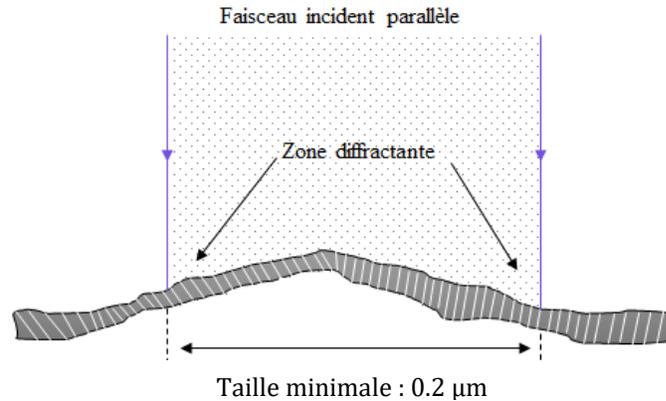


Figure 14 : Diffraction en « aire sélectionnée ». La zone diffractante contient des variations plus ou moins importantes d'épaisseur et d'orientation des plans (hkl). Le cliché de diffraction est « moyenné ».

2.3.3.4 Le mode d'imagerie STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)

Dans ce mode d'imagerie, le faisceau incident est très fin et convergent sur l'échantillon (figure 15). Le microscope travaille alors en mode diffraction et conjugue le plan focal image de l'objectif avec des détecteurs d'électrons. On peut donc enregistrer comme en imagerie conventionnelle une image en champ clair et une image en champ sombre. Ici ce n'est plus la position du diaphragme qui permet de sélectionner les faisceaux mais le choix du détecteur.

Le détecteur « champ clair » est un détecteur axial qui récupère les électrons transmis et le détecteur « champ sombre » est un détecteur annulaire récupérant les électrons diffractés et diffusés inélastiquement. Les signaux enregistrés sont collectés par les détecteurs dans le plan focal image, qui servent ensuite à moduler l'intensité sur un écran vidéo en chaque pixel. Grâce aux bobines défectrices, le faisceau balaie l'échantillon couplé avec le balayage d'un écran vidéo ou d'un écran CCD : chaque point (x', y') de l'écran correspondra alors à une position (x, y) de l'échantillon (figure 16). On obtient alors des images combinant des contrastes de diffraction, de numéro atomique et d'absorption.

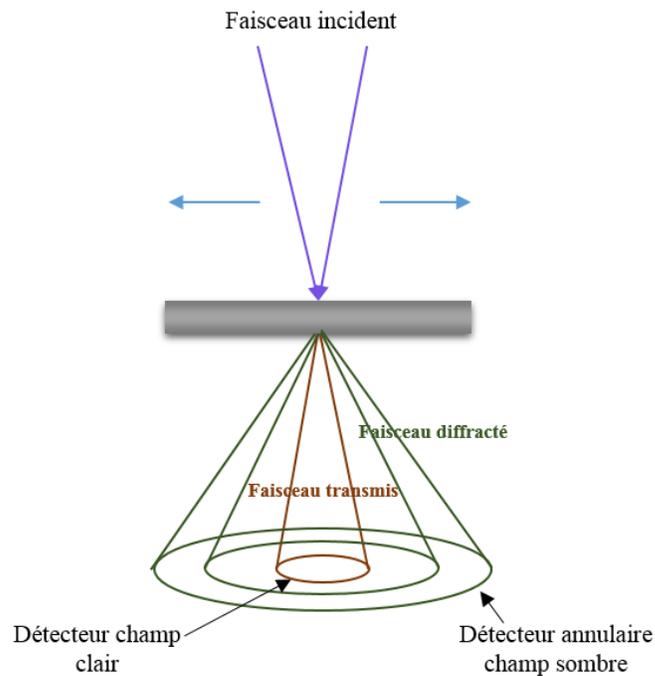


Figure 15 : Détecteur « champ clair » et « champ sombre » en mode d'imagerie STEM.

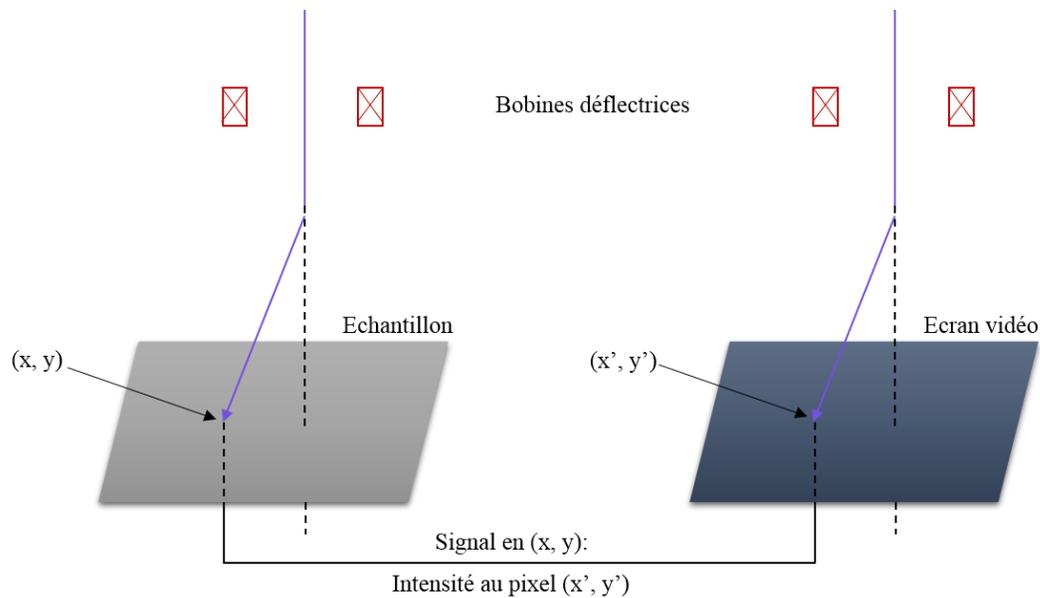


Figure 16 : Couplage entre balayage de l'échantillon et balayage sur l'écran vidéo (ou CCD) de telle sorte qu'en chaque point (x, y) est associé un pixel en (x', y') (D'après Williams & Carter, 1996).

2.3.3.5 Analyse chimique par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

Précédemment, nous avons vu que lors de l'interaction électron-matière, des photons X étaient émis par l'échantillon (voir figure 4). Lors de l'interaction électron-matière, un électron des couches profondes est éjecté. En conséquence, un électron des couches supérieures de l'atome va descendre sur le niveau d'énergie de l'électron éjecté créant ainsi une désexcitation radiative. Cette descente va donc engendrer l'émission d'un photon X afin de conserver le bilan énergétique global. Les niveaux d'énergie sont propres à chaque atome et l'énergie du photon X réémis est caractéristique de l'atome excité. On peut donc avoir ainsi l'information sur différents éléments chimiques en présence en plaçant le détecteur de rayons X au-dessus de l'échantillon.

Pour les analyses, nous avons travaillé systématiquement en mode STEM. Dans ce cas, la taille de sonde minimale accessible avec le microscope TECNAI G2-20 de Lille (pointe LaB₆) sera de l'ordre de 5 nm. Plus la taille de sonde sera petite et plus le signal émis sera faible. La taille de sonde est donc un compromis entre résolution et signal. Le volume excité est de l'ordre de 10⁻⁵ μm³, à comparer avec les quelques μm³ des analyses sur échantillon massif en EDS par microscopie électronique à balayage ou par microsonde électronique.

Le détecteur compte le nombre de photons émis dans un angle solide orienté vers lui et mesure leur énergie. L'échantillon doit être incliné d'une quinzaine de degrés vers le détecteur pour qu'il puisse collecter correctement les rayons X. Le détecteur utilisé comprend une diode en cristal de silicium dopée au lithium. Quand un photon X pénètre dans cette diode semi-conductrice, il crée des paires électrons-trous en cédant de l'énergie pour la création de chacune d'elles. Le nombre de paires est alors proportionnel à l'énergie du photon incident selon la relation :

$$E_X = n * E_C$$

avec E_X l'énergie du photon X incident, E_C l'énergie de formation d'une paire électron-trou.

L'application d'une différence de potentiel aux bornes du semi-conducteur induit alors un courant électrique d'intensité proportionnelle au nombre de paires électrons trous et à l'énergie du photon incident. Le signal est amplifié puis classé par un analyseur multicanal. Il comptabilise le nombre de photons détectés en fonction de leur énergie, ce qui permet d'obtenir un spectre d'intensité en dispersion d'énergie. Ce spectre obtenu dépend de la composition chimique de l'échantillon.

La quantification des spectres est réalisée avec le logiciel TIA (TEM Imaging and Analysis) v3.1 (microscope TECNAI G2-20). La première étape de quantification des spectres consiste à attribuer à chaque raie du spectre un élément chimique en comparant ces raies expérimentales avec des raies de référence provenant d'un échantillon standard. Après soustraction du fond continu (dû aux électrons incidents freinés par le champ coulombien des noyaux atomiques), le spectre expérimental est modélisé avec un spectre simulé se rapprochant le plus de celui obtenu expérimentalement. Les intensités des raies sont alors mesurées en comptant le nombre de photons X mesurés pour chaque raie d'un élément donné.

La quantification s'effectue en déterminant des concentrations relatives C_a/C_b selon la relation suivante :

$$\frac{C_a}{C_b} = k_{abs} * k_{\frac{a}{b}} * \frac{I_a}{I_b}$$

où C_a et C_b sont les concentrations en pourcentage massique des éléments « a » et « b » et I_a et I_b sont les intensités détectées pour ces deux éléments, k_{abs} est le facteur d'absorption directement liés à la composition, à la densité, à l'épaisseur de l'échantillon ainsi qu'à la distance d'absorption (liée à l'angle entre le faisceau incident et la direction amenant au détecteur EDX [49], [50], [51], [48], [52]). $k_{\frac{a}{b}}$ est le facteur de sensibilité du détecteur de l'élément a par rapport à l'élément b (appelés k-facteur). Les k-facteurs se mesurent avec des échantillons standards dont on connaît la composition. Ces facteurs sont différents selon le microscope utilisé, dans notre étude les k-facteurs (déterminés expérimentalement, par la méthode de Van Cappellen, 1990) [52] pour les éléments majeurs sont récapitulés dans le tableau 2.1.

	O	Mg	Al	Ca	Fe
Tecnaï G-20	1.6	1.1	1.1	1.4	1.6

Tableau 2.1 : Valeurs des k-facteurs pour quelques éléments majeurs pour le TECNAÏ G2-20

2.4 Préparation des échantillons

2.4.1 Synthèse des spinelles : Croissance par Flux

Les cristaux de spinelles étudiés dans ce travail ont été en partie crûs au laboratoire suivant la méthode de « croissance par flux » proposée par Andreozzi *et al* [21]. La méthode est dite par « Flux » parce qu'elle se fait à haute température avec un sel comme solvant. La synthèse de nos spinelles s'obtient à partir d'un mélange de poudres d'oxydes, il s'agit ici de : MgO (oxyde de magnésium), Fe₂O₃ (oxyde de fer III), Al₂O₃ (oxyde d'aluminium).

Ensuite, ces oxydes sont mélangés avec un solvant, le tétraborate de sodium (Na₂B₄O₇) afin d'avoir un composé à flux (le tétraborate de sodium étant pris comme solvant en raison de sa basse température de fusion (742.5°C)). Le tout est mis dans un creuset en platine qui est placé dans un four. Par ailleurs, il est très important que le mélange oxyde et solvant se fasse suivant des proportions bien précises tirées dans notre cas de l'article d'Andreozzi [21].

2.4.1.1 Magnésioferrite (MgFe₂O₄) :

En se basant sur l'article d'Andreozzi [21], pour faire une croissance par flux de la magnésioferrite, il faut les éléments suivants :

- Oxydes : MgO (oxyde de magnésium), Fe₂O₃ (oxyde de fer) avec respectivement pour masse molaire atomique M_{MgO}=40.31g/mol et M_{Fe₂O₃}=159.7g/mol
- Solvant : Tétraborate de sodium (Na₂B₄O₇)

Ensuite pour avoir la masse de chaque poudre d'oxyde, les proportions molaires suivantes sont utilisées:

- $m_{MgO} = M_{MgO} * n_{MgO}$ où $n_{MgO} = 2.17$ mol
- $m_{Fe_2O_3} = M_{Fe_2O_3} * n_{Fe_2O_3}$ où $n_{Fe_2O_3} = 0.92$ mol

En ce qui concerne la masse de tétraborate de sodium, elle est définie comme suit :

$$m_{Na_2B_4O_7} = N * m_{Totale}$$

où $m_{Totale} = m_{MgO} + m_{Fe_2O_3}$, N est un coefficient qui représente le meilleur rapport entre la quantité de flux et la somme des oxydes de départ (ce rapport a été déterminé par Andreozzi suite à un ensemble d'essais et d'erreurs car aucune littérature n'a été trouvé). Dans le cas de la magnésioferrite, **N = 0.8**.

Finalement les proportions expérimentales suivantes sont prélevées et ensuite mélangées pour la croissance :

- $m_{\text{MgO}}=0.8747\text{g}$ (théorique) soit 0.8757g (expérimentale)
- $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.4692\text{g}$ (théorique) soit 1.4701g (expérimentale)
- $m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 1.87512\text{g}$ (théorique) soit 1.8772g (expérimentale)

Condition de croissance en température dans le four

Une vitesse de refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{h}$ (tableau 2.2) a été prise.

Temps (h)	Température ($^\circ\text{C}$)
0	40
4	1200
6	1200
206	800
209	40

Tableau 2.2 : Evolution de la température en fonction du temps dans le four

Extraction de cristaux de spinelles :

Une fois la croissance terminée, le creuset est sorti du four (figure 17) et noyé dans un bécher contenant de l'acide chlorhydrique (afin de faciliter la séparation des cristaux de la paroi du creuset). Après 3 jours, ce dernier est retiré du bécher (en respectant les conditions de sécurité) puis ses bords sont grattés à l'aide d'une spatule en acier afin de décoller les cristaux.



Figure 17 : Etat du creuset après une croissance. La plupart des cristaux de spinelles sont collés sur les bords du creuset.

Une fois les cristaux extraits, une partie a été préparée et sélectionnée pour faire des lames FIB, l'autre partie pour un broyage mécanique dans un mortier en agate et une autre part pour un recuit thermique.

Recuit thermique

Des cristaux de magnésioferrite, après avoir été analysée par DRX sur monocristal, ont subi un recuit thermique à 1000°C pendant 24h, suivit d'une trempe à l'air.

2.4.1.2 Hercynite ($FeAl_2O_4$)

Les échantillons étudiés ont été fournis par G. Andreozzi puisqu'ici le fer est présent au degré II, difficile à stabiliser. Il faut faire cette croissance sous atmosphère contrôlée (sous vide secondaire $>10^{-3}$ mbar) afin d'éviter l'oxydation du Fe^{2+} , ce qui n'a pas été possible au laboratoire. Les échantillons fournis ont été complètement caractérisés par DRX sur monocristal et également dans des études préalable menées par G.B. Andreozzi [24].

2.4.2 Méthodes de préparation des échantillons (FIB et broyage mécanique)

Pour pouvoir être étudié en microscopie électronique en transmission, les échantillons doivent être préparés de telle sorte à avoir une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm. Dans ce travail, deux techniques de préparations ont été utilisées :

2.4.2.1 Faisceaux d'ions focalisés (Focused Ion Beam : FIB)

C'est une technique très utilisée en microscopie électronique car elle a l'avantage de sélectionner très précisément la région d'intérêt de l'échantillon. Nos lames ont été réalisées par David Troadec du laboratoire IEMN (Institut d'Electronique et de Microélectronique et de Nanotechnologie) de l'Université de Lille. Son appareil de travail est un microscope électronique à balayage FEI Strata DB 235 pourvu de deux canons : un canon à électron classique et un canon d'ion gallium Ga. Le canon à électrons permet de repérer la zone d'extraction de la lame FIB et le canon d'ion gallium d'accélérer les ions Ga (entre 1.5 et 30 KeV, intensité du courant entre 1 pA - 20 nA) sur la zone d'intérêt protégée au préalable par un dépôt de platine. En effet, une fois la zone repérée par le canon d'électrons, elle doit être protégée des ions Ga accélérés qui vont venir excaver la matière autour de la zone. La lame finale s'obtient par polissage continu (grâce aux ions) jusqu'à une épaisseur adaptée aux observations MET. Une fois la bonne épaisseur atteinte, la lame est extraite de l'échantillon et déposée sur une grille spéciale où elle peut être encore affinée si besoin.

Les lames utilisées dans notre travail ont une épaisseur inférieure à 100 nm pour une surface d'environ 10 μm par 5 μm . Certaines lames ont été faites avec une épaisseur supérieur à 100 nm puis ont subi un amincissement sur une surface de (5 μm * 5 μm) (figure 18).



Figure 18 : Lame FIB ayant subi un amincissement sur une partie de sa surface. On peut distinguer une zone épaisse et une zone mince.

2.4.2.2 Broyage mécanique

Une partie des cristaux synthétisés a subi un simple broyage mécanique dans un mortier en agate (peu utilisé de préférence afin d'éviter que d'autres composés se mélangent à notre poudre compliquant ainsi l'analyse par PEDT) contenant un peu d'éthanol. Une fois le cristal finement broyé dans de l'éthanol, une goutte de la préparation est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone.

Chapitre 3 : Affinement de structure par PEDT en utilisant la théorie dynamique

Sommaire

3.1	Acquisition tomographique en mode précession électronique (PEDT)	64
3.1.1	La précession électronique	64
3.1.2	La Tomographie	67
3.2	Interactions multiples en diffraction électronique	68
3.2.1	Interactions multiples	68
3.2.2	Limite de l'approximation cinématique	71
3.3	Affinement de structure en utilisant la théorie dynamique	72
3.3.1	Etat de l'art	72
3.3.2	Les différentes étapes de l'affinement dynamique	74
3.3.2.1	Méthode théorique de calcul des intensités diffractées	75
3.3.2.2	Intégration des réflexions observées	78
3.3.2.3	Sélection des réflexions observées et des paramètres relatifs aux intensités calculées	80
3.3.2.4	Optimisation et affinement de l'épaisseur et de l'orientation du cristal sur chaque cliché pris en compte dans l'affinement	83

3.1 Acquisition tomographique en mode précession électronique (PEDT)

3.1.1 La précession électronique

Pour atténuer le caractère dynamique de l'intensité diffractée et ainsi donner de nouveaux horizons pour l'analyse quantitative en diffraction électronique, R. Vincent et P. Midgley [35], [53] ont mis au point la technique de précession des électrons. Il est intéressant de décrire le trajet du faisceau d'électrons de façon à comprendre son influence sur la réduction des multiples diffractions. Grâce aux bobines défectrices situées au-dessus de l'échantillon, un mouvement de rotation est imposé au faisceau autour de l'axe optique avec un angle φ (étape SCAN) (figure 1a). Le faisceau en mouvement décrit un cône de demi-angle φ appelé angle de précession (généralement choisit entre 1° et 3°). Grâce aux bobines défectrices situées sous l'échantillon, les faisceaux transmis et diffractés subissent un mouvement synchrone et opposé (De-SCAN) afin d'obtenir un diagramme de points identique à celui obtenu avec un faisceau fixe (figure 1b).

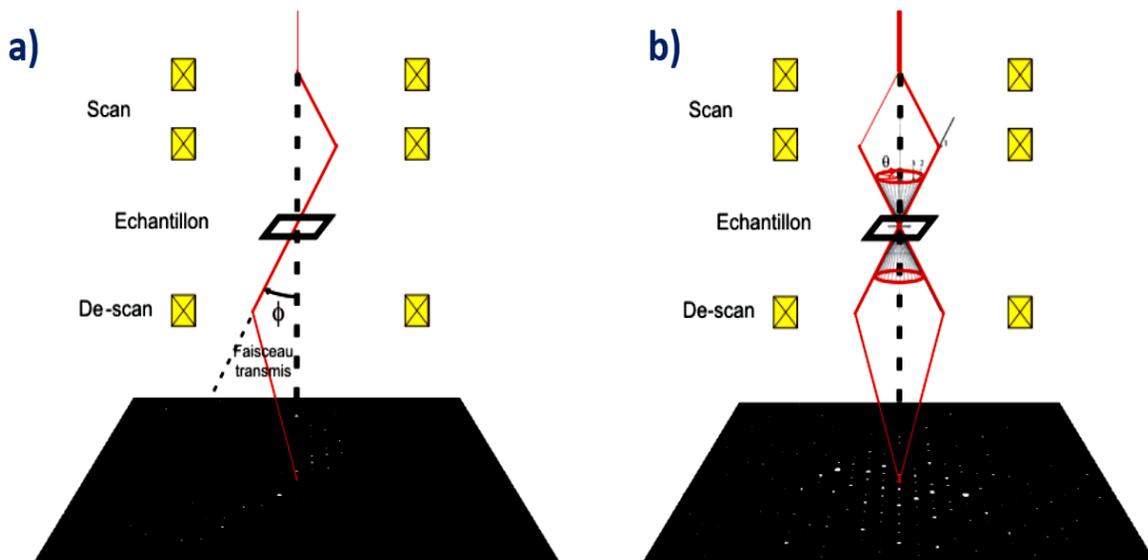


Figure 1 : Reconstruction d'un cliché de diffraction en précession électronique. a) Les bobines défectrices du microscope devie le faisceau pour le faire pivoter autour de l'axe central du microscope. b) Grâce au De-SCAN on obtient un diagramme de points fixes [Schéma d'après C.S. Own PHD Thesis, Northwestern University, 2005].

La précession facilite l'analyse des intensités diffractées pour plusieurs raisons :

- Les intensités observées sont des intensités intégrées le long des nœuds du réseau réciproque : En utilisant la précession, l'intensité des réflexions n'est pas seulement celle obtenue pour une seule valeur de s (écart à Bragg), mais le profil intégré $I = f(s)$ (rocking curve) le long de s (figure 2b). Ainsi, pour une réflexion donnée on obtient une intensité observée plus fiable (i.e. plus facilement comparable aux simulations) pour l'affinement de structure.

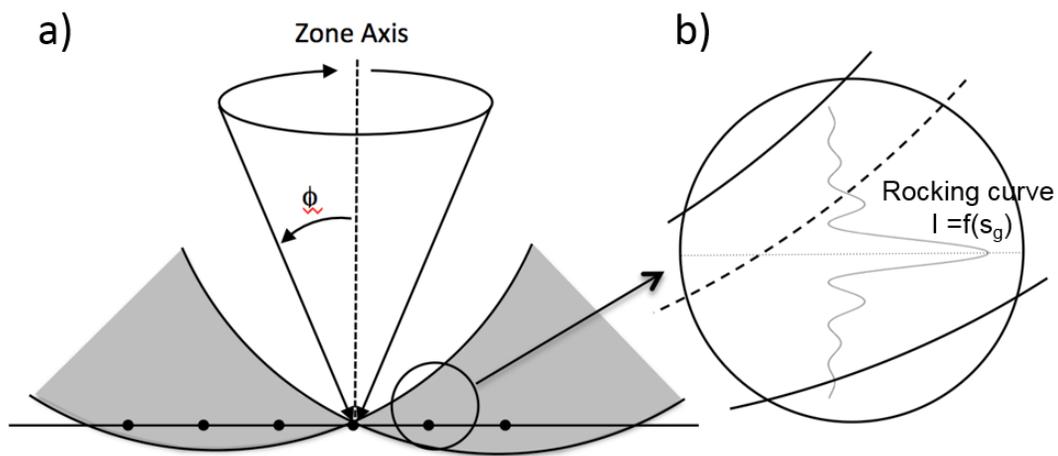


Figure 2 : Principe de la précession des électrons. a) L'inclinaison du faisceau d'un angle ϕ font interagir uniquement les réflexions situées sur (ou proche de) la sphère d'Ewald et le cliché de diffraction est reconstruit de façon séquentielle grâce au faisceau tournant. b) Zoom sur le profil d'intensité d'une réflexion : La Rocking curve est complètement intégrée par le circuit de précession.

- La réduction des effets dynamiques : Sur un cliché de diffraction sans précession, on observe la présence de réflexions cinématiquement interdites. La précession, en supprimant les chemins de multiple diffraction, réduit la présence de ces réflexions, permettant ainsi la détermination des éléments de symétrie avec beaucoup plus de fiabilité. Par exemple, sur les figures 3a et 3b (cliché de diffraction en axe de zone [001] de l'orthopyroxène), on constate que la tache 010, cinématiquement interdite,

est présente avec l'angle de précession $0,8^\circ$ mais éteinte avec l'angle de précession $2,8^\circ$.

- Du fait de la rotation du faisceau, les clichés de diffraction sont symétriques et ce même si l'échantillon n'est pas parfaitement orienté selon l'axe de zone. Le nombre de taches de diffraction accessibles est donc plus élevé. Cette augmentation du nombre de tâches de diffraction accessibles à aussi l'avantage d'augmenter la résolution structurale.
- La réduction de la sensibilité des intensités diffractées aux variations locales d'épaisseur, et aux effets de désorientation.

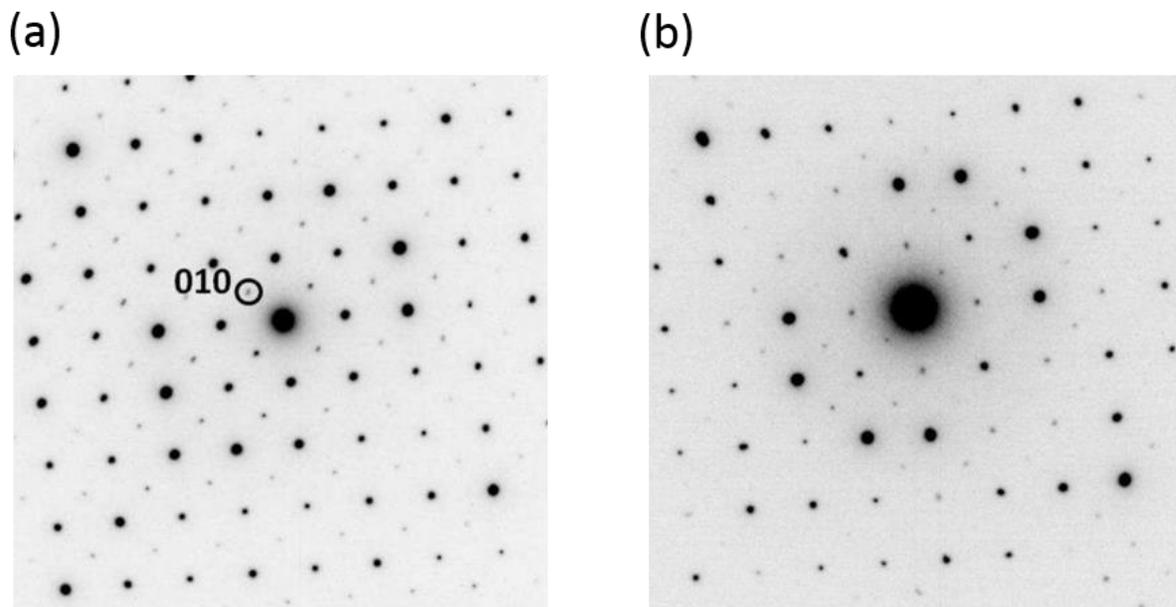


Figure 3 : (a) Echantillon d'orthopyroxène, cliché pris en axe de zone [001] avec un angle de précession de $0,8^\circ$. La tache 010 qui devrait être normalement éteinte (absente : extinction systématique) est présente. (b) Même échantillon d'orthopyroxène, cliché pris en axe de zone [001] mais cette fois-ci avec un angle de précession de $2,8^\circ$. La tache 010 présente précédemment est absente, il y a eu réduction des effets dynamiques [Schéma Priscille Cuvillier PHD Thesis, Université de Lille 1].

3.1.2 La Tomographie

Les diagrammes de diffraction obtenus en diffraction électronique sont des sections 2D du réseau réciproque. En inclinant le cristal, on peut collecter de façon séquentielle une série de ces sections et les combiner afin d'avoir un ensemble de données tridimensionnelles (3D) composé de « zones » (série tiltée, voir figure 4). L'acquisition d'une série 3D permet de diminuer les effets dynamiques (puisque les clichés 2D sont hors axes de zones denses) mais aussi d'avoir une bonne complétude du réseau réciproque. L'inclinaison de cristal est faite par une rotation du goniomètre (tilt α du microscope) avec un pas constant ($\Delta\alpha$). Cette technique dite de « Tomographie de la diffraction électronique » (EDT=Electron Diffraction Tomography) a été proposée en 2007 par le groupe d'U. Kolb [36], [37].

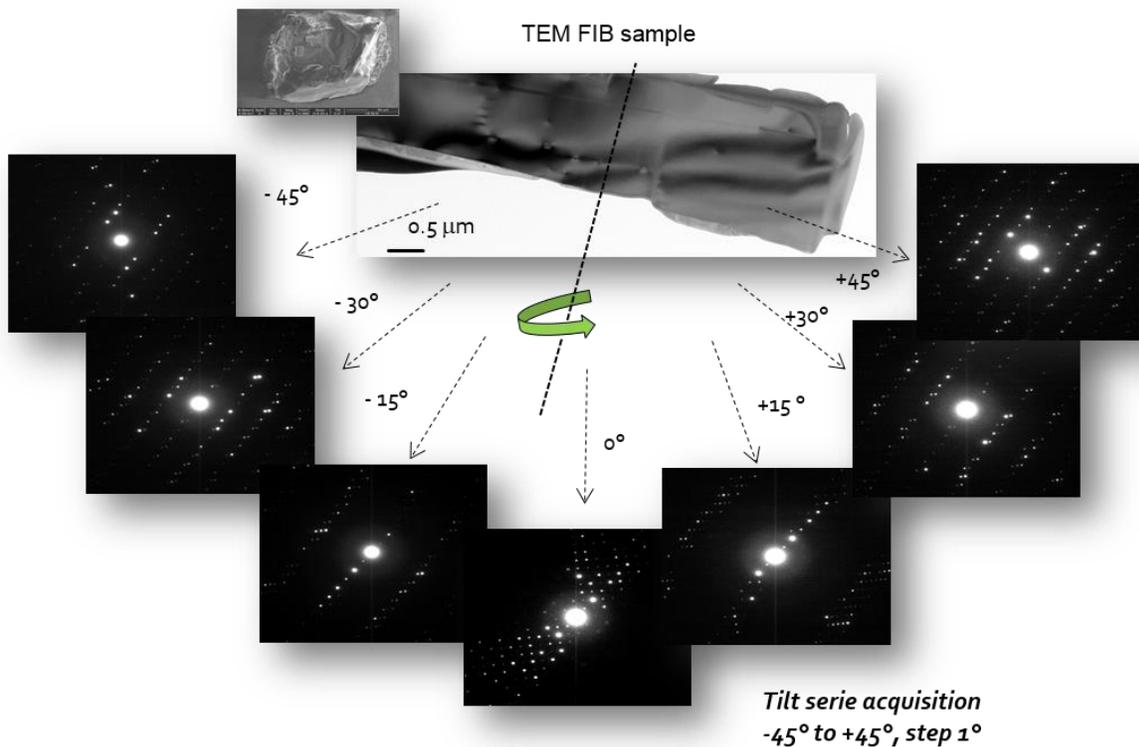


Figure 4 : Principe d'acquisition tomographique : En inclinant un cristal, on peut collecter de façon séquentielle une série de ces clichés de diffractions 2D.

Une série tiltée contient 91 clichés, pour une rotation autour de $\pm 45^\circ$ par pas de 1° et le temps nécessaire à l'acquisition est d'environ une heure.

Une automatisation de la procédure d'acquisition des données a été proposée [54] afin d'obtenir un meilleur temps d'acquisition (15 à 20 minutes) et de pouvoir travailler sur des composés sensibles sous le faisceau. Par ailleurs, pendant l'acquisition d'un jeu de données il est nécessaire de vérifier et de corriger la dérive de l'échantillon (position dans le plan focal image=hauteur eucentrique) pendant la rotation. Cette correction peut se faire de façon manuelle ou de façon automatique lorsque c'est possible par une série d'acquisition en mode image qui permet de reconnaître le mouvement du cristal et de le corriger.

La combinaison de la précession électronique à la technique d'acquisition tomographique va permettre de reconstruire le réseau réciproque de façon plus complète et plus fiable. Effectivement, grâce au mouvement de précession, les réflexions sur chaque série sont intégrées, l'angle de précession étant choisi de façon à permettre un bon recouvrement entre les zones. Le couplage entre précession (PED) et tomographie (EDT) appelé PEDT (Precession Electron Diffraction Tomography), permet d'atteindre des conditions quasi-cinématiques afin de résoudre des structures dans différents domaines en cristallographie, par exemple, en chimie inorganique et en pharmacologie [55], [56], [57], [58], dans l'étude de matériaux mésoporeux [59], [60] ou de phases modulées [61], [62].

3.2 Interactions multiples en diffraction électronique

3.2.1 Interactions multiples

La forte interaction (beaucoup plus forte que celle des RX-cristal et Neutrons-cristal) entre un faisceau d'électrons et le potentiel électrostatique d'un cristal fait que l'utilisation de l'approximation cinématique (décrite au chapitre 2) pour le calcul des intensités diffractées n'est plus valable. Ceci est dû à l'apparition de phénomènes de diffraction multiple. En effet, le faisceau diffracté \vec{k} peut se comporter comme un faisceau incident et subir une seconde diffraction en donnant un faisceau transmis \vec{k} dans la direction du faisceau diffracté et un faisceau diffracté \vec{k}_1 dans la direction du faisceau transmis initialement \vec{k}_0 (figure 5). Ce processus peut avoir lieu une ou plusieurs fois en fonction de l'épaisseur du cristal étudié.

Ces intensités recueillies sont alors combinées les unes avec les autres et sont bien loin des simples carrés du facteur de structure. De plus, les intensités observées sur un diagramme de diffraction sont extrêmement sensibles à d'autres facteurs tels que l'épaisseur et l'orientation du cristal. Une faible désorientation peut être à l'origine d'une variation importante d'intensité. Une autre conséquence de la diffraction multiple est la présence de

réflexions cinématiquement interdites par les éléments de symétrie translatrice du cristal rendant ainsi difficile la détermination des groupes spatiaux.

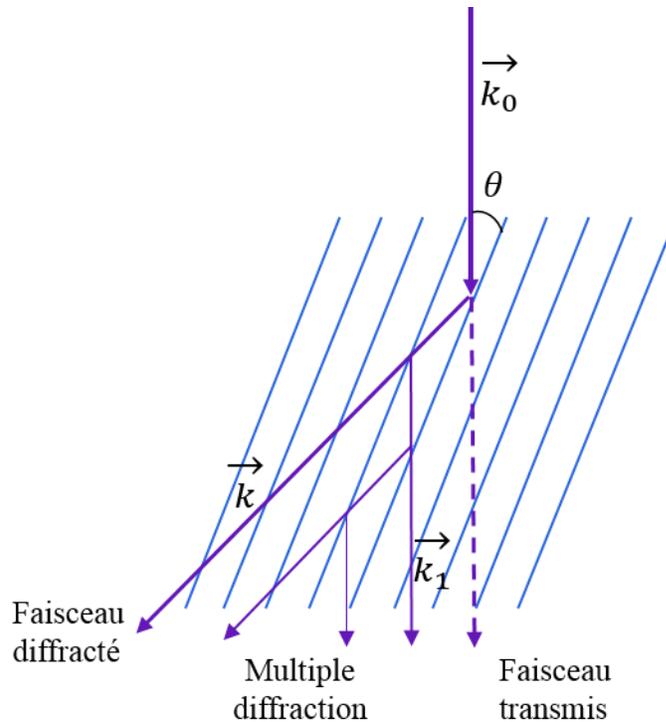


Figure 5 : Phénomène de diffraction multiple

Dans l'approximation cinématique, l'intensité diffractée I_g est donnée par :

$$I_g = \frac{1}{(s\xi_g)^2} \sin^2(\pi t s)$$

où t représente l'épaisseur de l'échantillon, s l'écart à Bragg et ξ_g la distance d'extinction. En traçant la courbe $I_g = f(s)$ qui met en évidence l'influence de s sur l'intensité, appelée « rocking curve », on remarque que le maximum d'intensité correspond à la position exacte de la réflexion sur la sphère d'Ewald ($s = 0$) (figure 6).

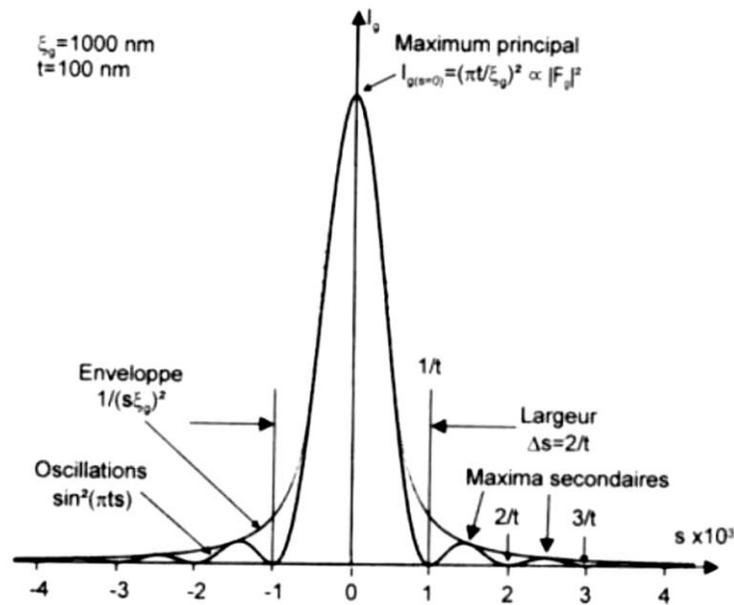


Figure 6 : « Rocking curve » $I_g = f(s)$ en conditions cinématiques « deux ondes ». L'unique maximum principal, obtenu pour $s=0$, est proportionnel au carré du module du facteur de structure $|F_g|^2$. La largeur de la courbe est $\Delta s = 2/t$. [Exemple J. P Morniroli, LACBED 1998]

Dans la théorie dynamique, le profil est beaucoup plus complexe. L'intensité diffractée I_g en considérant une approximation deux ondes (un faisceau transmis et un seul faisceau diffracté) est donnée par :

$$I_g = \frac{1}{(s'\xi_g)^2} \sin^2(\pi t s') \quad \text{et} \quad I_t = 1 - I_g \quad (1)$$

où I_t est l'intensité transmise.

Cette expression est semblable à celle de l'approximation cinématique sauf que le vecteur d'excitation s est simplement remplacé par le vecteur d'excitation effectif s' qui s'exprime comme suit :

$$s' = \left(s^2 + \frac{1}{\xi_g^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

La courbe $I_g = f(s)$ comprend alors de nombreux maxima très importants. L'intensité diffractée n'est plus obligatoirement maximale pour $s = 0$. En fait pour $t = n\xi_g$ il est possible d'obtenir une intensité nulle pour $s = 0$ (figure 7).

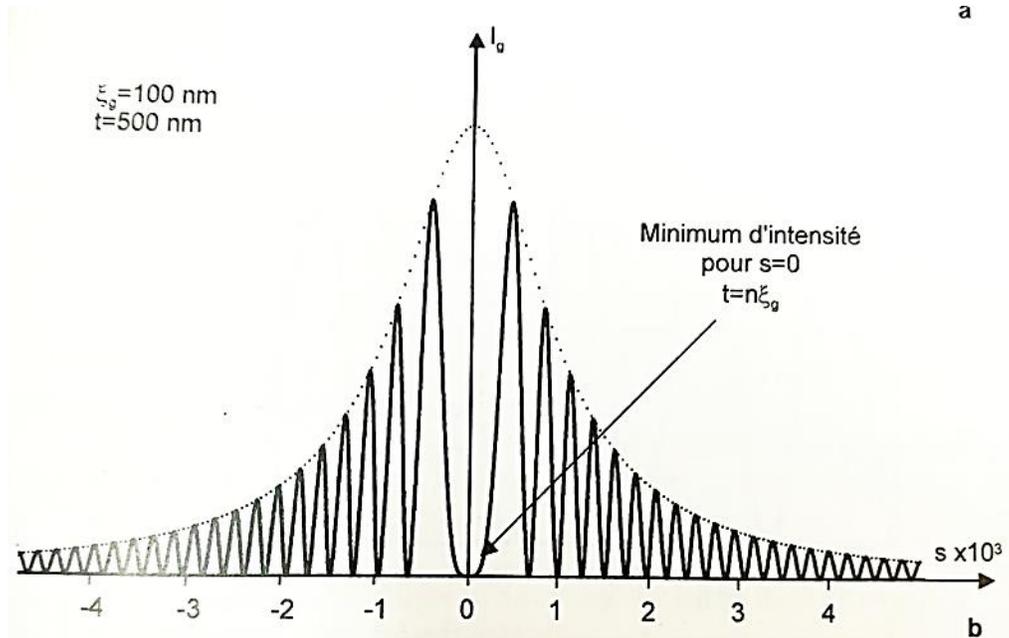


Figure 7 : « Rocking curve » $I_g = f(s)$ en théorie dynamique « deux ondes ». Variations de l'intensité diffractée en fonction de s et de t . Une intensité diffractée nulle est obtenue, pour $s=0$, lorsque l'épaisseur t est un nombre entier de distances d'extinctions ξ_g . [Exemple]. P Morniroli, LACBED 1998]

On peut donc ainsi donner le sens de la distance d'extinction. Cette dernière correspond à la plus petite valeur de l'épaisseur pour laquelle on a une intensité diffractée nulle.

Beaucoup d'intensité et d'information se situe hors conditions de Bragg. Sur un diagramme de diffraction en axe de zone orienté les intensités ne correspondent qu'à une petite partie du profil d'intensité de la réflexion (voir figure 2) qui est très sensible à l'orientation exacte du faisceau incident.

3.2.2 Limite de l'approximation cinématique

Lorsque les données de diffraction des rayons X ou de neutrons sur monocristal sont acquises, elles sont utilisées à la fois pour déterminer un modèle de structure et l'affiner en comparant les intensités expérimentales et simulées par la méthode des moindres carrés en

considérant que la théorie cinématique est valide. De la même façon, on cherche à utiliser les données de diffraction électronique acquises sur monocristal pour déterminer la structure d'un composé et l'affiner. Depuis plusieurs années, des travaux pour élaborer des méthodes afin de tendre vers des conditions cinématiques en limitant les effets dynamiques ont été entrepris.

On a vu précédemment la sensibilité de l'intensité diffractée à l'épaisseur. Il s'en suit que l'une des premières méthodes à adopter est de travailler sur des cristaux les plus fins possibles afin de limiter les possibilités de double diffraction. Cependant, même dans ces conditions les effets dynamiques peuvent persister. Des méthodes complémentaires basées sur le principe d'éviter des axes de zones denses (où il y a une grande probabilité de production de diffraction multiple) ont vu le jour. Il s'agit ici des techniques de précession des électrons [53] et de la diffraction en mode tomographie [36], [37], précédemment décrite. Des travaux récents [61] ont couplé ces deux techniques afin de réduire au mieux les effets dynamiques et ainsi tendre vers des conditions cinématiques. L'affinement cinématique s'est cependant avéré inadéquat car avec l'affinement cinématique, les R internes et les facteurs d'accord sont très élevés empêchant ainsi l'évaluation de la qualité de l'affinement.

Les méthodes visant à réduire les effets dynamiques tels que la PEDT permettent certes de résoudre la structure, mais elles restent néanmoins insuffisantes pour affiner un modèle structural. En effet, les facteurs d'accord restent très élevés par rapport à ceux des rayons X ou des neutrons (20~40% voire plus), ce qui ne permet pas de juger de la fiabilité du modèle obtenu. Ces fortes valeurs de R interne et du facteur d'accord se justifient par le fait que, malgré l'utilisation de la tomographie de la diffraction électronique en mode précession (PEDT) les intensités observées sont trop éloignées des intensités calculées via l'approximation cinématique. Puisqu'il est impossible de s'affranchir totalement des conditions dynamiques en diffraction électronique, il apparaît nécessaire de les prendre en compte sans faire d'approximation et donc de déterminer tous les paramètres susceptibles d'influer sur les intensités diffractées.

3.3 Affinement de structure en utilisant la théorie dynamique

3.3.1 Etat de l'art

Précédemment, nous avons vu que malgré le couplage précession et tomographie en diffraction électronique (PEDT), les données acquises ne permettent pas de faire un affinement de structure fiable par la méthode des moindres carrés, comme il est de coutume

avec la diffraction des rayons X ou des neutrons. Les résultats d'affinements cinématiques à partir des données PEDT révélant des facteurs de mérite très élevés (20-40%). Il existe donc des effets dynamiques « résiduels » qui empêchent de se rapprocher d'avantage des conditions cinématiques. D'où la nécessité de calculer les intensités diffractées sans faire d'approximation dans le cadre des interactions dynamiques.

Dans cette optique, des recherches ont été entreprises afin de prendre en compte les effets dynamiques dans le calcul de l'intensité diffractée. Ce problème de diffraction multiple a été abordé de primes abords avec des techniques de diffraction d'électrons en faisceau convergent (CBED). Cette technique est excellente pour affiner les facteurs de structure de façon précise à de faible angle et permet d'analyser la répartition de la densité de charge dans un cristal [63], [64], [65], [66]. Beaucoup d'affinements des paramètres structuraux ont été faits en utilisant cette technique [67], [68], [69], [70]. D'autre part la diffraction multiple a été abordée à partir de la technique de diffraction d'électrons à faible énergie (LEED). Cette technique est depuis plusieurs années la technique dominante pour la résolution des structures de surface. Plus souvent, les données de diffraction ont été utilisées de manière qualitative ou seulement semi-quantitative. On a par exemple des travaux sur des nanotubes [71] ou sur des superstructures et des structures incommensurables [72], où il est nécessaire d'obtenir des données de diffraction uniquement de façon locale sur des régions précises de l'échantillon.

Nous avons vu précédemment que la PED atténuait le caractère dynamique de l'intensité diffractée. Quelques études ont rapporté des résultats raisonnables avec des affinements cinématiques [73], [74], [75], [76], [77], [78], [62], [79]. Néanmoins malgré l'apport de la PED, on a toujours la présence d'effets dynamiques « résiduels » qui nécessitent que l'intensité diffractée soit calculée en utilisant la théorie dynamique. Les premiers calculs dynamiques complets pour un affinement de structure ont été entrepris sur des clichés en axe de zone, c'est-à-dire avec un nombre limité de réflexion [80]. Ces calculs dynamiques peuvent se faire soit en utilisant un modèle à « deux ondes » qui est une « amélioration » de la théorie cinématique, soit un modèle « multi ondes ». Ainsi un modèle « deux ondes » a été utilisé pour affiner un modèle structural à partir de données de précession des électrons sur des clichés en axes de zones [81], [82] [80]. Cependant, les effets dynamiques n'étant pas complètement pris en compte, la méthode reste encore très imprécise et limitée aux échantillons de faible épaisseur ($\sim 400 \text{ \AA}$ où l'on note moins d'effets dynamiques). En 2013, toujours sur des données de précession des électrons sur des clichés en axe de zone, L. Palatinus et *al.* [39],

[38] ont montré qu'il était possible d'utiliser le modèle « multi-ondes » de la théorie dynamique dans le calcul des intensités diffractées pour l'affinement structural d'orthopyroxène, de silicium et de Gallium-indium-étain.

De plus, avec l'arrivée de la tomographie [36], [37], l'affinement dynamique a pu s'étendre en 2015 à des analyses de données PEDT et est implémentée dans le logiciel JANA2006 [83]. Avec des données PEDT, des structures complexes de phases modulées incommensurables ont pu être résolues dans le cadre de l'approximation cinématique mais l'affinement de structure reste problématique sans la prise en compte complète des effets dynamiques [84], [47].

C'est dans ce contexte que s'introduit ce travail : réaliser des affinements de structures, en utilisant la théorie dynamique multi-onde à partir des données PEDT prises sur des matériaux types spinelles $MgFe_2O_4$ (magnésioferrite) et $FeAl_2O_4$ (hercynite) et des orthopyroxène $(MgFe)_2Si_2O_6$. Dans une première phase de test et de mise en œuvre, des études ont déjà été entreprises sur des échantillons de Ni_2Si , d'orthopyroxène, de $PrVO_3$, de Kaolinite et de Mayenite [40], [41], [61]. L'ensemble des tests a révélé que la méthode fournissait des modèles structuraux avec une erreur moyenne pour les positions atomiques typiquement comprise entre 0,01 et 0,02 Å. Les modèles structuraux obtenus s'avèrent même être plus précis que les modèles obtenus par affinement en utilisant l'approximation cinématique pour le calcul des intensités diffractées. La méthode permet également de déterminer efficacement l'occupation des sites. Pour aboutir à un affinement dynamique complet, la méthode présente une procédure et un ensemble de paramètres spécifiques qu'il est nécessaire de connaître et de maîtriser.

3.3.2 Les différentes étapes de l'affinement dynamique

La méthode d'affinement de structure en utilisant la théorie dynamique comprend un ensemble d'étapes nécessaires pour obtenir une bonne corrélation entre intensités diffractées calculées et intensités mesurées expérimentalement. Les étapes essentielles sont les suivantes :

- Calcul des intensités diffractées théoriques en utilisant la théorie dynamique multi onde.
- Intégration des intensités observées.
- Sélection des réflexions observées et des paramètres relatifs aux intensités calculées.

- Optimisation et affinement de l'épaisseur et de l'orientation du cristal sur chaque cliché pris en compte dans l'affinement.

3.3.2.1 Méthode théorique de calcul des intensités diffractées

Dans le cadre de la théorie dynamique, il existe deux méthodes de calcul des intensités diffractées par les électrons. La méthode dite multicouches ou par portions multiples d'épaisseur faible [85] [86], et le formalisme des ondes de Bloch [87], [88]. Dans la méthode multicouche, un échantillon d'épaisseur z est divisé en fines couches d'épaisseurs Δz . La fonction de transmission (la grille de phase) $T_n(x, y)$ pour chaque couche n peut être calculée par :

$$T_n(x, y) = \exp[-i\sigma V_n(x, y)] \quad (1)$$

où $V_n(x, y)$ est la projection du potentiel électrostatique de la couche n .

On considère ici que les électrons se propagent dans des couches de vide sur de très courtes distances Δz et sont diffractées par les plans de potentiels qui vont perturber faiblement la fonction d'onde électronique. La propagation de l'onde à travers l'échantillon peut être représentée par l'équation itérative suivante :

$$\psi_n(x, y) = \{\psi_{n-1}(x, y) \otimes \rho_n(x, y)\} * T_n(x, y) \quad (2)$$

où $\psi_n(x, y)$ représente fonction d'onde électronique en sortie de la couche n , $\rho_n(x, y)$ le facteur de propagation dans le vide et $\psi_{n-1}(x, y) \otimes$ la fonction d'onde en sortie de la couche $n-1$.

En se servant de l'équation 1 dans l'équation 2 on voit que l'effet de l'échantillon sur l'onde incidente se traduit essentiellement par un terme de phase en $\exp[-i\sigma V_n(x, y)]$ introduit par chacune des couches ainsi que par les effets de la diffraction de Fresnel. La méthode multi couche s'applique généralement à des cristaux parfaits ou non, avec des applications de la méthode à des clichés de diffraction en axe de zone et pour simuler des images haute résolution [89].

La seconde méthode est celle utilisant le formalisme des ondes de Bloch. Cette méthode est très bien décrite dans les ouvrages de référence comme Electron Microscopy of thin crystal de Hirsch et al. (1977) [90] ou l'article de Metherel [91]. Nous en résumons ici l'essentiel en nous conformant à la description qu'en fait L. Palatinus dans son article de référence (2015) [40], incluant les conditions géométriques de diffraction hors axe de zone.

La méthode consiste à résoudre de manière directe l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\nabla^2\Psi(xyz) + \frac{8\pi^2me}{h^2}[U + V(xyz)]\Psi(xyz) = 0 \quad (3)$$

où $\Psi(xyz)$ est la fonction d'onde des électrons, U la tension d'accélération, $V(xyz)$ le potentiel électronique 3D du cristal, m la masse de l'électron corrigée de manière relativiste, e la charge de l'électron et h la constante de Planck.

Le potentiel de réseau peut être décomposé en une série de Fourier :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{h^2}{2me} \sum_g U_g \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) = \sum_g V_g \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (4)$$

où U_g est définie par :

$$U_g = \frac{2meV_g}{h^2} \quad (5)$$

avec V_g le facteur de structure.

La fonction d'onde électronique à l'intérieur du cristal est alors exprimée comme une combinaison linéaire d'« ondes de Bloch » formant une base de solutions indépendantes (ondes planes de vecteur d'onde k^j) de l'équation de Schrödinger :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n A^{(j)} b(k^{(j)}, \mathbf{r}) \quad \text{où} \quad b(k^{(j)}, \mathbf{r}) = b^j(\mathbf{r}) = \sum_g C_g^j \exp[2\pi i (\mathbf{g} + \mathbf{k}^j) \mathbf{r}] \quad (6)$$

En substituant le potentiel électronique (équation 4) et la fonction d'onde (équation 6) dans l'équation de Schrödinger (équation 3) on obtient un ensemble d'équations satisfaites par les amplitudes des ondes de Bloch C_g^j et leurs vecteurs d'onde k^j :

$$2K_s C_g^j + \sum_{h \neq g} U_{g-h} C_g^j = 2K_n \gamma_j C_g^j \quad (7)$$

avec $K_n = \vec{K} \cdot \vec{n}$, \vec{n} vecteur normal à la surface de l'échantillon, $k^j = \vec{K} + \gamma_j \vec{n}$ et \vec{K} le vecteur d'onde de l'onde incidente à l'intérieur du cristal, *i.e.* tenant compte de la réfraction par le potentiel électrostatique moyen U_0 du cristal.

$$\vec{K} = \vec{K}_0 + \vec{U}_0 \quad (\vec{K}_0 \text{ étant le vecteur d'onde dans le vide})$$

s_g est l'erreur d'excitation ou écart aux conditions de Bragg, donné par :

$$s_g = \frac{|K|^2 - |K + g|^2}{2|K|} \quad (8)$$

L'équation 6 ci-dessus peut être réécrite sous la forme matricielle suivante :

$$AC = 2K_n \gamma_j C \quad (9)$$

Les coefficients C_g^j apparaissent donc comme les composantes des N vecteurs propres C_j associées aux N valeurs propres γ_j de la matrice A, dite « matrice de structure », matrice carrée NxN (N ondes).

Les composantes diagonales de la matrice A sont données par :

$$a_{ii} = \frac{|K|^2 - |K + g_i|^2}{(1 + g_{n,i}/K_n)^{1/2}} \quad (10)$$

Et les composantes hors diagonales :

$$a_{ij} = \frac{U_{g_i-g_j}}{(1 + g_{n,i}/K_n)^{1/2} (1 + g_{n,j}/K_n)^{1/2}} \quad (11)$$

avec :

$i, j = 1 \dots, N$ faisceaux; $i \neq j$,

n est la normale à la surface d'entrée du faisceau incident,

$g_{n,i}$ est la projection du vecteur g_i sur n . g_i étant un jeu de vecteur de diffraction des faisceaux pris en compte dans le calcul.

U_{g_i} sont les facteurs de structures calculés.

Les amplitudes des N ondes diffractées à la sortie du cristal d'épaisseur t , $\varphi(t) = (\varphi_0(t), \varphi_{g_1}(t), \varphi_{g_2}(t), \dots, \varphi_{g_N}(t))$ sont alors données par :

$$\varphi(t) = S \cdot \varphi(0)$$

où $\varphi(0) = (1, 0, 0, \dots, 0)$ sont les amplitudes à l'entrée du cristal et S est la « matrice de diffusion » :

$$\mathbf{S} = M \cdot \exp\left(\frac{2\pi i t \mathbf{A}}{2K_n}\right) \cdot M^{-1} \quad (12)$$

qui peut être écrite :

$$\mathbf{S} = MB \cdot \exp\left(\frac{2\pi i t \mathbf{\Lambda}}{2K_n}\right) \cdot B^{-1}M^{-1} \quad (13)$$

où B est la matrice des vecteurs propres de \mathbf{A} et $\mathbf{\Lambda}$ la matrice diagonale de ses valeurs propres,

On a finalement (du fait de $\varphi(0) = (1, 0, 0, \dots, 0)$) :

$$I_{gi} = |S_{i1}|^2$$

L'intensité de chaque réflexion est donc fonction de l'épaisseur, de l'orientation du cristal, des facteurs de structure et du nombre N de faisceaux considérés. De façon générale, on peut donc ainsi calculer l'intensité diffractée dans le cas d'un cliché de diffraction non orienté sur un cristal incliné.

Après avoir défini un modèle de calcul des intensités, le reste de la procédure est quasi identique à un affinement de structure cinématique par moindre carrés.

3.3.2.2 Intégration des réflexions observées

Le chapitre 2 a montré comment intégrer les réflexions dans le cadre d'une résolution et d'un affinement de structure en utilisant l'approximation cinématique. Pour intégrer des réflexions lors d'un affinement de structure utilisant la théorie dynamique, le même programme PETS (<http://superflip.fzu.cz>) est utilisé, mais la procédure d'intégration diffère de celle utilisée pour un affinement cinématique. En effet, une fois que le choix du réseau pour décrire la répartition des hkl dans l'espace réciproque a été fait et la matrice d'orientation obtenue, le programme PETS localise, indexe et intègre toutes les réflexions présentes sur chaque cliché de la série tiltée. En sortie un fichier final contenant n listes de réflexions $(hkl, I, \sigma(I))$ correspondant aux n clichés PEDT est obtenu. Ainsi une réflexion hkl qui apparaît sur plusieurs clichés sera enregistrée plusieurs fois.

La procédure d'affinement se fait ensuite cliché par cliché mais toutes les réflexions ne sont pas utilisées dans celui-ci. Deux paramètres permettent de définir quelles réflexions seront prises en compte :

- $|g|_{integration}^{max}$: La résolution limite (voir figure 8) définie par la longueur du vecteur de diffraction g (en \AA^{-1}). Dans ce travail, nous l'avons fixé à 1.4\AA^{-1} .

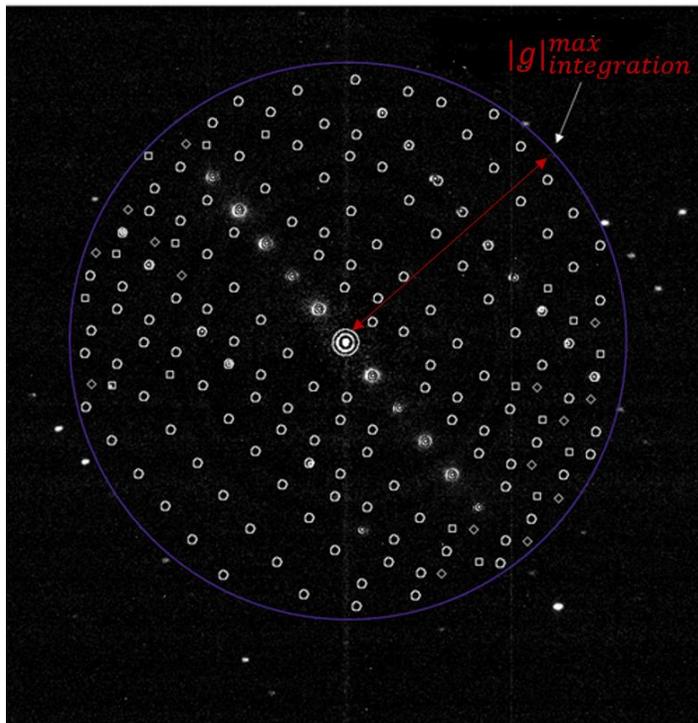


Figure 8 : Limite de résolution $|g|_{integration}^{max}$ (cercle violet) sur un cliché de diffraction d'un jeu de données PEDT. Les cercles blancs étant des boîtes d'intégration du programme PETS.

- $S_g^{integration}$: l'erreur d'excitation maximale autorisée pour les réflexions prises en compte dans l'affinement. Ce paramètre représente l'écart qu'il faut ajouter pour qu'une réflexion g entre en condition exacte de Bragg. De façon simple c'est la distance du nœud du réseau réciproque à la sphère d'Ewald (voir figure 5, chapitre 2). Ainsi toutes les réflexions avec un S_g inférieur au seuil S_g^{int} sont considérées comme présentes sur le cliché et leurs intensités sont utilisées. La valeur de S_g est souvent maintenue large pour ne pas laisser de côté des réflexions potentiellement intéressantes.

3.3.2.3 Sélection des réflexions observées et des paramètres relatifs aux intensités calculées

La procédure d'affinement dynamique comporte une gamme de paramètres spécifiques pour la sélection des réflexions. Ces paramètres peuvent être divisés en deux grandes classes : les paramètres de sélection des données observées et les paramètres influençant le calcul des intensités dynamiques du modèle. Les paramètres sont précisément décrits dans des articles de référence de Palatinus et al. [41], [39], [38], [40]. Nous reprenons ici la description qui a été faite dans la thèse de G. Steciuk portant sur un objet utilisant la même procédure et soutenue en 2016 (pour cette partie et la suivante) [47].

- Les paramètres de sélection des données observées :

Ces paramètres sont très spécifiques car ils n'ont pas d'équivalent dans le cas d'une analyse par diffraction des rayons X (cinématique). Ils sont utilisés pour sélectionner, sur chaque cliché, les réflexions incluses dans l'affinement. Il s'agit ici de deux paramètres : $S_g^{max}(data)$ l'erreur d'excitation maximale d'une réflexion (indépendant du mouvement de précession) qui sera incluse dans l'affinement, et $R_{S_g}^{max}(data)$, le ratio maximal (dépendant du mouvement de précession) autorisé entre S_g et l'amplitude maximale du mouvement de précession. En détaillant maintenant chaque paramètre, on a :

S_g^0 : L'erreur d'excitation d'une réflexion sans tenir compte du circuit de précession. Il est similaire au S_g utilisé lors de l'intégration sauf qu'ici on a la possibilité de le diminuer si l'on souhaite être plus stricte dans la sélection des données. Ce paramètre définit une bande d'épaisseur constante autour de la sphère d'Ewald et est indépendant de l'angle de précession. Plus ce paramètre est grand $S_g^{max}(data)$, plus le nombre de réflexions incluses dans l'affinement est important. En contrepartie on obtient également des réflexions d'intensités plus faibles dû au fait qu'on s'éloigne de la sphère d'Ewald et un temps de calcul plus long.

R_{S_g} : Spécifique aux données de précession, c'est le paramètre crucial de sélection des intensités observées. Il impose également une distance limite des réflexions de la sphère d'Ewald, mais cette fois-ci, cette distance est comparée à l'amplitude du mouvement de précession. Seules les réflexions plus proches de la sphère d'Ewald d'une certaine fraction de l'amplitude de précession sont incluses dans l'affinement. L'amplitude de précession notée S_g^φ se décrit comme le maximum S_g^{max} et le minimum S_g^{min} d'erreur d'excitation atteints par le mouvement de précession autour d'une réflexion (voir figure 9). Il résulte du fait de la

géométrie de la précession que les erreurs d'excitation minimales et maximales pour une réflexion g sont données par les formules suivantes (valables pour les petits angles):

$$S_g^{min} \simeq S_g^0 - |g|\varphi \quad \text{et} \quad S_g^{max} \simeq S_g^0 + |g|\varphi \quad (14)$$

Soit :

$$|S_g^\varphi| \simeq S_g^0 \pm |g|\varphi \quad (15)$$

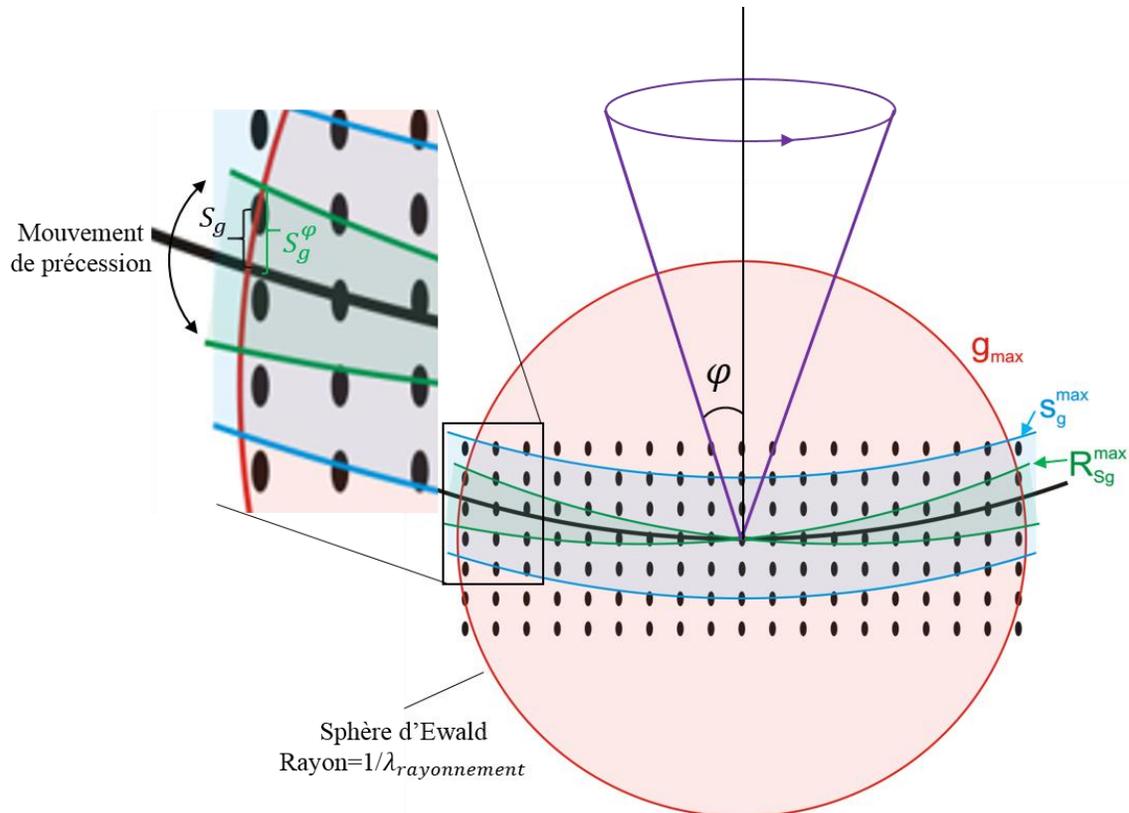


Figure 9 : Représentation sur la sphère d'Ewald des différents paramètres de sélections qui sont considérés au cours de l'intégration et l'affinement dynamique. L'amplitude de précession notée S_g^φ se décrit comme le maximum S_g^{max} et le minimum S_g^{min} d'erreur d'excitation atteints par le mouvement de précession autour d'une réflexion. [Schéma Lukas Palatinus et al., 2015 [40]]

Le ratio $R_{S_g} = |S_g^0|/(|g|\varphi)$ exprime comment une réflexion est couverte par le circuit de précession. Si R_{S_g} est inférieur à 1, alors la réflexion passe en condition exacte de Bragg deux

fois pendant le circuit de précession. Pour $R_{S_g} = 1$, le mouvement de précession atteint l'état de Bragg à un seul point et si R_{S_g} est supérieur à 1, la réflexion n'atteint jamais la condition exacte de Bragg. Notons que R_{S_g} supérieur à 1 n'implique pas nécessairement que la réflexion soit faible ou absente sur le cliché. Une forte réflexion peut donner un signal significatif, même si on est relativement loin de la position de Bragg. Ceci s'observe particulièrement dans le cas des échantillons très minces.

Le fait de fixer une limite à R_{S_g} inférieure à 1 a pour conséquence de n'accepter que les réflexions pour lesquelles la position exacte de Bragg a été intégrée. De telles réflexions sont moins affectées par les imperfections cristallines et la mosaïcité, tandis que les réflexions avec un grand R_{S_g} sont plus affectées par ces effets. Ceci est dû au fait que l'effet principal de ces défauts dans l'espace réciproque peut être décrit comme une convolution du diagramme de diffraction parfait avec une fonction d'atténuation. Tenir compte de l'intégralité de l'intensité des réflexions (c.-à-d. R_{S_g} significativement plus petite que 1) rend l'intensité intégrée insensible aux perturbations. Par contre, si seulement une petite partie de la réflexion est intégrée, la perturbation peut avoir un effet significatif sur l'intensité résultante.

- **Les paramètres influençant le calcul des intensités dynamiques du modèle :**

Ces paramètres définissent le nombre de faisceaux qui entrent dans la matrice de structure et qui seront utilisés pour calculer les intensités dynamiques. Ces deux paramètres sont g_{max} (la longueur maximale du vecteur de diffraction) et S_g^{max} (l'erreur d'excitation maximale des réflexions utilisées pour construire la matrice de structure). Ces deux grandeurs sont semblables à $S_g^{max}(data)$ et $g^{max}(integration)$ précédemment décrits pour les intensités observées. Pour les différencier, nous désignons la limite pour la matrice de structure en tant que $S_g^{max}(matrix)$ tandis que le paramètre de sélection de données précisant les données expérimentales à inclure dans l'affinement est $S_g^{max}(refine)$. Pour rappel, $S_g^{max}(matrix)$ est déterminé à partir de l'équation vectorielle 8.

Le troisième paramètre N_{steps} est spécifique à la précession des électrons. Il définit le nombre d'évaluations des intensités diffractées le long du circuit de précession.

Les paramètres de sélection précédemment définis sont caractéristiques de la procédure d'affinement dynamique. Ajouté à ces derniers, on a d'autres paramètres très importants tels que l'épaisseur et de l'orientation du cristal sur chaque cliché qui nécessitent d'être optimisés

et affinés afin qu'il y ait une bonne corrélation entre intensités observées et intensités calculées.

3.3.2.4 Optimisation et affinement de l'épaisseur et de l'orientation du cristal sur chaque cliché pris en compte dans l'affinement

- Détermination de l'épaisseur moyenne du cristal

L. Palatinus et al, 2013 [39] ont montré comment la forme de l'échantillon associée à une variation d'épaisseur en fonction de la position du faisceau incident pouvait être prise en compte dans le calcul des intensités. En pratique les cristaux analysés sont considérés comme étant d'épaisseur constante.

Une estimation initiale de l'épaisseur de l'échantillon s'effectue pour chaque « zone de la série » donnée par le minimum $wR_{1_{all}}$ entre intensités observées et calculées pour des valeurs de l'épaisseur t comprises entre 0 et 1000 Å. L'épaisseur de l'échantillon est alors prise comme la moyenne des valeurs de t obtenues zone par zone, prenant en compte l'inclinaison de chaque zone.

- Optimisation de l'orientation des clichés

L'orientation moyenne du cristal est donnée par la matrice d'orientation. Du fait de l'imprécision dans le positionnement du goniomètre ou de faibles déplacements du cristal pendant l'acquisition, il est cependant nécessaire d'ajuster l'orientation pour chaque cliché et ceci séparément, contrairement à l'épaisseur moyenne qui est un paramètre inclus dans l'affinement. En effet, l'affinement de l'orientation ne peut pas être inclus dans l'affinement des moindres carrés avec d'autres paramètres. La raison en est qu'un changement d'orientation entraîne un changement des erreurs d'excitation S_g , et donc une modification de l'ensemble des réflexions incluses dans la matrice de structure A . Par conséquent, les intensités ne sont pas des fonctions continues des paramètres d'orientation. L'affinement par la méthode des moindres carrés, qui est basé sur une hypothèse d'un gradient continu, est ici inapplicable.

L'orientation optimale doit être trouvée par une procédure plus robuste [41], [40]. Elle se fait par une recherche du minimum du facteur $wR_{(all)}$ autour de l'orientation comme une fonction de l'angle azimutal d'inclinaison et de l'amplitude de l'inclinaison [92]. Le résultat de l'optimisation est donné par les valeurs de déviations $\Delta\theta$ et $\Delta\Phi$ pour chaque cliché, avec θ et Φ étant deux angles d'Euler : θ le petit écart autour de l'angle d'inclinaison du porte objet lors de l'acquisition PEDT (voir figure 10) et Φ la rotation de l'axe z (axe qui pointe

l'échantillon vers le faisceau incident) pendant l'acquisition des données. Ce dernier définit la direction de l'angle d'inclinaison. Les zones pour lesquelles $\Delta\theta \geq 0.5$ sont exclues car l'orientation n'était pas satisfaisante.

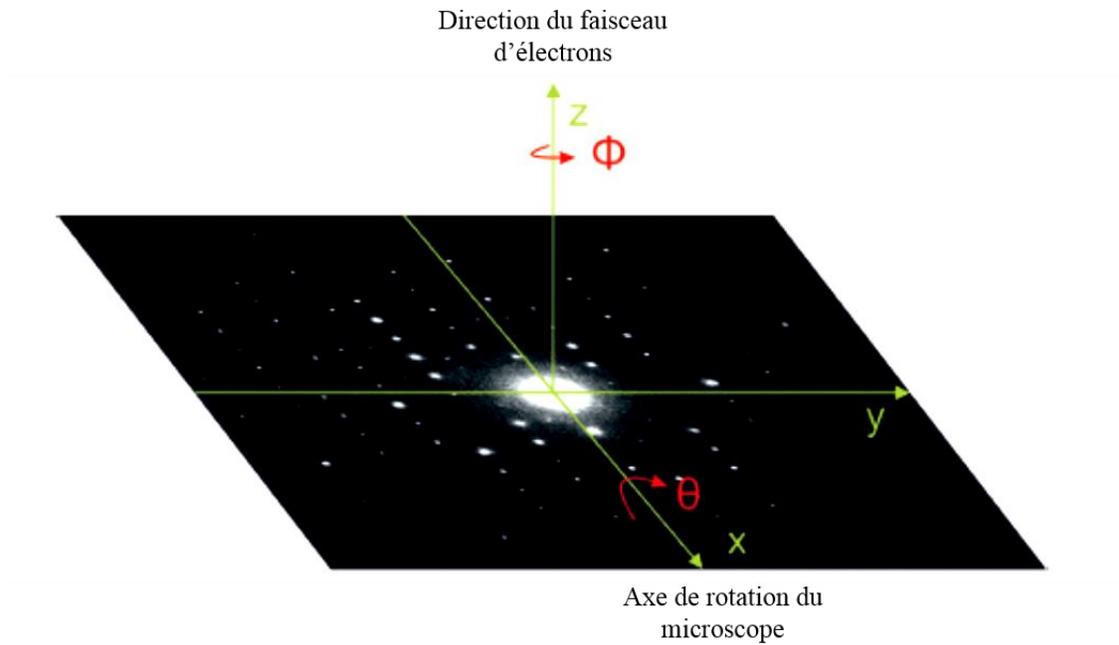


Figure 10 : Représentation des angles θ et Φ sur un cliché d'une série tiltée.

Chapitre 4 : Résultats sur les spinelles Synthétiques

Sommaire

4.1	Acquisition des données PEDT	87
4.2	Validation de la méthodologie d'affinements de structures	88
4.3	Présentation des échantillons et nomenclature	93
4.3.1	Nomenclature	93
4.3.2	Présentation des échantillons	94
4.4	Analyse chimique par électronique (WDS) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDS)	95
4.4.1	Microsonde électronique	95
4.4.2	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDS)	96
4.5	Résultats sur les spinelles types magnésioferrite (MgFe₂O₄)	98
4.5.1	Echantillons obtenus par FIB (Focused ions Beam)	99
4.5.1.1	Echantillons non traités thermiquement	99
4.5.1.1.1	Echantillons : croissance Lille	99
4.5.1.1.2	Echantillons : croissance hors laboratoire	103
4.5.1.2	Echantillons traités thermiquement	106
4.5.2	Echantillons obtenus par broyage mécanique	107
4.5.2.1	Echantillons non traités thermiquement	108
4.5.2.2	Echantillons traités thermiquement	112
4.5.3	Comparaison des résultats obtenus par FIB et par Broyage	114
4.6	Résultats sur les spinelles de types hercynite (FeAl₂O₄)	116
4.7	Discussion	120
4.7.1	Influence de la méthode de préparation	120
4.7.2	Influence du paramètre de sélection des réflexions observées <i>Rsgmax</i>	127
4.7.3	Influence de la contrainte sur la composition chimique	128

4.1 Acquisition des données PEDT

Les données PEDT ont été enregistrées pour chaque méthode de préparation des échantillons (FIB et broyage mécanique). Les différents clichés ont été pris en mode « diffraction en aire sélectionnée » (taille de diaphragme : 200 nm) sur les zones les plus minces des lames FIB et des fragments broyés.

En ce qui concerne les échantillons obtenus par broyage mécanique, un soin particulier a été apporté au choix des fragments analysés. En effet, le fragment idéal doit être fin, ne présentant qu'un seul domaine diffractant (i.e. monocristallin), de la taille du diaphragme de sélection d'aire et de préférence isolé pour éviter la contribution d'éventuels fragments voisins. Dans certains cas, il n'était pas possible de trouver des cristaux fins et de la taille du diaphragme de sélection d'aire. Néanmoins, nous avons observé quelques cristaux très fins (voir figure 1) dont la surface était largement supérieure au diaphragme de sélection d'aire. Pour ce dernier cas, les clichés ont été pris sur les bords fins du fragment.

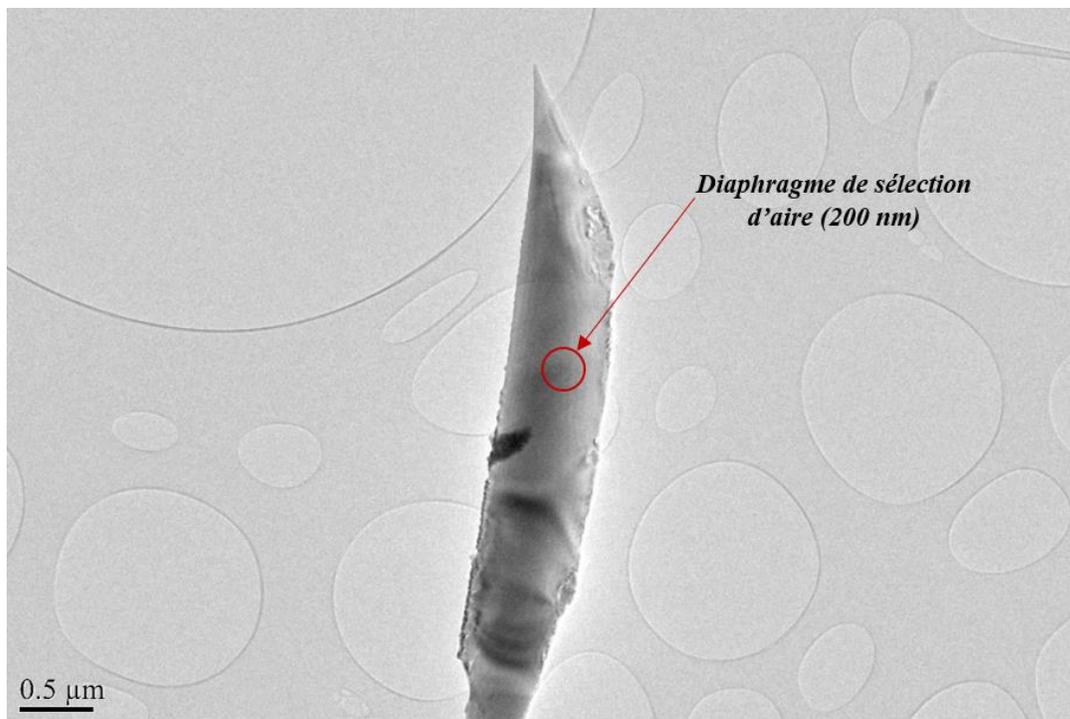


Figure 1 : Fragment broyé de magnésioferrite non recuit. Bien que le fragment soit large, il semble assez fin pour pouvoir acquérir une bonne série PEDT.

Une fois la zone sélectionnée (ou le fragment idéal trouvé), les données sont recueillies sur la plus grande plage angulaire accessible du microscope, afin d'avoir l'information en trois dimensions du réseau réciproque la plus complète possible (en général 91 clichés ont été pris pour chaque jeu de données soit un tilt de $\pm 45^\circ$). L'acquisition des clichés de diffraction électronique en transmission en mode précession a été réalisée sur le microscope TECNAI G2-20 équipé d'un module de précession Digistar de Nanomegas. L'angle de précession était en général de 1.20° et le pas de tilt en alpha de 1° .

4.2 Validation de la méthodologie d'affinement de structures

Nous présentons ici en détail les différentes étapes utilisées pour l'affinement dynamique à partir des données PEDT.

Des travaux préliminaires utilisant la théorie dynamique mais sur des clichés acquis en axe de zone ont déjà été effectués sur des échantillons de Silicium, d'orthopyroxène et d'oxyde de gallium-indium-étain [39]. Par la suite, des tests ont été effectués sur des données PEDT de PrVO_3 à Prague et une première procédure d'affinement a été mise en place par Lukas Palatinus. Cette procédure standard a été confirmée par la suite par différents collaborateurs sur des échantillons de Kaolinite, Orthopyroxène, Mayenite et Ni_2Si [41] [40] [84]. Les valeurs « par défaut » (voir chapitre 3) pour les paramètres de sélection et de calcul des réflexions sont récapitulées dans le tableau 4.1. En ce qui concerne l'intégration des données, les paramètres standards sont : $S_g^{\max}(\text{integration}) = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ et $g^{\max}(\text{integration}) = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$.

Rs_g^{\max}	S_g^{\max} (data)	S_g^{\max} (matrix)	g^{\max} (matrix)	$N(\text{step})$	S_g^{\max} (integration)	g^{\max} (integration)
0.75	0.025 \AA^{-1}	0.01 \AA^{-1}	2.0 \AA^{-1}	128	0.025 \AA^{-1}	1.4 \AA^{-1}

Tableau 4.1 : Récapitulatif des différents paramètres par défaut de sélection et de calculs des réflexions

La procédure suivante est celle qui sera utilisée pour le traitement des données. Un schéma du principe est présenté sur la figure 2.

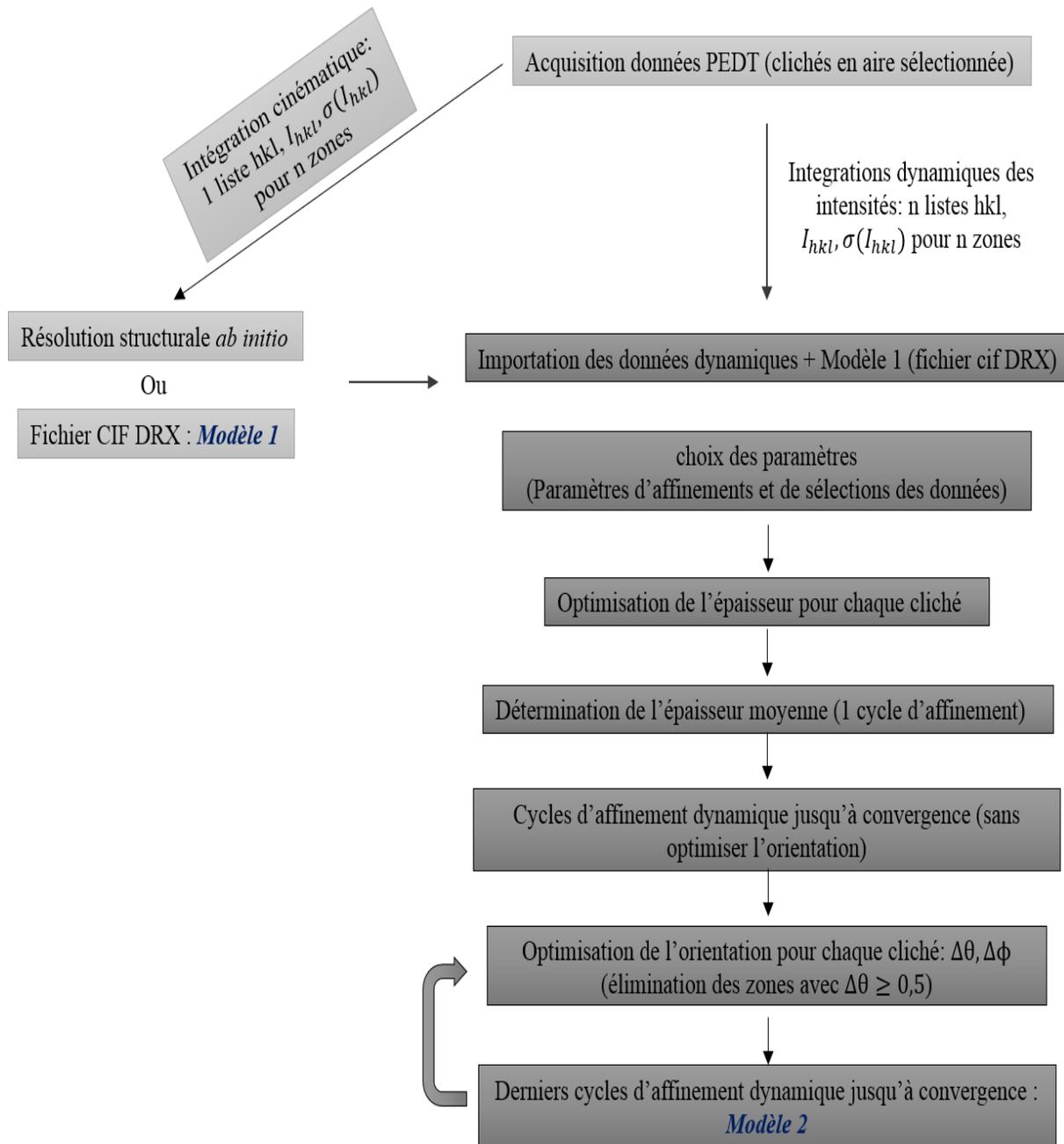


Figure 2 : Schéma de principe de la procédure d'affinement dynamique

- Typiquement deux étapes d'affinement sont nécessaires dans tous les cas, une étape de calculs cinématiques afin de résoudre la structure du composé et une étape de calculs dynamiques afin d'affiner la structure du composé. Dans un premier temps la structure du composé est résolue en utilisant le mode cinématique d'intégration des

intensités du programme PETS. Ensuite un modèle initial est obtenu grâce au logiciel SUPERFLIP qui va interpréter la carte de potentiel électrostatique provenant de l'algorithme de charge flipping.

- Une fois ce modèle initial trouvé, un affinement réalisé sans appliquer de contrainte particulière sur la structure ou la composition chimique, en utilisant l'approximation cinématique, est mené avec JANA2006. Ce dernier résultat peut servir de modèle (Modèle 1) de départ pour l'affinement dynamique.
- Par ailleurs, des études ([39], [38]) ont montré que le modèle obtenu avec des données d'électrons était semblable à celui trouvé par diffraction des rayons X sur monocristal sur un même échantillon. Avec le logiciel JANA2006, il est possible d'importer directement le modèle obtenu par diffraction des rayons X et de l'utiliser comme structure de départ pour l'affinement dynamique. Dans ce travail de thèse, c'est cette procédure qui a été utilisée afin de consacrer notre étude sur l'affinement de structure, la résolution de structure étant supposée ne pas poser de problème et en tout état de cause n'est pas l'objet du travail de cette thèse.
- Une fois le modèle structural DRX importé, celui-ci est combiné à un fichier d'intégration type « nom_dyn.cif.pets » généré par le logiciel PETS lors de l'intégration dynamique des intensités. Ensuite il est nécessaire de prendre en compte un certain nombre de contraintes avant de poursuivre l'affinement. La première est qu'il faut préciser que les taux d'occupation des cations sur les sites vont être affinés. Dans le cas des spinelles où les cations occupent de façon non équivalente les sites octaédriques et les sites tétraédriques, nous avons fixé la somme des occupations sur un site à 1 (c.-à-d. que l'on considère qu'il n'y a pas de lacunes cationiques).

Ainsi, dans le cas de la magnésioferrite $MgFe_2O_4$, on aura :

$$\text{site tétraédrique: } occ[Fe] + occ[Mg] = 1$$

et

$$\text{site octaédrique: } occ[Fe] + occ[Mg] = 1$$

Une autre contrainte dont l'importance capitale sera débattue en fin de ce chapitre est la composition chimique du grain considéré. En effet, lors d'un affinement de structure, il est possible de choisir d'imposer ou non la composition chimique globale (c.-à-d. qu'il est possible de fixer la composition chimique à une valeur déterminée par EDS par exemple) et ainsi de réduire le nombre de paramètre à affiner. En effet, la composition chimique est facile à déterminer sur le microscope et pour rappel ce qui

nous intéresse est la répartition des cations sur les sites et non la composition chimique globale.

- Une fois les contraintes fixées, la première étape de l'affinement consiste en l'optimisation de l'épaisseur de l'échantillon et la détermination du facteur d'échelle pour chaque zone (ceci dans le but d'avoir des intensités observées et calculées à la même échelle). Les paramètres de sélection et de calculs des réflexions sont fixés aux valeurs suivantes (tableau 4.2):

$R_s^{max} = 0.6, S_g^{max}(data) = 0.1 \text{ \AA}^{-1}, S_g^{max}(matrix) = 0.01 \text{ \AA}^{-1}, g^{max}(matrix) = 1.4 \text{ \AA}^{-1}, N(step) = 128$. Ces paramètres sont pour la plupart similaires aux paramètres par défaut sauf le R_s^{max} fixé ici à 0.6. Une justification de cette valeur du R_s^{max} sera abordée dans la partie discussion. Par la suite, pour chaque cliché, on obtient une courbe représentant le facteur résiduel pondéré sur les amplitudes ($wR1_{all}$) en fonction de l'épaisseur (en \AA). L'épaisseur pour laquelle le facteur $wR1_{all}$ est minimum est retenue comme l'épaisseur de l'échantillon pour la zone considérée (voir figure 3).

R_g^{max}	S_g^{max} (<i>data</i>)	S_g^{max} (<i>matrix</i>)	g^{max} (<i>matrix</i>)	$N(step)$	S_g^{max} (<i>integration</i>)	g^{max} (<i>integration</i>)
0.6	0.025 \AA^{-1}	0.01 \AA^{-1}	2.0 \AA^{-1}	128	0.025 \AA^{-1}	1.4 \AA^{-1}

Tableau 4.2 : Récapitulatif des différents paramètres de sélection et de calculs des réflexions utilisés lors de l'affinement.

Il peut arriver que l'optimisation de l'épaisseur sur un cliché soit impossible (cela est observable dans les zones à fort tilt) (voir figure 3a et 3b). S'il y a peu de clichés dont l'épaisseur est mal calculée, l'épaisseur moyenne n'en sera pas affectée. Par contre, s'il y'en a trop, il est préférable de mettre en cause la qualité du jeu de données (mauvaise série tomographique ou mauvaise intégration) et de retourner à cette étape. Dans tous les cas, l'optimisation de l'épaisseur pour chaque cliché est aussi un indice pour vérifier la qualité du jeu de données. Dès lors que l'optimisation de l'épaisseur pour chaque zone est fiable, une épaisseur moyenne est utilisée par la suite.

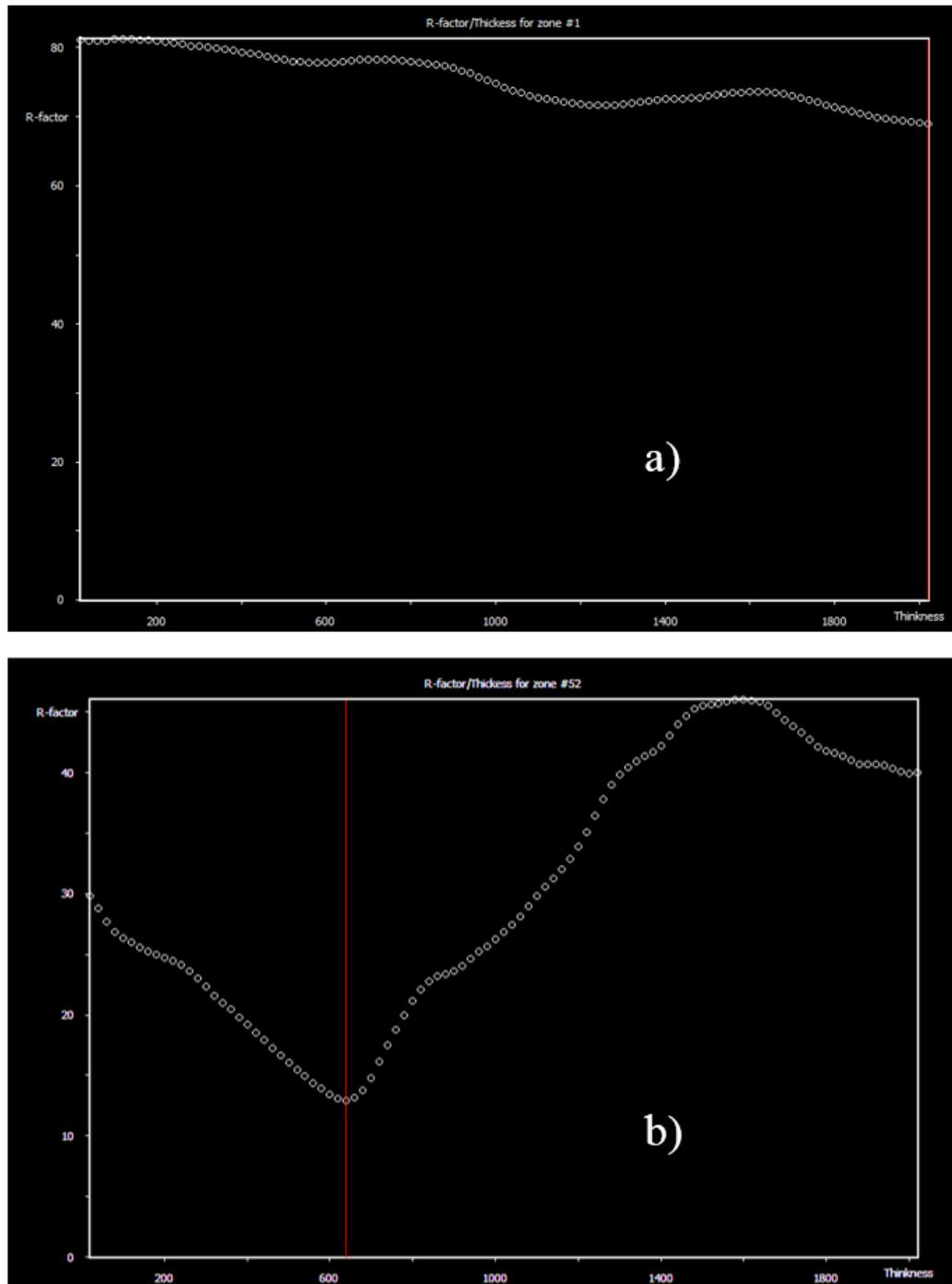


Figure 3 : **3a** Exemple d'une mauvaise optimisation de l'épaisseur sur un cliché. On n'obtient pas de minimum vraiment défini contrairement à la figure **3b**, pour laquelle le minimum apparaît clairement.

- On peut maintenant faire un premier affinement du modèle structural. L'affinement est fait par la méthode des moindres carrés jusqu'à convergence du calcul. Les paramètres inclus dans l'affinement sont les positions atomiques, les facteurs d'échelle pour chaque zone, les taux d'occupation sur chaque site, les agitations thermiques et l'épaisseur du cristal. Un premier modèle affiné est alors obtenu.
- L'orientation du cristal par rapport au faisceau pendant la prise de la série tomographique est également optimisée par la suite. Cette optimisation de l'orientation se fait en cherchant le minimum $wR1_{all}$ en fonction de l'inclinaison de la normale par rapport au plan enregistré. Le résultat s'obtient sous forme de deux valeurs de déviation pour l'angle ϕ et θ . Les zones pour lesquels $\Delta\theta \geq 0.5$ sont exclues car l'orientation n'est alors pas satisfaisante [41], [40].
- Après cette optimisation de l'orientation, un affinement par moindres carrés est relancé jusqu'à convergence du calcul. Le modèle 2 est ainsi obtenu.

Nous allons par la suite présenter les résultats obtenus sur les deux types de spinelles en utilisant cette méthodologie.

4.3 Présentation des échantillons et nomenclature

Dans ce travail, deux types de spinelles synthétiques ont été analysés : le spinelle type magnésioferrite ($MgFe_2O_4$) et le spinelle type hercynite ($FeAl_2O_4$). Au chapitre 2, nous avons vu que deux techniques de préparation ont été utilisées afin d'obtenir des échantillons minces pouvant être observés par microscopie électronique en transmission, à savoir le FIB et le broyage mécanique. Nous avons également deux types d'échantillons synthétiques : ceux dont la croissance a été faite par nos soins et d'autres dont la croissance a été faite par G.B. Andreozzi.

4.3.1 Nomenclature

Par soucis de clarté, une nomenclature est mise en place pour les différents échantillons [**FI**= **Fer ferrique (Fe^{3+})**, **M**= **Magnésium**, **FE**= **Fer ferreux (Fe^{2+})**, **A**= **Aluminium**, **R**=**Recuit** (pour les échantillons ayant subi un traitement thermique)]. Cette nomenclature est complétée de la sorte : **Lille** = échantillon synthétisé au laboratoire, et **G**= échantillon fourni par G.B Andreozzi, **bm**= broyage mécanique, **fib**= lame FIB.

Ainsi la magnésioferrite $MgFe_2O_4$ que j'ai synthétisée s'appellera désormais **FIM_Lille** et celle fourni par Andreozzi s'appellera **FIM_G**. L'hercynite est nommé $FeAl_2O_4$ **AFE_G**.

Pour le cas des lames FIB, les précédentes nomenclatures seront suivies à chaque fois d'un « *fib...numéro de lame* » et d'un « *Série...numéro de la série tiltée* ». Pour le cas des échantillons obtenus par broyage mécanique, ces nomenclatures seront suivies d'un « *bm_numéro de l'échantion* » et d'un « *... numéro de la série* ».

Par exemple, pour une première lame FIB de $MgFe_2O_4$ synthétisé en laboratoire et où une zone « 01 » a été sélectionnée pour prendre une série, on aura : « **FIM_Lille_fib 01_Serie 01** ». Pour un échantillon de lame FIB de $MgFe_2O_4$ synthétisé en laboratoire et traité thermiquement on aura pour une première série tiltée: « **RFIM_Lille_fib 01_Serie 01** ». Pour un premier fragment de lame mince de $FeAl_2O_4$ fourni par Andreozzi on aura : **AFE_G_bm_01**.

4.3.2 Présentation des échantillons

- Echantillons préparés par FIB

Les échantillons préparés par FIB ne concernent que le spinelle type magnésioferrite ($MgFe_2O_4$). Nous disposons ici de la magnésioferrite dont la croissance a été faite en laboratoire et sur lequel nous avons fait un recuit (1000 °C pendant 24h suivi d'une trempe à l'air). Nous disposons également de la magnésioferrite dont la croissance a été faite au laboratoire de G.B. Andreozzi [22]. Cette dernière n'a pas subi de traitement thermique. Le tableau 4.3 récapitule le nombre de lames FIB et de séries tiltées obtenues sur ces différents échantillons.

	FIM (Croissance Lille)	FIM (Croissance G.B Andreozzi)
Non traité thermiquement	3 Lames FIB (6 séries tiltées)	2 Lames FIB (5 séries tiltées)
Traité thermiquement (1000°C @ 24h)	2 Lames FIB (2 séries tiltées)	Aucune

Tableau 4.3 : Récapitulatifs des différents échantillons obtenus la magnésioferrite ($MgFe_2O_4$) par amincissement FIB.

- Echantillons préparés par broyage mécanique

Nous disposons d'une part de spinelle type magnésioferrite dont la croissance a été faite en laboratoire et sur lequel nous avons effectué un recuit (1000 °C pendant 24h suivi d'une

trempe à l'air). D'autre part, nous disposons de spinelle type hercynite dont la croissance a été faite au laboratoire de G.B. Andreozzi [24]. Ces échantillons n'ont pas subi de traitement thermique. Les tableaux 4.4 et 4.5 récapitulent le nombre de fragments broyés (ou de séries tiltées) observés respectivement sur les spinelles types magnésioferrite et hercynite.

FIM (Croissance Lille)	Nombre de fragments
Non traité thermiquement	5 (5 séries tiltées)
Traité thermiquement (1000°C @ 24h)	4 (4 séries tiltées)

Tableau 4.4 : Récapitulatifs des différents échantillons obtenus sur la magnésioferrite (MgFe_2O_4) par broyage mécanique.

AfE (Croissance Andreozzi)	Nombre de fragments
Non traité thermiquement	5 (5 séries tiltées)

Tableau 4.5 : Récapitulatifs des différents échantillons obtenus sur l'hercynite (FeAl_2O_4) par broyage mécanique.

4.4 Analyse chimique par microsonde électronique (WDS) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDS)

4.4.1 Microsonde électronique

La microsonde électronique (WDS) a l'avantage de ne présenter sur le détecteur que le pic d'intérêt, ce qui permet d'effectuer des quantifications avec une grande précision des concentrations massiques en éléments et sur une large plage d'éléments, par comparaison avec l'analyse de standards. On peut s'apercevoir que la composition chimique obtenue est bien celle visée (tableau 4.6).

Echantillons	FIM	RFIM
	%massique	%massique
MgO	19,85 (20)	19,54 (13)
Al ₂ O ₃	0,02 (1)	0,01 (2)
Fe ₂ O ₃	80,55 (22)	78,93 (15)
Proportions des cations sur la base de 4 atomes d'oxygène par unité de formule		
Mg	0,981 (14)	0,985 (14)
Al ³⁺	0,001 (1)	0,001 (1)
Fe ³⁺	2,011 (15)	2,009 (15)
Σ	2,993	2,995

Tableau 4.6 : Composition chimique des cristaux de FIM et RFIM déterminé par microsonde électronique.

4.4.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDS)

Technique déjà décrite au chapitre 2, l'EDX à une meilleure résolution spatiale que celle de la microsonde électronique. Elle a l'avantage d'être plus rapide en temps d'acquisition, facile à réaliser et directement disponible pendant l'acquisition d'un jeu de donnée au MET. Des corrections systématiques sont appliquées afin de déterminer les pourcentages atomiques de chaque élément.

Pendant le traitement de données d'un spectre EDS, tous les pics associés aux éléments présents sont déconvolués, même ceux qui ne seront pas pris en compte dans la quantification. Ensuite, les pics parasites tels que le Cuivre (Cu), le Silicium (Si) et le Carbone (C) qui proviennent respectivement de la grille, du détecteur et de la membrane de carbone (dans la grille), sont supprimés de la quantification. Une fois le pourcentage massique des éléments majeurs déterminés, des corrections systématiques basées sur l'électroneutralité et la stœchiométrie (basée sur 4 oxygènes) sont appliquées afin de déterminer la composition chimique par la méthode de Van Cappellen & Doukhan (1994). On a pour l'exemple de la magnésioferrite MgFe₂O₄ (FIM) (voir figure 4):

- Electroneutralité : $(\text{Mg}^{2+}) + 2 (\text{Fe}^{3+}) = 4 (\text{O}^{2-})$
- Stœchiométrie basée sur 4 atomes d'oxygène: $\text{O}\% = 4/7 = 57.14 \text{ at. } \%$

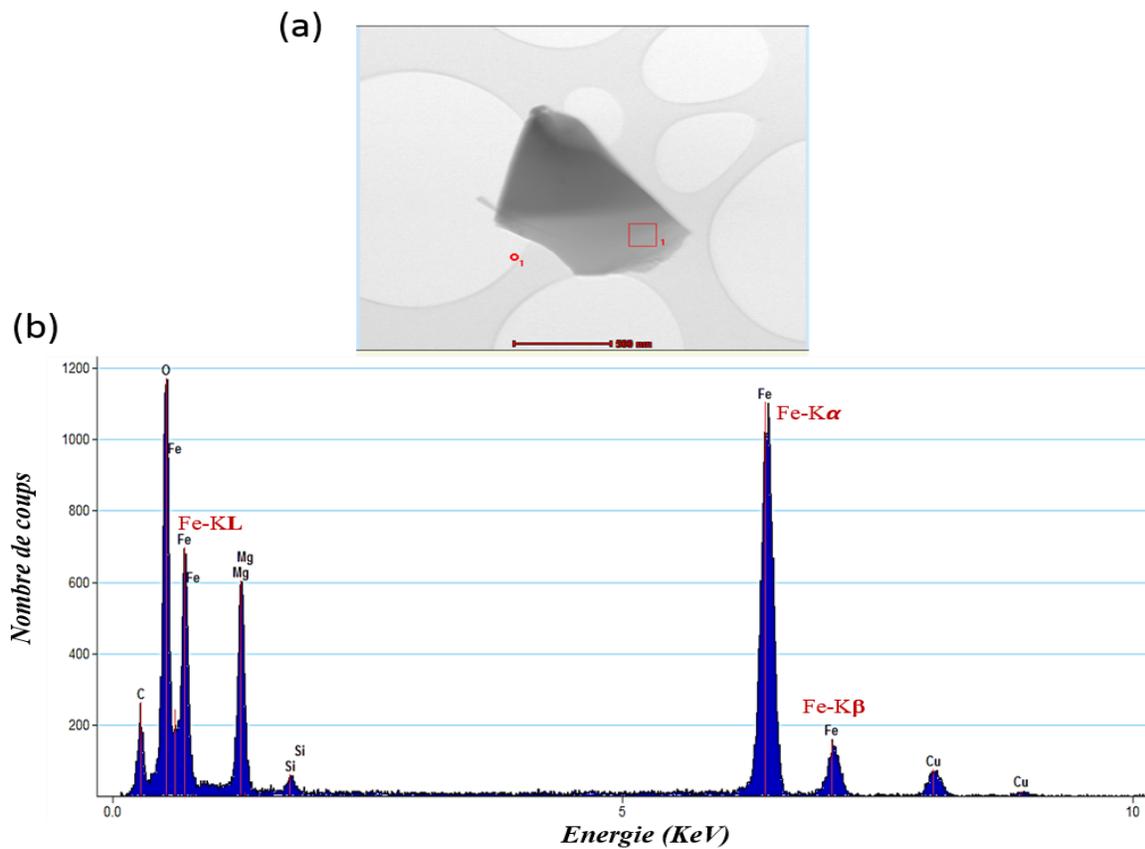


Figure 4 : (a) Sélection de la zone du fragment de magnésioferrite (MgFe_2O_4) à analyser. (b) Spectre EDX associé à cette zone. Pour la détermination des pourcentages massiques de chaque élément, les pics parasites de Cu, Si et C seront supprimés de la déconvolution.

Les résultats de composition chimique sont donnés dans le tableau 4.7 suivant pour un échantillon de FIM obtenu par FIB :

Proportions des cations sur la base de 4 atomes d'oxygène par unité de formule		
Mg	Fe ³⁺	Σ
1,004 (21)	1,996 (21)	3

Tableau 4.7 : Composition chimique moyenne des lames FIB de FIM déterminée par EDX.

Les compositions chimiques pour les mêmes échantillons FIM se recouvrent en WDS et en EDS (tableaux 4.6 et 4.7). L'analyse WDS n'est donc pas nécessaire dans notre cas car elle n'apporte pas d'informations supplémentaires par rapport à l'EDS. Ainsi, pour la suite de notre étude, nous allons déterminer la composition chimique de nos fragments uniquement par analyse chimique EDS directement sur les zones observées.

4.5 Résultats sur les spinelles types magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)

Les échantillons de spinelles magnésioferrite étudiés sont issus de croissances synthétiques (voir conditions de croissance au chapitre 2). Les cations Mg et Fe occupent tous deux les sites tétraédriques et octaédriques de la structure avec une préférence connue pour le magnésium à occuper les sites octaédriques, faisant donc de la magnésioferrite un spinelle *inverse* [19]. La magnésioferrite complètement inverse s'écrit: $(Fe)[Mg_{\frac{1}{2}}Fe_{\frac{1}{2}}]_2O_4$. Les cristaux obtenus après croissance ont d'abord été analysés par diffraction des rayons X monocristal afin d'obtenir une référence.

La comparaison avec les résultats obtenus en DRX nous permettra de vérifier la validité de notre méthodologie d'affinement de structure. Une partie des cristaux analysés ont subi un traitement thermique à 1000°C pendant 24 heures dans le but d'induire une variation du paramètre d'inversion. Il s'agit ici de vérifier la sensibilité de notre méthode à la répartition des cations avec l'histoire thermique. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal sont récapitulés dans le tableau 4.8.

	FIM	RFIM
occ[Fe](tetra)	0,864 (13)	0,752 (27)
occ[Fe](octa)	0,548 (20)	0,585 (44)
Paramètre de maille (Å)	a = b = c = 8,3845 (2)	a = b = c = 8,3994 (2)

Tableau 4.8 : Taux d'occupation et paramètre de maille déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal sur des échantillons de magnésioferrite bruts de croissance et recuits.

Deux méthodes de préparations ont été appliquées sur ces échantillons afin d'obtenir des lames pouvant être observées par microscopie électronique en transmission.

4.5.1 Échantillons obtenus par FIB (Focused ions Beam)

Trois échantillons ont été prélevés par FIB sur un cristal de $MgFe_2O_4$ non traité thermiquement et deux lames FIB sur un cristal de $MgFe_2O_4$ traité thermiquement (voir aperçu figure 5).

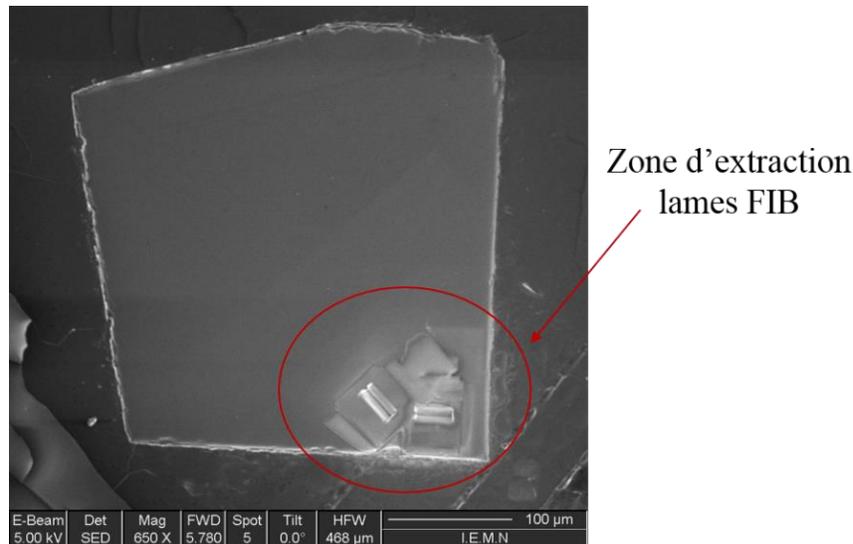


Figure 5 : Zone d'extraction de lame FIB sur un cristal poli.

Sur différentes lames FIB de $MgFe_2O_4$, des données PEDT (serie tiltée de 91 clichés) ont été acquises avec, en général, un angle de précession de 1.20° . Pour chaque lame FIB, une analyse chimique EDS a été faite et la composition chimique moyenne est présentée dans le tableau 4.7.

4.5.1.1 Échantillons non traités thermiquement

4.5.1.1.1 Échantillons : croissance Lille

Six séries tiltées (91 clichés de diffraction en aire sélectionnée) ont été prises sur différentes zones des trois lames FIB (voir figure 6). Quatre de ces séries ont été prises avec le même angle de précession (1.20°), une série avec un angle de précession de 2.0° et une série avec un angle de précession de 1.0° .

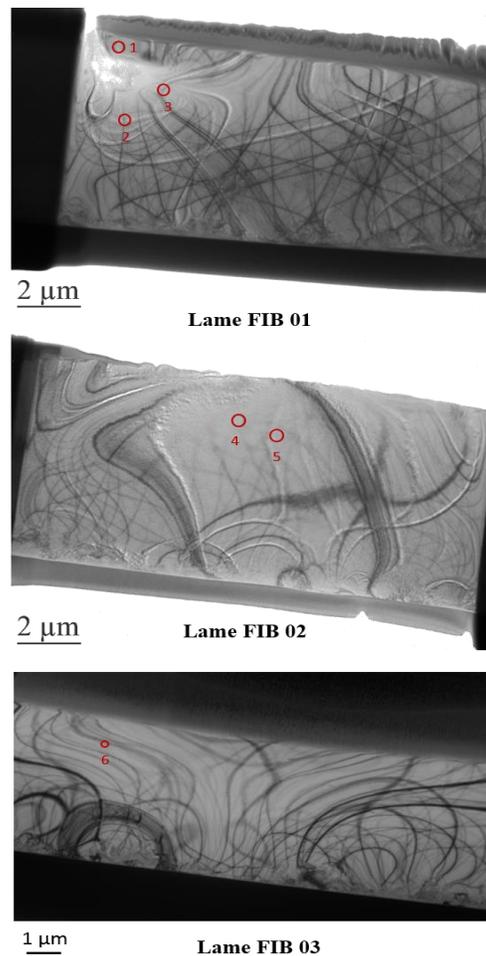


Figure 6 : Image de lames FIB des spinelles type magnésioferrite (**croissance Lille**) non recuit. Les cercles en rouge représentent la zone où le diaphragme de sélection d'aire a été placé lors de l'acquisition.

Pour l'affinement dynamique des données PEDT, nous allons considérer ici deux cas de figure : le premier où la composition chimique (déterminée par EDS) n'est pas imposée lors de l'affinement et le second lorsqu'elle est imposée.

Les résultats d'affinements des taux d'occupation pour chaque série sont récapitulés sur le tableau 4.9 et reportés sur les graphes des figures 7a et 7b.

Echantillons	Prepa	Angl Prec	Compo Fix	Epaisseur	Nall	Nobs	wRall	Robs	occ[Fe1](o)	occ[Fe2](o)
	FIM_DRX								0,864 (13)	0,548 (20)
FIM (croissance Lille)	FIM_fib 01_Serie 01	1,0°	oui	911	1535	1207	20,43	16,12	0,74 (9)	0,63 (9)
	FIM_fib 01_Serie 02	2,0°	non	677	1514	1208	21,04	17,1	1,33 (16)	1,0 (21)
	FIM_fib 01_Serie 03	1,20°	oui	570	2979	2140	16,07	13,21	0,78 (6)	0,61 (6)
	FIM_fib 02_Serie 04	1,20°	non	410	3154	2293	15,99	13,54	2,02 (14)	1,24 (17)
	FIM_fib 02_Serie 05	1,20°	oui	870	1829	1670	13,45	11,31	0,67 (5)	0,66 (5)
	FIM_fib 03_Serie 06	1,20°	non	791	1824	1671	14,17	12,14	0,94 (9)	0,94 (16)

Tableau 4.9: Résultats affinements sur FIM_fib (croissance Lille) : échantillons non traités thermiquement. **Nall** et **Nobs** représentent respectivement le nombre de réflexions totales et observées pendant l'affinement. **Epaisseur** est l'épaisseur affinée de l'échantillon. « **occ [...1]** et **occ [...2]** » l'occupation d'un atome sur le site tétraédrique et octaédriques respectivement. **Angl Prec** représente l'angle de précession.

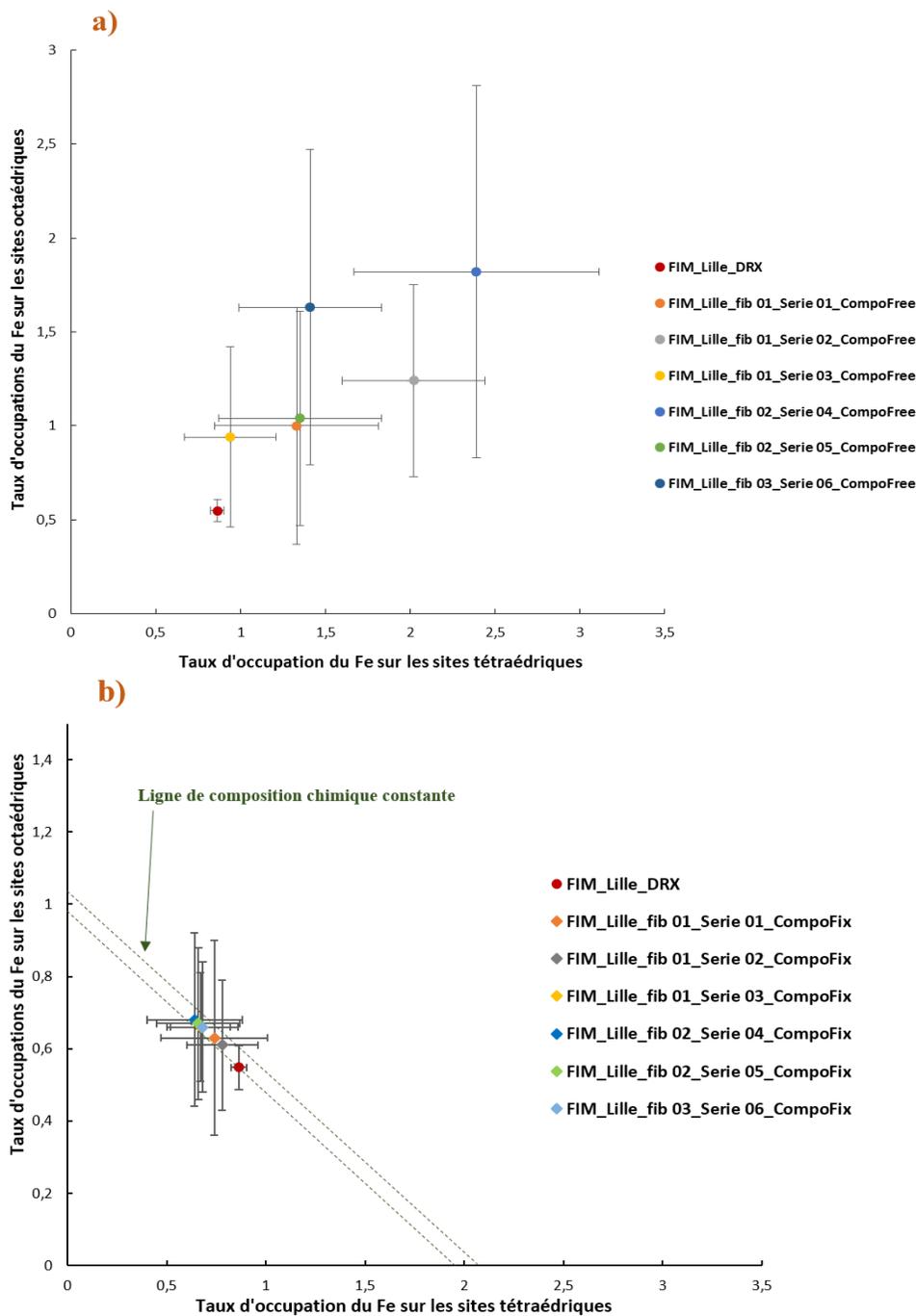


Figure 7 : Résultats affinements sur FIM_fib (croissance au laboratoire). **a)** Composition chimique non imposée. **b)** Composition chimique imposée. Les barres d'erreur sur chaque valeur représentent 3σ .

Les résultats montrent que lorsque la composition chimique n'est pas fixée, les taux d'occupations obtenus par affinement dynamique de données PEDT sont très différents les uns des autres et également de ceux trouvés par DRX (en rouge sur le graphe). Certains taux d'occupations s'avèrent aussi être supérieurs à 1, ce qui est physiquement impossible. En imposant la composition chimique (figure 7b) à la valeur moyenne mesurée par EDS (voir ligne de composition chimique constante sur le graphe), les taux d'occupation sur les sites obtenus ne sont plus supérieurs à 1 et les résultats d'affinement se rapprochent de ceux déterminés par DRX. Ces résultats présentent cependant de très larges incertitudes sur la mesure.

4.5.1.1.2 Echantillons : croissance hors laboratoire

Pour étudier l'influence possible du mode opératoire de croissance sur les résultats, nous avons également analysés des échantillons provenant de G.B Andreozzi, auteur de la méthodologie de croissance utilisée pour faire croître nos cristaux. Comme dans le cas des cristaux de Lille, deux lames FIB (figure 8) sont prélevées sur des cristaux analysés au préalable par DRX sur monocristal.

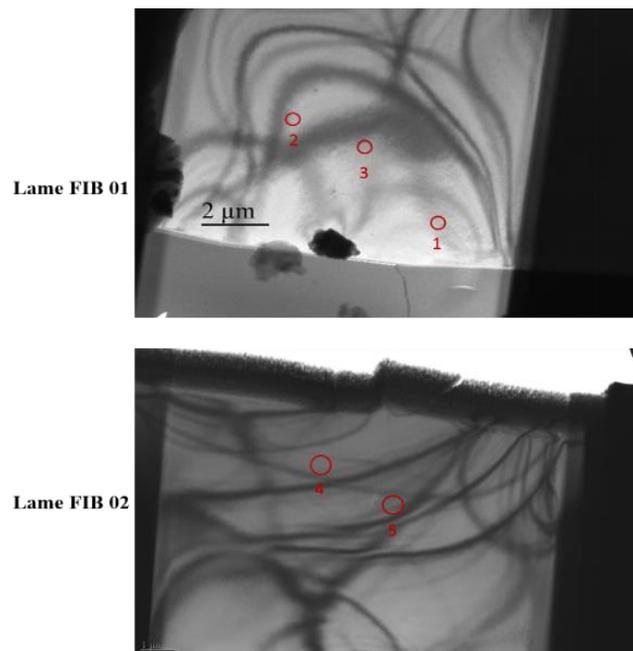


Figure 8 : Image Lames FIB sur magnésioferrite (**croissance G. Andreozzi**) non recuit. Les cercles en rouge représentent la zone où le diaphragme de sélection d'aire a été placé lors de l'acquisition d'une série tiltée.

Ensuite, 5 séries tiltées sont prises sur différentes zones de ces lames FIB (4 séries avec un angle de précession de 1.20° et une avec un angle de précession de 2.0°).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.10 et la figure 9. Comme dans le cas des échantillons « Lille », deux cas de figure ont été considérés lors de l'affinement des taux d'occupation sur les sites : le premier où la composition chimique n'est pas imposée pendant l'affinement et le second lorsqu'elle est imposée. Lorsque la composition n'est pas imposée, les résultats d'affinement obtenus ne sont toujours pas en accord avec ceux obtenus par DRX et peuvent s'écarter des valeurs physiquement acceptables. Quand la composition chimique est fixée, les résultats d'affinement des taux d'occupations sont plus proches de ceux obtenus par DRX mais en restent encore assez éloignés.

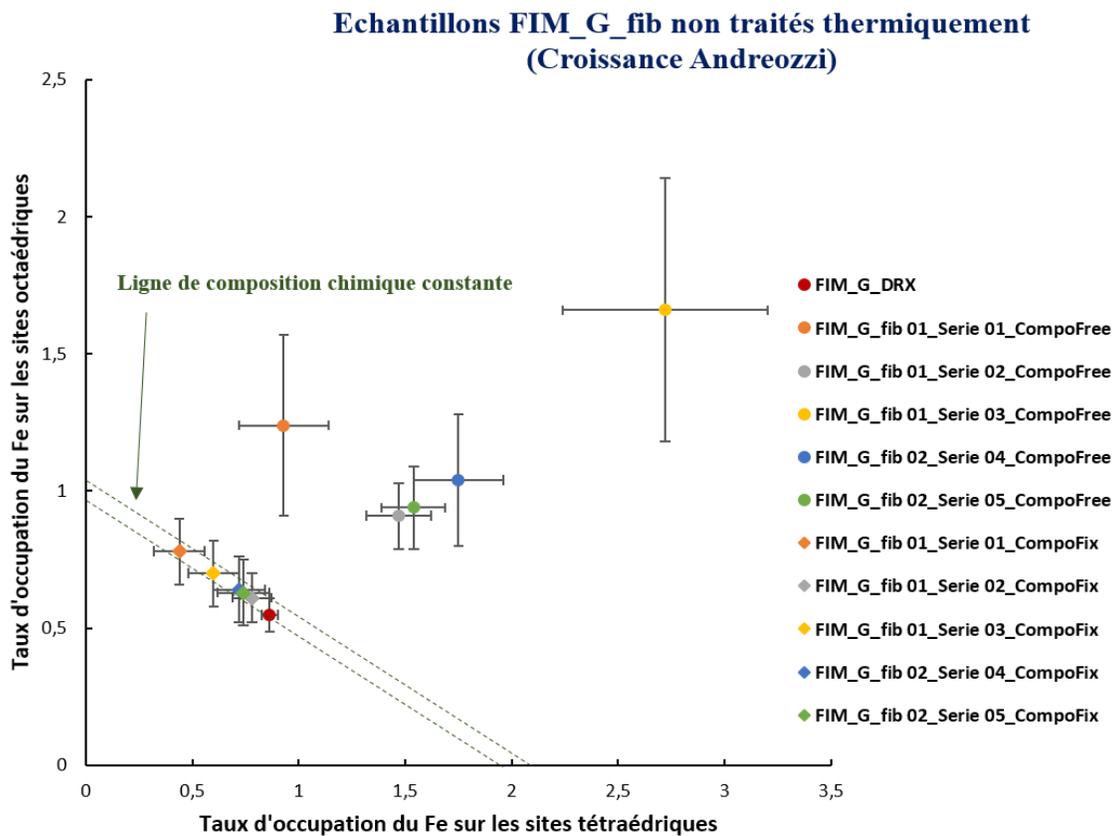


Figure 9 : Répartition des taux d'occupation sur les sites (cas des échantillons FIM_G_fib d'Andreozzi non traité thermiquement). En cercle les résultats sans contraindre la composition chimique et en losange les résultats en contraignant la composition chimique. Les barres d'erreur sur chaque valeur représentent 3σ .

Echantillons	Prepa	Angl Prec	Compo Fix	Epaisseur	Nall	Nobs	wRall	Robs	occ[Fe1] (σ)	occ[Fe2] (σ)
	FIM_DRX								0,864 (13)	0,548 (20)
FIM (cristaux Andreozzi)	FIM_fib 01_Serie 01	1,20°	oui	960	1864	1529	12,03	10,93	0,44 (4)	0,78 (4)
	FIM_fib 01_Serie 02	1,20°	non	869	1906	1560	12,66	11,25	0,93 (7)	1,24 (11)
	FIM_fib 01_Serie 03	2,0°	oui	705	1828	1639	11,34	9	0,78 (3)	0,61 (3)
	FIM_fib 01_Serie 04	1,20°	non	718	1839	1648	7,84	6,55	1,47 (5)	0,91 (4)
	FIM_fib 01_Serie 05	1,20°	oui	401	3256	2699	20,84	18,61	0,60 (4)	0,70 (4)
	FIM_fib 02_Serie 01	1,20°	non	386	3242	2693	18,16	16,88	2,72 (16)	1,66 (16)
	FIM_fib 02_Serie 02	1,20°	oui	1028	2141	1789	12,55	10,08	0,72 (4)	0,64 (4)
	FIM_fib 02_Serie 03	1,20°	non	722	2173	1823	11,3	9,68	1,75 (7)	1,04 (8)
	FIM_fib 02_Serie 04	1,20°	oui	922	2195	1802	12,45	9,69	0,74 (4)	0,63 (4)
	FIM_fib 02_Serie 05	1,20°	non	749	2182	1790	9,16	7,69	1,54 (5)	0,94 (5)

Tableau 4.10 : Résultats affinements sur FIM_fib (cristaux Andreozzi) non traité thermiquement.

4.5.1.2 Echantillons traités thermiquement

Le recuit n'a été fait que sur les échantillons dont la croissance a été faite à Lille, ceux-ci étant plus nombreux que ceux issues de la synthèse d'Andreozzi. Ainsi, sur un cristal ayant subi au préalable un recuit thermique suivi d'une analyse DRX, deux lames FIB ont été prélevées pour une analyse PEDT (figure 10).

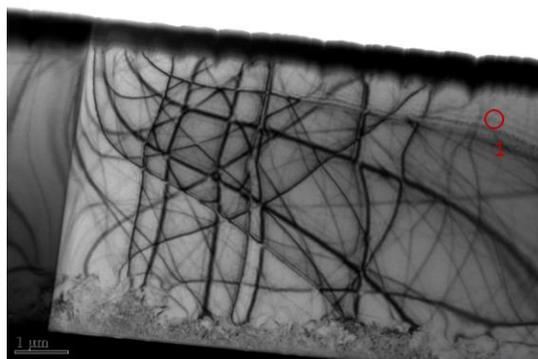


Figure 10 : Exemple de lame FIB (FIM traité thermiquement : RFIM_Lille_fib 01)

Sur le tableau 4.11 sont récapitulés les résultats d'affinements des taux d'occupation sur les sites pour chaque série. Comme pour l'échantillon non recuit, les résultats d'affinements dynamiques des données PEDT sont en général différents de ceux obtenus par DRX sur monocristal (en rouge, voir figure 11), et physiquement inacceptables lorsque la composition chimique n'est pas fixée.

Echantillons	Prepa	Angl Prec	Compo Fix	Epaisseur	Nall	Nobs	wRall	Robs	occ[Fe1] (σ)	occ[Fe2] (σ)
	RFIM_Y_DRX								0,752 (15)	0,585 (24)
FIM (croissance en Labo)	RFIM_fib 01_Serie 01	1,20°	oui	738	1884	1549	13,98	11,7	0,50 (5)	0,75 (5)
			non	748	1888	1546	12,29	10,69	1,58 (9)	1,11 (11)
	RFIM_fib 02_Serie 02	2,0°	oui	500	3191	2456	17,3	14,93	0,40 (4)	0,80 (4)
			non	571	3170	2433	15,48	12,95	1,50 (10)	1,20 (10)

Tableau 4.11: Résultats affinements sur FIM_fib (croissance Lille) : échantillons traités thermiquement

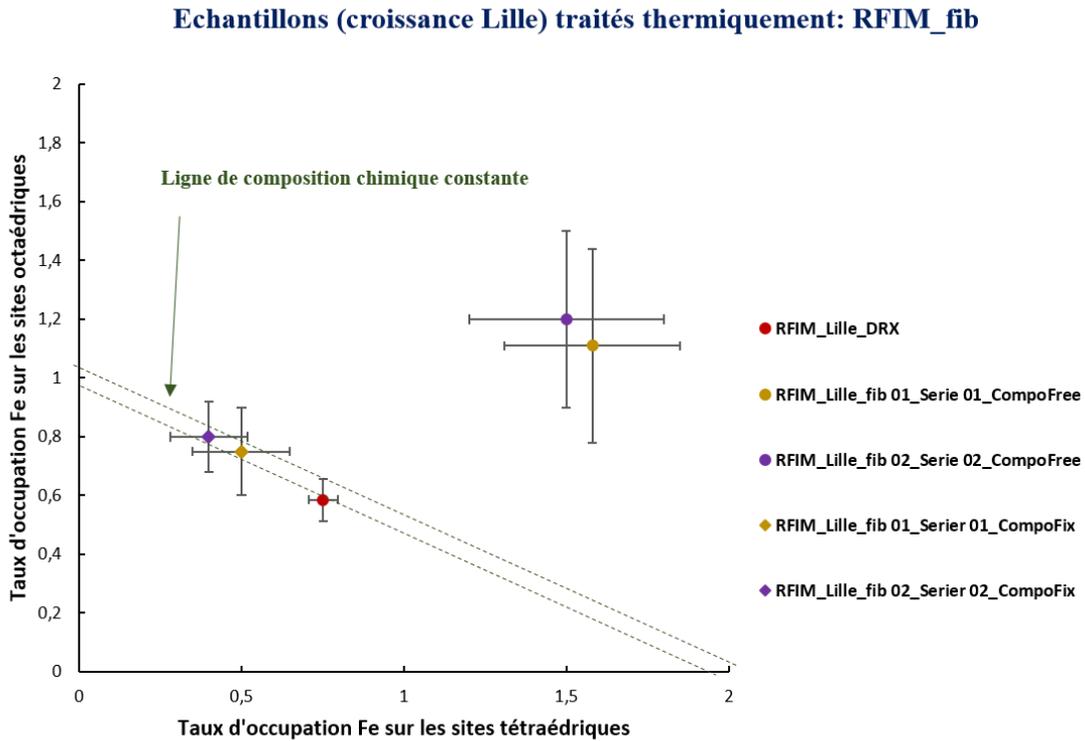


Figure 11 : Répartition des taux d'occupation sur les sites (cas des échantillons RFIM_fib traité thermiquement 1000°C @ 24h). En cercle les résultats sans contraindre la composition chimique et en losange les résultats en contraignant la composition chimique. Les barres d'erreur sur chaque valeur représentent 3σ .

En résumé, sur ces premières séries d'affinements effectués sur des échantillons amincis par FIB, il est clair qu'imposer la composition chimique influence beaucoup la qualité de l'affinement. Nous avons vu que lorsque la composition chimique n'était pas fixée, les résultats d'affinement des taux d'occupation étaient bien loin de ceux déterminés par DRX et parfois faux (taux d'occupation supérieur à 1). Lorsque la composition chimique est fixée, les résultats d'affinement sont plus ou moins dispersés en fonction des échantillons mais malgré tout sont moins loin de ceux trouvés par DRX sur monocristal.

4.5.2 Echantillons obtenus par broyage mécanique

Deux cristaux de FIM recuit et non recuit ont été finement broyés dans de l'éthanol et ensuite déposés sur 4 grilles (deux grilles pour le cristal non recuit et deux grilles pour le cristal recuit) de cuivre recouverte d'une membrane de carbone (voir figure 12).

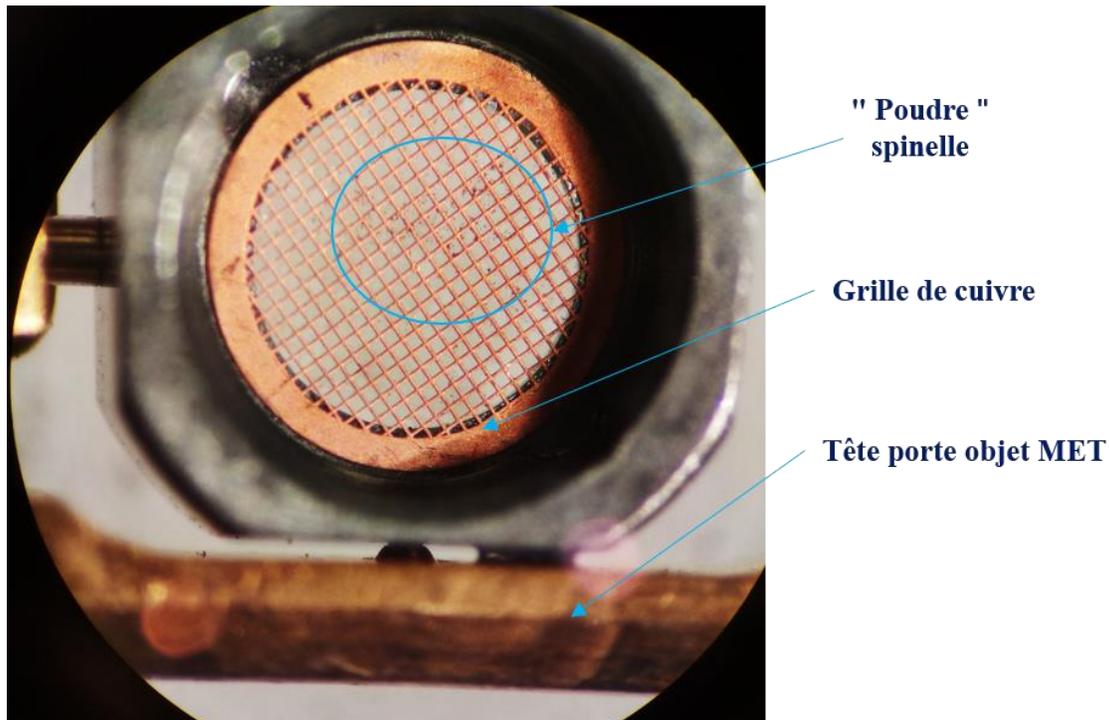


Figure 12 : Grille de cuivre contenant une poudre de spinelle. Un fragment de la poudre ayant la taille du diaphragme de sélection sera recherché afin de faire une acquisition tomographique.

4.5.2.1 Echantillons non traités thermiquement

Sur cinq fragments, 5 séries tiltées sont prises avec un même angle de précession (1.20°). Les cinq fragments sont choisis avec un soin particulier (fins, isolés et ne présentant qu'un seul domaine diffractant) et sont pour la plupart de taille supérieure à celle du diaphragme de sélection d'aire (200nm) (voir figure 13). Sur chaque fragment, une analyse chimique EDX est faite (voir tableau 4.12, colonne « analyse chimique »). Pour l'affinement dynamique des données PEDT, nous allons considérer à nouveau deux cas de figure comme dans le cas des échantillons FIB : le premier lorsque la composition chimique (déterminée par EDX) n'est pas imposée lors l'affinement et le second lorsqu'elle est imposée. Le tableau 4.12 résume les résultats d'affinements des taux d'occupation. Ces valeurs de taux d'occupation pour chaque cas de figure (composition chimique imposée et non imposée) sont ensuite reportées sur des graphes (voir figure 14).

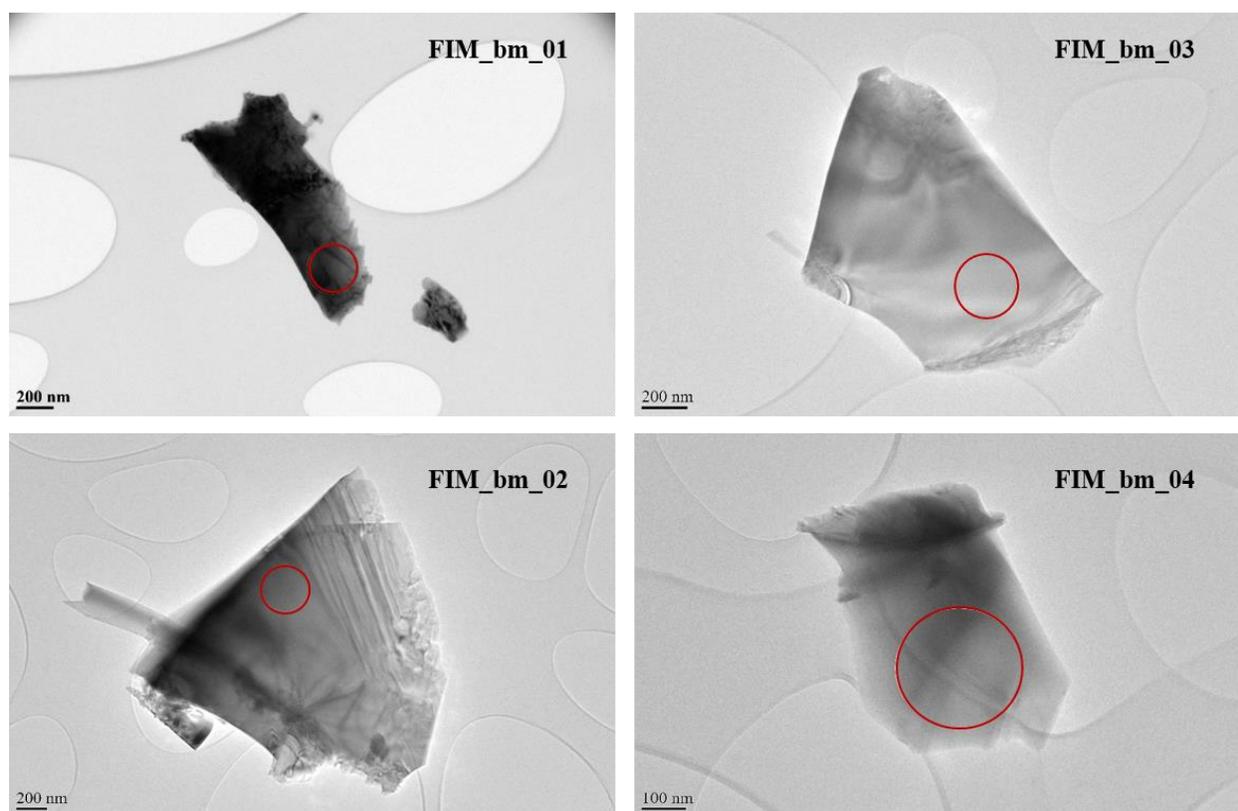


Figure 13 : Exemples de fragment de lames minces obtenus par broyage sur FIM.

Il est clair que lorsque la composition chimique est libre, les taux d'occupation obtenus par affinement dynamique de données PEDT, quand ils ne sont pas faux ($c\text{-à-d } \leq 1$) ne sont pas en accord avec ceux trouvés par DRX sur monocristal. Cependant lorsque la composition chimique est imposée, les valeurs des taux d'occupations sont en très bons accord avec celles obtenues par DRX. Ainsi pour un même angle de précession (1.20°), les résultats d'affinements (avec composition chimique fixée) des taux d'occupation (avec leur écart type σ associé) donnent en moyenne : $occ[Fe]_{tetra} = 0.87(1)$, $occ[Fe]_{octa} = 0.57(1)$, avec des épaisseurs d'échantillons variant entre 60 nm et 90 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées par DRX sur monocristal, à savoir : $occ[Fe]_{tetra} = 0.864(5)$, $occ[Fe]_{octa} = 0.548(7)$.

Echantillons FIM_Lille_bm non traités thermiquement

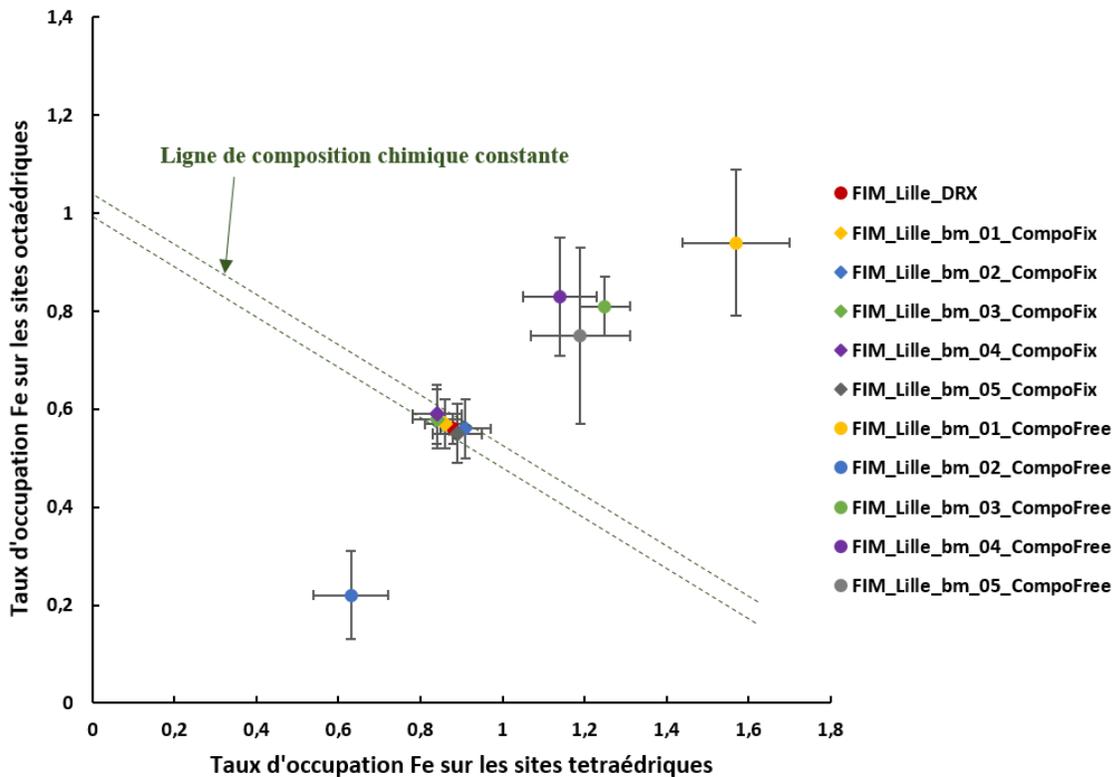


Figure 14 : Répartition des taux d'occupation sur les sites (cas des échantillons FIM_bm non traité thermiquement). En cercle les résultats sans contraindre la composition chimique et en losange les résultats en contraignant la composition chimique. L'erreur sur chaque valeur représente 3σ .

4.5.2.2 Echantillons traités thermiquement

Ici quatre fragments ont été analysés par EDS et ensuite observés par PEDT. L'affinement est mené comme pour les échantillons non recuit c.-à-d. en considérant deux cas de figure (sans composition chimique fixée et avec composition chimique fixe). Comme dans le cas de l'échantillon non recuit, les affinements pour lesquels la composition chimique est fixée présentent des valeurs de taux d'occupation similaires à celles déterminées par DRX sur monocristal (voir figure 15 et tableau 4.13).

Echantillons RFIM_Lille_bm traités thermiquement (1000°C @ 24h)

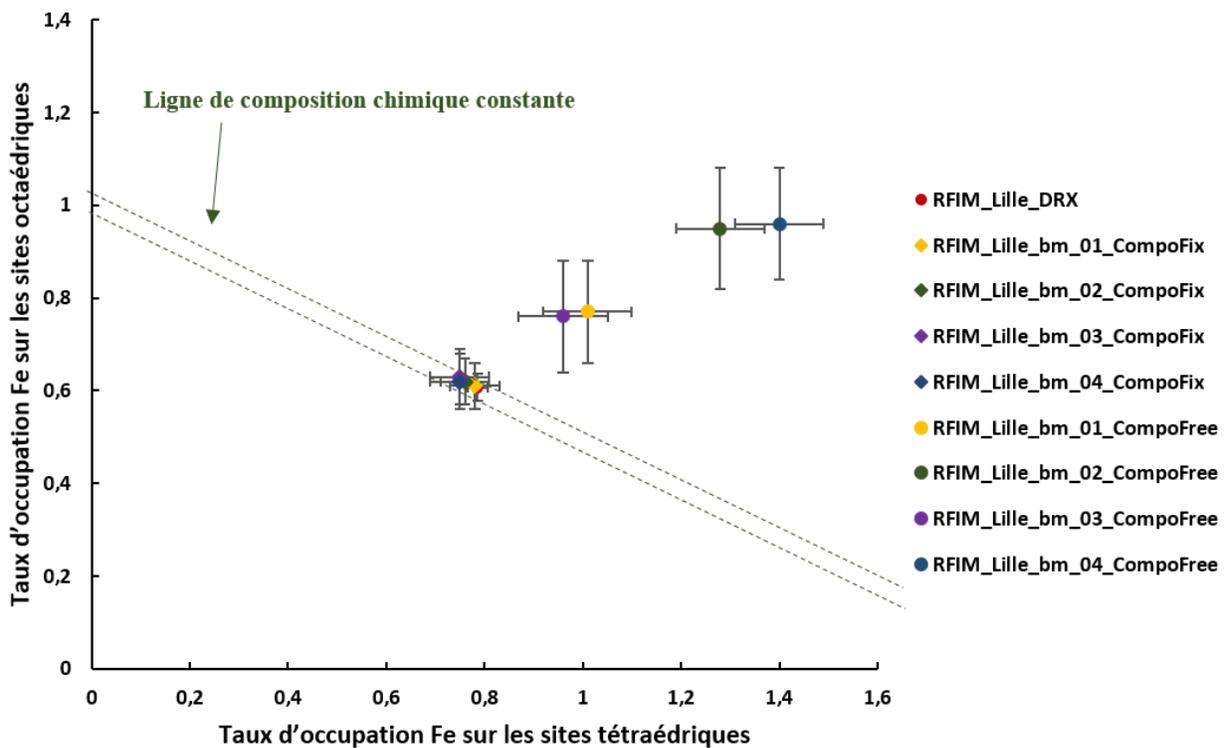


Figure 15 : Répartition des taux d'occupation Fe sur les sites : cas des échantillons RFIM_bm traité thermiquement 1000°C @ 24h. En cercle les résultats sans contraindre la composition chimique et en losange les résultats en contraignant la composition chimique. L'erreur sur chaque valeur représente 3σ .

Echantillons	Prepa	Angl Prec	Compo Fix	Epaisseur	Nail	Nobs	wRall	Robs	occ[Fe1](σ)	occ[Fe2](σ)
RFIM (croissance en Labo)	RFIM_Y_DRX								0,752 (15)	0,585 (24)
	RFIM_bm_01	1,20°	oui	390	1375	1081	9,13	7,49	0,78 (2)	0,61 (2)
	RFIM_bm_02	1,20°	non	367	1387	1085	8,99	7,54	1,01 (3)	0,77 (4)
	RFIM_bm_03	1,20°	oui	710	1735	1647	14,92	11,6	0,76 (2)	0,62 (2)
	RFIM_bm_04	1,20°	non	598	1686	1596	13,58	11	1,28 (3)	0,95 (4)
				615	1694	1492	10,54	8,89	0,75 (2)	0,63 (2)
				542	1693	1487	10,9	9,21	0,96 (3)	0,76 (4)
				731	1907	1646	15,5	13,18	0,75 (2)	0,62 (2)
				618	1904	1644	13,77	11,98	1,4 (3)	0,96 (4)
						moyenne_elec_Compofix=			0,76 (1)	0,62 (1)
						Paramètre d'inversion=			0,76 (1)	

Tableau 4.13: Résultats affinements sur échantillons de RFIM obtenus par broyage (RFIM_bm) : traités thermiquement.

Pour un même angle de précession (1.20°), les résultats d'affinement (avec composition chimique fixée) des taux d'occupation (avec leur écart type σ associé) donnent en moyenne : $occ[Fe]_{tetra} = 0.76 (1)$, $occ[Fe]_{octa} = 0.61 (1)$, avec des épaisseurs d'échantillon variant entre 60 nm et 75 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec celles des rayons X, à savoir : $occ[Fe]_{tetra} = 0.752 (9)$, $occ[Fe]_{octa} = 0.585 (14)$. Par contre lorsque la composition chimique n'est pas fixée des résultats non satisfaisants sont obtenus (voir figure 15).

4.5.3 Comparaison des résultats obtenus par FIB et par Broyage

En résumé, lorsque la composition chimique est fixée pendant l'affinement, les résultats d'affinement des taux d'occupation sont plus précis (plus proche des résultats DRX) que lorsque la composition chimique n'est pas fixée. Dans le cas des fragments minces obtenus par broyage, lorsque la composition chimique est fixée, les résultats sont en très bon accord avec ceux déterminés par DRX sur monocristal et les incertitudes sur la mesure plus faibles que celles obtenues par FIB. Ces résultats, sur les fragments broyés, montrent qu'il est possible de distinguer clairement l'échantillon non recuit de l'échantillon recuit (figure 16).

D'autre part, le paramètre d'inversion, qui représente le paramètre quantifiant la mobilité des cations sur les sites avec la variation de température, est, dans le cas de la magnésioferrite, donné par la valeur du taux d'occupation du fer sur le site tétraédrique. Pour l'échantillon FIM_Lille_bm non recuit le paramètre d'inversion est en moyenne 0.87 (1) et pour l'échantillon recuit RFIM_Lille_bm il est en moyenne 0.76(1). Les résultats présentés sont ceux pour lesquels la composition chimique a été fixée lors de l'affinement. La ligne de composition chimique constante $occ[Fe](tetra) + occ[Fe](octa) = 2$ est tracée sur la figure en pointillés. La variation expérimentale (mesure par EDS) de cette ligne de composition chimique constante pour le cas du spinelle non recuit est de 4% sur la somme $occ[Fe](tetra) + occ[Fe](octa)$ (voir tableau 4.12). La trempe n'affecte pas la composition chimique, c'est pourquoi nous avons utilisé la même ligne de composition chimique constante pour le cas des spinelles recuits.

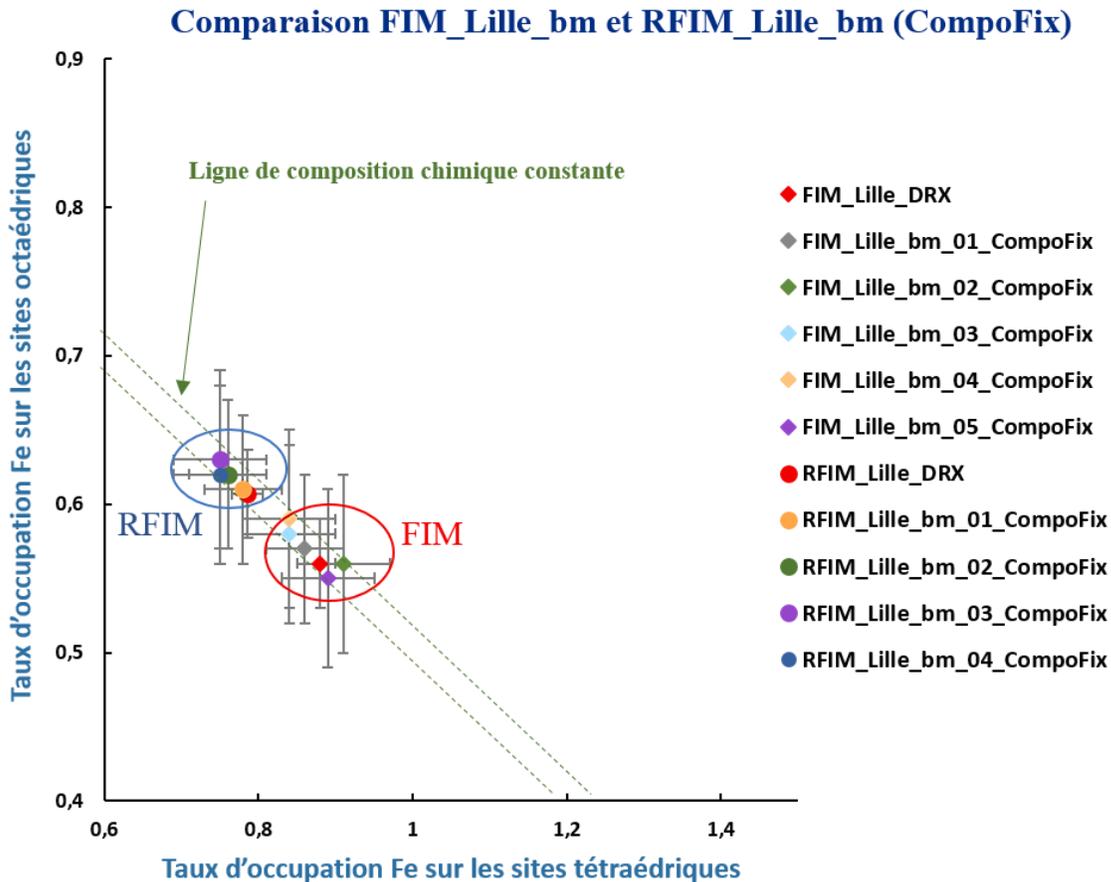


Figure 16 : Comparaison des taux d'occupation sur les sites (cas des échantillons FIM_bm recuit et non recuit). En cercle plein les résultats pour FIM recuit et en losange les résultats pour FIM non recuit. On peut distinguer l'échantillon non traité de l'échantillon traité. Affinement DRX en rouge. L'erreur sur chaque valeur représente 3σ .

Par ailleurs, en observant la figure 16 sur laquelle sont reportés les résultats obtenus pour les échantillons FIM_bm et RFIM_bm, on constate une dispersion plus importante des résultats FIM_Lille_bm (non recuit) par rapport aux résultats sur RFIM_Lille_bm (recuit). Cette dispersion peut être due à une variation locale de la composition chimique des échantillons non-traités thermiquement (voir figure 17). Finalement, on obtient dans la limite des écarts types les taux d'occupations obtenus par DRX sur monocristal.

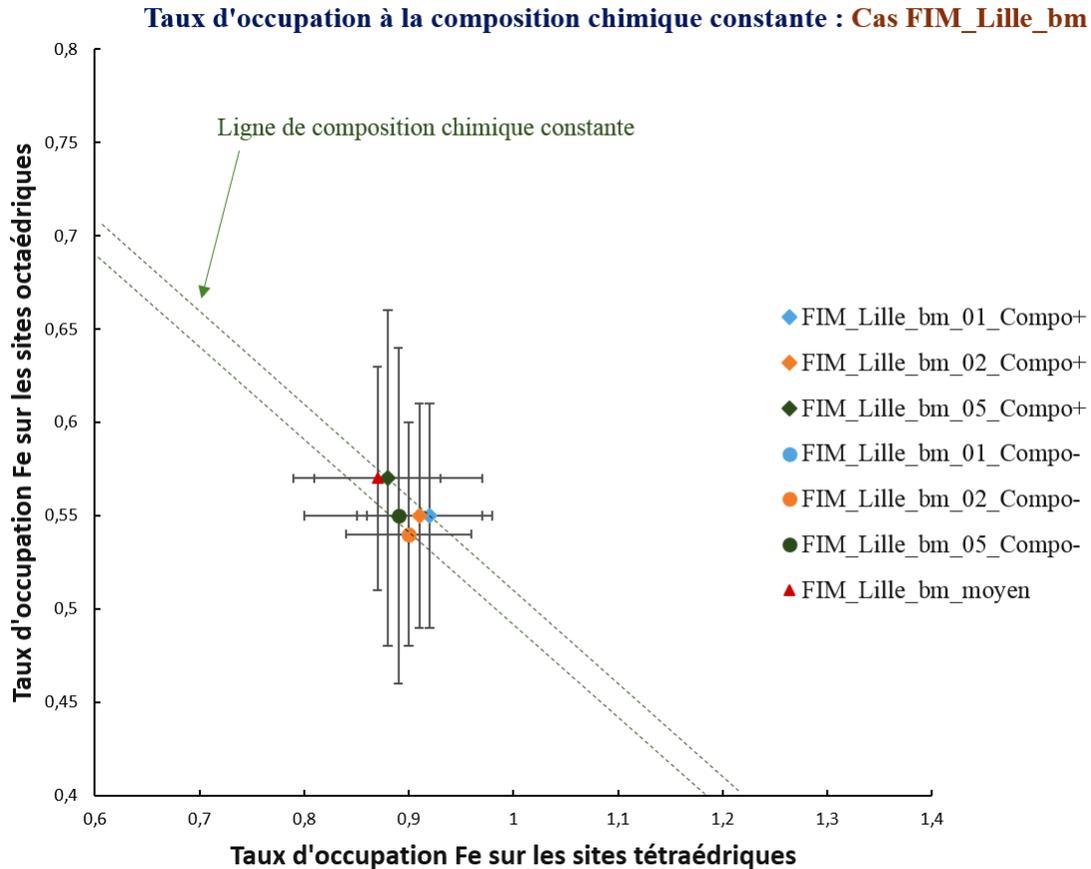


Figure 17 : Evolution des taux d'occupation aux limites de la ligne de composition chimique constante. (Compo+)= ligne supérieure de composition chimique constante, (Compo-)= ligne inférieure de composition chimique constante. L'erreur sur chaque valeur représente 3σ .

4.6 Résultats sur les spinelles de types hercynite ($FeAl_2O_4$)

Tout comme dans le cas de la magnésioferrite, les échantillons d'hercynite étudiés ici sont synthétiques. Les cations Fe^{2+} et Al^{3+} occupent tous deux les sites tétraédriques et octaédriques de la structure avec une préférence pour le Fe^{2+} sur les sites tétraédriques, faisant donc de l'hercynite un spinelle *normal* [93]. L'hercynite peut donc s'écrire : $(Fe^{2+})[Al^{3+}]_2O_4$. Les cristaux d'hercynite utilisés ont été fournis par G.B Andreozzi. Notons aussi

que cet échantillon n'a pas subi de traitement thermique (comme dans le cas de la magnésioferrite) et les fragments étudiés sont obtenus uniquement par broyage mécanique. Comme dans le cas des cristaux FIM, les cristaux d'hercynite ont été au préalable analysés par DRX sur monocristal. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 4.14. Une partie des cristaux analysés par DRX est ensuite finement broyée afin d'obtenir des fragments minces.

	AFE
occ[Fe](tetra)	0,855 (7)
occ[Fe](octa)	0,058 (10)
Paramètre de maille (Å)	a = b = c = 8,1570 (2)

Tableau 4.14 : Taux d'occupation et paramètres de maille de l'Hercynite (AFE) déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les fragments d'hercynite (quelques exemples sont illustrés sur la figure 18) sont par la suite déposés sur des grilles en cuivre pour MET. Après une sélection de 5 fragments de bonne qualité, 5 séries tiltées ont été enregistrées. Chaque série tiltée contient 91 clichés pris en diffraction en aire sélectionnée avec le même angle de précession (1.20°). Les résultats d'affinements dynamiques des données PEDT sont récapitulés sur le tableau 4.15. Comme pour le cas des échantillons FIM obtenu par broyage, on s'aperçoit que les affinements pour lesquels on obtient des résultats satisfaisants (en accord avec ceux déterminés par DRX) sont ceux pour lesquels la composition chimique (déterminée par EDX) est imposée (Voir figure 19).

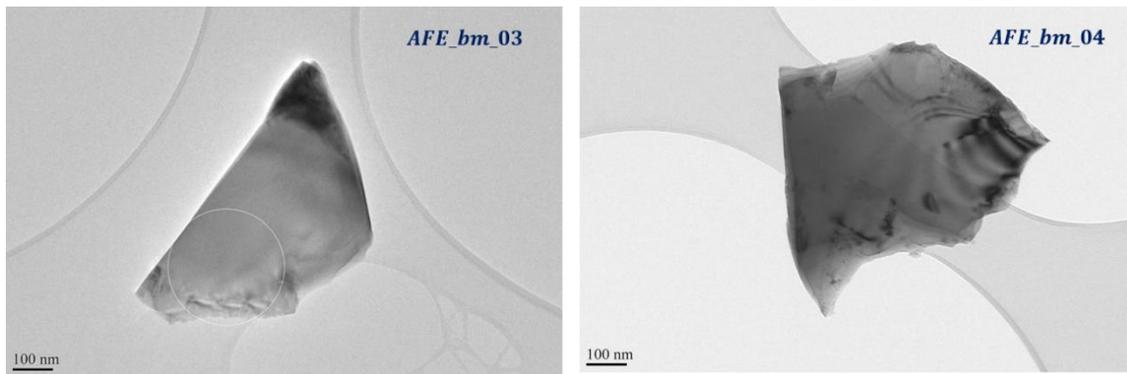


Figure 18 : Exemple de fragments de lames minces obtenus par broyage sur Hercynite.

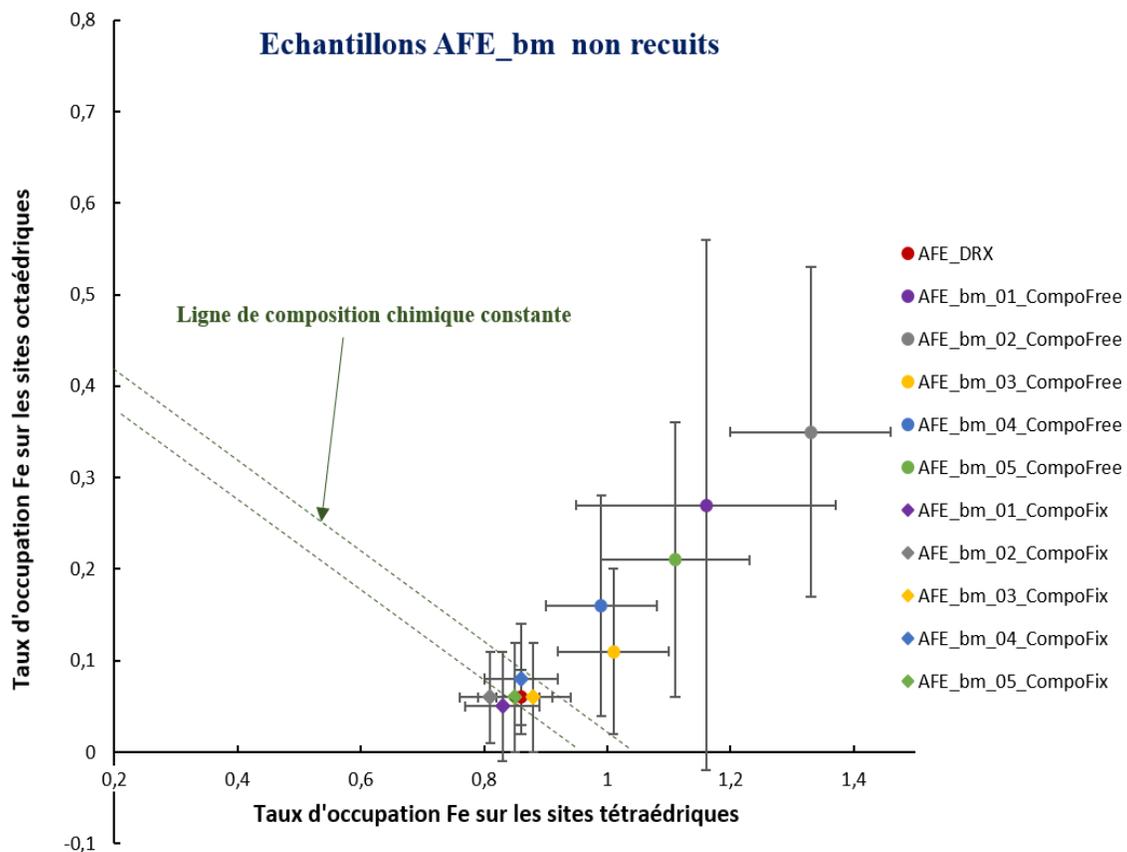


Figure 19 : Répartition des taux d'occupation sur les sites : cas des échantillons AFE_G_bm. En cercle les résultats sans contraindre la composition chimique et en losange les résultats en contraignant la composition chimique. L'erreur sur chaque valeur représente 3σ .

Pour un même angle de précession (1.20°), les résultats d'affinement (avec composition chimique fixée) des taux d'occupation donnent en moyenne : $occ[Fe]_{tetra} = 0.85$ (1), $occ[Fe]_{octa} = 0.06$ (1), avec des épaisseurs d'échantillons variant entre 40 nm et 65 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec celles des rayons X, à savoir : $occ[Fe]_{tetra} = 0.855$ (3), $occ[Fe]_{octa} = 0.058$ (10). Par contre lorsqu'on ne fixe pas la composition chimique les résultats sont différents de ceux de référence (voir figure 19). Cette dernière observation avait déjà été faite pour les échantillons broyés de magnésioferrite.

4.7 Discussion

Quel que soit le type de spinelles (magnésioferrite ou hercynite), des résultats très satisfaisants sont obtenus quand la composition chimique est fixée avec des échantillons provenant d'un broyage. Avec les échantillons obtenus par FIB, les résultats sont nettement moins probants.

Sans fixer la composition chimique, les résultats ne sont jamais satisfaisants, le plus souvent faux (taux d'occupation > 1).

Une discussion sera développée ici sur les possibles causes de ces écarts entre résultats d'affinements de structure avec les électrons et ceux des rayons X. Une justification du choix de la valeur du paramètre de sélection des données observées, Rs_g^{max} , sera aussi présentée.

4.7.1 Influence de la méthode de préparation

Durant ce travail, deux méthodes de préparation ont été utilisées (FIB et broyage) afin d'avoir des échantillons observables en TEM. Les échantillons sur lesquels les résultats sont les plus satisfaisants ont été obtenus sont ceux préparés par broyage. La question légitime à ce stade est de trouver l'origine de cet écart entre résultats FIB et broyage.

Deux constats peuvent être fait : le premier concerne la forte présence de contours d'extinction sur les lames FIB, contrairement aux fragments minces issues du broyage (figure 20). Ces contours d'extinction, appelés également « frange d'égale inclinaison », renseignent sur la courbure de l'échantillon. Plus ces contours sont présents sur la lame, plus celle-ci est courbée. Ils sont également indicateurs de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident. Sur la figure 21, présentant les différentes vues acquises en MEB d'une lame FIB après extraction sur un cristal, il apparaît clairement que la lame est déformée, expliquant la présence des nombreux contours d'extinction sur la lame observée en MET (figure 20 A).

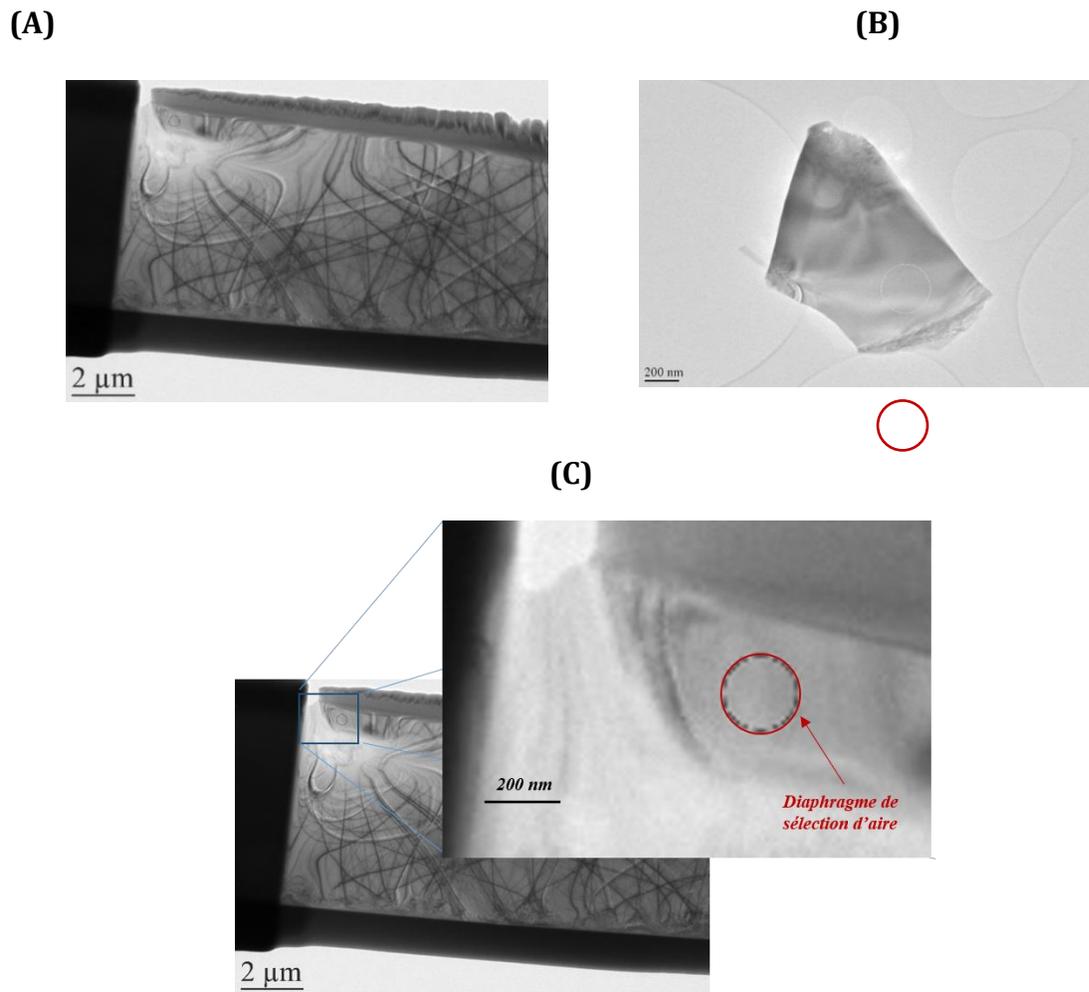


Figure 20 : Comparaison des contours d’extinction sur des fragments obtenus : **(A)** par FIB et **(B)** par broyage mécanique. **(C)** Sur la lame mince obtenue par FIB on constate que la zone sélectionnée pour acquérir une série tiltée présente un aspect similaire (pauvre en lignes d’extinction) à la zone sélectionnée sur la lame mince obtenue par broyage.

Cependant, lors de l’acquisition d’une série tiltée, ce n’est qu’une petite zone (voir figure 21 C) de la lame qui est sélectionnée. A cette échelle, l’échantillon ne semble pas plus courbé que les lames obtenues par broyage mécanique, présentant peu de lignes d’extinction (figure 20C). La courbure de l’échantillon FIB ne semble donc pas être en elle-même un problème. Elle pourrait cependant l’être si de grands déplacements étaient effectués sur la lame au cours de l’acquisition de la série tiltée. Même si des précautions expérimentales sont prises

lors de l'acquisition (visualisation de la position du diaphragme tous les 5°), cette hypothèse ne peut être complètement exclue.

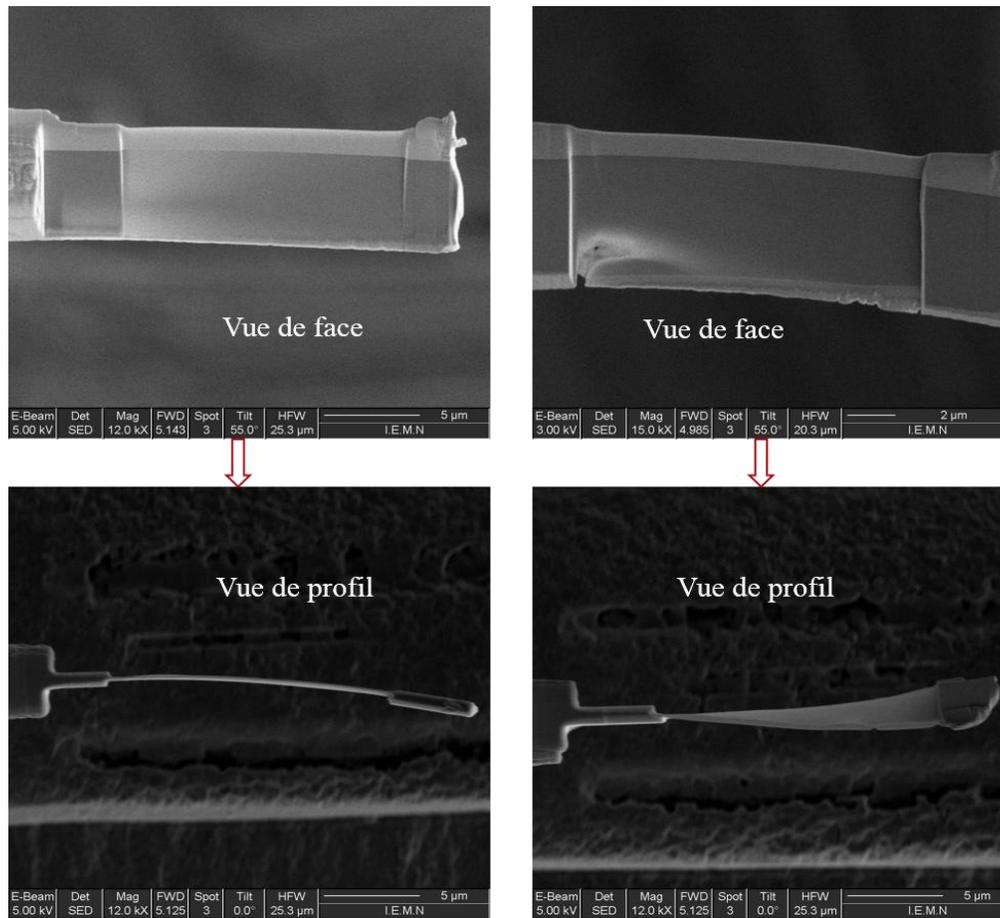


Figure 21 : Lames FIB de magnésioferrite (FIM_Lille_fib_01 à droite et RFIM_Lille_fib_01 à gauche). On peut s'apercevoir à partir des différentes vues de profil que les lames sont très déformées.

Un autre point concerne la forme des échantillons. Les lames FIB sont en générale de taille micrométrique ($10\mu\text{m} * 5\mu\text{m}$) et épaisse, contrairement aux fragments minces issues du broyage qui sont de taille nanométrique ($500\text{nm} * 500\text{nm}$). Lors de la sélection d'une zone sur une lame FIB, nous intégrons lors de l'inclinaison (tilt), de très fortes variations d'épaisseur de l'échantillon dans les données enregistrées. Dans le cas des fragments plus petits (de la taille du diaphragme de sélection d'aire) cette variation d'épaisseur est plus faible (figure 22).

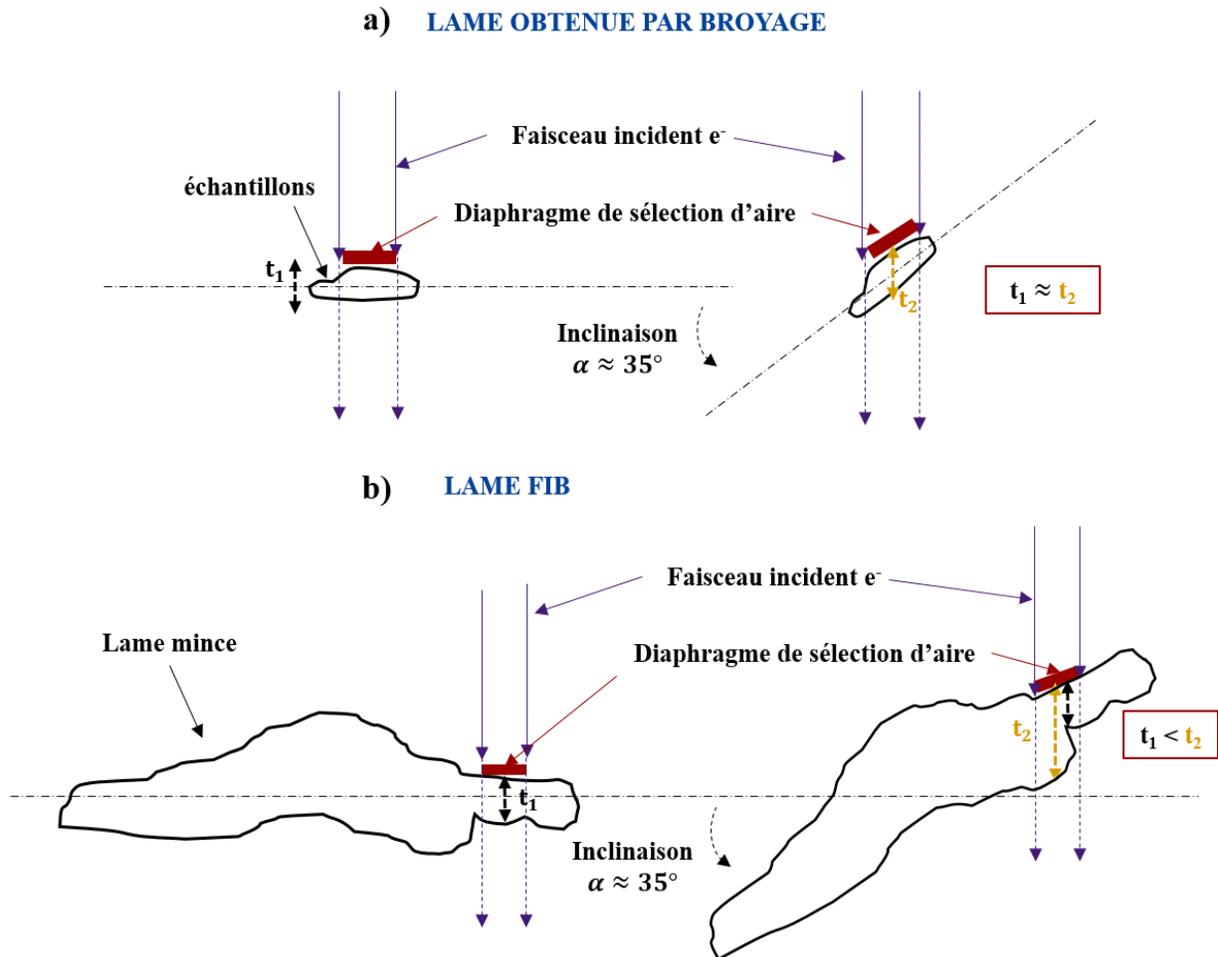


Figure 22 : Illustration schématique de la variation d'épaisseur lors de l'inclinaison d'un échantillon obtenu par broyage mécanique (a) ou FIB (b). L'épaisseur (t_1 lorsque la lame n'est pas inclinée et t_2 lorsqu'elle est inclinée) dans le cas d'un échantillon obtenu par broyage peut ne pas varier beaucoup contrairement au cas d'un échantillon FIB.

De plus, pendant l'acquisition, de faibles déplacements de l'échantillon sont courants à cause de l'eucentricité non parfaite du goniomètre. Sur une lame FIB, il est difficile d'avoir un bon repère visuel afin de compenser les faibles déplacements de l'échantillon. Par contre sur un fragment issu du broyage et ayant la taille du diaphragme, il est plus facile de corriger les faibles déplacements de l'échantillon après chaque tilt. Il suffira juste ici de vérifier que le fragment reste dans le champ du diaphragme de sélection d'aire.

En faisant donc l'hypothèse que l'écart entre les résultats obtenus sur les échantillons FIB et sur les échantillons broyés proviendrait de la forme et de la taille de l'échantillon, celui-ci serait relié à un problème de variation d'épaisseur et/ou d'orientation de l'échantillon durant l'acquisition, paramètres qui sont optimisés pendant l'affinement de la structure. Dans la suite de cette discussion, nous allons nous intéresser à l'évolution de l'affinement des taux d'occupation sur les sites des échantillons obtenus par FIB et par broyage après affinement de l'épaisseur, et ensuite après l'orientation.

Dans le cas des données acquises sur FIM_Lille_bm et FIM_Lille_fib non recuits, les figures 23a et 23b montrent que les résultats d'affinement des taux d'occupation après optimisation de l'épaisseur (en cercle plein) sont semblables (au vue de l'écart type) à ceux obtenus après optimisation de l'orientation (en losange). Ceci est aussi valable pour 3 fragments d'AFE_bm non recuit (voir figure 24). En conclusion, l'optimisation de l'orientation apporte peu à l'affinement si ce n'est qu'une précision de 1~2 % sur les valeurs des taux d'occupation obtenues avant optimisation de l'orientation.

L'affinement obtenu après optimisation de l'épaisseur est donc suffisant pour juger de la suite d'un affinement. De ce fait, si un résultat d'affinement obtenu après optimisation de l'épaisseur présente des taux d'occupation trop éloignés de ceux attendus (par exemple les résultats sur FIM_fib non recuit, figure 23b), l'optimisation de l'orientation ne pourra pas, à elle seule, les faire converger vers des valeurs correctes. On constate à ce propos que les résultats peu satisfaisants obtenus avec les lames FIB soit généralement associés à de fortes dispersions sur les valeurs affinées de l'épaisseur de l'échantillon sur une même lame FIB, ce qui est bien un signe qu'un problème est associé aux valeurs de l'épaisseur pour ces échantillons.

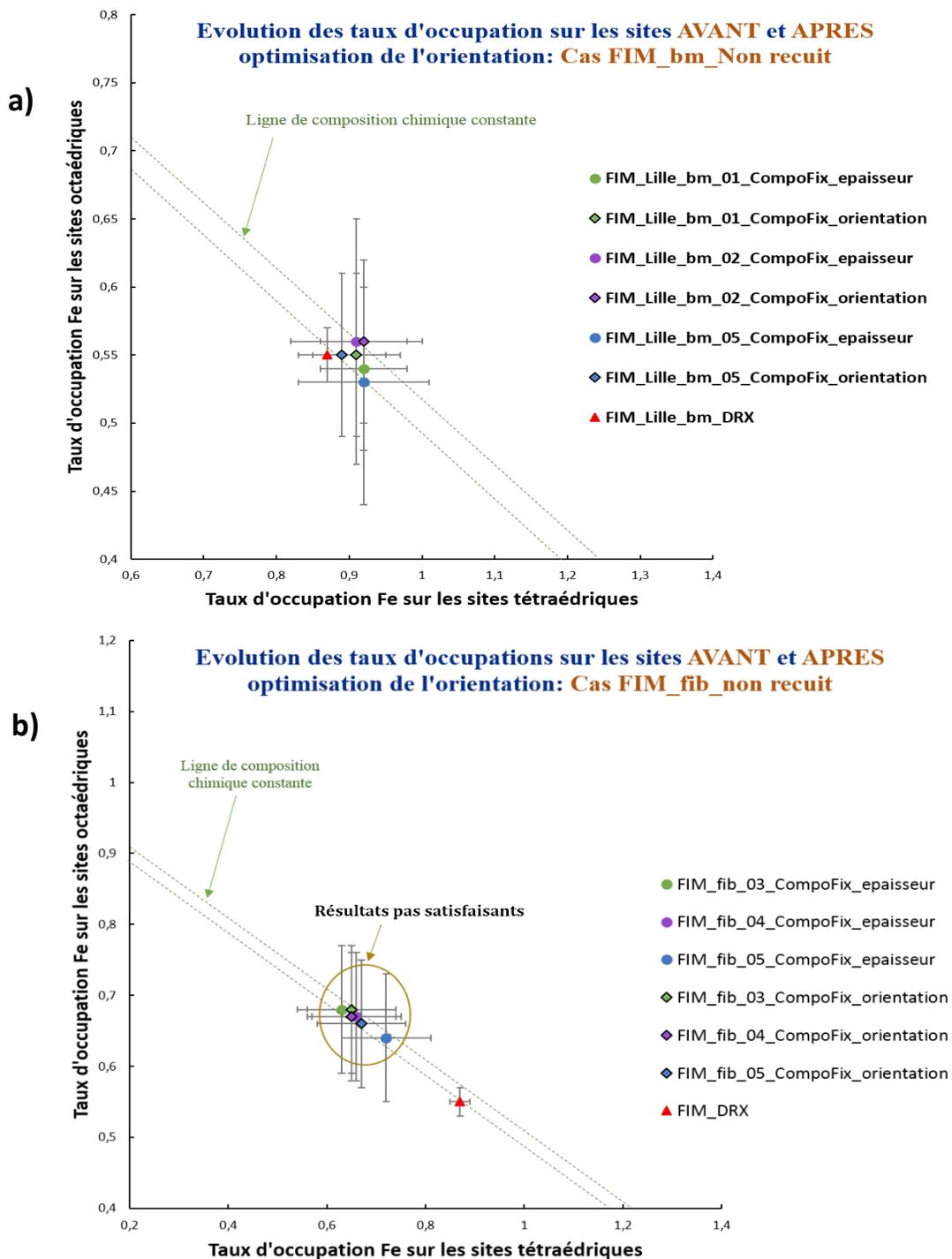


Figure 23 : Taux d'occupations sur FIM_fib et FIM_bm après affinement de l'épaisseur et de l'orientation. L'erreur sur chaque valeur représente 3σ .

En résumé, bien que lors du processus d'affinement de structure, l'épaisseur et l'orientation de l'échantillon soient optimisées, les échantillons de type FIB causent problème avec les spinelles. En effet, la forte variation de forme, d'épaisseur et de courbure de l'échantillon modifie les conditions de diffraction de part et d'autre de celui-ci, ayant pour conséquence une mauvaise cohérence entre intensités observées et intensités calculées, ces dernières étant obtenues sur la base d'un échantillon parfaitement homogène en épaisseur. Les fragments obtenus par broyage présentent moins de ces variations de forme car ils sont beaucoup plus petits ($0.5 \mu\text{m} * 0.5 \mu\text{m}$).

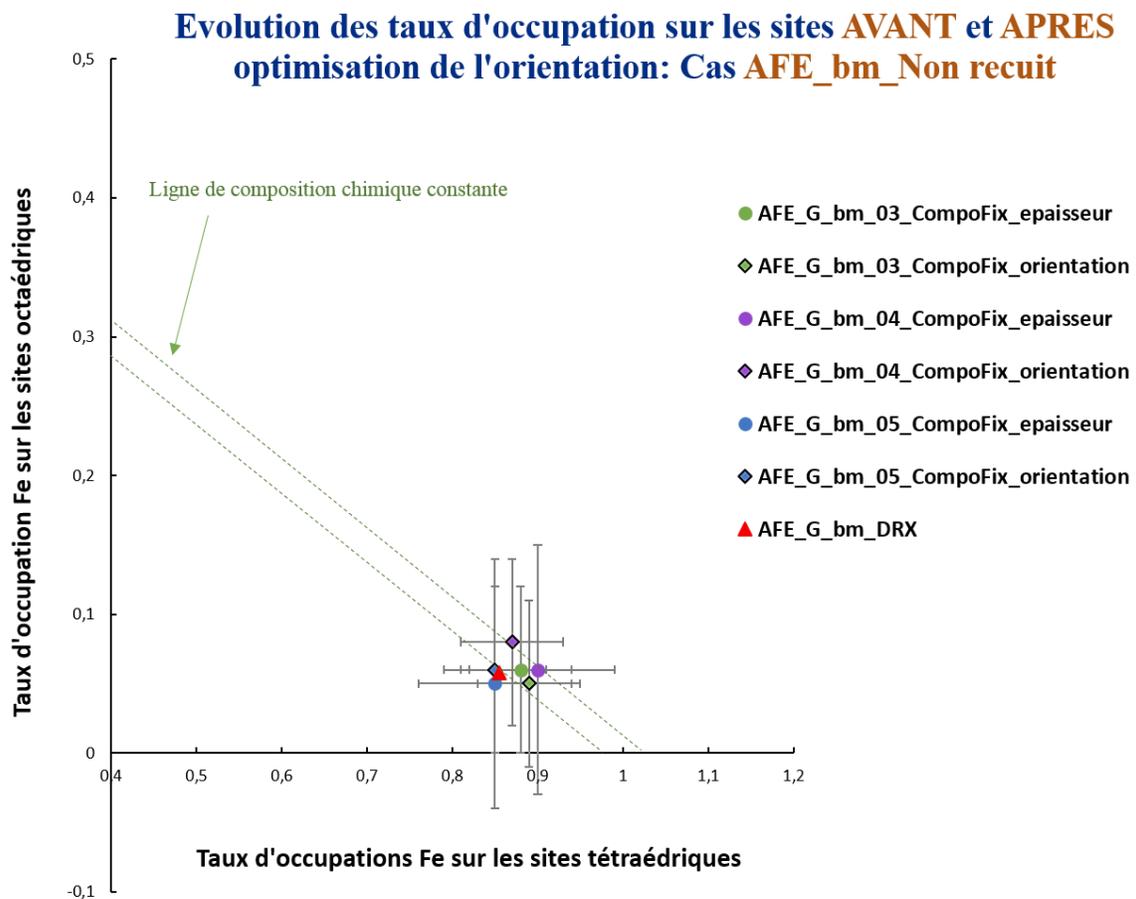


Figure 24 : Taux d'occupations sur AFE_bm après affinement de l'épaisseur et après affinement de l'orientation. L'erreur sur chaque valeur représente 3σ .

4.7.2 Influence du paramètre de sélection des réflexions observées Rs_g^{max}

Parmi les paramètres de sélection des réflexions observées, le ratio Rs_g^{max} est un paramètre très important. Pour rappel, ce paramètre représente le ratio entre l'erreur d'excitation maximale pour une réflexion par rapport à l'amplitude du mouvement de précession. D'après Palatinus et *al.*, [41], [40] la valeur de ce paramètre doit être choisie de telle sorte que le nombre de réflexions observées soit à minima 10 fois supérieur au nombre de paramètres à affiner pendant l'affinement de structure. Cependant, cette valeur de Rs_g^{max} ne doit pas non plus être trop élevée, au risque d'inclure dans l'affinement des réflexions insuffisamment couvertes par le circuit de précession (c.-à-d. des réflexions susceptibles d'être fausses). Ainsi une valeur par défaut est difficile à trouver, car celle-ci dépend beaucoup de la série et varie d'une série à l'autre. Dans ce travail, quelques tests ont été faits afin de définir notre valeur optimale de Rs_g^{max} . Sur le tableau 4.16 des tests sur des échantillons de FIM traité et non traité thermiquement sont présentés. Etant donné que les tests sans imposer la composition chimique ne donnent pas de résultats satisfaisants, uniquement les tests avec composition chimique fixée sont présentés. Il est clair que pour une valeur de $Rs_g^{max} = 0.5$, le facteur de fiabilité s'améliore mais le nombre de réflexions observées n'est pas suffisant pour le nombre de paramètre à affiner. Les taux d'occupations sur les sites s'éloignent de ceux obtenus en DRX.

Echantillons			Nb Paramètres	Compo Fix	Epaisseur	Nall	Nobs	Wral	Robs	occ[Fe1] (σ)	occ[Fe2] (σ)
FIM_bm_06 (Lille)	DRX									0,864 (13)	0,548 (20)
	PEDT	RSg=0,5	97	oui	743	1342	858	10,03	8,54	0,92 (2)	0,54 (2)
		RSg=0,6	97	oui	771	1636	1048	10,79	9,14	0,89 (2)	0,55 (2)
		RSg=0,75	97	oui	746	2040	1323	12,62	10,77	0,94 (2)	0,52 (2)
RFIM_bm_01 (Lille)	DRX									0,752 (15)	0,585 (24)
	PEDT	RSg=0,5	97	oui	386	1171	906	8,39	6,87	0,77 (2)	0,61 (2)
		RSg=0,6	97	oui	390	1375	1081	9,13	7,49	0,78 (2)	0,61 (2)
		RSg=0,75	97	oui	361	1777	1376	14,68	11,4	0,77 (3)	0,62 (3)

Tableau 4.16 : Evolution du nombre de réflexions observées en fonction de **RSg**. La valeur optimale est celle pour laquelle les taux d'occupations sont proches de ceux obtenus par DRX et correspondant à la plus basse valeur de Robs où le Nobs \geq 10 fois le nombre de paramètre à affiner, soit $Rs_g^{max} = 0.6$.

Pour un $RS_g^{max} = 0.75$, le nombre de réflexions observées est plus de 10 fois supérieur au nombre de paramètres à affiner, mais le facteur de reliabilité R_{obs} augmente et les taux d'occupations s'éloignent de la répartition cationique attendue. Pour un $RS_g^{max} = 0.6$, le nombre de réflexions est suffisant avec un bon facteur de fiabilité. D'où le choix de cette valeur comme la valeur optimale pour nos jeux de données sur les spinelles. La valeur $RS_g^{max} = 0.6$ est celle pour laquelle le facteur de fiabilité R_{obs} est le plus bas, le nombre de réflexions observées 10 fois supérieur au nombre de paramètre à affiner et les taux d'occupations en bon accord avec celles attendues.

4.7.3 Influence de la contrainte sur la composition chimique

Dans les échantillons synthétiques de spinelle, de légers écarts à la composition chimique sont souvent observées [19]. En faisant une analyse chimique de façon locale sur notre fragment de lame mince, une mesure précise de la composition chimique a pu être obtenue. Cette dernière a été ensuite utilisée lors de l'affinement. Dans les échantillons (FIM_bm et AFE_bm) obtenus par broyage, de bons résultats ont été obtenus uniquement lorsqu'on fixait la composition chimique. Cette contrainte forte, diminue le nombre de paramètre à affiner d'une unité et converge vers des résultats de meilleure qualité.

Même si nous pensions avant cette étude, au vu des résultats précédemment obtenus sur des échantillons d'orthopyroxène [41], qu'il n'était pas nécessaire de fixer la composition chimique, cela n'est pas en soi un problème puisque c'est une donnée expérimentalement accessible facilement et directement sur le TEM (analyse chimique EDS) lors de l'acquisition des données. En contraignant donc la composition chimique durant l'affinement, les hétérogénéités de mesures des taux d'occupations semblent donc être évitées, aidant donc l'affinement à mieux converger. Le chapitre suivant abordera cet aspect plus en profondeur.

Chapitre 5: Interprétation thermodynamique des résultats et discussion sur la validité des mesures

Sommaire

5.1	Préambule	130
5.2	Analyse thermodynamique pour les spinelles : cas de la magnésioferrite (MgFe₂O₄)	131
5.3	Etude de l'orthopyroxène	135
5.3.1	Affinement dynamique sur l'orthopyroxène (Opx).....	135
5.3.1.1	Echantillons traités thermiquement (Opx_HT)	135
5.3.1.2	Echantillons non traités thermiquement (Opx_Naturel)	136
5.3.1.3	Discussion	136
5.3.2	Analyse thermodynamique et précision des résultats.....	140
5.4	Comparaison des résultats d'affinements sur les spinelles par rapport aux résultats d'affinements sur l'orthopyroxène	142

5.1 Préambule

Au chapitre précédent, nous avons vu que des résultats très satisfaisants d'affinement de données PEDT pouvaient être obtenus sur des échantillons broyés de spinelle, en fixant la composition chimique. Nous avons aussi vu que, lorsque la composition chimique n'est pas fixée, de mauvais résultats étaient obtenus quel que soit la méthode de préparation (broyage ou FIB).

Dans ce chapitre, nous replaçons dans un premier temps les résultats (DRX et PEDT) obtenus sur le spinelle type magnésioferrite (MgFe_2O_4) dans un contexte thermodynamique. Une discussion sur la précision des mesures d'affinements par DRX et par PEDT sera également présentée afin d'avoir une idée sur l'intérêt d'une mesure locale.

Deuxièmement, les spinelles analysés étant des échantillons synthétiques, il est important de tester l'originalité de la méthode d'affinement par PEDT sur des échantillons naturels présentant à peu près les mêmes éléments chimiques, mais surtout les mêmes propriétés de géothermomètres. C'est ainsi que s'est fixé notre choix sur l'orthopyroxène (de composition chimique $\text{Mg}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_6$). Des études d'affinement de structure en utilisant la théorie dynamique [41] ont déjà été entreprises sur des données PEDT d'échantillons FIB d'orthopyroxène traités thermiquement (1000°C pendant 48h suivis d'une trempe à l'eau). Ces affinements ont été faits sans imposer la composition chimique. Nous allons reprendre ici les mêmes données PEDT et faire un affinement en imposant la composition chimique afin de voir s'il y a une influence sur les résultats comme ce fut le cas avec les spinelles. Ensuite, l'affinement sur l'orthopyroxène naturel (non traité thermiquement) n'ayant pas été fait jusqu'ici, de nouvelles données PEDT ont été acquises afin de procéder à un affinement de structure utilisant la théorie dynamique. Pour finir, ces résultats d'affinements (PEDT et DRX) sur l'orthopyroxène naturel et traité thermiquement seront extrapolés (comme dans le cas des spinelles) pour une analyse thermodynamique à la suite de laquelle une discussion sur la précision des résultats sera menée.

Troisièmement, nous discuterons des difficultés rencontrés lors d'un affinement PEDT sur des structures de type spinelle et orthopyroxène. Cette discussion sera enrichie dans un premier temps en observant le nombre de réflexions observées par paramètres dans le cas des spinelles et dans le cas de l'orthopyroxène. Et dans un second temps, nous allons nous attarder sur le nombre de réflexions observées, disponibles dans la zone où il y a une différence forte entre les facteurs de diffusions atomiques du Mg et Fe.

5.2 Analyse thermodynamique pour les spinelles : cas de la magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)

En 1983 O'Neill et Navrotsky ont montré (pour le cas des spinelles) en reprenant les résultats de Callen (1956), qu'à une distribution des cations donnée à l'équilibre on peut associer une température. En effet, en considérant un mélange donné dont on connaît l'équation d'ordre, l'énergie libre ΔG est donnée par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Où ΔH et ΔS représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange de la solution solide. En supposant x comme un paramètre caractérisant la distribution des cations sur les sites de la solution solide, on a à l'équilibre (voir chapitre 1):

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad T = f(x) \quad (2)$$

$$-RT \ln \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \alpha + 2\beta x + \sigma T \quad (3)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, σT est l'excès d'entropie de mélange non-configurationnelle. α , β et σ des constantes dépendant de la structure considérée.

$\alpha \approx 16.9 \pm 5.6 \text{ KJ/mol}$, $\beta \approx -17.3 \pm 2.5 \text{ KJ/mol}$ et $\sigma \approx -2.67 \pm 1.52 \text{ KJ/mol}$ pour $MgFe_2O_4$.

Ainsi pour une distribution des cations à l'équilibre (paramètre d'inversion) x correspond une valeur de la température.

Nous avons montré au chapitre précédent qu'il était possible d'accéder à cette mise en ordre à une échelle sub-micrométrique par PEDT.

Dans ce paragraphe, les valeurs du paramètre d'inversion obtenues à 1000 °C et à la température ambiante vont être reportées sur une courbe thermodynamique de référence. Cette courbe de référence a été obtenue expérimentalement par O'Neill [19] à partir de mesure du paramètre d'inversion par affinement Rietveld (DRX) sur poudre synthétique de $MgFe_2O_4$. Sur la figure 1 est représentée en point bleu l'évolution du paramètre d'inversion en fonction de la température (recuit post mortem) issue de ces mesures.

Par la suite, nous allons utiliser la courbe de référence pour déterminer les températures de fermeture, i.e. d'arrêt des processus de diffusion, associées à aux différents paramètres

d'inversion obtenus sur l'échantillon brut de synthèse et l'échantillon traité thermiquement. Une précision sur les températures en fonction de la précision sur les paramètres d'inversion sera déterminée. Une discussion de la précision des résultats de nos mesures de diffractions des électrons par rapport à ceux de la diffraction des rayons X sera enfin menée.

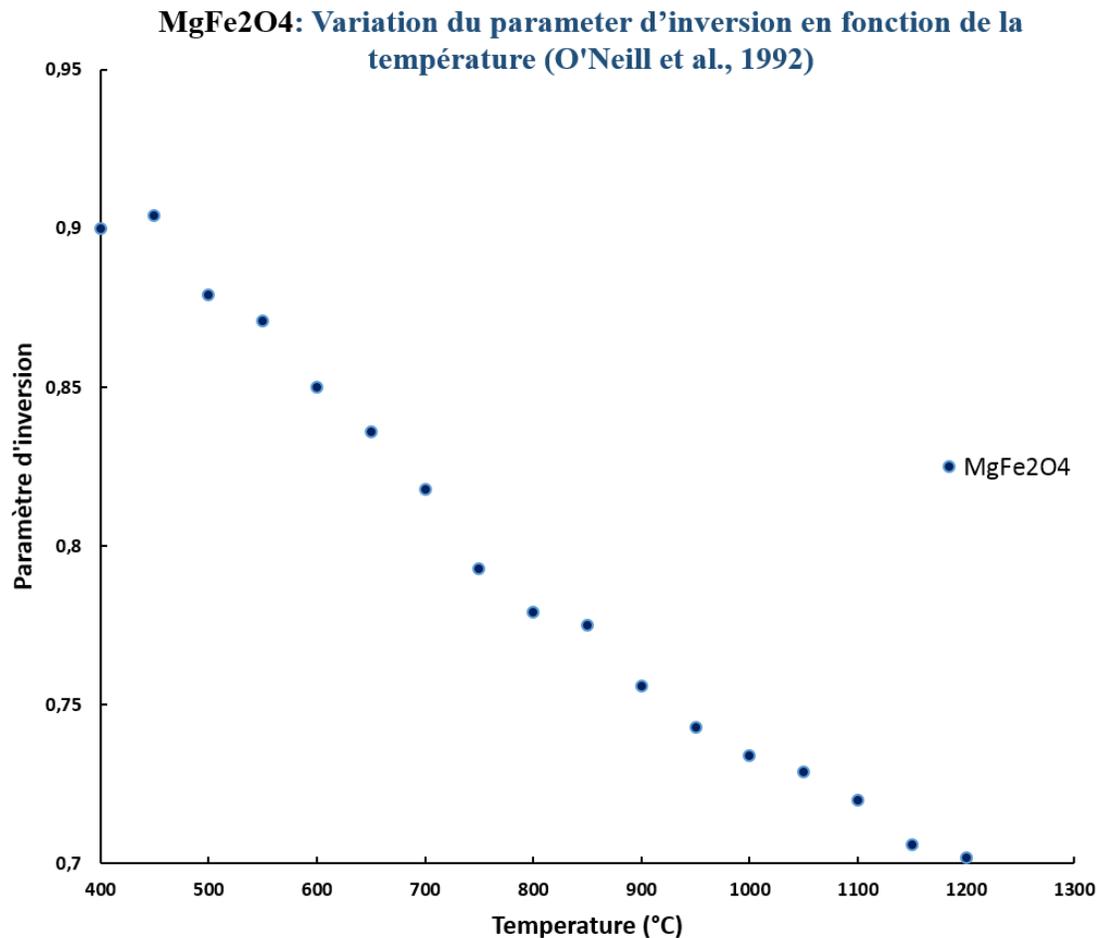


Figure 1 : Evolution du paramètre d'inversion en fonction de la température (recuit post mortem) pour un échantillon de $MgFe_2O_4$ [19].

Sur la courbe de référence d'O'Neill (figure 1), nous reportons les différents résultats d'affinement DRX et PEDT (composition chimique imposée) sur les échantillons broyés de FIM traité et non traité thermiquement (figure 2).

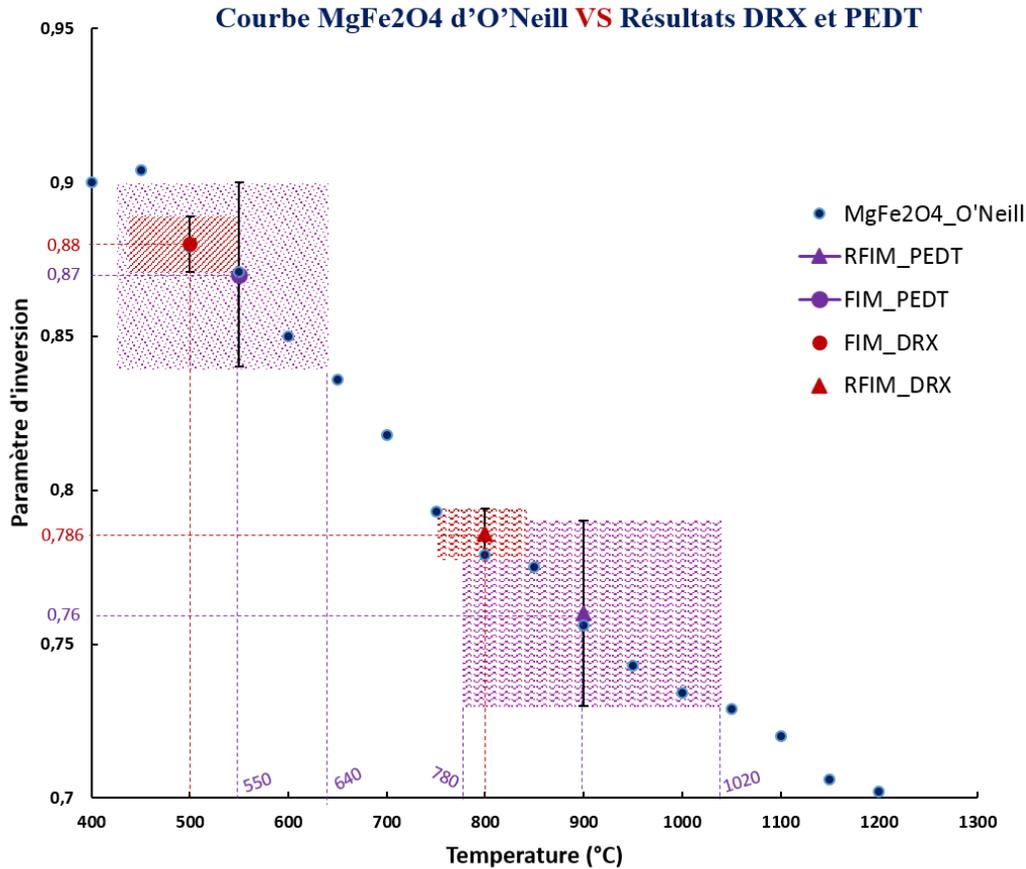


Figure 2 : Interprétation thermodynamique des résultats obtenus par DRX sur monocristal et diffraction électronique. La précision est moindre que celles obtenue par DRX sur monocristal. L'erreur est représentée à 3σ près.

Au chapitre précédent nous avons vu que la moyenne des paramètres d'inversion obtenue par affinement DRX et affinement PEDT étaient respectivement :

- Echantillon traité thermiquement : 0.786(6) et 0.76(3)
- Echantillon brut de synthèse : 0.880(9) et 0.87(3)

En se référant à la courbe d'O'Neill, les échantillons de FIM traité thermiquement ont pour température de fermeture apparente $800(\pm 40)$ °C et $900(\pm 120)$ °C, correspondant respectivement aux paramètres d'inversion 0.786(6) et 0.76(3) obtenus par DRX et PEDT respectivement. Les échantillons de FIM brut de synthèse ont pour température de fermeture

apparente $500(\pm 40)$ °C et $550(\pm 120)$ °C, correspondant respectivement aux paramètres d'inversion 0.880(9) et 0.87(3) obtenus par DRX et PEDT respectivement (tableau 5.1).

	FIM		RFIM	
	DRX	PEDT	DRX	PEDT
Paramètre d'inversion	0.880 (9)	0.87 (3)	0.786 (6)	0.76 (3)
Température apparente	$500(\pm 40)$ °C	$550(\pm 120)$ °C	$800(\pm 40)$ °C	$900(\pm 120)$ °C

Tableau 5.1 : récapitulatif des différentes températures apparentes obtenues par DRX et PEDT sur les échantillons de magnésioferrite bruts de synthèse et traités thermiquement.

Les températures ainsi obtenues à partir des paramètres d'inversion déterminés par DRX et PEDT se recouvrent assez bien, même si des écarts subsistent.

Les températures obtenues par DRX et PEDT ne sont pas en accord avec les 1000°C attendus correspondant au recuit effectué sur l'échantillon. Ces incohérences pourraient s'expliquer par le fait que la vitesse de refroidissement lors du processus de trempe a été assez lente pour permettre une certaine redistribution des cations [18]. Cette observation a déjà été faite en 2005 par Antao et al., à partir des mesures in-situ de diffraction aux rayons X Synchrotron sur des poudres de spinelles $MgFe_2O_4$ [94]. En effet, à haute température ($>800^\circ\text{C}$), la cinétique de l'arrangement (phénomènes de diffusion) des cations dans les spinelles est assez rapide pour permettre un certain degré de redistribution des cations au cours de la trempe.

A basse température, les données bibliographiques montrent que la cinétique des phénomènes de diffusion est trop lente pour permettre une mobilité atomique en dessous de 600°C , l'énergie d'activation étant insuffisante pour permettre une modification du paramètre d'inversion [95], [18]. Ainsi, en dessous de cette température (600°C) le paramètre d'inversion est généralement proche de celui déterminé à la température ambiante, ce qui correspond bien à notre cas.

5.3 Etude de l'orthopyroxène

La structure orthopyroxène a pour formule $(Mg_xFe_{1-x})_2Si_2O_6$. Les cations Mg^{2+} et Fe^{2+} se répartissent de façon non-équivalente sur les sites M1 et M2 (voir chapitre 1), avec une préférence connue du Fe^{2+} pour les sites M2 plus gros.

5.3.1 Affinement dynamique sur l'orthopyroxène (Opx)

5.3.1.1 Echantillons traités thermiquement (Opx-HT)

Depuis 2015 [41] des études d'affinement de structure en utilisant la théorie dynamique ont été entreprises au laboratoire sur des données PEDT d'échantillons FIB d'orthopyroxène traité thermiquement (1000°C pendant 48h suivi d'une trempe à l'eau).

Deux séries tiltées (l'une avec un angle de précession de 1.20° et l'autre avec un angle de précession de 2.0°) avaient été acquises sur une lame d'orthopyroxène obtenue par FIB. Les paramètres généraux d'affinement utilisés sont résumés dans le tableau 5.2.

Pour les deux séries tiltées, les résultats publiés d'affinement des taux d'occupations du Fer (avec écart-type σ associé) sur les sites M1 et M2 ont donné en moyenne $X_{Fe}(M1)=0.176(4)$ et $X_{Fe}(M2)=0.426(4)$, pour une épaisseur de 45(3) nm, **sans imposer** la composition chimique.

Rs_g^{max}	S_g^{max} (data)	S_g^{max} (matrix)	g^{max} (matrix)	$N(step)$	S_g^{max} (integration)	g^{max} (integration)
0.5	0.025 \AA^{-1}	0.01 \AA^{-1}	1.5 \AA^{-1}	128	0.025 \AA^{-1}	1.4 \AA^{-1}

Tableau 5.2 : Récapitulatif des différents paramètres de sélection et de calculs des réflexions utilisés lors de l'affinement [41].

Lorsque nous reprenons les mêmes données et appliquons les mêmes paramètres d'affinement mais cette fois-ci en **imposant** la composition chimique (à savoir $Mg_{1.4}Fe_{0.6}Si_2O_6$), les valeurs des taux d'occupation sur les sites sont les suivantes : $X_{Fe}(M1)=0.145(4)$ et $X_{Fe}(M2)=0.455(4)$, pour une épaisseur de 56(3) nm.

Dans les deux cas (composition chimique fixée ou non), les valeurs des taux d'occupation sur les sites sont en accord (en tenant compte de l'erreur) (figure 3) avec celles trouvées par DRX

sur monocristal : $X_{\text{Fe}}(\text{M1})=0.150(3)$ et $X_{\text{Fe}}(\text{M2})=0.424(3)$. Dans le tableau 5.3a sont récapitulés les différents résultats.

5.3.1.2 Echantillons non traités thermiquement (Opx_Naturel)

Ici, de nouvelles données (91 clichés à un angle de précession de 1.20°) ont été acquises sur une lame FIB prélevée au cœur du grain après abrasion de la surface d'un échantillon d'orthopyroxène non traité thermiquement (naturel). Les paramètres généraux d'affinement sont similaires à ceux de l'Opx_HT (voir tableau 5.1). L'affinement des données PEDT sans imposer la composition chimique donne en moyenne les taux d'occupations du Fer (avec écart-type σ associé): $X_{\text{Fe}}(\text{M1})=0.116(4)$ et $X_{\text{Fe}}(\text{M2})=0.654(4)$, pour une épaisseur de $67(3)$ nm.

Lorsque la composition chimique (à savoir $\text{Mg}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_6$) est imposée pendant l'affinement, les valeurs des taux d'occupation sur les sites sont les suivantes : $X_{\text{Fe}}(\text{M1})=0.041(4)$ et $X_{\text{Fe}}(\text{M2})=0.559(4)$, pour une épaisseur de $72(3)$ nm.

Les valeurs des taux d'occupation obtenues sans imposer la composition chimique montrent un certain désaccord (figure 3) par rapport aux résultats obtenues par DRX sur monocristal, à savoir : $X_{\text{Fe}}(\text{M1})=0.029(3)$ et $X_{\text{Fe}}(\text{M2})=0.554(3)$. Par contre celles obtenues en imposant la composition chimique sont bien en accord (en tenant compte de l'erreur) avec les résultats DRX. Sur le tableau 5.3b sont récapitulés les différents résultats.

5.3.1.3 Discussion

Nous avons vu précédemment que sur des échantillons Opx_HT les résultats d'affinement (composition chimique fixée et non) en diffraction électronique étaient en accord avec ceux déterminés par DRX. Par contre pour l'échantillon Opx_Naturel, un certain désaccord a été trouvé entre les résultats d'affinement dynamique (sans imposer la composition chimique) et ceux de DRX. Sur l'échantillon Opx_Naturel, lorsque la composition chimique est imposée, les résultats sont en parfait accord avec ceux déterminés par DRX sur monocristal. De ces observations, il ressort que, comme dans le cas des spinelles, les résultats meilleurs sont obtenus lorsque la composition chimique est fixée pendant l'affinement.

a)												
Echantillons		Nb Paramètres (p)	Compo Fix	Nall	Nobs	Wraill	Robs	occ[Fe1] (σ)	occ [Fe2] (σ)			
	DRX							0,150 (3)	0,424 (3)			
OPX_HT_01	PEDT	133	Non	18746	2439	6,53	5,74	0,184 (4)	0,436 (4)	Publié [41]		
		132	Oui	8040	2553	9,58	8,41	0,147 (4)	0,453 (4)			
OPX_HT_02	PEDT	133	Non	30865	3572	7,9	6,87	0,182 (6)	0,448 (7)	Publié [41]		
		128	Oui	7902	2486	6,93	6,14	0,143 (4)	0,457 (4)			

b)												
Echantillons		Nb Paramètres (p)	Compo Fix	Nall	Nobs	Wraill	Robs	occ[Fe1] (σ)	occ [Fe2] (σ)			
	DRX							0,029 (3)	0,554 (3)			
OPX_Naturel		133	Non	7998	4319	8,01	6,95	0,116 (4)	0,654 (4)			
		132	Oui	8008	4324	8,14	7,01	0,041 (4)	0,559 (4)			

Tableau 5.3 : Tableaux récapitulatifs des données d'affinement sur l'Op_x_HT (a) et l'Op_x_Naturel (b).

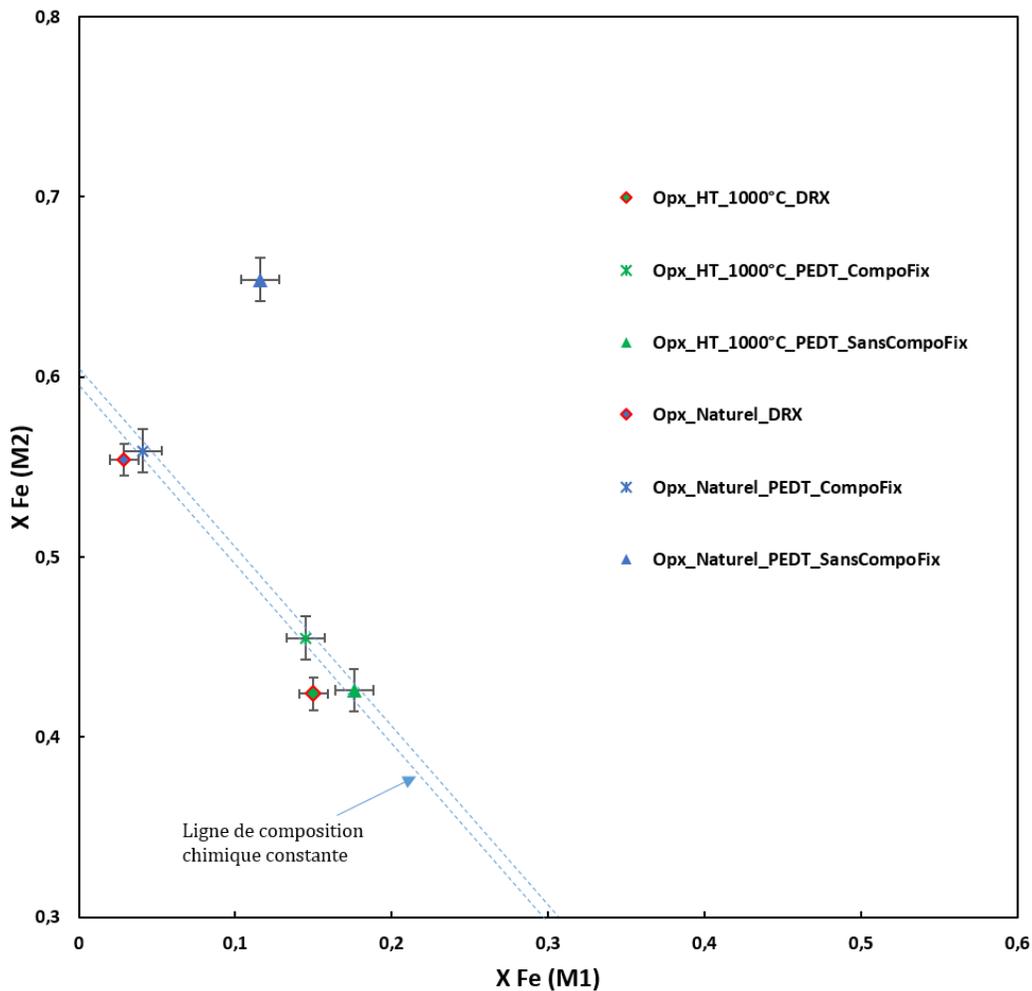


Figure 3 : Taux d'occupation $X_{Fe}(M2)$ reportés en fonction du taux d'occupation $X_{Fe}(M1)$ pour les échantillons traités (en vert) et non traités (en bleu). La ligne de composition constante $Mg/(Mg+Fe)=0.7$ est reportée en pointillé. L'erreur sur la mesure est représentée à 3σ près.

La plus grande dispersion des résultats obtenus sans imposer la composition chimique sur des échantillons traités thermiquement par rapport à ceux naturel, a déjà été observée par Cuvillier P. dans sa thèse [96], bien que les conditions d'acquisition n'étaient pas similaires. En effet, en faisant un affinement dynamique de données PED (Precession Electron diffraction) prises en axe de zone sur des échantillons d'Opx_{HT} et d'Opx_{Naturel}, elle constate une dispersion des résultats plus élevée sur l'échantillon naturel par rapport à l'échantillon traité thermiquement (voir figure 4).

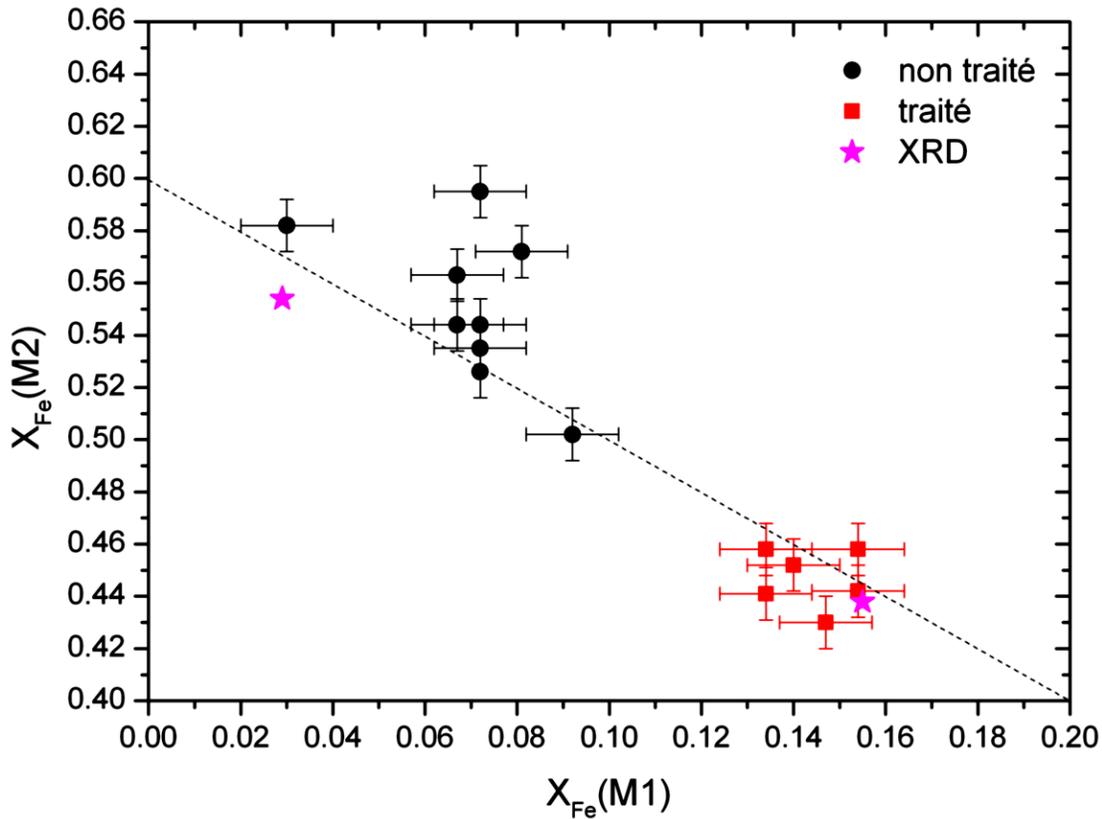


Figure 4 : Taux d'occupation $X_{Fe}(M2)$ reportés en fonction du taux d'occupation $X_{Fe}(M1)$ pour les échantillons traités (carrés noirs) et non traités (cercles rouges). La ligne de composition constante $Mg/(Mg+Fe)=0.7$ est reportée en pointillé. Les résultats d'affinement par rayons X sont représentés par l'étoile en rose. [Données Priscille Cuvillier PHD Thesis, Université de Lille 1]

L'origine de cette dispersion avait été justifiée par une possible variation locale de la composition chimique de l'échantillon analysé.

Cependant, au vu de nos résultats, on peut penser que fixer la composition chimique aurait nettement diminué la dispersion des résultats.

5.3.2 Analyse thermodynamique et précision des résultats

Au chapitre 1, nous avons vu pour le cas de l'orthopyroxène que la valeur de l'enthalpie d'échange (ΔH_{exch}) définissait à une température donnée, une distribution des cations à l'équilibre [31] :

$$\Delta H_{exch} = -RT \ln \frac{X_{M2}^{Fe} X_{M1}^{Mg}}{X_{M1}^{Fe} X_{M2}^{Mg}} \quad (4)$$

Connaissant la valeur de l'enthalpie d'échange, il est possible de tracer les distributions des cations Fe-Mg à l'équilibre en fonction de la température et de la composition du cristal.

En considérant une valeur de l'enthalpie d'échange approximée à 15 kJ/mol pour l'orthopyroxène, nous avons tracé les courbes (figure 5) d'évolution théorique de la distribution des cations de Fe²⁺ sur les sites M1 et M2 en fonction de la température et de la composition chimique de l'échantillon. Ces courbes théoriques seront utilisées par la suite comme courbe référence pour déterminer les températures d'arrêt des processus de diffusion correspondant aux valeurs des taux d'occupations déterminés par affinement DRX et PEDT.

Le report de nos résultats amène les remarques suivantes :

- Les taux d'occupation obtenus par DRX sur les échantillons d'Opx_HT_1000°C et d'Opx_Naturel donnent respectivement comme température de fermeture 1000(±30) °C et 230(±30) °C (figure 5).
- Les taux d'occupation obtenus par affinement PEDT sans imposer la composition chimique sur les échantillons d'Opx_HT_1000°C et d'Opx_Naturel donnent respectivement comme température de fermeture 1150(±50) °C et 400(±50) °C (figure 5).
- Les taux d'occupation obtenus par affinement PEDT en imposant la composition chimique sur les échantillons d'Opx_HT_1000°C et d'Opx_Naturel donnent respectivement comme température de fermeture 850(±50) °C et 250(±50) °C (figure 5).

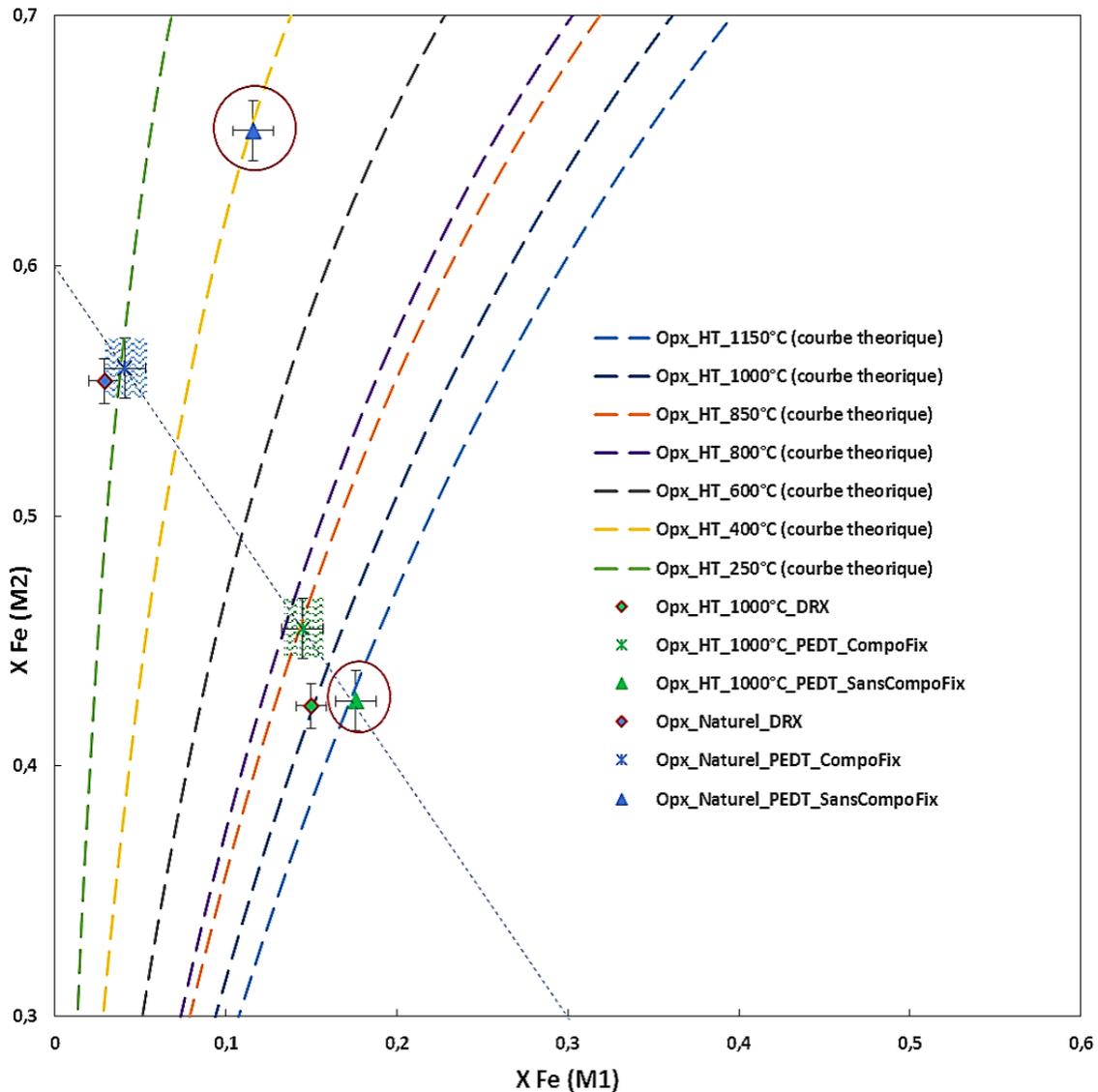


Figure 5 : Détermination de la température de fermeture pour les échantillons d'Opx_HT et d'Opx_Naturel à partir des données d'affinement par PETD. L'erreur est représentée ici à 3σ près.

Au vu des résultats précédents, la précision sur les valeurs des températures de fermeture est moindre lorsque la composition chimique n'est pas imposée (données encerclées en rouge, figure 5). Par exemple, lorsque la composition chimique n'est pas fixée, Opx_HT_1000°C_PEDT correspond sur le graphe à une température supérieur à 1000°C ce

qui est très questionnable. En effet, l'échantillon Opx_HT a subi une trempe à l'eau après le recuit, donc il est normalement impossible d'obtenir une température d'arrêt des processus de diffusion supérieur à 1000°C. De même à basse température, lorsque la composition chimique n'est pas fixée (données encadrées en rouge) les taux d'occupations de Fe sur les sites M1 et M2 de l'Opx_Naturel sont en désaccord avec ceux obtenus par DRX et ceux prévus par la théorie.

Par contre lorsque la composition chimique est imposée pendant l'affinement, les valeurs des températures de fermeture pour l'Opx_HT et l'Opx_Naturel sont inférieures aux températures de recuit, ce qui est physiquement acceptable. En effet, il peut arriver que (comme il a été dit au paragraphe 1 pour le cas des spinelles) pendant le processus de trempe, la vitesse de refroidissement soit assez lente pour permettre une certaine redistribution des cations. D'où l'incohérence à haute température entre température de fermeture et température de recuit. De même, à basse température (en dessous de 300°C), l'énergie d'activation est insuffisante pour permettre une modification des occupations sur les sites. Ainsi les taux d'occupations obtenus en dessous de 300°C sont généralement très proches de ceux obtenus à 300°C. Ce qui justifie bien le fait que les résultats DRX, électrons et celles que prévoit la théorie se recouvrent.

En résumé, la précision obtenue par affinement PEDT est bonne et très suffisante pour différencier un échantillon traité thermiquement d'un échantillon non traité thermiquement, permettant ainsi d'avoir une information sur le passé thermique. Cette information dépend de la fiabilité des taux d'occupation. Cette dernière est beaucoup plus grande lorsque la composition chimique est fixée durant l'affinement de structure.

5.4 Comparaison des résultats d'affinements sur les spinelles par rapport aux résultats d'affinements sur l'orthopyroxène

Alors que pour les spinelles, les résultats satisfaisants ne sont obtenus qu'en fixant la composition chimique et avec des échantillons amincis par broyage, avec l'orthopyroxène, les résultats semblent plus fiables, même sans fixer la composition chimique (ils sont cependant plus précis en la fixant). Nous cherchons ici les raisons possibles de ces différences.

Pour cela, nous nous sommes d'abord intéressés au nombre de réflexions observées (*Nobs*) disponible par rapport au nombre de paramètre (*p*) à affiner lors de l'affinement de structure.

Au chapitre 4, nous avons vu que pour les spinelles, la valeur minimale de Rs_g^{max} pour laquelle $Nobs/p \geq 10$ est de 0.6.

De ce fait, ces paramètres généraux d'affinement dynamique (tableau 5.4) seront utilisés sur les données d'Opx_HT afin de pouvoir comparer les rapports du nombre de réflexions observées sur le nombre de paramètre à affiner.

Rs_g^{max}	S_g^{max} (data)	S_g^{max} (matrix)	g^{max} (matrix)	$N(step)$	S_g^{max} (integration)	g^{max} (integration)
0.6	0.025 Å ⁻¹	0.01 Å ⁻¹	1.5 Å ⁻¹	128	0.025 Å ⁻¹	1.4 Å ⁻¹

Tableau 5.4 : Récapitulatif des différents paramètres de sélection et de calculs des réflexions utilisés lors de l'affinement.

D'après le tableau 5.5 récapitulant les résultats d'affinement, les rapports moyens $Nobs/p$ sont les suivants :

- Spinelles broyés :

$$\frac{Nobs}{p} \approx 11 \text{ réflexions/paramètre}$$

- Opx_HT :

$$\frac{Nobs}{p} \approx 49 \text{ réflexions/paramètre}$$

Pour une même valeur de $Rs_g^{max} = 0.6$ et les mêmes conditions d'affinement, le rapport $Nobs/p$ pour l'Opx_HT est 4 fois supérieur à celui des spinelles. Ceci favorise clairement l'affinement pour le cas de l'Opx_HT. Maintenant, essayons de nous mettre dans une situation où la valeur $Nobs/p$ pour le cas de l'Opx_HT sera proche de la valeur de $Nobs/p$ des spinelles, ici 11. Pour cela, la valeur de Rs_g^{max} (au départ à 0.6) a été diminuée jusqu'à atteindre un $Nobs/p$ proche de celui des spinelles. Pour une valeur de $Rs_g^{max} = 0.3$, le rapport $Nobs/p$ est proche de celui des spinelles (voir tableau 5.5). Même dans ces conditions moins favorables, les résultats des taux d'occupations sur les sites sont toujours en accord avec ceux déterminés par DRX, le résultat étant même meilleur puisque le $Robs$ est passé de 8.51 à 5.23.

Echantillons		Nb Paramètres (p)	Compo Fix	Nall	Nobs	Wrrall	Robs	occ[Fe1] (σ)	occ[Fe2] (σ)	Nobs/p
	DRX							0,150 (3)	0,424 (3)	
OPX_HT_01		133	Non	4639	1445	5,83	5,23	0,173 (4)	0,408 (4)	10,8647
		133	Non	6266	1948	6,18	5,55	0,187 (4)	0,421 (4)	14,6466
	PEDT	133	Non	7915	2469	6,53	5,74	0,194 (4)	0,440 (4)	18,5639
		133	Non	9534	6147	18,76	8,51	0,150 (4)	0,491 (4)	46,218
OPX_HT_02		132	Oui	9549	6146	18,52	8,4	0,145 (4)	0,455 (4)	46,5606
	PEDT	133	Non	10593	6901	19,89	9	0,151 (6)	0,487 (7)	51,8872
		128	Oui	10646	6391	20,43	9,21	0,137 (4)	0,463 (4)	49,9297
Echantillons		Nb Paramètres (p)	Compo Fix	Nall	Nobs	Wrrall	Robs	occ[Fe1] (σ)	occ[Fe2] (σ)	Nobs/p
FIM_bm_06 (Lille)	DRX							0,864 (13)	0,548 (20)	
	PEDT	98	Non	1629	1048	10,25	8,95	1,43 (3)	0,85 (3)	10,6939
		97	Oui	1636	1033	10,79	9,14	0,89 (2)	0,55 (2)	10,6495
RFIM_bm_01 (Lille)	DRX							0,752 (15)	0,585 (24)	
	PEDT	98	Non	1387	1085	8,99	7,54	1,01 (3)	0,77 (4)	11,0714
		97	Oui	1375	1081	9,13	7,49	0,78 (2)	0,61 (2)	11,1443

Tableau 5.5 : Comparaison résultats d'affinement sur l'Op_xHT et sur les spinelles. Le nombre de réflexions observées par paramètre n'est pas une information qui pourrait nous permettre de comprendre pourquoi la composition doit être fixée avec les spinelles.

Nous nous sommes également intéressés au nombre de réflexions observées disponible dans le domaine de $\sin\theta/\lambda$ où il y a une grande différence entre les facteurs de diffusion atomique (pour le cas d'une diffraction des électrons) du fer (Fe) et du magnésium (Mg).

A partir du modèle de Doyle Turner [42] de calcul de facteur de diffusion atomique pour le cas des électrons, nous avons tracé sur un graphe (figure 6) l'évolution des facteurs de diffusion atomique (normalisé) du Fe et Mg en fonction de $\sin\theta/\lambda$. Sur le même graphe, nous avons reporté les réflexions observées (avec les mêmes conditions d'affinement) sur le l'Opx_HT_02 et sur FIM_bm_01.

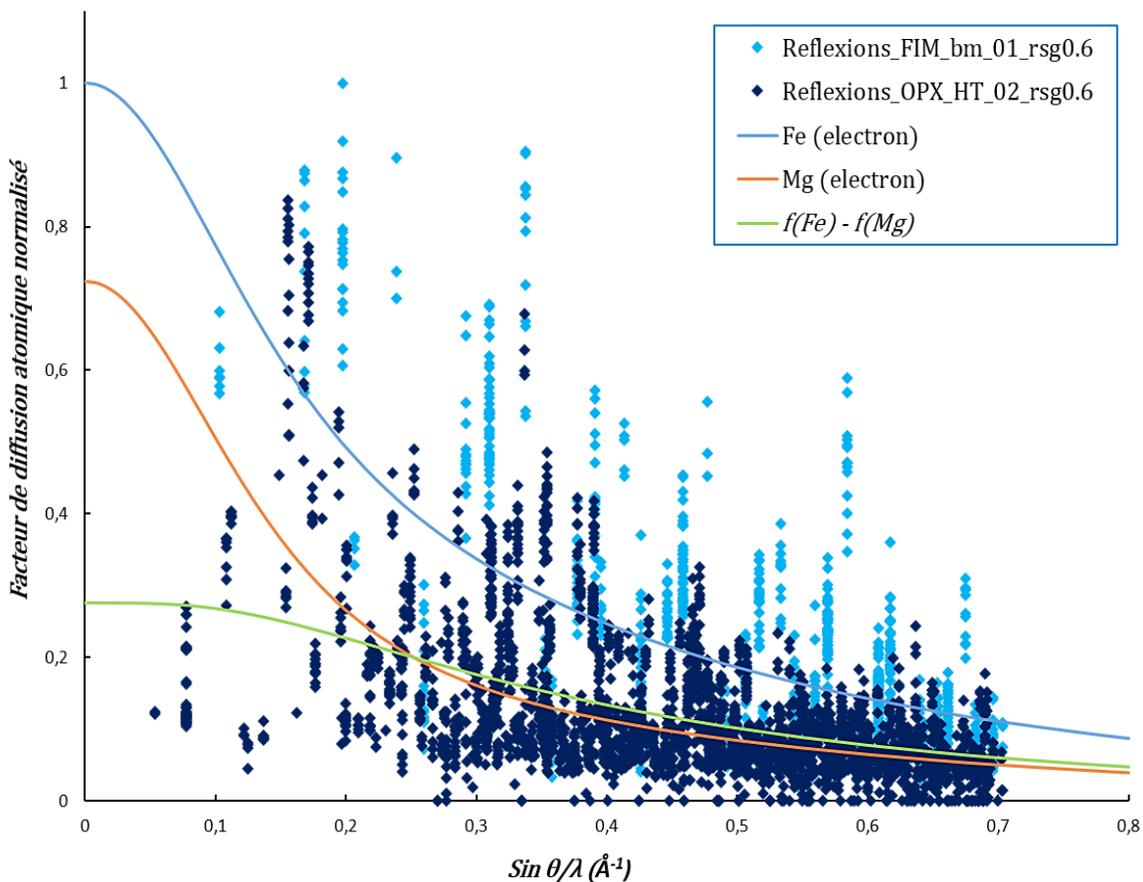


Figure 6 : Evolution du facteur de diffusion atomique (normalisé) du Fe et du Mg en fonction de $\sin\theta/\lambda$. Les facteurs de structure (normalisés) des réflexions observées sont reportés en fonction de $\sin\theta/\lambda$, pour le cas des affinements sur l'Opx_HT_02 et FIM_bm_01 ($R_s^{max} = 0.6$).

Comme prévu, il y a bien plus de réflexions dans le cas de l'Opx_{HT} que dans le cas des spinelles à bas $\sin\theta/\lambda$ (<0.4 par exemple). Les réflexions observées dans le cas de l'Opx semblent plus nombreuses que celles des spinelles : plus précisément lorsque $\sin\theta/\lambda \leq 0.4$, il y a 1114 réflexions pour l'Opx contre 215 réflexions pour les spinelles.

Là encore, il semble que le nombre de réflexions sensibles à la différence de facteur de diffusion atomique entre le Fe et le Mg est un atout pour l'orthopyroxène, pour lequel les affinements sont généralement plus fiables et plus sensibles que pour le spinelle.

Il y a donc bien, en plus de la sensibilité aux conditions d'amincissement des échantillons et des conditions d'affinement, un effet de « structure » à proprement parlé influençant la qualité des affinements.

Conclusion Générale

La forte interaction électrons/matière a pendant longtemps limité l'analyse structurale réalisée à partir des données de diffraction des électrons. Leur acquisition en mode tomographie combinée à la technique de précession (PEDT) a depuis peu permis des avancées considérables pour la détermination de structure. De plus la prise en compte des effets dynamiques dans le calcul des intensités diffractées permet à présent de réaliser des affinements de structure fiables. Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'applicabilité de la méthodologie d'affinement dynamique à partir de données de PEDT sur des structures minéralogiques pouvant être utilisées comme géothermomètre : des spinelles synthétiques de magnésioferrite (MgFe_2O_4) et d'hercynite (FeAl_2O_4) d'une part et des orthopyroxènes naturels ($\text{Mg}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_6$) d'autre part.

Un des principaux résultats concerne l'influence de la méthode de préparation des lames minces sur la qualité des affinements. Dans le cas des spinelles synthétiques étudiés dans ce travail, il a été établi que les lames obtenues par FIB n'étaient pas adaptées pour l'analyse de la structure par PEDT. La raison avancée porte sur la forme des échantillons présentant notamment une courbure trop importante. L'origine de cette courbure n'a pas été expliquée mais il est probable que les échantillons synthétisés en laboratoire présentent des contraintes internes se relaxant par effet de surface quand l'échantillon est aminci. Pour valider cette interprétation, il serait utile d'observer des échantillons naturels de même structure et composition dans lesquels les contraintes internes seraient moins présentes. Ce point est important car les spinelles sont généralement présents sous forme d'inclusion dans les roches et, pour leur utilisation comme géothermomètre, l'extraction locale des lames minces par FIB est la méthode la plus adaptée.

Les échantillons de spinelles obtenus par simple broyage mécanique des monocristaux synthétisés se révèlent plus adaptés pour l'analyse structurale par PEDT. Les études sont alors menées sur les fragments les plus petits possibles, présentant peu de courbure. Dans ces conditions, les affinements dynamiques ont pu être menés avec succès, sur les deux types de spinelles étudiés - hercynite et magnésioferrite - à la condition d'imposer la composition chimique des cristaux au cours de la procédure d'affinement. La composition est alors

mesurée localement par EDS dans le MET avant l'acquisition des données de PEDT. La précision obtenue sur les résultats d'affinement, prenant en compte la précision sur la mesure de composition, est alors tout à fait satisfaisante (de l'ordre de 2 à 3 fois supérieure seulement à celle obtenue avec les RX) et permet leur utilisation pour les applications en géoscience. Il a été clairement établi que les températures de fermeture pouvaient être déduites des mesures avec une précision suffisante pour distinguer des échantillons « brut de croissance » (refroidissement lent) d'échantillons recuits à haute température et trempés.

Les résultats obtenus sur les spinelles contrastent avec ceux obtenus sur les échantillons d'orthopyroxène ferromagnésien. Dans ce cas, il avait été déduit des analyses d'une part, que les données de PEDT obtenues sur des échantillons FIB permettaient l'affinement de la structure et d'autre part, que le recours à la contrainte chimique lors de cet affinement ne semblait pas nécessaire. À la lueur des résultats obtenus sur les spinelles, nous avons montré que les affinements réalisés lorsque la composition était imposée étaient, dans le cas des orthopyroxènes également, plus fiables que ceux obtenus lorsqu'elle ne l'était pas. Là encore, la précision obtenue sur les taux d'occupation permet alors de remonter à la température de fermeture des échantillons analysés.

La qualité de l'affinement semble donc également dépendante de la structure elle-même et les affinements sont en général plus robustes sur les orthopyroxènes que sur les spinelles. Nous avons en première approche attribué cette différence au nombre plus important de réflexions disponibles pour les faibles valeurs de $\sin\theta/\lambda$, domaine pour lequel l'écart entre les facteurs de diffusion atomique du Mg et du Fe est le plus important. Cette analyse reste cependant à confirmer par une comparaison plus quantitative (nombre et intensités) des données de PEDT obtenues sur les deux types de structure.

Bibliographie

- [1] R. Hill, J. Craig et G. Gibbs, «Systematics of the spinel structure type,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 4, pp. 317-339, 1979.
- [2] G. Blasse, «Crystal chemistry and some magnetic properties of mixed metal oxides with spinel structure,» 1964.
- [3] J. A. Ibers et W. C. Hamilton, *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. C, The International Union for Crystallography, 1974.
- [4] N. Kashii, H. Maekawa et Y. Hinatsu, «Dynamics of the cation mixing of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinel,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 1844-1848, 1999.
- [5] H. O'Neill et W. Dollase, «Crystal Structures and Cation Distributions in Simple Spinel from Powder XRD Structural Refinements: MgCr₂O₄, ZnCr₂O₄, Fe₃O₄ and the Temperature Dependence of the Cation Distribution in ZnAl₂O₄,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 20, pp. 541-555, November 1994.
- [6] S. Redfern, R. Harrison, H. O'Neill et D. Wood, «Thermodynamics and kinetics of cation ordering in MgAl₂O₄ spinel up to 1600 °C from in situ neutron diffraction,» *American Mineralogist*, vol. 84, pp. 299-310, 1999.
- [7] A. NAVROTSKY et O. J. KLEPPA, «THE THERMODYNAMICS OF CATION DISTRIBUTIONS IN SIMPLE SPINELS,» *J. inorg. nucl. Chem*, vol. 29, pp. 2701-2714, 1967.
- [8] A. Navrotsky et O. Kleppa, «The thermodynamics of cation distributions in simple spinels,» *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, pp. 2701-2714, 1967.
- [9] S. Chakraborty, «Diffusion in Solid Silicates: A Tool to Track Timescales of Processes Comes of Age,» *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 36, pp. 153-190, 2008.

- [10] J. Ganguly, «Diffusion kinetics in minerals: principles and applications to tectono-metamorphic processes,» *EMU Notes in Mineral*, pp. 271-309, January 2002.
- [11] J. a. T. M. Ganguly, «Closure Temperature, Cooling Age and High Temperature Thermochronology,» chez *Physics and Chemistry of the Earth's Interior: Crust, Mantle and Core*, A. K. a. D. S. Gupta, Éd., New York, NY, Springer New York, 2009, pp. 89-99.
- [12] R. Dohmen, J. H. Ter heege, H.-W. Becker et S. Chakraborty, «Fe-Mg interdiffusion in orthopyroxene,» *American Mineralogist*, vol. 101, pp. 2210-2221, 2016.
- [13] J. Ganguly et V. Tazzoli, «Fe (super 2+) - Mg interdiffusion in orthopyroxene; retrieval from the data on intracrystalline exchange reaction,» *American Mineralogist*, vol. 79, pp. 930-937, 1994.
- [14] J. Ganguly, Mg-Fe order-disorder in ferromagnesian silicates: II. Thermodynamics, kinetics, and geological applications., 1982, pp. 58-99.
- [15] M. C. a. S. G. Domeneghetti, «M1, M2 site populations and distortion parameters in synthetic Mg-Fe orthopyroxenes from Mössbauer spectra and X-ray structure refinements,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 19, pp. 298-306, 1992.
- [16] J. Ganguly et M. Stimpfl, «Cation ordering in orthopyroxenes from two stony-iron meteorites: implications for cooling rates and metal-silicate mixing,» *Geochimica et Cosmochimica Acta* , vol. 64, pp. 1291-1297, 2000.
- [17] R. Harrison et A. Putnis, «Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities, and cation ordering,» *American Mineralogist*, vol. 81, pp. 375-384, 1996.
- [18] R. J. a. P. A. Harrison, «The Magnetic Properties and Crystal Chemistry of Oxide Spinel Solid Solutions,» *Surveys in Geophysics*, vol. 19, pp. 461-520, 1998.
- [19] H. A. D. V. H. St.C. O'Neill, «The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite(MgFe₂O₄) from powder XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy,» *American Mineralogist*, vol. 77, pp. 725-740, 1992.
- [20] R. J. HILL, «X-ray powder diffraction profile refinement of synthetic hercynite,» *American Mineralogist*, vol. 69, pp. 937-942, 1984.

- [21] G. B. Andreozzi, «Synthetic spinels in the (Mg,Fe²⁺,Zn)(Al,Fe³⁺)₂₀₄ system: I. Flux growth of single crystals,» *PERIODICO di MINERALOGIA*, vol. 68, pp. 43-51, April 1999.
- [22] U. H. H. S. G. B. Andreozzi, «Spectroscopic active ivFe³⁺ - viFe³⁺ clusters in spinel-magnesioferrite solid solution crystals: a potential monitor for ordering in oxide spinels,» *Phys Chem Minerals*, vol. 28, pp. 435-444, February 2001.
- [23] H. S. G. A. U. Halenius, «Influence of cation distribution on the optical absorption spectra of Fe³⁺-bearing spinel s.s.-hercynite crystals: evidence for electron transitions in VIFe²⁺-VIFe³⁺ clusters,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 29, pp. 319-330, 2002.
- [24] G. B. a. L. S. ANDREOZZI, «Intersite distribution of Fe²⁺ and Mg in the spinel (sensu stricto)-hercynite series by single crystal X-ray diffraction,» *American Mineralogist*, vol. 87, pp. 1113-1120, 2002.
- [25] U. R. A. D. G. Susanna Carbonin, «Cation distribution in some natural spinels from X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy,» *Mineralogical Magazine*, vol. 60, pp. 355-368, April 1996.
- [26] S. C. G. O. ANTONIO DELLA GIUSTA, «Temperature-dependent disorder in a natural Mg-Al-Fe²⁺-Fe³⁺-spinel,» *Mineralogical Magazine*, vol. 60, pp. 603-616, August 1996.
- [27] H. O'Neill et A. Navrotsky, «Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution.,» *American Mineralogist*, vol. 68, pp. 181-194, 1983.
- [28] H. S. O'Neill et A. Navrotsky, «CATION DISTRIBUTIONS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY SPINEL SOLID SOLUTIONS.,» *American Mineralogist*, vol. 69, n° 16-8, pp. 733-753, 1984.
- [29] S. A. R. a. O. H. S. C. RICHARD J. HARRISON, «The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite (FeAl₂O₄) from in-situ neutron structure refinements,» *American Mineralogist*, vol. 83, pp. 1092-1099, 1998.
- [30] M. T. D. K. S. K. a. P. A. RICHARD J. HARRISON, «In-situ neutron diffraction study of non-convergent cation ordering in the (Fe₃₀₄)_{1-x}(MgAl₂₀₄)_x spinel solid solution,» *American Mineralogist*, vol. 84, pp. 555-563, 1999.

- [31] A. Putnis, Introduction to mineral sciences, The press syndicate of the university of cambridge, 1992.
- [32] F. D. J.-C. D. M. Camara et M. Zema, «A TEM study of Ca-rich orthopyroxenes with exsolution products,» *European Journal of Mineralogy*, vol. 12, pp. 735-748, 2000.
- [33] M. Zema, M. Domeneghetti et V. Tazzoli, «Order-disorder kinetics in orthopyroxene with exsolution products,» *American Mineralogist*, vol. 84, pp. 1895-1901, 1999.
- [34] R. Heinemann, H. Kroll et F. Langenhorst, «Relationship between guinier-preston zones and the kinetics of the intracrystalline Fe²⁺, Mg exchange reaction in Johnstown meteoritic orthopyroxene,» *European Journal of Mineralogy*, vol. 20, pp. 551-561, 2008.
- [35] P. M. R. Vincent, «Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities,» *Ultramicroscopy*, vol. 53, pp. 271-282, October 1994.
- [36] U. Kolb, T. Gorelik, C. KÅ¼bel, M. Otten et D. Hubert, «Towards automated diffraction tomography: Part I-Data acquisition,» *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 507-513, 2007.
- [37] U. Kolb, T. Gorelik et M. Otten, «Towards automated diffraction tomography. Part II - Cell parameter determination,» *Ultramicroscopy*, vol. 108, pp. 763-772, 2008.
- [38] D. Jacob, L. Palatinus, P. Cuvillier, H. Leroux, C. Domeneghetti et F. CÅ¼mara, «Ordering state in orthopyroxene as determined by precession electron diffraction,» vol. 98, pp. 1526-1534, 2013.
- [39] L. Palatinus, D. Jacob, P. Cuvillier, M. KlementovÅ¼, W. Sinkler et L. Marks, «Structure refinement from precession electron diffraction data,» *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 69, pp. 171-188, 2013.
- [40] L. Palatinus, V. Petricek et C. Correa, «Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction: Theory and implementation,» *Acta Crystallographica*, vol. 71, pp. 235-244, 2015.
- [41] L. Palatinus, C. CorrÅ¼a, G. Steciuk, D. Jacob, P. Roussel, P. Boullay, M. KlementovÅ¼, M. Gemmi, J. Kopecek, M. Domeneghetti, F. Camara et V. Petricek, «Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction: Tests on

- experimental data,» *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 71, pp. 740-751, 2015.
- [42] P. A. Doyle et P. S. Turner, «Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 24, pp. 390-397, May 1968.
- [43] G. Oszlányi et A. Süto, «Ab initio structure solution by charge flipping,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 60, pp. 134-141, Mar 2004.
- [44] G. Oszlányi et A. Süto, «Ab initio structure solution by charge flipping. II. Use of weak reflections,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 61, pp. 147-152, Jan 2005.
- [45] L. Palatinus, «The charge-flipping algorithm in crystallography,» *Acta Crystallographica Section B*, vol. 69, pp. 1-16, Feb 2013.
- [46] L. H. J. G. H. Stout, X-ray structure determination, W. interscience publication, Éd., 1989.
- [47] G. Steciuk, «Application de la précession des électrons en mode tomographie à l'étude de phases aperiodiques et de films minces d'oxydes,» 2016.
- [48] J. Stodolna, «Etude par microscopie electronique en transmission d'échantillons cométaires de la mission Stardust,» 2010.
- [49] G. Cliff et G. W. Lorimer, «The quantitative analysis of thin specimens,» *Journal of Microscopy*, vol. 103, pp. 203-207, 1975.
- [50] C. C. D. Williams, Transmission electron microscopy: a textbook for material science., P. Press, Éd., 1996.
- [51] P. E. a. L. G. W. Champness, «An electron microscopic study of a lunar pyroxene,» *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 33, pp. 171-183, Sep 1971.
- [52] E. V. Cappellen et J. C. Doukhan, «Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds,» *Ultramicroscopy*, vol. 53, pp. 343-349, 1994.
- [53] P. A. Midgley et A. S. Eggeman, «Precession electron diffraction – a topical review,» *IUCr*, vol. 2, pp. 126-136, October 2014.

- [54] M. Gemmi, M. G. I. La Placa, A. S. Galanis, E. F. Rauch et S. Nicolopoulos, «Fast electron diffraction tomography,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, pp. 718-727, Jun 2015.
- [55] E. Mugnaioli, I. Andrusenko, T. SchÄ¼ler, N. Loges, R. E. Dinnebier, M. PanthÄ¶fer, W. Tremel et U. Kolb, «Ab Initio Structure Determination of Vaterite by Automated Electron Diffraction,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, pp. 7041-7045, 2012.
- [56] C. Forster, T. E. Gorelik, U. Kolb, V. Ksenofontov et K. Heinze, «Crystalline Non-Equilibrium Phase of a Cobalt(II) Complex with Tridentate Ligands,» *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2015, pp. 920-924, 2015.
- [57] T. E. Gorelik, A. Sarfraz, U. Kolb, F. Emmerling et K. Rademann, «Detecting Crystalline Nonequilibrium Phases on the Nanometer Scale,» *Crystal Growth & Design*, vol. 12, pp. 3239-3242, 2012.
- [58] M. Colmont, L. Palatinus, M. Huvé, H. Kabbour, S. Saitzek, N. Djelal et P. Roussel, «On the Use of Dynamical Diffraction Theory to Refine Crystal Structure from Electron Diffraction Data: Application to KLa5O5(VO4)2, a Material with Promising Luminescent Properties,» *Inorganic Chemistry*, vol. 55, pp. 2252-2260, 2016.
- [59] J. Jiang, J. Jorda, J. Yu, L. Baumes, E. Mugnaioli, M. Diaz-Cabanas, U. Kolb et A. Corma, «Synthesis and structure determination of the hierarchical meso-microporous zeolite ITQ-43,» *Science*, vol. 333, pp. 1131-1134, 2011.
- [60] E. Mugnaioli et U. Kolb, «Applications of automated diffraction tomography (ADT) on nanocrystalline porous materials,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 166, pp. 93-101, 2013.
- [61] P. Boullay, L. Palatinus et N. Barrier, «Precession Electron Diffraction Tomography for Solving Complex Modulated Structures: the Case of Bi5Nb3O15,» *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 6127-6135, 2013.
- [62] L. Palatinus, M. Klementova, V. Drinek, M. Jarosova et V. Petricek, «An Incommensurately Modulated Structure of β -Phase of Cu_{3+x}Si Determined by Quantitative Electron Diffraction Tomography,» *Inorganic Chemistry*, vol. 50, pp. 3743-3751, 2011.

- [63] J. M. Zuo, «Automated structure-factor refinement from convergent-beam electron diffraction patterns,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 49, pp. 429-435, May 1993.
- [64] Y. F. Cheng, W. Nüchter, J. Mayer, A. Weickenmeier et J. Gjønnes, «Low-Order Structure-Factor Amplitude and Sign Determination of an Unknown Structure Al₂Fe by Quantitative Convergent-Beam Electron Diffraction,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 52, pp. 923-936, Nov 1996.
- [65] W. Nüchter, A. L. Weickenmeier et J. Mayer, «Determination of Bonding Charge Density in NiAl by Quantitative Convergent Beam Electron Diffraction,» *physica status solidi (a)*, vol. 166, pp. 367-379, 1998.
- [66] J. Cao, C. Guo et H. Zou, «Charge density measurement and bonding character in LiNiO₂,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 555-559, 2009.
- [67] K. Tsuda et M. Tanaka, «Refinement of crystal structural parameters using two-dimensional energy-filtered CBED patterns,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 55, pp. 939-954, Sep 1999.
- [68] K. Tsuda, Y. Ogata, K. Takagi, T. Hashimoto et M. Tanaka, «Refinement of crystal structural parameters and charge density using convergent-beam electron diffraction - the rhombohedral phase of LaCrO₃,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 58, pp. 514-525, Nov 2002.
- [69] Y. Ogata, K. Tsuda, Y. Akishige et M. Tanaka, «Refinement of the crystal structural parameters of the intermediate phase of h-BaTiO₃ using convergent-beam electron diffraction,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 60, pp. 525-531, Nov 2004.
- [70] F. Feng, J. Zhu et A. Zhang, «Refinement of the crystal structural parameters of La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ using quantitative convergent-beam electron diffraction,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 61, pp. 453-459, Jul 2005.
- [71] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, #nov# 1991.
- [72] J. Steeds, D. Bird, D. Eaglesham, S. McKernan, R. Vincent et R. Withers, «Study of modulated structures by transmission electron microscopy,» *Ultramicroscopy*, vol. 18, pp. 97-110, 1985.

- [73] E. Mugnaioli, T. Gorelik et U. Kolb, «"Ab initio" structure solution from electron diffraction data obtained by a combination of automated diffraction tomography and precession technique,» *Ultramicroscopy*, vol. 109, pp. 758-765, 2009.
- [74] J. Hadermann, A. M. Abakumov, A. A. Tsirlin, V. P. Filonenko, J. Gonnissen, H. Tan, J. Verbeeck, M. Gemmi, E. V. Antipov et H. Rosner, «Direct space structure solution from precession electron diffraction data: Resolving heavy and light scatterers in Pb₁₃Mn₉O₂₅,» *Ultramicroscopy*, vol. 110, pp. 881-890, 2010.
- [75] C. S. Birkel, E. Mugnaioli, T. Gorelik, U. Kolb, M. Panthöfer et W. Tremel, «Solution Synthesis of a New Thermoelectric Zn_{1+x}Sb Nanophase and Its Structure Determination Using Automated Electron Diffraction Tomography,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 9881-9889, 2010.
- [76] I. Rozhdestvenskaya, E. Mugnaioli, M. Czank, W. Depmeier, U. Kolb, A. Reinholdt et T. Weirich, «The structure of charoite, (K,Sr,Ba,Mn)₁₅₋₁₆(Ca,Na)₃₂[(Si₇₀(O,OH)₁₈₀](OH,F)_{4.0-n}H₂O, solved by conventional and automated electron diffraction,» *Mineralogical Magazine*, vol. 74, pp. 159-177, 2010.
- [77] W. T. A., M. M. Sergio et M. P. A., *Structure determination of the intermediate tin oxide Sn₃₀₄ by precession electron diffraction*, vol. 225, 2010, pp. 56--.
- [78] M. Gemmi, H. Klein, A. Rageau, P. Strobel et F. Le Cras, «Structure solution of the new titanate Li₄Ti₈Ni₃O₂₁ using precession electron diffraction,» *Acta Crystallographica Section B*, vol. 66, pp. 60-68, Feb 2010.
- [79] H. Klein, «Precession electron diffraction of Mn₂O₃ and PbMn_{0.75}: solving structures where X-rays fail,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 67, pp. 303-309, May 2011.
- [80] J. Jansen, D. Tang, H. W. Zandbergen et H. Schenk, «MSLS, a Least-Squares Procedure for Accurate Crystal Structure Refinement from Dynamical Electron Diffraction Patterns,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 54, pp. 91-101, Jan 1998.
- [81] W. Sinkler, C. S. Own et L. D. Marks, «Application of a 2-beam model for improving the structure factors from precession electron diffraction intensities,» *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 543-550, 2007.

- [82] A. P. a. A. A. S. a. L. G. G. Dudka, «Crystal structure refinement from electron diffraction data,» *Crystallography Reports*, vol. 53, pp. 530-536, May 2008.
- [83] P. Vaclav, D. Michal et P. Lukas, *Crystallographic Computing System JANA2006: General features*, vol. 229, 2014, pp. 345--.
- [84] G. Steciuk, P. Boullay, A. Pautrat, N. Barrier, V. Caignaert et L. Palatinus, «Unusual Relaxor Ferroelectric Behavior in Stairlike Aurivillius Phases,» *Inorganic Chemistry*, vol. 55, pp. 8881-8891, 2016.
- [85] J. M. Cowley et A. F. Moodie, «The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach,» *Acta Crystallographica*, vol. 10, pp. 609-619, Oct 1957.
- [86] K. Ishizuka et N. Uyeda, «A new theoretical and practical approach to the multislice method,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 33, pp. 740-749, Sep 1977.
- [87] J. Zuo et J. Spence, «Automated structure factor refinement from convergent-beam patterns,» *Ultramicroscopy*, vol. 35, pp. 185-196, 1991.
- [88] K. Tsuda et M. Tanaka, «Refinement of crystal structure parameters using convergent-beam electron diffraction: the low-temperature phase of SrTiO₃,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 51, pp. 7-19, January 1995.
- [89] S. Hovmoller, X. Zou et T. E. Weirich, «Crystal structure determination from EM images and electron diffraction patterns,» chez *Microscopy, Spectroscopy, Holography and Crystallography with Electrons*, vol. 123, P. W. Hawkes, P. G. Merli, G. Calestani et M. Vittori-Antisari, Éd., Elsevier, 2002, pp. 257-289.
- [90] P. HIRSCH, *Electron microscopy of thin crystals*, Floride: Robert E. Krieger Publishing Co.,inc, 1977.
- [91] A. J. F. Metherell, *Electron Microscopy in materials science: Part II*, ECSC, EEC, EAEC éd., U. V. & E. Ruedl, Éd., Brussels and luxembourg: Commission of the European Communities, 1975.
- [92] M. Onoda et H. Nagasawa, «Magnetic and structural aspects of semiconducting perovskites RVO₃,» *Solid State Communications*, vol. 99, pp. 487-491, 1996.

- [93] L. Larsson, H. S. O'Neill et H. Annersten, «Crystal chemistry of synthetic hercynite (FeAl₂O₄) from XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy,» *European Journal of Mineralogy*, vol. 6, pp. 39-52, 02 1994.
- [94] S. M. Antao, I. Hassan, W. A. Crichton et J. B. Parise, «Effects of high pressure and high temperature on cation ordering in magnesioferrite, MgFe₂O₄, using in situ synchrotron X-ray powder diffraction up to 1430 K and 6 GPa,» *American Mineralogist*, vol. 90, pp. 1500-1505, 2005.
- [95] S. Redfern, C. Henderson, B. Wood, R. Harrison et K. Knight, «Determination of olivine cooling rates from metal-cation ordering,» *Nature*, vol. 381, pp. 407-409, 1996.
- [96] P. Cu villier, «Analyse quantitative des phénomènes de diffusion dans les échantillons météoritiques: étude par microscopie électronique en transmission,» 2014.
- [97] J. B. Brady et D. J. Cherniak, «Diffusion in Minerals: An Overview of Published Experimental Diffusion Data,» *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 72, pp. 899-920, 2010.
- [98] G. Andreozzi, F. Bosi et F. Garramone, «Synthetic spinels in the (Mg,Fe²⁺,Zn) (Al,Fe³⁺)₂O₄ system. II. Preliminary chemical and structural data of hercynite and magnesioferrite samples,» *Periodico di Mineralogia*, vol. 70, pp. 193-204, 2001.
- [99] G. Andreozzi, F. Princivalle, H. Skogby et A. Giusta, «Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl₂O₄ spinel: An X-ray single-crystal study,» *American Mineralogist*, vol. 85, pp. 1164-1171, 2000.
- [100] H. U. N. N. T. M. H. M. A. Nakatsuka, «Single-crystal X-ray diffraction study of cation distribution in MgAl₂O₄-MgFe₂O₄ spinel solid solution,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 31, pp. 278-287, 2004.
- [101] M. Domeneghetti, V. Tazzoli, T. Ballaran et G. Molin, «Orthopyroxene from the Serra de Mage meteorite: A structure-refinement procedure for a Pbc₂a phase coexisting with a C2/c exsolved phase,» *American Mineralogist*, vol. 81, pp. 842-846, 1996.
- [102] M. Domeneghetti, G. Molin, M. Triscari et M. Zema, «Orthopyroxene as a geospeedometer: Thermal history of Kapoeta, Old Homestead 001, and Hughes 002 howardites,» *Meteoritics and Planetary Science*, vol. 35, pp. 347-354, 2000.

- [103] C. Correa, M. Klementova et L. Palatinus, «Electron diffraction tomography and dynamical refinement for crystal-structure characterization of nanocrystalline materials,» *Acta Physica Polonica A*, vol. 128, pp. 651-653, 2015.
- [104] C. Correa, M. Klementova, V. Drinek, J. Kopecek et L. Palatinus, «Crystal structure redetermination of μ -Ni₃Si₂ from a single nanowire by dynamical refinement of precession electron diffraction data,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 672, pp. 505-509, 2016.
- [105] R. D. Katharina VOGT et S. Chakraborty, «Fe-Mg diffusion in spinel: New experimental data and a point defect model,» *American Mineralogist*, vol. 100, pp. 2112-2122, 2015.
- [106] H. S. O'NEILL, «Temperature dependence of the cation distribution in CoAl₂O₄ spinel,» *Eur. J. Mineral.*, vol. 6, pp. 603-609, 1994.
- [107] H. O'Neill, «Temperature dependence of the cation distribution in CoAl₂O₄ spinel,» *European Journal of Mineralogy*, vol. 6, pp. 603-609, 1994.
- [108] A. Navrotsky, «Silicates and related minerals: Solid state chemistry and thermodynamics applied to geothermometry and geobarometry,» *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 11, pp. 203-264, 1976.
- [109] R. P. E. K. H. S. Michael A. Carpenter, «Thermodynamics of nonconvergent cation ordering in minerals: I. An alternative approach,» *American Mineralogist*, vol. 79, pp. 1053-1067, 1994.
- [110] E. K. H. S. Michael A. Carpenter, «Thermodynamics of nonconvergent cation ordering in minerals: II. Spinels and the orthopyroxene solid solution,» *American Mineralogist*, vol. 79, pp. 1068-1083, 1994.
- [111] J. Lehmann, «Diffusion between olivine and spinel: application to geothermometry,» *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 64, pp. 123-138, 1983.
- [112] A. P. R.J. Harrison, «Determination of the mechanism of cation ordering in magnesioferrite (MgFe₂O₄) from the time and temperature-dependence of magnetic susceptibility,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 26, pp. 322-332, 1999.
- [113] S. Saxena, «Problems of two-pyroxene geothermometry,» *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 65, pp. 382-388, @Article{BOYD19732533, Title = {A pyroxene

- geotherm}, Author = {F.R Boyd}, Journal = {Geochimica et Cosmochimica Acta}, Year = {1973}, Number = {12}, Pages = {2533 - 2546}, Volume = {37}, Doi = {[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90263-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(73)90263-9)}, ISSN = {0016-7037}, Url = {<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703773902639>} } 1983.
- [114] M. Zema, S. Tarantino, M. Domeneghetti et V. Tazzoli, «Ca in orthopyroxene: Structural variations and kinetics of the disordering process,» *European Journal of Mineralogy*, vol. 15, pp. 373-380, 2003.
- [115] E. B. Watson et E. F. Baxter, «Diffusion in solid-Earth systems,» *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 253, pp. 307-327, 2007.
- [116] P. Champness, G. Cliff et G. Lorimer, «Quantitative analytical electron microscopy of metals and minerals,» *Ultramicroscopy*, vol. 8, pp. 121-131, 1982.
- [117] J. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Éd., 1997.
- [118] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, U. de Bordeaux, Éd., 2012.
- [119] P. Hirsch, Electron microscopy of thin crystals, L. of congress cataloging in publication data, Éd., Robert E. Krieger, 1977.
- [120] J.-P. Morniroli, Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED), S. française des microscopies, Éd., 1998.
- [121] G. Oszlányi et A. Süto, «The charge flipping algorithm,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 64, pp. 123-134, Jan 2008.
- [122] J. P. Morniroli, Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED), Paris: Monographies de la société française des microscopies, 1998.
- [123] T. E. Gorelik, M. U. Schmidt, U. Kolb et S. J. L. Billinge, «Total-Scattering Pair-Distribution Function of Organic Material from Powder Electron Diffraction Data,» *Microscopy and Microanalysis*, vol. 21, pp. 459-471, 2015.
- [124] B. Zhang, «An Overview of Fe--Mg Interdiffusion in Mantle Minerals,» *Surveys in Geophysics*, vol. 38, pp. 727-755, Jul 2017.

- [125] K. Tsuda, D. Morikawa, Y. Watanabe, S. Ohtani et T. Arima, «Direct observation of orbital ordering in the spinel oxide FeCr_2O_4 through electrostatic potential using convergent-beam electron diffraction,» *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 180102, May 2010.
- [126] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, J. Downs et J. Mayer, «Measurement of individual structure-factor phases with tenth-degree accuracy: the 00.2 reflection in BeO studied by electron and X-ray diffraction,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 49, pp. 422-429, May 1993.
- [127] S. L. H. S. GIOVANNI B. ANDREOZZI et A. D. GIUSTA, «Compositional dependence of cation distribution in some synthetic $(\text{Mg,Zn})(\text{Al,Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ spinels,» *Eur. J. Mineral.*, vol. 13, pp. 391-402, 2001.