

**École thématique CNRS :**

Transformations de phase avec diffusion dans les solides  
Porquerolles (Var) du 18 au 24 mai 2008

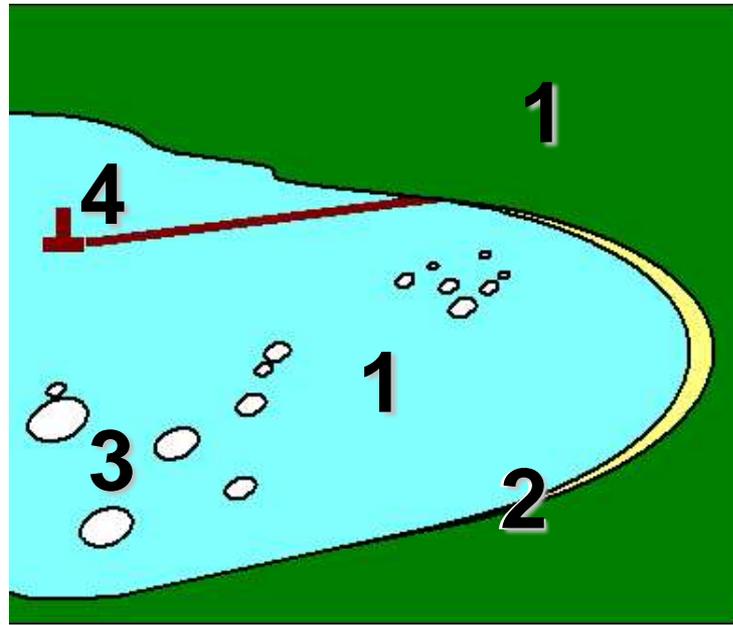
# Microscopies Électroniques et Transformations de phases *avec diffusion dans les solides*

**Thierry EPICIER**

***MATEIS, umr CNRS 5510, INSA de Lyon, 69621 Villeurbanne Cedex***



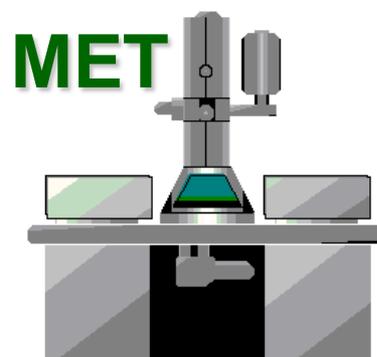
# INTRODUCTION



- 1 phases** (forme/taille/répartition/O.R.s, cristallographie)
- 2 interface** (structure atomique, ségrégations, gradients chimiques,...)
- 3 hétérogénéités de microstructure** (précipitation, contraintes,...)
- 4 défauts cristallins** (dislocations, fautes d'empilement, antiphases,...)

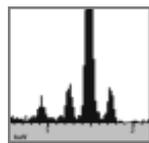


**Microstructures en microscopie optique, électronique à balayage et électronique en transmission (film 'ACIER', Le Relief de l'Invisible, 2000)**



**IMAGERIE**

**EBSD**

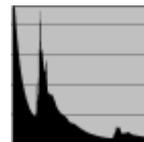


**ANALYSE  
(EDX)**

**Pression  
contrôlée**

**DIFFRACTION**

**HAADF**



**IMAGERIE**

**ANALYSE  
(EDX-EELS)**

**Nano-usinage**



**1 phases** (forme/taille/répartition/O.R.s, cristallographie)



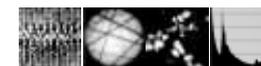
**2 interfaces** (structure atomique, ségrégations, gradients chimiques,...)



**3 hétérogénéités** de microstructure (précipitation, contraintes,...)



**4 défauts cristallins** (dislocations, fautes d'empilement / d'ordre,...)



# I. Microscopies Électroniques à Balayage

# PLAN du cours

## I.1. MEB

- I.1.1. Imageries
- I.1.2. Analyse chimique (EDX) et cartographies
- I.1.3. Analyse cristallographique EBSD
- I.1.4. MEB environnemental et *in situ*

## I.2. FIB

- I.2.1. Principe
- I.2.2. Applications de nano-usinage (MET)
- I.2.3. Autres Applications (canalisation, tomographie)

# II. Microscopie Électronique en Transmission

## II.1. Imageries

- II.1.1. Imagerie en MET Conventionnelle
- II.1.2. Haute Résolution
- II.1.3. Diffraction Électronique
- II.1.4. Imageries par cartographie chimique (EDX – EFTEM)
- II.1.5. Imagerie STEM (HAADF)

## II.2. Analyses spectroscopiques

- II.2.1. Analyse chimique EDX
- II.2.2. Spectroscopie EELS

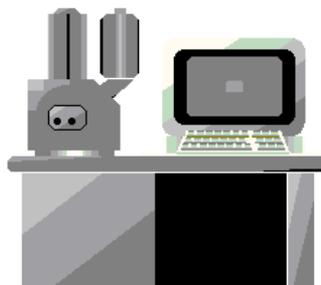
## II.3. Aspects spécifiques

- II.3.1. MET *in situ*
- II.3.2. Tomographie en MET
- II.3.3. Microscopie corrigée en  $C_s$

# III. Annexes

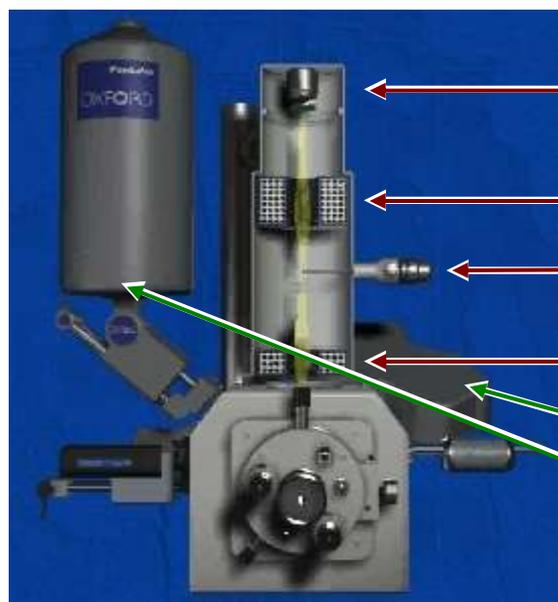
# I. Microscopies Électroniques à Balayage

## I.1. MEB



[L. REIMER, 'Scanning Electron Microscopy physics of image formation and microanalysis', Springer series in optical sci. 45, Springer-Berlin, (1985)]

[J.I. GOLDSTEIN et al., 'Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis', 3<sup>rd</sup> Ed., Springer Verlag, (2003), 689 p.]



**canon**  
(thermo-électronique,  
à émission de champ)  
- qqs. keV à 30 keV -

**condenseur**

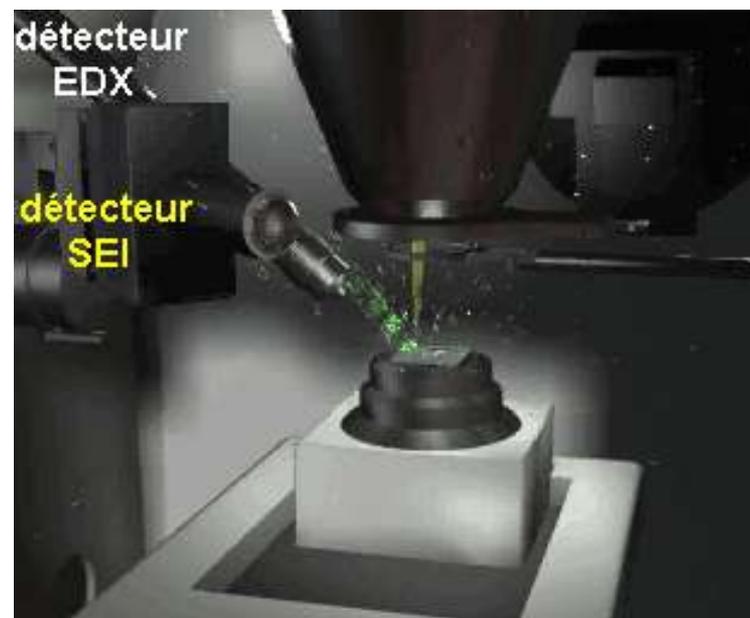
**diaphragme**

**objectif**

**WDS**

**EDX**

**accessoires  
de micro-analyse**



détecteur  
EDX

détecteur  
SEI

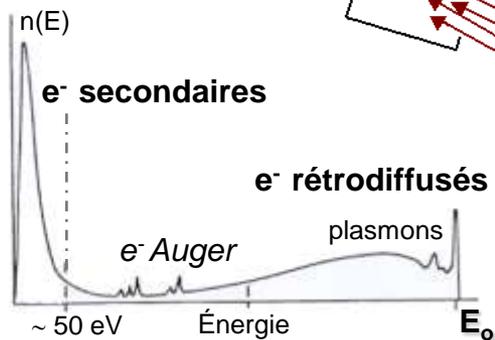
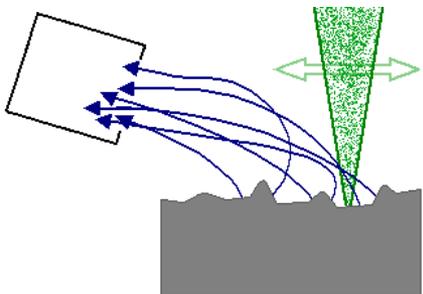


**Approches possibles en MEB à émission de champ (Field-Emission Gun)**  
résolution 'nanométrique'

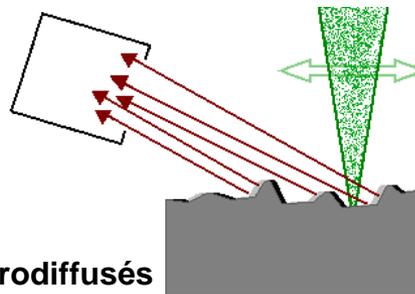
# I. Microscopies Électroniques à Balayage.....I.1. MEB.....I.1.1. Imageries

## I.1.1.a) Modes d'imagerie

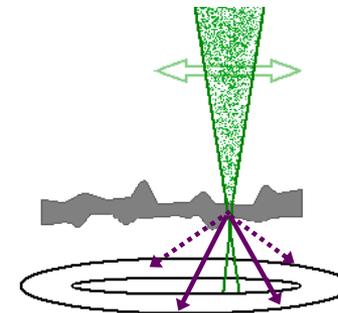
**électrons SECONDAIRES**  
(SEI : Secondary Electron Imaging)



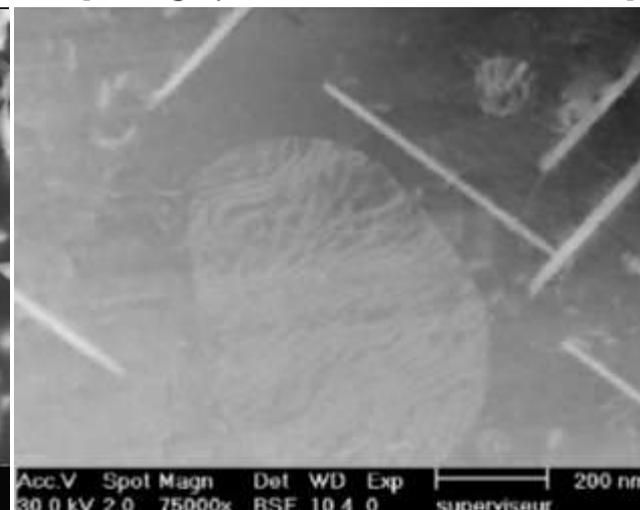
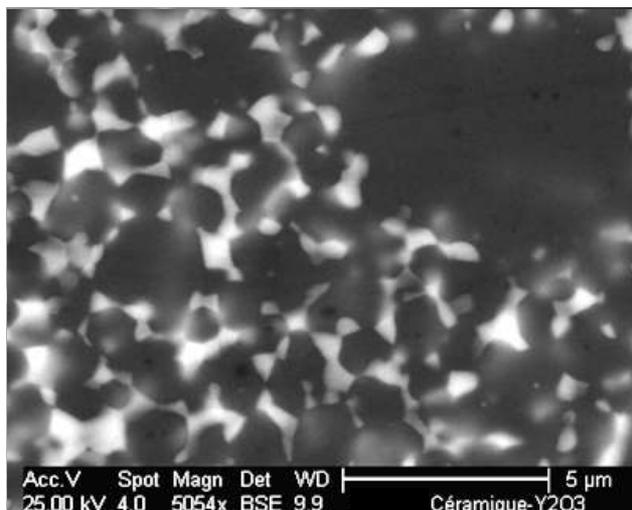
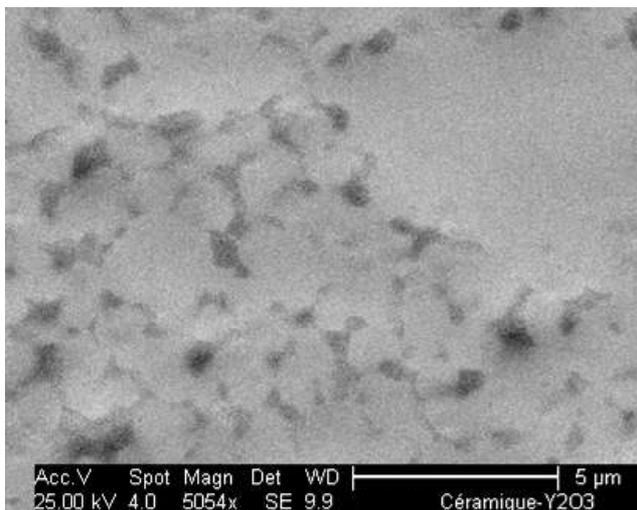
**électrons RÉTRO-DIFFUSÉS**  
(BSE : BackScattered Electrons)



**électrons TRANSMIS**  
(STEM : Scanning Transmission E. M.)



[micrographies G. THOLLET, MATEIS]



Acc.V Spot Magn Det WD | 5 µm  
25.00 kV 4.0 5054x SE 9.9 Céramique-Y2O3

Acc.V Spot Magn Det WD | 5 µm  
25.00 kV 4.0 5054x BSE 9.9 Céramique-Y2O3

Acc.V Spot Magn Det WD Exp | 200 nm  
30.0 kV 2.0 75000x BSE 10.4 0 superviseur

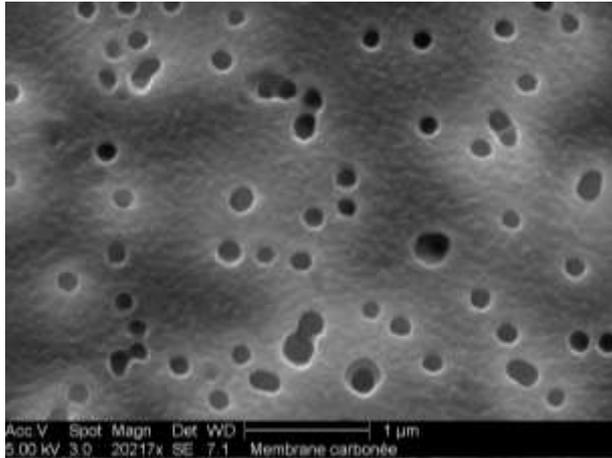
**Composite céramique**  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>**

**précipités θ-Al<sub>2</sub>Cu (alliage Al-Cu)**

## I.1.1.b) Échantillons sensibles et/ou peu conducteurs

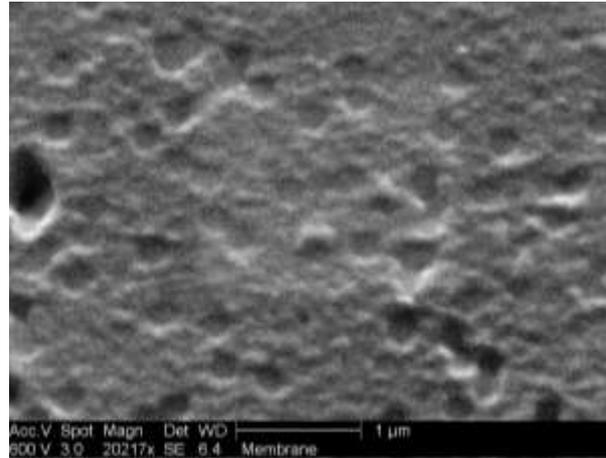
### ◆ Membrane polymère nanoporeuse

#### Métallisation (C)



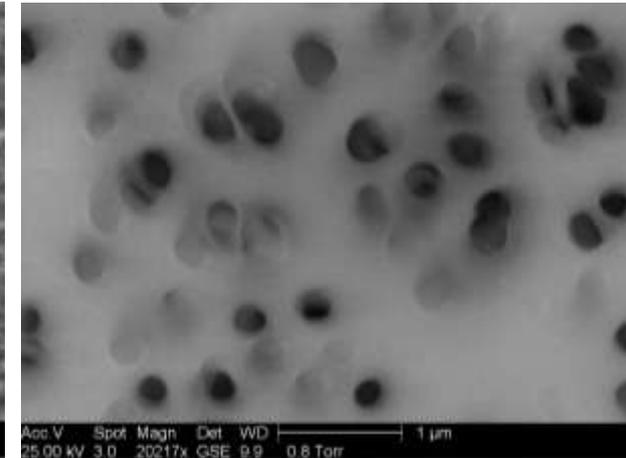
Haut vide, faible tension 5.0 kV

#### IMAGERIE "low-voltage"\*



Haut vide, basse tension 600 V

#### IMAGERIE "low-vacuum"



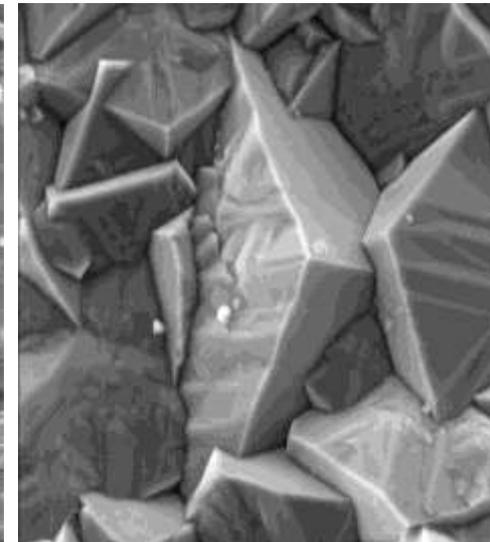
25 kV, pression partielle 0.8 Torr

[micrographies Récamia / CLYM, Lyon]  
<http://recamia.rhone-alpes.cnrs.fr/>

### ◆ CÉRAMIQUE (niture de silicium $Si_3N_4$ )



Haut vide, 15 kV



Gaz  $N_2$  (5 Torr)

\*[D.C. JOY, C.S. JOY, *Micron*, 27, (1996), 247-263]

# I. Microscopies Électroniques à Balayage...I.1. MEB...I.1.2. Analyse chimique (EDX) et cartographies

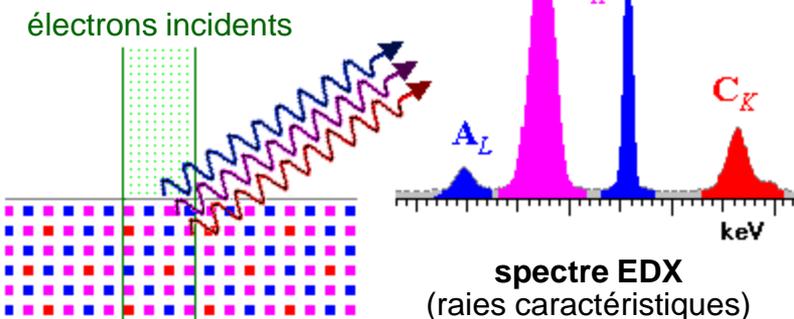
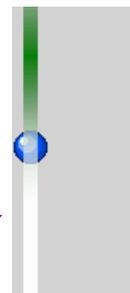
## I.1.2.a) Analyse chimique EDX (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*)

### ◆ principe physique

électrons incidents

atome

émission X



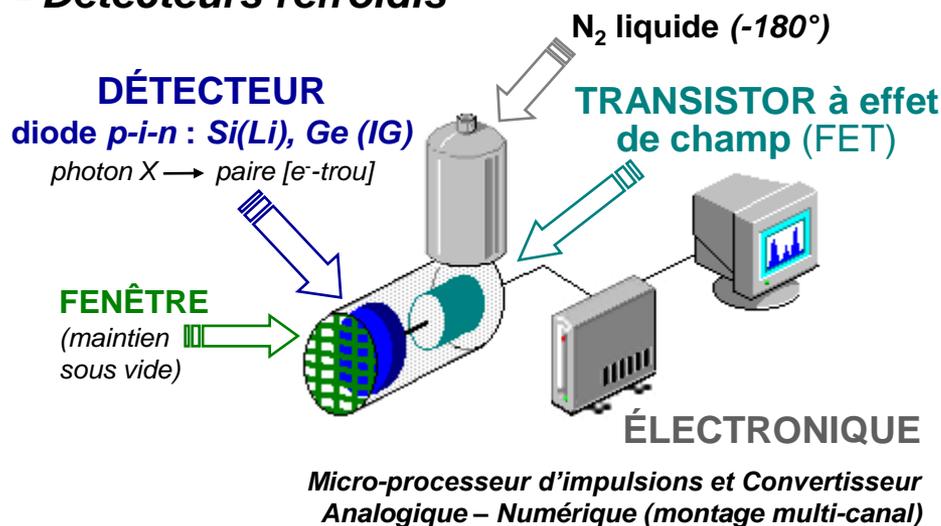
$$\frac{[A]}{[B]} = K_{A,B} \frac{I_A A_B}{I_B A_A}$$

- $K_{A,B}$  : coefficient de **Cliff-Lorimer** (calculé / mesuré)
- $I_X$  (X=A,B) : intensité du pic (corrigée du fond)
- $A_X$  (X=A,B) : facteur d'absorption (lié à l'épaisseur)

[G. CLIFF, G.W. LORIMER, *J. of Microscopy* 103, 2, (1975), 203-207]  
 [D.B. WILLIAMS, C.B. CARTER, 'Transmission Electron Microscopy - IV : Spectrometry', Plenum Press : New York, (1996)]

### ◆ technologie de la détection

#### - Détecteurs refroidis



#### - Détecteurs sans azote liquide (≈ 2000)

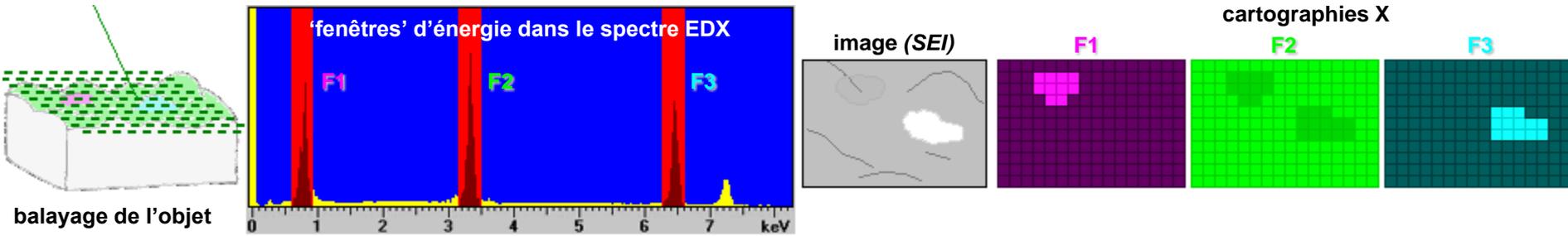
#### SDD (Silicon Drift Detector)



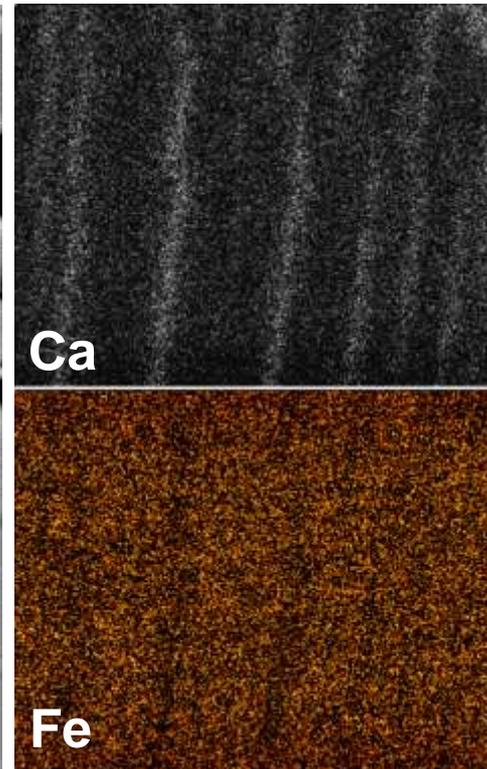
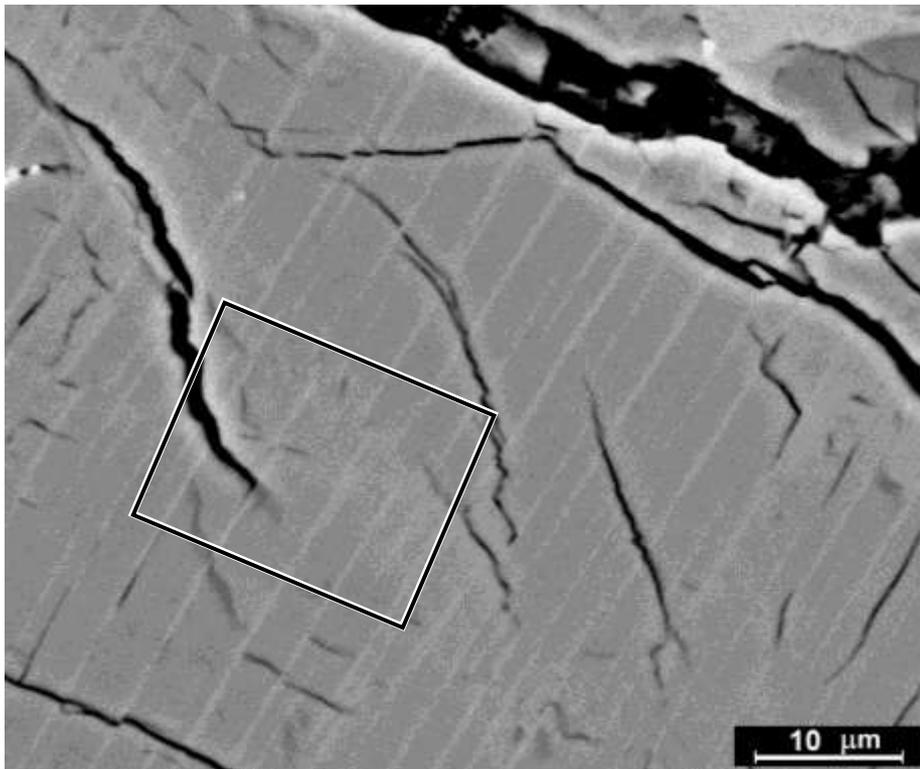
- > 100 fois plus rapide
- Résolution 125 eV à 100 kcps/s
- sonde 2 nA : ≈ 100 kcps/s (témoin Cu) avec un détecteur de 30mm<sup>2</sup>

## I.1.2.b) CARTOGRAPHIE chimique

### ◆ Principe



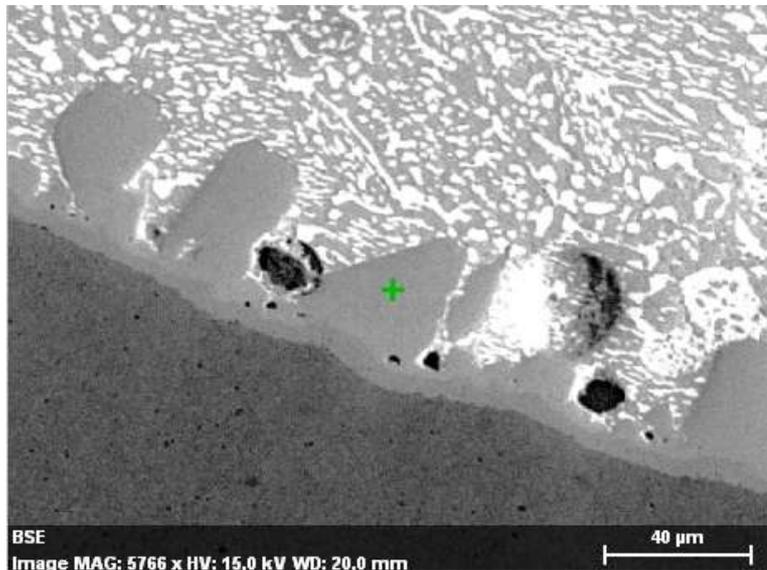
### ◆ Illustration 1 (minéralogie) : exsolution riche en Ca (pyroxène $\text{Mg}_{11.5}\text{Fe}_{5.6}\text{Ca}_{1.6}\text{Si}_{20.7}\text{O}_{60.4}$ )



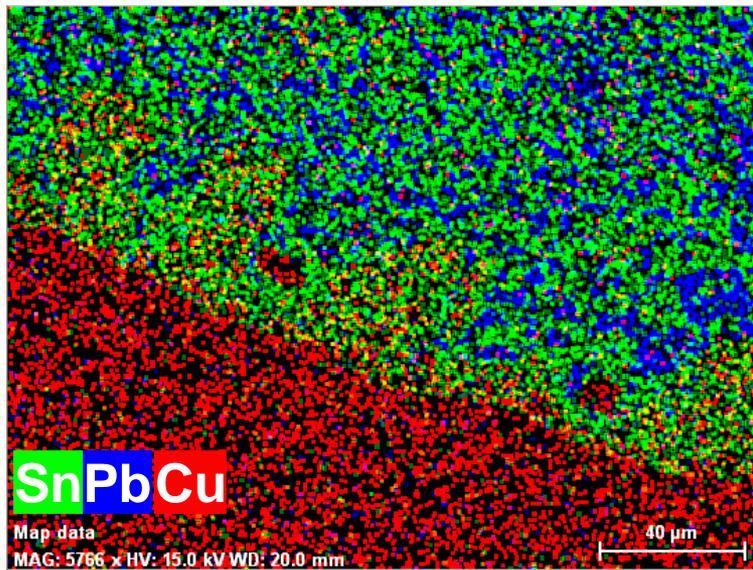
[B. VAN de MOORTELE, ENS-Lyon, non publié]

◆ *Illustration 2 : cartographie ultra-rapide*

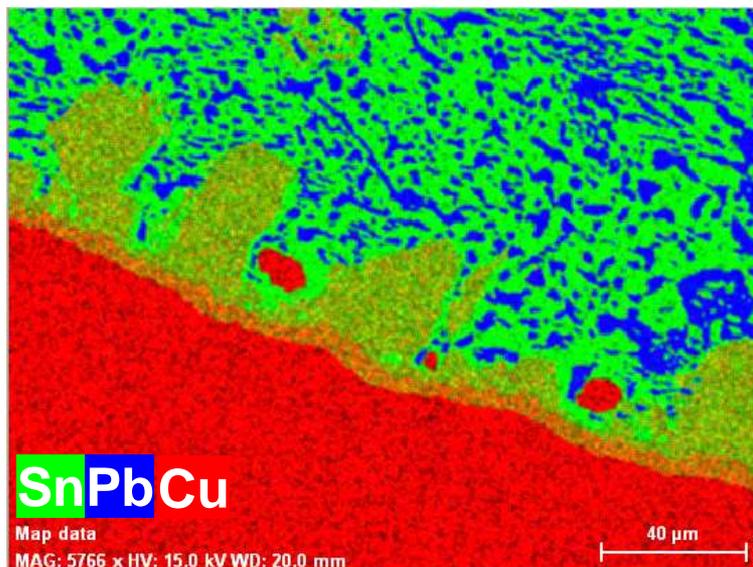
512\*384 Pixels



Brasure Sn – Cu - Pb



3 balayages,  
**30 s**  
(100 kcps)

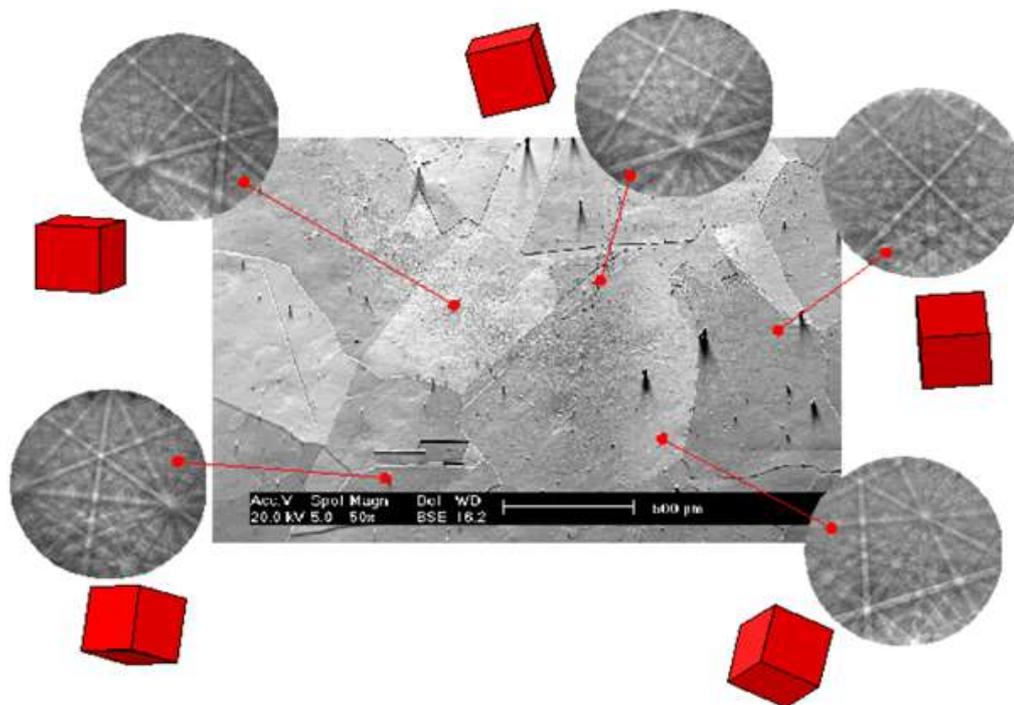
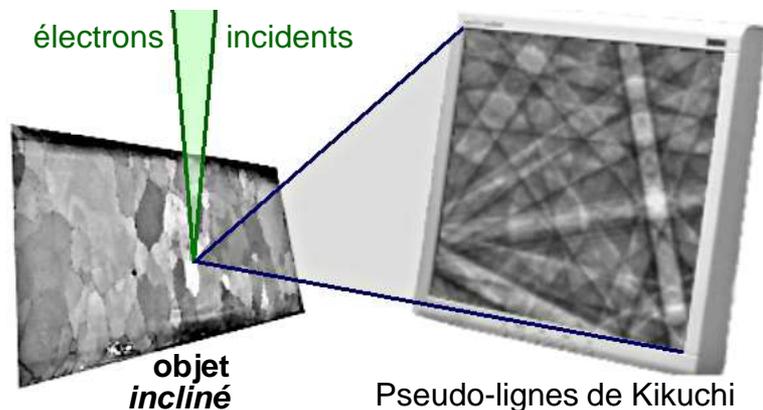


3 balayages,  
**30 s**  
(200 kcps)

# I. Microscopies Électroniques à Balayage.....I.1. MEB....I.1.3. Analyse cristallographique EBSD

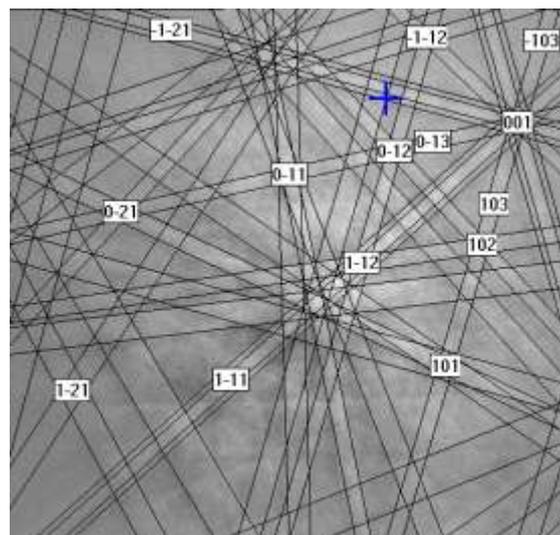
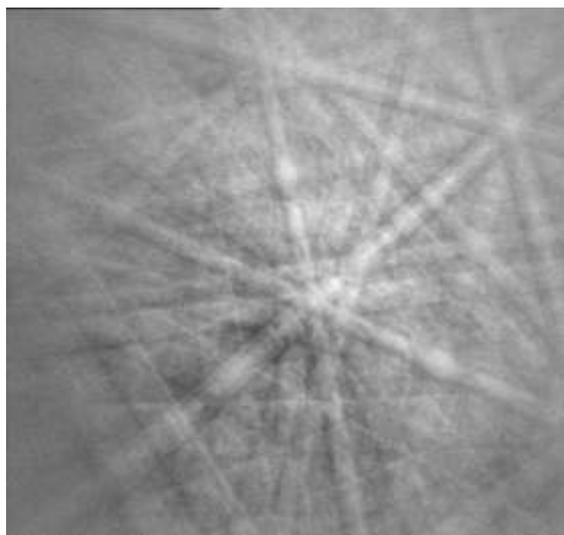
## I.1.3.a) Principe de l'EBSD (Electron BackScatter Diffraction)

[S. ZAEFFERER, *Ultramicrosc.* 107 (2007), 254-266]



### ◆ Indexation

précipité dans  
un alliage  
**NiCrFeMnNb**  
[P.H. JOUNEAU,  
*MATEIS* (2006)]



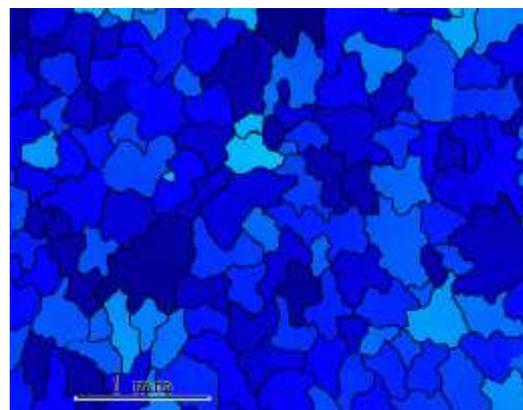
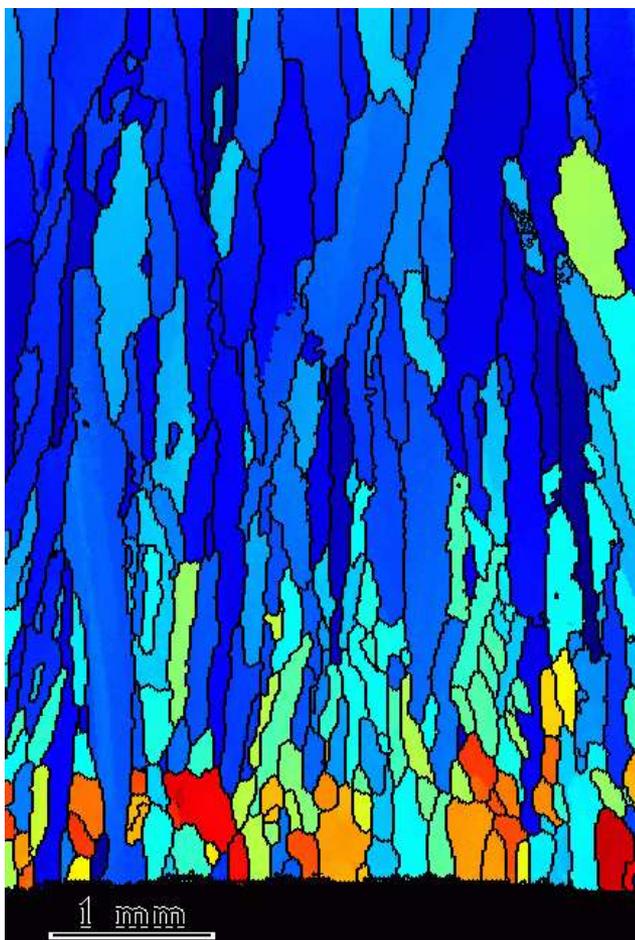
**Fe<sub>2</sub>Nb** (Laves)

Hexagonal P63/mmc  
(n°194)

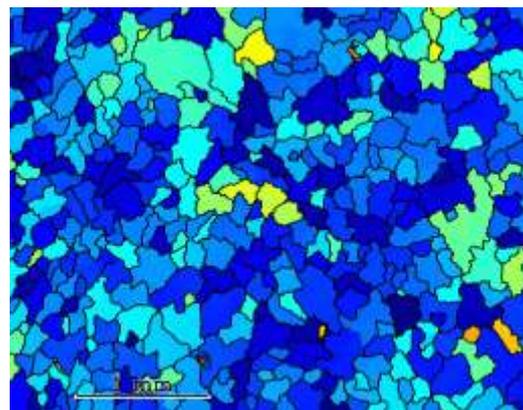
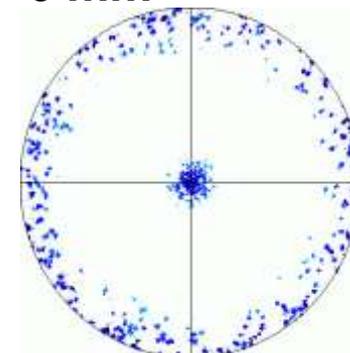
a = 0.4830 nm,  
c = 0.7882 nm

## 1.1.3.b) Illustrations

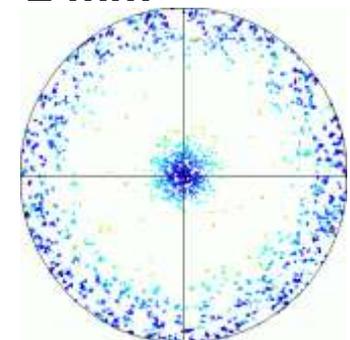
◆ *solidification directionnelle d'un alliage base Ni* [P.H. JOUNEAU, MATEIS (2006)]



6 mm



2 mm



Angle ( $\langle 001 \rangle$ , DS)



- . Résolution spatiale
- . Résolution angulaire
- . Vitesse
- . Surface

1  $\mu\text{m}$  – 50 nm (FEG)

~ 0.5 ° en relatif (2° en absolu)

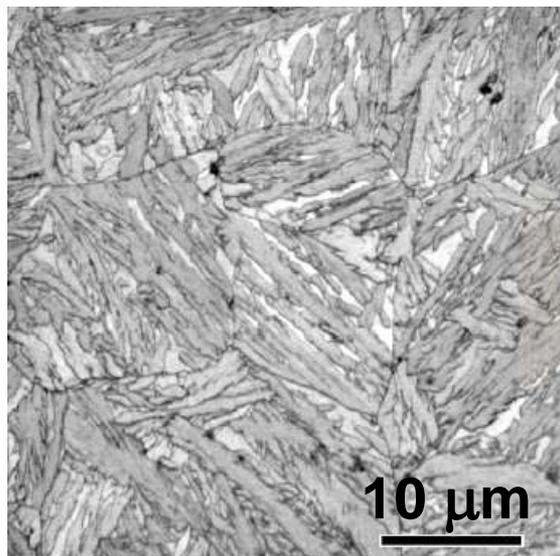
1 à 400 pixels/s (512x512 pixels<sup>2</sup> < 1/4 h)

jusqu'à qqs. cm<sup>2</sup>

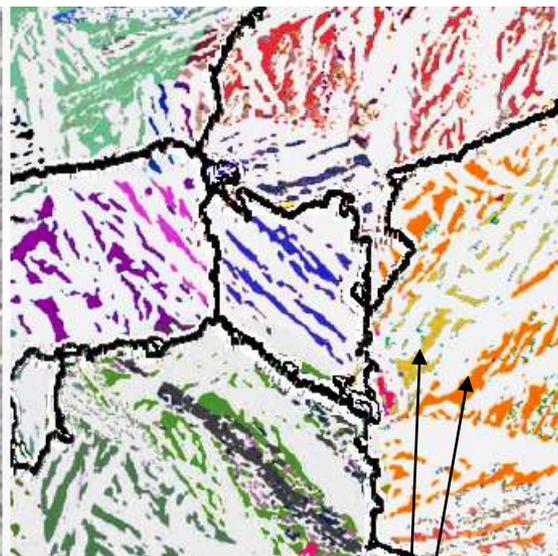


◆ *variants d'orientation*

Acier bainitique

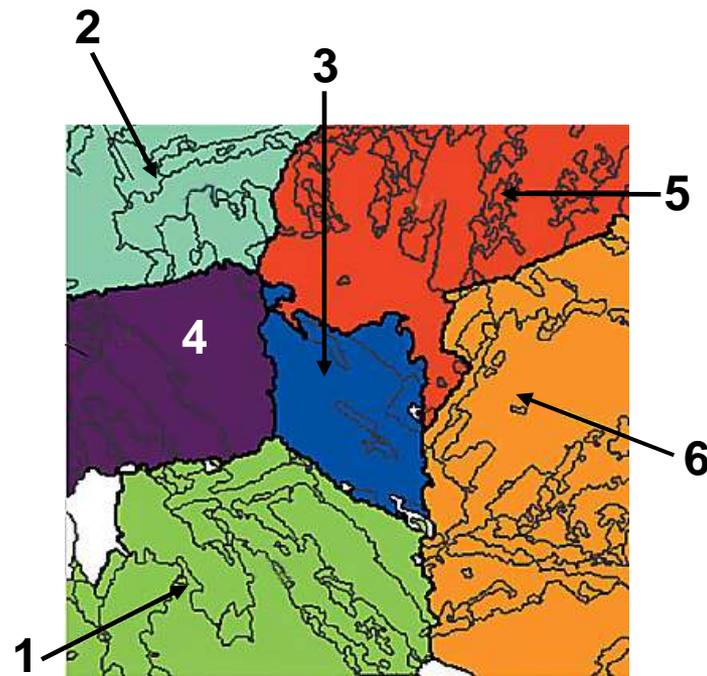


Austénite résiduelle (c.f.c.)



d'après [C. CAYRON, *J. Appl. Cryst.* 40, (2007), 1183–1188]

Grains d'austénite en relation de macle



**Austénite initiale**

Reconstruction à partir des variants de bainite selon l'hypothèse de la relation

**Nishiyama-Wassermann**

$$[01-1]_{\gamma} // [100]_{\text{bainite}}$$

$$(111)_{\gamma} // (011)_{\text{bainite}}$$

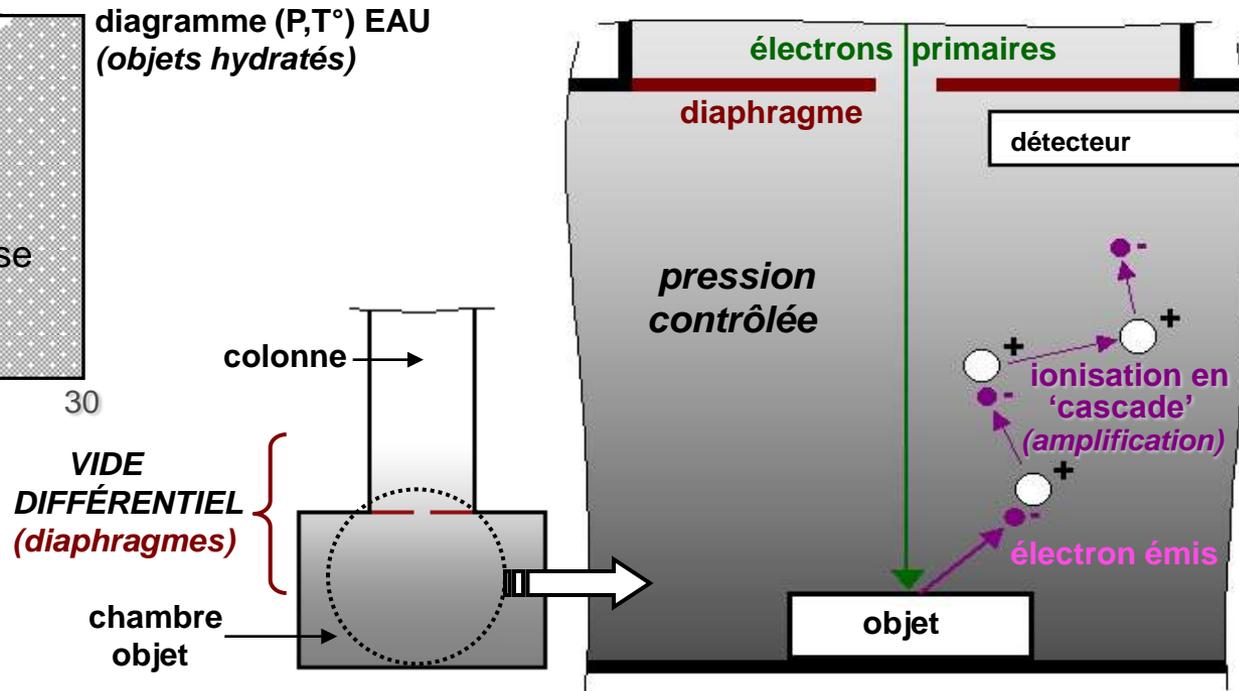
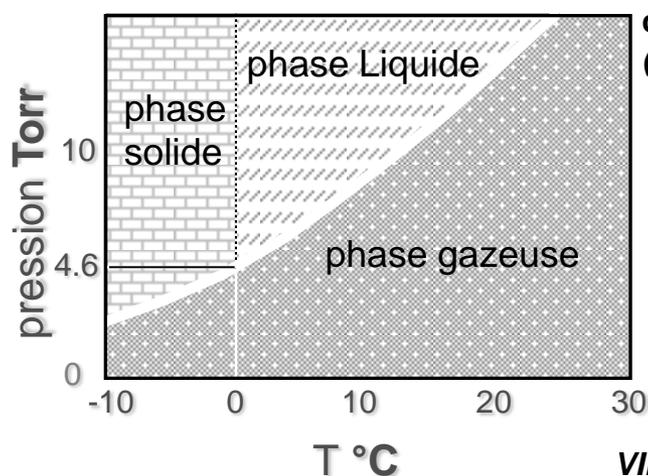
# I. Microscopies Électroniques à Balayage....I.1. MEB....I.1.4. MEB environnemental et *in situ*

## I.1.4.a) MEB environnemental à pression contrôlée

[G.D. DANILATOS, V.N.E. ROBINSON, *Scanning 2* (1979), p.72-82, <http://www.danilatos.com/>]

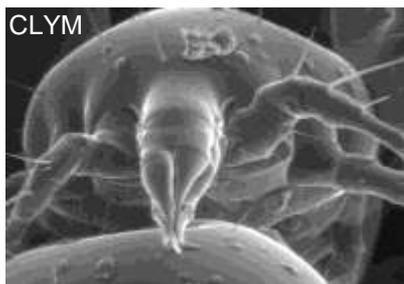
[A. BOGNER et al., *Micron 38*, 4, (2007), 390-401]

### ◆ Principe

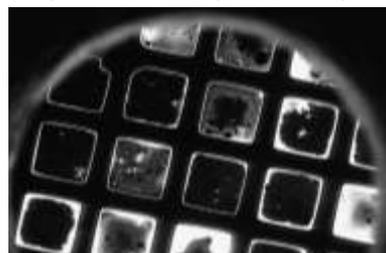


### ◆ Applications

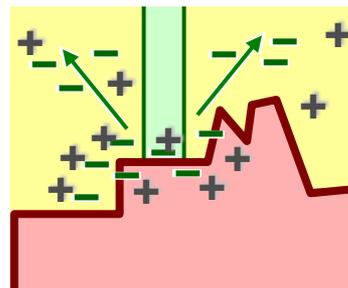
. matière organique



. systèmes hydratés (solutions liquides,...)



. objets isolants



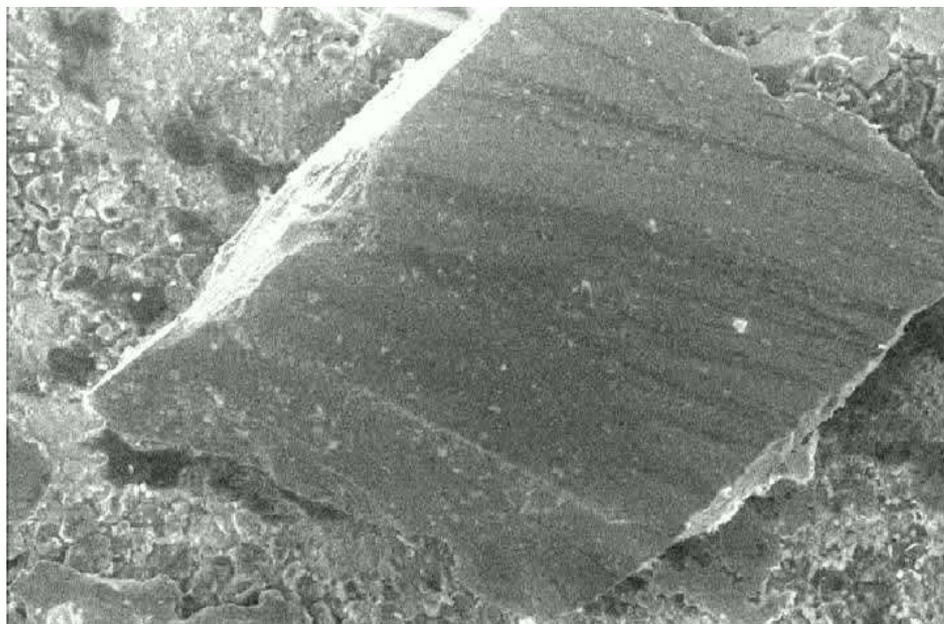
. *in situ* (température)



## ***1.1.4.b) observations in situ***

**. oxydation  $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  à  $650^\circ\text{C}$**

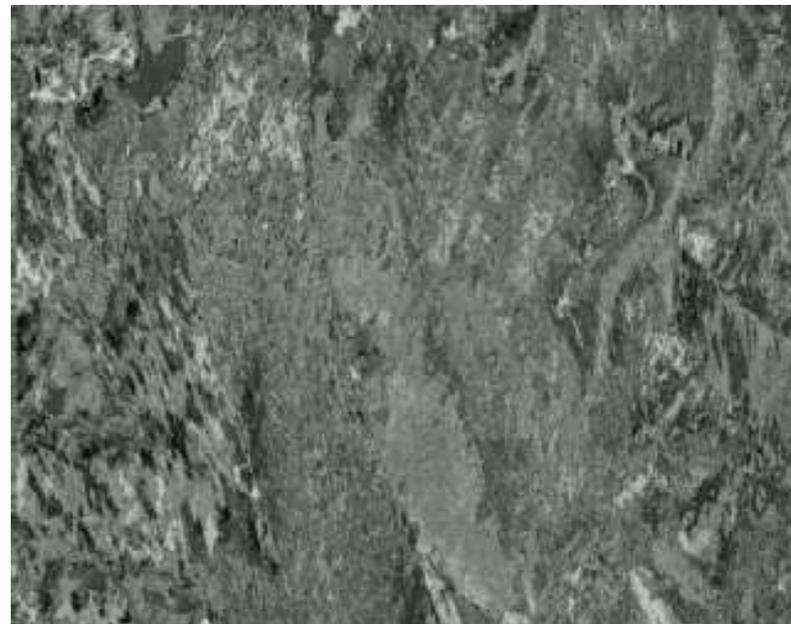
**50  $\mu\text{m}$**



[G.THOLLET MATEIS, L. DESGRANGES CEA-Cadarache]

**. recristallisation du Cuivre à  $300^\circ\text{C}$**

**50  $\mu\text{m}$**

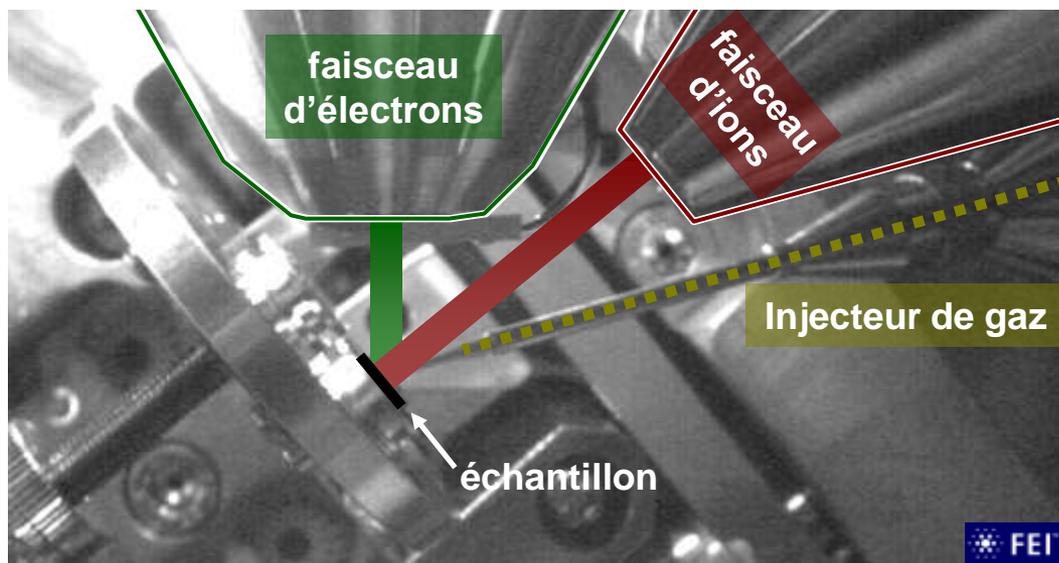
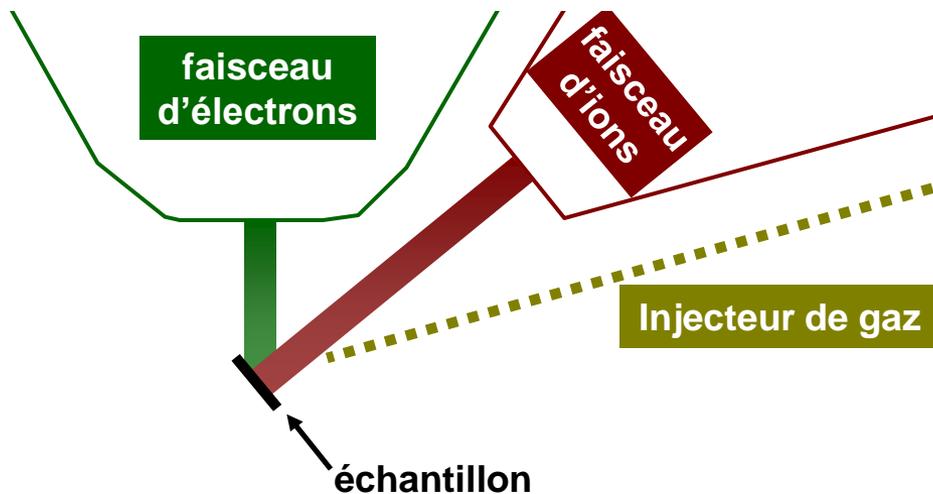
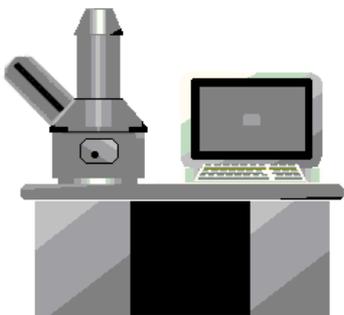


[F.J. HUMPHREYS Manchester Mater. Sci. Centre UK]

# I.2. FIB (Focussed Ion Beam)

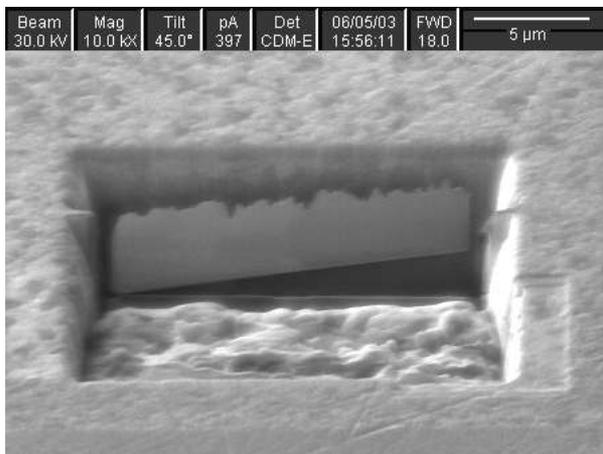
## I. Microscopies Électroniques à Balayage.....I.2. FIB.....I.2.1. Principe

### *microscope 'double-colonne' électronique / ionique (ions Ga<sup>+</sup>)*



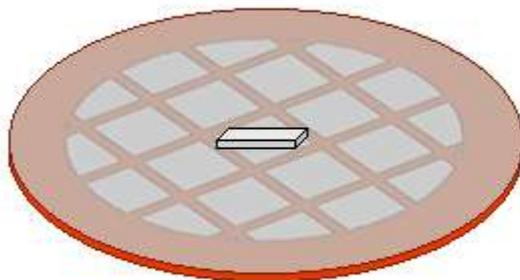
# I. Microscopies Électroniques à Balayage.....I.2. FIB.....I.2.2. Applications de nano-usinage

## I.2.2.a) principe (lift-out, H-bar...)



[W. SAIKALY CP2M, Marseille]

déposition (soudage) sur grille de MET



### AVANTAGES :

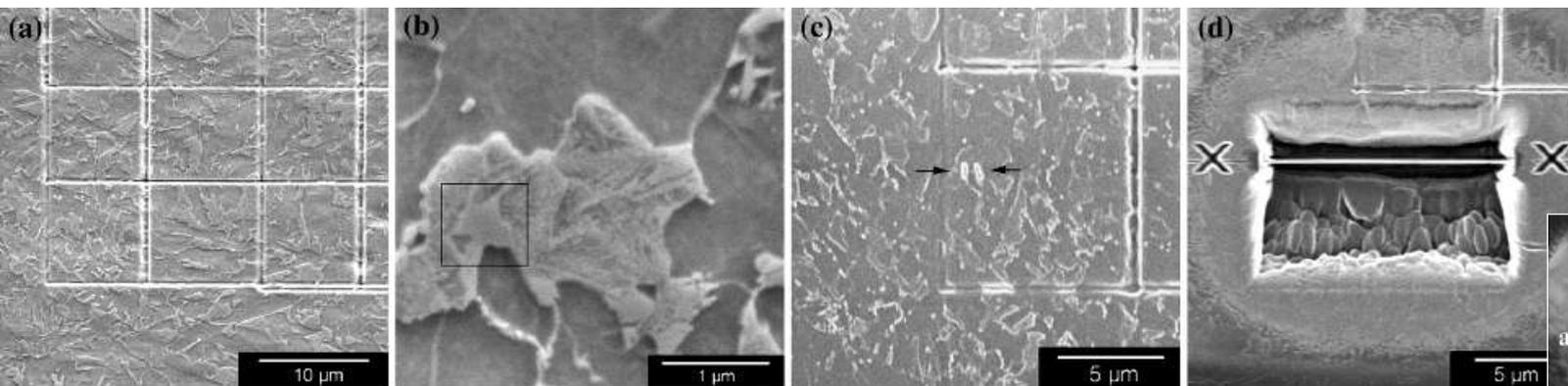
- . préparation automatisée
- . épaisseur uniforme  $\approx 40-100$  nm (sur  $\approx 5 \times 15 \mu\text{m}^2$ )
- . LOCALISATION

### INCONVÉNIENTS :

- . dégradation superficielle (implantation Ga, amorphisation)

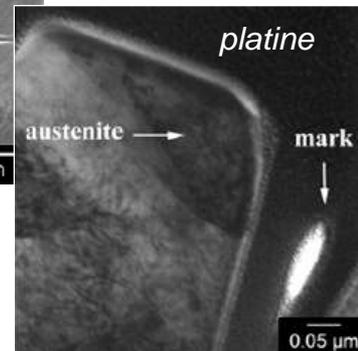
[J. LI et al., *Materials Characterization* 57, (2006), 64-70]

## I.2.2.b) illustration : préparation MET localisée



### Analyse de l'austénite résiduelle dans des aciers TRIP

[A. KAMMOUNI et al., *Mater. Charact.* (2007), doi:10.1016/j.matchar.2007.11.003]

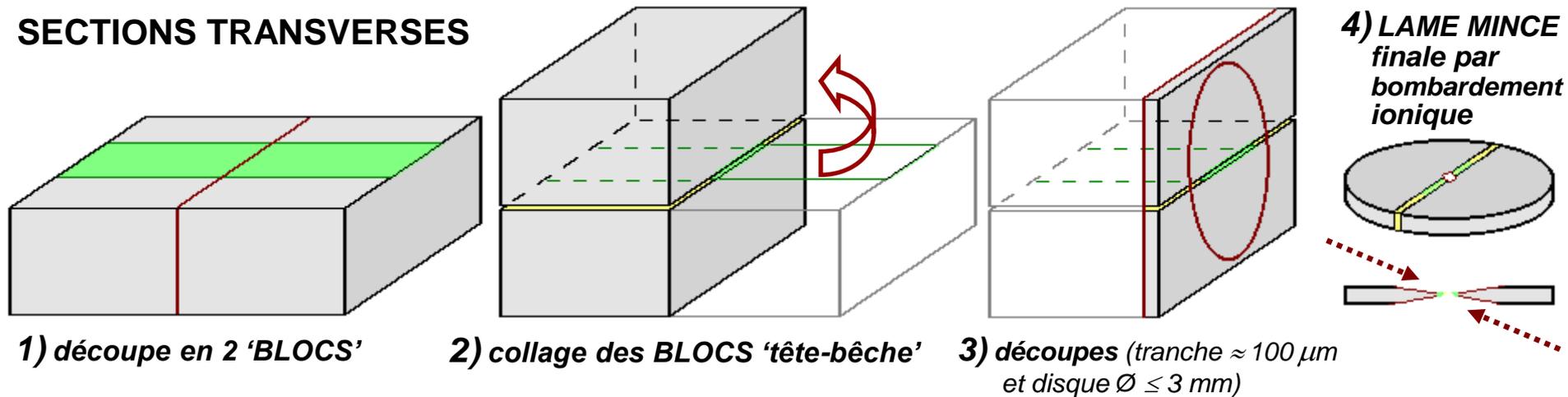


## I.2.2.c) Remarques : autres préparations MET

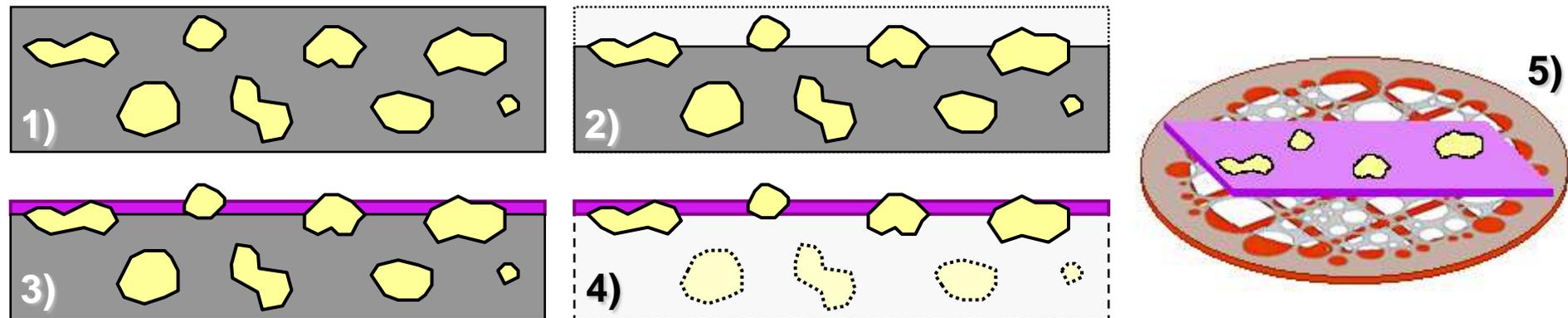
### ◆ Méthodes usuelles (polissage électrolytique, tripod, bombardement ionique)

[J. AYACHE et al., 'Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission', Tomes I & II, Pub. de l'Université de Saint-Etienne, (2007), <http://temsamprep.in2p3.fr/>]

#### SECTIONS TRANSVERSES



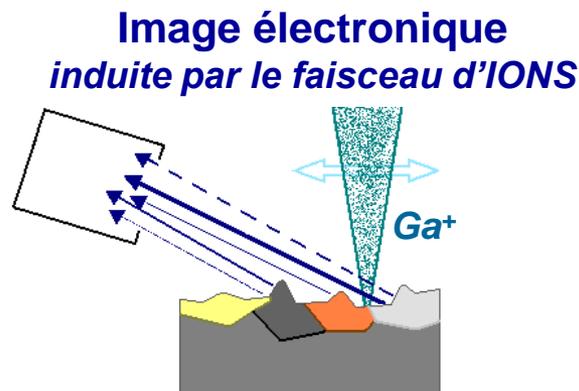
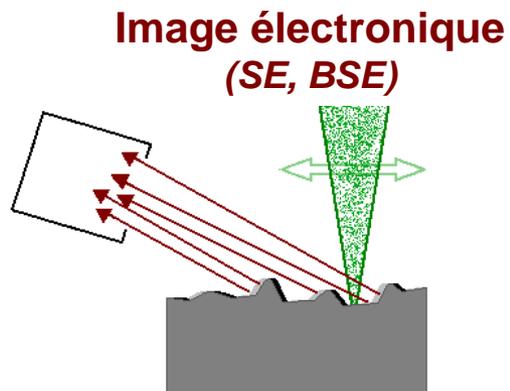
### ◆ Répliques extractives (précipitation)

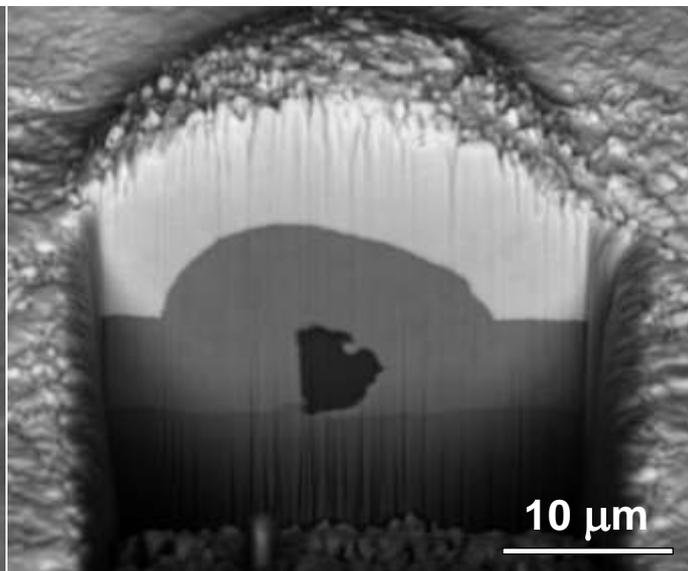
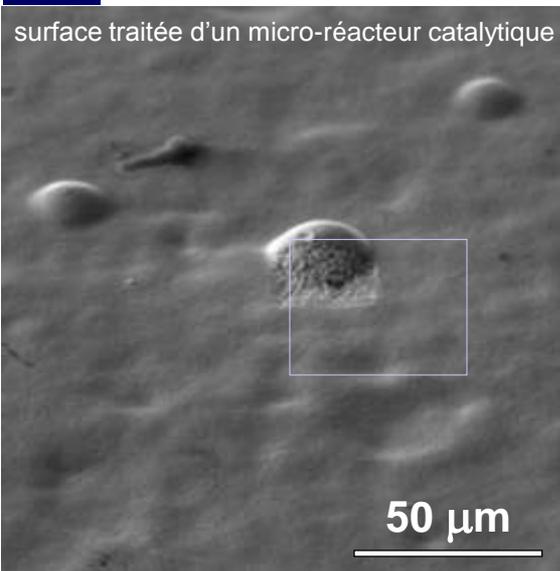


1) matrice contenant des (nano-) précipités (surface polie) ; 2) attaque chimique superficielle sélective de la matrice ; 3) dépôt d'un film mince (C,  $\text{AlO}_x$ ,...); 4) 'arrachage' du film ; 5) dépôt de la préparation sur une grille de microscopie

## I. Microscopies Électroniques à Balayage.....I.2. FIB.....I.2.3. Autres applications

**I.2.3.a) Contraste 'de canalisation'**

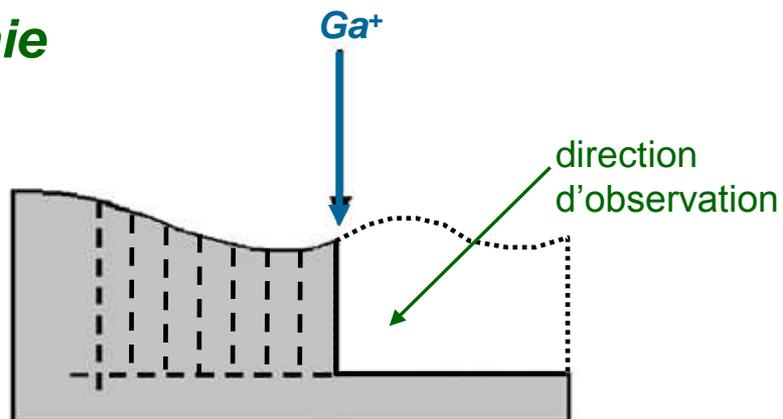
 ♦ *Origine physique*

 ♦ *Illustration* [D. BULTREYS (2005)]

**image MEB (BSE)**
**image ionique**


# I. Microscopies Électroniques à Balayage.....I.2. FIB.....I.2.3. Autres applications

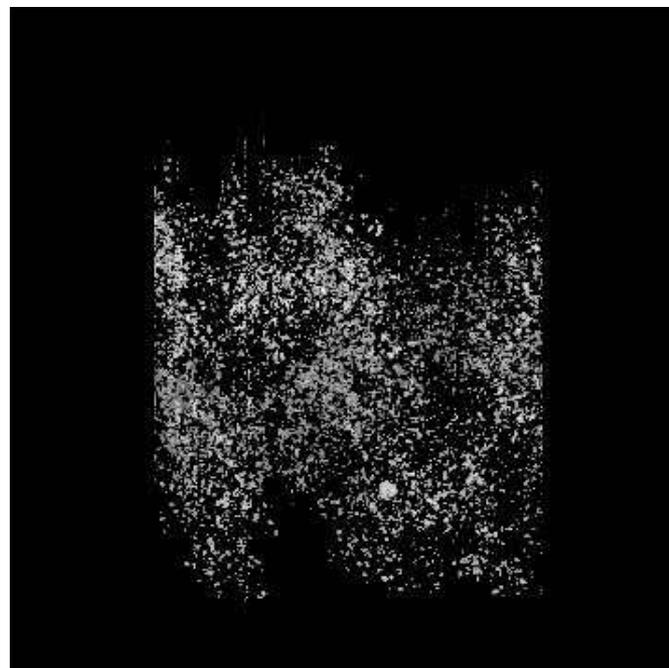
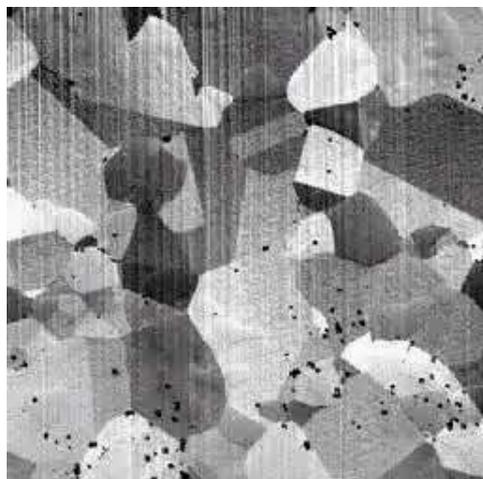
## I.2.3.b) Tomographie

### ◆ 'Slice & View'



d'après [B.J. INKSON et al., *Scripta Materialia* 45, (2001), 753-758]

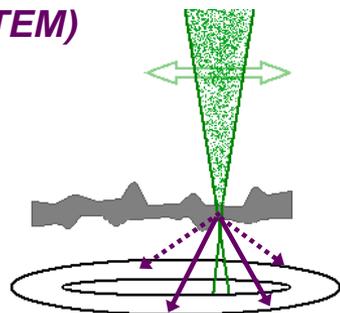
### ◆ Illustration : carbures dans un acier



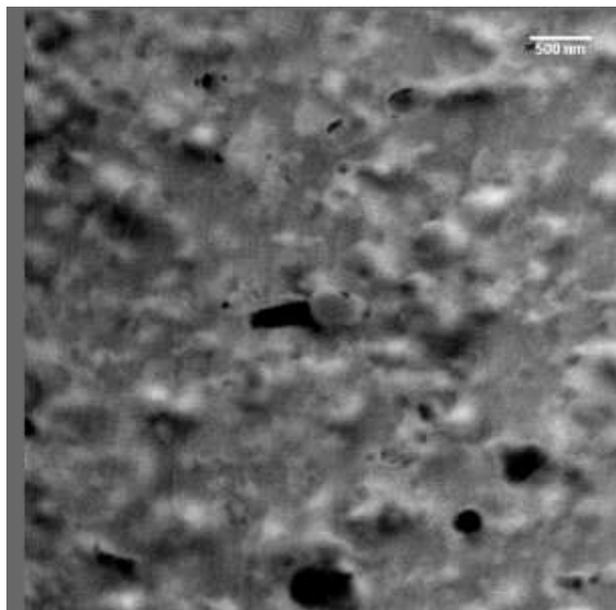
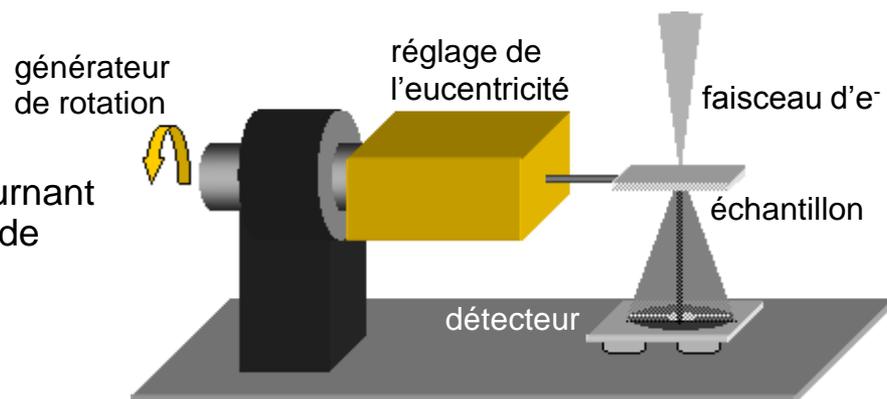
## I.2.3.c) Remarque : Tomographie 'MEB' en mode STEM

brevet FR06-09-708 [P. JORNANO, G. THOLLET, K. MASENELLI-VARLOT, C. GAUTHIER, J. FERREIRA, MATEIS-Lyon]

### électrons TRANSMIS (STEM)



Porte-échantillon tournant (360°) avec réglage de l'eucentricité



### → Reconstruction 3D

2 étapes principales :

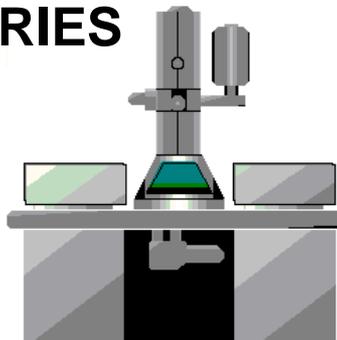
- **Recalage des images**
- **Reconstruction en volume**  
(TomoJ, IMOD, environnement MATLAB)



Série d'images d'un polymère renforcé par des nano-charges minérales après post-traitement (recalage) avec **TomoJ** [<http://u759.curie.u-psud.fr/software-su759.html>]

# II. Microscopie Électronique en Transmission

## II.1. IMAGERIES



[D.B. WILLIAMS and C.B. CARTER, 'Transmission Electron Microscopy, a text book for materials science', Plenum Press : New York, (1996), 4 volumes]

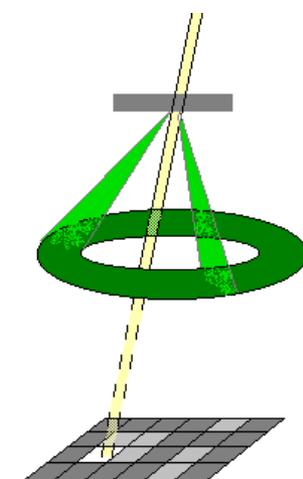
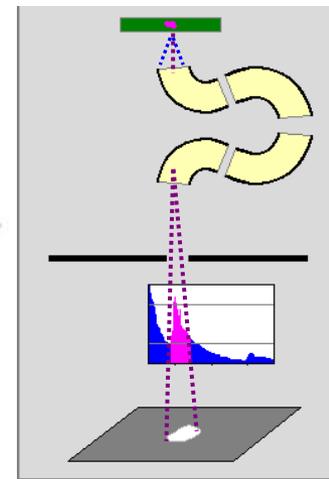
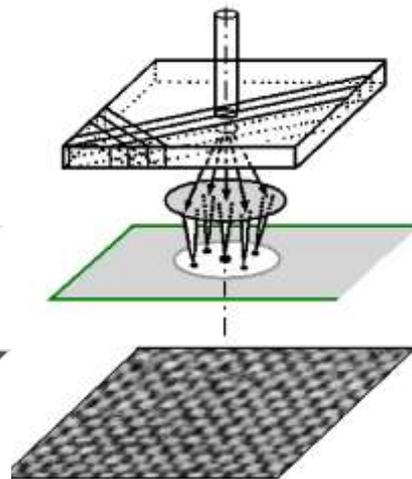
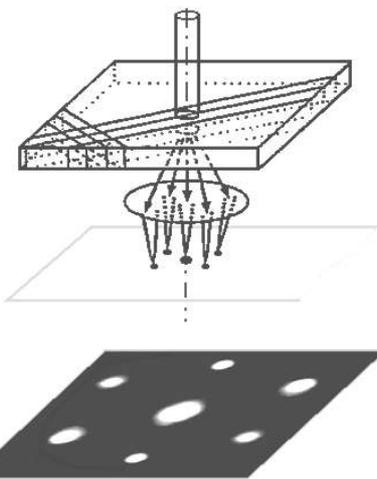
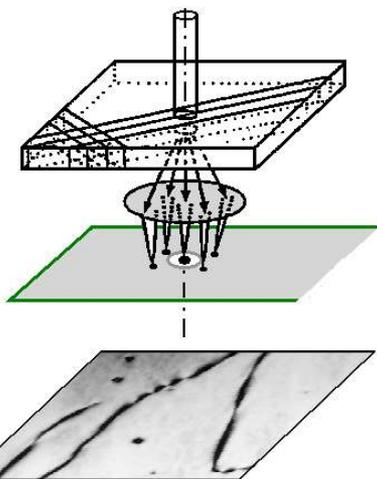
['Ecole thématique: Microscopie des Défauts Cristallins', St Pierre d'Oléron, éd. Soc. Française des Microscopies, (2001)]

[L. REIMER, 'Transmission Electron Microscopy', Springer Verlag : Berlin, 3<sup>e</sup> ed., (1993), 545 p.]

**MET Conventionnelle**

**MET Haute Résolution**

**STEM - HAADF**



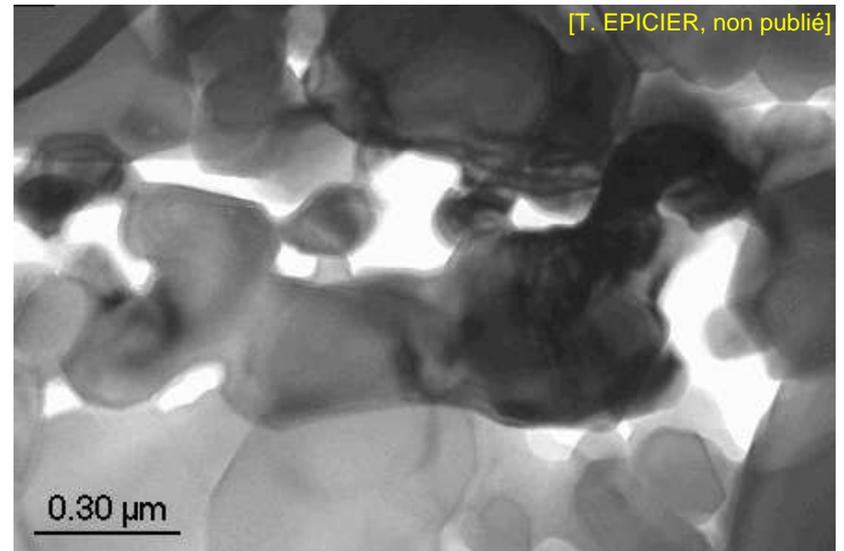
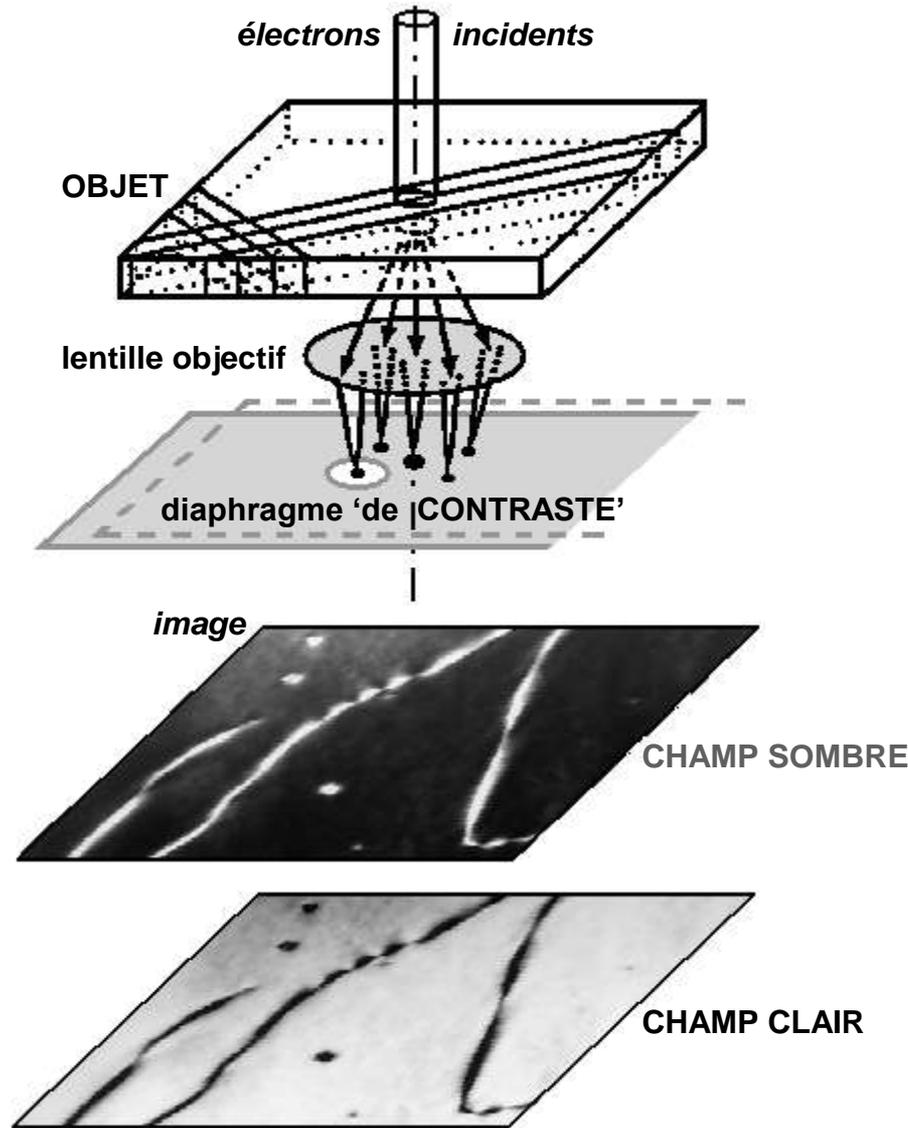
**Techniques de Diffraction**

**Cartographie Chimique**

Approches possibles en MET à émission de champ (Field-Emission Gun)

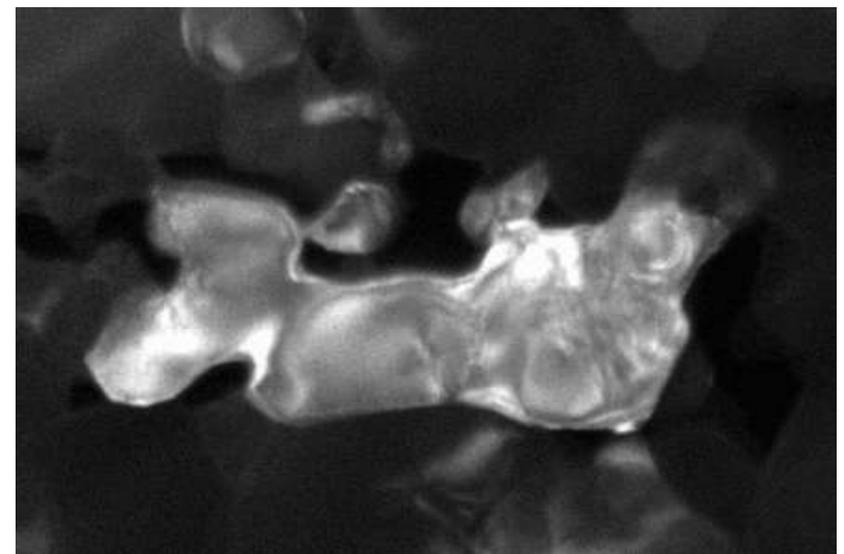
## II. Microscopie Électronique en Transmission...II.1. Imageries...II.1.1. Imagerie en METC

### II.1.1.a) Champ clair – champ sombre



[T. EPICIER, non publié]

**CHAMP CLAIR (faisceau TRANSMIS)**  
 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , début de frittage - 2 h. à  $1500^\circ\text{C}$ )

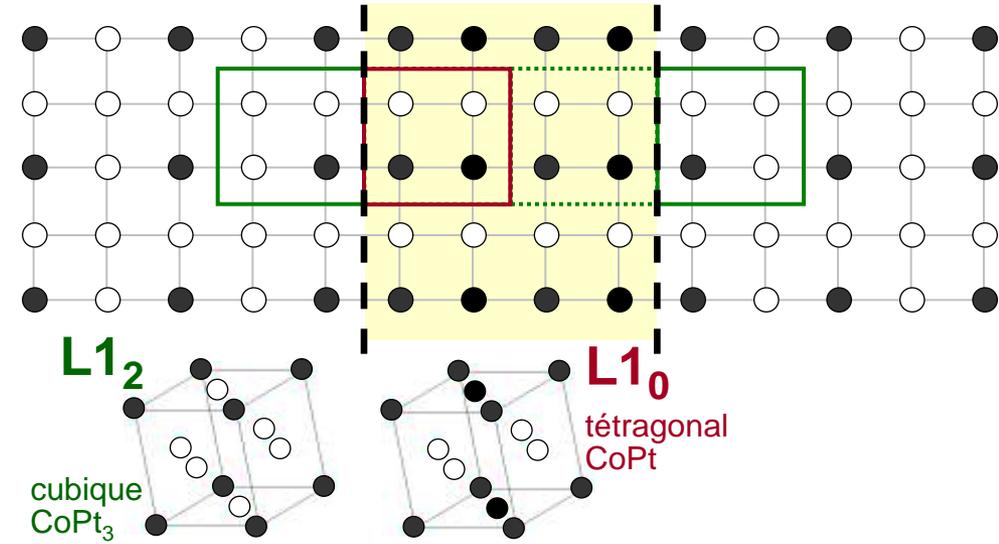
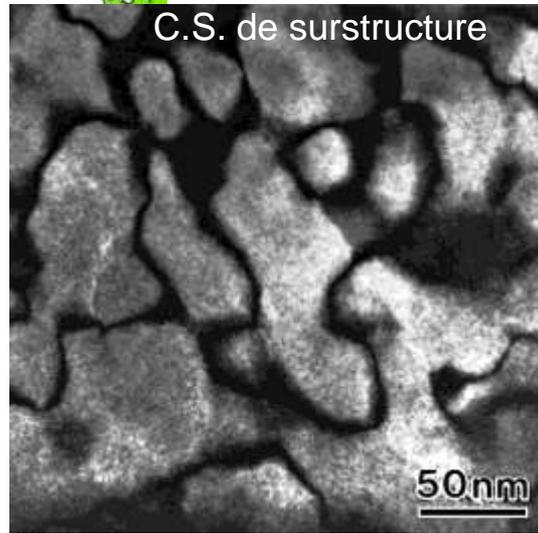
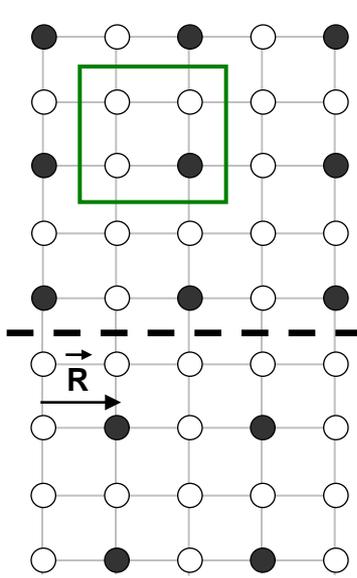


**CHAMP SOMBRE (faisceau DIFFRACTÉ)**

## II.1.1.b) MET Conventiennelle et structures ordonnées

['Ordre-Désordre dans les Matériaux', École CNRS Aussois, Éd. de Physique, (1984), 396 p.]

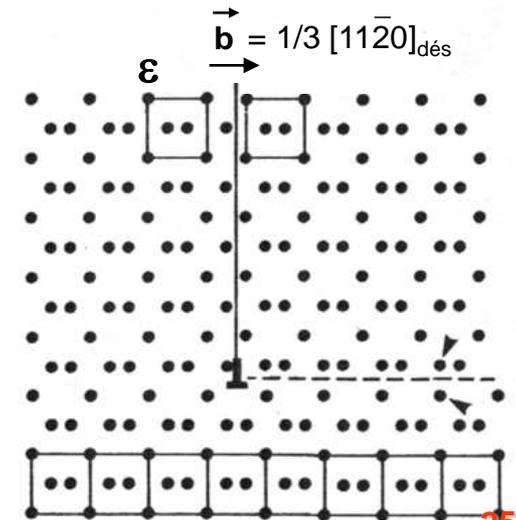
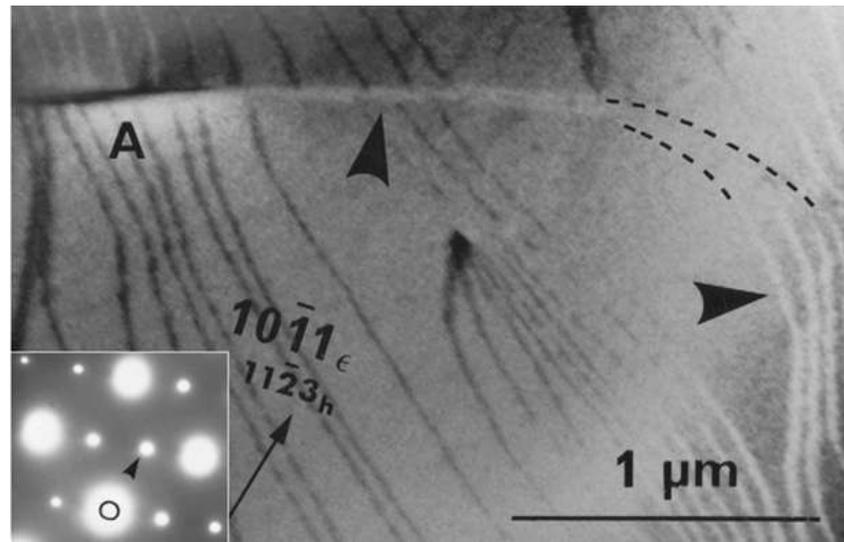
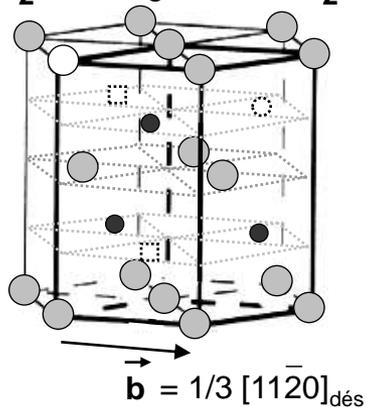
### ◆ paroi d'antiphase



[Y. Le BOUAR et al., *Phys. Rev. B* 61, 5, (2000), 3317-3326]

### ◆ faute d'ordre créée par les dislocations

alliage interstitiel  
 $W_2C$  hexagonal  $\epsilon$ - $Fe_2N$



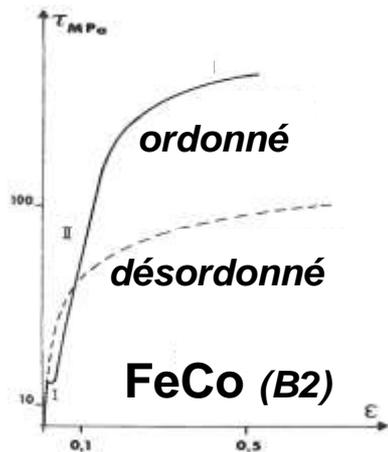
## ◆ Mécanismes de déformation élémentaires et structures ordonnées

[G. VANDERSCHAEVE, 'Ordre-Désordre dans les Matériaux', École CNRS Aussois, Éd. de Physique, (1984), p.135]

[N. CLÉMENT, 'Ordre-Désordre dans les Matériaux', École CNRS Aussois, Éd. de Physique, (1984), p.167]

[G. HUG, A. LOISEAU, P. VEYSSIÈRE, *Phil. Mag A* 57, (1988), 499]

[H. NEUHÄUSER, *Mat. Sci. & Engineer. A*324, (2002), 43]



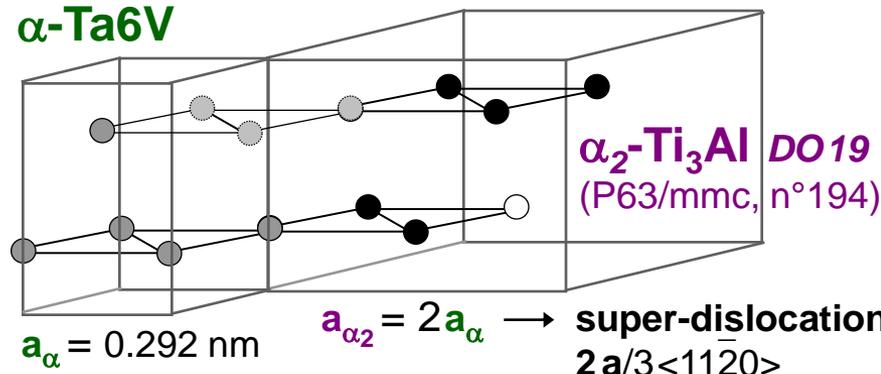
⇒ durcissement et consolidation : **SUPER-DISLOCATIONS**



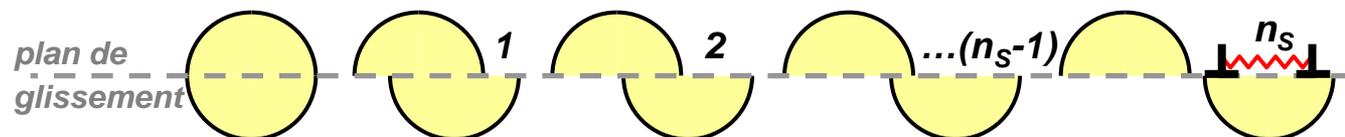
⇒ Exemple : **alliage aéronautique Ta6V** (Ti - 4 % Al - 6 % V)

◆ Revenu : OCD ( $\alpha$ -TA6V) → micro-domaines ordonnés ( $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al)

$\alpha$ -Ta6V

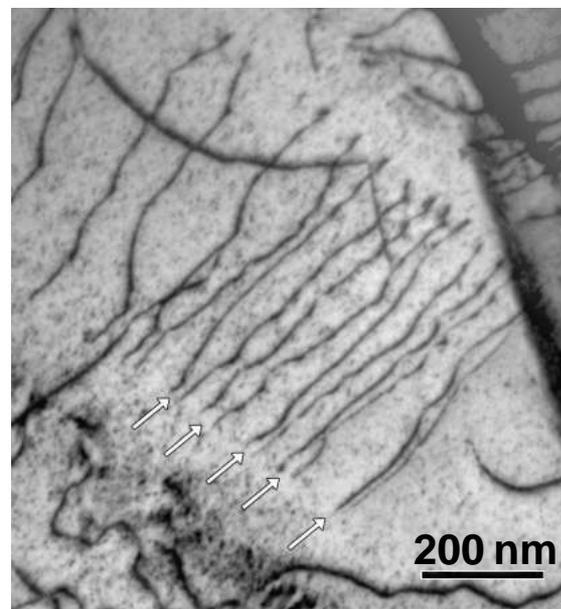


◆ un *certain nombre* de super-dislocations  $n_S$  cisaille les domaines



◆ Application : mesure directe de la taille des *nano-domaines*  $\alpha_2$

$$\varnothing = 2n_S|\mathbf{b}| \approx 2 \times 5 |\mathbf{b}| \approx 3 \text{ nm}$$



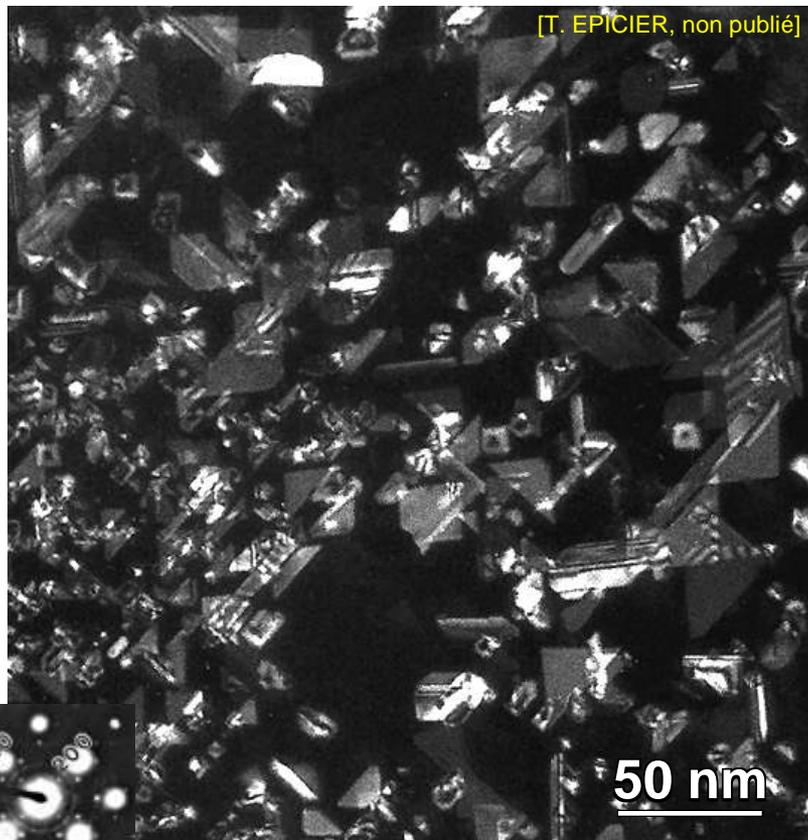
[P. CASTANY, thèse (2007)]

## II.1.1.c) Précipitation

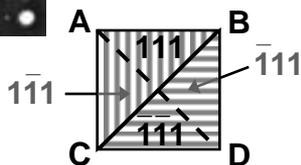
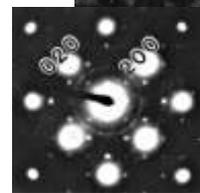
### ◆ Imagerie aisée de(s) VARIANT(s) en CHAMP SOMBRE SI RELATION D'ORIENTATION

Précipitation homogène de Si dans Al  
Relation d'orientation 'CUBE-CUBE'

[T. EPICIER, non publié]

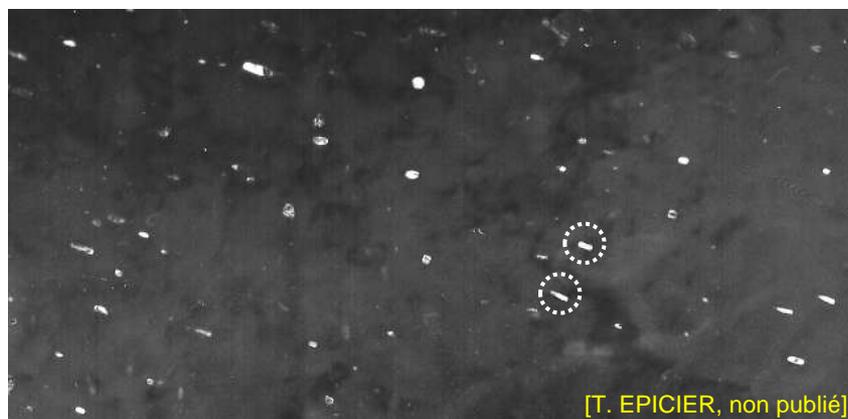


50 nm



0.5  $\mu\text{m}$

[001]<sub>Cu</sub>



[T. EPICIER, non publié]

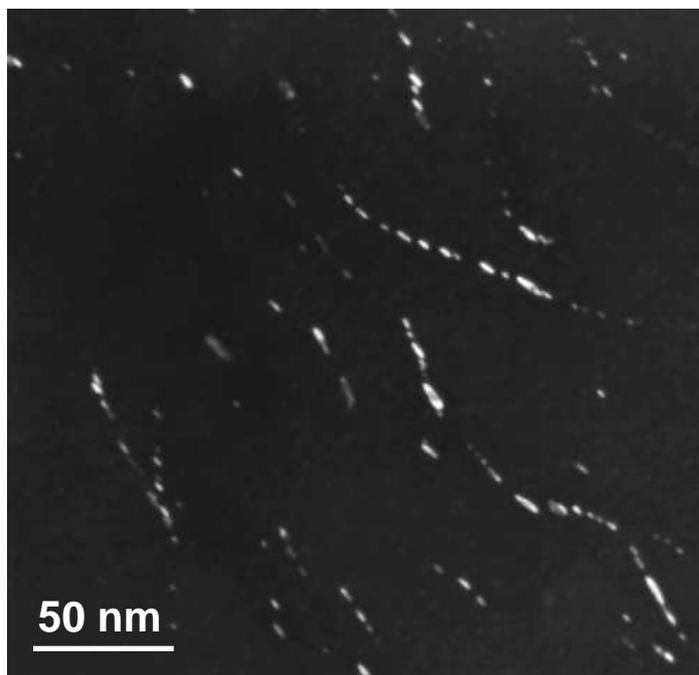
Précipitation homogène de  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  (orthorhombique)  
dans Cu

Relation d'orientation  $(001)_{\text{Cu}} // (001)_{\delta}, [110]_{\text{Cu}} // [010]_{\delta}$

[T. EPICIER, Z. SUN, MATEIS (2007)]

## ◆ Précipitation HÉTÉROGÈNE - HOMOGÈNE

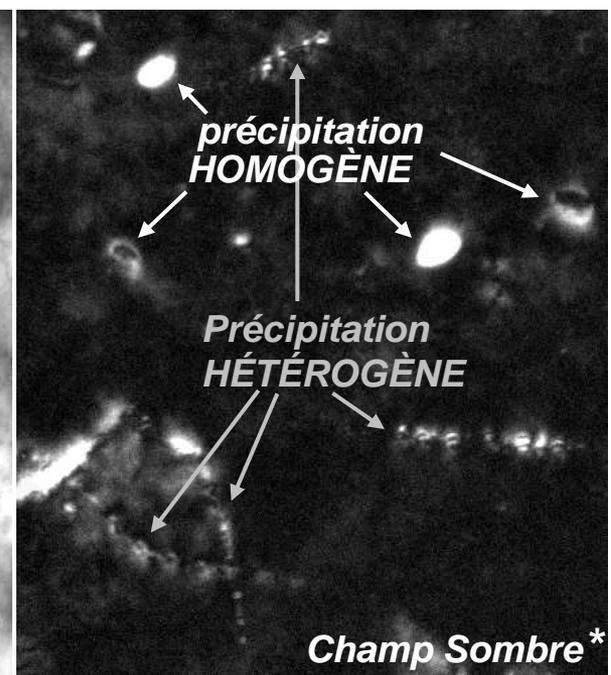
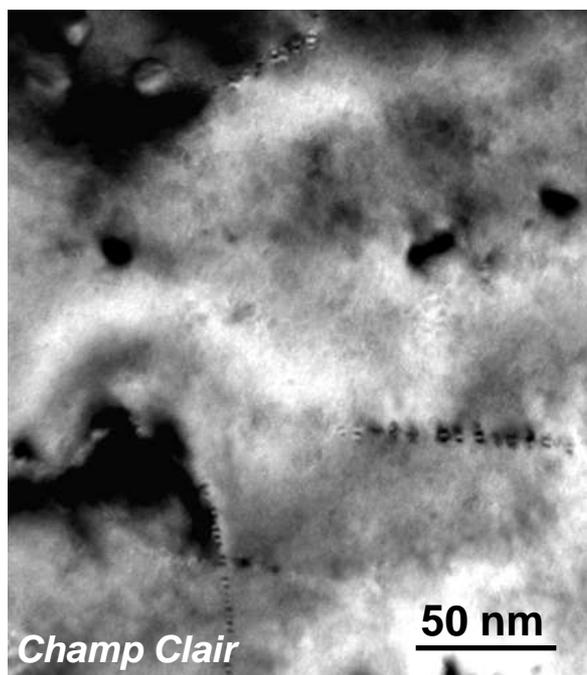
Acier modèle ArcelorMittal  
 Fe - Nb 790 wt. ppm, C 120 ppm, N 10 ppm  
 (800°C, 30')



**Précipitation hétérogène de NbC (c.f.c.) dans  $\alpha$ -Fe**  
*relation d'orientation 'BAKER-NUTTING'*

[E. COURTOIS, T. EPICIER, MATEIS (2007)]

Acier modèle ArcelorMittal  
 Fe - Nb 843 ppm, C 59 ppm, N 64 ppm  
 (650°C, 30')



**Précipitation homogène de NbN et hétérogène de NbC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (c.f.c.) dans  $\alpha$ -Fe**  
*relation d'orientation 'BAKER-NUTTING'*

[T. EPICIER, *Adv. Eng. Mater.* 8, 12, (2007), 1197-1201]

◆ PFZs (*Precipitates Free Zones*) aux joints de grains

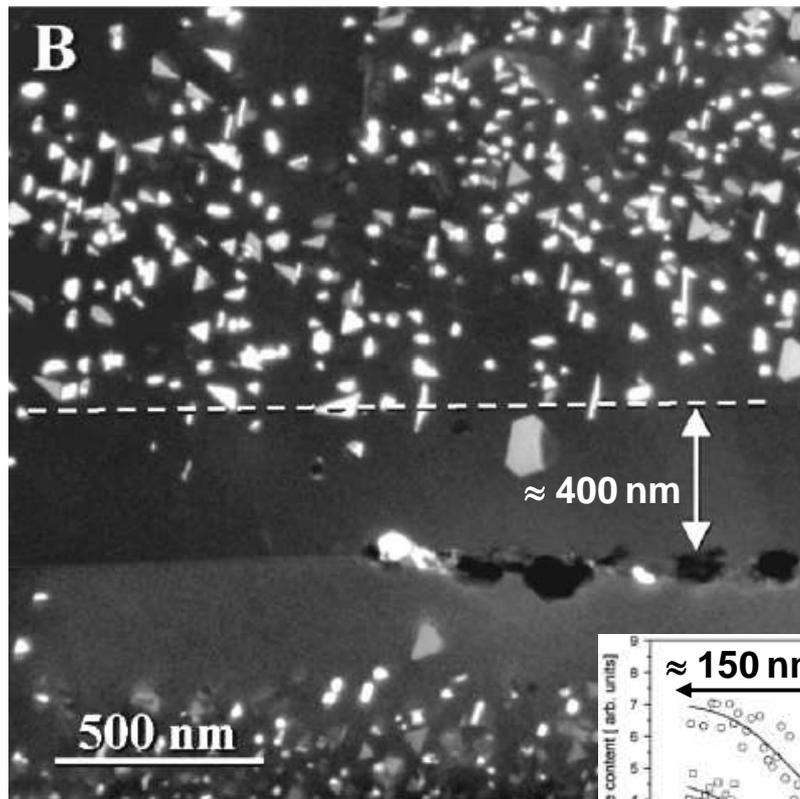
**Ni<sub>2</sub>Si dans Cu (650°C, 1h.)**

**Si, Ge dans Al (190°C, 3h.)**

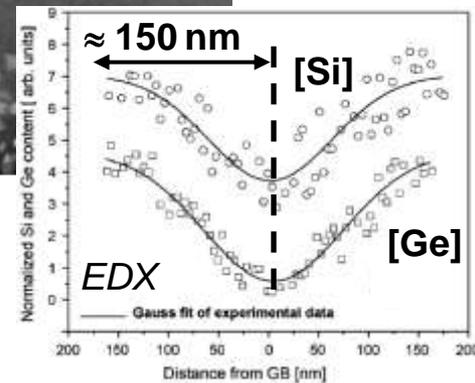
[T. EPICIER, non publié]



**Déplétion de soluté**



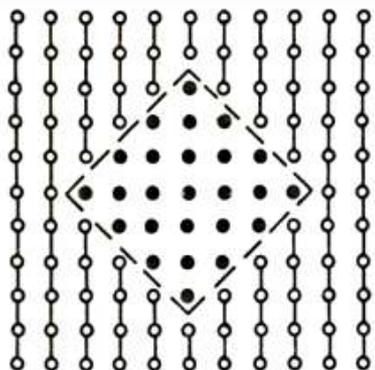
**Rôle des lacunes**



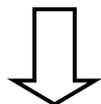
[A. TOLLEY et al., *Mat. Sci. & Eng. A412*, (2005), 204-213]

## ◆ État de cohérence

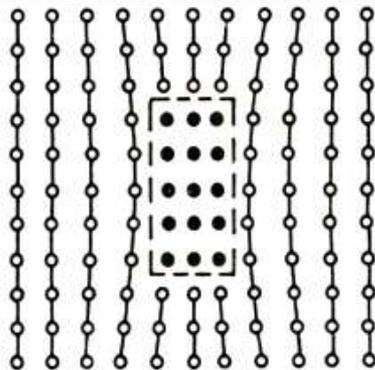
### Précipités cohérents



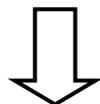
*aucun 'misfit'*



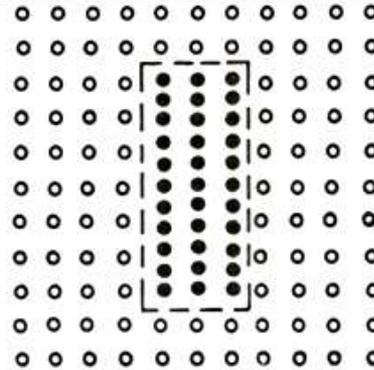
*détection  
délicate en  
METC*



*cohérence  
partielle*



*contraste de  
déformation*



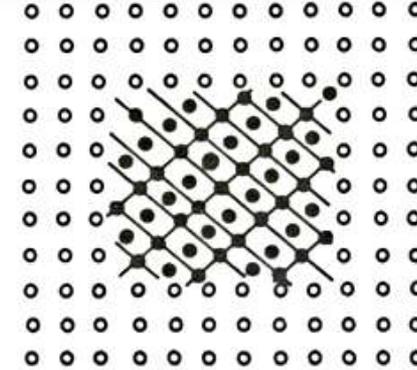
*semi-cohérent  
(misfit')*



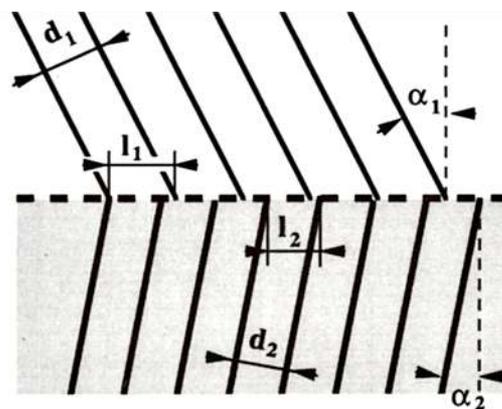
*misfit à  
l'interface*

$$\delta = \frac{2 |l_2 - l_1|}{l_1 + l_2}$$

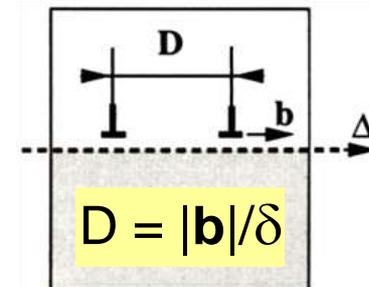
$$l_i = d_i / \cos(\alpha_i)$$



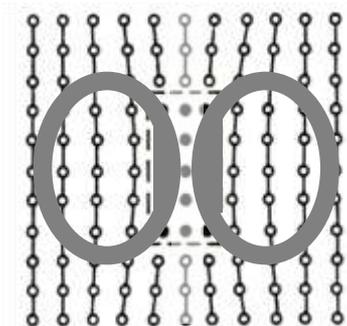
*incohérent*



*acomodation par réseau de  
dislocations d'interface*



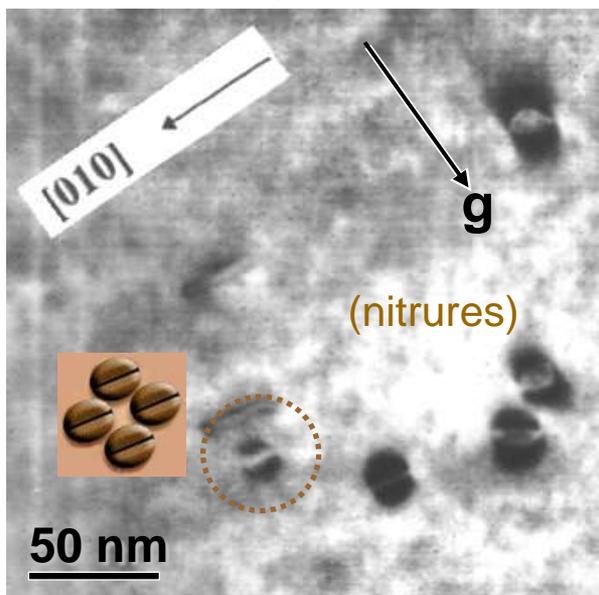
## ◆ Contraste de déformation de *petits précipités* en METC



Lobes de déformation type Ashby-Brown

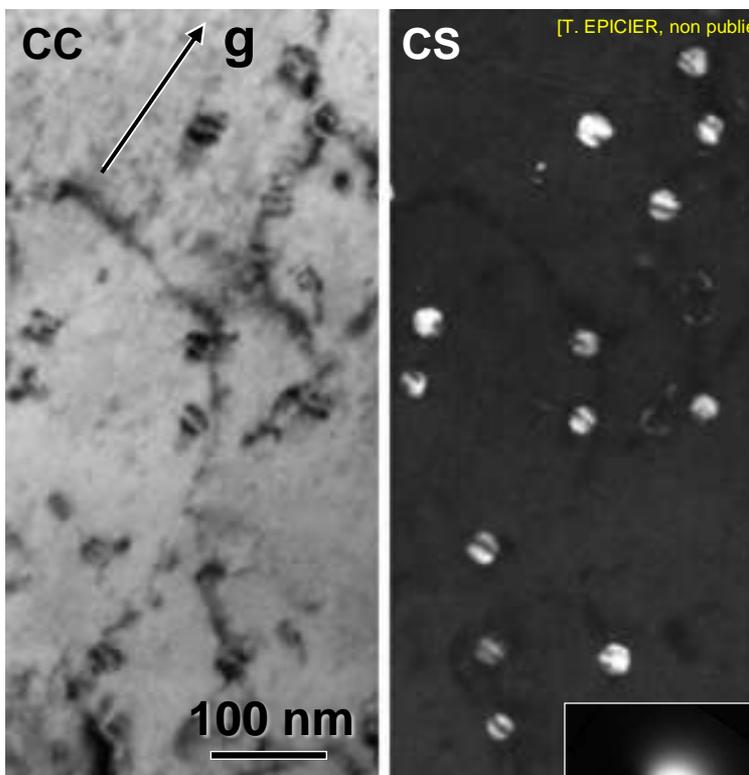
[M.F. ASHBY, L.M. BROWN, *Phil. Mag.*, 8, (1963), 1649-1676]

Acier bas carbone (calmé Al, re-nitruré) 16' à 700 °C



[M. SENNOUR, thèse INSA-Lyon, (2002)]

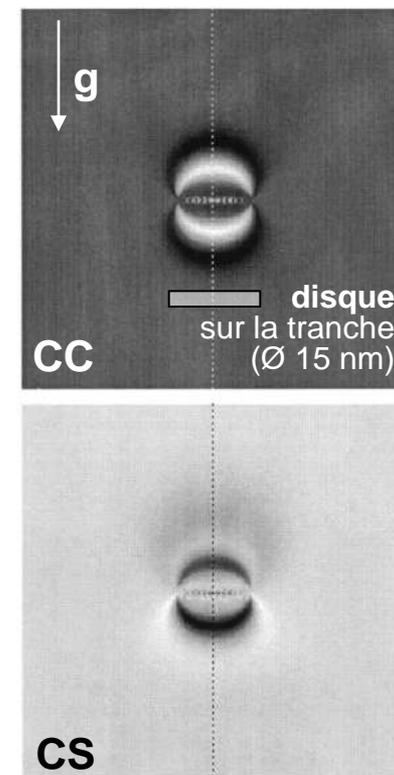
Précipités sphériques  $\text{Al}_3\text{ZrSc}$  ( $\text{L1}_2$ ) dans Al recuit à 400°C



Simulation indicative "deformMET"

[© L. LAE, P. DONNADIEU, SIMAP Grenoble]

Disque VN dans  $\alpha\text{-Fe}$  (simulations)



[T.C. BOR et al., *Phil. Mag. A* 82, 5, (2002), 971-1001]

## ◆ Durcissement structural

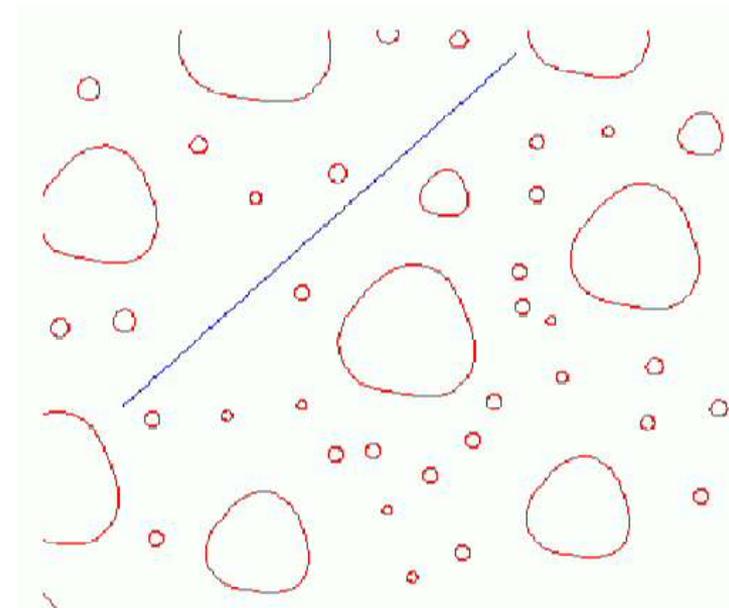
[Dislocations et Déformation Plastique, (Yrivals 1979), Éd. de Physique, (1980), 461 p.]

[P. GUYOT, p. 663-681 dans 'Solid State Phase Transformations in Metals & Alloys', (Aussois 1978), Éd. de Physique, (1980)]

⇒ Cisaillement des précipités  
(*si non dissous*)  
**METHR** (résidus de dislocations)

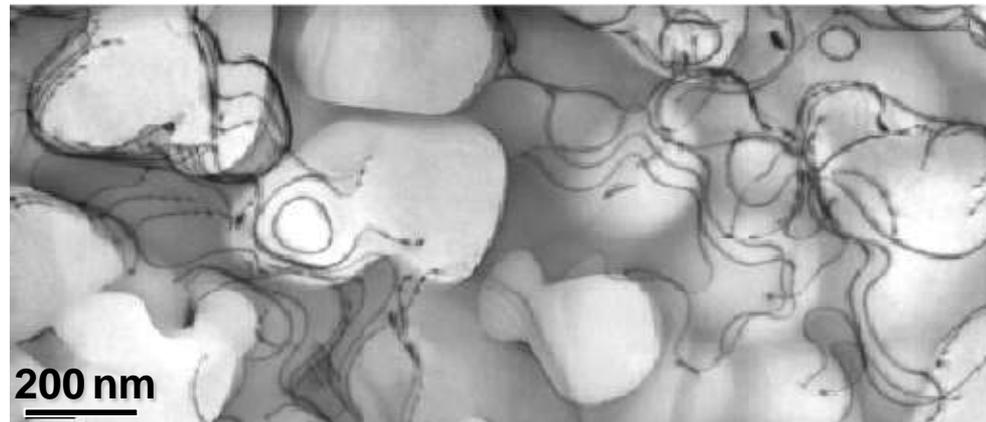


⇒ Contournement des précipités  
(*Orowan*)  
**boucles de dislocations**



[[www.cemes.fr/Personnel/douin/Simulations.html](http://www.cemes.fr/Personnel/douin/Simulations.html)]

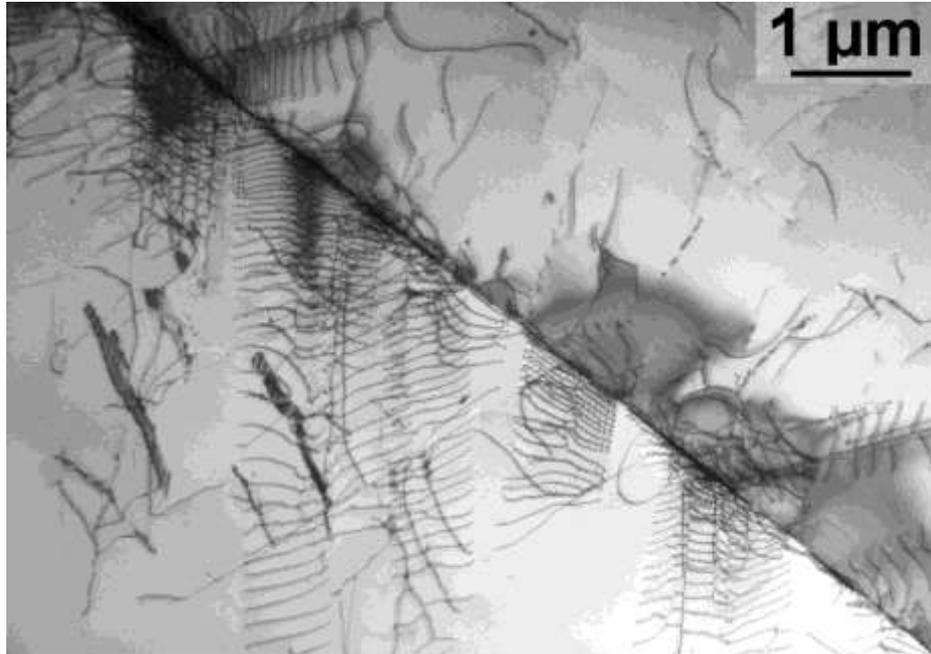
**super-alliage  $\gamma / \gamma'$  déformé** [S. RAUJOL et al., CEMES]



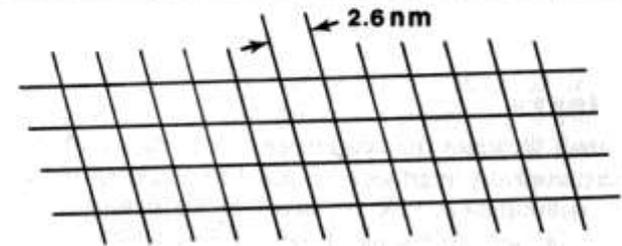
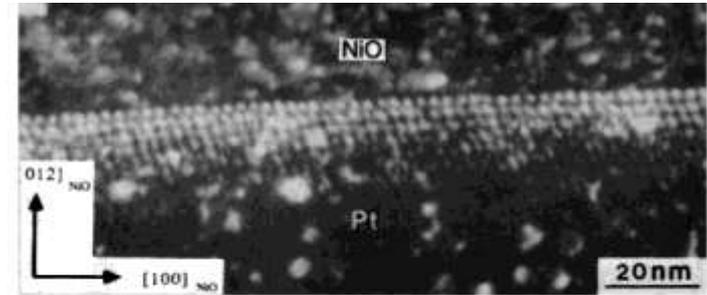
## II.1.1.d) Joints de grains - Interfaces

[A.P. SUTTON, R.W. BALLUFFI, 'Interfaces in Crystalline Materials', Clarendon Press : Oxford, (1996)]

[L. PRIESTER, 'Les Joints de Grains : de la théorie à l'ingénierie', E.D.P. Sciences, (2006), 484 p.]



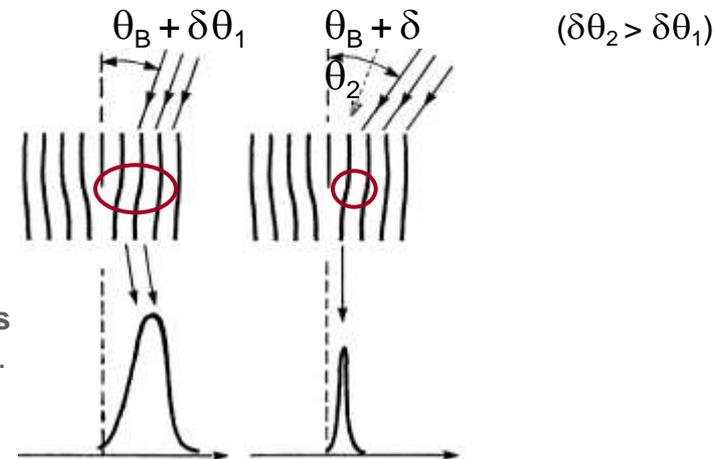
Joint de grains dans un acier [C. ESNOUF MATEIS Lyon]



Réseau de dislocations à l'interface NiO-Pt accommodant une désorientation de quelques ° [F.S. SHIEU, S.L. SASS, *Acta Metall Mater* 38, (1990), 1653-1667]

**Principe de l'observation en Faisceau Faible (*Weak-Beam Dark-Field*)**

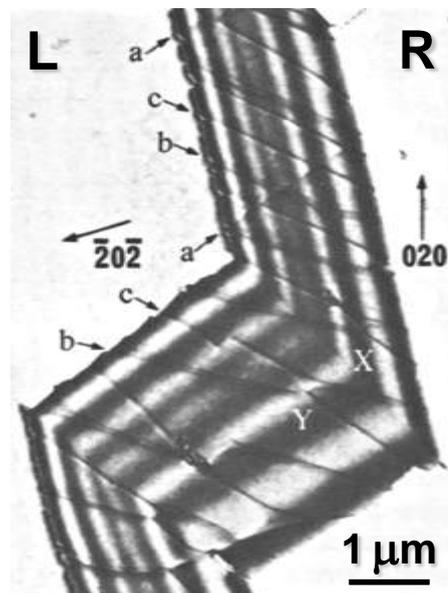
voir [B. DÉCAMPS, J. DOUIN, p.153-188 dans 'École thématique : Microscopie des Défauts Cristallins', St Pierre d'Oléron, éd. Soc. Française des Microscopies, (2001)]



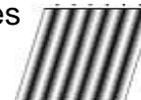
◆ **Analyse quantitative du contraste de dislocations 'de joint'**

Joint  $\Sigma 3$  incohérent facetté (Cu 6 % at. Si)

[C.T. FOREWOOD, L.M. CLAREBROUGH, *Phil. Mag. A* 53, 6, (1986), 863-886]



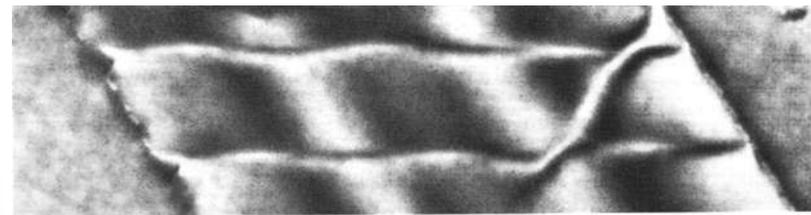
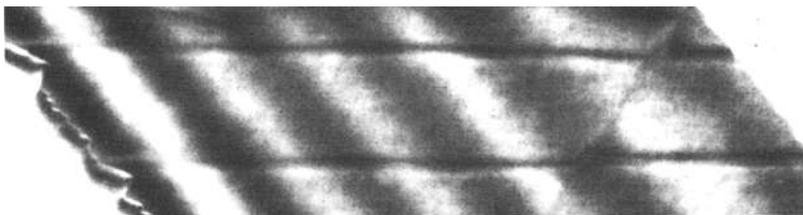
franges dues à  $\Delta g$  (joint incliné)



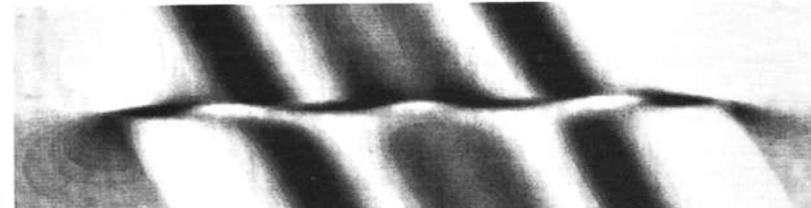
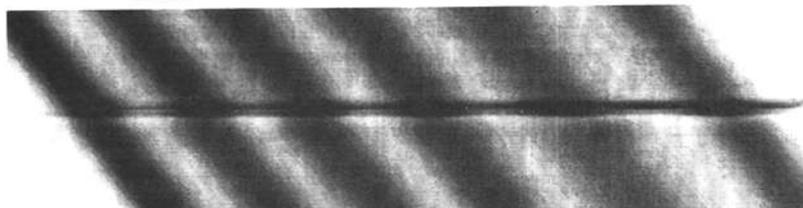
$$g_L = (\bar{2}0\bar{2}), g_R = (020)$$

$$g_L = (\bar{1}\bar{3}\bar{1}), g_R = (\bar{1}\bar{3}\bar{1})$$

expériences



simulations



OU

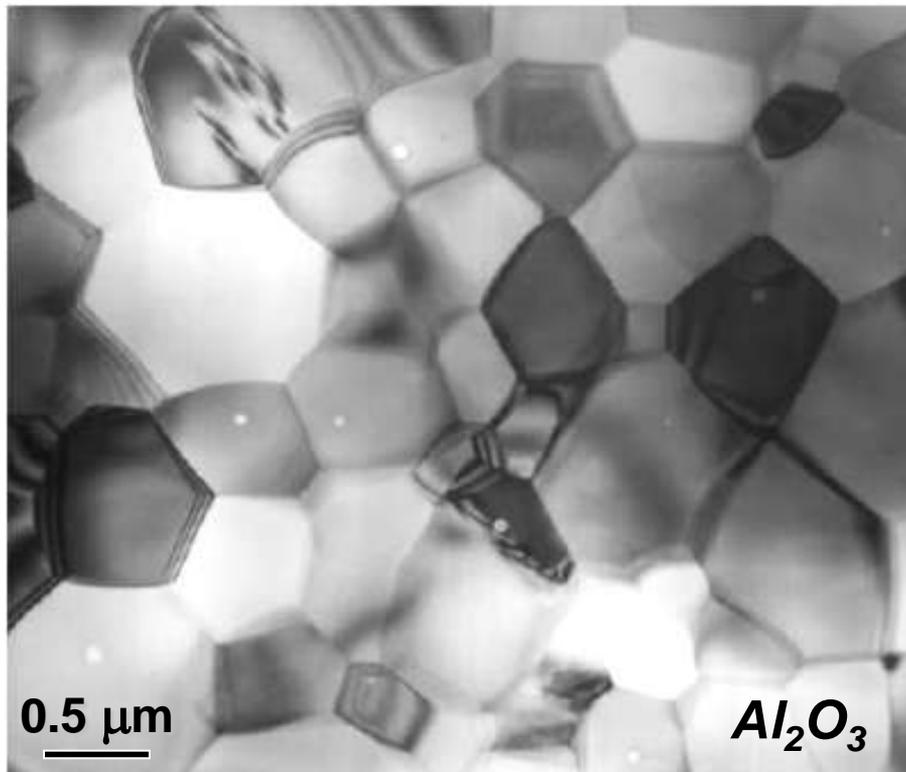
$$a/6[11\bar{2}]_L \rightarrow a/6[01\bar{1}]_L + a/6[10\bar{1}]_L$$

$$a/6[2\bar{1}\bar{1}]_R \rightarrow a/6[10\bar{1}]_R + a/6[11\bar{0}]_R$$

dissociation de dislocations **DSC** en partielles (**D**isplacement **S**hift **C**omplete lattice)

## ◆ Joints de grains dans des matériaux réels (cas des céramiques)

⇒ Corrélations structure / chimie des joints de grains / propriétés mécaniques



par exemple [S. LARTIGUE-KORINEK, F. DUPAU, *Acta Metal. et Materialia* 42, 1, (1994), 293-302]

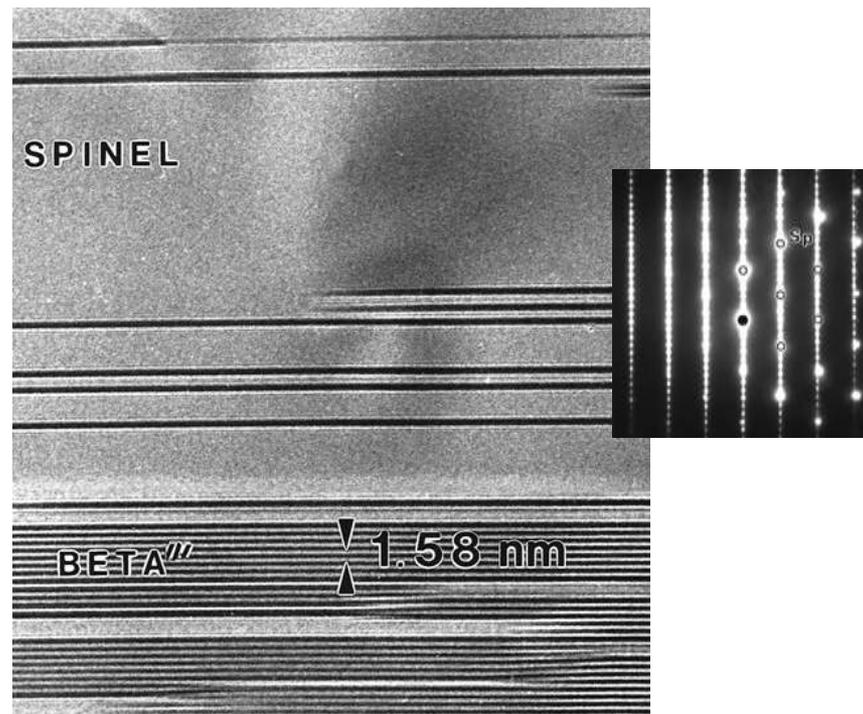
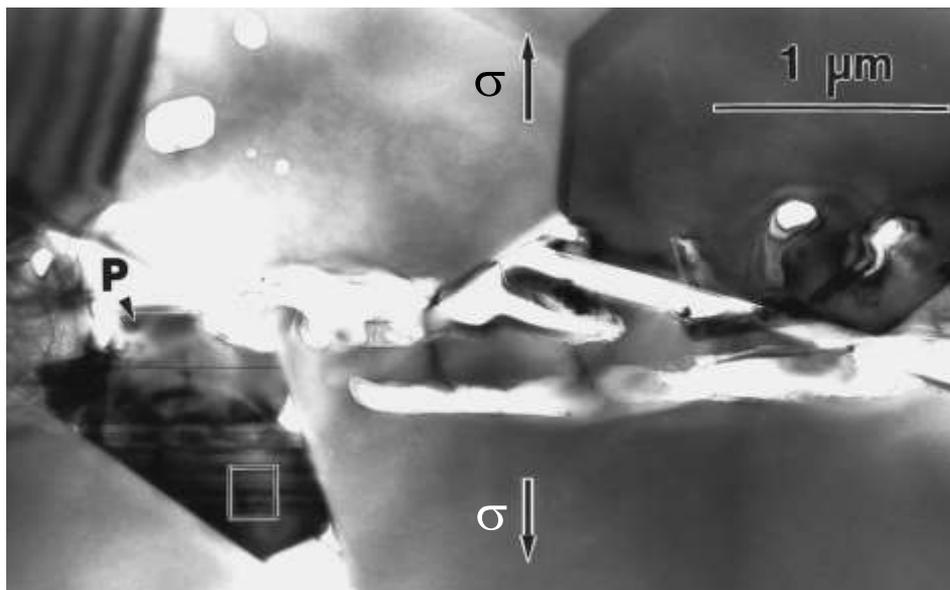
### "statistiques MET"

Crystallographic parameters of grain boundaries	Grain boundary enrichment factor $\Delta C = 2C_{gb}/(C_{g1} + C_{g2})$			
	Ti	Si	Mg	Ca
Grains misorientation				
$\Sigma 3: 60^\circ/[0001]$	1.05	1.00	0.82	0.93
$\Sigma 3: 60^\circ/[0001]$	1.24	1.11	0.57	1.24
general, $73^\circ/[7\bar{2}51]$	3.08	6.50	0.31	1.50
PM (0111), $78^\circ/[6\bar{5}13]$	3.60	3.33	0.30	1.38
general, $48^\circ/[8\bar{5}37]$	1.94	3.35	0.61	1.54
general, $61^\circ/[25\bar{2}0\bar{5}4]$ facets	0.96	1.55	0.10	1.03
$3^\circ\Sigma 13a: 60^\circ/[01\bar{1}0]$ GB dislocations	2.34	2.20	0.09	1.29
general, $62^\circ/[5\bar{4}\bar{1}1]$	1.67	0.76	0.11	0.97
general, $71^\circ/[1\bar{1}\bar{1}106]$	1.80	2.46	0.49	2.00
general, $77^\circ/[19\bar{1}5\bar{4}3]$ facets	2.30	4.32	0.40	1.66
$\Sigma 43, 57^\circ/[70\bar{7}2]$	1.72	1.02	0.95	1.00
general, $58^\circ/[12\bar{2}1\bar{0}3]$	3.49	2.45	0.21	2.10
general, $80^\circ/[5\bar{4}\bar{1}1]$	6.31	1.21	0.37	2.72
not determined	2.15	3.33	0.8.5	1.86
PM (1014), $83^\circ/[0\bar{5}54]$	4.50	1.32	0.49	1.74
$\Sigma 67, PM (10\bar{1}4)$ $49^\circ/[50\bar{5}4]$	4.58	1.68	0.94	1.57
PM(1216), $40^\circ/[10\bar{1}1]$	8.22	1.31	1.27	1.64
general, $54^\circ/[7\bar{2}54]$	3.84	2.00	0.31	1.90
PM (0112), $64^\circ/[14\bar{5}0]$	5.69	1.22	0.85	1.74

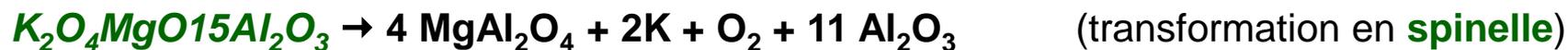
[W. SWIATNICKI et al., *Mat. Sci. Forum* 126-128, (1993), 193-196]

◆ **Joints de grains dans des matériaux réels** (cas des céramiques)

⇒ Joints hétérophases (illustration : *fluage* 1200°C Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.35 wt. % MgO - 0.16 wt. % K<sub>2</sub>O)

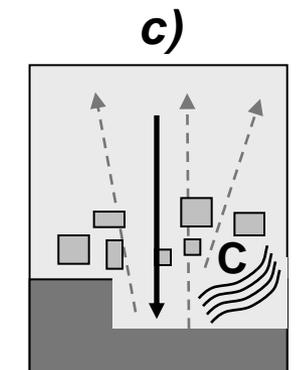
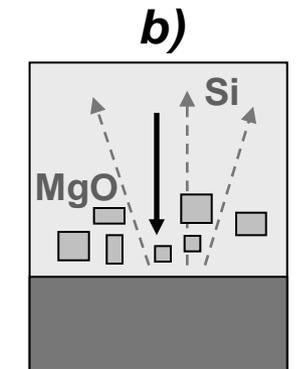
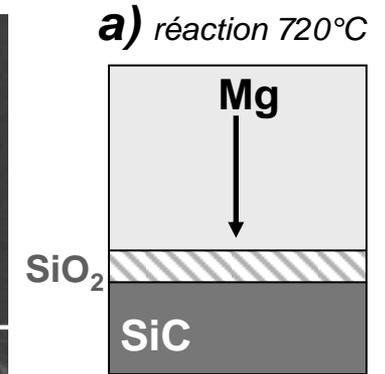
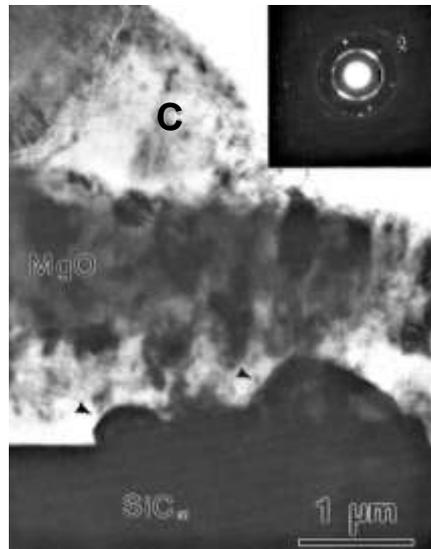
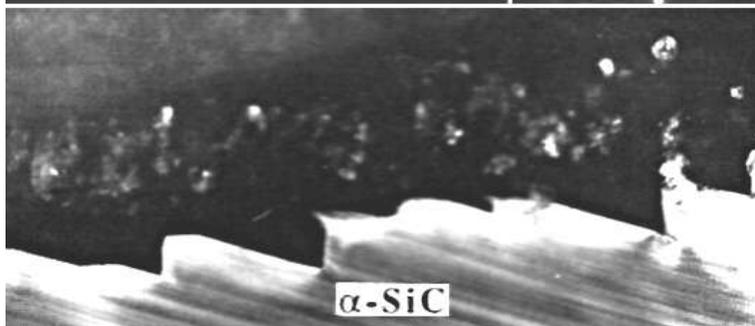
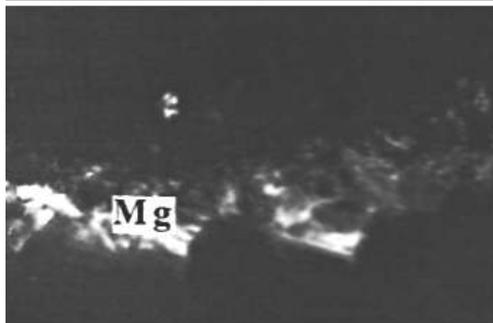
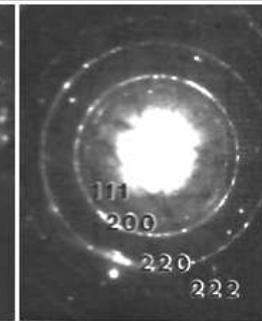
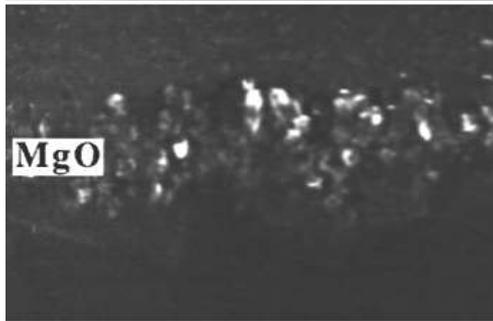
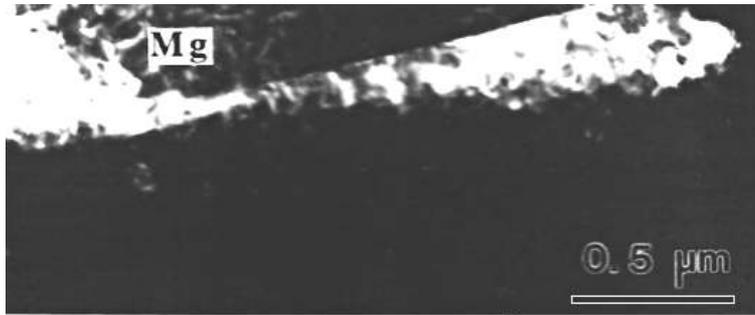
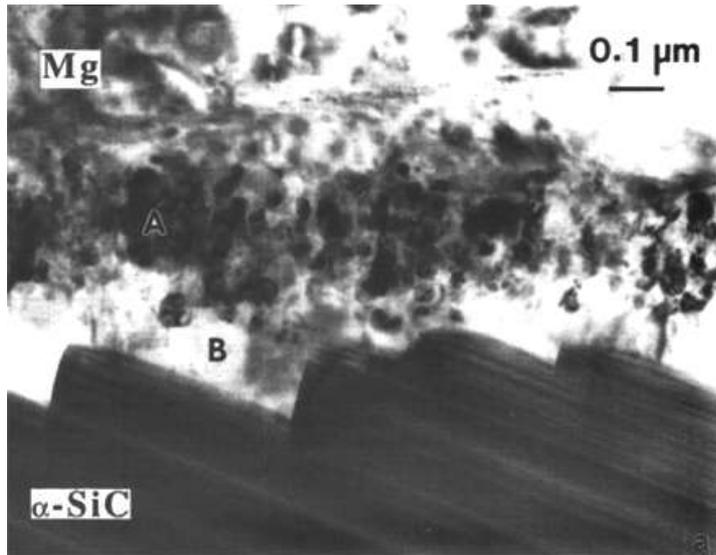


Particules intergranulaires **alumine β'''** :



[A. MAMOUN et al., *Mat. Chem. & Phys.* 32 (1992), 169-176, A. MAMOUN, T. EPICIER, M. MURAT, non publié]

## ◆ Interfaces diffusionnelles

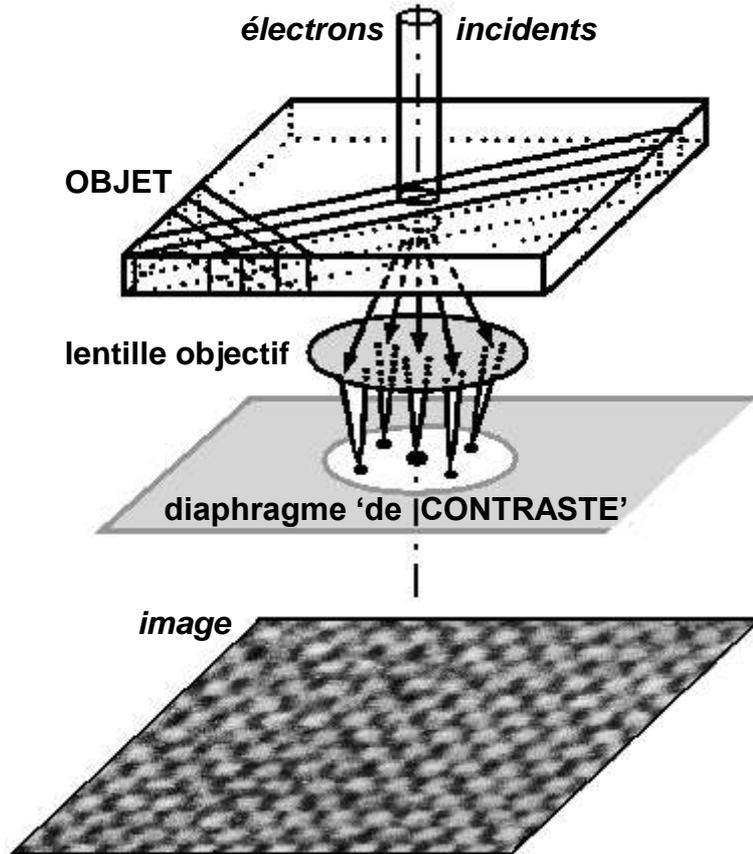


Exemple : composite Mg + particules oxydées SiC

[T. EPICIER et al., *Interface Sci.* 1, (1993), 213-221]

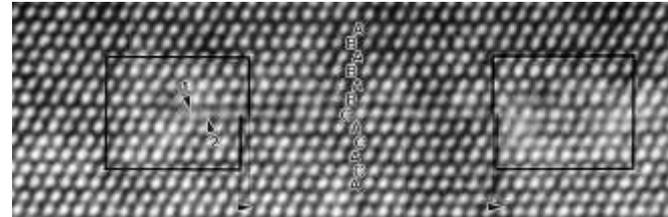
## II. Microscopie Électronique en Transmission...II.1. Imageries...II.1.2. Imagerie Haute Résolution

### II.1.2.a) Imagerie multi-faisceaux

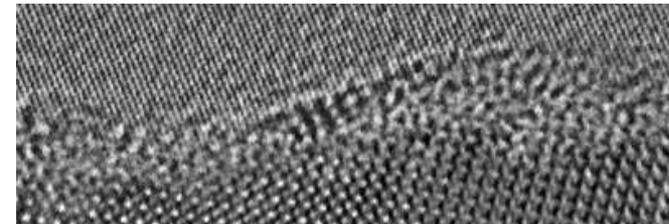


**Interférences multi-faisceaux**  
 transfert d'information  $\approx 0.1 \text{ nm}$

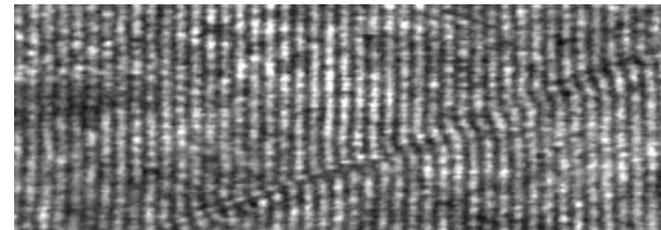
⇒ **Cristallographie :**  
 Identification (quantitative) de structures (modèles) atomiques



⇒ **Détection :**  
 Visualisation de nano-hétérogénéités (précipités, 'amas', ségrégations inter-granulaires,...)

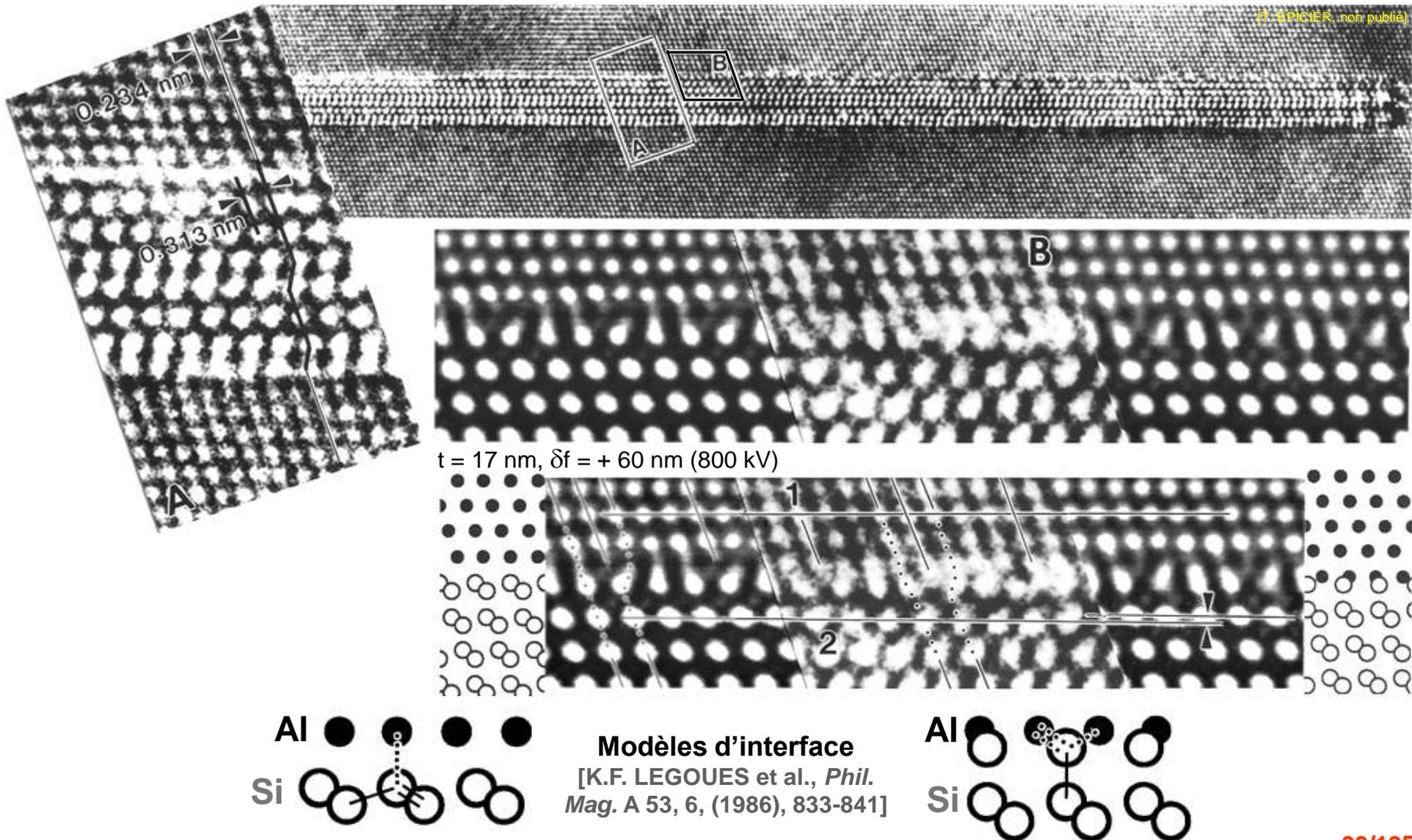


⇒ **Mesures :**  
 Évaluation de déformations (déplacements, relaxations,...) locales (nanométriques)



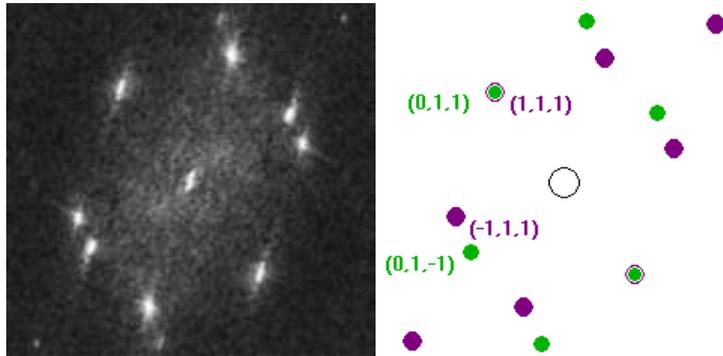
## II.1.2.b) Cristallographie : identification de structures (modèles) atomiques

### ◆ Illustration 1 : précipitation de Si *épitaxié* dans Al



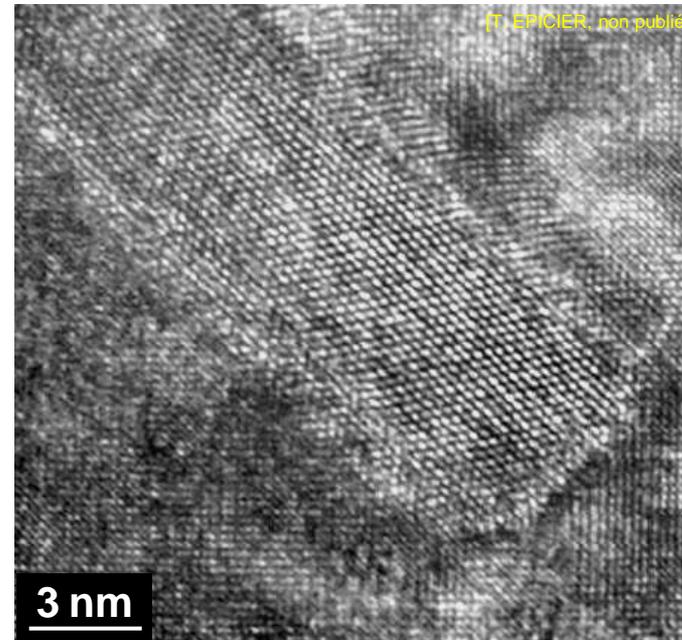
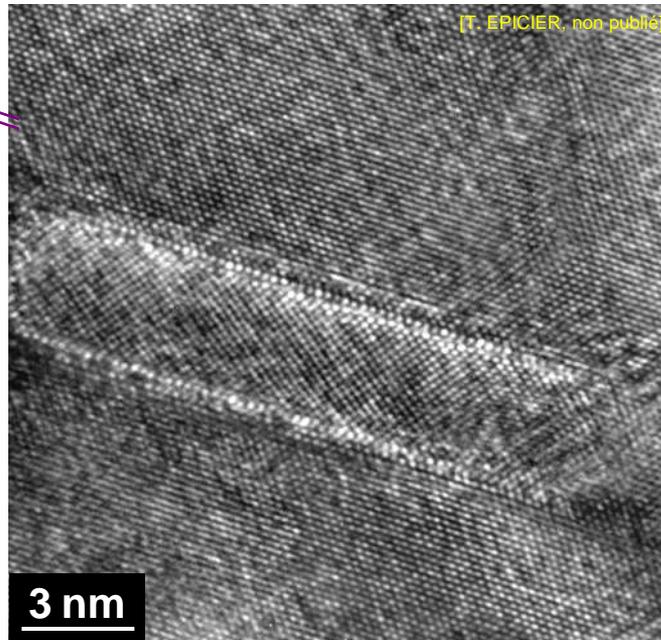
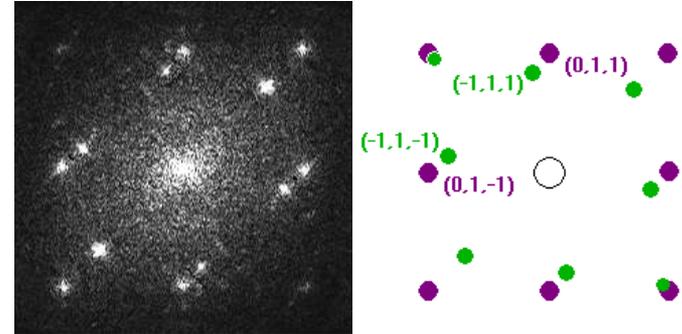
◆ METHR de précipités (relations d'orientation)

NISHIYAMA-WASSERMANN  $\left\{ \begin{array}{l} [100]_{cc} // [01-1]_{cfc} \\ (011)_{cc} // (111)_{cfc} \end{array} \right.$



BAKER-NUTTING  $\left\{ \begin{array}{l} [001]_{cfc} // [001]_{Fe} \\ (110)_{cfc} // (100)_{Fe} \end{array} \right.$

[R.G. BAKER, J. NUTTING, *Iron and steel institute special report*, London, (1959), 1-22]



Cr (cc,  $a \approx 2.88 \text{ \AA}$ ) dans Cu (cfc,  $a = 3.615 \text{ \AA}$ )

VC (cfc,  $a \approx 4.17 \text{ \AA}$ ) dans Fe (cc,  $a = 2.866 \text{ \AA}$ )

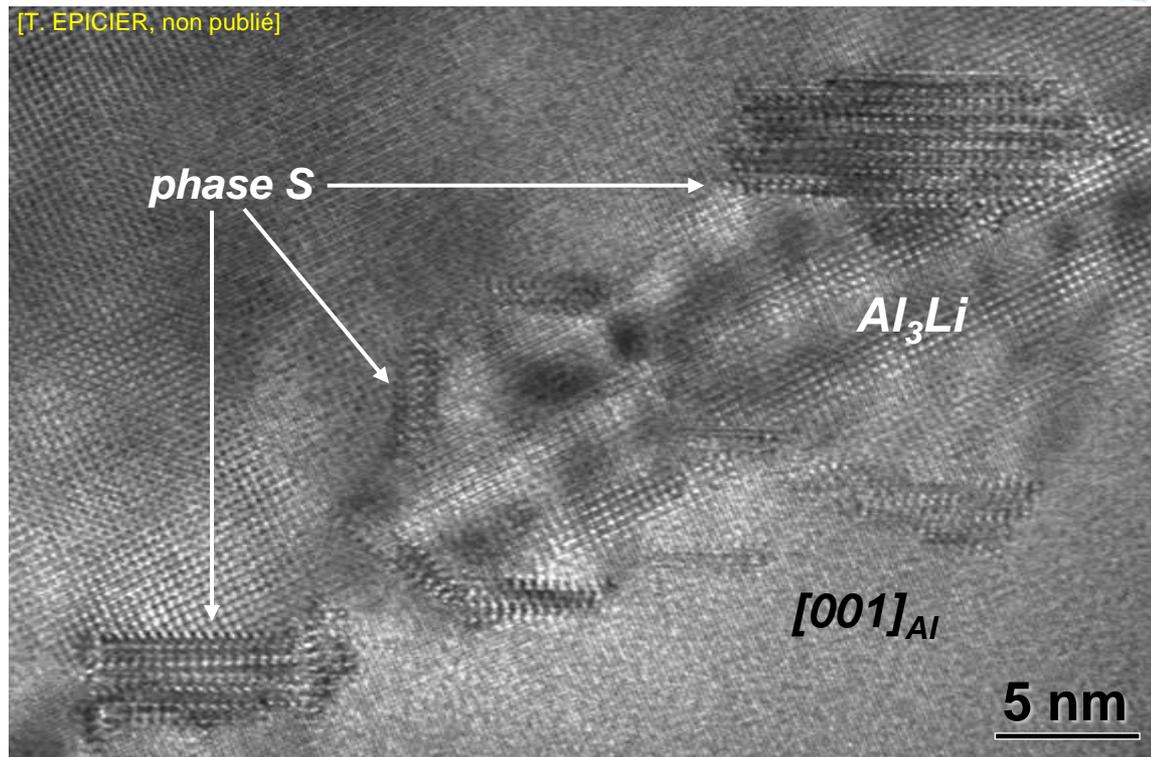
# ◆ RAFFINEMENT de STRUCTURES

(phases précipitées...)

Quelques exemples...

- ⇒ chimie du solide :  
[S. HOVMÖLLER, *Ultramicrosc.* 41, (1992), 121-135]
- ⇒  $\beta''$  Al-Mg-Si dans Al :  
[C.D. MARIOARA et al., *Acta Mater.* 49, (2001), 321]
- ⇒ 'phase-S'  $\text{Al}_2\text{MgCu}$  dans Al-Li-Cu-Mg

[T. EPICIER, non publié]



[R. KILAAS, V. RADMILOVIC, *Ultramicrosc.* 88, (2001), 63-72]

1) motif moyen

4) meilleur 'match' (i.e. modèle)

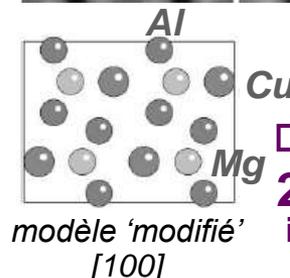
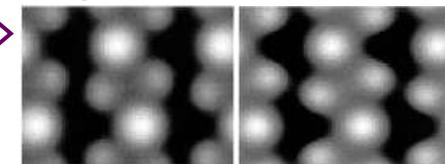
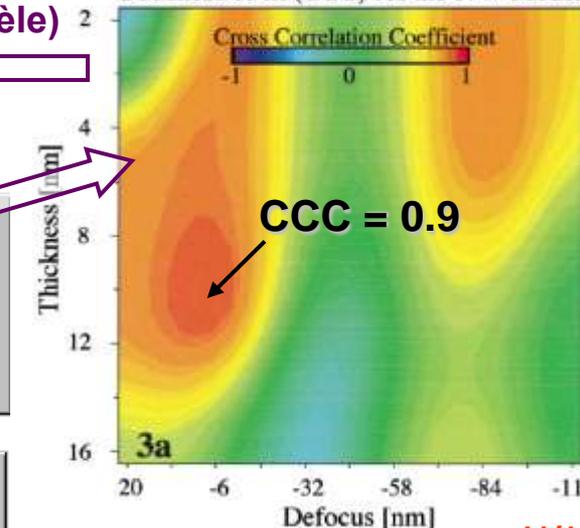
3) 'match' quantitatif

2) Simulations images METHR

Goodness of fit (CCC) for the P/W Model

Cross Correlation Coefficient

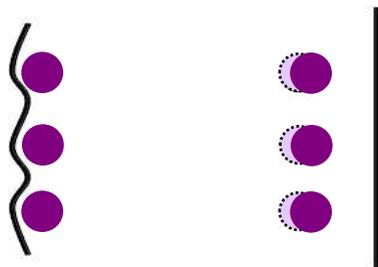
CCC = 0.9



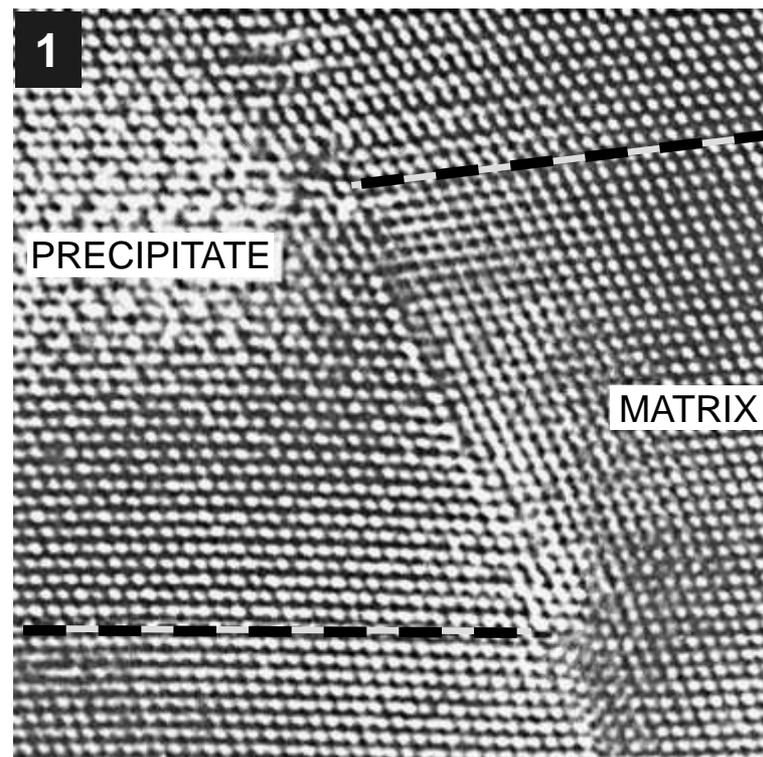
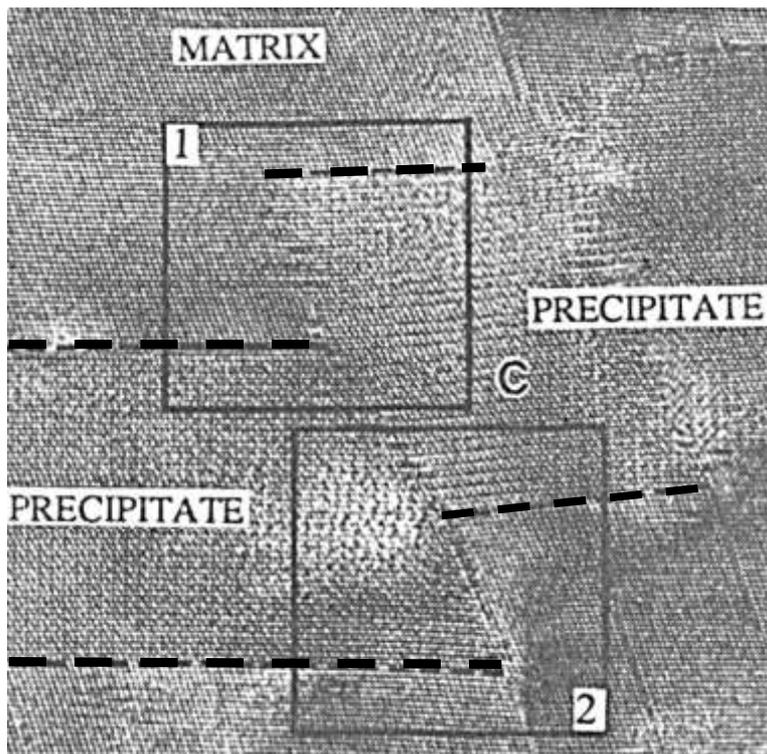
PERLITZ & WESTGREN

## ◆ Interfaces et dislocations

⇒ CISAILLEMENT DE PRÉCIPITÉS



$b_{\text{précipité}} \neq b_{\text{matrice}}$  : dislocations 'résidus'



super-alliage Ni-Co

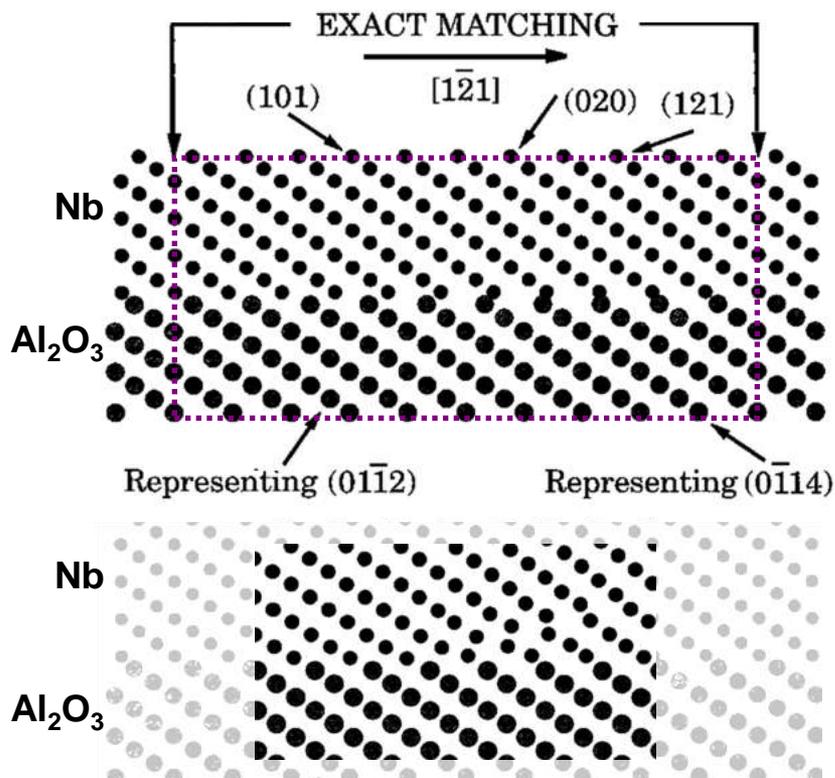
[L. GUETAZ, J.M. PENISSON, *Mat. Sci. Forum* 126-128, (1993), 487-490]

# ⇒ DISLOCATIONS de DÉSAccORD ('*MISFIT*') aux INTERFACES

**interface Nb (111) // (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :  $\delta \approx 1.9\%$**

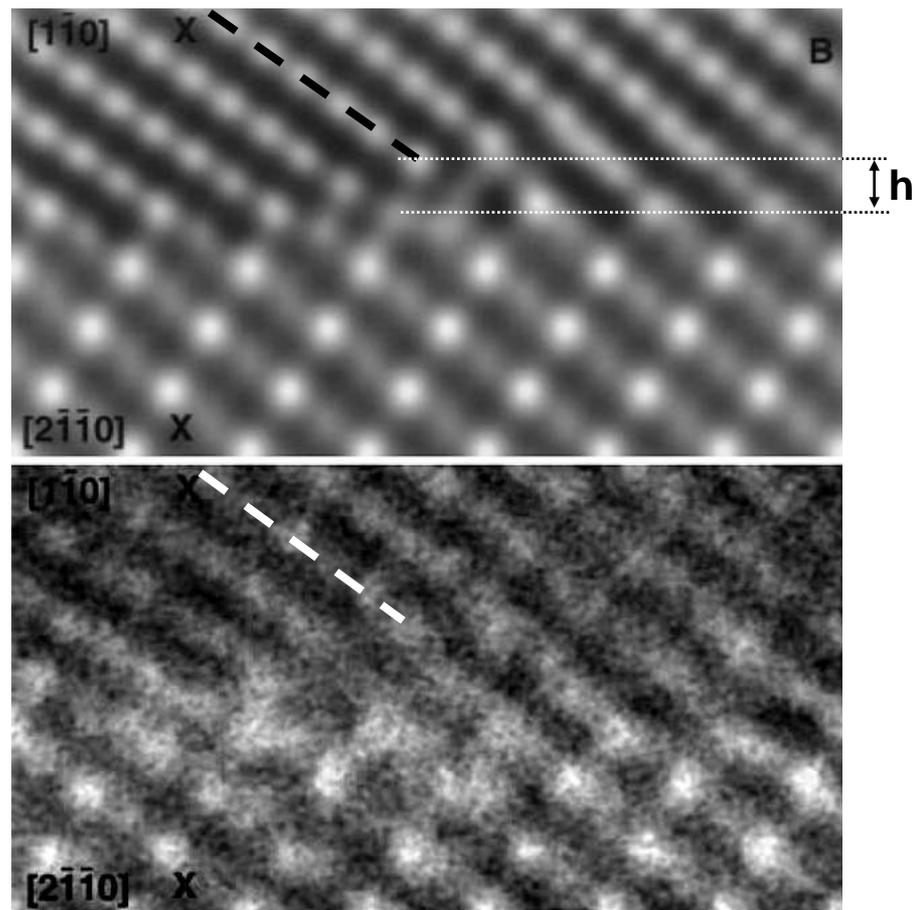
**1) Réseau de dislocations :  $b_{Nb} = \frac{1}{2} \langle 111 \rangle = 0.4 \text{ nm}$  ( $a_{Nb} = 0.33 \text{ nm}$ ),  $D = b/\delta = 21.3 \text{ nm}$  confirmé expérimentalement [A. LEVAY et al., *Acta-mater* 47, 15, (1999), 4143-4152]**

## 2) Boîte d'atomes "de départ"



**3) Modèle relaxé** (Nb : potentiel à force centrale, Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : potentiel 'de paires')

## Dislocation d'interface $b = \frac{1}{2} [111]$



## ◆ ANALYSE QUANTITATIVE de JOINTS DE GRAINS

⇒ LOCALISATION DES COLONNES ATOMIQUES :

- recherche de 'pic' (*maximum d'intensité*)
- motifs 'témoins' et 'pattern recognition' (*fonctions d'erreur - corrélation croisée -*)

Exemple : joint de flexion à  $90^\circ$   $\langle 110 \rangle$  assymétrique dans un bi-cristal d'aluminium

[S. PACIORNIK et al, *Ultramicrosc.* 62, (1996), 15]

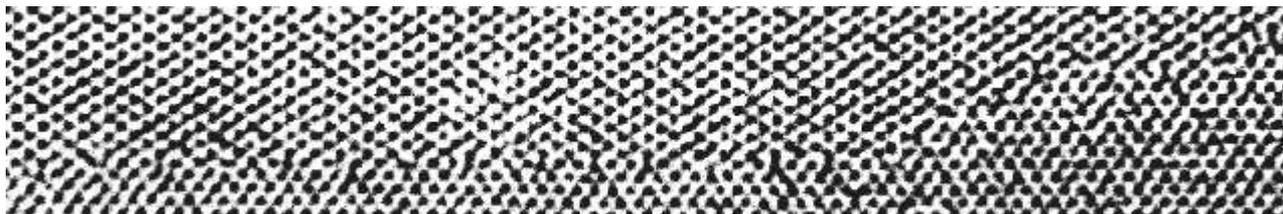


image expérimentale  
[001]<sub>Al</sub>

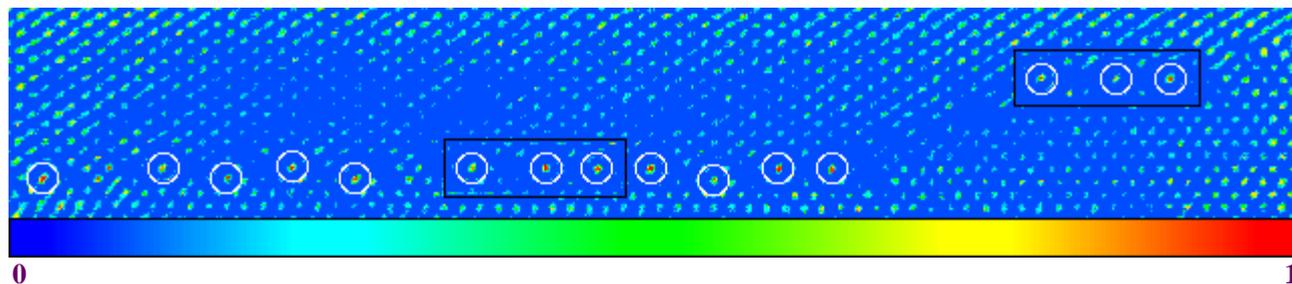
800 kV, defocus de Scherzer

exemple de motif  
moyen '5-fold' à l'interface



moyenne de  
tels motifs

cartographie des fonctions de corrélation croisée avec le motif '5-fold'



exemple de maille cfc  
(*crystal supérieur*)



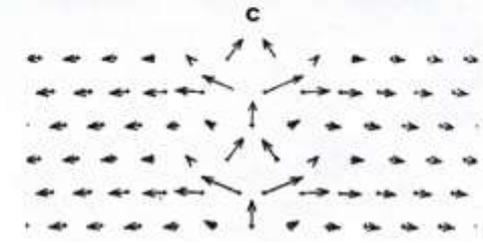
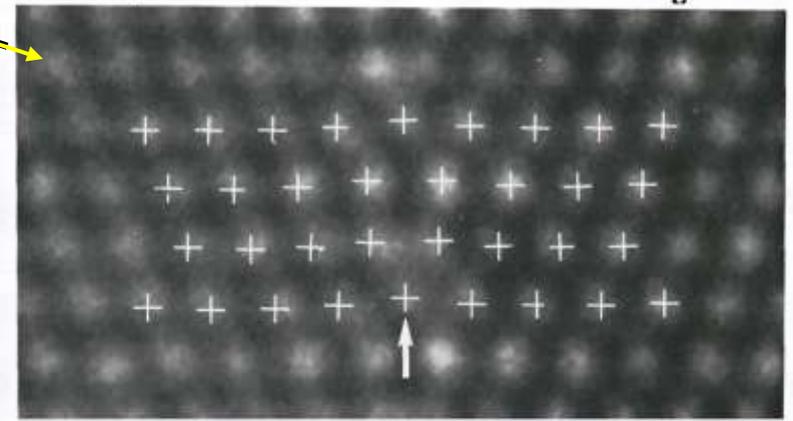
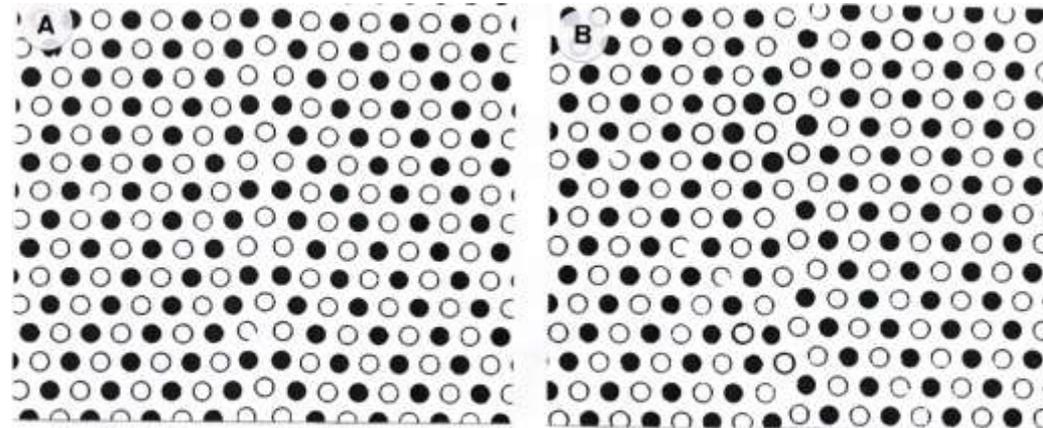
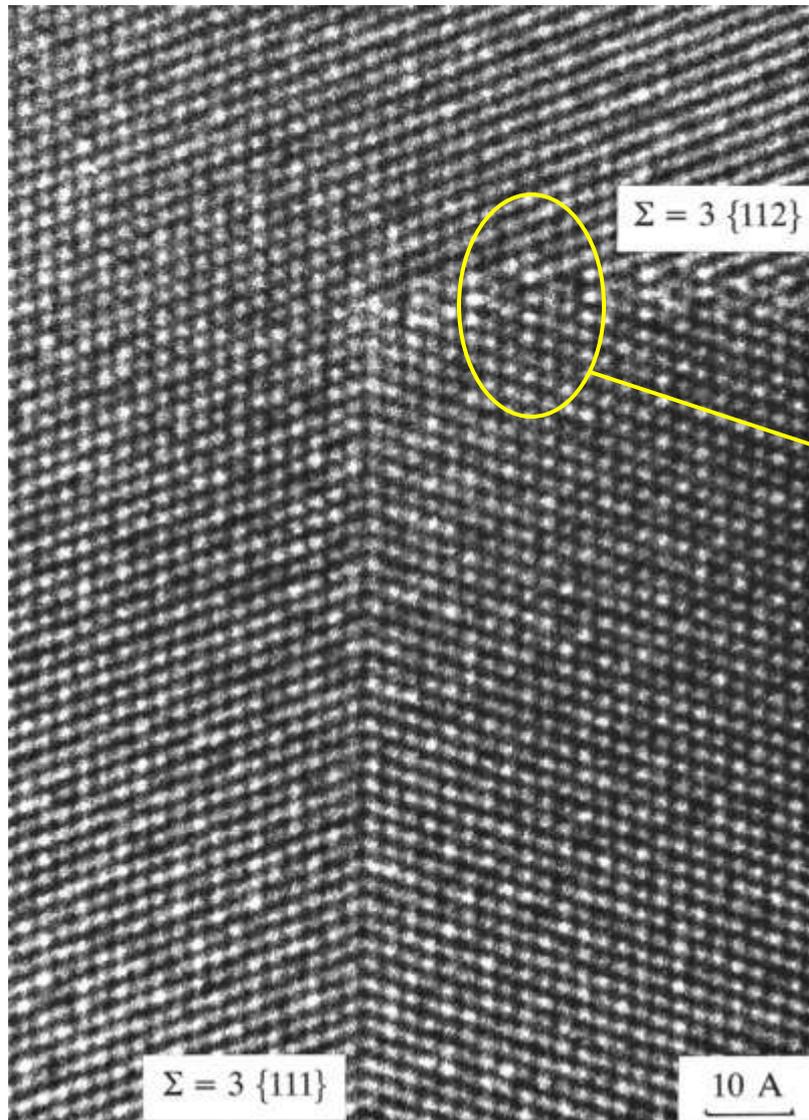
moyenne de  
telles mailles

maille moyenne à  
l'interface (*crystal supérieur*)

maille moyenne à  
l'interface (*crystal inférieur*)

# ⇒ JOINTS DE COÏNCIDENCE : TEST DE 'MODÈLES / POTENTIELS ATOMIQUES'\*

## Joint incohérent $\Sigma 3$ (macle {112}) dans Al



[J.M. PÉNISSON et al., *Phil. Mag. Letters* 64, 5, (1991), 277-283]

\* si astigmatisme 3<sup>ème</sup> ordre négligeable



## II.1.2.c) Détection / Visualisation de nano-hétérogénéités

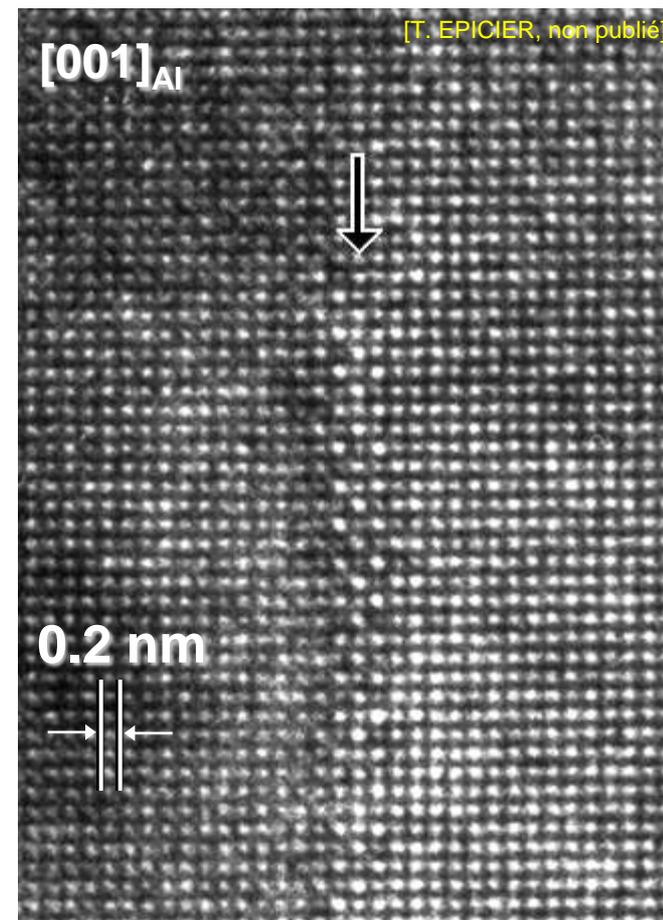
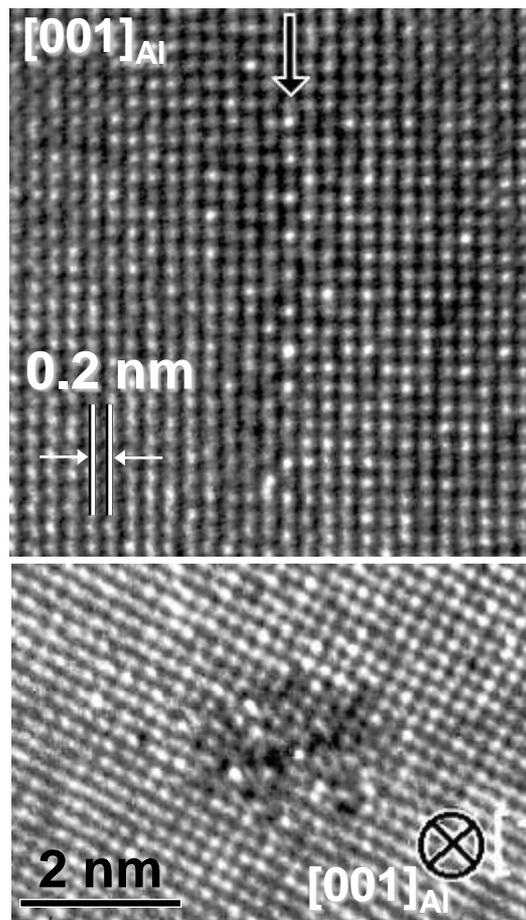
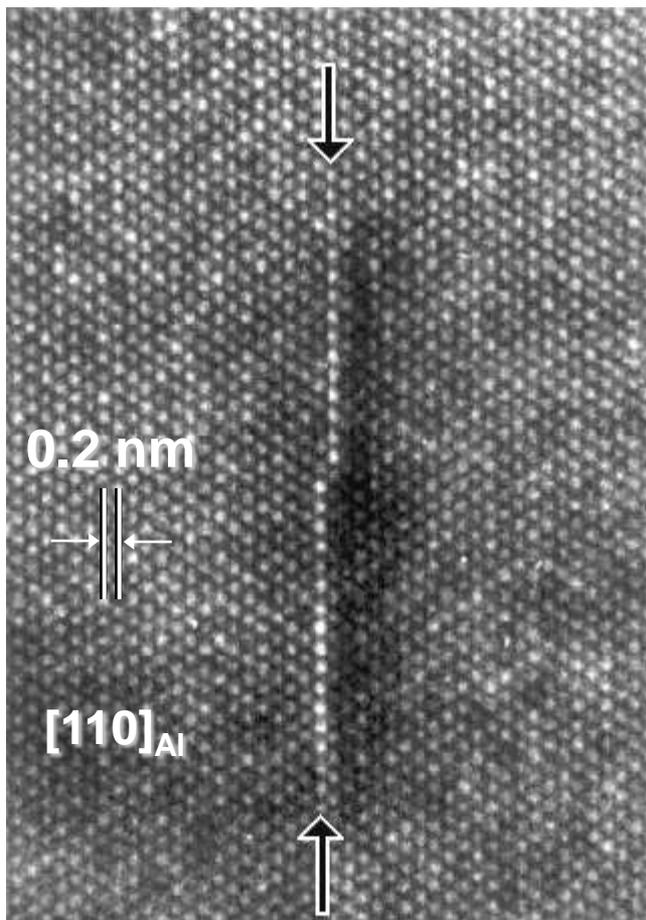
### ◆ Amas et zones 'Guinier-Preston'

[A. GUINIER, *Ann. Phys.* 12, (1938), 161,  
G. D. PRESTON, *Phil. Mag.* 26, (1938), 855]

Al - 1.84% Cu

Al - 0.9% Cu, 1.4% Mg

Al - 6061



[M. KARLIK et al., *Acta Mater.* 46, (1998), 1817-1825]

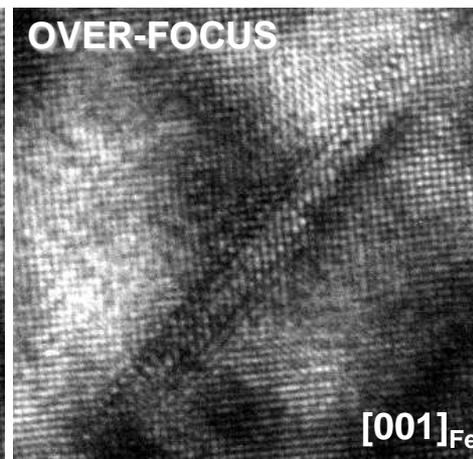
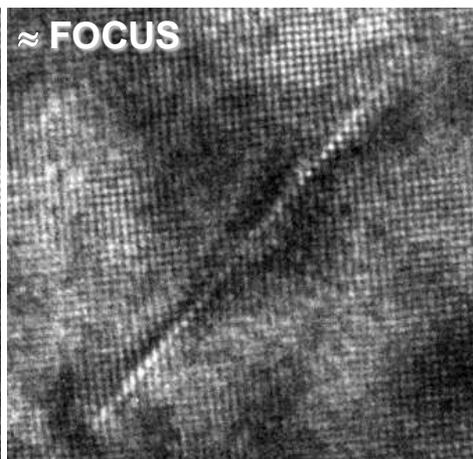
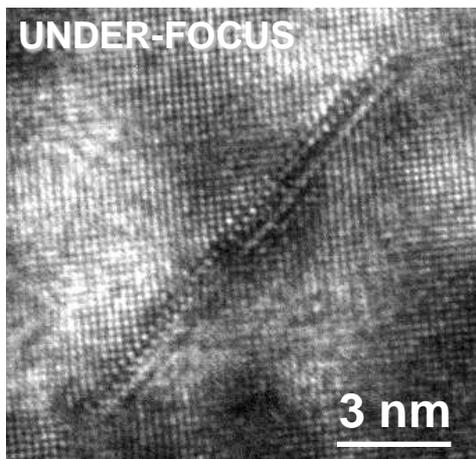
[A. CHARAÏ et al., *Acta Mater.*, 48, (2000), 2751]

détection AISÉE de plaquettes / disques (amas) de dimensions nanométriques

◆ En dehors des alliages d'aluminium...

[É. COURTOIS, thèse INSA (2005)]

plaquettes  
Mono-  
atomiques  
NbN dans un  
acier modèle  
(5' à 650°C) Fe  
- Nb 843 ppm  
- C 59 ppm  
- N 64 ppm



$\delta f = -90 \text{ nm}$

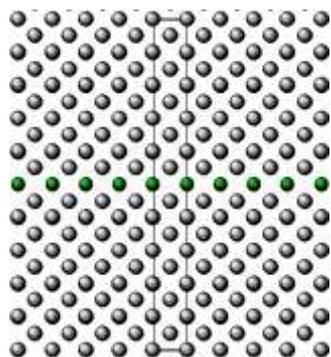
$-60 \text{ nm}$

$+45 \text{ nm}$

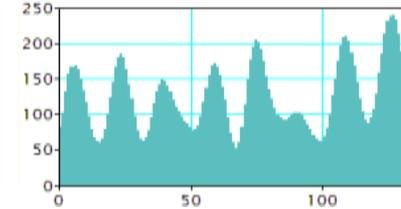
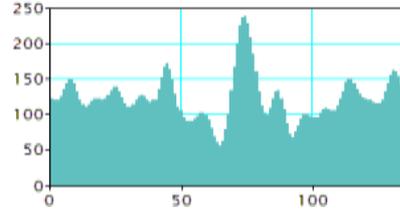
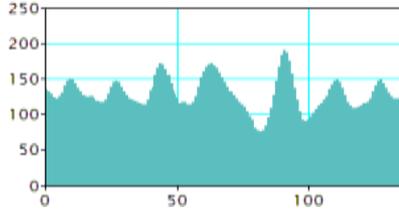
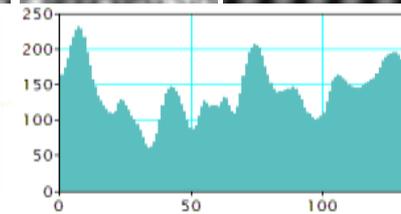
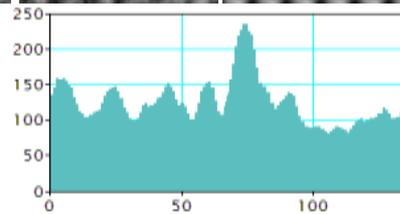
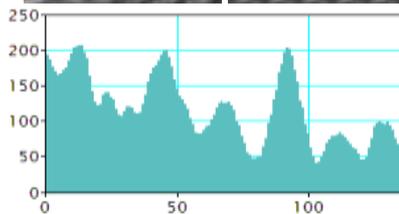
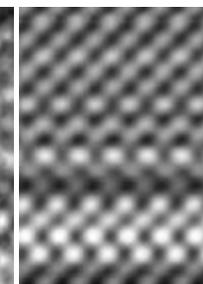
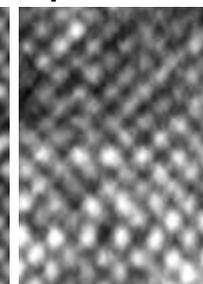
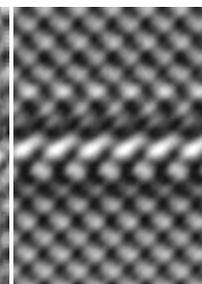
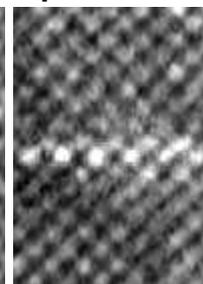
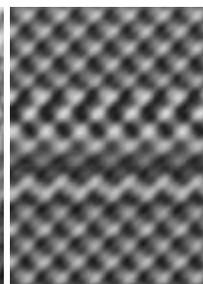
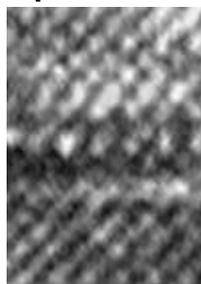
experimental / simulation

experimental / simulation

experimental / simulation



'modèle':  
substitution du  
Fe → Nb  
dans un plan  
(001)  
(pas d'atomes  
métalloïdes, aucune  
relaxation atomique)



épaisseur :  
20 nm Fe +  
20 nm 'plaquette'

profil moyen à  
travers le défaut

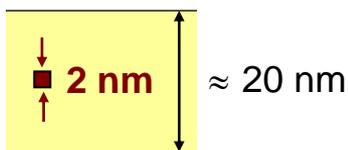
expérimental

simulation

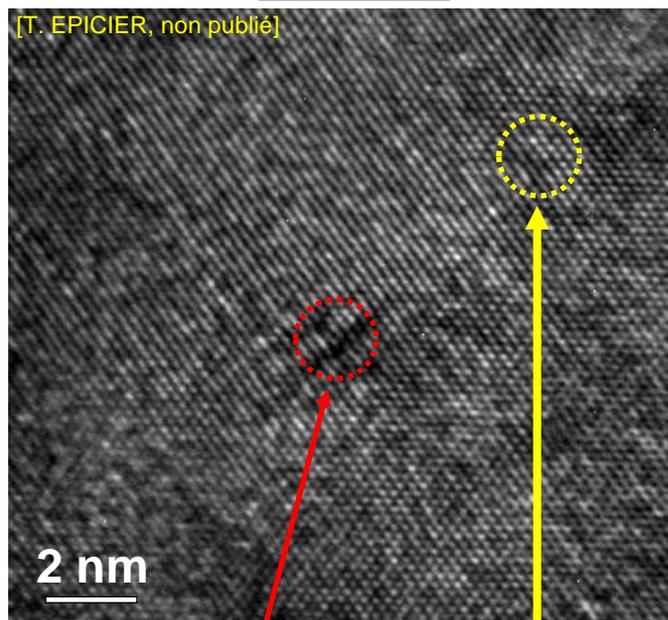
## ◆ Détection d'amas et de défauts ponctuels ?

**Exemple :**  
**Cr dans Cu**

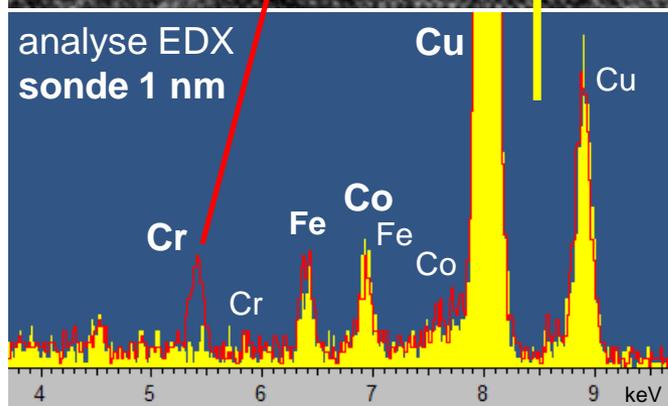
revenu 450°C



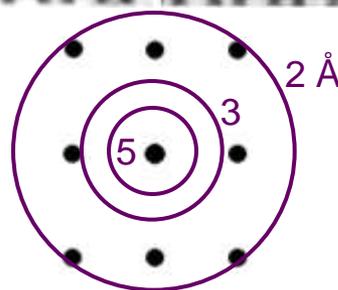
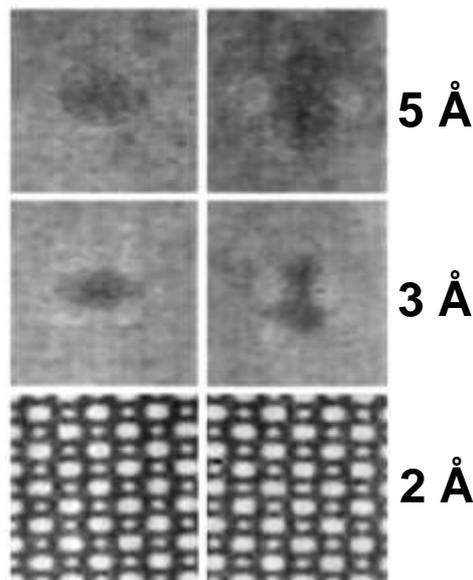
[T. EPICIER, non publié]



analyse EDX  
sonde 1 nm



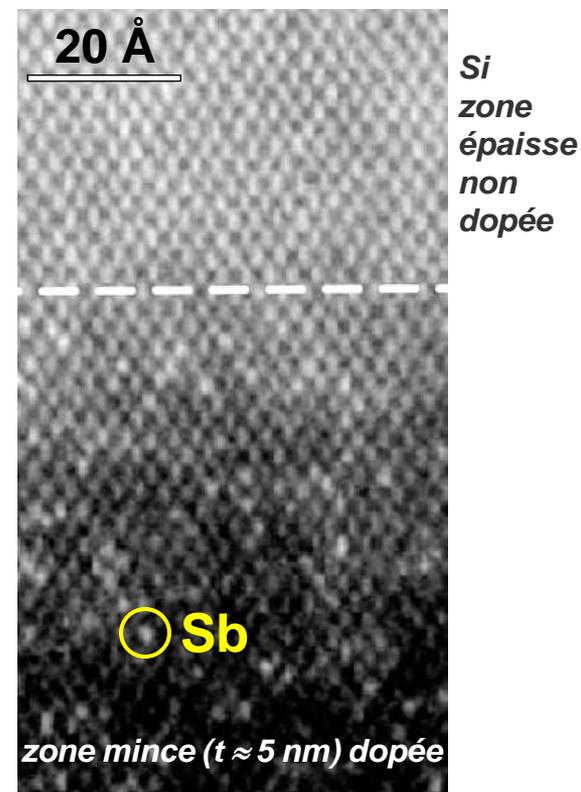
TiO<sub>2</sub> rutile [010]  
interstitiel lacune  
(reconstruits)



simulations à 500 kV,  
 $C_s = 3.5$  mm,  $\delta f_{\text{Scherzer}}$

[L.A. BURSILL, S.G. JUN, *Optik*,  
66, 3, (1984), 251-276]

**STEM-HAADF en contraste de 'Z atomique' :**  
**défauts ponctuels dans Si dopé à l'antimoine**

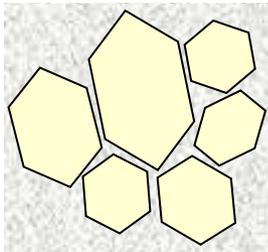


[P.M. VOYLES et al.,  
*Ultramicrosc.* 96, (2003), 251]

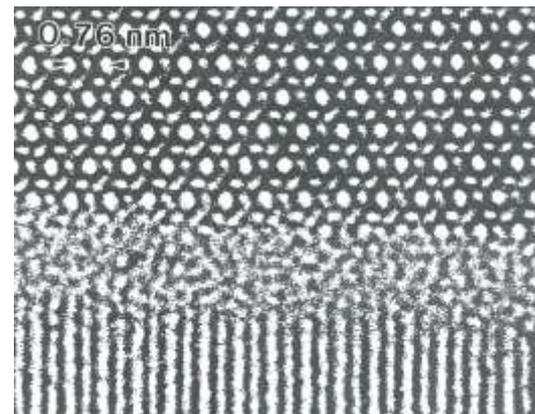
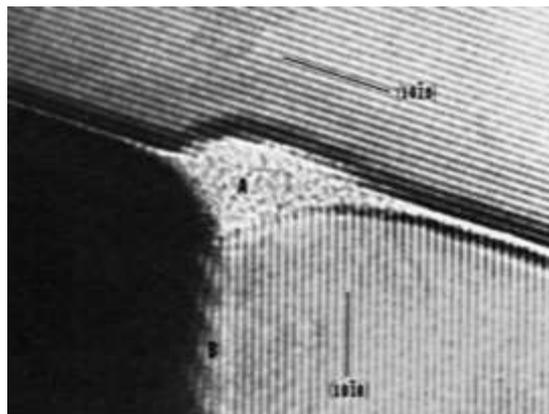
⇒ Détection en MET(HR) POSSIBLE mais **STEM-HAADF PLUS PROMETTEUR...**

## ◆ Films non-cristallins intergranulaires (cas des céramiques)

grains mouillés par un film liquide à haute température



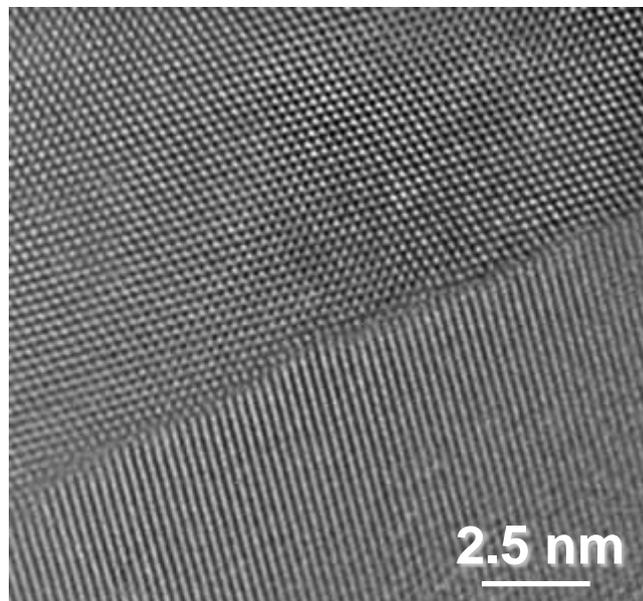
[D.R. CLARKE, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987), 15-22]



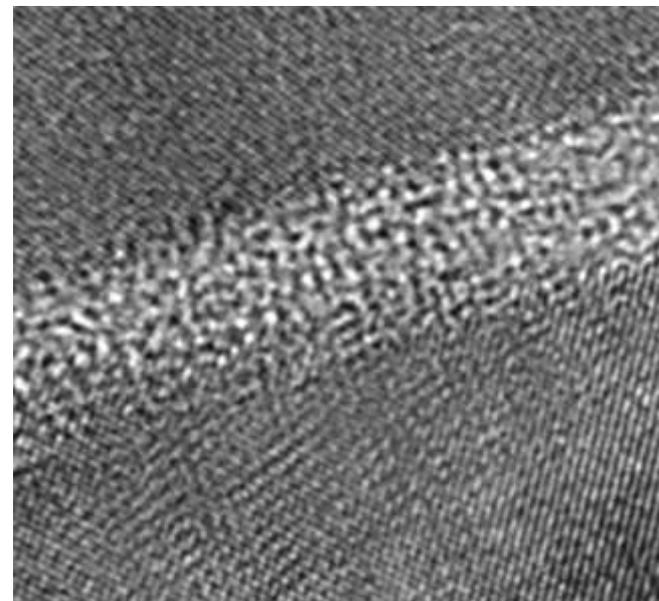
$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

[J. DOUIN et al.,  
*Mat. Chem. & Phys.* 32, (1992),  
77-85]

*refroidissement lent* (300°C/h.)



*trempe à l'air*



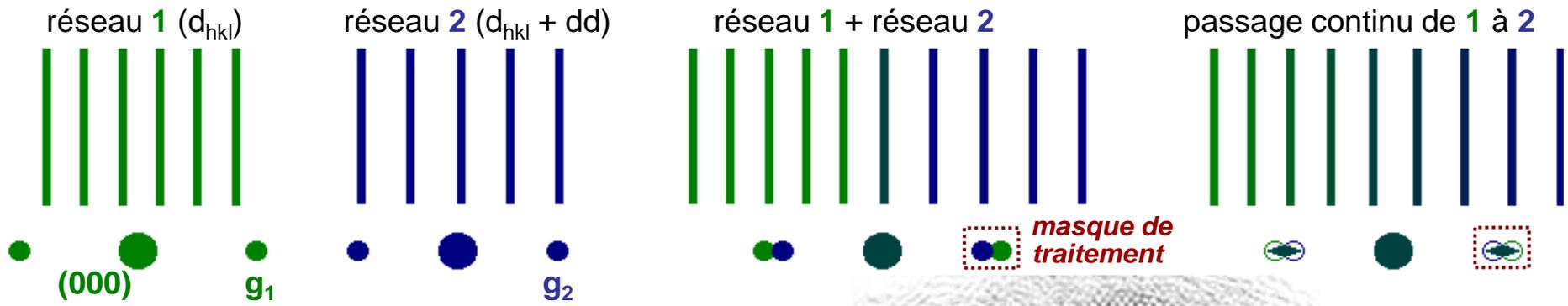
$\text{ZrO}_2$  (3Y-TZP) +  
0.5 wt. %  $\text{SiO}_2$

5 h. à 1450°C

[L. GREMILLARD et al., *J. Eur. Cer. Soc.* 25, (2005), 875-882]

## II.1.2.d) Évaluation de déformations locales (nanométriques)

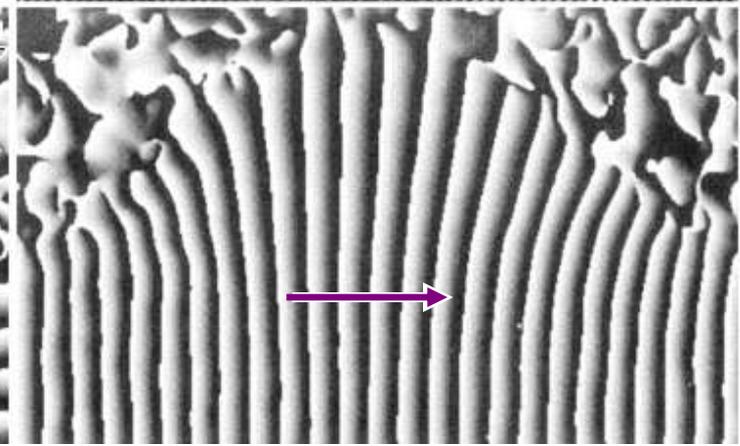
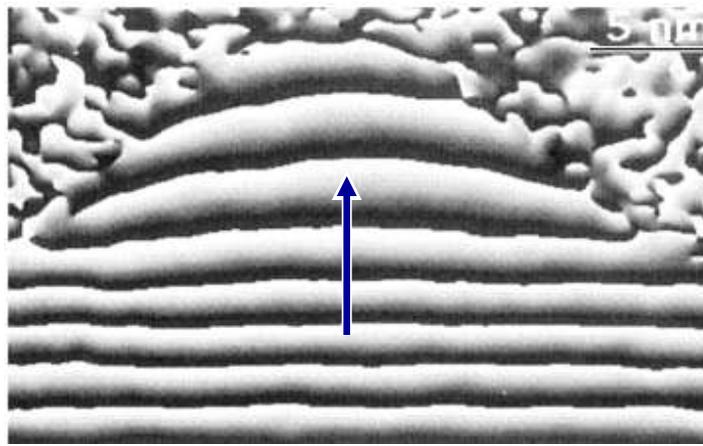
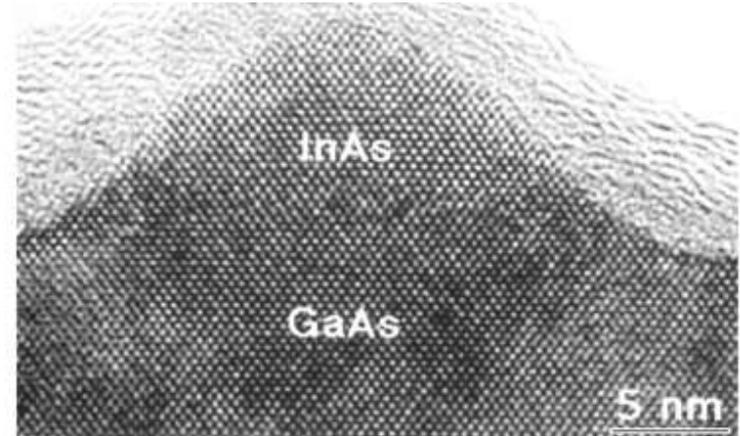
◆ méthode des images de phase (**G**eometrical **P**hase **A**nalysis) [M.J. HYTCH et al., *Ultramicrosc.* 74, (1998), 131]



### Illustration : puits quantique InAs / GaAs [110]

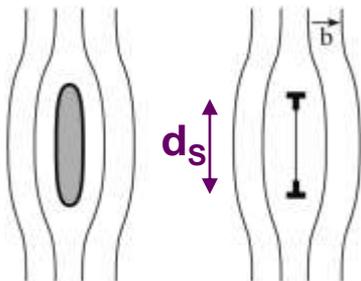
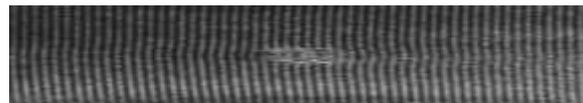
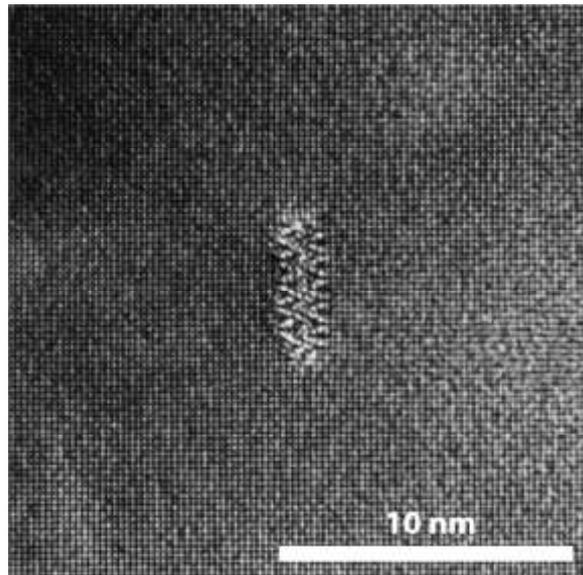
[G. ADE, R. LAUER, *Ultramicrosc.*, 77, (1999), 177]

cartes des déplacements atomiques  
 parallèlement et perpendiculairement  
 à la direction de croissance



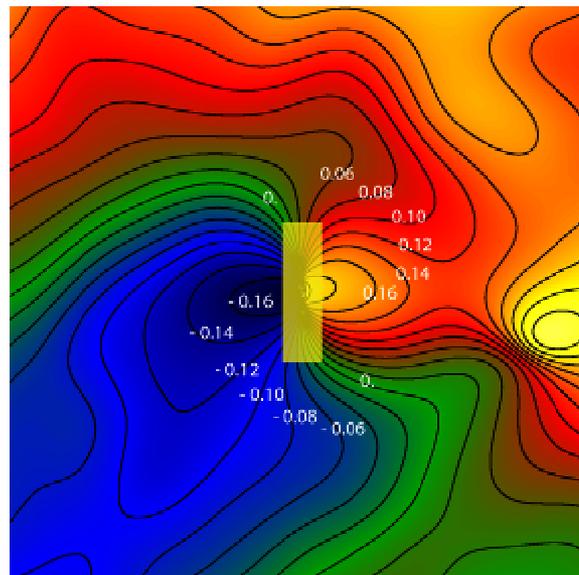
## ◆ Champs de déformation autour de précipités

$\beta'$  Al-Mg-Si dans Al (6xxx)

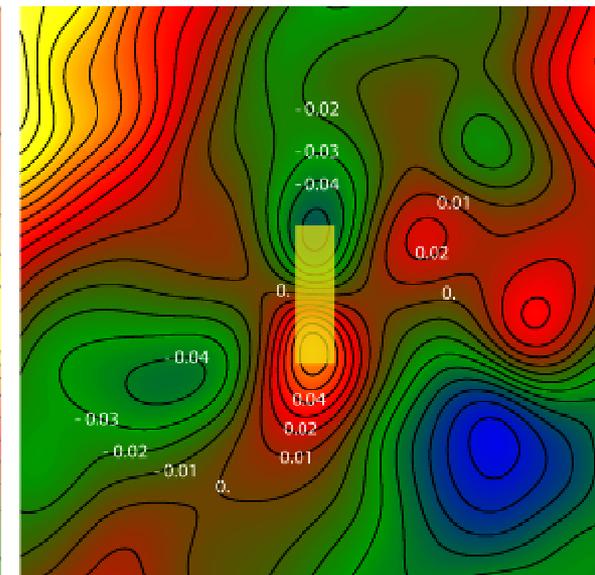


EXP.

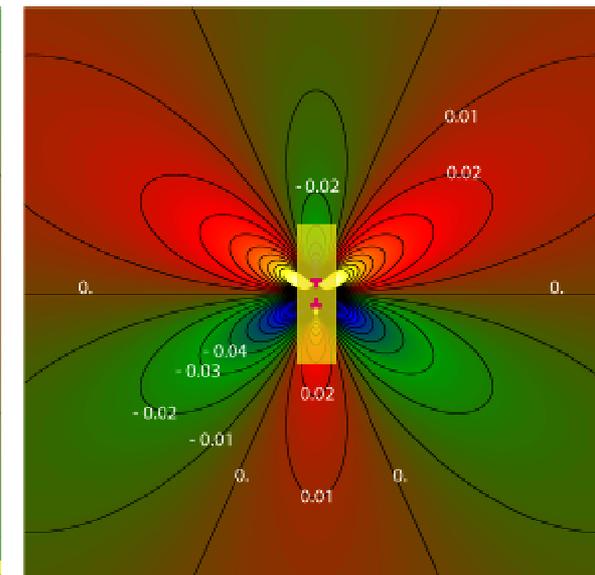
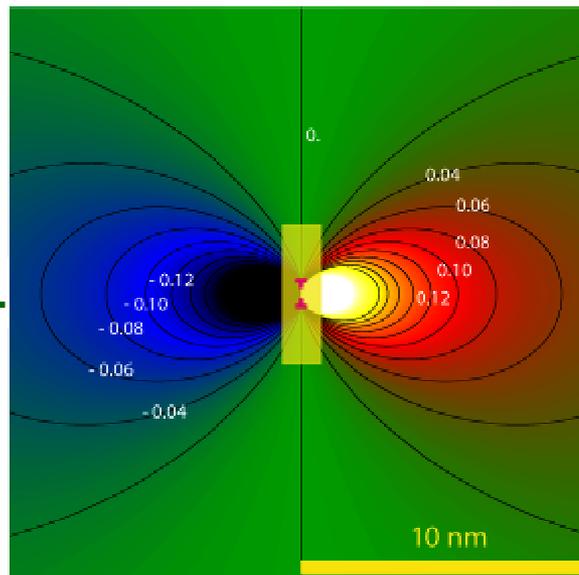
déplacement  $U_x$



déplacement  $U_y$



simul.

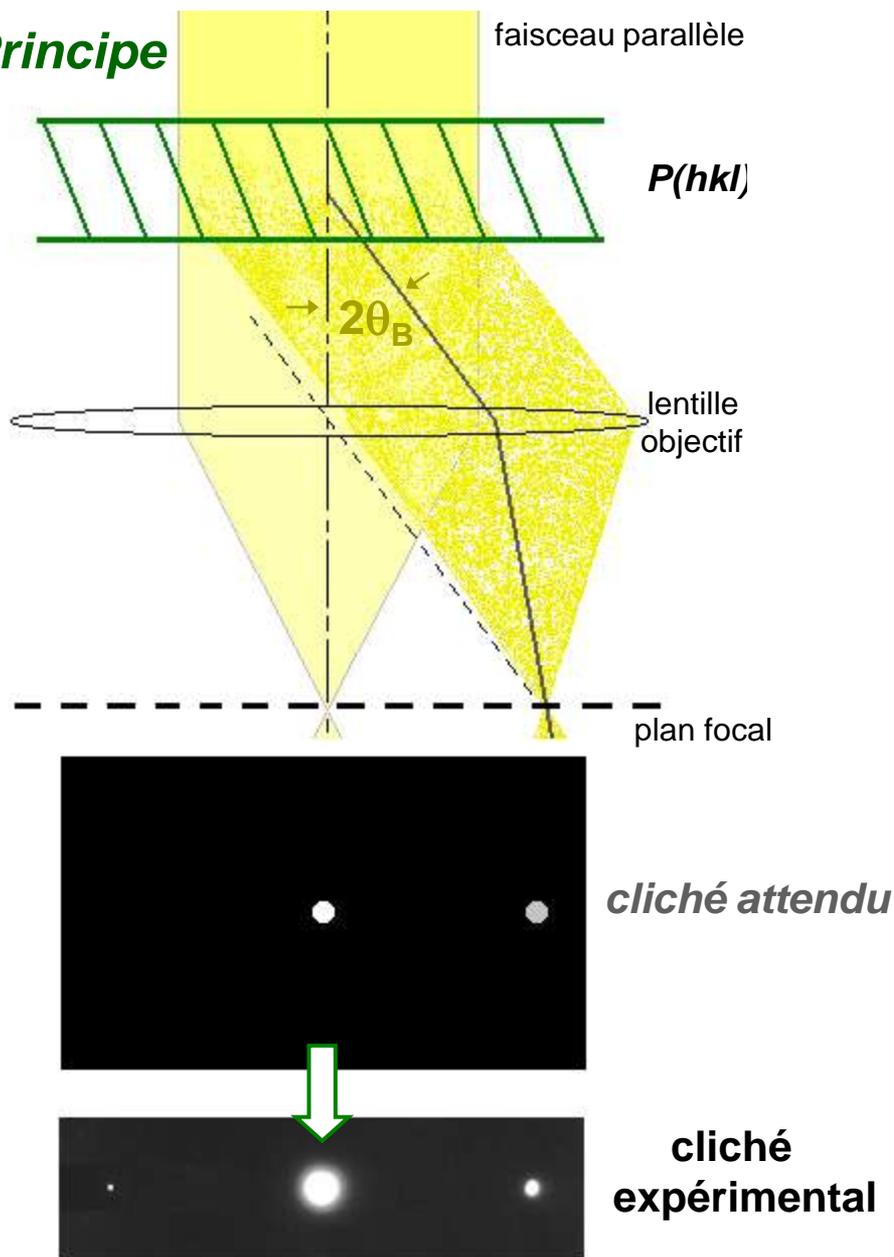


description possible des précipité  
comme des dipôles de dislocation

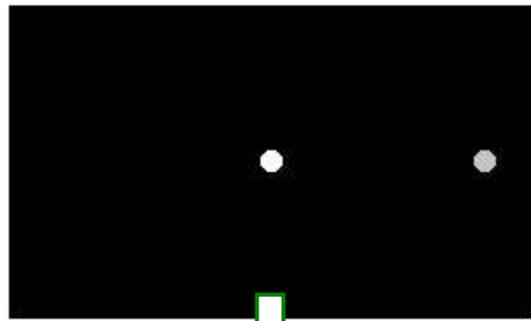
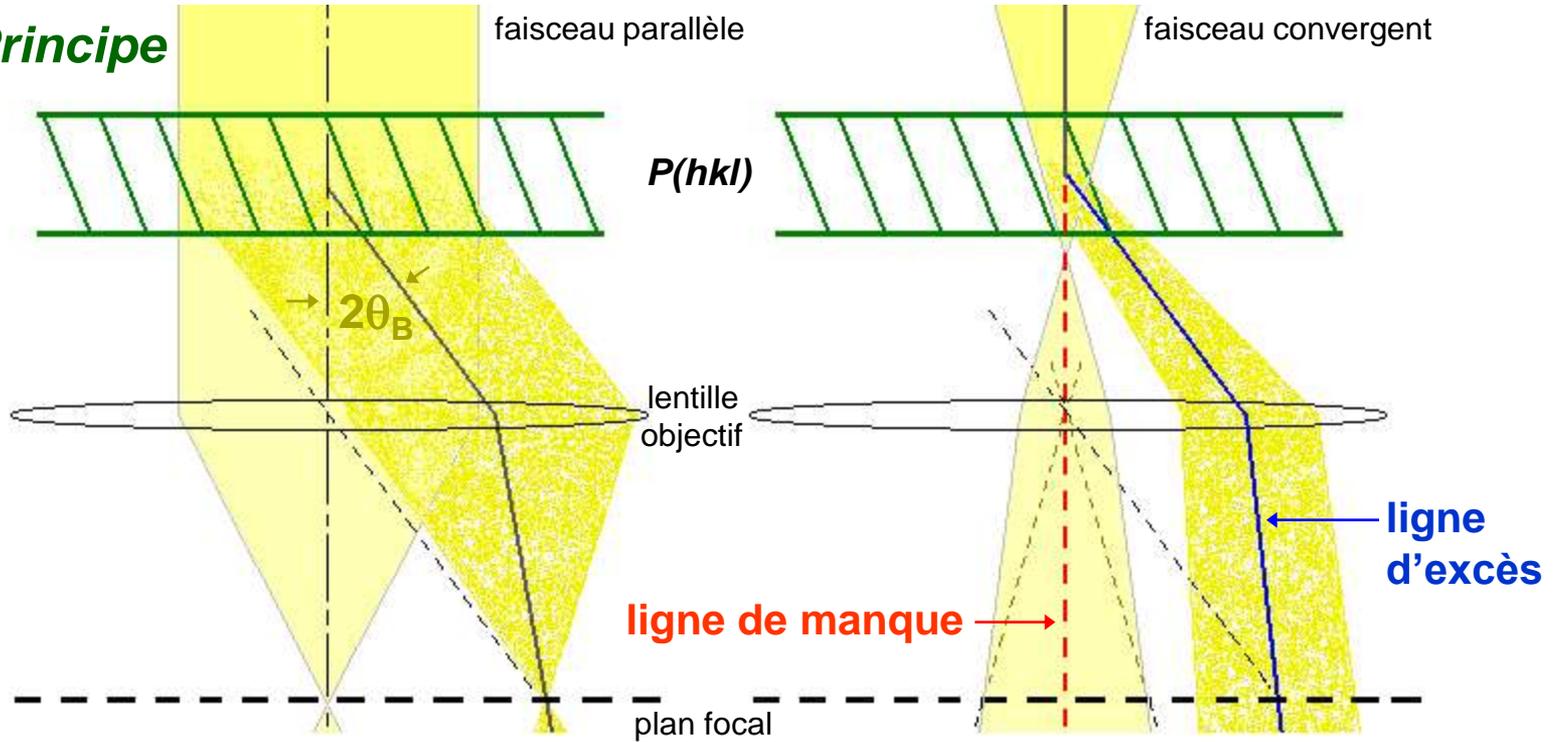
[J. DOUIN CEMES-Toulouse, P. DONNADIEU  
SIMAP Grenoble, J. DOUIN et al., *Mat. Sci. &  
Engineer. A* 319-321, (2001), 270-273]

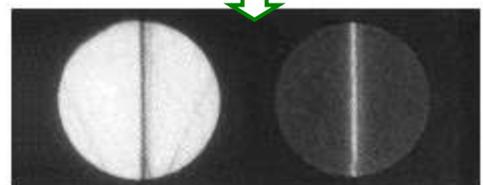
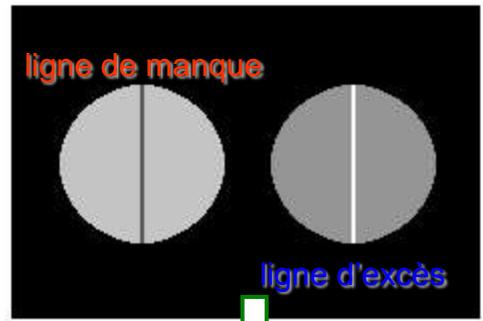
# II. Microscopie Électronique en Transmission.....II.1. Imageries.....II.1.3. Diffraction Électronique

## II.1.3.a) Principe



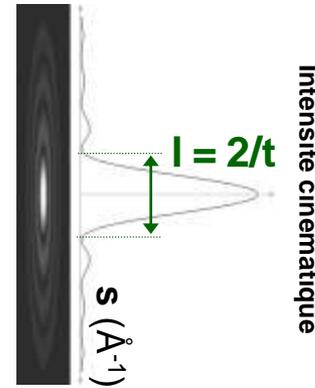
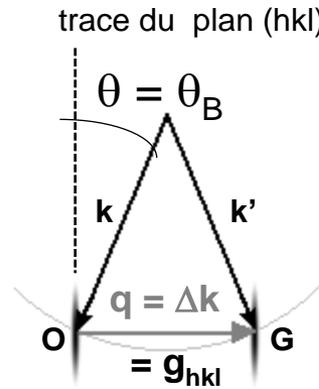
## II. Microscopie Électronique en Transmission.....II.1. Imageries.....II.1.3. Diffraction Électronique

**II.1.3.a) Principe**

*cliché attendu*

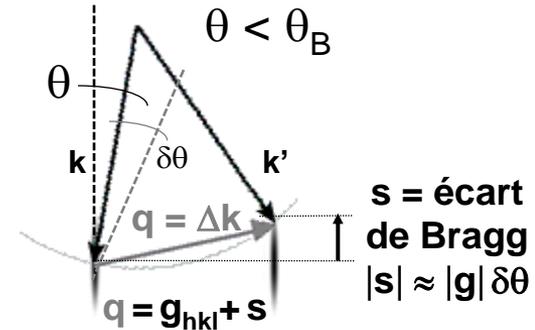
**cliché expérimental**


## II.1.3.b) APPLICATIONS

### ◆ Diffraction CONVENTIONNELLE (Selected Area Diffraction S.A.D.)



Intensité cinématique



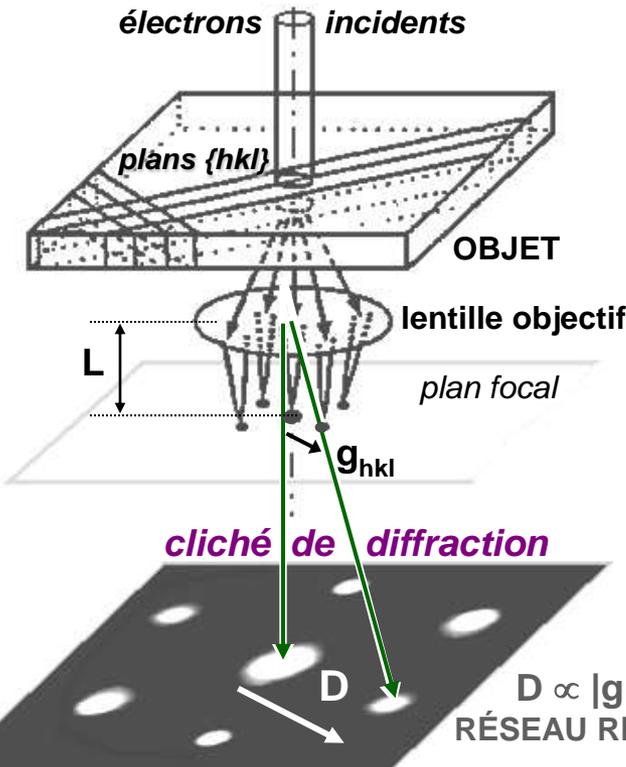
$s = \text{écart de Bragg}$   
 $|s| \approx |g| \delta\theta$

#### IDENTIFICATION de PHASES

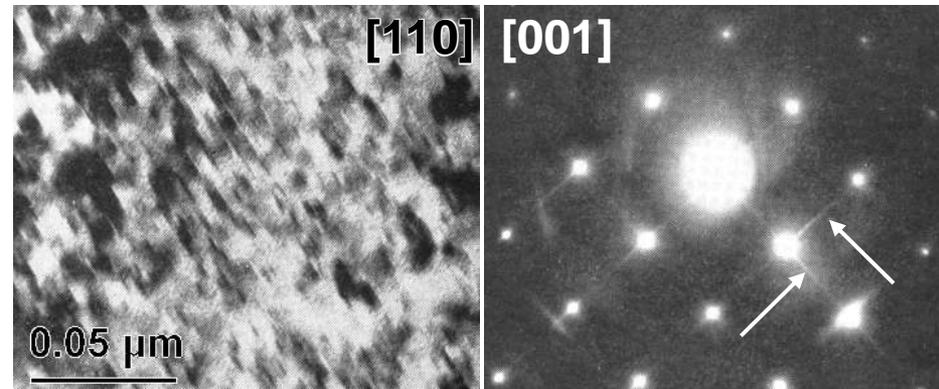
$$D = \frac{L\lambda}{d_{hkl}} = \frac{K}{d_{hkl}}$$

$K = L\lambda$  : constante du microscope

#### EFFETS de FORME



Al - 4% Cu, 16 h. à 130°C

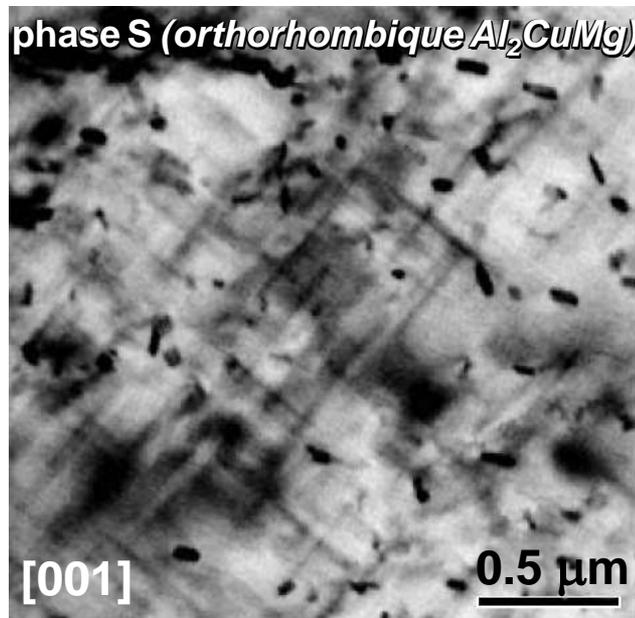


[R.B. NICHOLSON, J. NUTTING, *Phil. Mag.*, 3, (1958), 531]

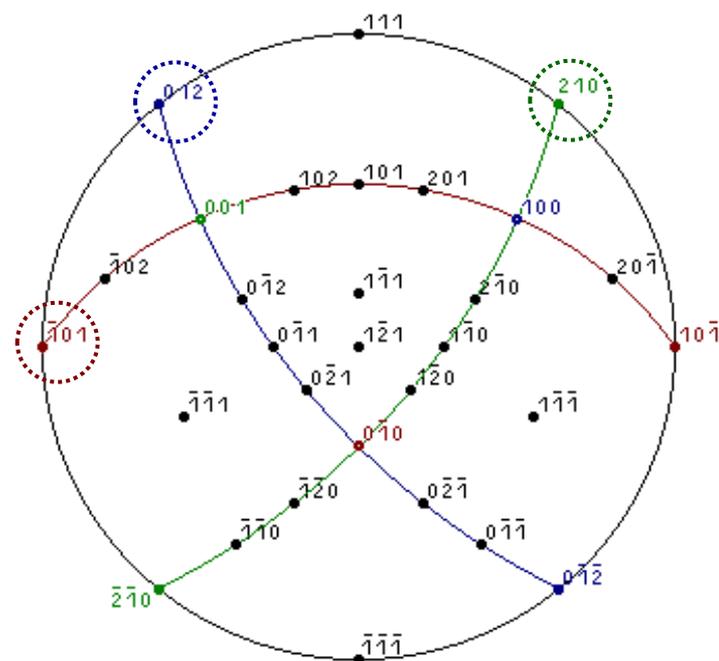
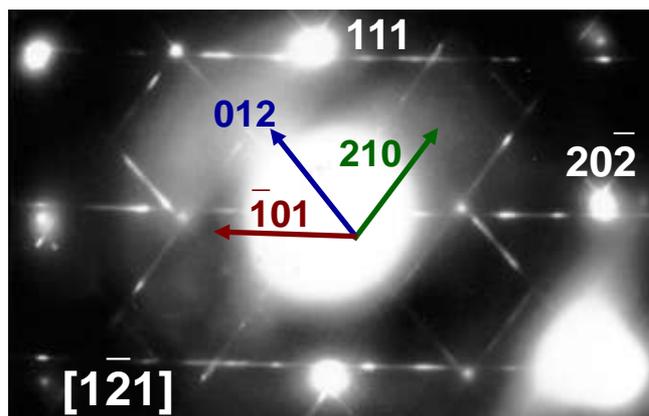
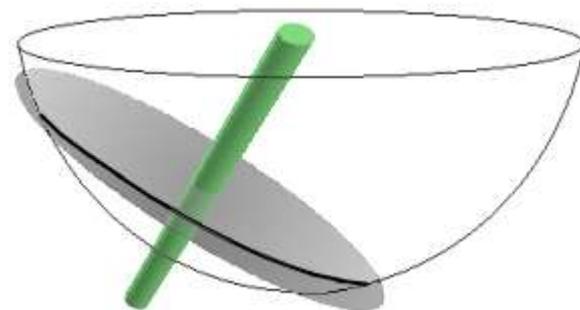
## EFFETS de FORME (bis) : précipitation en aiguilles orientées $\langle 100 \rangle$ dans Al

Al - 4.2% Cu - 1.5% Mg, 270°C

phase S (orthorhombique  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ )



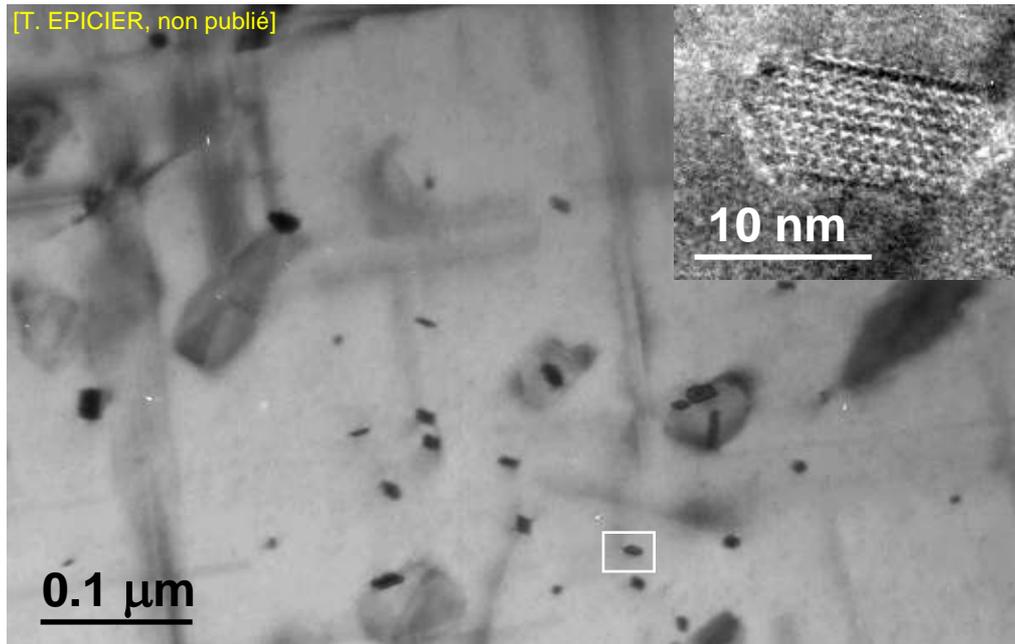
nœuds du réseau  
réciproque = **DISQUES**  
(intersections avec la  
sphère d'Ewald  $\approx$  droites)



intersection des DISQUES diffus  
(plans  $\{100\}$ ) avec la zone  $[1-21]$

## RELATIONS D'ORIENTATION

**EXERCICE :** d'après les données de la littérature ci-dessous, identifier la structure des précipités de type  $\beta'$  observés dans l'alliage d'Al 6061 vieilli 1 h. à 300°C, sachant que l'orientation de la matrice d'aluminium (cfc,  $a = 0.405$  nm) est [001].



In the case of the ternary Al-Mg-Si alloys without excess of Si, previous TEM works [1-3] showed that the precipitation sequence is rather well established and can be described as follows: supersaturated solid solution  $\rightarrow$  GP zones  $\rightarrow$  needle-shaped precipitates aligned along  $\langle 100 \rangle$  directions of the matrix and coherent with the matrix along their major axes ( $\beta''$  phase)  $\rightarrow$  rod-shaped precipitates semi-coherent with the matrix ( $\beta'$  phase)  $\rightarrow$  plate-shaped equilibrium precipitates ( $\beta$  phase of  $Mg_2Si$  composition). However, when the alloy contains a small addition of Cu, this sequence is more complicated, as was demonstrated in a previous work using conventional and high-resolution transmission electron microscopy (CTEM and HRTEM) [4]. In an alloy containing 0.25 wt% Cu, it was shown that two different types of metastable  $\beta'$  precipitates, designated  $\beta'_I$  and  $\beta'_{II}$ , may coexist during ageing at approximately 300°C. The  $\beta'_I$  precipitate possesses a hexagonal structure ( $a = 0.705$  nm,  $c = 0.405$  nm) and forms typically in the pseudo-binary Al-Mg-Si alloys, as was first shown by Jacobs [3] and later confirmed by other authors [5, 6]. The  $\beta'_{II}$  precipitate also possesses a hexagonal structure ( $a = 1.04$  nm,  $c = 0.405$  nm) identical to the  $\lambda'$  or  $Q'$  phase observed in the quaternary Al-Mg-Si-Cu alloys [7-9].

d'après [V. MASSARDIER, T. EPICIER and P. MERLE, *Acta mater.* 48, (2000), 2911-2924]

- Compléments de BIBLIOGRAPHIE : [U. DAHMEN, *Ultramicrosc.* 30, 1-2, (1989), 102-115]

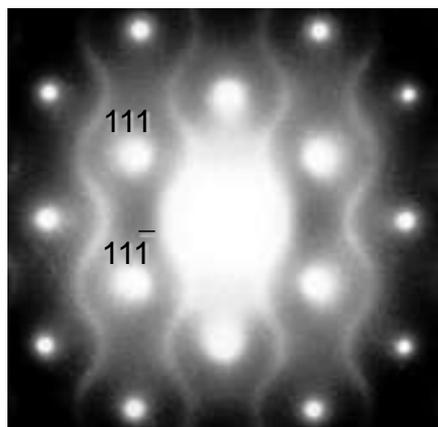
[C. CAYRON, *Acta Cryst.* A62, (2006), 21-40]

[E. CONFORTO, D. CAILLARD, *Acta Materialia* 55, (2007), 785-798] A62 A62

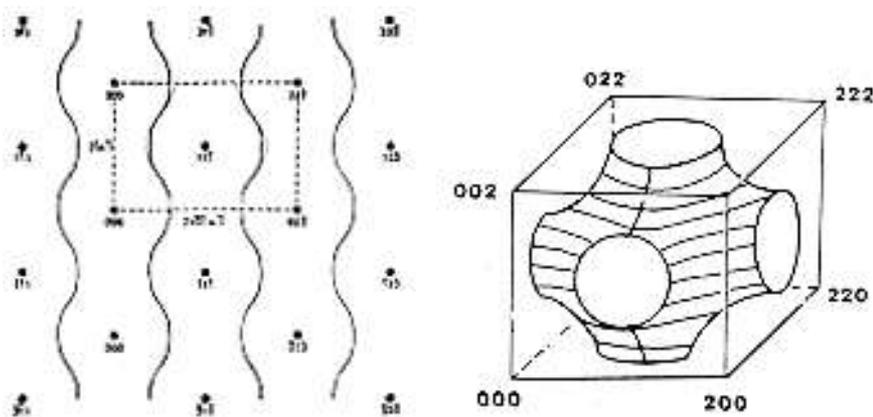
## STRUCTURES ORDONNÉES

Ordre-Désordre dans les Matériaux, École CNRS Aussois, Éd. de Physique, (1984)]

Ordre à courte distance : carbure de vanadium sous-stoéchiométrique  $VC_{\approx 0.75}$  (structure CFC type Na-Cl)



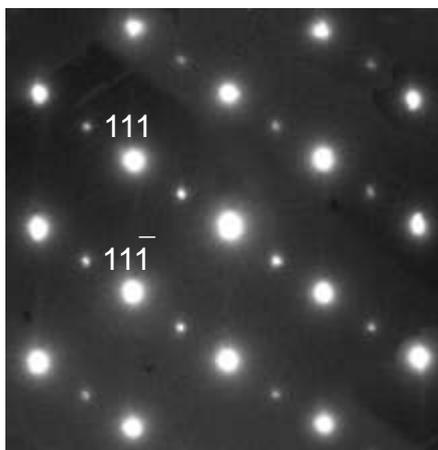
azimut  $[110]$



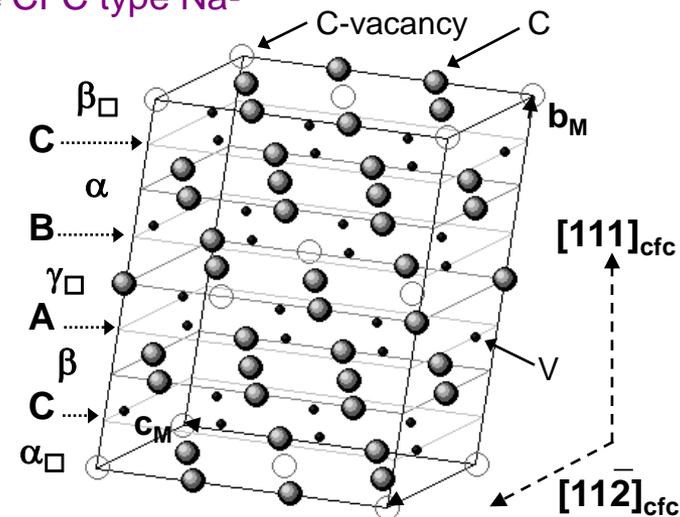
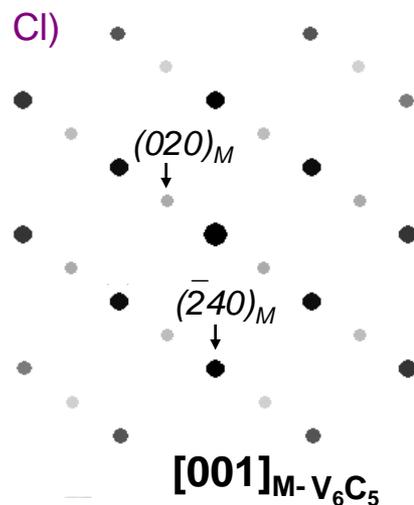
surface d'iso-intensité diffuse

d'après [M. SAUVAGE, E. PARTHÉ, *Acta Cryst.*, A28, (1972), 607-616]

Ordre à longue distance : carbure de vanadium  $V_6C_5$  (structure CFC type Na-Cl)

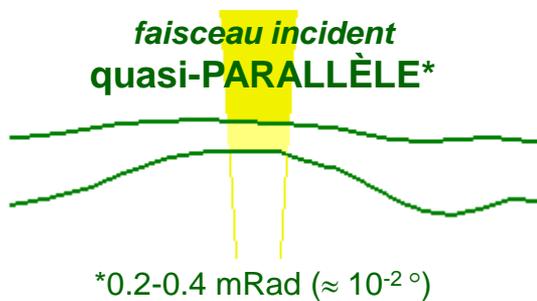


azimut  $[110]$



[T. EPICIER, p. 297-327 dans "The Physics and Chemistry of Carbides; Nitrides and Borides", NATO ASI Series, 185, (1990)]

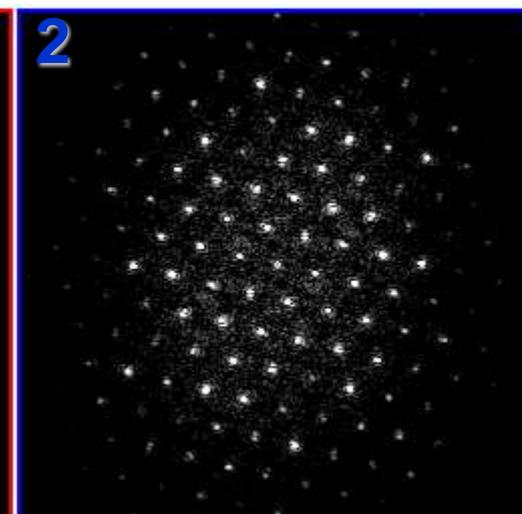
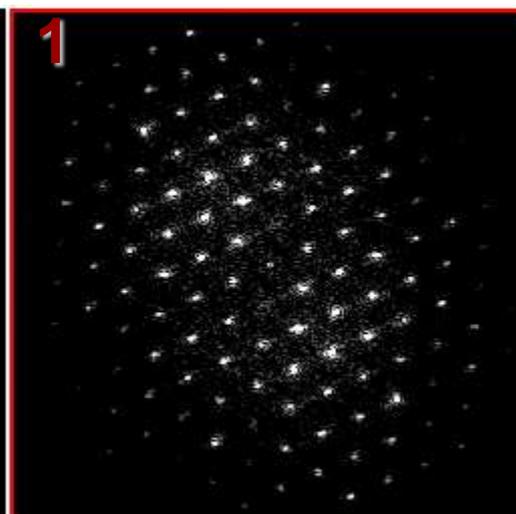
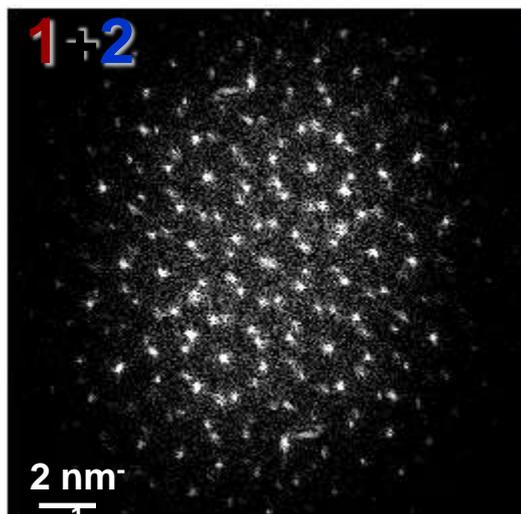
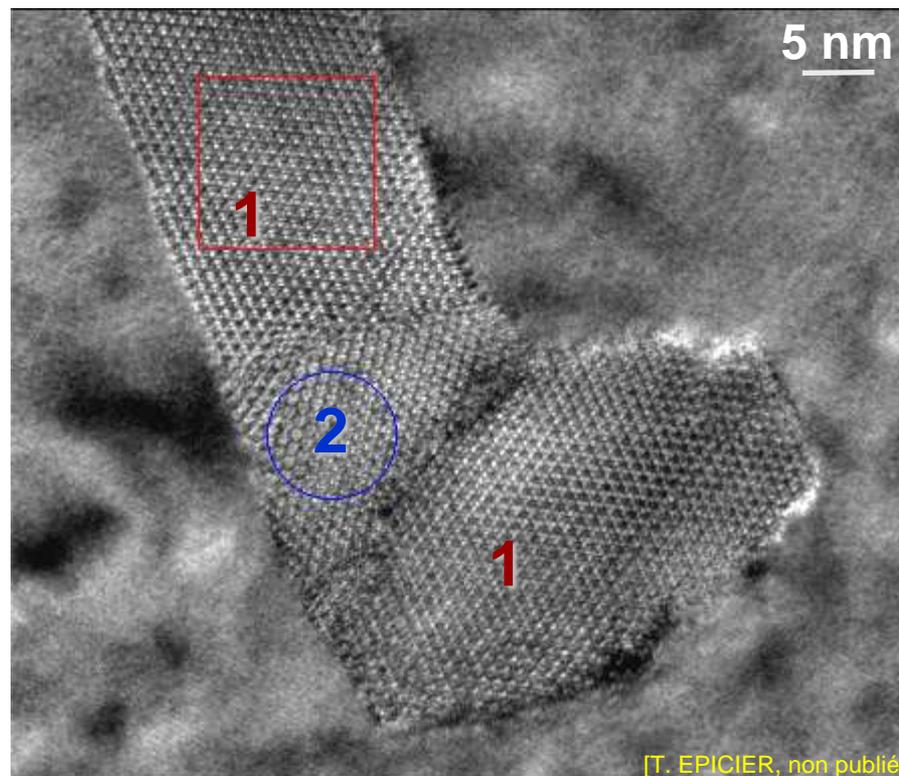
◆ **micro- ou nano-diffraction**



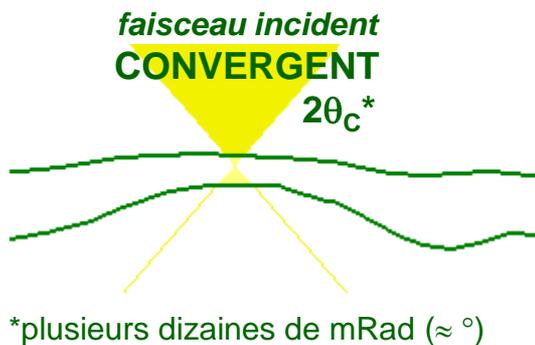
◆ **Remarque :**  
**nano-diffraction en METHR**

TF(image de plans) = 'taches' de diff.

particule  $\lambda'$ - $\text{Al}_x\text{Cu}_2\text{Mg}_{12-x}\text{Si}_7$   
(alliage d'aluminium 6016)



◆ **diffraction en FAISCEAU CONVERGENT** (*CBED : Convergent Beam Electron Diffraction*)  
 (*LACBED : Large Angle CBED*)



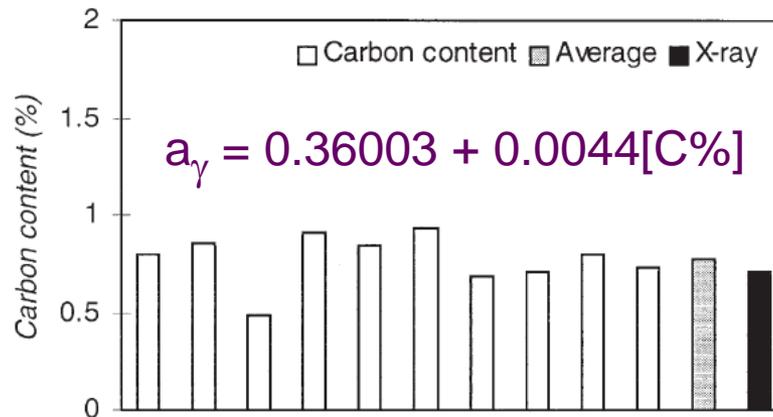
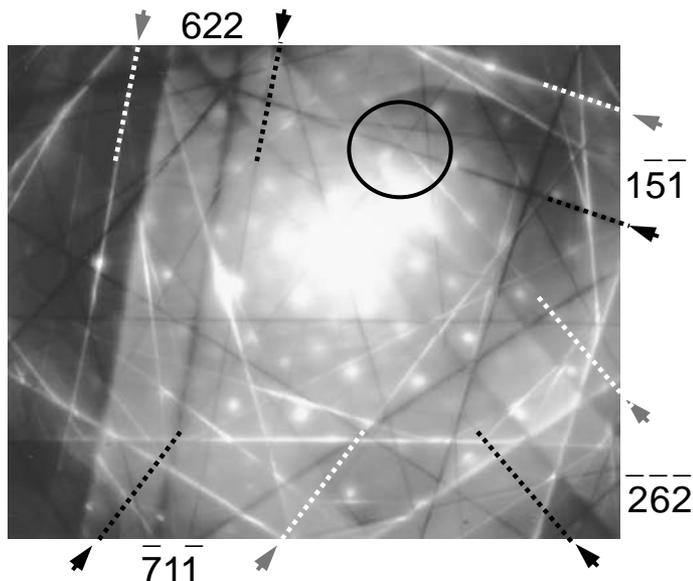
[J.P. MORNIROLI, *Diffraction Électronique en Faisceau Convergent à Grand Angle (LACBED)*, Ed. Soc. Fr. des Microscopies (Paris), 1998]

**CRISTALLOGRAPHIE (symétries),  
 MESURES de paramètres, CONTRAINTES,  
 DÉFAUTS cristallins**

◆ **Illustration 1 : Taux de carbone dans l'austénite résiduelle\***

mesures *angulaires* (lignes de Kikuchi) → mesures de paramètres → mesure de composition chimique

Acier témoin 0.01 wt. % C, austénitisation 1000°C + trempe [X-M. ZHANG, P.M. KELLY, *Mater. Charact.* 40, 3, (1998), 145-196]



**Précision attendue  $\approx 10^{-5}$  nm ( $\Delta a/a \approx 0.01\%$ )**

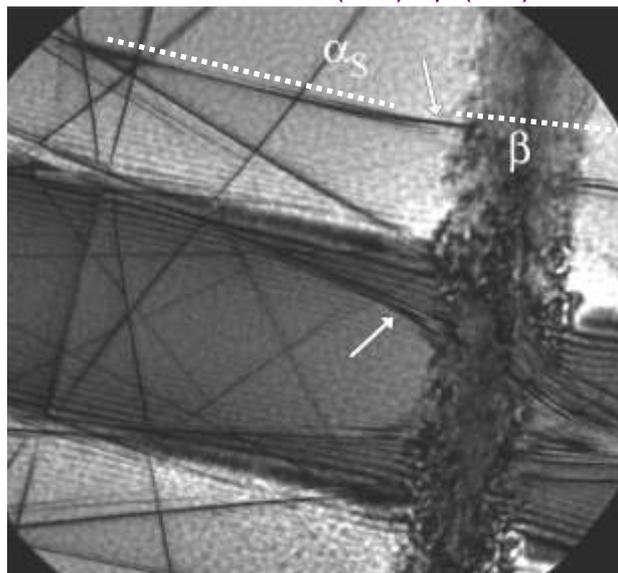
\*[A. KAMMOUNI et al., *Mater. Charact.* (2007), doi:10.1016/j.matchar.2007.11.003]

Lignes de Kikuchi (*faisceau  $\approx$  convergent*)

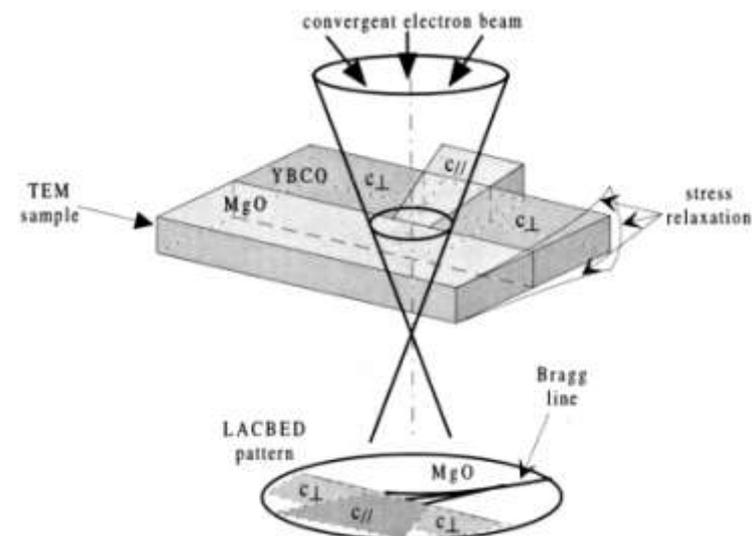
## ◆ Illustration 2 : Contraintes et Déformations Locales

contraintes (résiduelles,...) → déformations locales → variations angulaires (LACBED)

Interface  $\alpha$  secondaire (h.c.) /  $\beta$  (c.c.) dans Ta6V

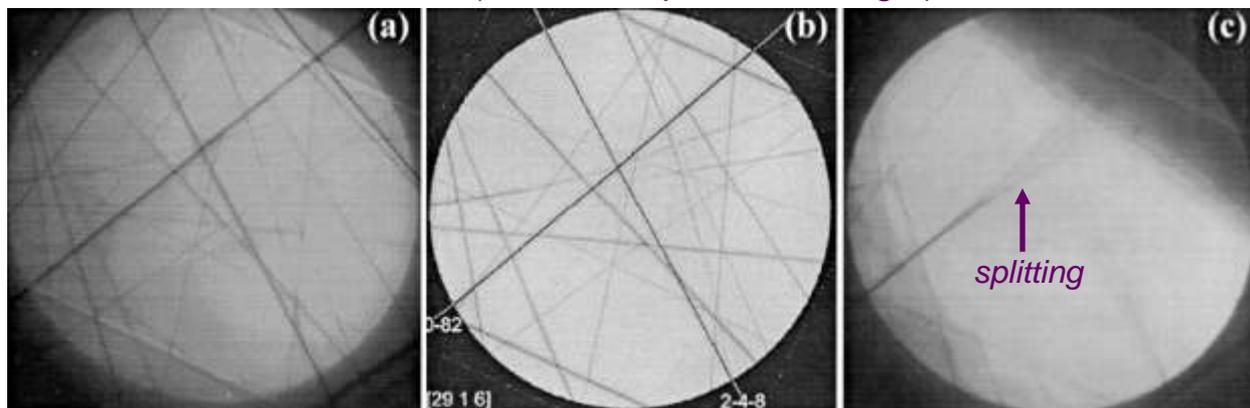


déviations angulaires de lignes  
LACBED (*déformation*)



[P. CASTANY, F. HOUELIER,  
CEMES (2007)]

Relaxation de contraintes (YBaCuO épitaxié sur MgO)



'bulk'

simulation

interface

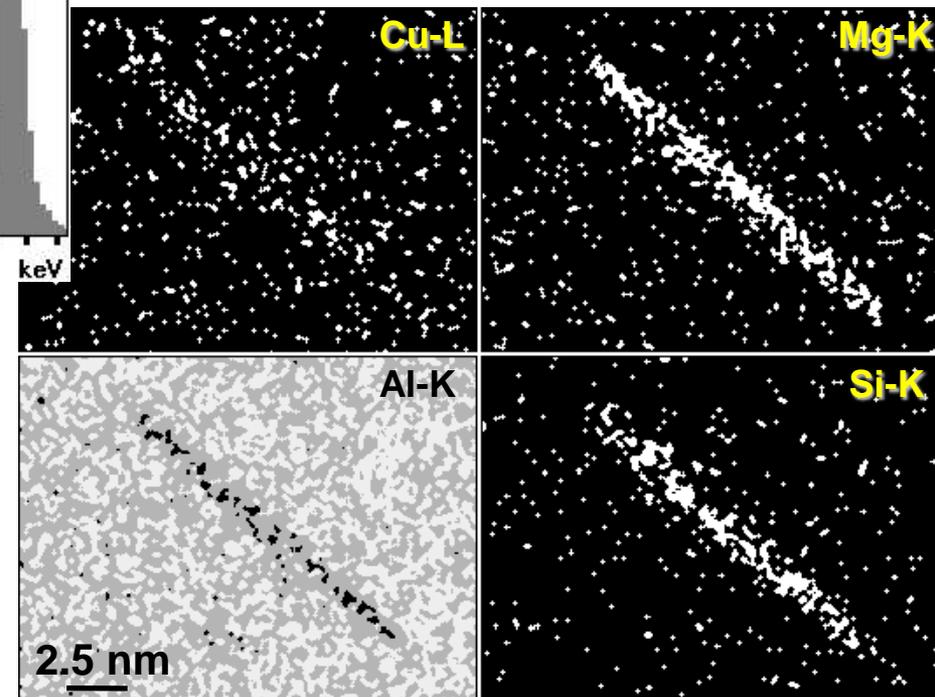
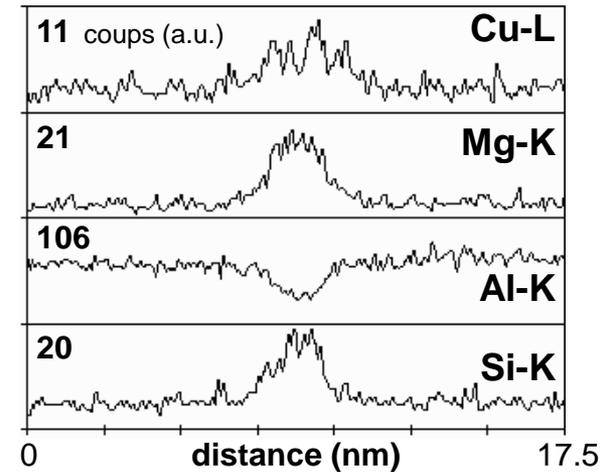
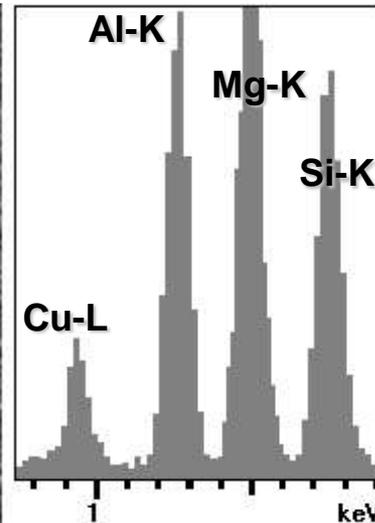
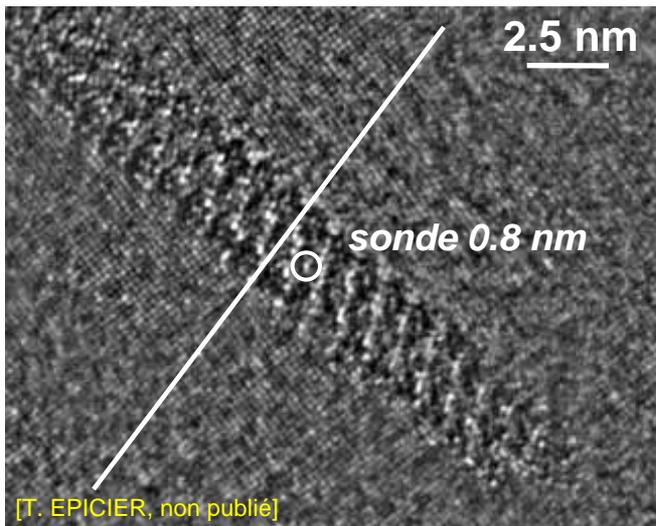
F. PAILLOUX, R.J. GABORIAUD, *Thin Solid Films* 368, (2000), 142-146

## II. Microscopie Électronique en Transmission...II.1. Imageries...II.1.4. Cartographies chimiques

### II.1.4.a) Cartographie EDX

Même principe qu'en MEB

résolution spatiale  $\approx$  nm (échantillon mince, MET 'FEG')



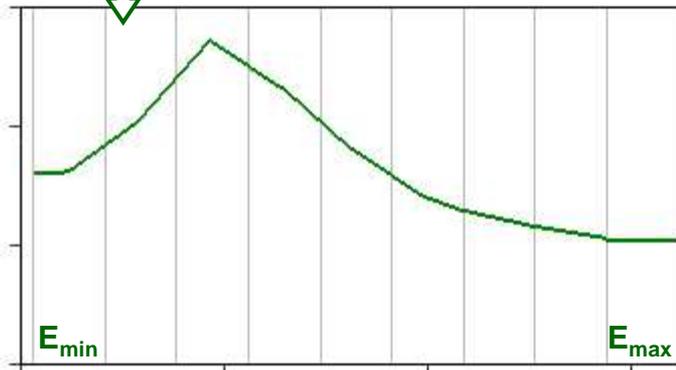
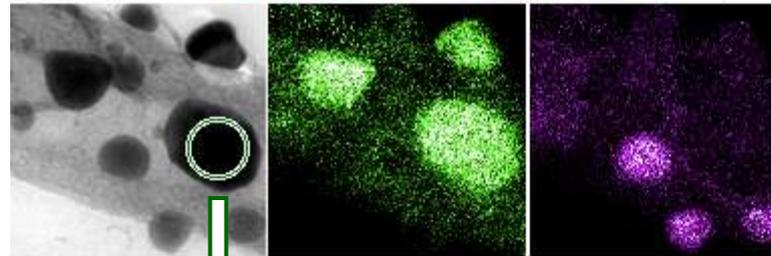
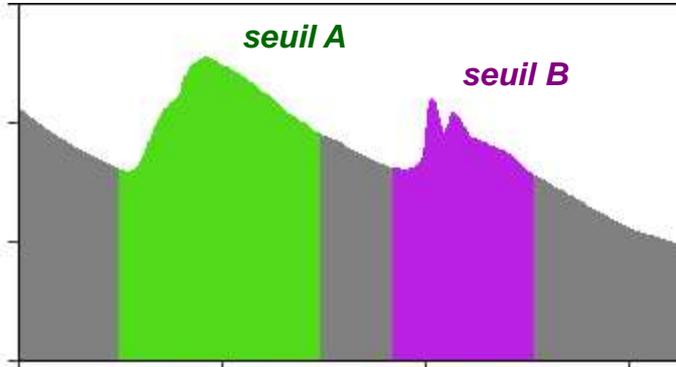
Nano-particule  $\beta'$ , dans un alliage Al-6061

## II.1.4.b) Imagerie Filtrée en Énergie : EFTEM (*E*nergy-*F*iltered *T*EM)

### ◆ Principe des "images-spectres"



prisme 'in-column'



reconstruction de spectres EELS locaux

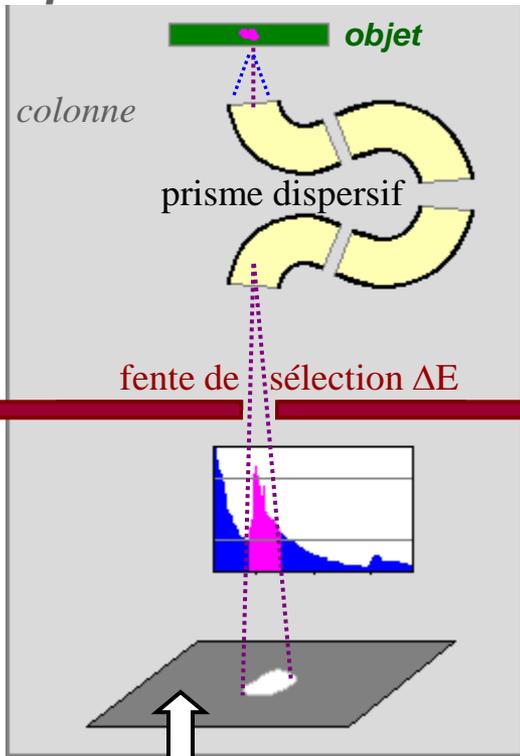
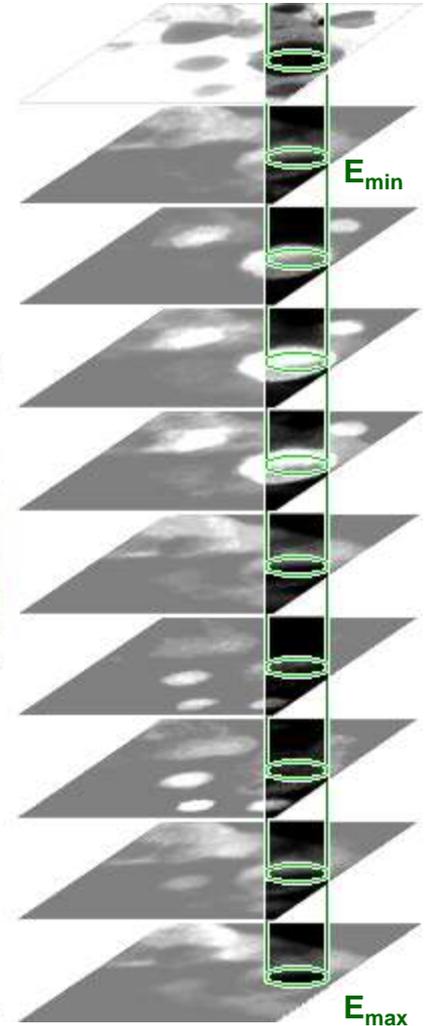
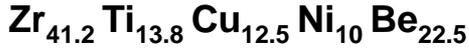


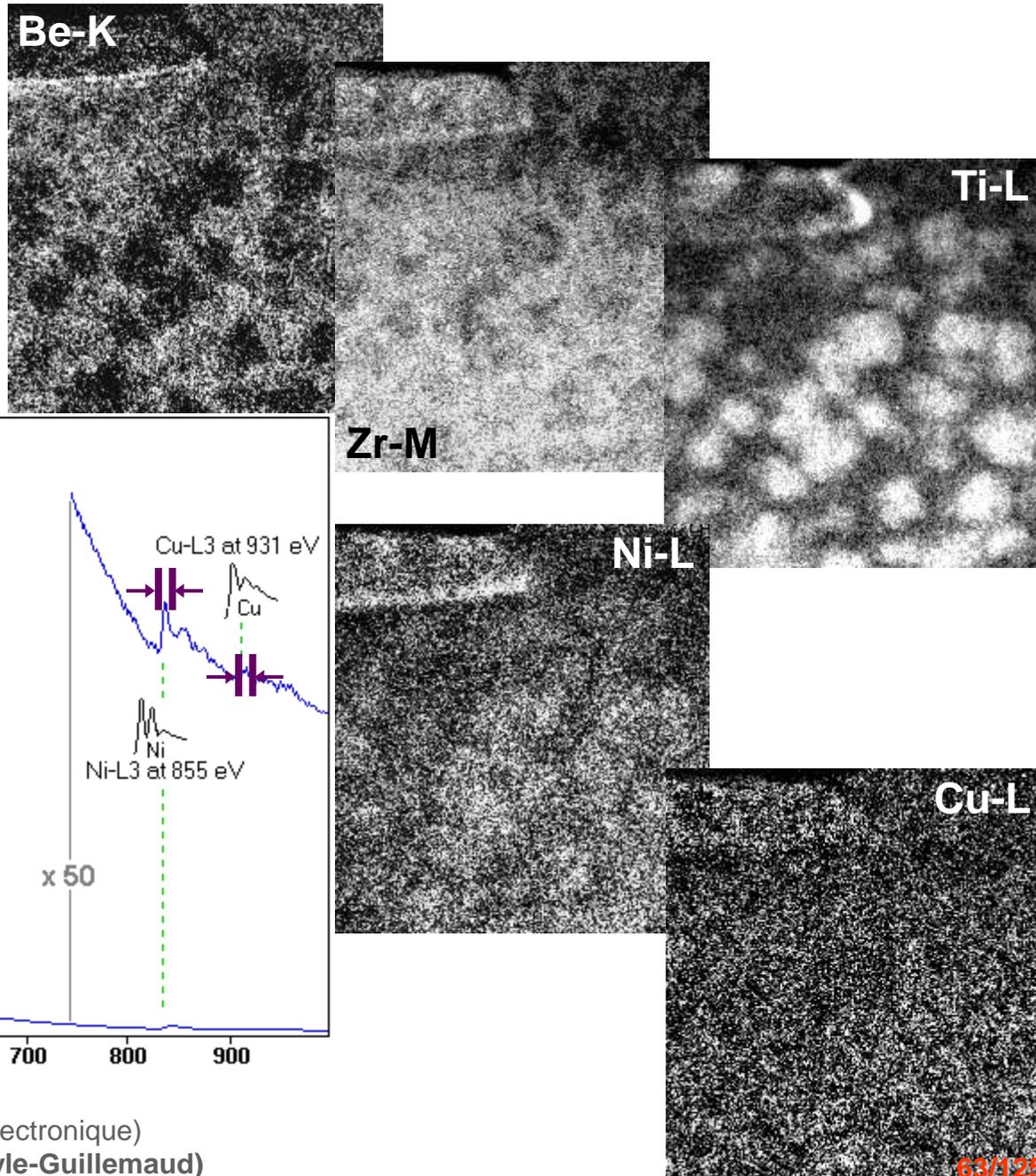
image (ou diffraction) filtrée

◆ **Illustration 1 :**  
**SÉPARATION DE PHASES** dans  
 un **VERRE MÉTALLIQUE MASSIF\***

VITRALLOY® system



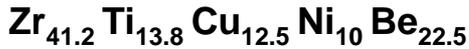
[B. VAN De MOORTELE B., thèse (2003)]



\*LEO 912 (Consortium Lyonnais de Microscopie Électronique)  
 JEOL 3010 + GIF (CEA-Grenoble – Pascale Bayle-Guillemaud)

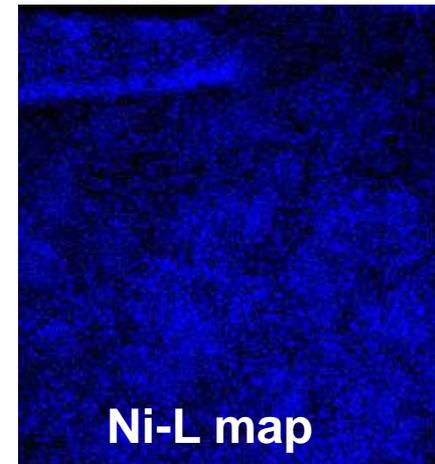
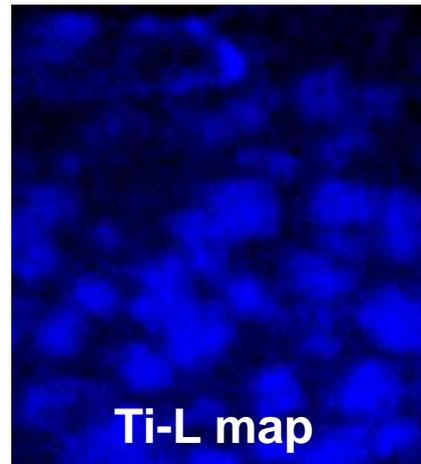
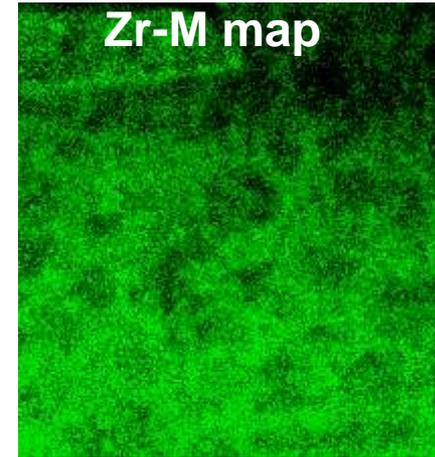
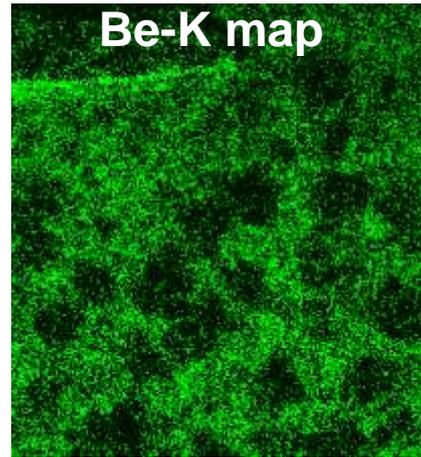
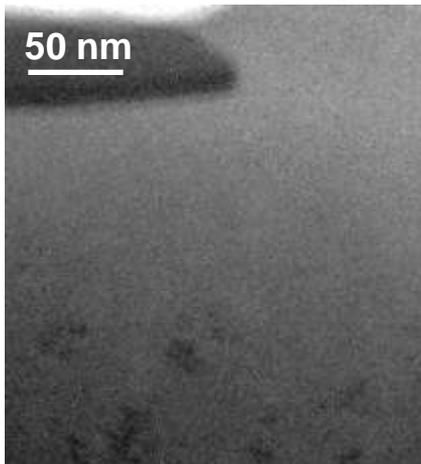
◆ **Illustration 1 :**  
**SÉPARATION DE PHASES** dans  
 un **VERRE MÉTALLIQUE MASSIF**

VITRALLOY® system



[B. VAN De MOORTELE B., thèse (2003)]

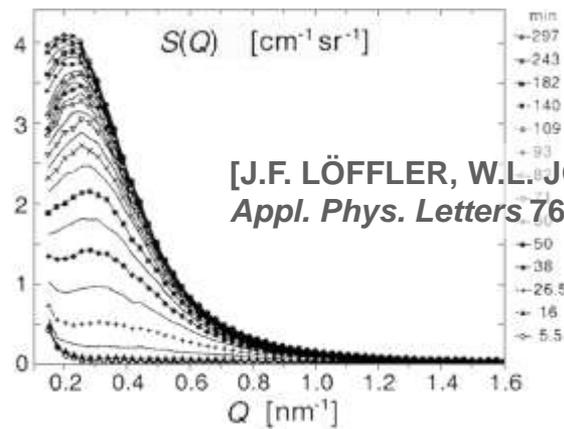
'ZERO-loss' image



**clubs de golf**  
 (Zr-Al-Ni-Cu)  
 [A. INOUE, *Acta Mater.* 48, (2000), 279-306]



évidence d'une  
 décomposition  
 spinodale par  
**S.A.N.S.**

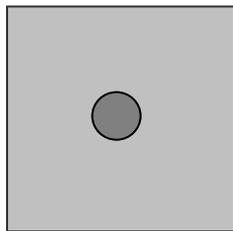


[J.F. LÖFFLER, W.L. JOHNSON,  
*Appl. Phys. Letters* 76, 23, (2000), 3394]

## ◆ Illustration 2 : EFTEM et (nano-)PRÉCIPITATION

⇒ Visualisation de précipités (*aciers*)

[P. WARBICHLER et al., *Micron* 29, 1, (1998), 63]



METC ou image élastique

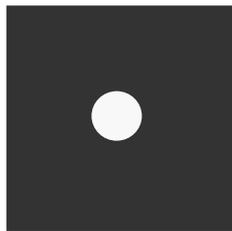


image filtrée d'un précipité (seuil d'ionisation)

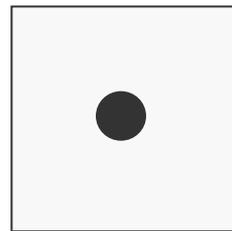
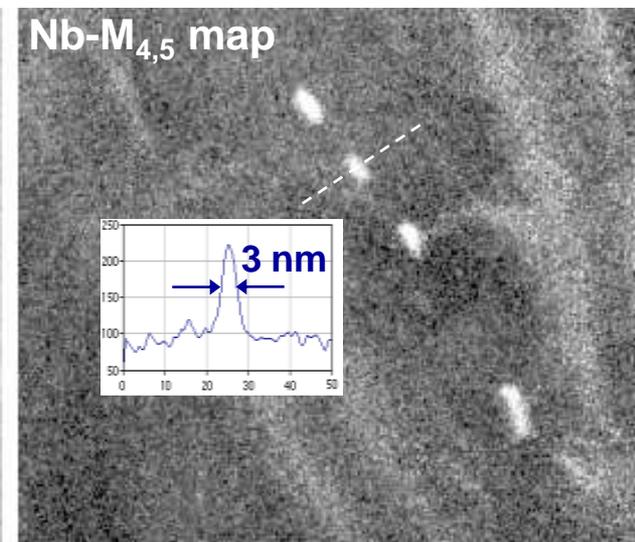
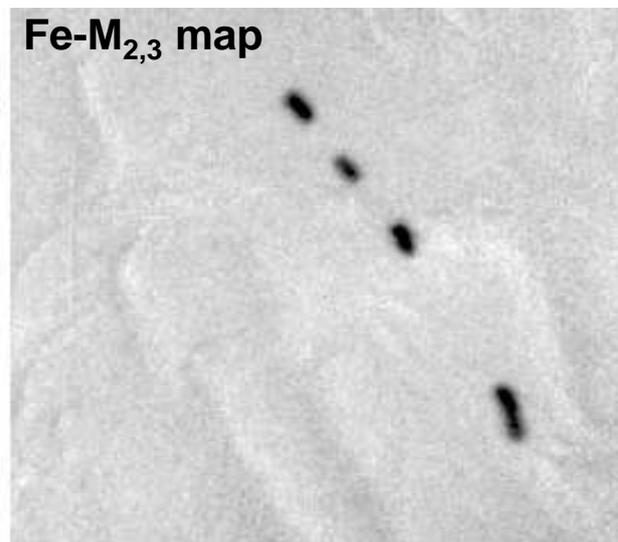
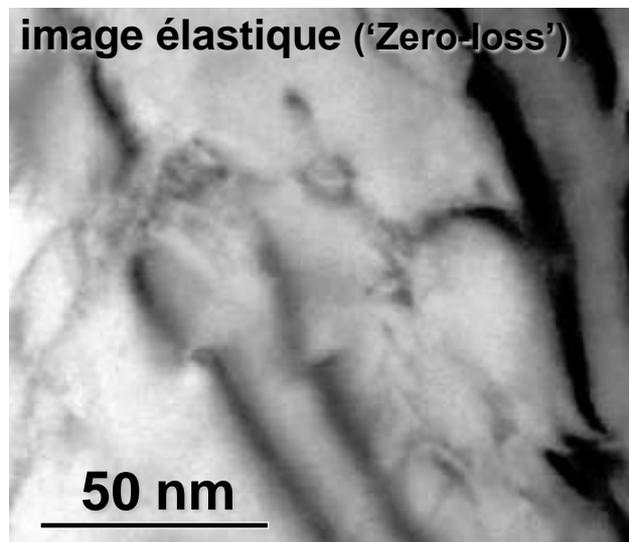
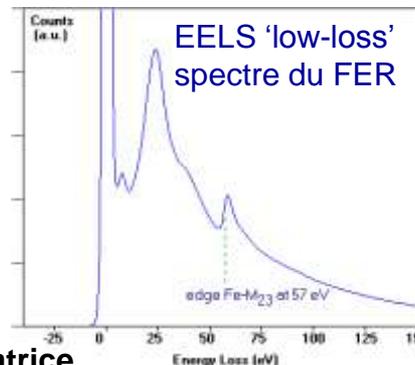


image filtrée de la matrice (seuil d'ionisation du Fe)

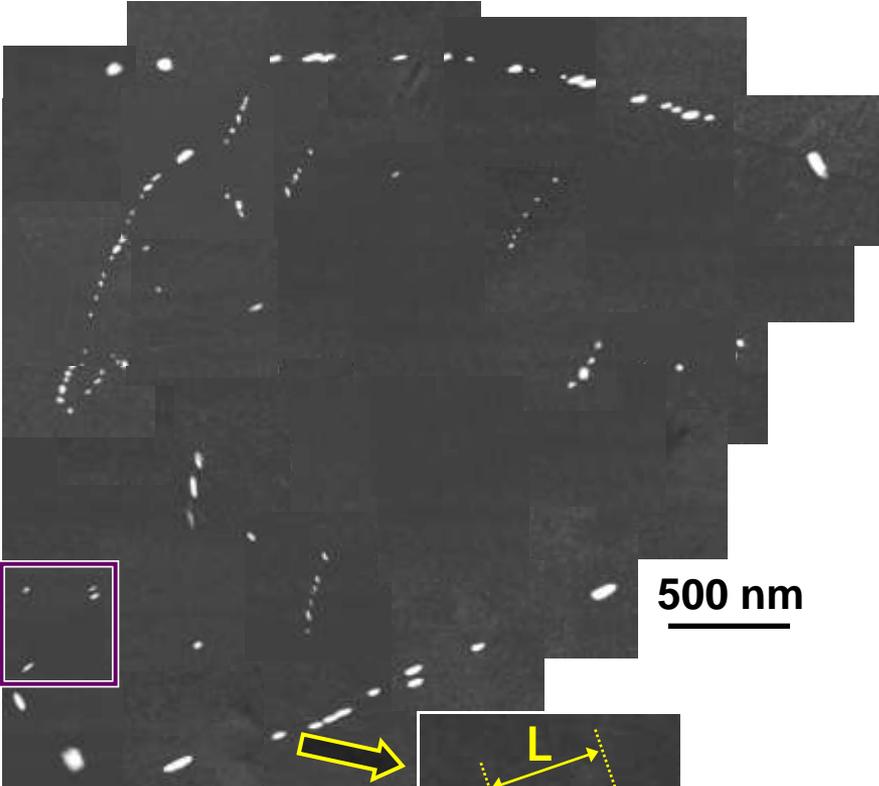


acier austénitique modèle (déformé à 950°C) [M. RAINFORTH et al., *Acta Mater.* 50, (2002), 735]

# ⇒ Mesure d'une fraction volumique précipitée [E. COURTOIS et al., *Micron*, 37, 5, (2006), 492-502]

Acier modèle

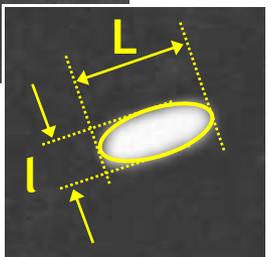
Fe - Nb 790 ppm - C 120 ppm - N 10 ppm



500 nm

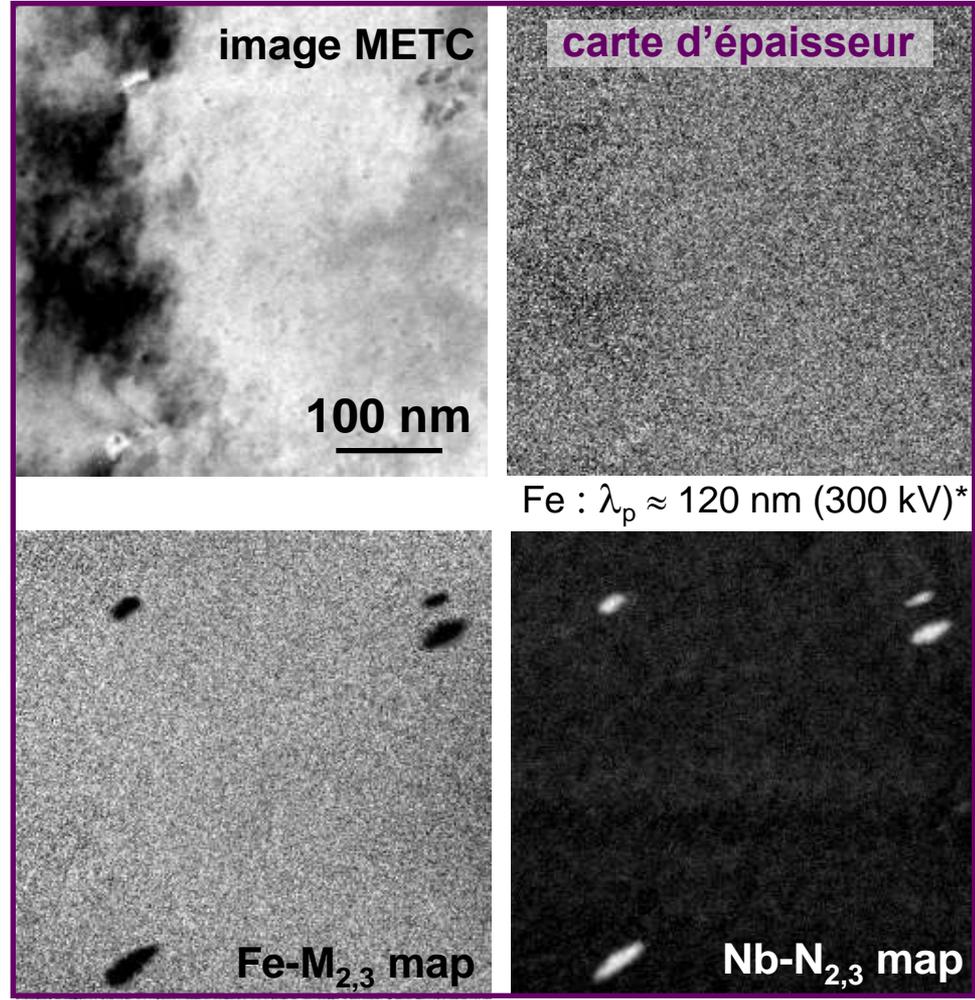
rayon de Feyret :

$$R_{\text{Feyret}} = \frac{L+l}{4}$$



volume analysé  $V_{\text{analysé}} = \sum t_i A_i$

Volume 'précipité'  $V_{\text{précipité}} = \sum V_j$



**Fraction Volumique 'EFTEM' = 0.09 %**

**Dissolution électrolytique : 0.08<sub>2</sub>** (ARCELOR-Research / IRSID)

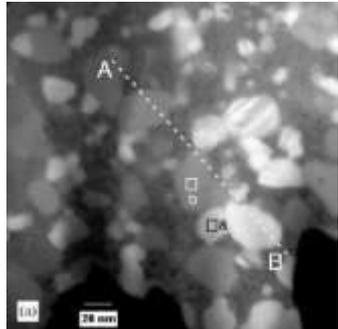
**S.A.N.S. : 0.08** [F. PERRARD, thèse Grenoble (2004)]

\*JEOL 3010 + GIF (P. BAYLE-GUILLEMAUD, CEA-Grenoble)

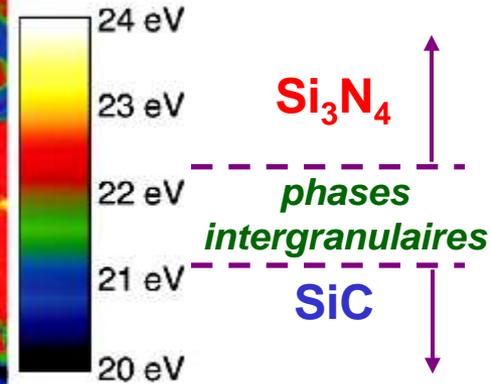
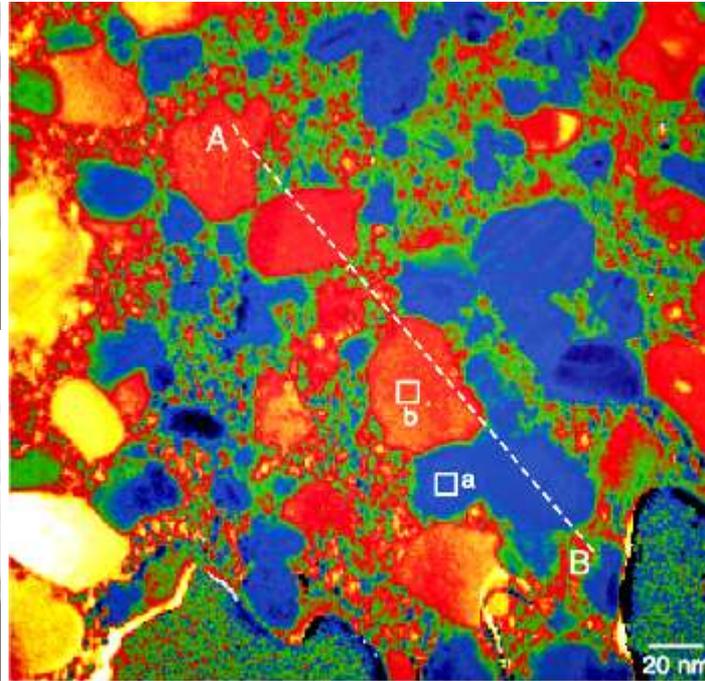
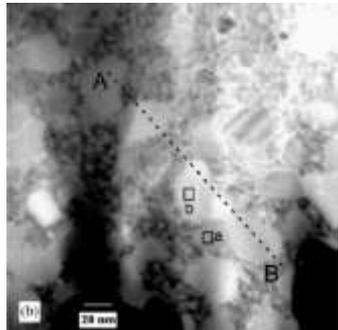
◆ **Illustration 3 : CHIMIE et PICS de PLASMONS**

Polycrystal  
SiC / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / BN

$\Delta E = 21 \text{ eV}$



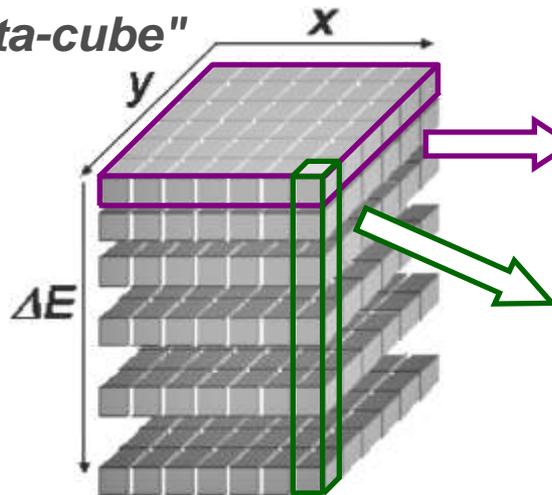
$\Delta E = 27 \text{ eV}$



[W. SIGLE et al.,  
*Ultramicrosc.* 96, (2003), 565]

◆ **IMAGERIE FILTRÉE en STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) : méthode spectre-image**

"data-cube"



enregistrement d'IMAGES à  $\Delta E$  variable : 'image-spectre'

enregistrement de spectres EELS en balayant sur (x,y)  
(pixels - STEM -) : 'spectre-image'

[M.TENCÉ et al., *Ultramicrosc.* 58, 1, (1995), 42-54]

## II. Microscopie Électronique en Transmission...II.1. Imageries...II.1.5. Imagerie STEM-HAADF

### II.1.5.a) Principe de l'imagerie High Angle Annular Dark Field :

#### Champ Sombre Annulaire à Grand Angle

#### ◆ Mécanismes élémentaires de diffusion

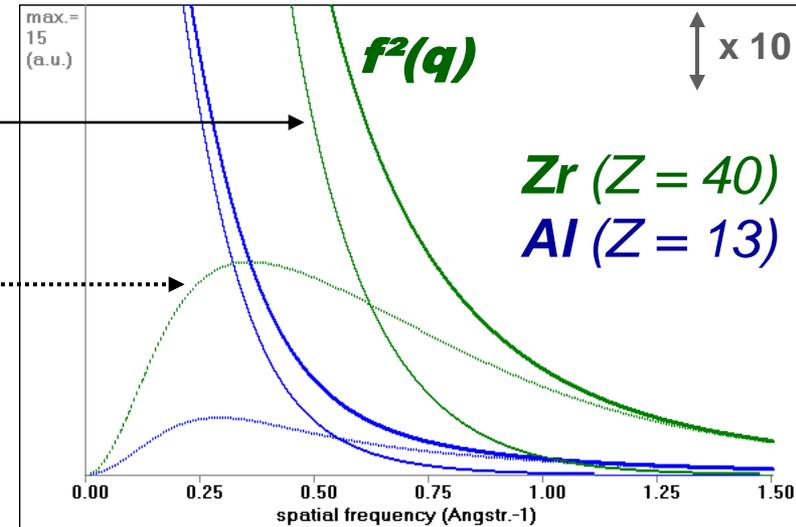
Diffusion Cohérente :  $f^2(q) \exp(-DWq^2)$

Diffusion des électrons par les atomes sur leur position d'équilibre

Diffusion Incohérente :  $f^2(q) [1 - \exp(-DWq^2)]$

Diffusion des électrons par les atomes en cours de vibration thermique : **THERMAL DIFFUSION SCATTERING**

(perte d'énergie minime - interaction phonon -  $\approx 0.1$  eV)



#### ◆ origine 'CHIMIQUE' de l'intensité HAADF

$$f_{\text{atom}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi^2 a_0 q^2} Z \quad (\text{diffusion de Rutherford non relativiste})$$

$$(q = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}, a_0 = \epsilon_0 h^2 / \pi m_0 e^2 - \text{rayon de Bohr} -, Z : \text{numéro atomique})$$

$$f^2_{\text{atom}}(\mathbf{q}) \propto Z^2 \quad \text{et} \quad I_{\text{HAADF}}(\mathbf{q}) \propto Z^2 \quad (\text{section efficace})$$

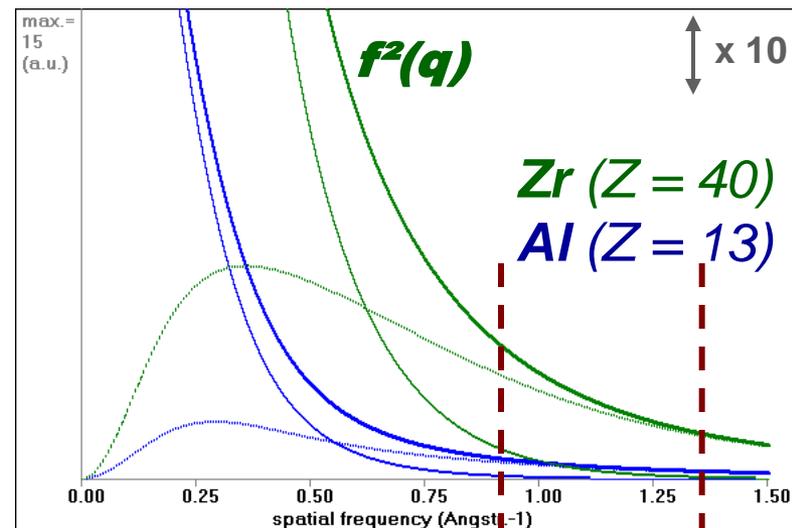
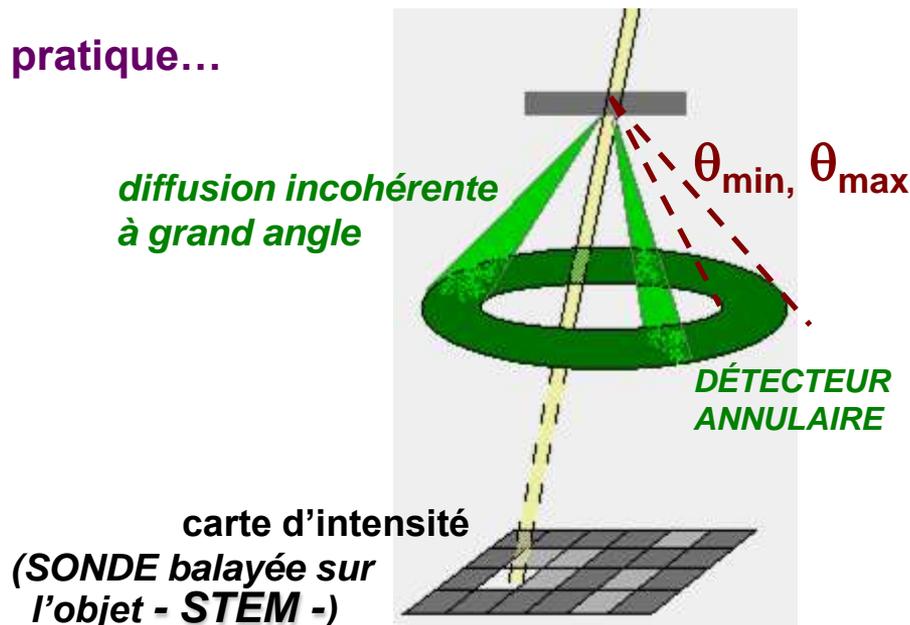
à rapprocher du modèle 'à force centrale' d'attraction des électrons incidents par le noyau seul sans écrantage (*diffusion à grand angle*)

$$\frac{d\sigma_e^{\text{noyau}}}{d\Omega} = \frac{4\gamma^2 Z^2}{a_0^2 q^4}$$

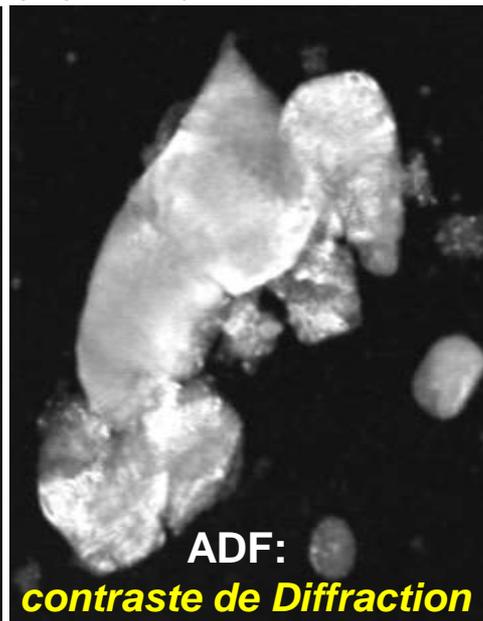
$$\gamma = 1 / \sqrt{1 - (v/c)^2} \quad \text{correction relativiste}$$

[S.J. PENNYCOOK, *Ultramicrosc.* 30, (1989), 58], [E.M. JAMES et al., *JEOL News* 33E, 1, (1998), 9], [T. WALTHER, C.J. HUMPHREYS, *J. Cryst. Growth* 197, (1999), 113-128], [K. ISHIZUKA, *Ultramicrosc.* 90, (2002), 71]

◆ en pratique...



débris de 'gros' précipités NbC (réplique de C)

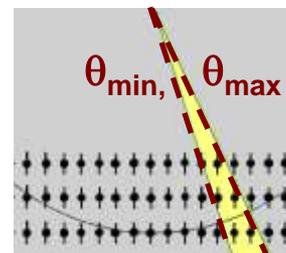


$$f^2(q=0) \propto Z^2$$

$$I_{\text{HAADF}} \approx \propto Z^2$$

En pratique :

$$I_{\text{HAADF}} \propto Z^\alpha, \alpha \approx 1.7-2$$



$\theta_{\min}$   $\theta_{\max}$   
demi-angles de collecte

Compléments sur HAADF vs. ADF-'TEM' :

[S. BALS et al., *Ultramicrosc.* 104, (2005), 281-289] 69/125

## II.1.5.b) Applications de l'HAADF (transformations de phase)

### ◆ Intérêt de l'imagerie HAADF : cas d'études de précipitation

En une position du balayage de la sonde :  $I_{\text{'pixel'}} = I_0 (\sum Z_i^\alpha \rho_i) \mathcal{V}$  ( $\alpha \approx 1.7-2$ )

$\rho_i$ : densité atomique *partielle* de l'espèce  $i$  (en nombre d'atomes par unité de volume)

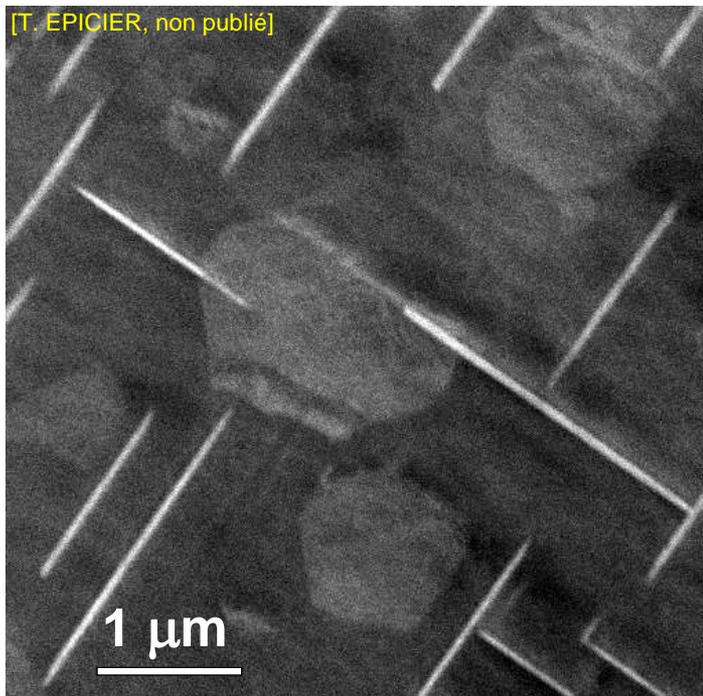
$\mathcal{V}$ : volume de matière sondée

⇒  $I_{\text{HAADF}} \propto Z^\alpha$  :

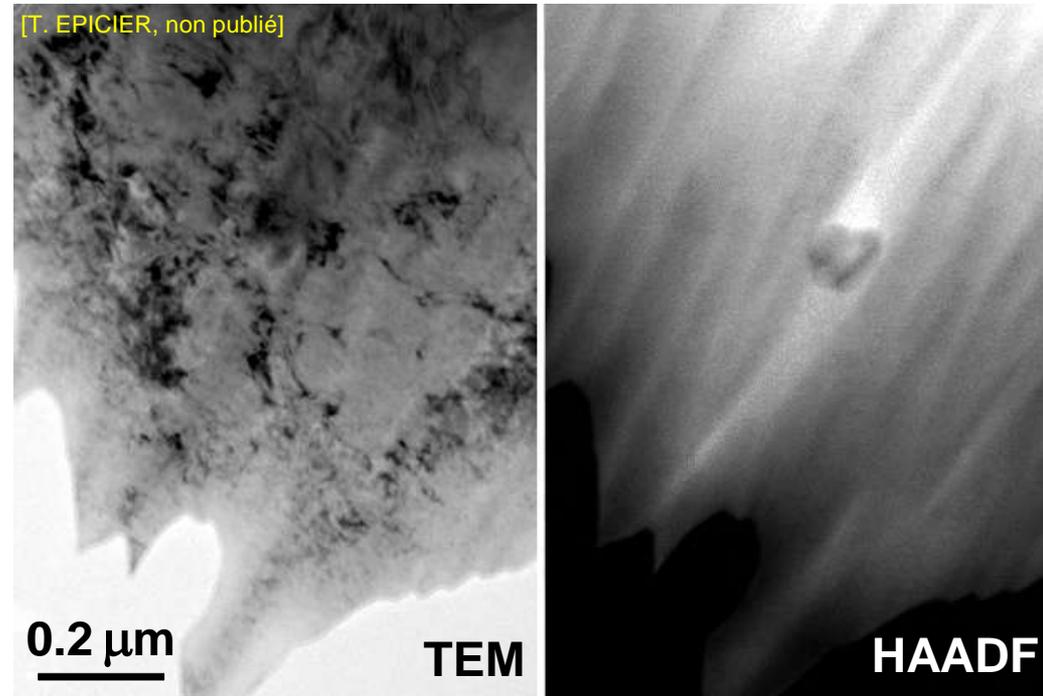
les phases 'lourdes' sont 'brillantes'

⇒ **Imagerie incohérente :**

**Suppression du contraste de diffraction**



Précipités  $\theta$  dans Al - 4% Cu



Précipités dans un alliage de Cu

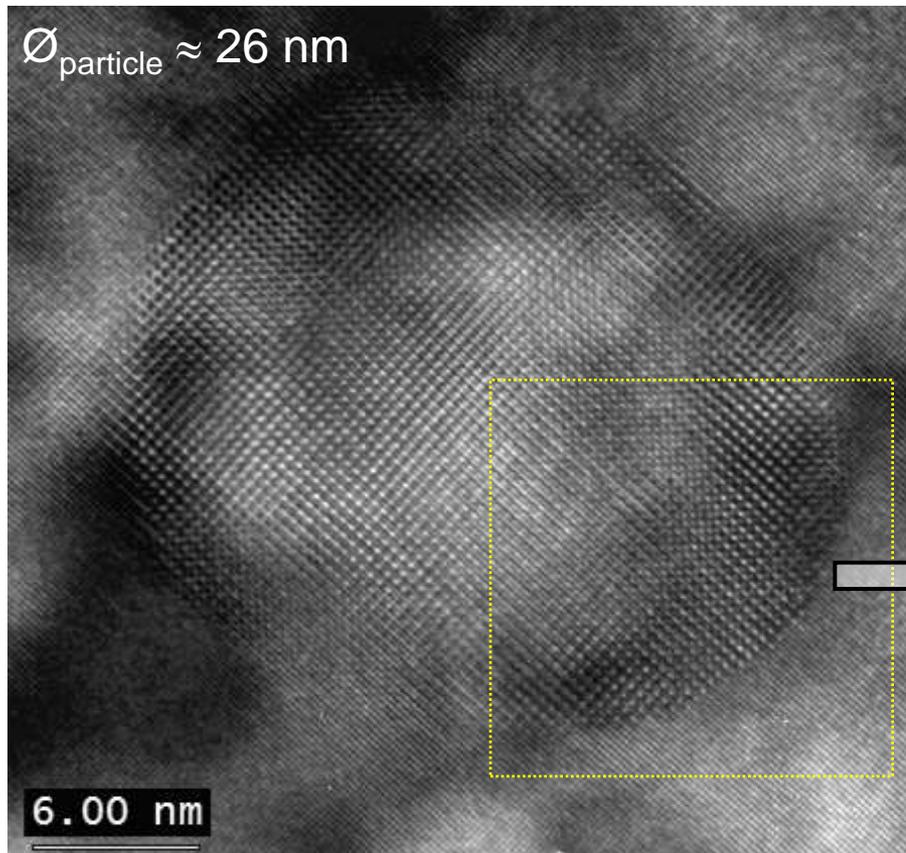
## ◆ Application quantitative : précipités $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$ dans Al

Structure CŒUR-COQUILLE (CORE-SHELL) des précipités :

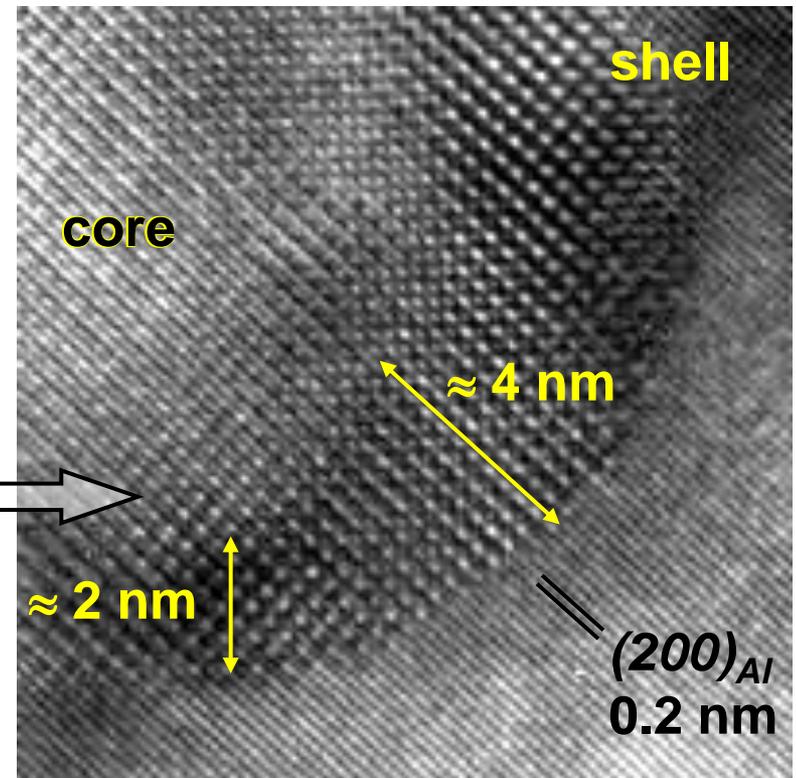
⇒ identifiée par METHR / EDX [A. TOLLEY, V. RADMILOVIC, U. DAHMEN, *Scripta Mater.* 52, (2005), 621]

⇒ confirmée par une analyse convergente multi-techniques :  
**Monte-Carlo cinétique, Sonde Atomique, S.A.X.S., METHR / EDX**

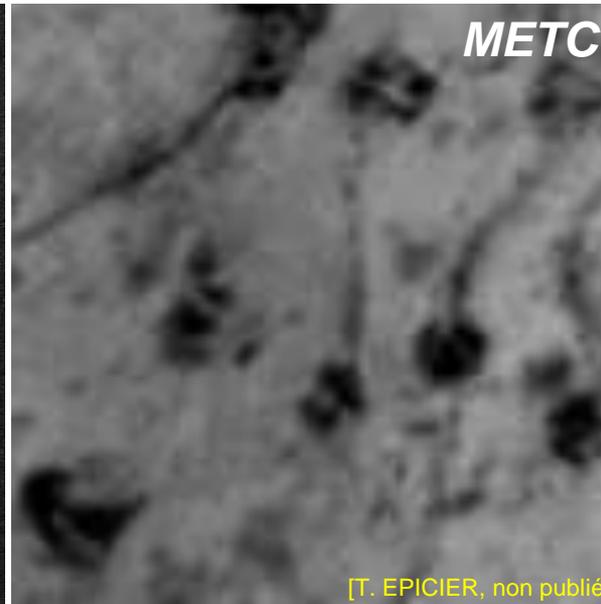
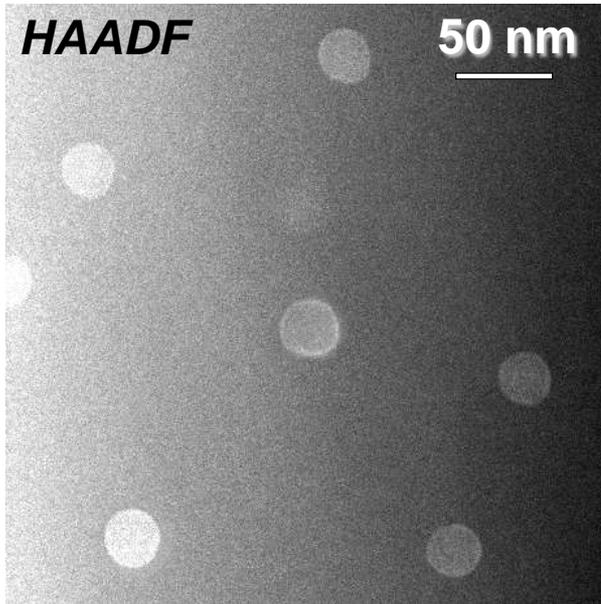
[E. CLOUET et al., *Nature Materials* 5, (2006), 482]



vieillissement  
 128 h. à 400°C



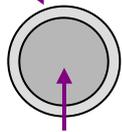
# ◆ Application quantitative : précipités $Al_3(Zr,Sc)$ dans Al



[T. EPICIER, non publié]

$$I_{HAADF} \approx \propto Z^2$$

COQUILLE riche en Zr ?  
( $Z_{Zr} = 40$ )



CŒUR riche en Sc ?  
( $Z_{Sc} = 21$ )

**Quantification of HAADF images**

File: [WPA] profile: Particle geometry: Model: [3.27]

Calculating the "Particle-substrate" HAADF-STEM image

**Geometry** - spherical particle "cuboid"

Sinking parameter: [0.00]

Pixel size (Angstroms) = [2.754]

**Particle Characteristics**

Core Diameter (Angstroms) = [231] Shell Diameter (Angstroms) = [110]

Thickness "buried" within the substrate (Angstroms) = [200]

Transmits the particle by the "Substrate" levels

Core chemistry				Shell chemistry			
species	abundance	atomic Nb./Angstr. 3		species	abundance	atomic Nb./Angstr. 3	
Al	[443]			Al	[443]		
Sc	[545]			Sc	[0]		
Zr	[0]			Zr	[145]		
none	[0]			none	[0]		
none	[0]			none	[0]		
none	[0]			none	[0]		
none	[0]			none	[0]		

**Substrate Characteristics**

Thickness (Angstroms) = [100]

Substrate chemistry

species	abundance	atomic Nb./Angstr. 3
Al	[90]	
Sc	[0]	
Zr	[0]	
none	[0]	

**Information**

"Core" average Z = [15.85]  
density = [1.07]

"Shell" average Z = [19.32]  
density = [1.14]

"Substrate" average Z = [13.00]  
density = [2.88]

**Beam Spreading**

Input probe = [8.267 Angstroms]  
Output = [11.570 Angstroms]

**Contrast control**

Collected intensity: MIN = [317.936]  
MAX = [5431.936 (a.u.)]

Set BLACK to: [3617.996]

Set WHITE to: [5430.636]

Dynamic local threshold  
Factor: [on 10x]

**Line scan of HAADF intensities**

Intensity vs. distance (in nm)

Max (a.u.) = [5431]

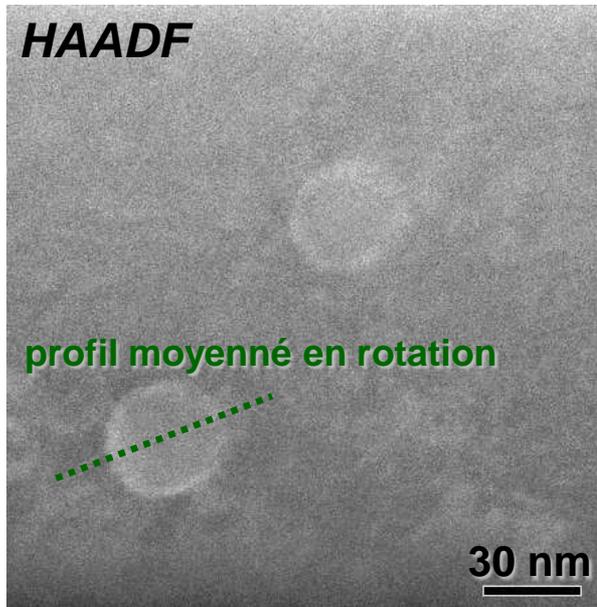
Distance [0.0 218.0 429.0 630.0]

**simulations**

quanti\_HAADF.exe

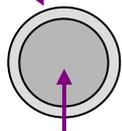
© R. EL BOUAYADI, D. ARAUJO, T. EPICIER, (2005)

◆ Application quantitative : précipités  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$  dans  $\text{Al}^*$

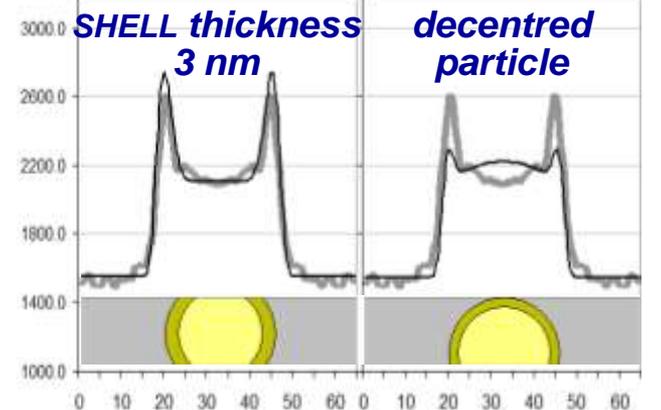
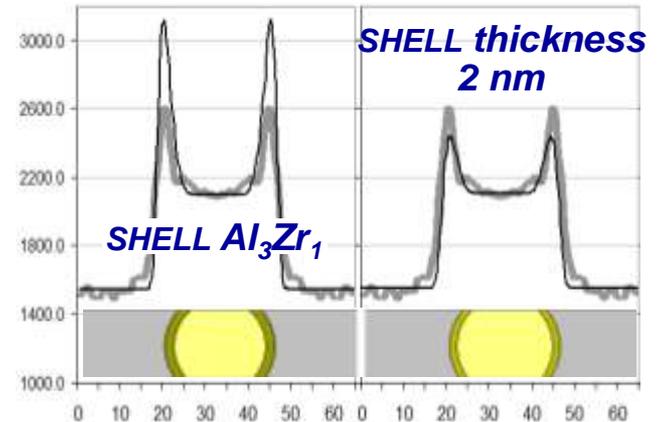
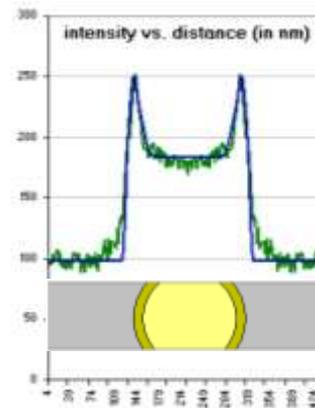


$$I_{\text{HAADF}} \approx \propto Z^2$$

COQUILLE riche en Zr ?  
( $Z_{\text{Zr}} = 40$ )



COEUR riche en Sc ?  
( $Z_{\text{Sc}} = 21$ )



simulating the influence of various geometrical parameters

[T. EPICIER, *Adv. Eng. Mater.* 8, (2006), 12]

'MEILLEUR' modèle :

COEUR  $\text{Al}_3\text{Sc}$

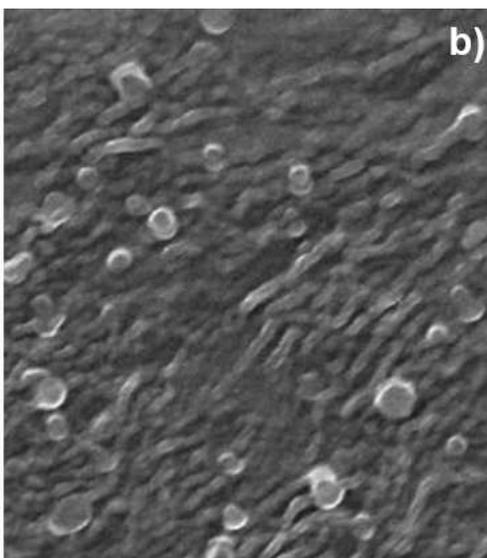
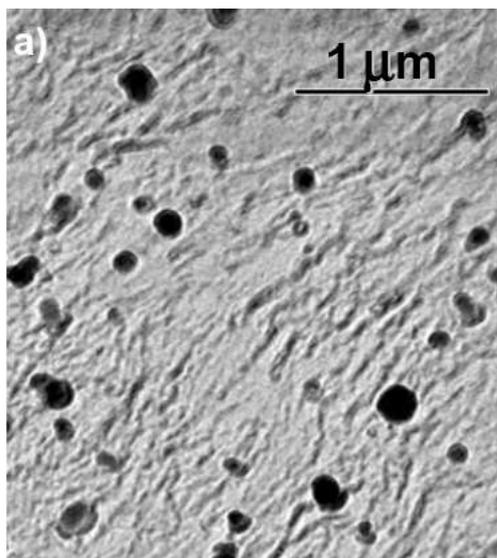
COQUILLE  $\text{Al}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}$

épaisseur de coquille 2.5 nm

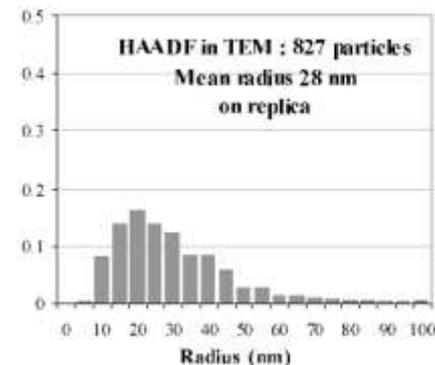
\*[E. CLOUET et al., *Nature Materials* 5, (2006), 482]

## II.1.5.c) Comparaison HAADF en (S)TEM – mode TRANSMISSION en MEB

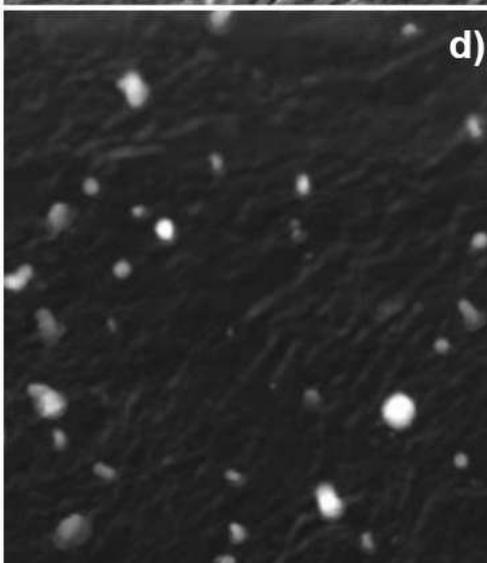
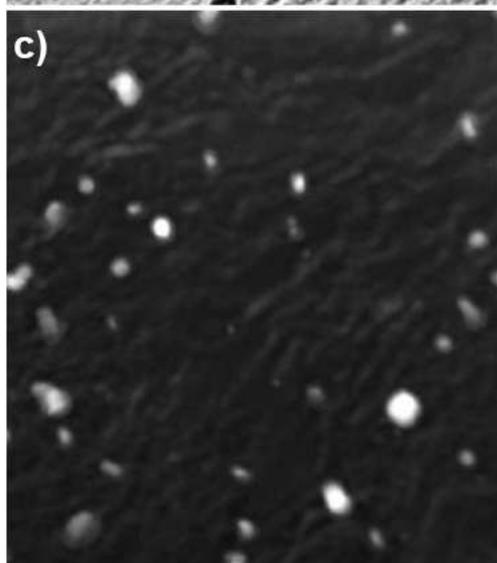
MET  
Conventionnelle



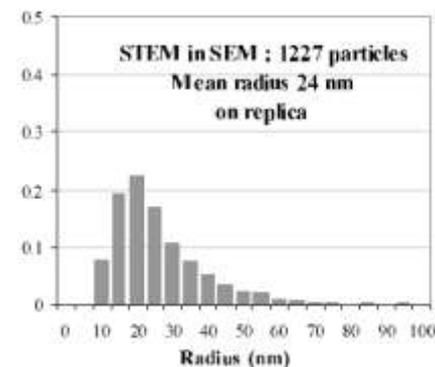
MEB (électrons  
secondaires)



HAADF en  
(S)TEM



TRANSMISSION  
en MEB

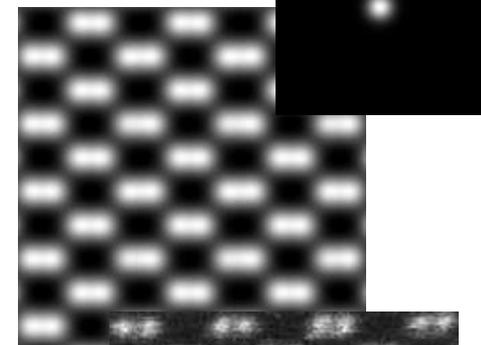
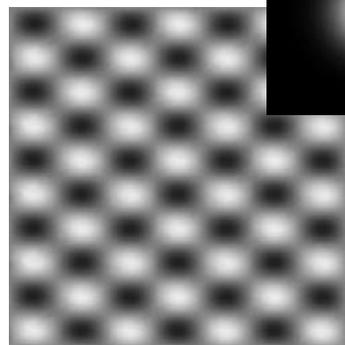
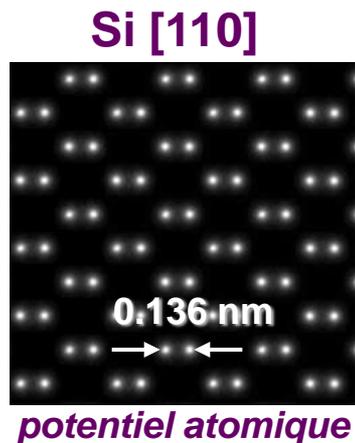


Précipités VC sur une réplique d'extraction (*alliage FeVNbC traité 2' à 870°C*) [D. ACEVEDO et al., *J. of Microsc.*, à paraître]

## II.1.5.d) Contraste de 'Z atomique' en HAADF

### ◆ Principe

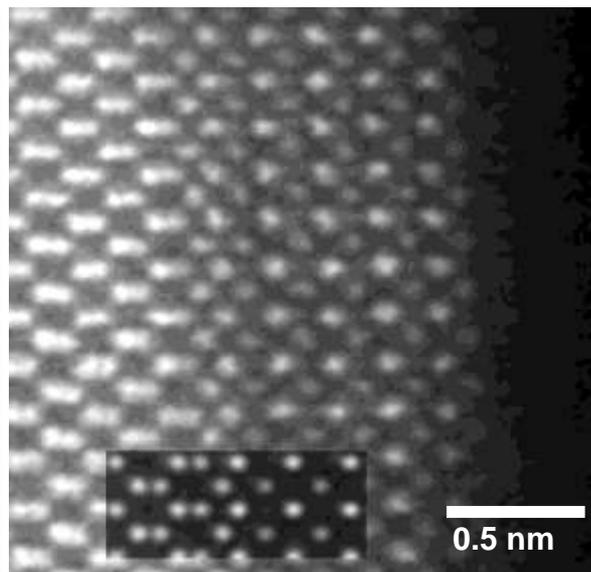
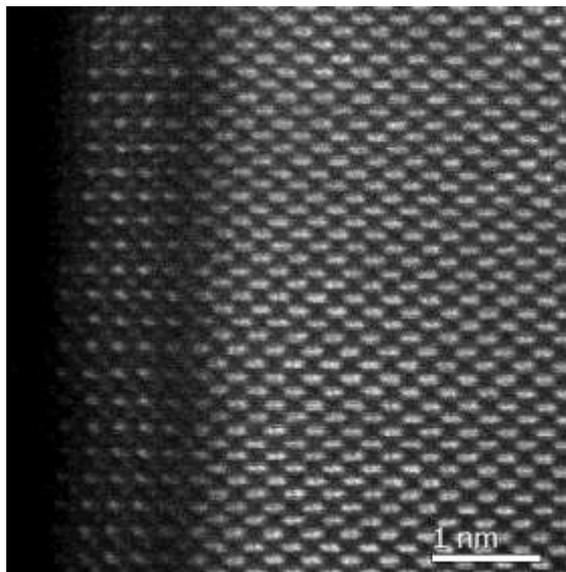
Résolution ATOMIQUE SI  
la TAILLE de la SONDE est  
INFÉRIEURE aux  
distances inter-atomiques



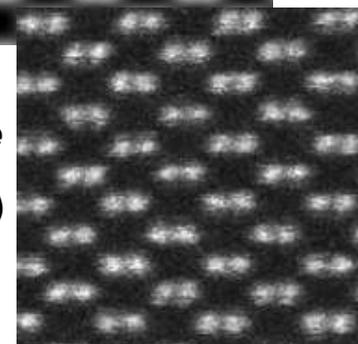
### ◆ 1<sup>er</sup> exemple :

#### Dépôt de SrTiO<sub>3</sub> sur GaAs [110]

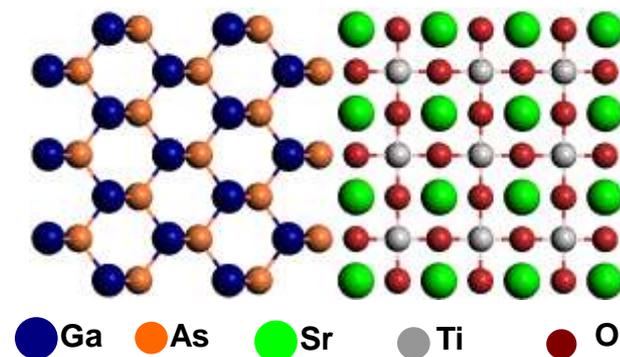
[R.F. KLIE et al., *Appl. Phys. Lett.* 87, (2005), 143106]



Brookhaven Nat. Lab.,  
USA : **correcteur de**  
**C<sub>s</sub>** sur la taille de  
**sonde (sub-Å)**  
[R.F. KLIE, (2007)]

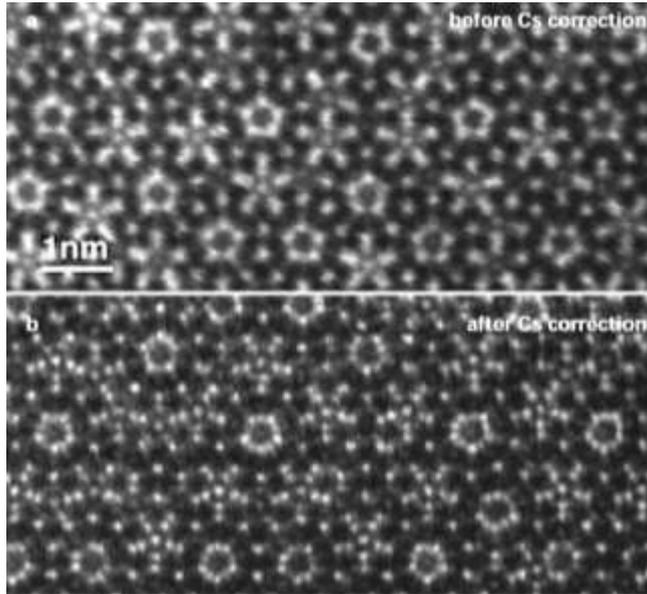


schematic drawing of interface:



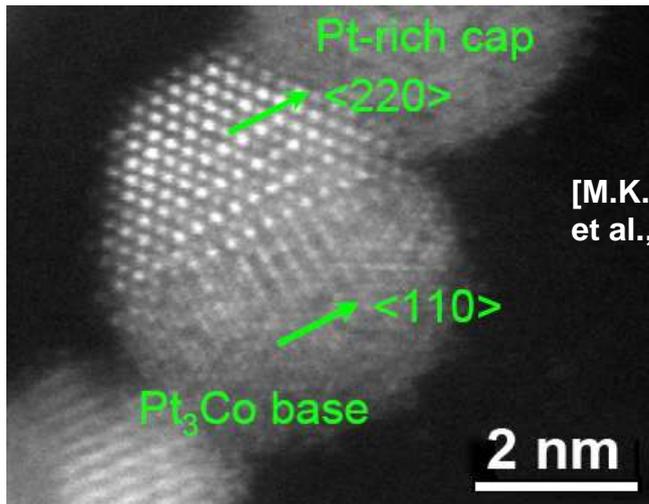
## ◆ Autres illustrations

quasi-cristal décagonal  $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$



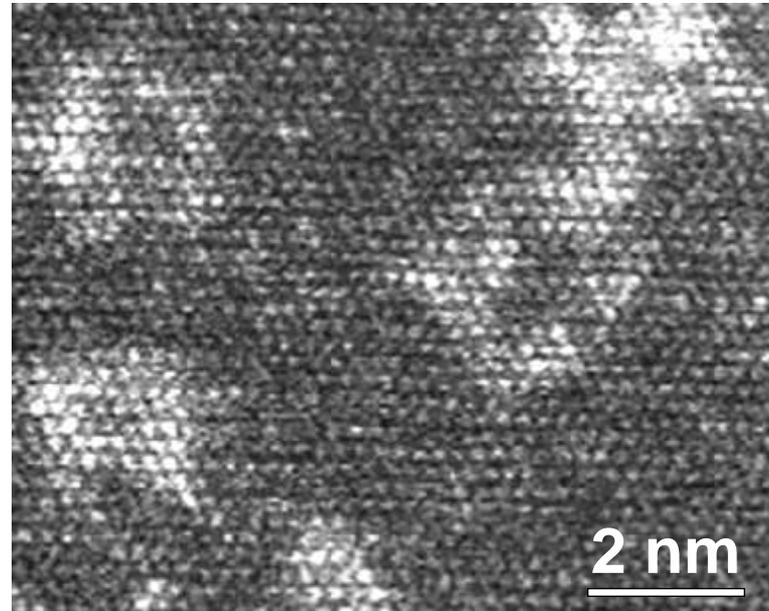
[E. ABE, *Jeol News*, 42, 1, (2007), 12-15]

Particules  $\text{Co}_3\text{Pt}$  ordonnées  $\text{L1}_2$



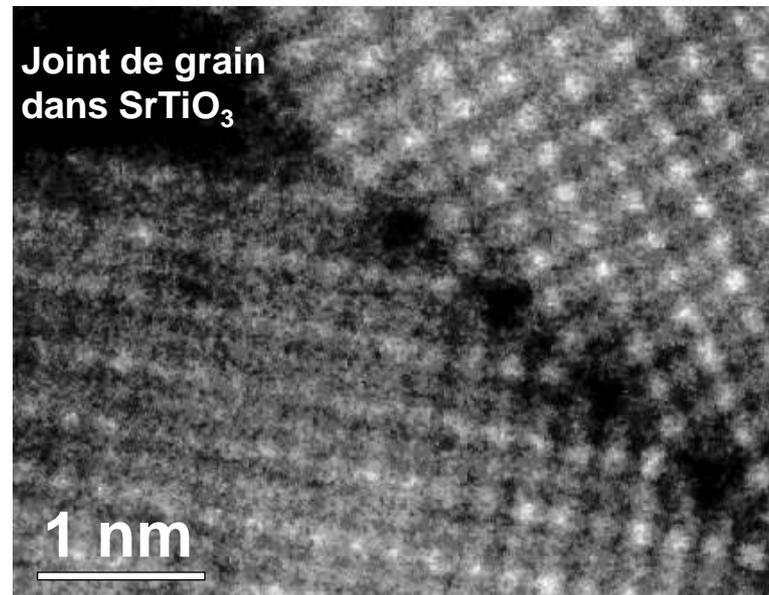
[M.K. MILLER  
et al., (2007)]

Zones 'G.P.' dans  $\text{Al-3 at.\% Ag}$  [110]



[R. ERNI et al., *Mat. Chem. & Phys.* 81, (2003), 227]

Joint de grain  
dans  $\text{SrTiO}_3$

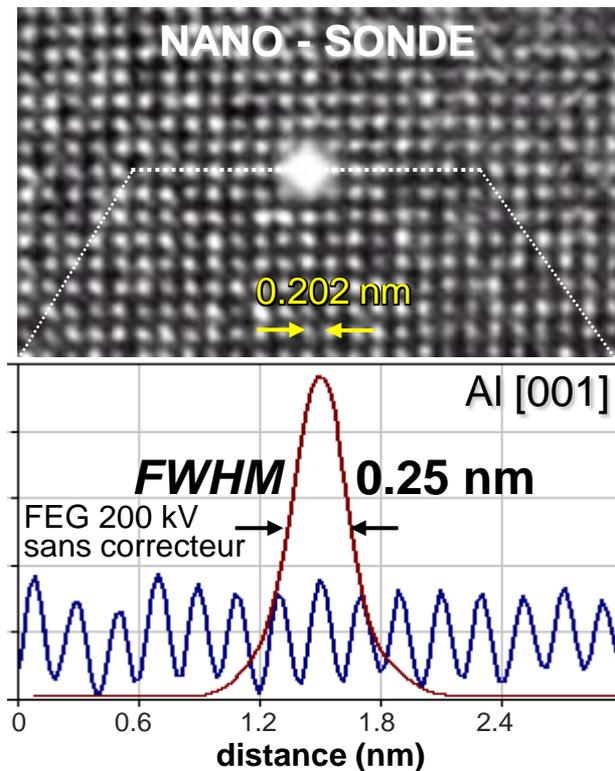


[E.M.JAMES, N.  
BROWNING,  
*Ultramicrosc.*  
78, (1999), 125-  
139]

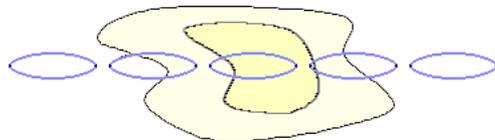
# II.2. ANALYSES spectroscopiques

## II. Microscopie Électronique en Transmission.....II.2. Analyses spectroscopiques...II.2.1. EDX

### II.2.1.a) Nano-sonde – ‘line-scan’



**Application : chimie locale**



#### Résolution spatiale $\approx$ nm

objet *très mince* hors ‘artefacts’ :  
 (fluorescence dans la colonne (*hard X-Rays*)  
 et dans la lame, électrons rétro-diffusés,  
 position de la région d’analyse par rapport  
 au détecteur,...)

#### élargissement du faisceau $b(t)$ :

( $b, t$  en cms) :

$$b(t) = 7.2_1 \cdot 10^5 (Z/E_0) (\rho/A)^{1/2} t^{3/2}$$

( $Z$  numéro atomique,  $A$  masse atomique moyenne,  
 $\rho$  densité,  $E_0$  énergie primaire en kV)

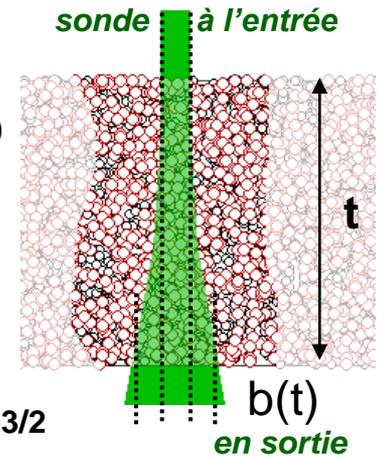
[J.L. GOLDSTEIN, p. 83-120 dans ‘Introduction to Analytical Microscopy’, Plenum Press : New York, (1979)]

Al,  $t = 50$  nm :  $b(t) = 1.4$  nm à 200 kV

#### Résolution analytique $\approx$ fraction de % atomique

selon les éléments analysés, le rapport signal/bruit (taille de la zone analysée, qualité-minceur de l’objet,...)

[DALE E. NEWBURY et al., p. 653-681 dans ‘Handbook of Microscopy for Nanotechnology’, Springer US, (2005)]



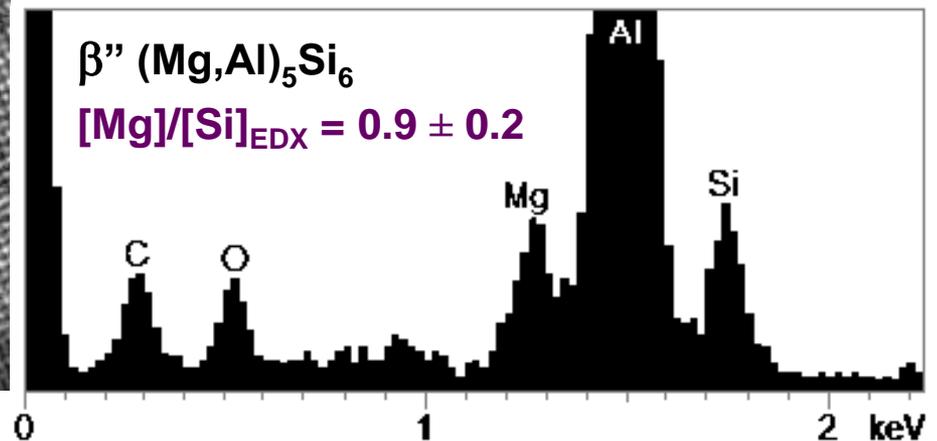
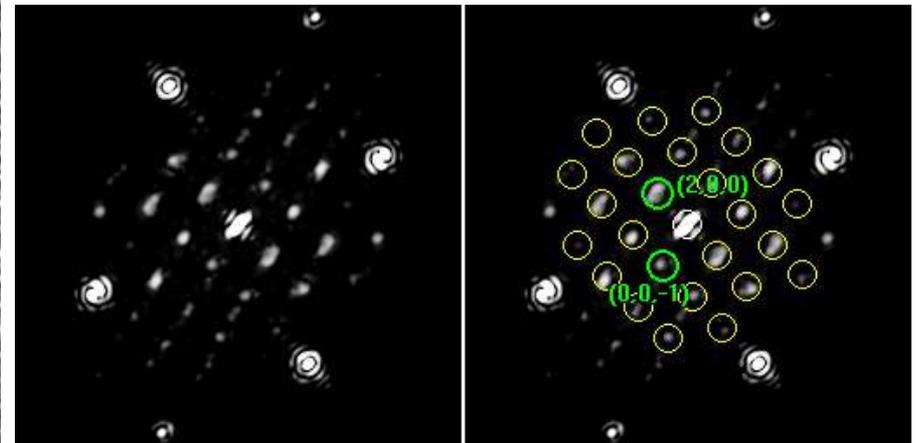
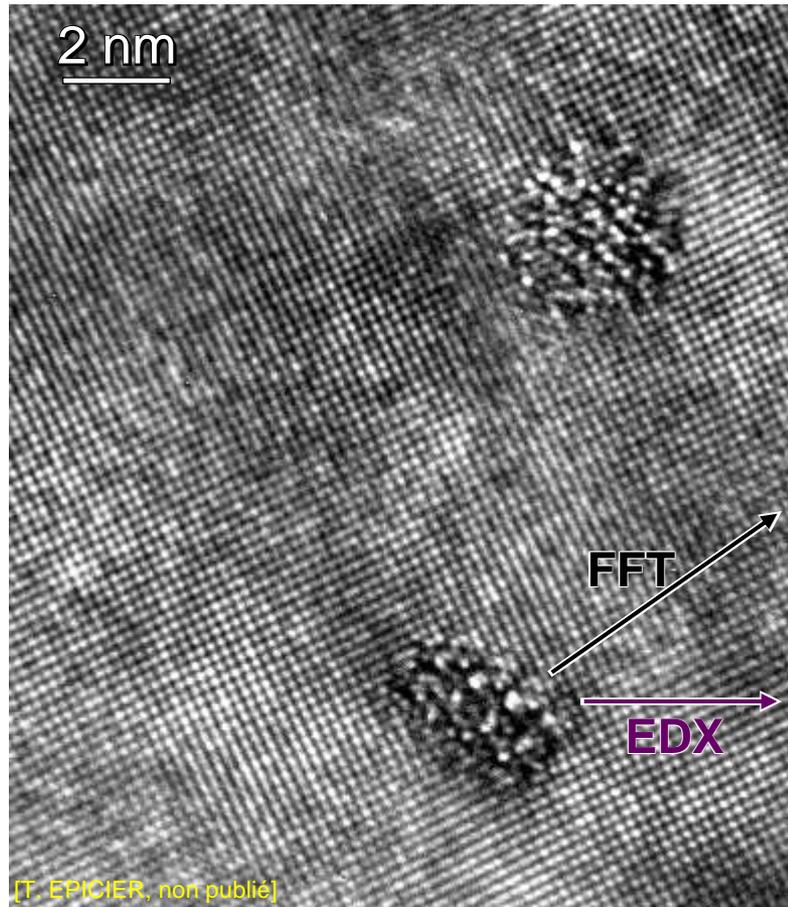
**‘line-scan’ à travers des hétérogénéités nanométriques (particules, interfaces, précipités)**

## II.2.1.b) Illustrations

### ◆ Exemple de nano-analyse ponctuelle

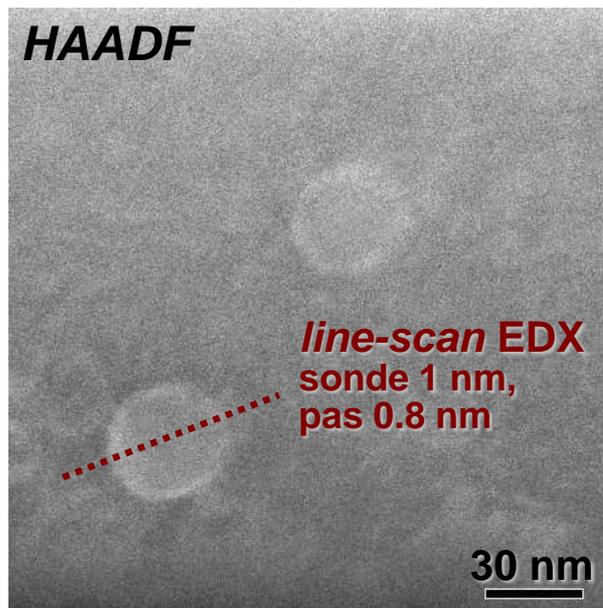
Al – Mg,Si (6016) (W. LEFEBVRE, F. De GUEUSER [thèse Rouen, (2005)])

$\beta''$  (monoclinique  $B2/m$ )  
 $[001]_{\beta''} // [001]_{Al}$



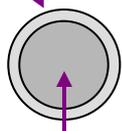
⇒ CORRÉLATION avec des résultats de sonde atomique

◆ Exemple de 'line-scan' (ligne de profil) : précipités  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$  dans  $\text{Al}^*$

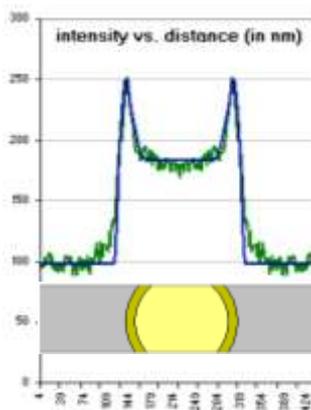
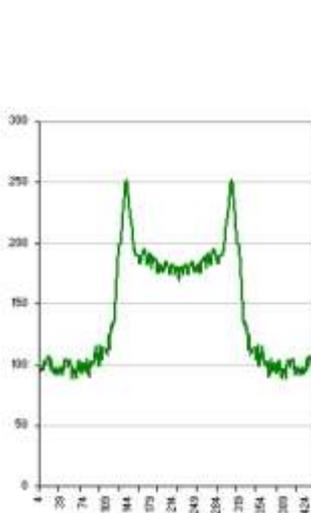


$$I_{\text{HAADF}} \approx \propto Z^2$$

COQUILLE riche en Zr ?  
( $Z_{\text{Zr}} = 40$ )



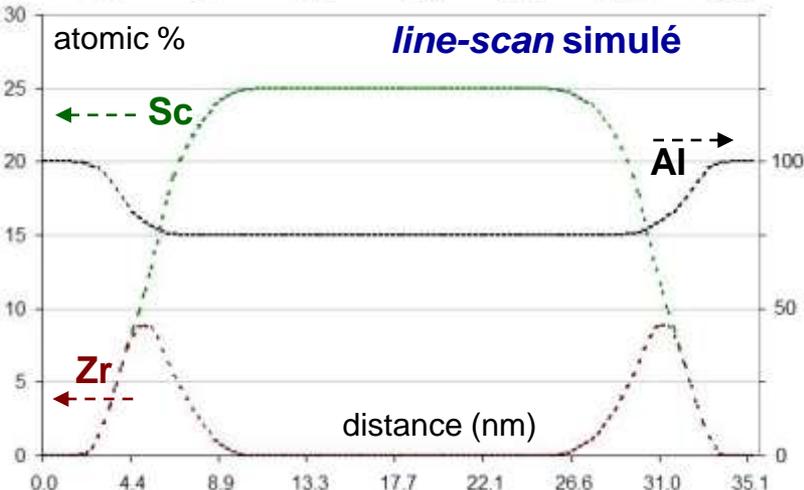
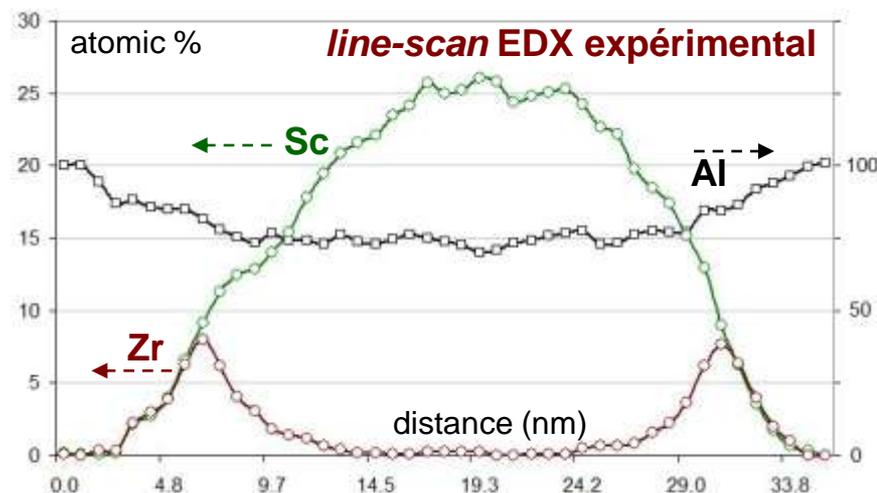
COEUR riche en Sc ?  
( $Z_{\text{Sc}} = 21$ )



'MEILLEUR' modèle :

COEUR  $\text{Al}_3\text{Sc}$

COQUILLE  $\text{Al}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}$ , épaisseur de coquille 2.5 nm



\*[E. CLOUET et al., *Nature Materials* 5, (2006), 482]

## II. Microscopie Électronique en Transmission.....II.2. Analyses spectroscopiques...II.2.2. EELS

### II.2.2.a) Généralités sur l'EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*)

[R.F. EGERTON, 'Electron Energy-Loss Spectroscopy in the electron microscope', *Plenum Press* 2<sup>nd</sup> ed. New York (1996)]

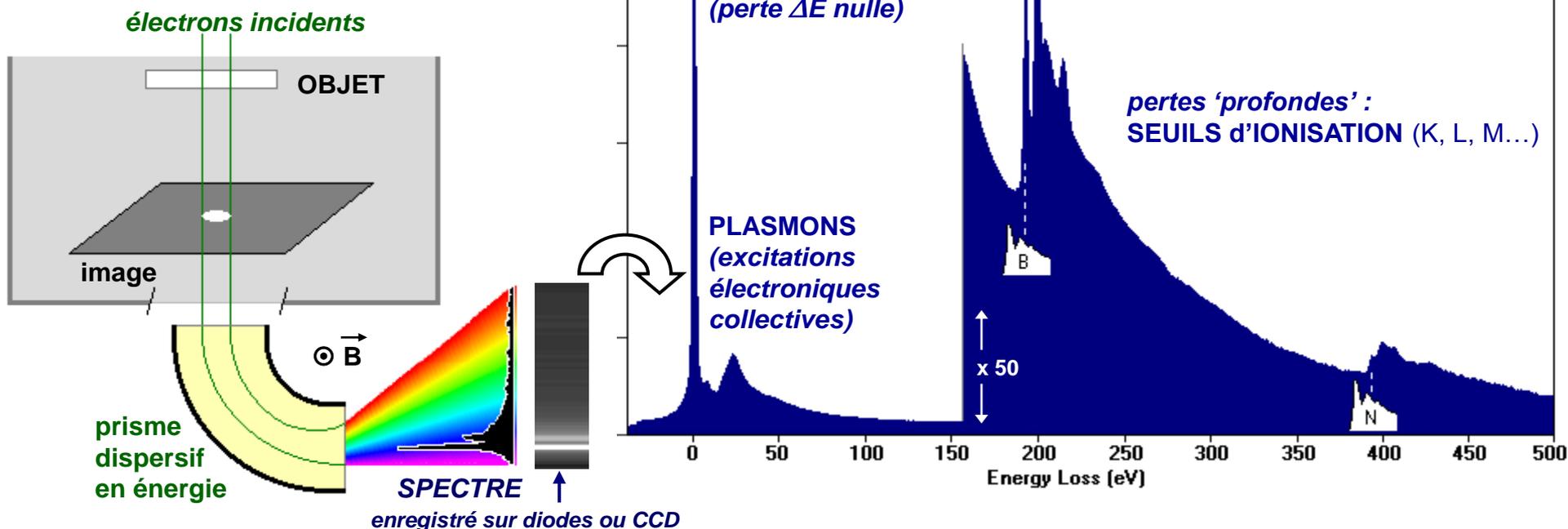
[O. STEFAN, p. 333-356 dans 'Ecole thématique: Microscopie des Défauts Cristallins', St Pierre d'Oléron, éd. SF $\mu$ , (2001)]

[V. SERIN, p. 357-368 dans 'Ecole thématique: Microscopie des Défauts Cristallins', St Pierre d'Oléron, éd. SF $\mu$ , (2001)]

[C. COLLIEX, O. STEFAN, p. 653-681 dans 'Handbook of Microscopy for Nanotechnology', Springer US, (2005)]

#### ◆ Principe de l'EELS

⇒ Au plan expérimental



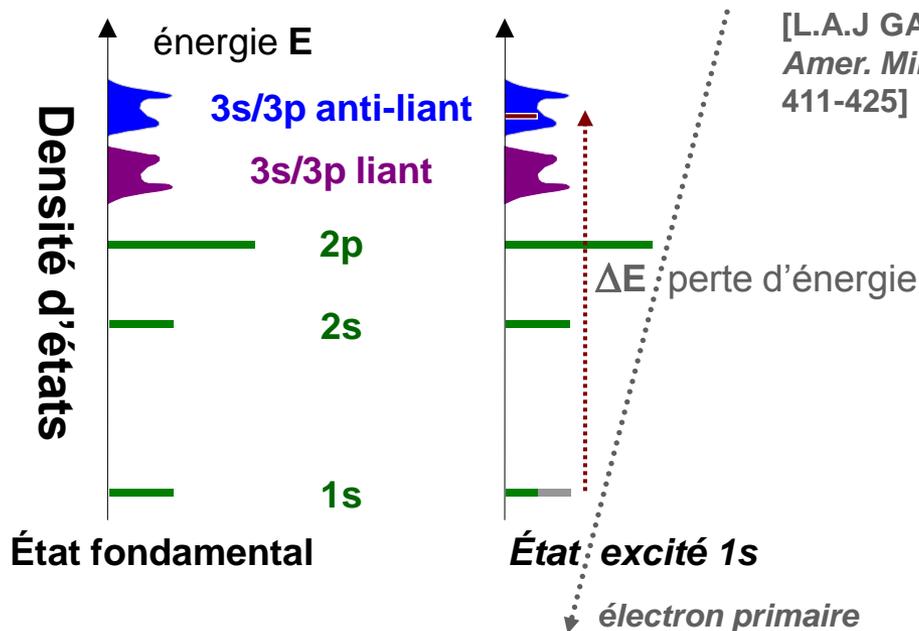
⇒ Intérêts de l'EELS

- bonne détection des éléments **LÉGERS** (B, C, N, O...)
- 'physique' des **PLASMONS / PERTES PROCHES** et des **SEUILS d'IONISATION** exploitable avec une résolution énergétique  $< 1$  eV

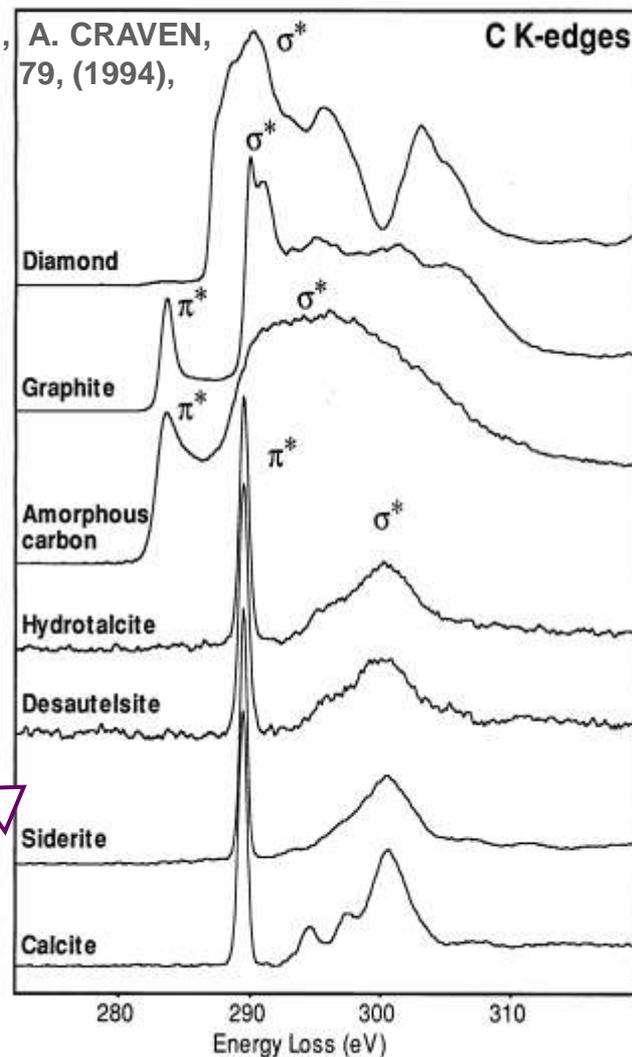
## ◆ Physique de l'EELS

■ états inoccupés

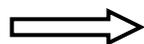
■ états occupés



[L.A.J GARVIE, A. CRAVEN, *Amer. Mineral.* 79, (1994), 411-425]



Un même élément dans différents matériaux conduit à des Densités d'États électroniques (DOS) différentes :



différentes formes du seuil en EELS

**ELNES: Electron-Loss Near Edge**

**Structures (Structures Fines en EELS)**

## résolution en énergie $\Delta E$

émission	THERMO-ÉLECTRONIQUE (LaB <sub>6</sub> )	de champ FROIDE	de champ THERMIQUEMENT ASSISTÉE	...THERMIQUEMENT ASSISTÉE + MONOCHROMATEUR
$\Delta E$ en eV	1-1.5	0.4-0.5	0.7-1	0.15-0.3

## ◆ Simulations de structures fines *ELNES*

transition d'un électron d'un niveau profond vers un état inoccupé au-dessus du niveau de Fermi :

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega}(E, q) = \frac{4m^2 e^2}{\hbar^4 q^4} M(E)$$

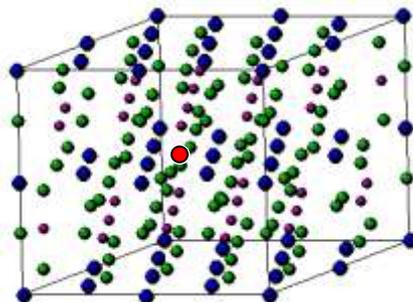
$$M(E) = \sum_f \left| \langle \psi_f | e^{-iq \cdot r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E)$$

- calcul de la structure électronique d'une 'supermaille' contenant l'atome ionisé à sonder

- calcul de la diffusion multiple de l'électron éjecté sur les couches atomiques autour de l'atome ionisé à sonder

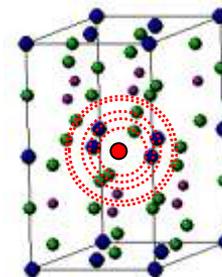
### Wien<sup>©</sup> (97,2K)

[P. BLAHA et al., User Guide : 'WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties', ed. Techn. Univ. Wien, Austria, (2001)]



### FEFF<sup>©</sup> (v8.x)

[A.L. ANKUDINOV et al., Phys. Rev. B 58, (1998), 7565]

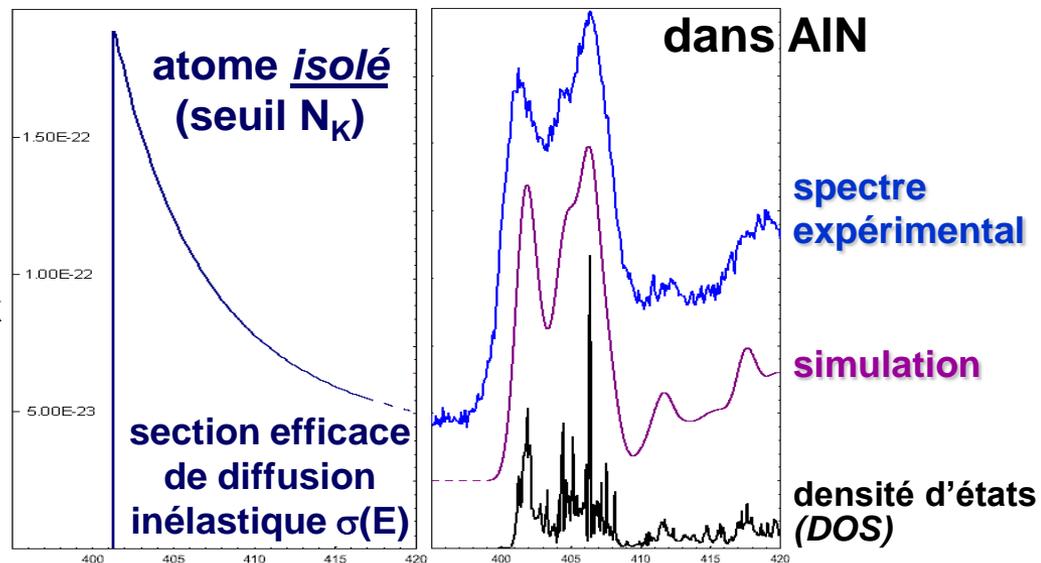


## ⇒ APPLICATIONS

voir par exemple [C. HÉBERT, *Micron* 38, (2007), 12]

### Illustration : seuil $N_K$

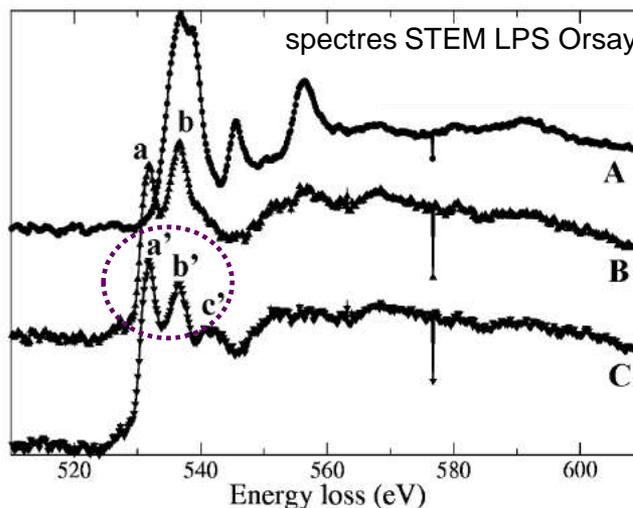
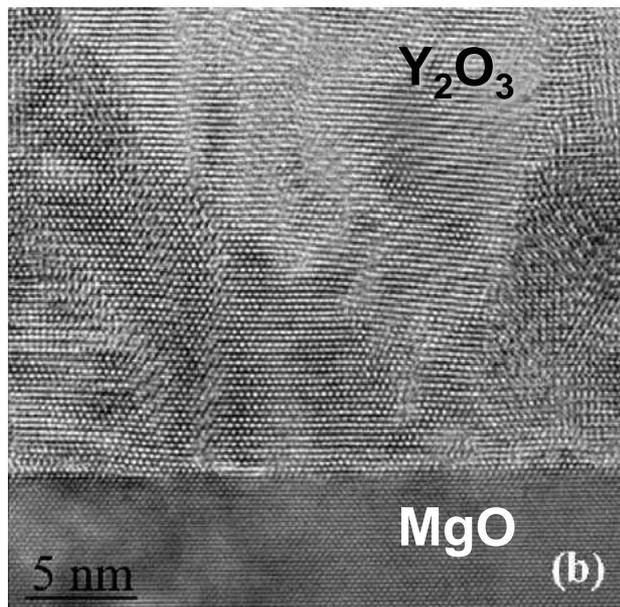
[G. RADTKE et al., *J. of Microsc.* 210, (2003), 60]



## II.2.2.b) Illustrations

### ◆ EELS et interfaces

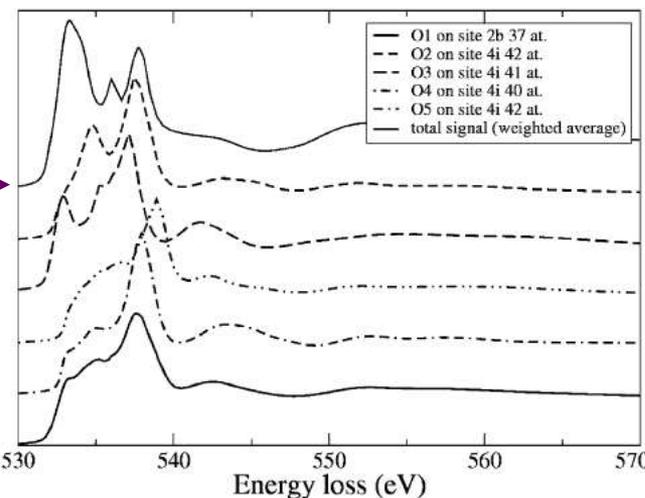
⇒ Exemple 1 : interface  $Y_2O_3 / MgO$  [F. PAILLOUX et al., *Micron* 37 (2006), 420-425]



O-K dans MgO

O-K dans  $Y_2O_3$   
loin de l'interface

O-K dans  $Y_2O_3$   
distordu à l'interface  
 $a' > b'$



composantes des  
différents sites O

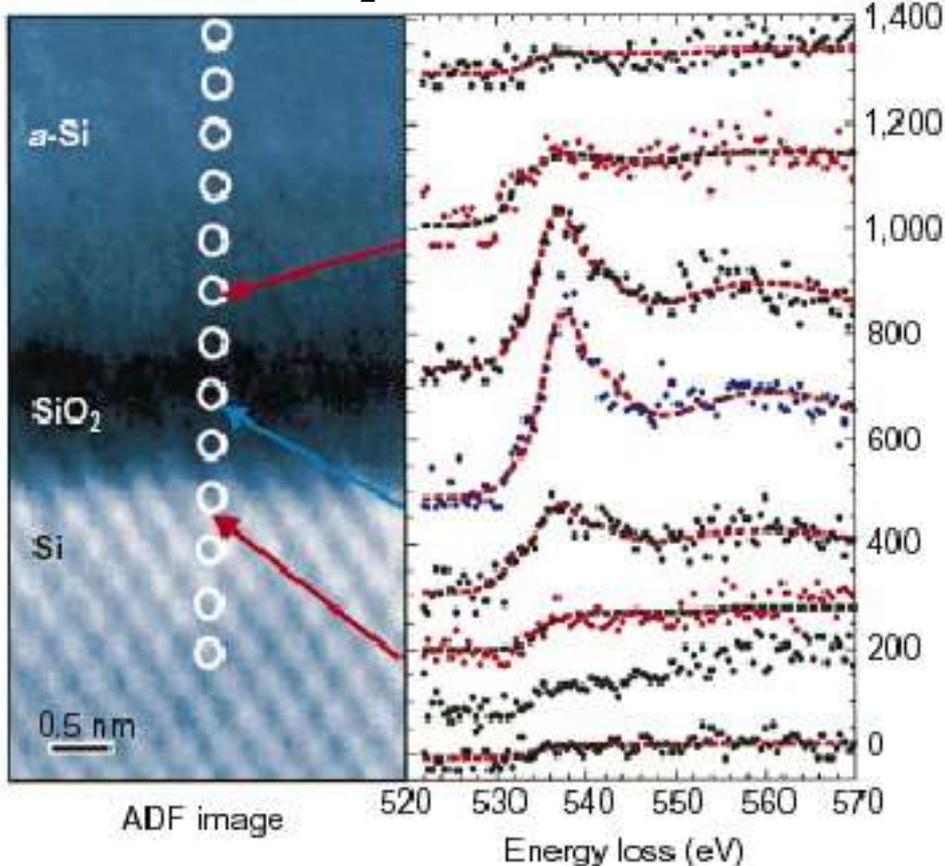
spectre 'résultant'

site (2b) exclusivement octaédrique →

Simulations (FEFF)  
O-K dans  $Y_2O_3$  (C2/m)

⇒ EELS à très haute résolution spatiale (*illustrations non exhaustives...*)

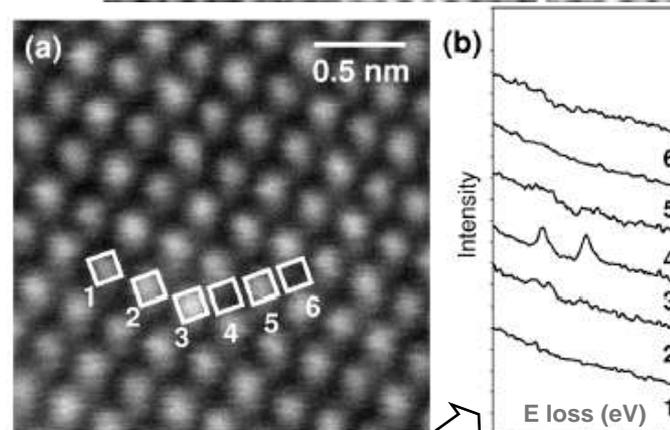
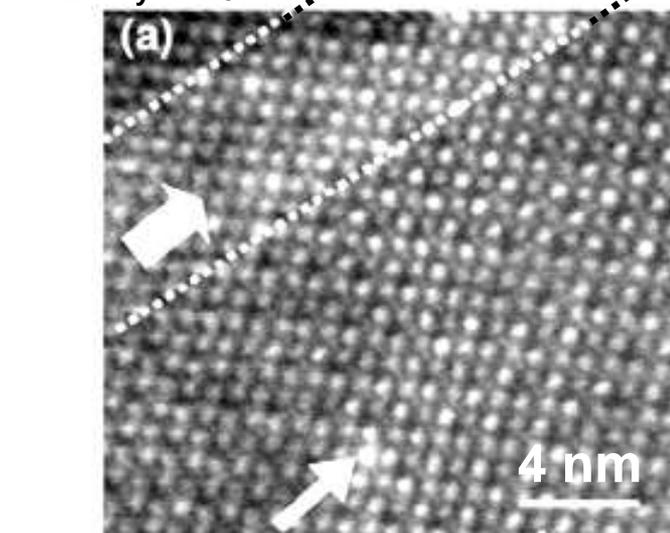
interface Si / SiO<sub>2</sub> EELS O-K (STEM dédié)



[D. MÜLLER et al., *Nature* 399, (1999), 358]

HAADF atomique  
La<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>

'référence'  
La<sub>0.04</sub>Ca<sub>0.96</sub>TiO<sub>3</sub>



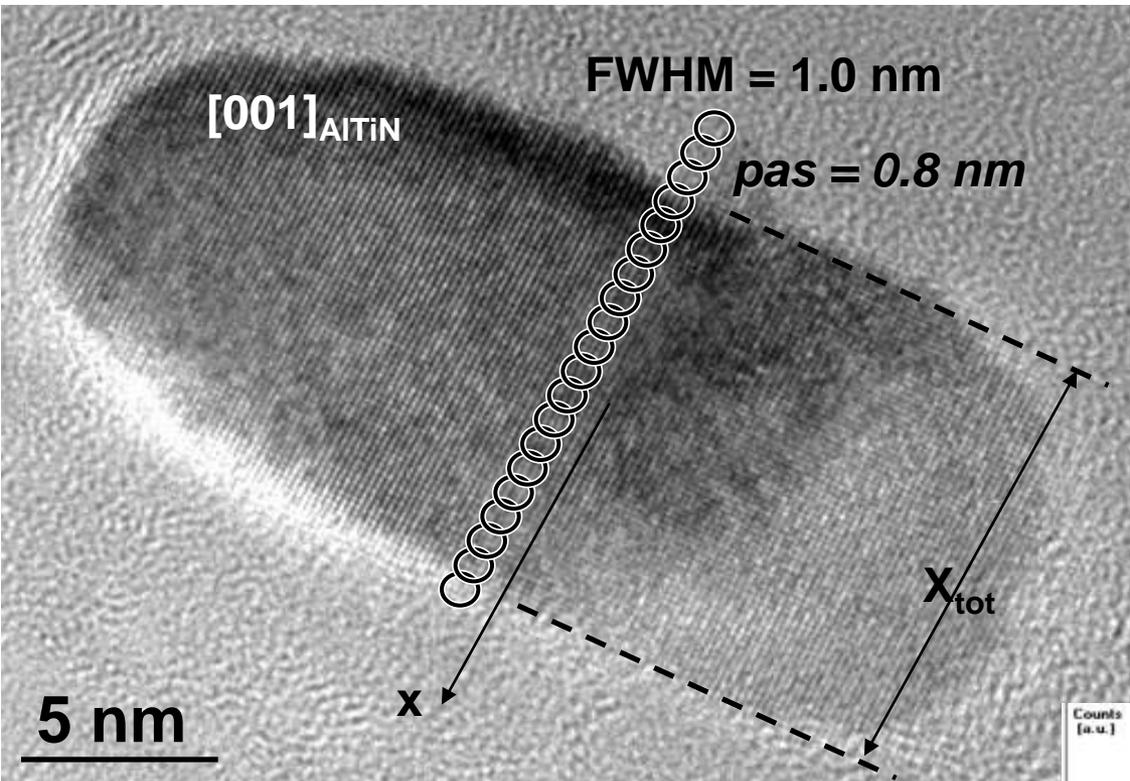
EELS La-M<sub>4,5</sub>

(spectres de colonnes atomiques en 20 s)

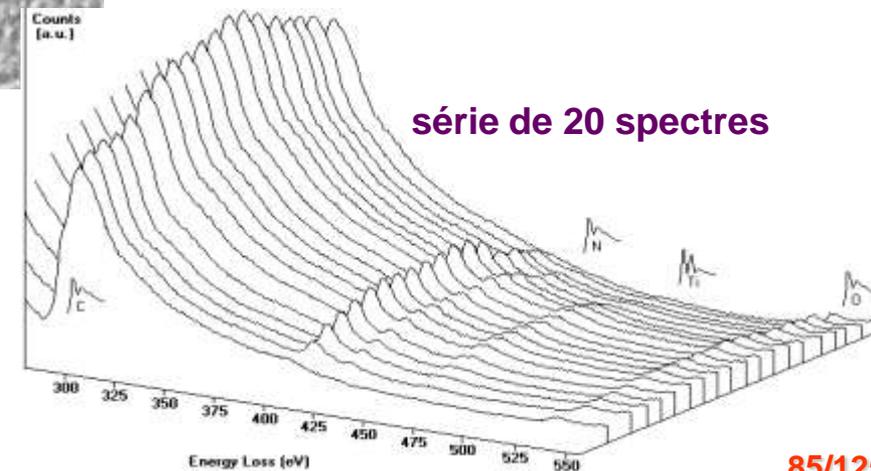
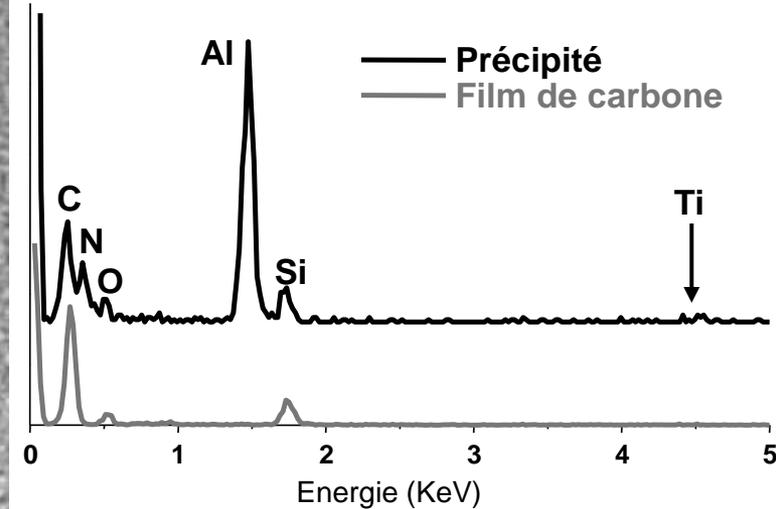
[M. VARELA et al., *Phys. Rev. Letters* 92, 9, (2004), 095502]\*

## ◆ Line-scan en EELS : précipité hétérogène

Acier bas carbone calmé Al (re-nitruré) [M. SENNOUR, thèse Lyon (2002)]



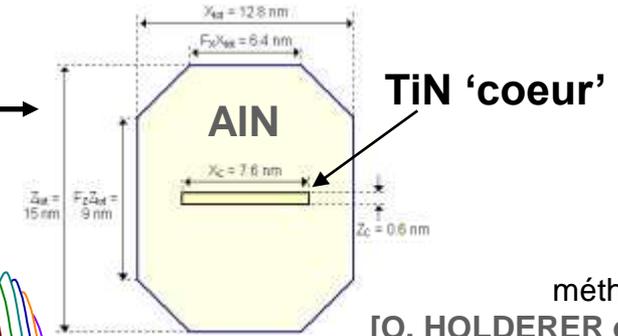
Précipité (Al,Ti)N (EDX)  
sur réplique d'extraction C



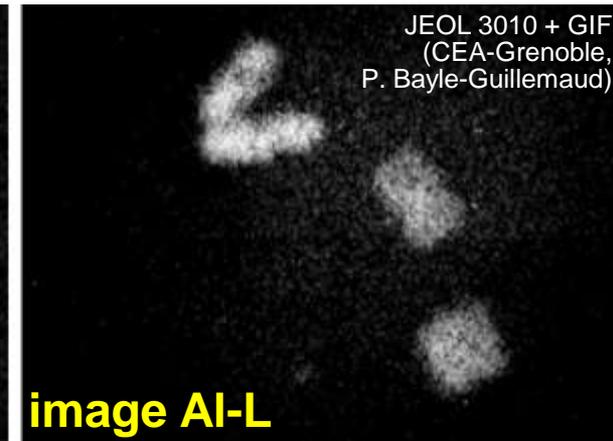
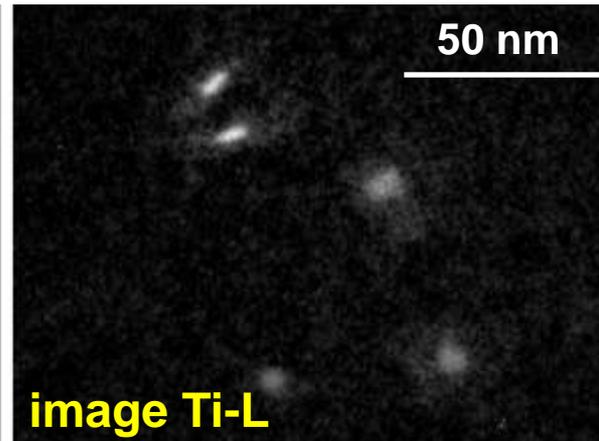
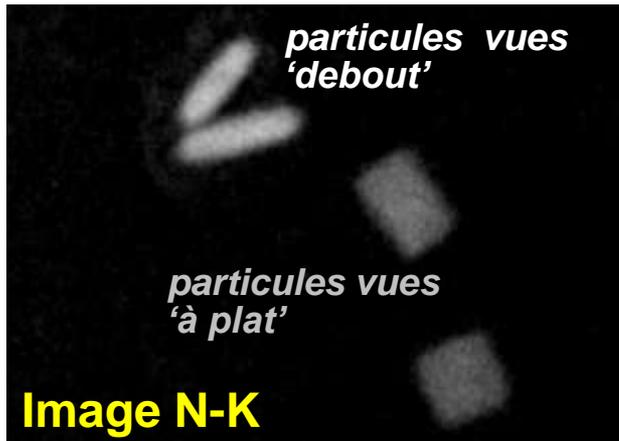
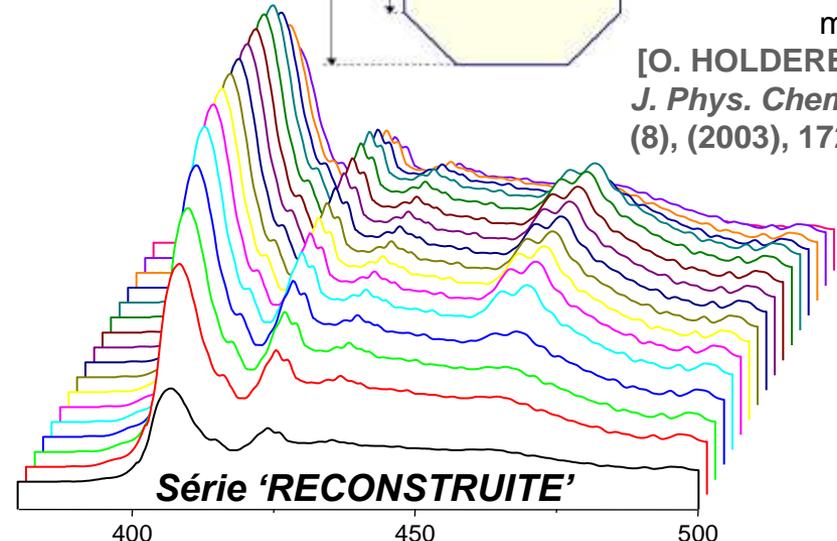
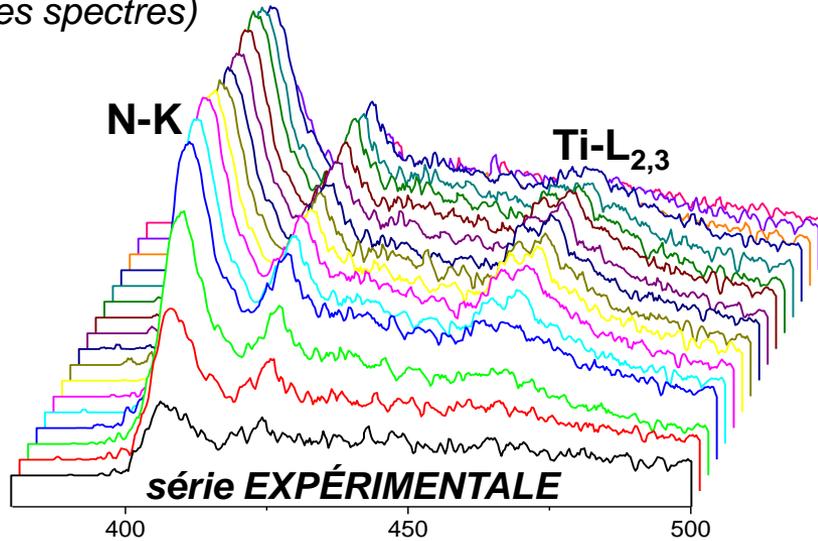
➡ QUESTION: homogénéité de la distribution spatiale des espèces (Al,Ti)

## ◆ Line-scan en EELS : 'match' quantitatif

- Modèle structural (géométrique)
- reconstruction des spectres de la série (combinaison linéaire de seuils de références  $N-K$  and  $Ti-L_{2,3}$ )
- raffinement itératif du modèle (match quantitatif de l'ensemble des spectres)



méthode :  
 [O. HOLDERER et al.,  
*J. Phys. Chem. B.* 107  
 (8), (2003), 1723-1726]



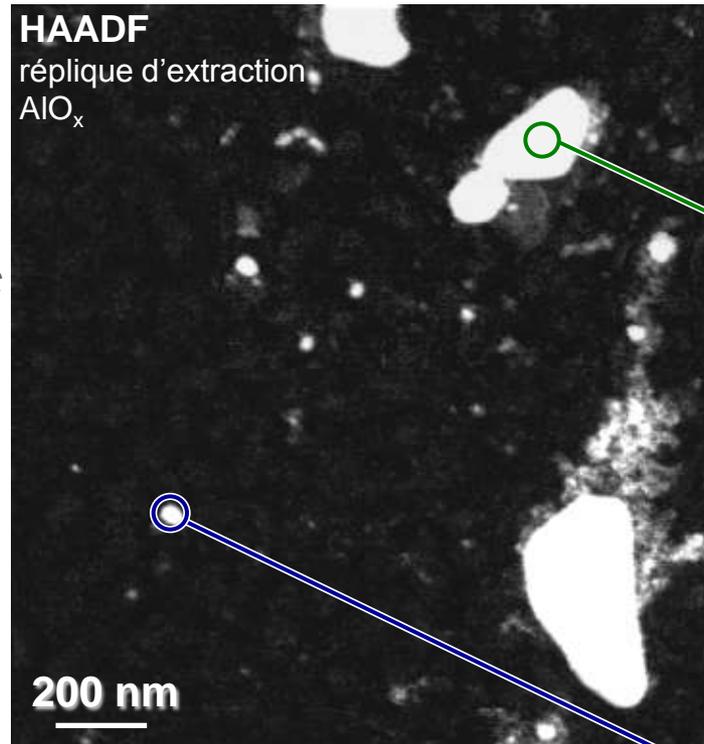
'coeur' TiN confirmé en EFTEM [M. SENNOUR, C. ESNOUF, *Acta Materialia* 51, (2003), 943-957]

◆ **DOSAGE CHIMIQUE en EELS**

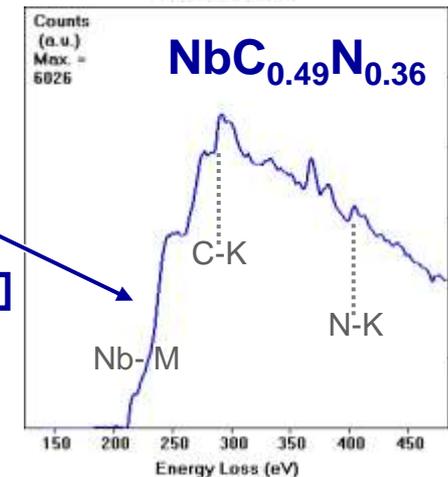
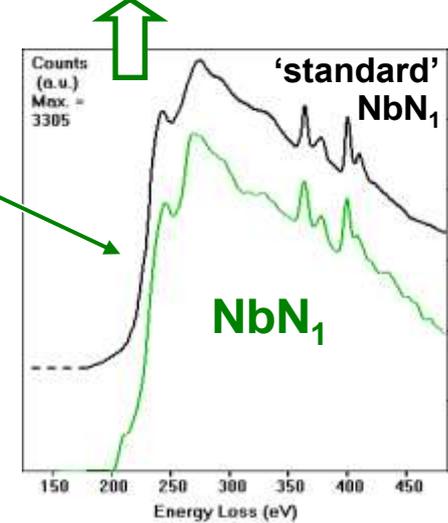
**analyse QUANTITATIVE de nano-précipités  $Nb_xC_yN_z$**

Acier modèle (Fe - Nb 843 ppm, C 59 ppm, N 64 ppm)

Collection des précipités sur répliques extractives en  $AlO_x$  [C.P. SCOTT et al., *Scripta Mater* 47, (2002), 845-849]



pure NITRURES  $Nb_1N_1$



126 h. à 650°C

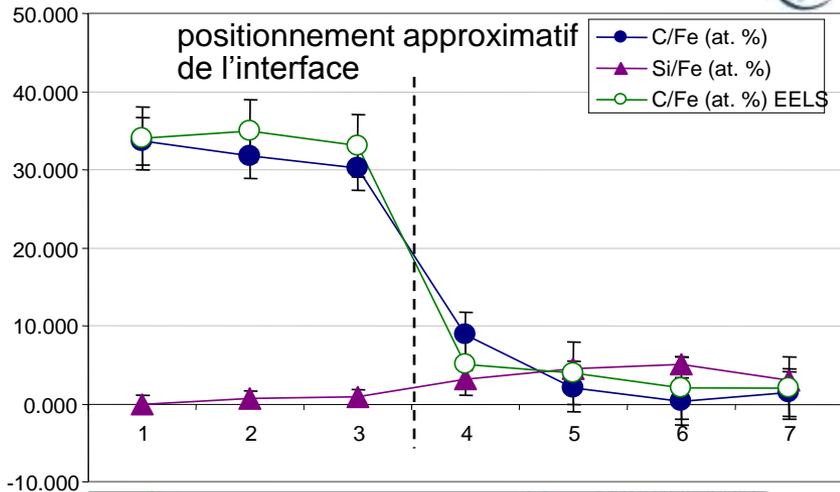
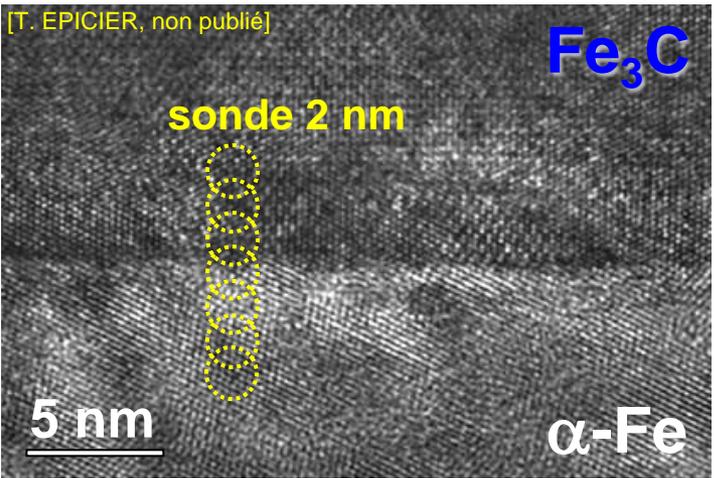
**CARBO-NITRURES sous-stoichiométriques**  
**Composition moyenne  $NbC_{0.52}N_{0.35}$**

méthodologie pour la quantification C,N\* :  
 [E. COURTOIS et al., *Micron* 37, 5, (2006), 492-502]

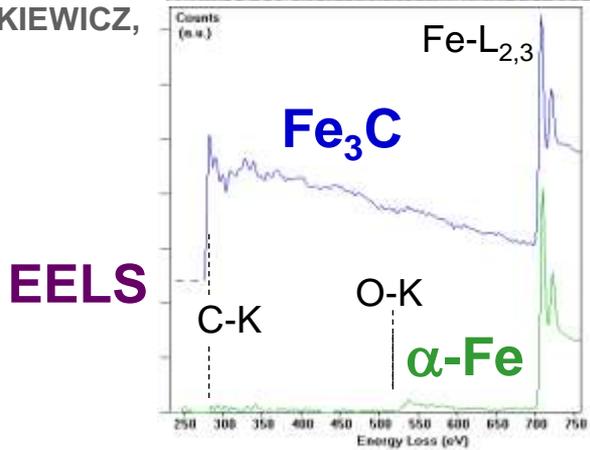
\*voir également [J.A. WILSON, A.J. CRAVEN, *Ultramicrosc.*, 94, (2003), 197-207]

# ◆ Analyse EELS - EDX combinée

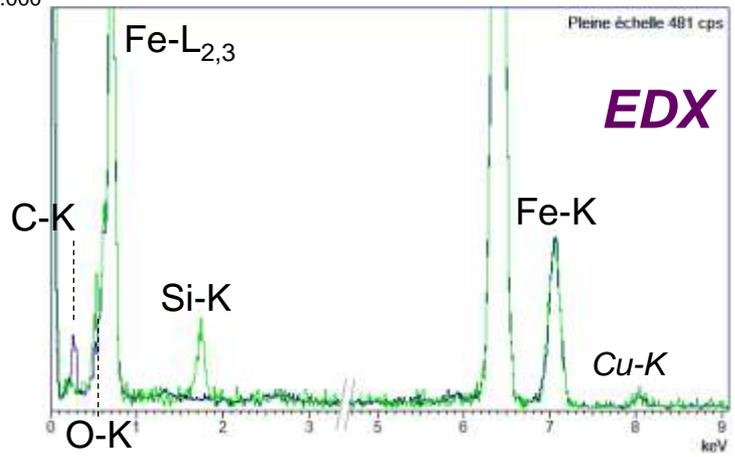
Exemple : interface ferrite - cémentite (acier dopé Si)



(C. GENEVOIX, A. FRACZKIEWICZ, ENSMSE)



comparaison spectre 1 (cémentite) et spectre 6 (ferrite)



# ◆ Comparaison EELS - EDX

[M. WALLS, séminaire 'Recamia' Lyon (2007)]

**Avantages de EDX**

- Marche en MEB - objets massifs (pas besoin de lame mince)
- interprétation et traitement relativement simples — pas de structures électroniques, pics gaussiens, fond continu petit
- très grand signal pour les éléments lourds - faciles à détecter

**désavantages**

- déttection d'éléments légers (Z<11) difficile (de moins en moins vrai)
- résolution en énergie 100 à 200 eV, pas de structures fines, aucune information information électronique
- collection relativement inefficace (angle solide et fonctionnement du détecteur)

**Avantages de EELS**

- fort signal pour éléments légers jusqu'à l'hydrogène
- résolution en énergie 0,3 à 1 eV → structures fines → informations électroniques électroniques
- collection efficace
- très bonne résolution spatiale <1nm (EDX limité à ~1nm)

**désavantages**

- traitement difficile, interprétation aussi
- signaux pour les éléments lourds relativement petits
- nécessite lame mince ( pas faisable en MEB)
- pertes multiples compliquent le spectre. Déconvolution souvent nécessaire

# II.3. MET : aspects spécifiques

## II. Microscopie Électronique en Transmission.....II.3. Aspects spécifiques....II.3.1. MET *in situ*

[E.P. BUTLER, K.F. HALE, 'Dynamic Experiments in the Electron Microscope', North-Holland Pub. (1981), 457 p.]

### II.3.1.a) Expériences de chauffage

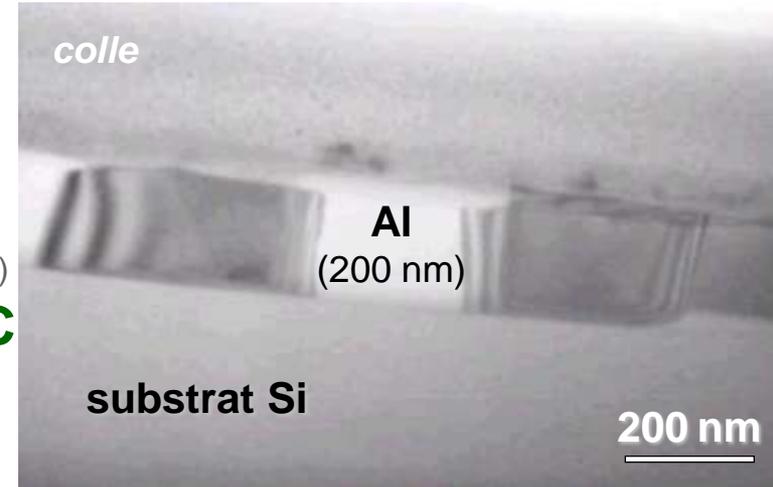
#### ◆ Illustration 1 : Dépôts de films minces Al sur Si (connectiques micro-électronique)

mécanismes de **relaxation de contraintes thermiques**

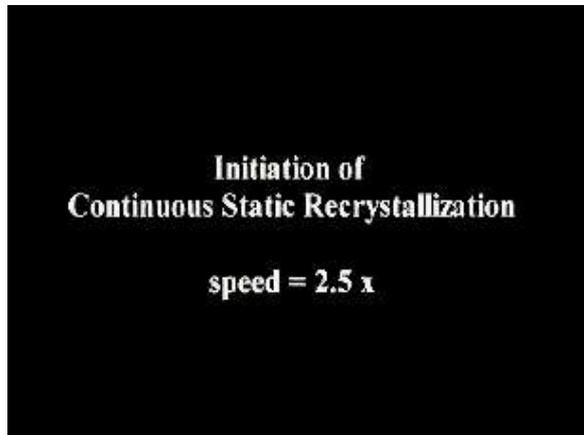
[E. EIPER et al., *Acta Mater.* 55 (2007), 1941] (*M. CABIÉ*, CEMES Toulouse)

**T = 410°C**

- ◆ *films épais (> 400 nm)* : mouvements de dislocations
- ◆ *films minces (< 400 nm)* : diffusion (joints de grains)



#### ◆ Illustration 2 : re-cristallisation in situ d'un alliage Al-Mg-Sc



[www.robertson.mse.uiuc.edu]

#### ◆ Illustration 3 : croissance anormale (Ni)



[www.robertson.mse.uiuc.edu]

## ◆ Chauffage *in situ* : contraintes et limitations

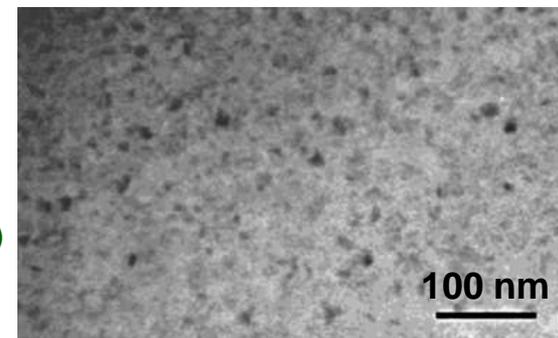
⇒ Oxydation accidentelle

**Verre métallique massif**  
 $Zr_{48.5}Ti_{5.5}Ni_{13}Cu_{22}Al_{11}$

[B. VAN De MOORTÈLE  
 thèse, (2002)]

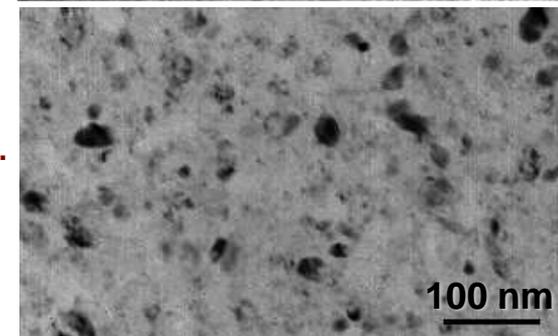
chauffage  
 465 °C  
 + trempe  
 à l'eau

**cristallisation  $Zr_2Ni$**   
 métastable cubique  
 $a \approx 0.78$  nm (JCPDS 38-1170)

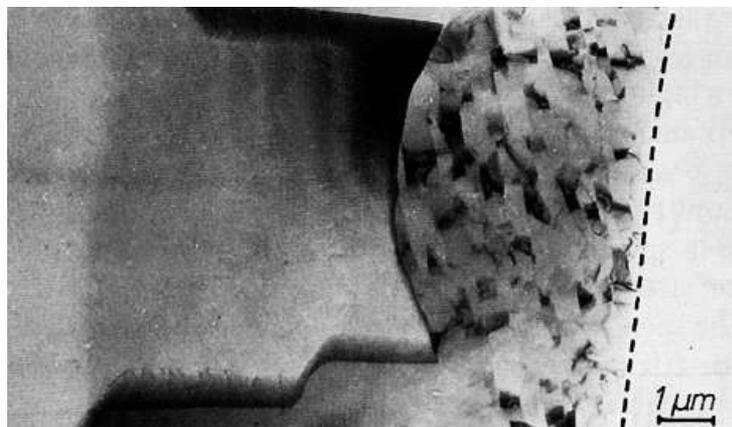


chauffage  
 in situ (MET)  
 475 °C

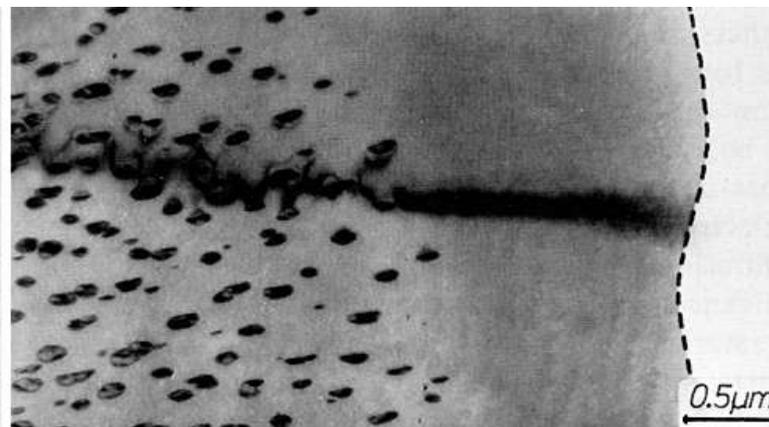
**cristallisation Cu c.f.c.**  
 +  $ZrO_2$  monoclinique



⇒ Effets d'épaisseur



**Al : recristallisation stoppée en bord de lame**

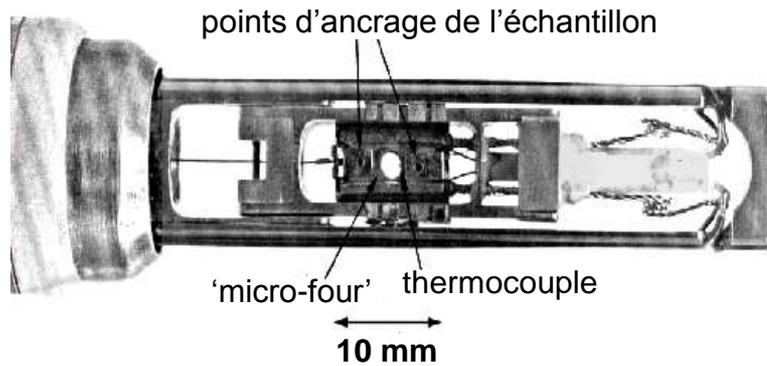


**Fe-N : Précipitation inopérante à faible épaisseur**

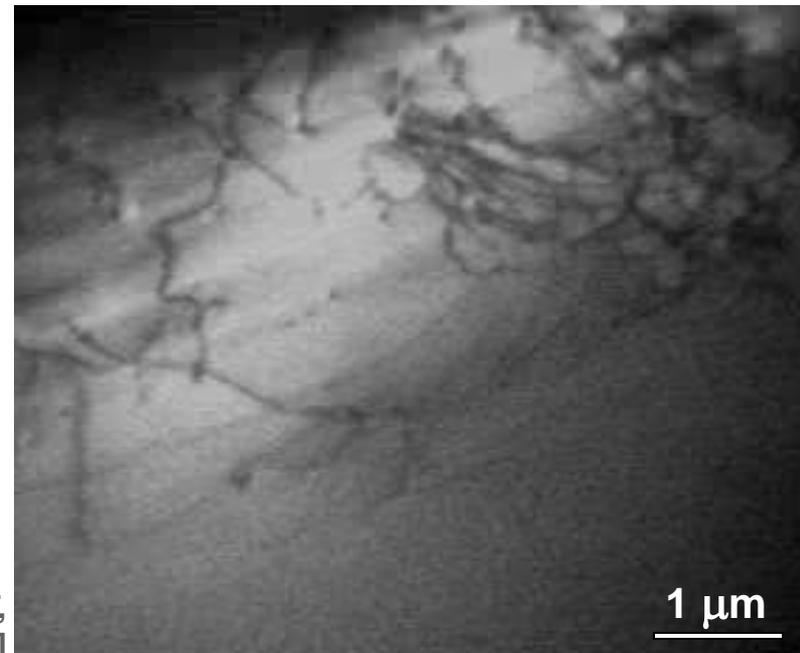
[E.P. BUTLER, K.F. HALE (1981)]

## II.3.1.b) Expériences de déformation

### ◆ Déformation globale



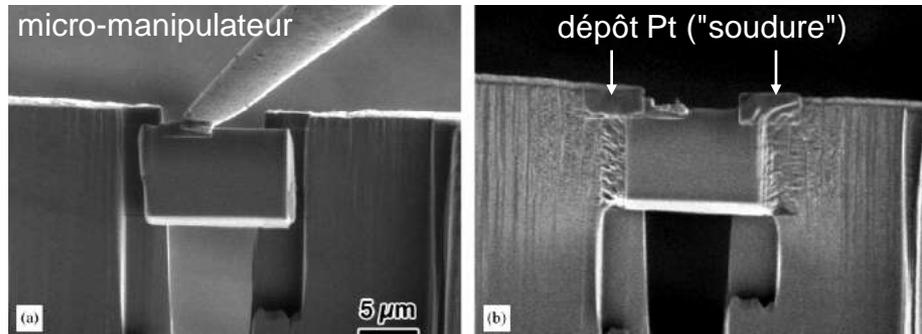
[F. LOUCHET,  
SIMAP-LTPCM]



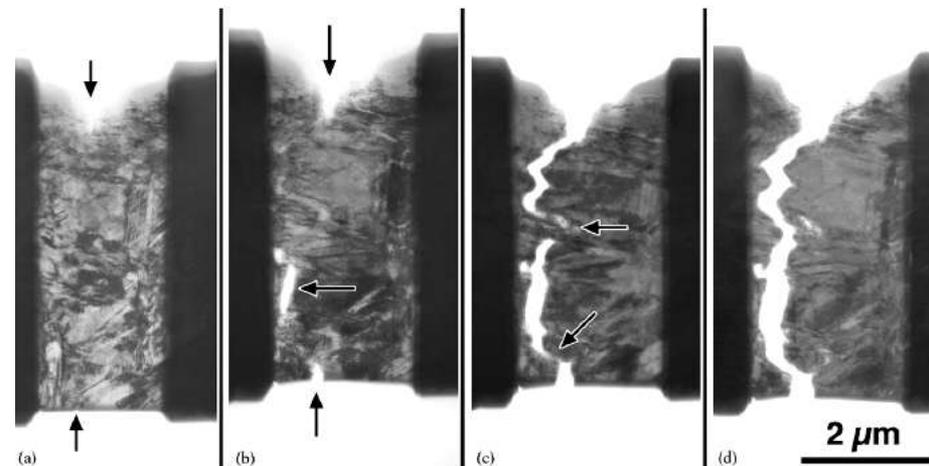
Germanium déformé à haute Température

⇒ FIB et déformation in situ : localisation

'lift-out'

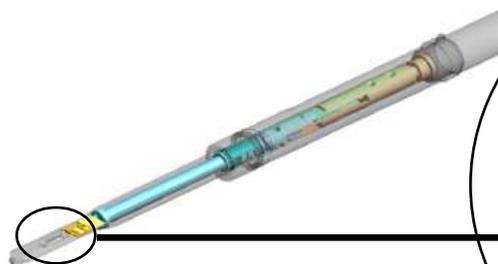


[R.D. FIELD, P.A. PAPIN, *Ultramicrosc.* 102, (2004), 23–26]

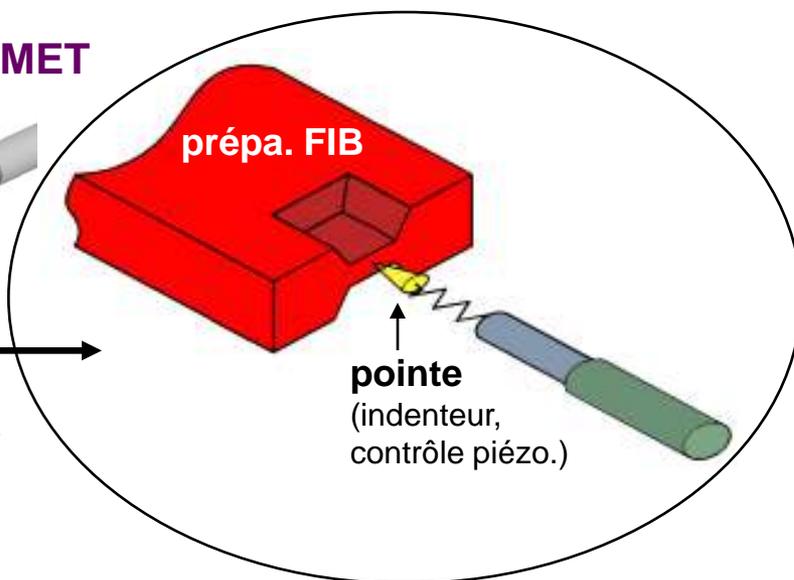


Traction MET in situ (acier Inconel)

## ◆ Nano-déformation en MET



[M.S. BOBJI et al., *Meas. Sci. Technol.* 17, (2006), 1324–1329]



## - APPLICATIONS "Transformations de phase"

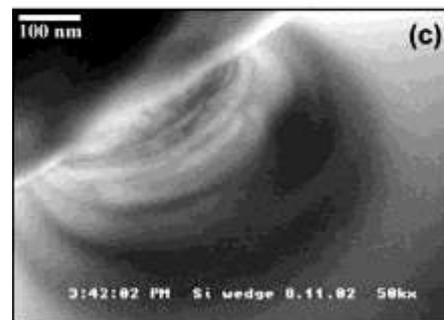
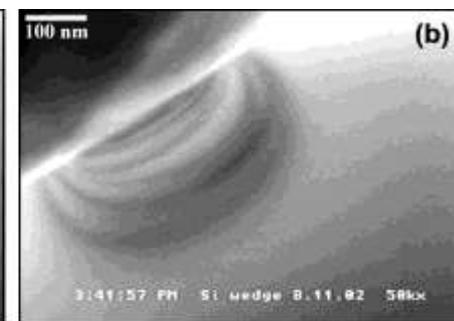
### Observations MET post-mortem : cristallisation de phases amorphes (a-Si, a-Ge,..)

[E. Le BOURHIS, G. PATRIARCHE, *Micron* 38, (2007), 377–389]

### Indentations MET in situ :

#### Absence de transformation

[A.M. MINOR et al., *Philos. Mag* 85, (2005), 323-330]



## II.3.1.c) MET 'environnementale'

### ◆ Mode environnemental en MET

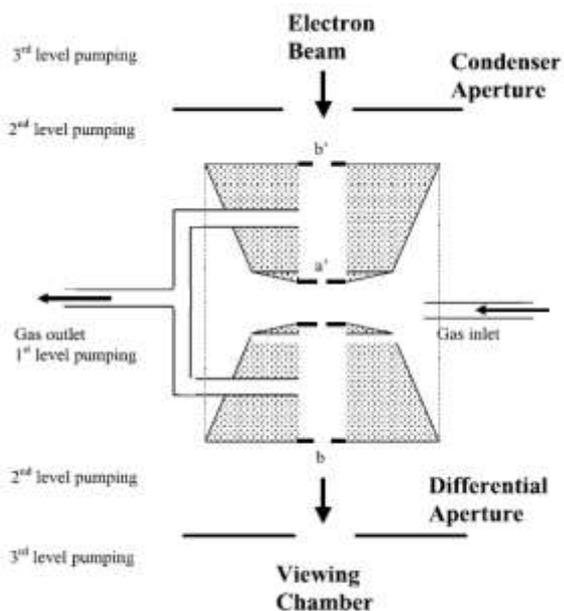
[E.P. BUTLER, K.F. HALE, '*Dynamic Experiments in the Electron Microscope*', North-Holland Pub. (1981), 457 p.]

[R. SHARMA, P.A. CROZIER, p. 531-565 dans '*Handbook of Microscopy for Nanotechnology*', Springer, (2005)]

[P.L. GAI et al., *MRS Bull.* 32, (2007), 1-7, [www.mrs.org/bulletin](http://www.mrs.org/bulletin)]

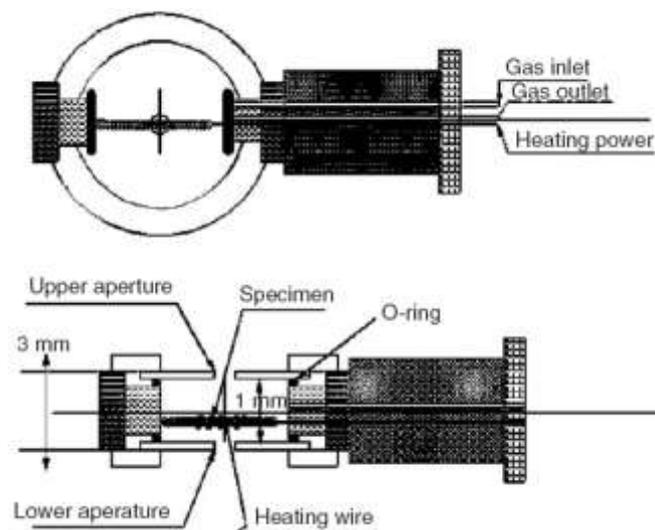
⇒ SOLUTION 'MICROSCOPE'

**ÉTAGE-OBJET environnemental dans la colonne du microscope**  
(vide différentiel)



([www.cmm.mrl.uiuc.edu/](http://www.cmm.mrl.uiuc.edu/), Urbana, USA)

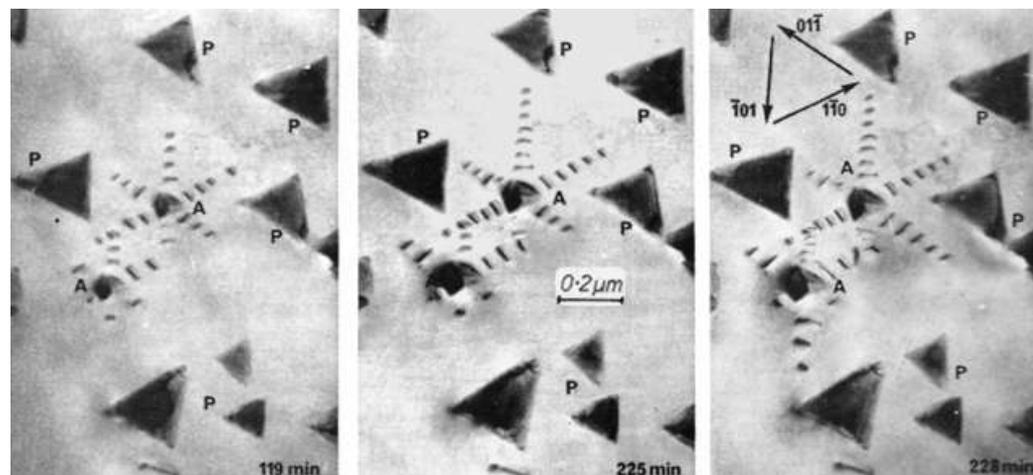
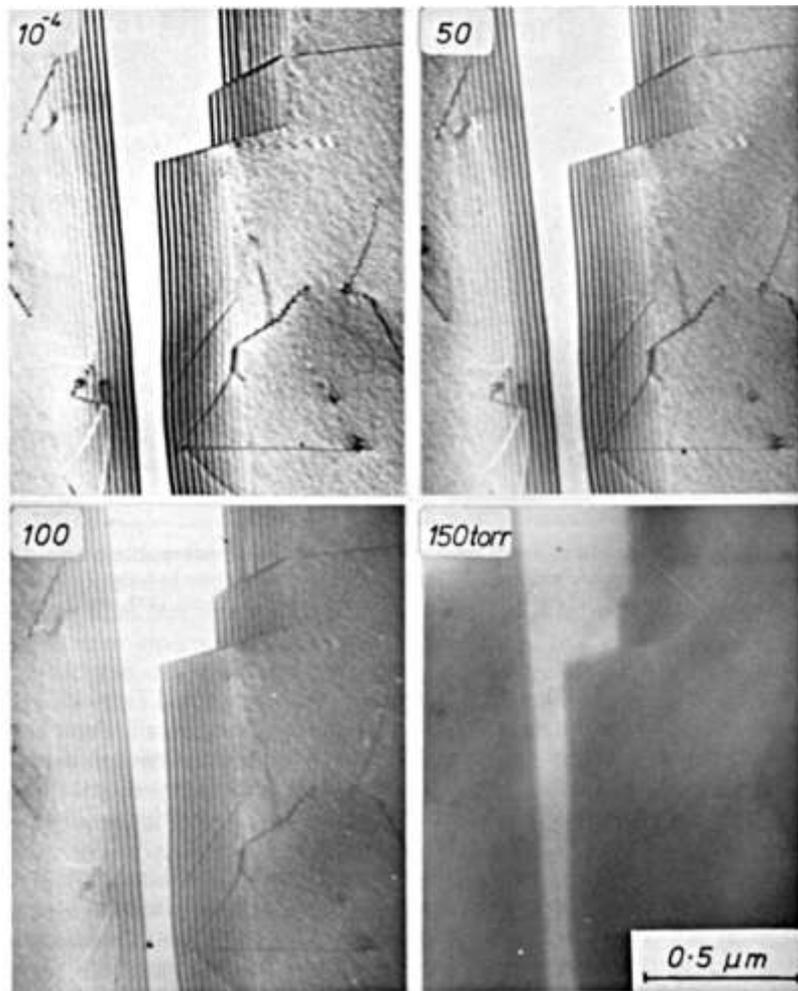
⇒ SOLUTION 'e-cell'



**CELLULE Environnementale sur le porte-objet**  
(JEOL 300kV, CRMN Marseille)

[S. GIORGIO et al., *Ultramicrosc.*106, (2006), 503-507]

## ◆ Premiers développements...



**croissance (lente) d'oxyde de cuivre sur Cu (111) à  
250°C ( $p_{O_2} = 8 \cdot 10^{-4}$  torr)**  
 [(GOULDEN (1976), cité par E.P. BUTLER, K.F. HALE, (1981))]

**Acier sous différentes pressions partielles  
MET 1MeV, 'gap' 5 mm**

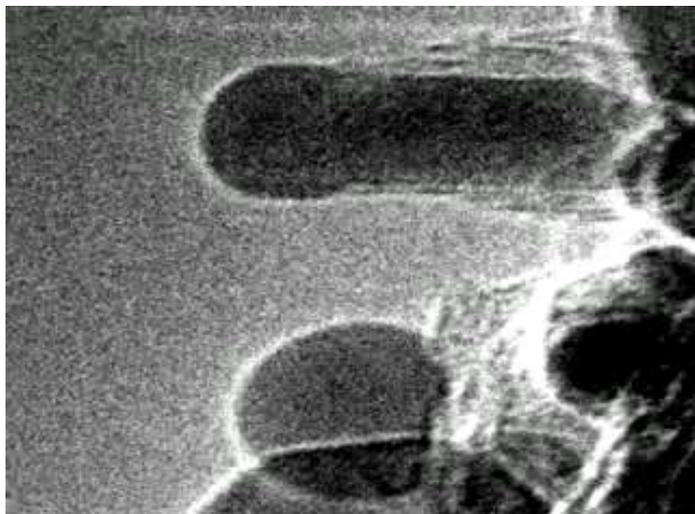
[(SWANN & TIGHE (1971), cité par E.P. BUTLER, K.F. HALE, (1981))]

## ◆ Développements récents

⇒ RÉOLUTION SUB-NANOMÉTRIQUE

⇒ CATALYSE

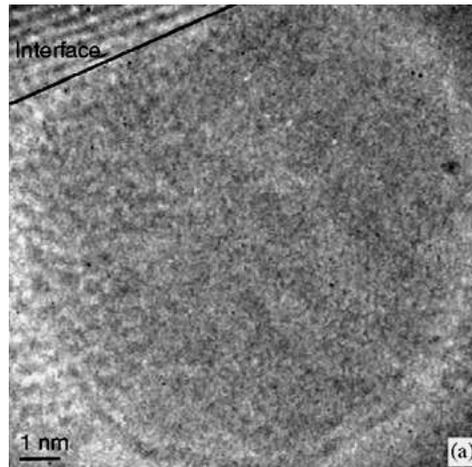
5 nm



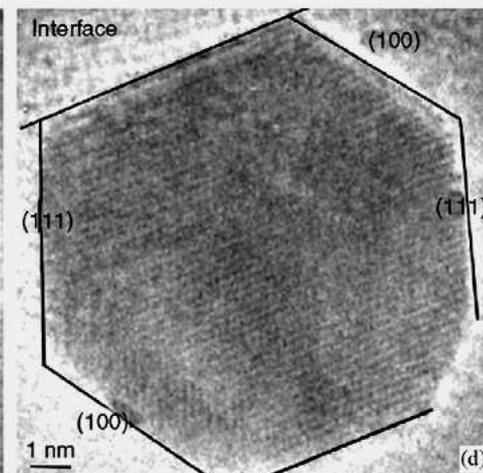
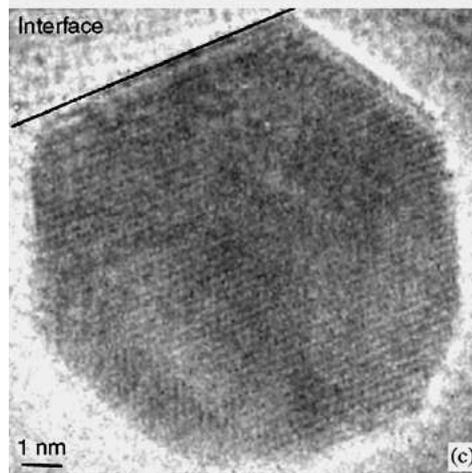
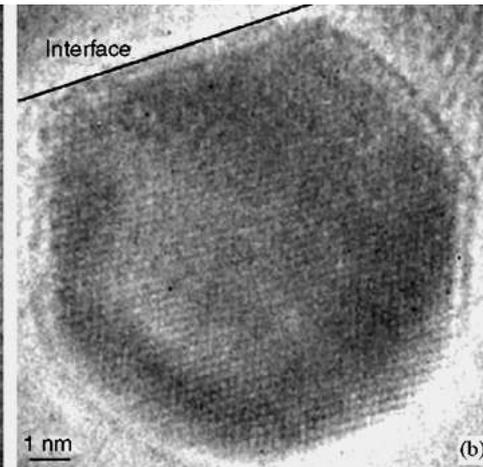
[S. HELVEG et al., *Nature* 427, (2004), 426-429]

**formation de nanotubes de carbone sur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.1 mbar CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> (1:1) à 536°C)**

**Au (vide)**



**Au (H<sub>2</sub>, 4 mbar)**



**Au (recuit à 350°C sous H<sub>2</sub>, 4 mbar et refroidi)**

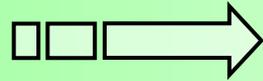
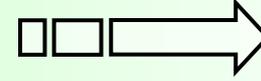
**Évidence du facettage**

[S. GIORGIO et al., *Ultramicrosc.*106, (2006), 503–507]

## II. Microscopie Électronique en Transmission...II.3. Aspects spécifiques...II.3.2. Tomographie en MET

### II.3.2.a) Généralités

#### ◆ Techniques de TOMOGRAPHIE en Sciences des Matériaux

 $\mu\text{m}$ 

 $\text{nm}$ 

 $\text{\AA}$ 

*X-Ray  
Tomography*



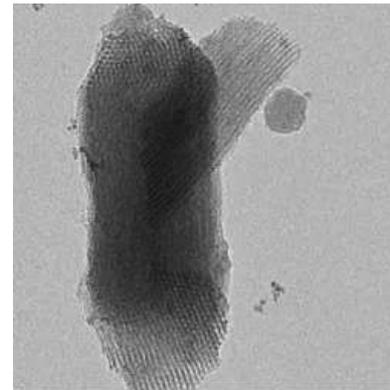
J.Y. BUFFIÈRES (INSA-Lyon),  
T. CONNOLLEY (Galway, IRELAND)

*SEM / FIB*



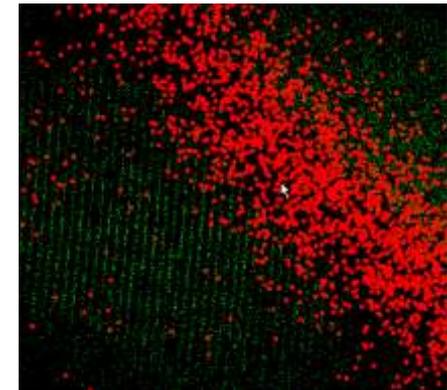
FEI Company ©

**TEM**



P.A. MIDGLEY et al.  
(Cambridge, UK)

*Atom Probe  
Tomography*

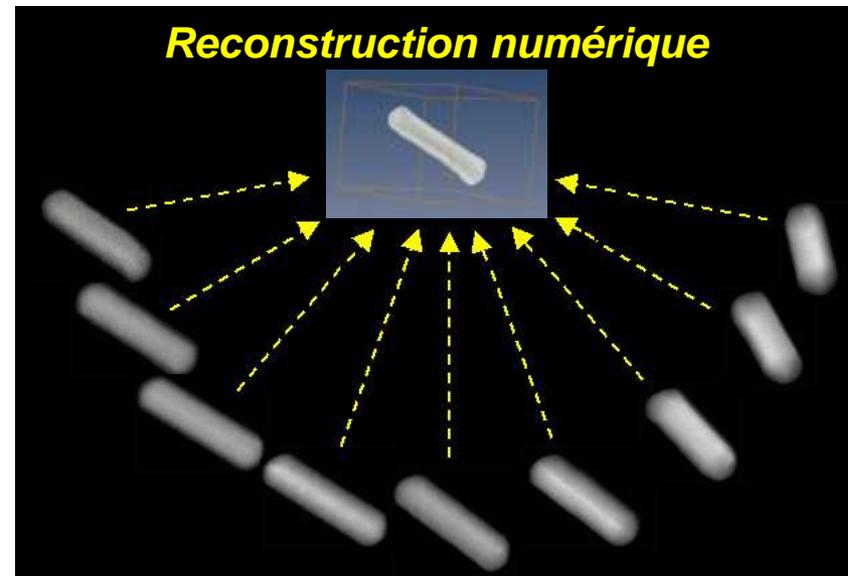
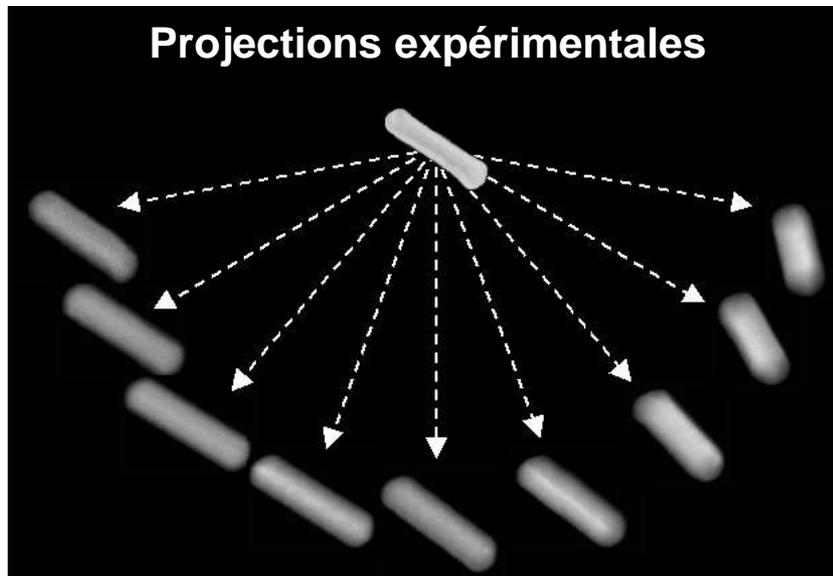


GPM Rouen

- multi-échelle (*compromis*)
- '3D' structurale et chimique

## ◆ Méthodologie applicable en MET

⇒ Cas général : étude d'un objet ISOLÉ



- Recommandations :**
- Intervalle d'inclinaison  $2\alpha \geq 120^\circ$
  - Nombre d'images N maximal (pas d'inclinaison minimal – 1-2° –)

$$R_z = \frac{\alpha t}{N} \sqrt{\frac{\alpha + \sin \alpha \cos \alpha}{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}} \quad (t = \text{épaisseur de l'objet le long de l'axe optique } z)$$

( $R_z = 1.7 \text{ nm}$  avec une épaisseur  $t$  de 50 nm, 130 images acquises sur  $2\alpha = 130^\circ$ )

⇒ COMPLÉMENTS UTILES...

[P.A. MIDGLEY, M. WEYLAND, *Ultramicrosc.* 96, (2003), 413-431]

[P.A. MIDGLEY, p. 601-627 dans 'Handbook of Microscopy for Nanotechnology', Springer US, (2005)]

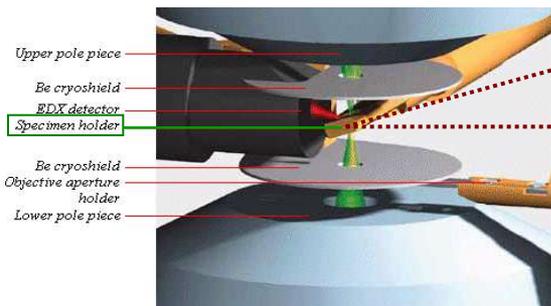
**Logiciel de reconstruction : TOMOJ** (*plug-in pour ImageJ*) [<http://u759.curie.u-psud.fr/software-su759.html>]

[C. MESSAOUDI et al., *BMC Bioinformatics*, (2007), 8:288]

## II.3.2.b) Contraintes spécifiques à la tomographie MET en Sciences des Matériaux

### ◆ Limitation d'inclinaison (*tilt*) des porte-objets

⇒ MICROSCOPES USUELS (200 kV non corrigés)



**inclinaison maximale** :  $\pm 60^\circ$  (pièces polaires 'classiques'),  
 $\pm 20^\circ$  (pièces polaires 'HR')

### Développements 'maison' ou commerciaux

par ex.: [G. MÖBUS et al., *Ultramicrosc.* 96, 3-4, (2003), 433-451]



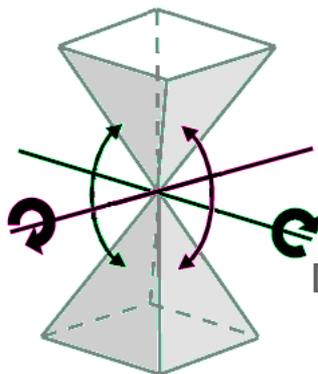
embout simple-tilt  
 JEOL 2010F  $\pm 85^\circ$   
 [MATEIS-INSA]

Ø échantillon  
 $\approx 1.6 \text{ mm}$



⇒ TILTS multiples

réduction  
 du volume  
 manquant  
 en 'tiltant'  
 sur 2 axes



[I. ARSLAN et al., *Ultramicrosc.* 106, 11-12, (2006), 994-1000]

⇒ MICROSCOPES 'ADAPTÉS'

Moyenne tension 300 kV : pièces polaires 'large-gap'

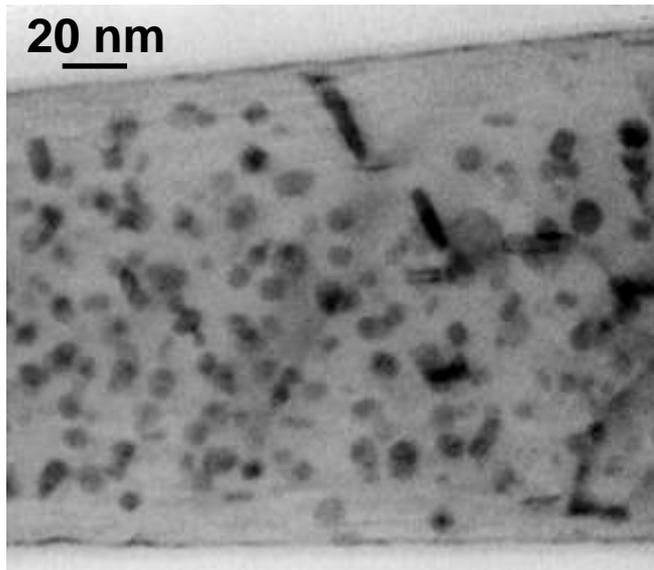
200 kV : pièces polaires 'large-gap' + correcteur de  $C_s$  →



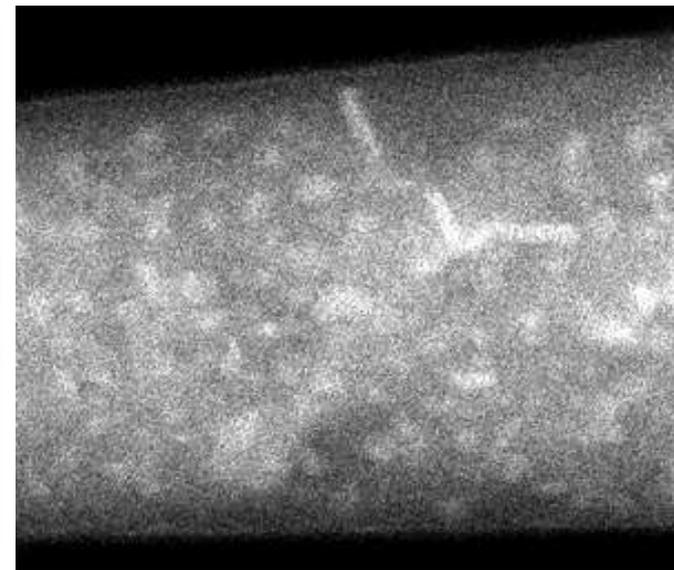
$C_s$ -corrected IPCMS microscope

## ◆ Mode d'imagerie pour la TOMOGRAPHIE en MET en Sciences des Matériaux

⇒ **Illustration :**  
 précipitation  
 de  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub>  
 dans Al  
 (alliage 7xxx)

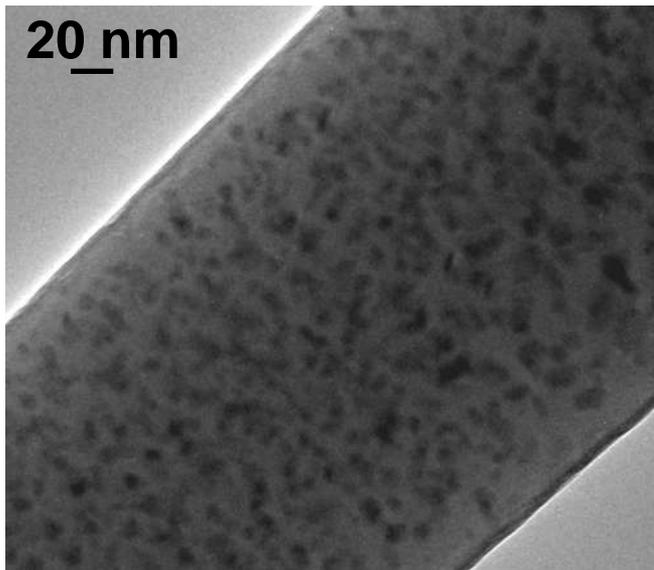


**METC**

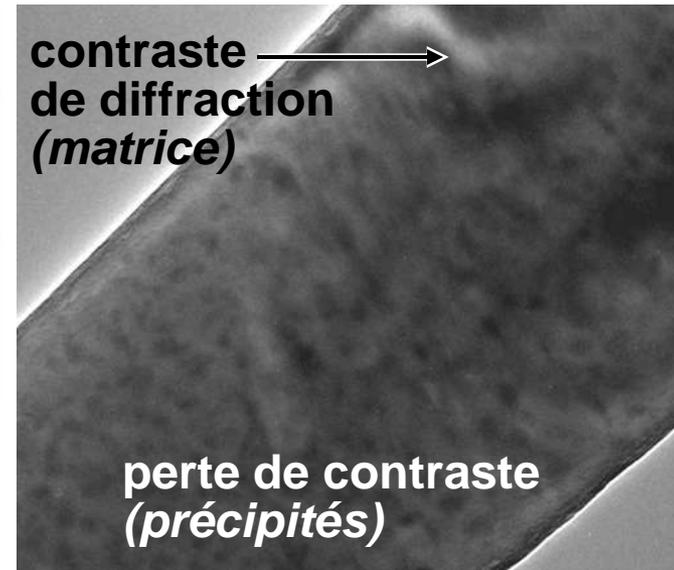


**STEM  
 HAADF**

⇒ **Inclinaison  
 de l'objet  
 en METC  
 sans  
 diaphragme  
 de contraste**



**tilt  $\theta_0$**



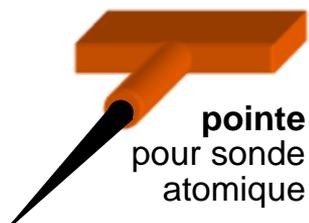
**tilt  
 $\theta_0 + 2^\circ$**

**RELATION linéaire** Intensité = f(masse-épaisseur) **requisse**

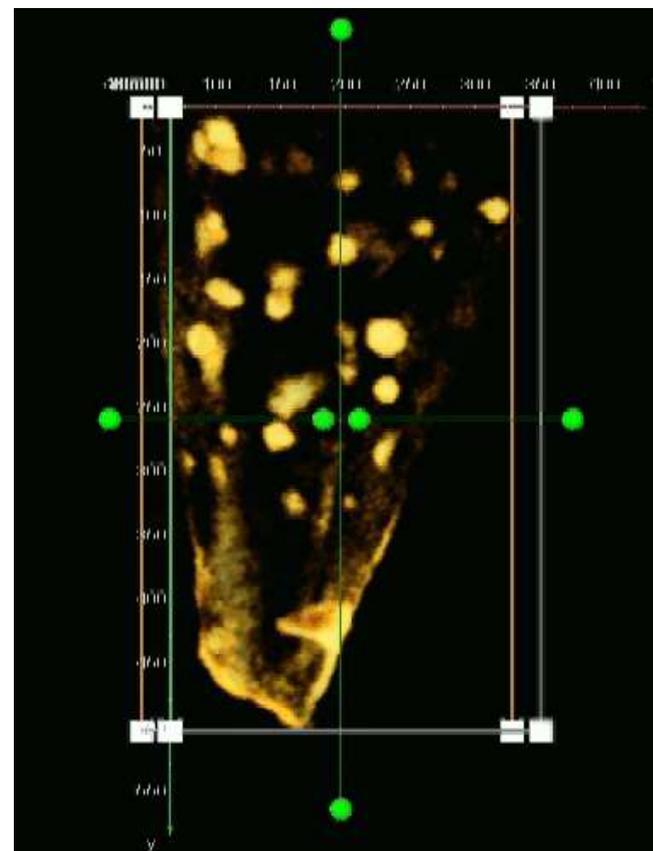
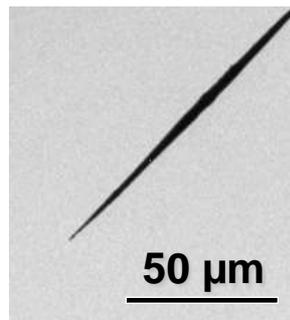
## II.3.2.c) Illustration : précipitation de $\eta$ -MgZn<sub>2</sub> dans Al (alliage 7xxx)

[S. BENLEKBIR, thèse INSA]

### ◆ série expérimentale et obtention du tomogramme (reconstruction)



[F. DANOIX, GPM Rouen]

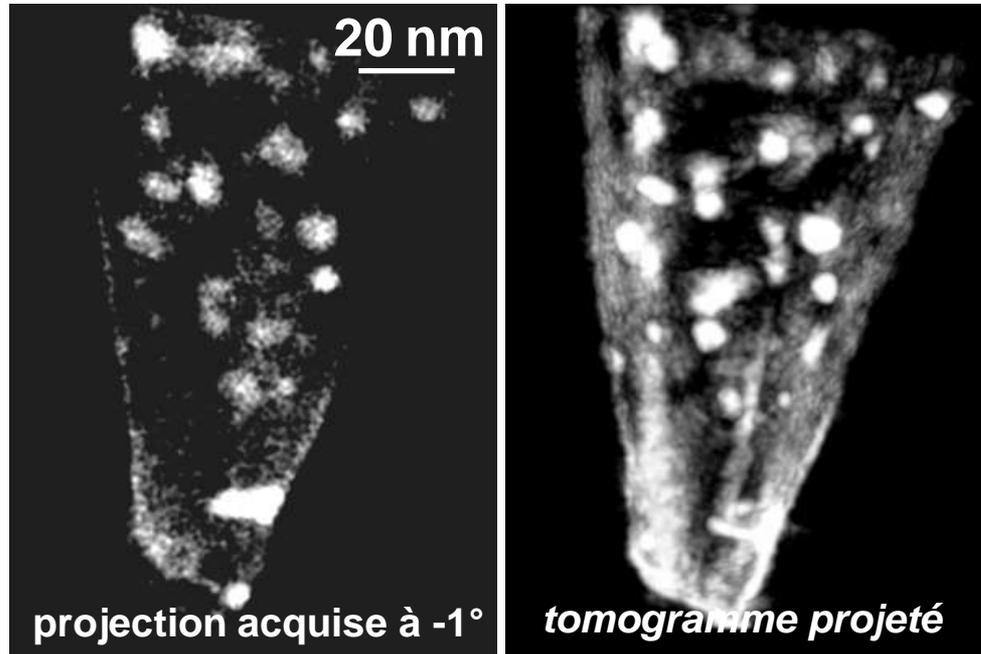


### TOMOGRAMME

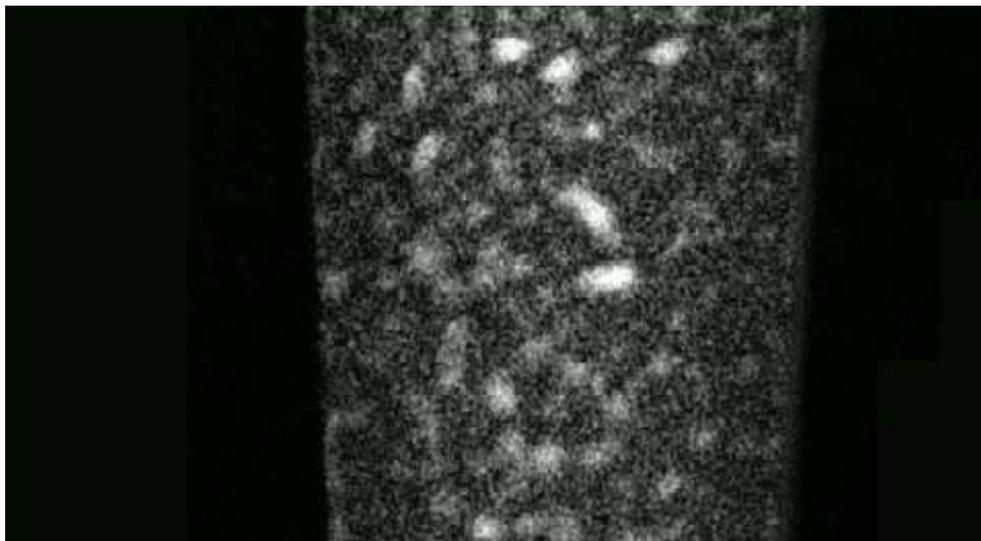
ART algorithme ART, 14 itérations  
(TOMOJ – ImageJ)

[C. MESSAOUDI et al. (2007)]

◆ **Dépouillement et résultats : comparaison à une étude antérieure**

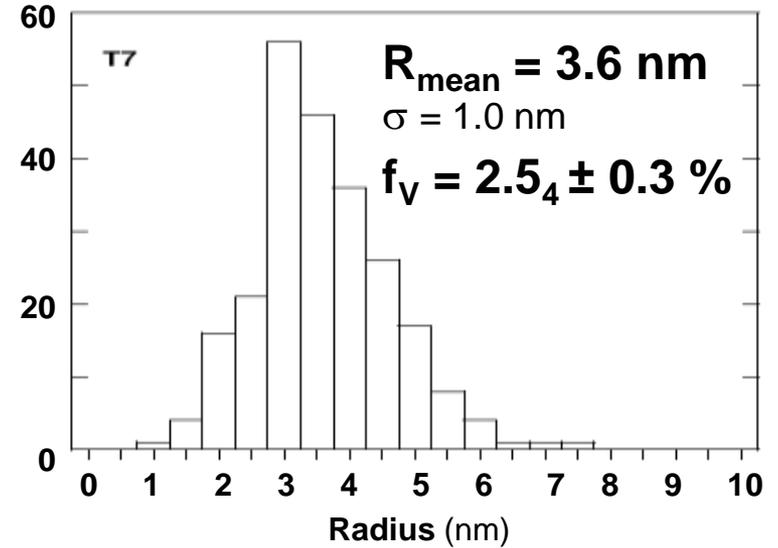


*seconde série*

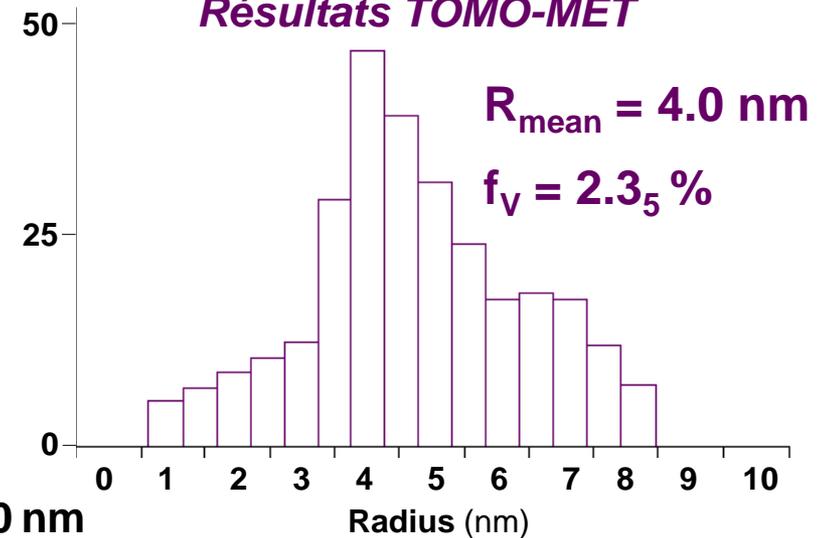


**Résultats SAXS et MET antérieurs :**

[M. DUMONT et al., *Acta Materialia* 53, (2005), 2881-2892]



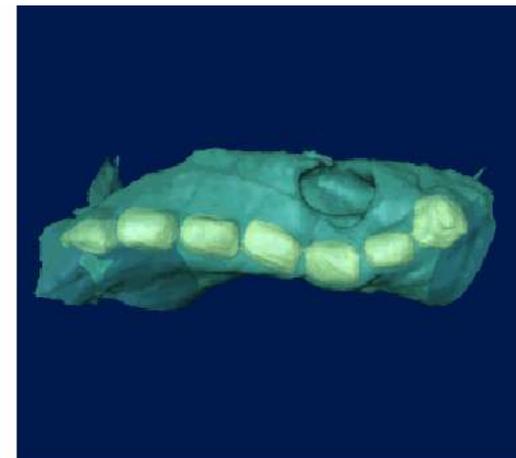
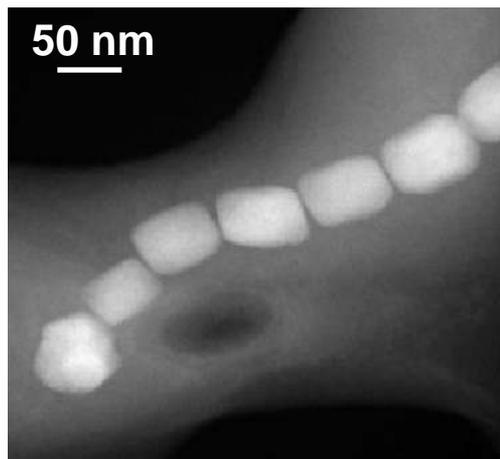
**Résultats TOMO-MET**



## II.3.2.d) Quelques illustrations (littérature)

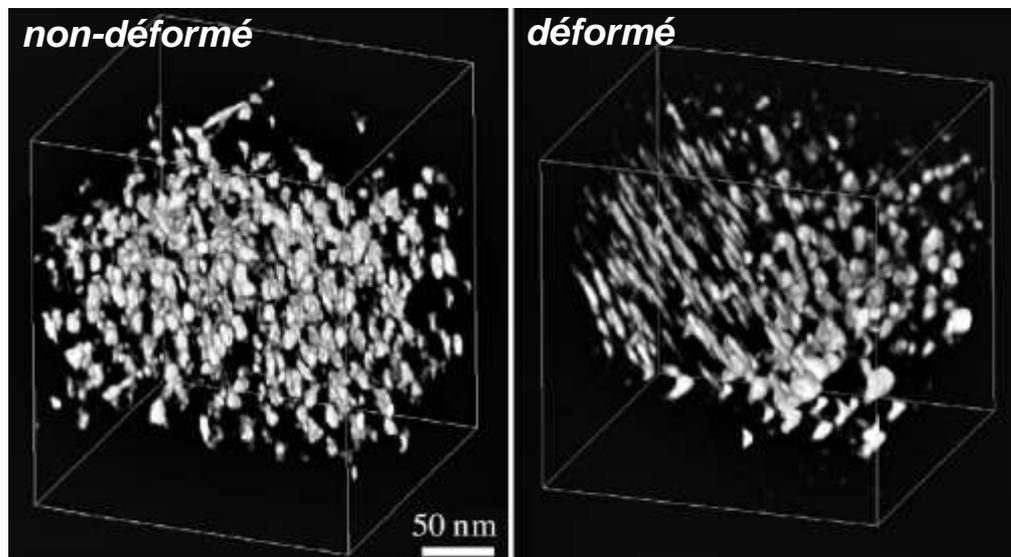
### ◆ ‘bactéries magnétotactiques’

[P. R. BUSECK et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* 99, 24, (2001), 13490-13495]



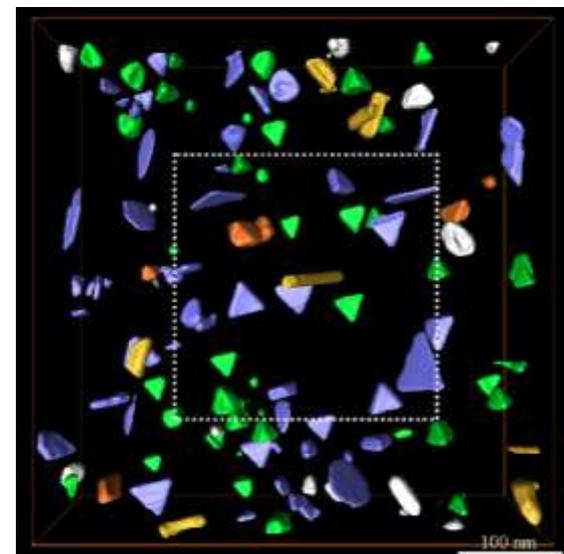
### ◆ Déformation elliptique des précipités Ag due au passage des dislocations dans un alliage Al-Ag

[K. INOKE et al., *Acta Materialia* 54, (2006), 2957-2963]



### ◆ Précipitation de Ge dans Al

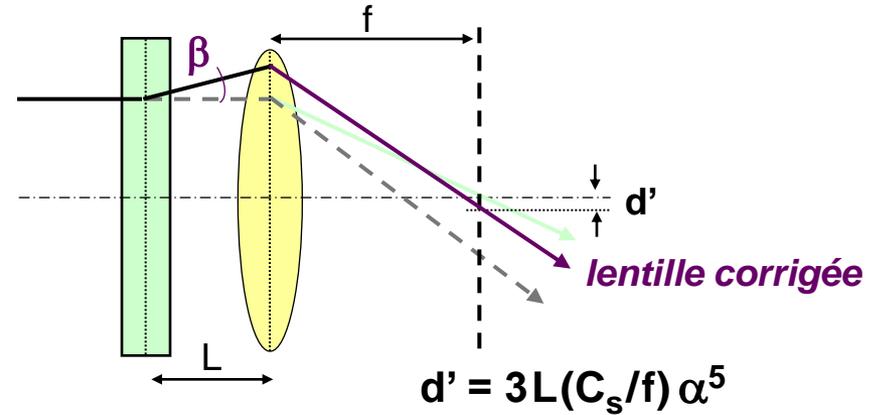
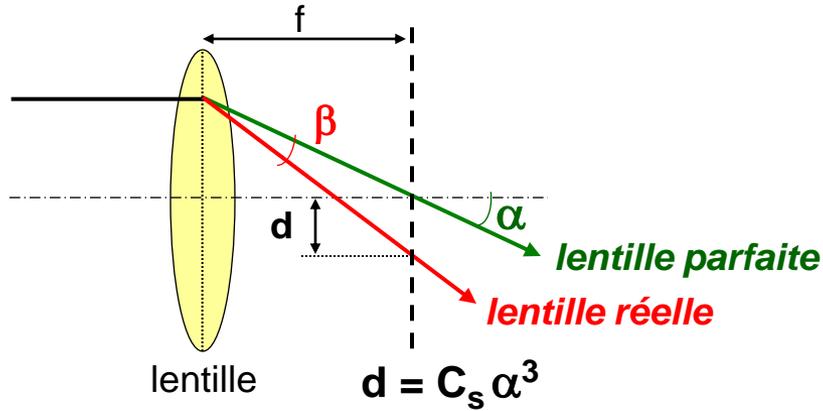
[K. KANEKO et al., *Ultramicroscopy* 108 (2008), 210-220]



## II. Microscopie Électronique en Transmission...II.3. Aspects spécifiques...II.3.3. Microscopie corrigée

### II.3.3.a) Corrections en $C_s$

#### ◆ principe de la correction de l'aberration de sphéricité ( $C_s$ )



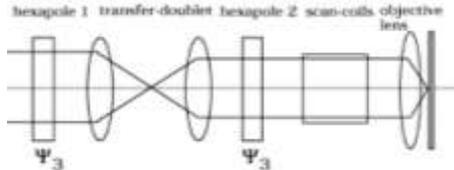
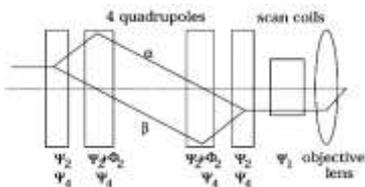
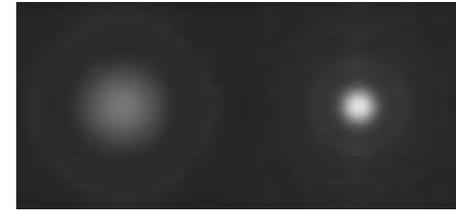
#### ◆ correction de la taille de sonde

##### Combinaison de 4 quadrupoles / octupoles OU 2 hexapoles

[A.W. CREWE, *Optik* 55, (1982), 271, H. ROSE, *Optik* 85, (1990), 19]

[M. HAIDER et al, *Ultramicrosc.* 75, 1, (1998), 53]

[O.L. KRIVANEK et al., *Ultramicrosc* 78, (1999), 1-11]



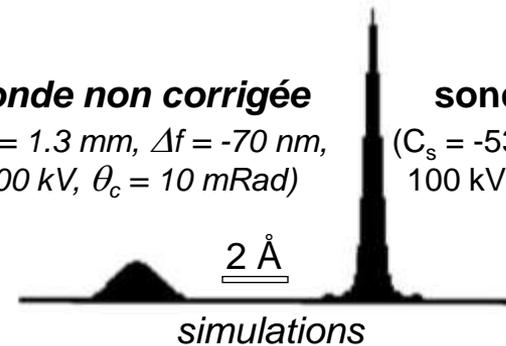
[M. HADER et al., *Ultramicrosc.* 81 (2000), 163-175]

**sonde non corrigée**

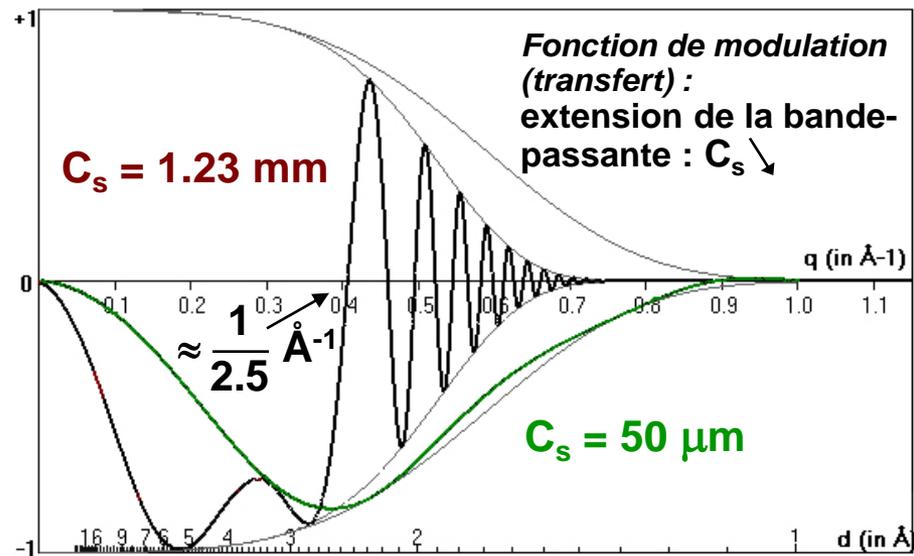
( $C_s = 1.3 \text{ mm}$ ,  $\Delta f = -70 \text{ nm}$ ,  
100 kV,  $\theta_c = 10 \text{ mRad}$ )

**sonde corrigée**

( $C_s = -53 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta f = 9 \text{ nm}$ ,  
100 kV,  $\theta_c = 30 \text{ mRad}$ )

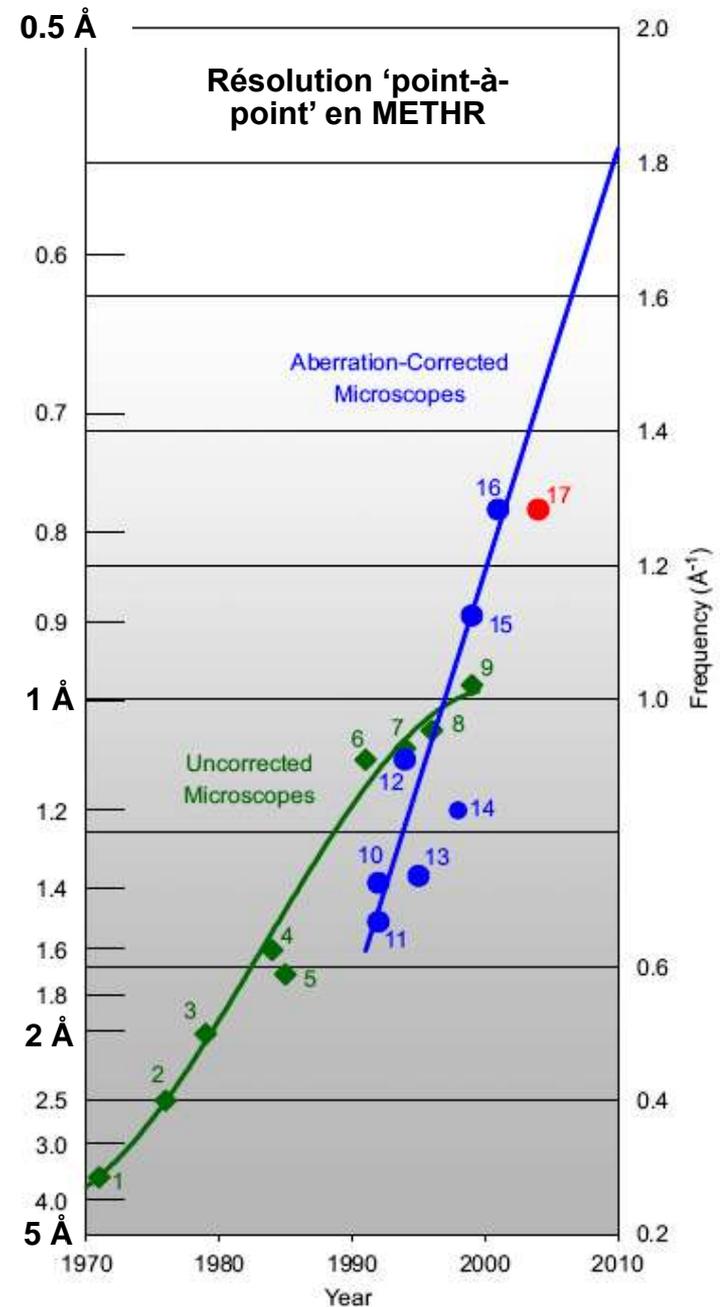


## ◆ correction de l'image en METHR



Point	Year	Resolution (Å)	Notes
1	1971	3.50	ASU JEOL 100B
2	1976	2.50	Horiuchi 1 MeV
3	1979	2.00	Cambridge 500 keV
4	1984	1.60	JEOL ARM-1000
5	1985	1.70	4000 EX 400 keV
6	1991	1.10	Hitachi H-1500
7	1994	1.08	Ichinose 1250 keV
8	1996	1.05	Stuttgart 1.25 MeV
9	1999	0.98	Ichinose 1.25 MeV
10	1992	1.38	ARM-1000—focal series
11	1992	1.50	200 keV—focal series
12	1994	1.10	300 keV—focal series
13	1995	1.36	300 keV—Holography
14	1998	1.20	200 keV—hardware correction
15	1999	0.89	300 keV—focal series
16	2001	0.78	300 keV—focal series
17	2004	0.78	STEM—hardware correction

[M.A. O'KEEFE, *Ultramicrosc.* 108, (2008), 196–209]



- illustration : **Al-Li-Cu 2198** (T8, pré-déformé 2%)

**microscope corrigé** Tecnai **SACTEM** (CEMES Toulouse)

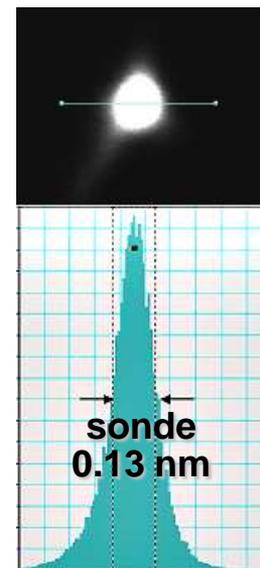
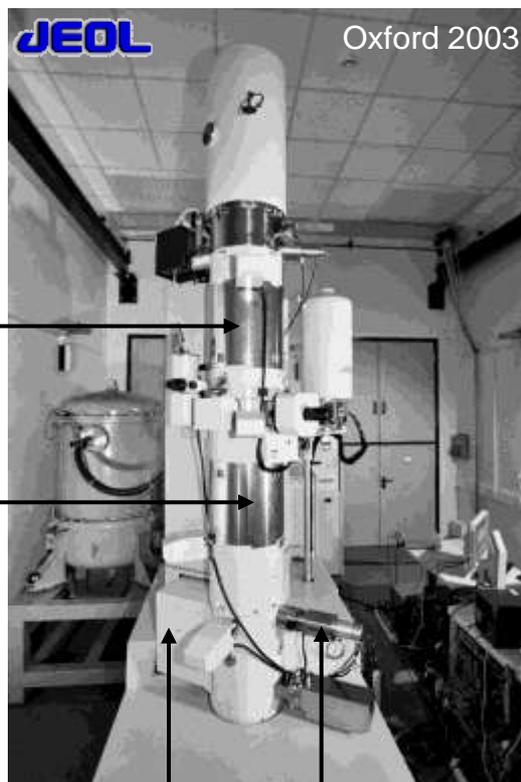
**Correcteur ON**

**Al [110]**

**Correcteur OFF**

[J. DOUIN, P. DONNADIEU, F. HOUELIER]

◆ double-correction ‘sonde – image’



[J.L. HUTCHISON et al., *Ultramicrosc.* 103, 1, (2005), 7-15]

filtre  $\Omega$       détecteur HAADF

### II.3.3.b) Double-corrections $C_s / C_c$

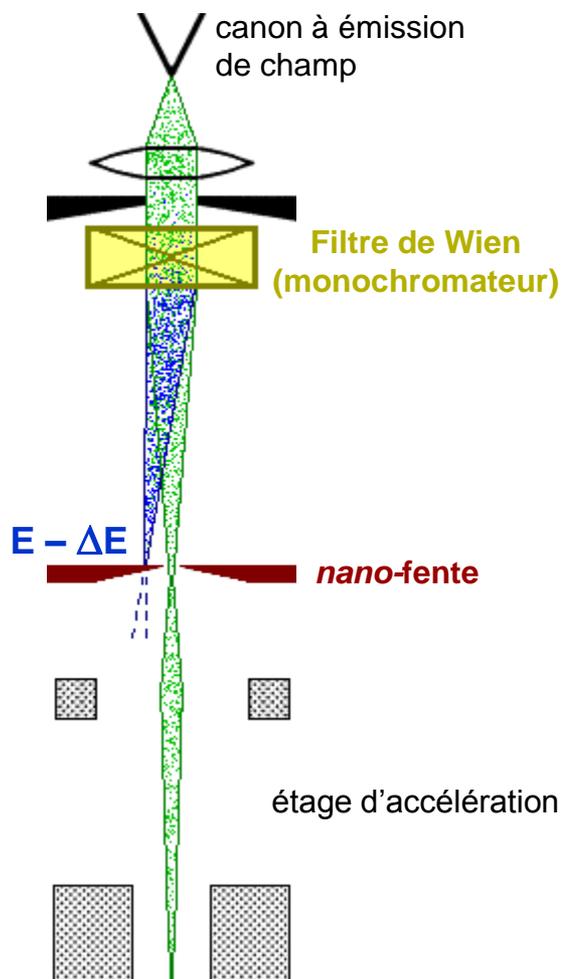
◆ limitation de l’effet d’aberration chromatique par adjonction d’un *monochromateur*

[B. FREITAG et al., *Ultramicrosc.*,102, (2005), 209-214, T. WALTHER et al., *Ultramicrosc.* 106, (2006), 963-969]

◆ ‘vrai’ correcteur d’aberration chromatique

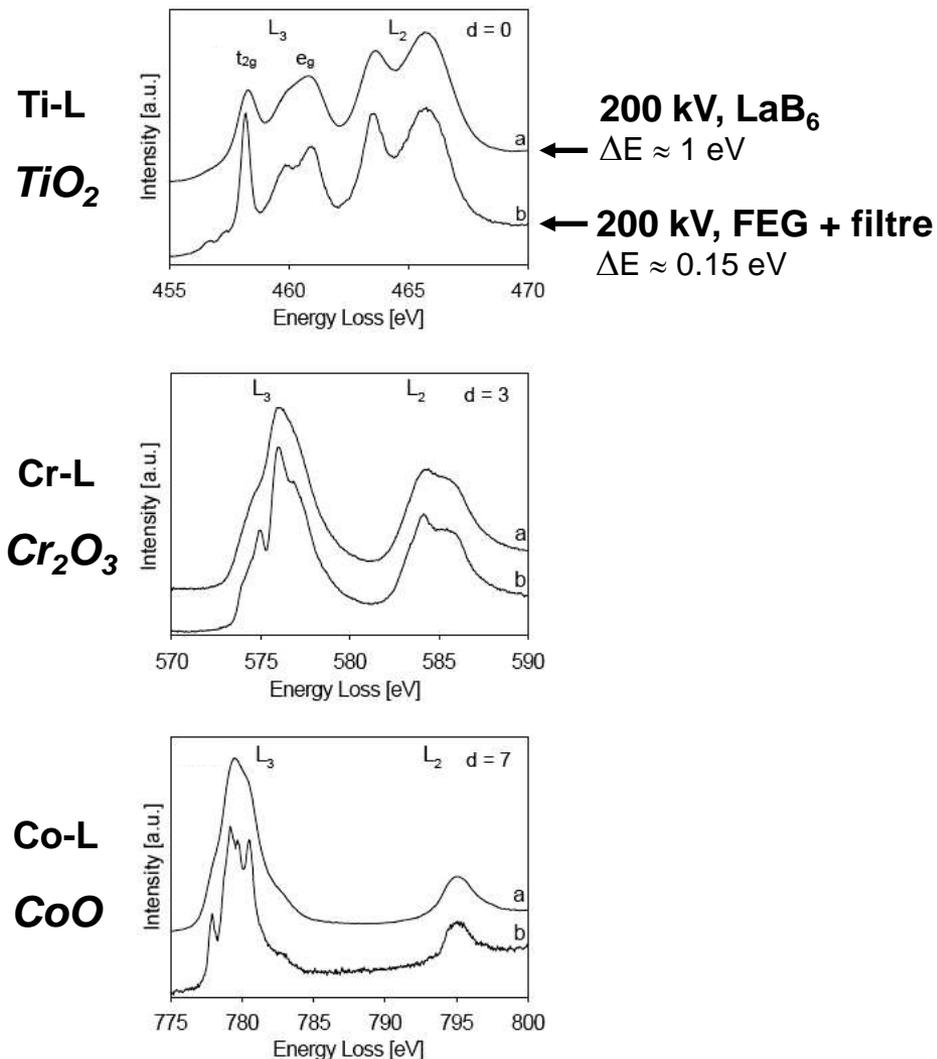
[M. HAIDER et al., *Ultramicrosc.* 108, (2008), 167-178]

### II.3.3.c) Résolution en énergie (monochromateur)



résolution *accessible* : quelques dizaines de meV

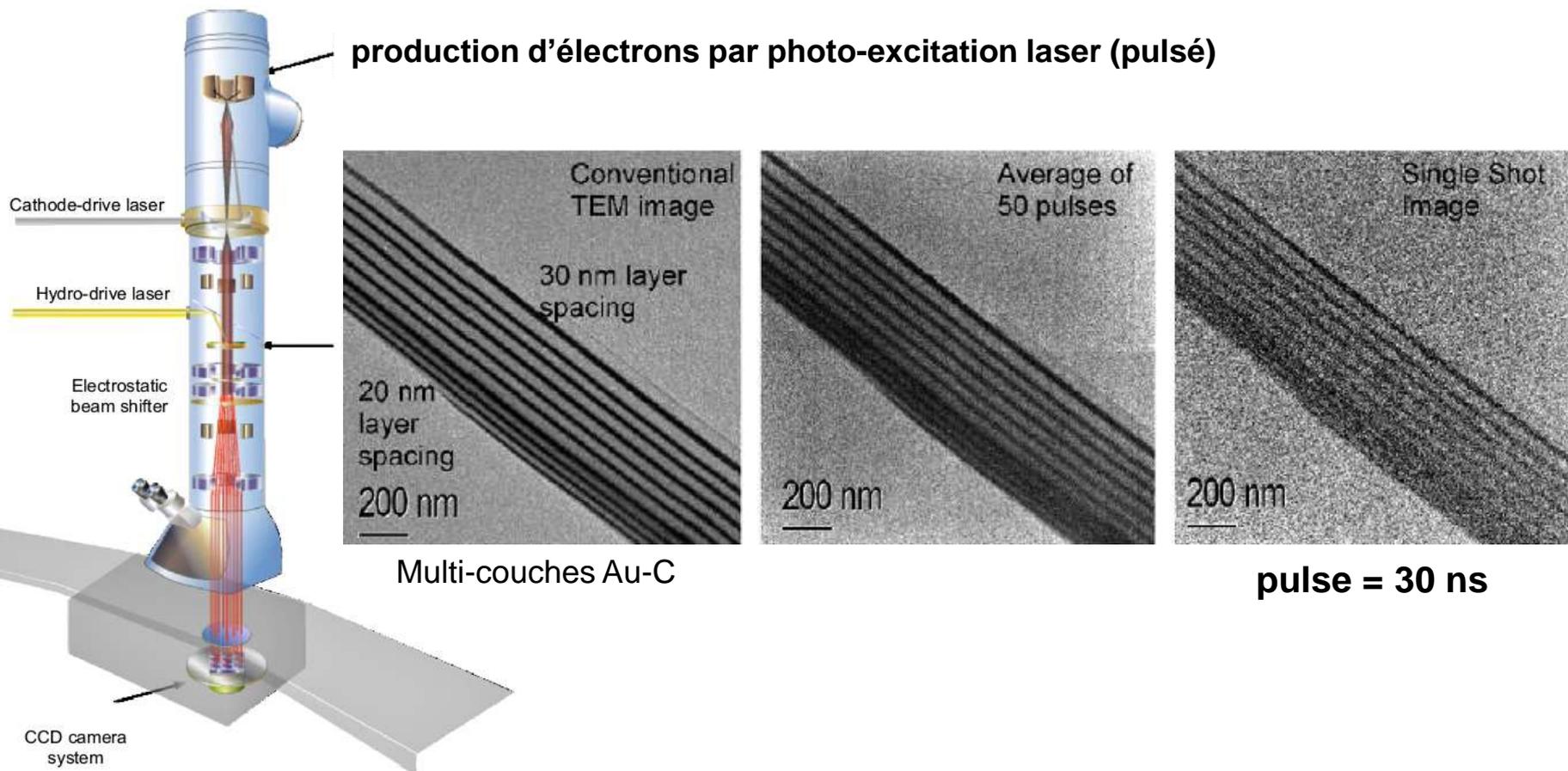
[H.W. MOOK, P. KRUIT, *Ultramicrosc.* 81, (2000), 129]



[C. MITTERBAUER et al., *Ultramicrosc.* 96, (2003), 469-480]

## II.3.3.d) MET "dynamique"

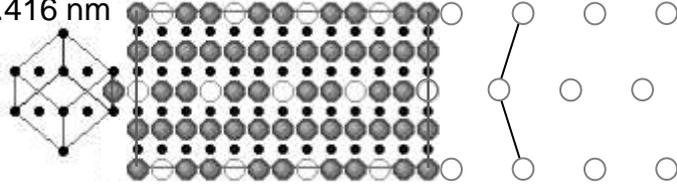
[M.R. ARMSTRONG et al., *Ultramicrosc.* 107, (2007), 356–367]



# III. ANNEXE : Compléments sur les défauts dans les structures ordonnées

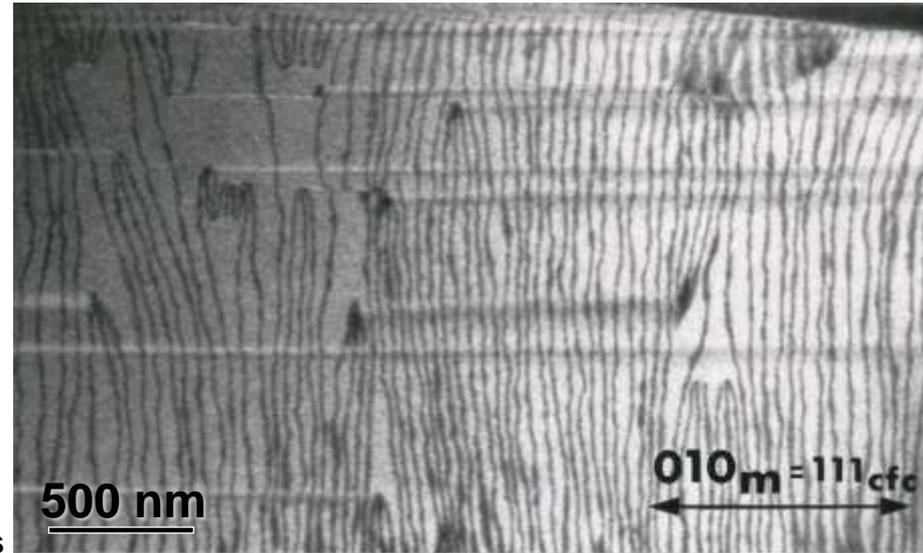
## ◆ carbure $V_6C_5$ : fautes d'ordre non-conservatives

CFC type Na-Cl,  
 $a \approx 0.416$  nm



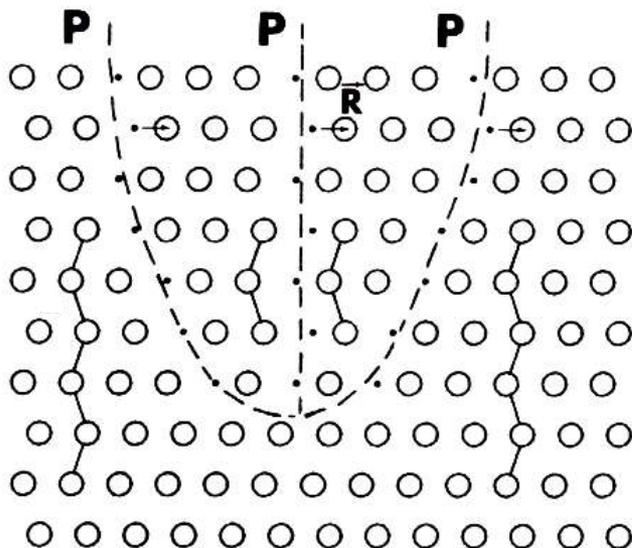
$V_6C_5$  (mise en ordre des lacunes de carbone) = maille MONOCLINIQUE B2/m

[J. BILLINGHAM et al., *Phil. Mag.* 25, (1972), 661-671]\*



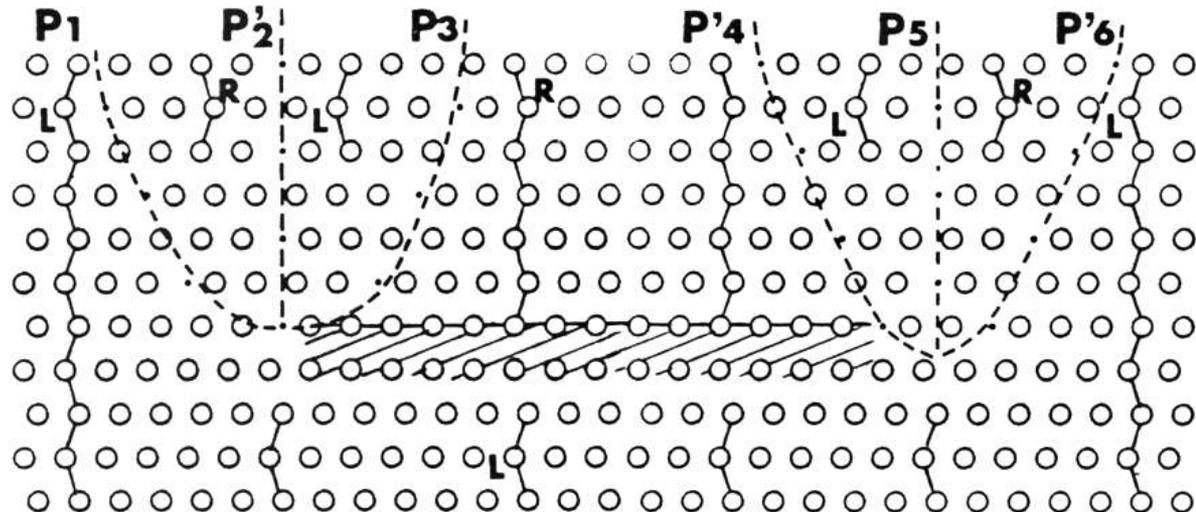
écart à la composition  $V_6C_5$  : antiphases non conservatives

### Modèle 1



### Modèle 2

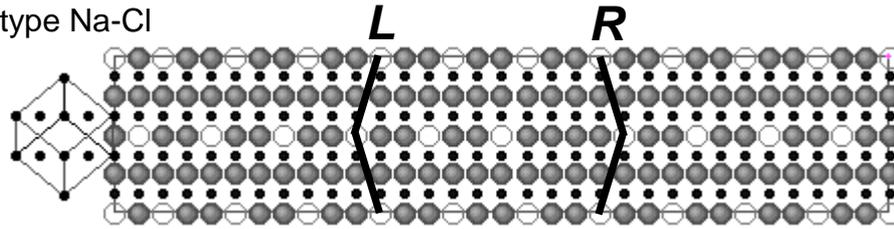
configurations énantiomorphes *Left / Right*



\*[T. EPICIER, p. 297-327 dans 'The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides', Kluwer : London, (1990)]

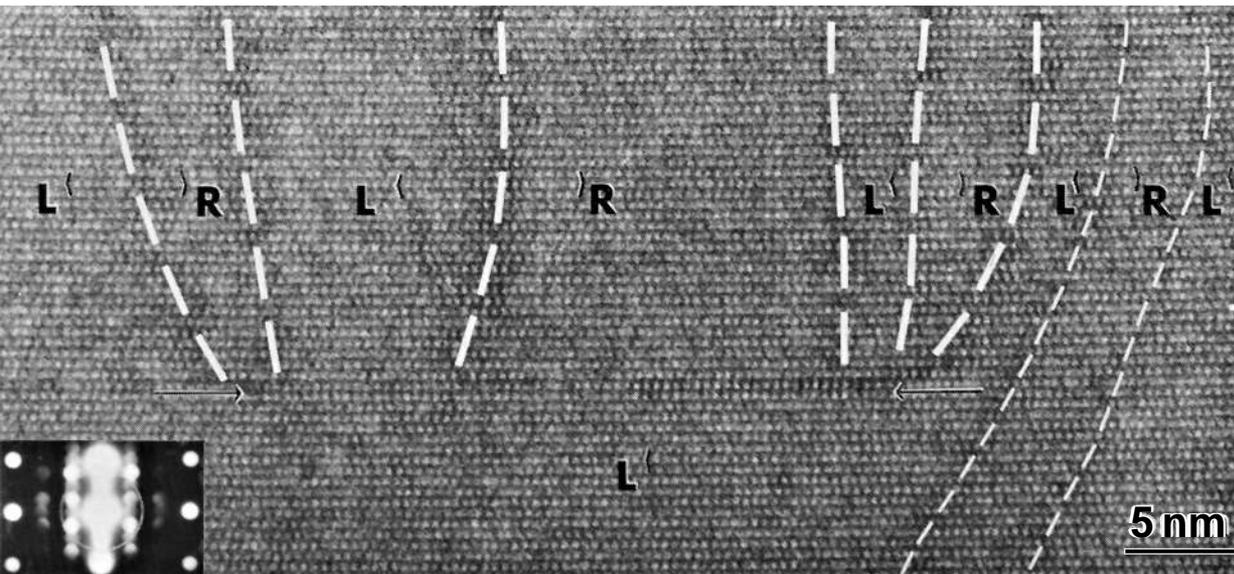
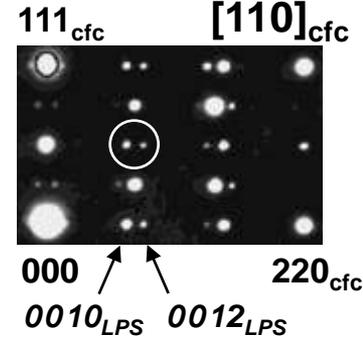
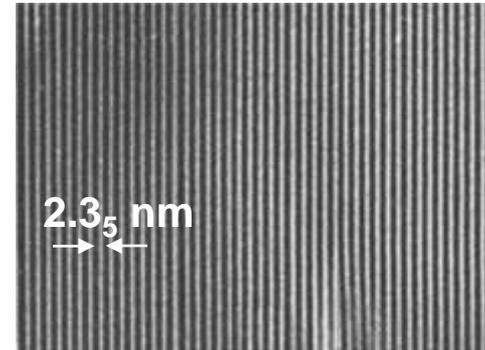
# ◆ carbure $V_6C_5$ : sur-structure à longue période

CFC type Na-Cl

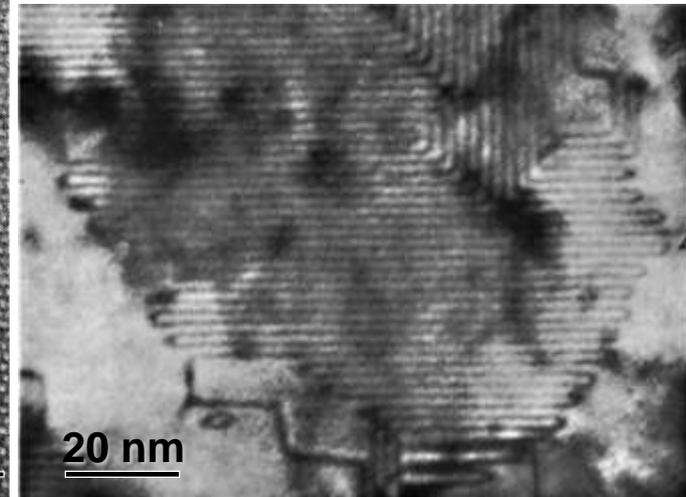


écart à la composition  $V_6C_5$  : surstructure à longue période (LPS) ORTHORHOMBIQUE  $V_{6n+2}C_{5n+2}$

[K. HIRAGA, *Phil. Mag.*, 27, 6, (1973), 1301-1312]



Antiphases périodiques  
CuAu I  $\rightarrow$  CuAu II



[T. EPICIER, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 183, (1990), 255-266]

[D. PASHLEY, A.E.B. PRESLAND, *J. Inst. Met.* 87, (1959), 419]

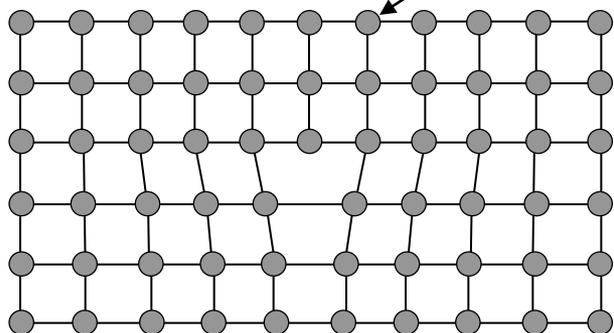
◆ compléments de littérature : [D. WATANABE, O. TERASAKI, p. 231-239 dans *Mat. Res. Symp. Proc.* 21, Elsevier : New-York, (1984)]

[S. AMELINCKX, G. VAN TENDELOO, J. VAN LANDUYT, *Ultramicrosc.* 18, (1985), 395-414]

# ◆ Super-Dislocations dans les structures ordonnées

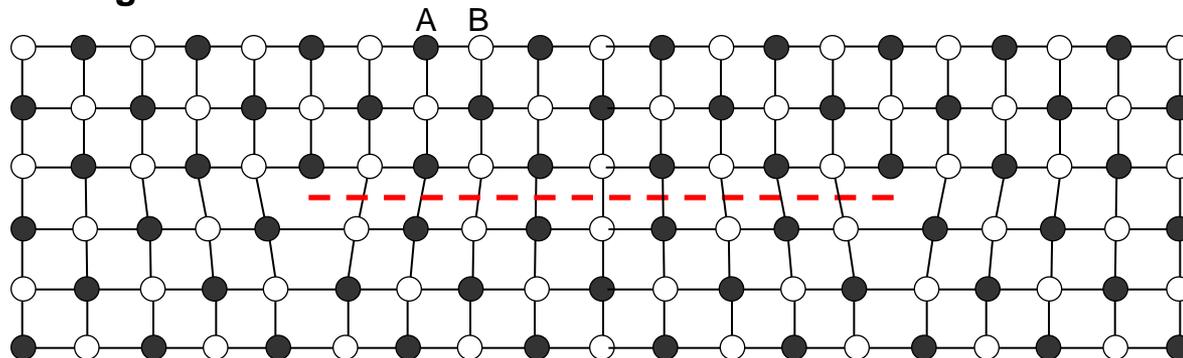
alliage AB désordonné

50% A + 50% B

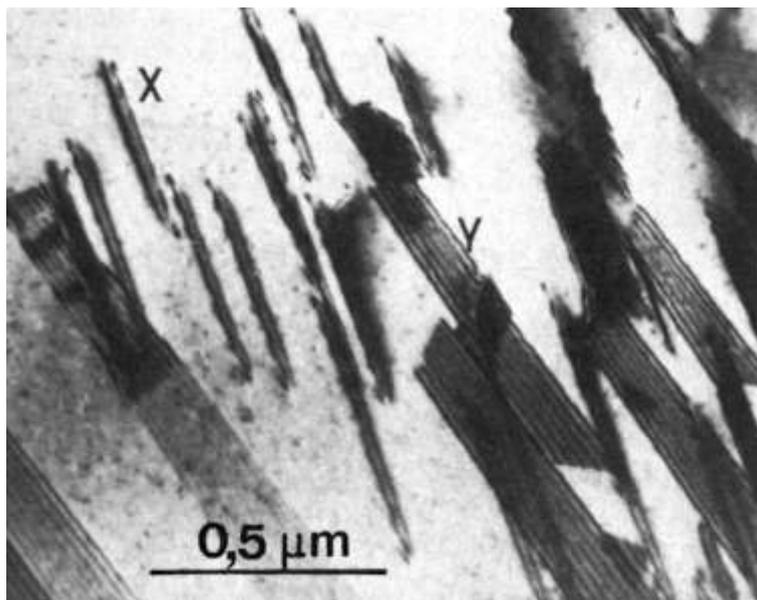


**DISLOCATION  $b$**

alliage AB ordonné



**SUPER-DISLOCATION  $2b$**

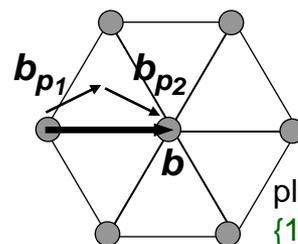


super-dislocations  $2AB$  et  $3\delta C$  dans  $Ni_3Ta$

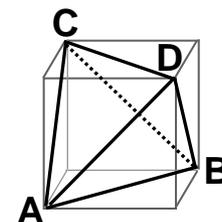
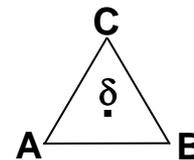
[H. KRÖNMULLER, H.J. MARIK,

*Phil. Mag.* 26 (1972) 523]

Rappel : notation des dislocations



plan compact  
 $\{111\}_{cfc}$ ,  $(0001)_{hc}$



tétraèdre de THOMPSON

$b = b_{p1} + b_{p2}$  dissociation (glissile) de SHOCKLEY

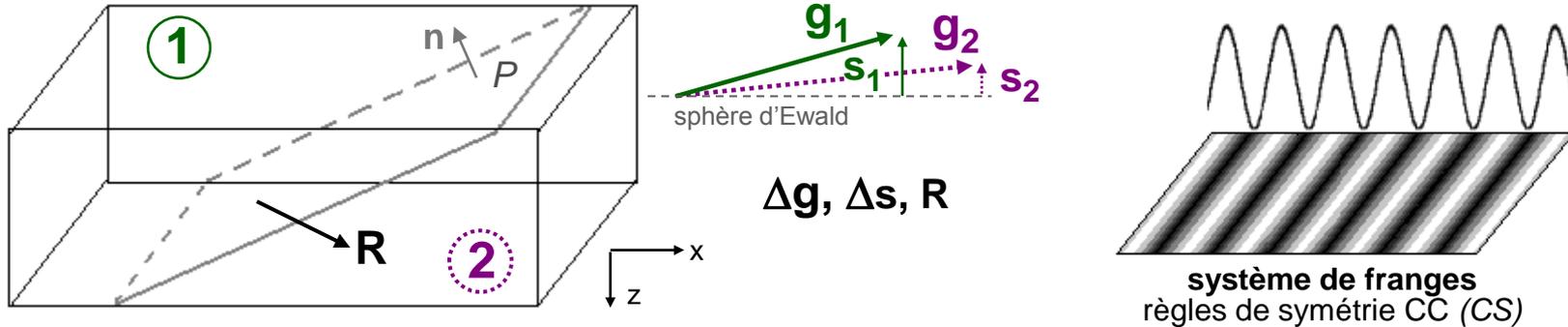
$AB = A\delta + \delta B$

c.f.c. :  $\frac{1}{2} [1\bar{1}0] \rightarrow \frac{1}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{6} [1\bar{2}1]$

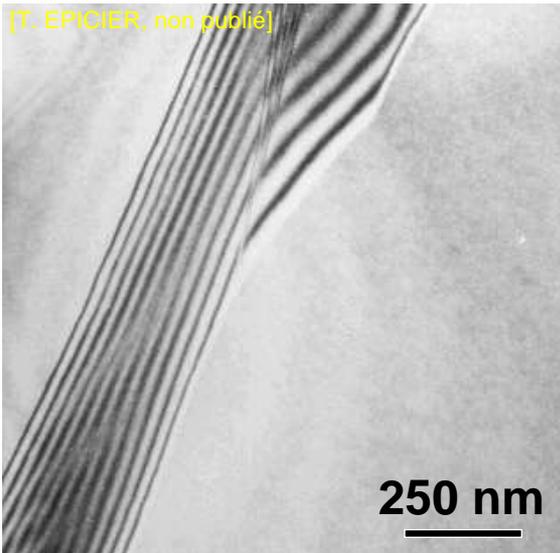
h.c. :  $\frac{1}{3} [2\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow \frac{1}{3} [1\bar{1}00] + \frac{1}{3} [10\bar{1}0]$

# ANNEXE : contraste des interfaces planes en MET Conventionnelle

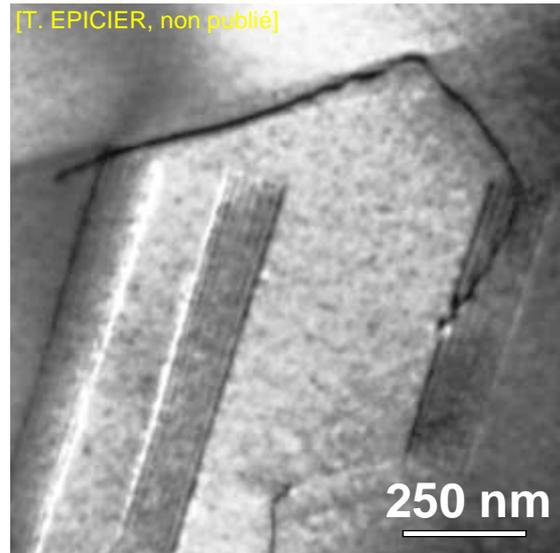
[R. GEVERS, Méthodes et Techniques Nouvelles d'Observation en Métallurgie Physique, chap. 11, École de Perros-Guirec, Éd. Soc. Fr. de M. E., (1972), p.155]



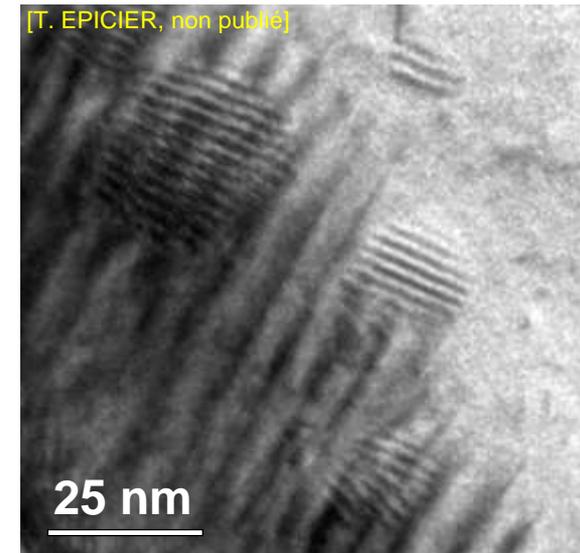
◆ **FAUTES d'EMPILEMENT**  
**PAROIS D'ANTIPHASE**  
 $\Delta g = 0, \alpha = 2\pi g \cdot R$



◆ **FRONTIÈRES de DOMAINES**  
 (ordonnés, ferro-électriques,...)  
 $\Delta g \parallel n, \alpha = 0$



◆ **INTERFACES GÉNÉRALES**  
 (joints de grains, précipités...)  
 $\Delta g$  quelconque

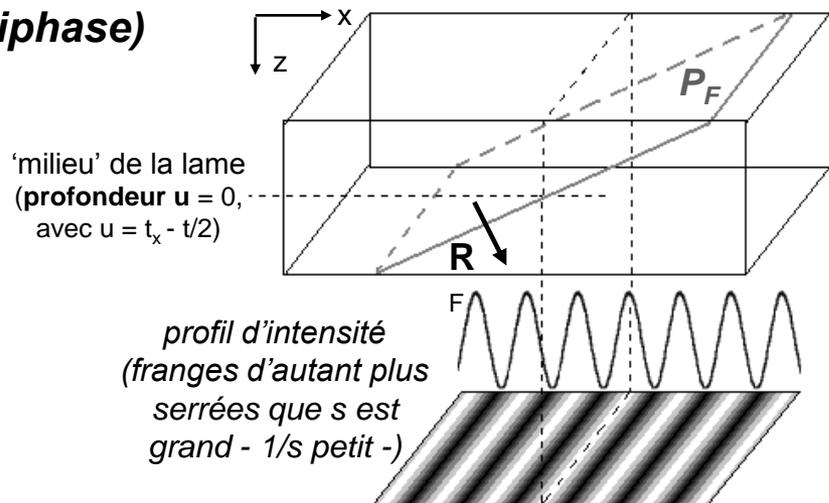
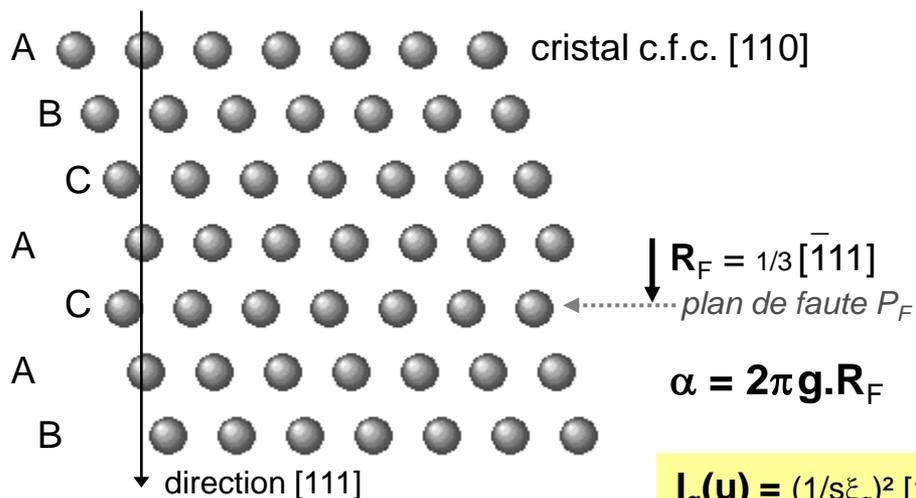


**franges  $\alpha$**  (fautes d'empilement VC)

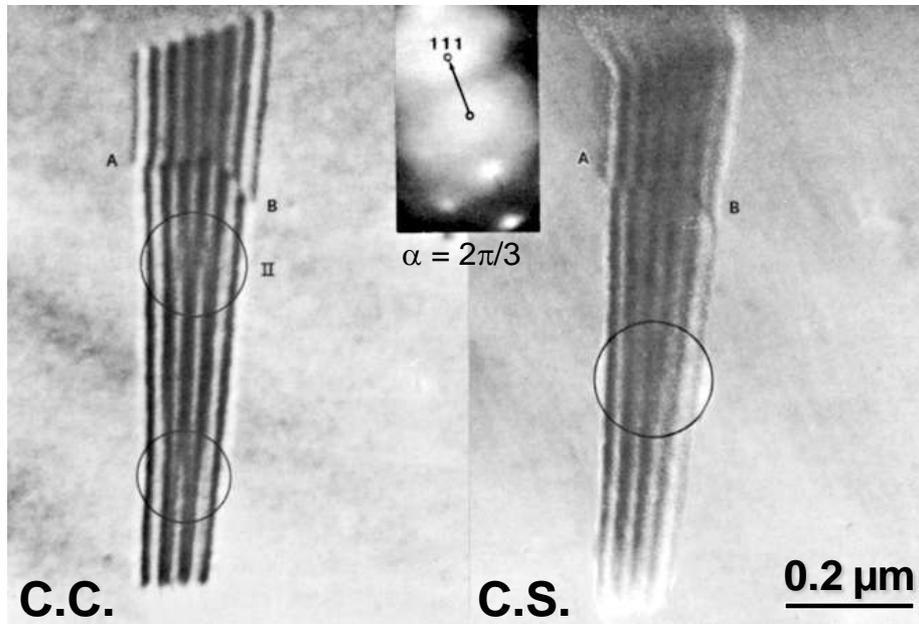
**franges  $\delta$**  (domaines ordonnés  $\text{Mo}_2\text{C}$ )

**Moirés** (précipités dans la ferrite)

### ◆ franges $\alpha$ (faute d'empilement – paroi d'antiphase)

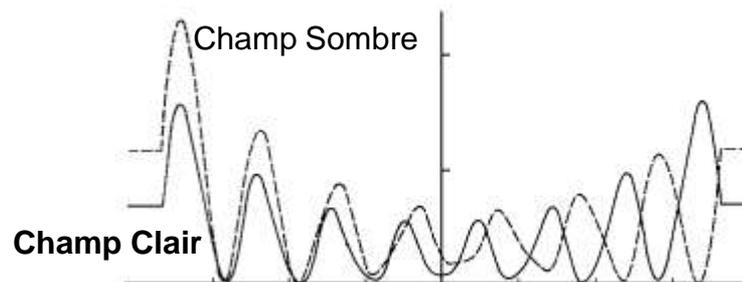


$$I_g(\mathbf{u}) = (1/s\xi_g)^2 [1 - \cos(\alpha + \pi st) \cos(\pi st) + \cos(2\pi su) [\cos(\alpha + \pi st) - \cos(\pi st)]]$$



Règle d'extinction :  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_F = 0$  ('2-ondes')

	Champ Clair		Champ Sombre	
	frange sup.	fr. inf.	frange sup.	fr. inf.
$\sin \alpha > 0$	Sombre	Sombre	Claire	Sombre
$\sin \alpha < 0$	Claire	Claire	Sombre	Claire



Faute d'empilement dans Al-Ga 15 % [R. GEVERS, (1974)]

# ◆ parois de domaines (*franges* $\delta$ )

## Exemple : carbure $\text{Mo}_2\text{C}$

[T. EPICIER, thèse (1988),  
T.E. et C. ESNOUF (1988)]

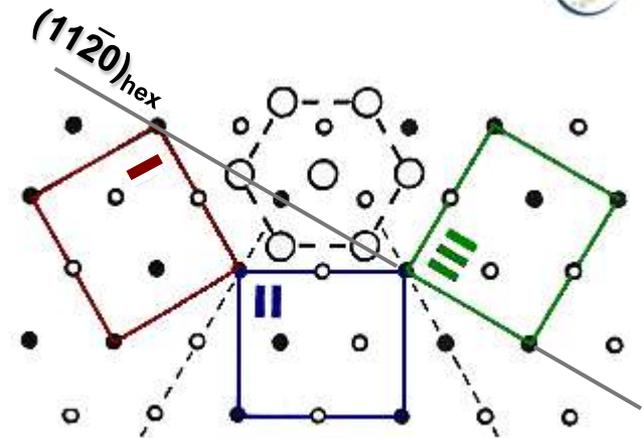
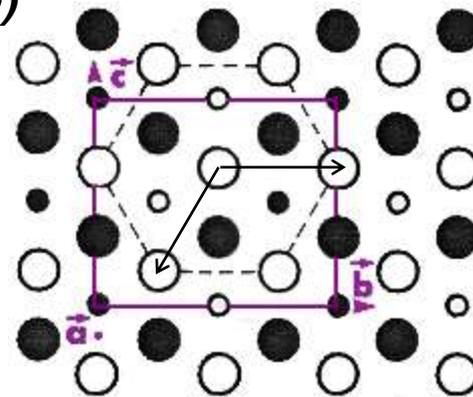
réseau désordonné = sous-réseau métallique  
(hexagonal compact,  $a = 0.301$ ,  $c = 0.473$  nm)

réseau ordonné  $\zeta\text{-Mo}_2\text{C}$  (mise en ordre des  
carbones) = maille ORTHORHOMBIQUE  $\text{Pbcn}$

$$a = 0.473_2 \text{ nm} = c_{\text{hex}}$$

$$b = 0.602_0 \text{ nm} = 2a_{\text{hex}}^2$$

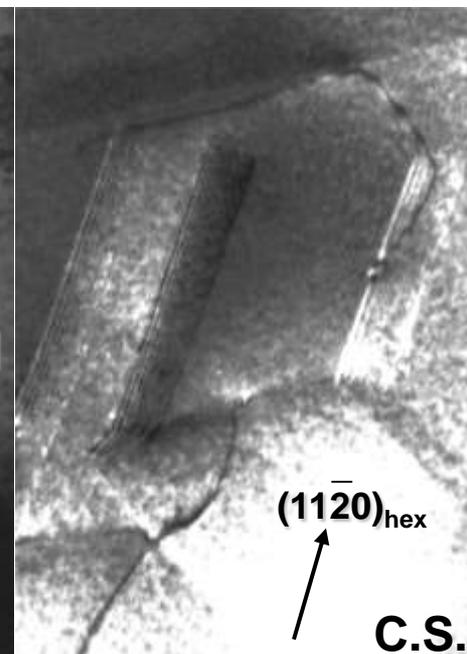
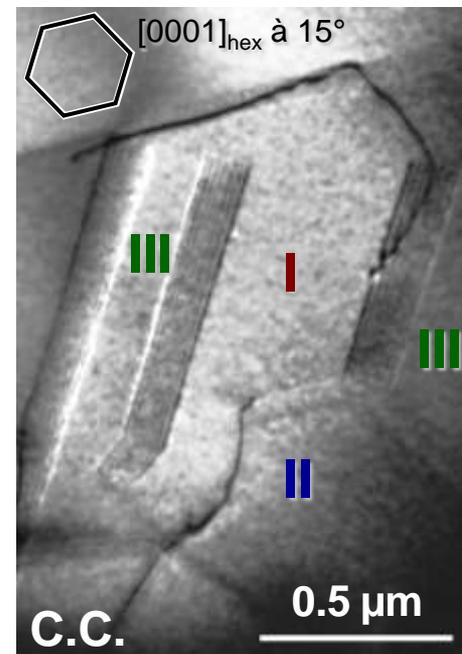
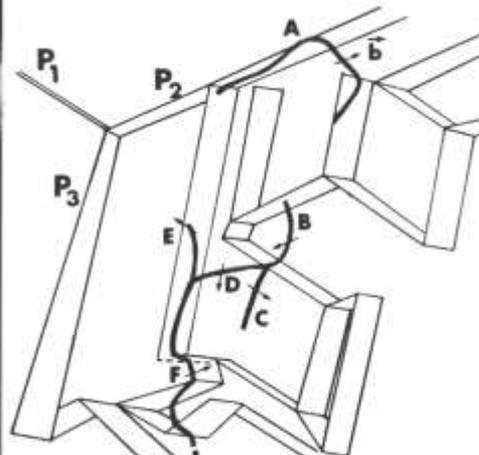
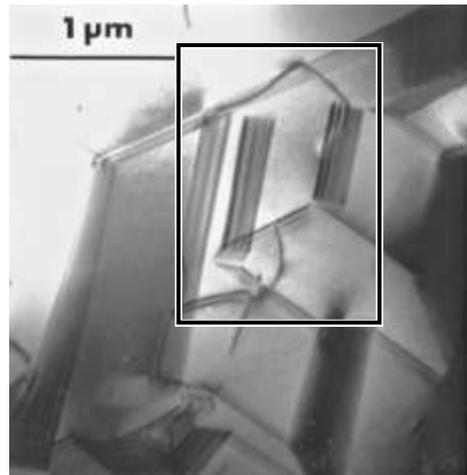
$$c = 0.520_2 \text{ nm} \approx -(2a_{\text{hex}}^1 + a_{\text{hex}}^2) = 0.521_3 \text{ nm}$$



$$(11\bar{2}0)_{\text{hex}} \leftrightarrow (02\bar{3})_{\text{I}} \leftrightarrow (023)_{\text{II}} \leftrightarrow (040)_{\text{III}}$$

$$d_{(02\bar{3})_{\text{I}}} = d_{(023)_{\text{II}}} = 0.150_2 \text{ nm}, \quad d_{(040)_{\text{III}}} = 0.150_5 \text{ nm}$$

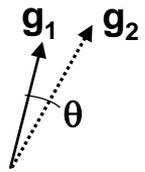
$$\Delta g = 0.01_1 \text{ nm}^{-1}$$



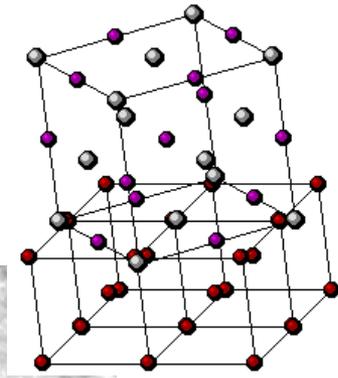
	Champ Clair		Champ Sombre	
	frange sup.	fr. inf.	frange sup.	fr. inf.
$\sin \delta > 0$	Claire	Sombre	Claire	Claire
$\sin \delta < 0$	Sombre	Claire	Sombre	Sombre

Parois de domaines dans  $\text{Mo}_2\text{C}$  (ordonné  $\zeta$ )

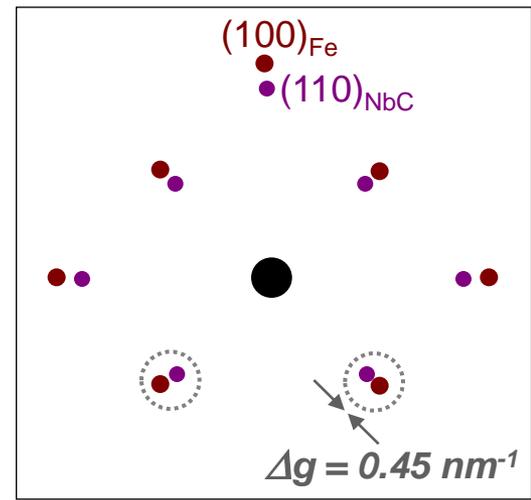
# ◆ Superposition de cristaux (*franges de Moirés*)



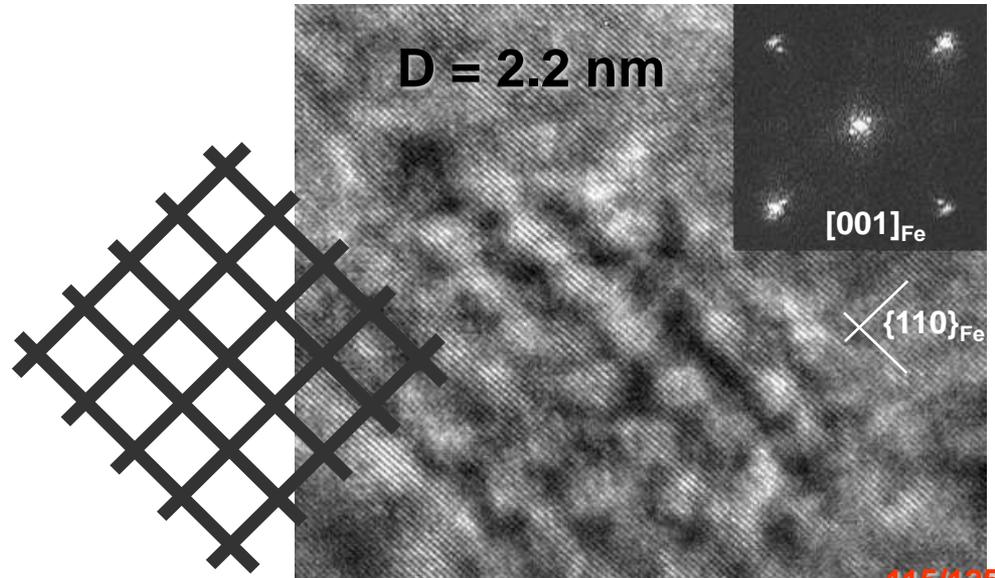
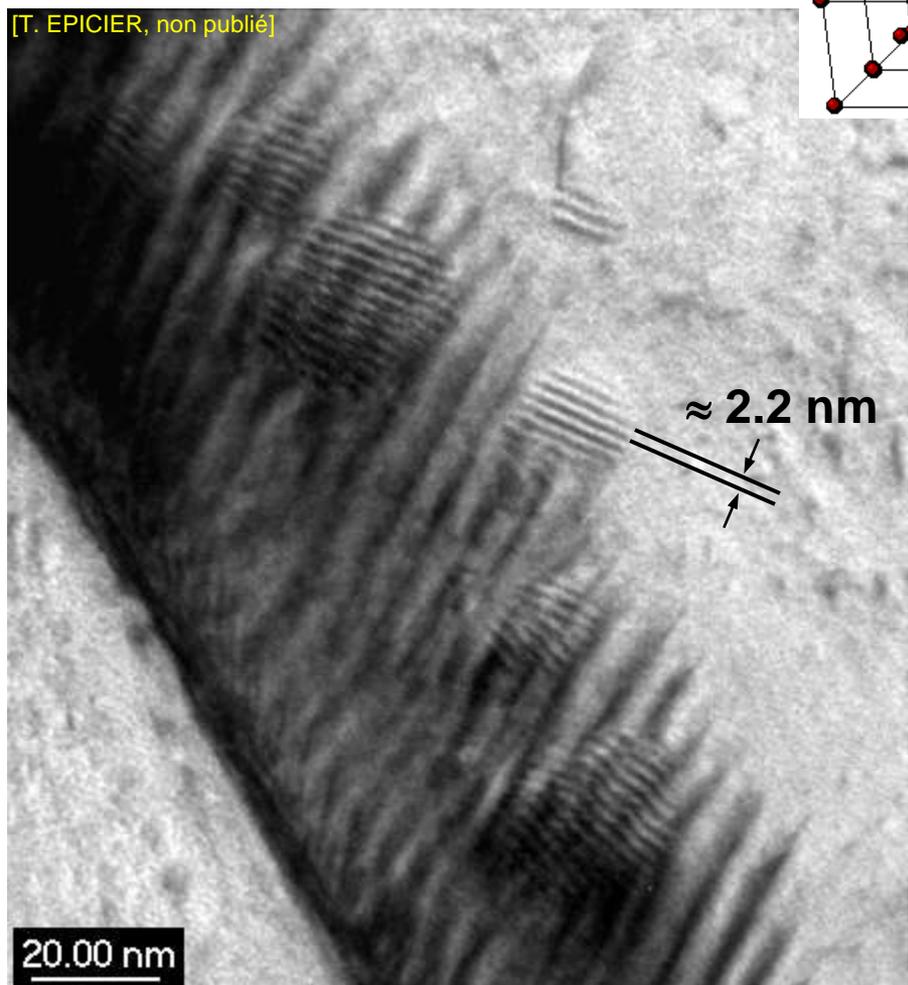
$$D = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos\theta}}$$



**NbC** (cfc,  $a = 0.447 \text{ nm}$ ) précipité dans  $\alpha$ -**Fe** (cc,  $a = 0.287 \text{ nm}$ ) selon O.R.  
**BAKER-NUTTING** :  $[001]_{\text{NbC}} // [001]_{\text{Fe}}$   
 $(110)_{\text{NbC}} // (100)_{\text{Fe}}$



$d_{(200)_{\text{NbC}}} = 0.223 \text{ nm}$   
 $d_{(110)_{\alpha\text{-Fe}}} = 0.203 \text{ nm}$   
 $\theta = 0^\circ$   
 **$D = 2.17 \text{ nm}$**

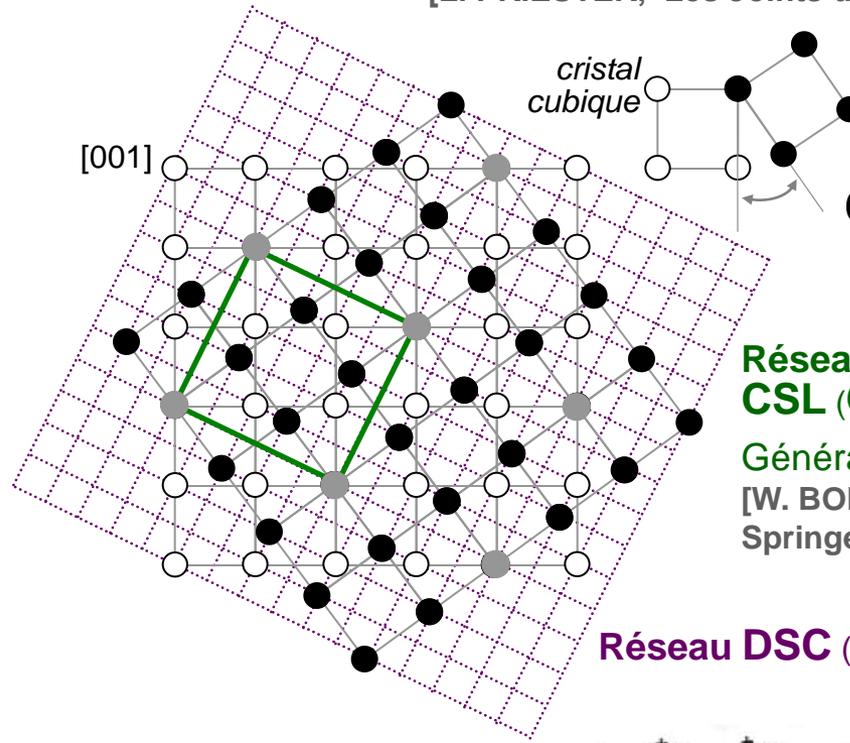


# ANNEXE : (brève) introduction à la bi-cristallographie (*joints de grains*)

[V. VITEK, p. 435-456 dans 'Dislocations 1984', éd. Du CNRS, (1984)]

[L. PRIESTER, 'Les Joints de Grains : de la théorie à l'ingénierie', E.D.P. Sciences, (2006), 484 p.]

[H. FÖLL, www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\_en/index.html]



crystal cubique

$$\theta = 2 \tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right)$$

**Indice de coïncidence  $\Sigma$**   
 (réseau CSL, joints 'monophasé') :  
**maille CSL en unités de maille de départ (ici :  $\Sigma 5$ )**

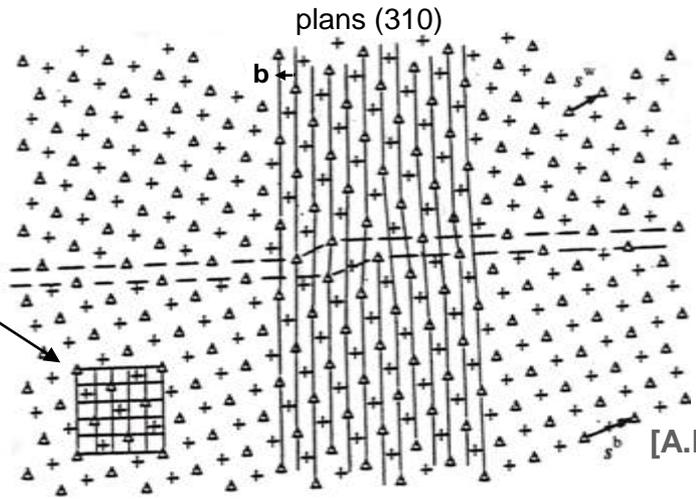
**Réseau (1-, 2- 3-D) de sites de coïncidence CSL (Coincidence Sites Lattice)**

**Généralisation : O-lattice**

[W. BOLLMAN, Crystal Defect and Crystalline Interfaces', Springer : Berlin, (1970)]

**Réseau DSC (Displacement Shift Complete lattice)**

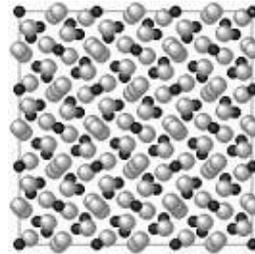
modèle de dislocation coin :  $b = \frac{1}{30}[310]$  du réseau DSC dans un joint symétrique (130) dans Al (vue [001])



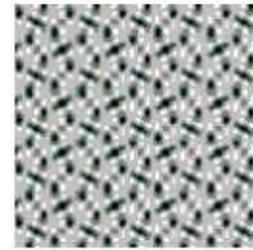
[A.P. SUTTON, R.W. BALLUFFI (1996)]

# ANNEXE : Compléments sur la MET Haute Résolution

## ◆ Rappels sur la formation de l'image en METHR\*



cristal


 $\psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r})$ 

Approximation de l'OBJET de PHASE FAIBLE  
(Weak Phase Object) pour un cristal mince (t) :

$$\psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) \exp[i\sigma V_p(\mathbf{r})t]$$

soit (développement au 1<sup>er</sup> ordre) :

$$\psi_{\text{sortie}}(\mathbf{r}) = (1 + i\sigma V_p(\mathbf{r})t) \psi_0(\mathbf{r})$$

$V_p(\mathbf{r})$  = **potentiel projeté** (facteurs de structure  $F_g$  = coefficients du développement en série de Fourier) :

$$V_p(\mathbf{r}) \propto \sum F_g \exp[2i\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}]$$

L'action de la lentille-objectif décrite par une fonction de modulation  $T(\mathbf{v})$  conduit à :

$$I_{\text{image}}(\mathbf{r}) = 1 - 2\sigma V_p(\mathbf{r})t \quad (\text{atomes NOIRS})$$

- à la **défocalisation de Scherzer** :

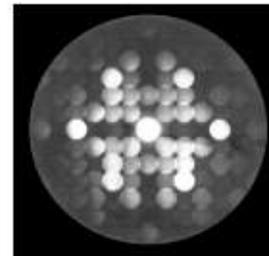
$$\delta f_s = -1.2 (C_s \lambda)^{1/2}$$

- pour une **résolution "point-à-point"** :

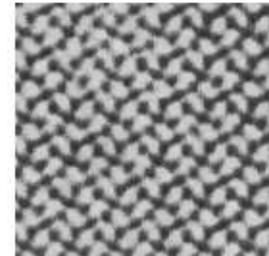
$$R_s = 0.6 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$$

\*[J.C.H. SPENCE, 'Experimental High-Resolution Electron', Oxford Univ. Press 2<sup>nd</sup> éd., (1988), 427 p.]

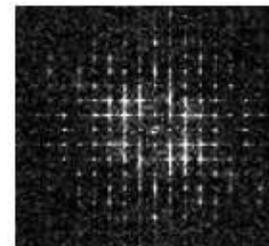
[T. EPICIER, J. THIBAUT, p. 229-278 dans 'École thématique: Microscopie des Défauts Cristallins', St Pierre d'Oléron, éd. Soc. Fr. des Microscopies, (2001)]



$$\phi(\mathbf{v}) = A(\mathbf{v}) T(\mathbf{v}) \phi_{\text{sortie}}(\mathbf{v})$$

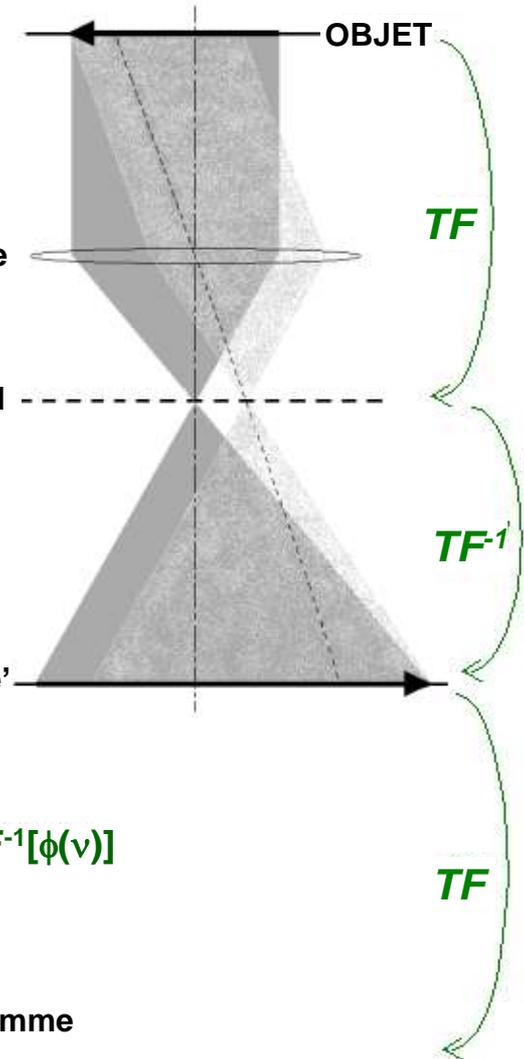


$$I_{\text{image}}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{r}) \text{ avec } \phi(\mathbf{r}) = TF^{-1}[\phi(\mathbf{v})]$$



diffractogramme

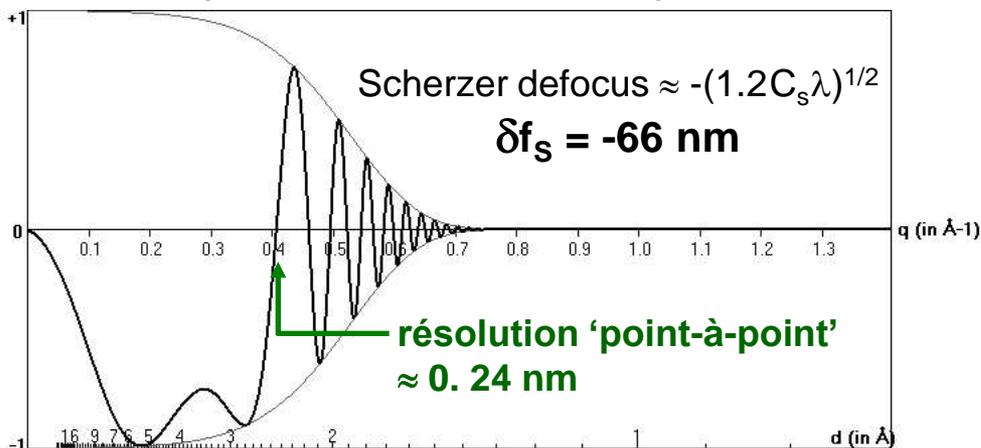
$$D(\mathbf{v}) = TF [I_{\text{image}}(\mathbf{r})]$$



**théorie d'Abbe**

# ◆ Fonction de transfert de contraste (de modulation) du microscope

200 kV,  $C_s = 1.2 \text{ mm}$ ,  $\Delta f = 6.0 \text{ nm}$ ,  $\theta_c = 0.3 \text{ mRad}$



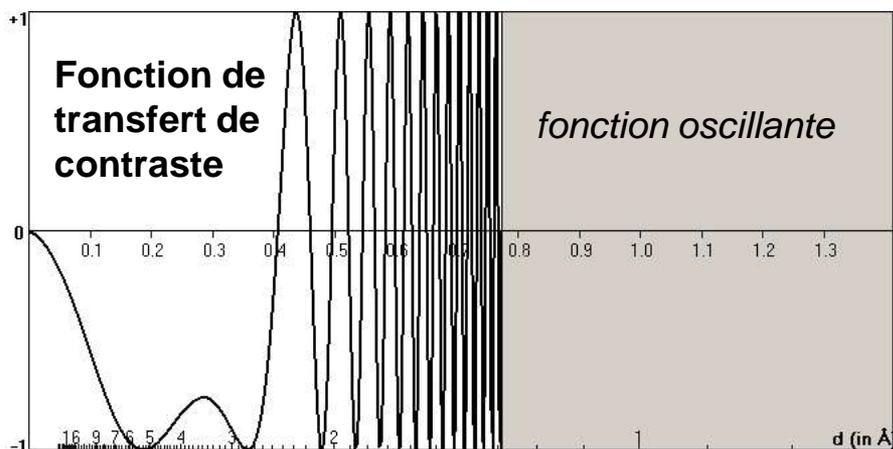
Fonction de modulation de la lentille-objectif  $T(v)$

effet de l'aberration de sphéricité

=

effet de la 'défocalisation'

$$CTF(v) = \sin[\pi\lambda(C_s\lambda^2v^4/2 + \delta fv^2)]$$



Enveloppe de cohérence temporelle partielle :

$$G_1(q, \Delta_f) = \exp[-(\pi\Delta_f\lambda q^2)^2/2]$$

$$\Delta_f = C_c [(\Delta U/U)^2 + (\Delta E/E)^2 + (2\Delta I/I)^2]^{1/2}$$

$\Delta_f$  : étalement de focus (defocus spread)

$C_c$  : coefficient d'aberration chromatique

valeurs typiques à 200 kV :  
 $\Delta U/U \approx 0.5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\Delta I/I \approx 10^{-6}$   
 $\Delta E \approx 1.0 \text{ eV}$ ,  $C_c = 1.2 \text{ mm}$  }  $\Delta_f \approx 6 \text{ nm}$

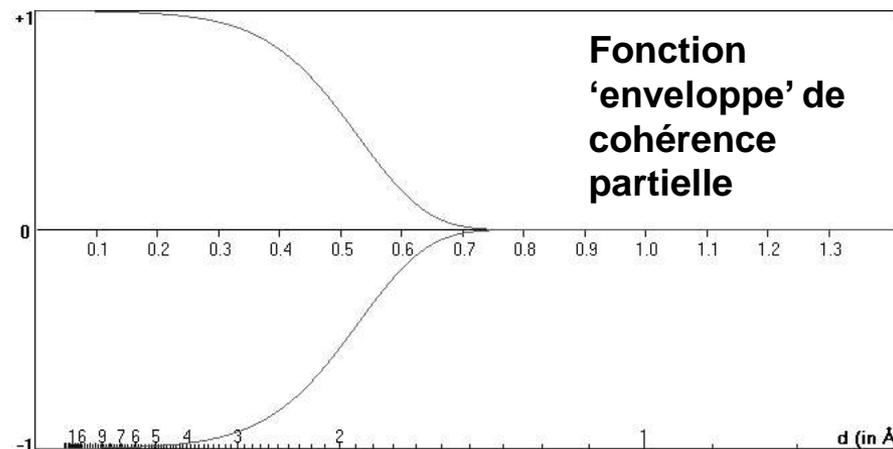
Enveloppe de cohérence spatiale partielle :

$$G_2(q, \theta_c) = \exp[-\{\pi(0.77\theta_c)q(C_s\lambda^2q^2 + \delta f)\}^2]$$

$\theta_c$  :  $1/2$  angle de convergence ( $\theta_c \approx 0.3 \text{ mRad}$ )

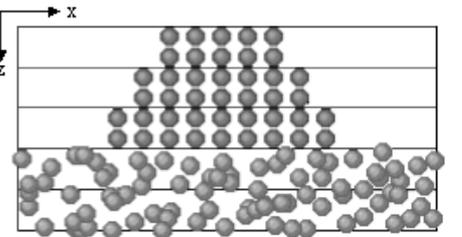
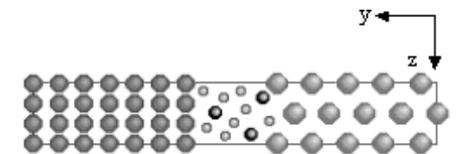
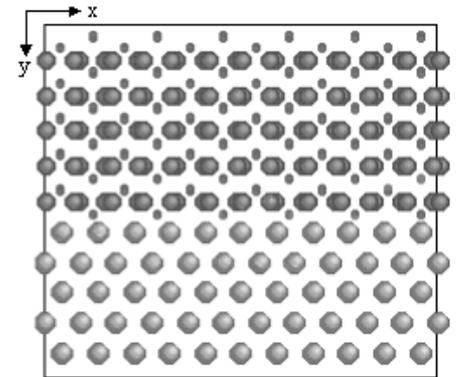
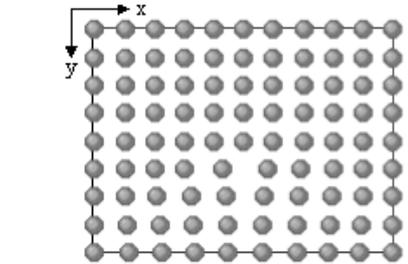
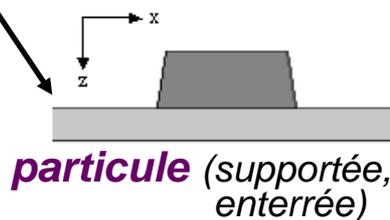
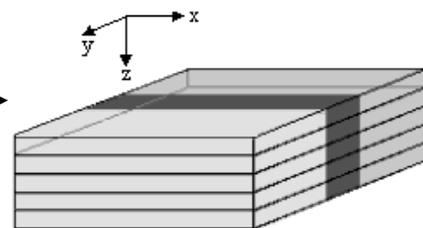
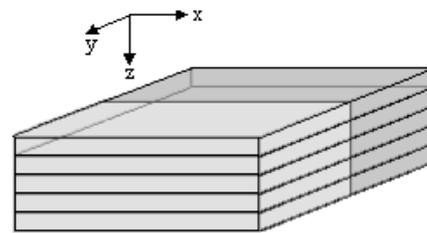
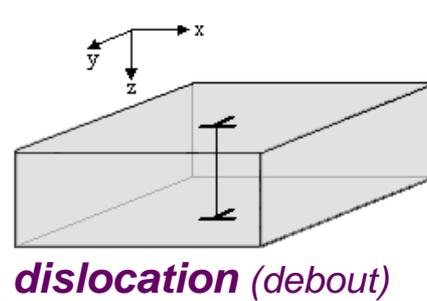
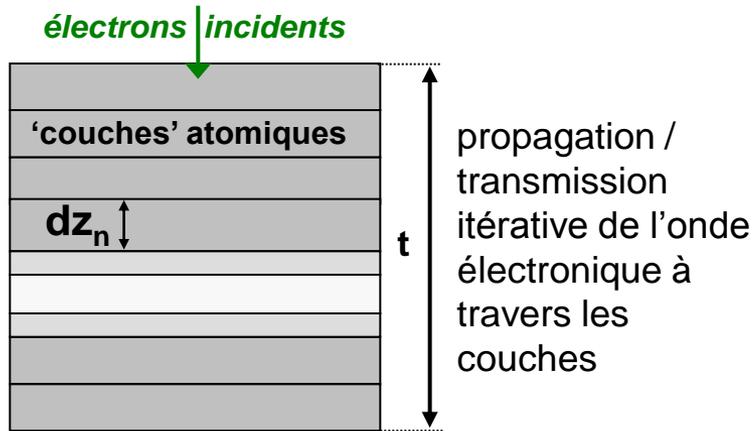
$$G_1(q, \Delta_f) \times G_2(q, \theta_c)$$

X



# ◆ Simulations en METHR (*problématique des interfaces*)

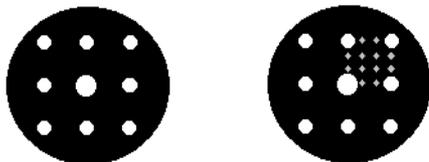
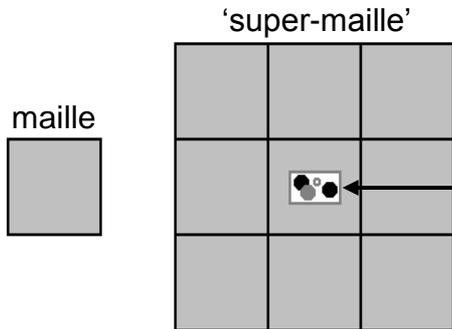
- Principe du calcul dynamique "multi-couches" (*multislice*) [T. EPICIER, J. THIBAUT (2001)]



- Modélisation structurale de défauts

**défaut**

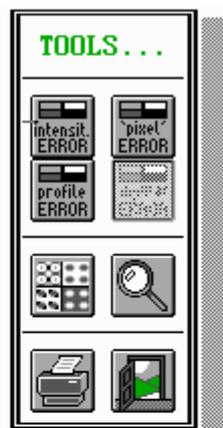
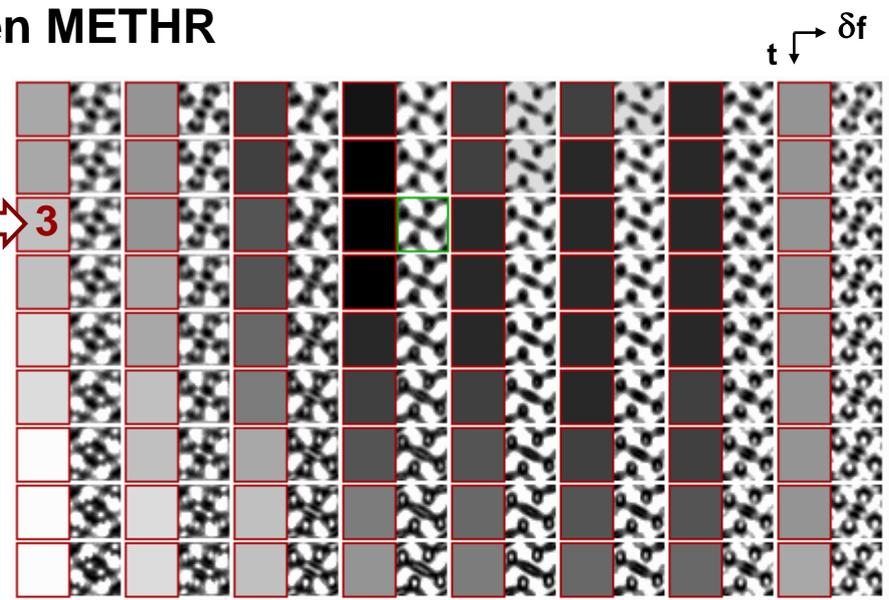
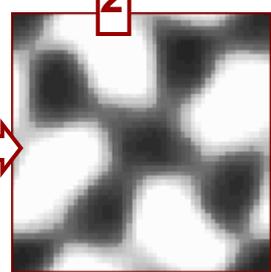
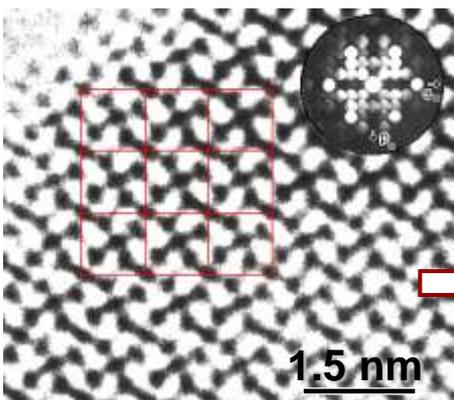
*etc...*



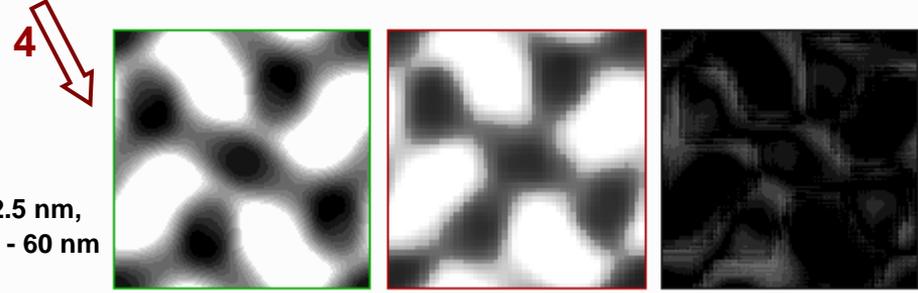
échantillonnage du défaut dans le réseau réciproque de la super-maille

# ◆ Simulations QUANTITATIVES en METHR

- 1 motif digitalisé
- 2 simulations d'images METHR
- 3 Facteur d'Accord entre Images
- 4 meilleur 'match'



displaying ANGULAR ERRORS in GREY LEVEL (best match=BLACK)...



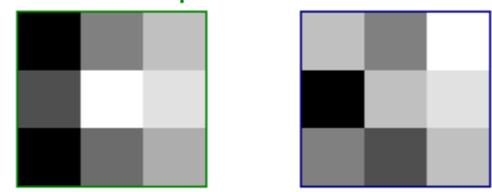
## Facteurs d'Accord entre Images FAI<sub>m</sub> :

$$FAI_1(t, \delta f, h_{\text{tilt}}, k_{\text{tilt}}) = \frac{\sum_{i,j} |P_{\text{exp}}(i,j) - \rho P_{\text{calc}}(i,j)|}{\sum_{i,j} (P_{\text{exp}}(i,j))}$$

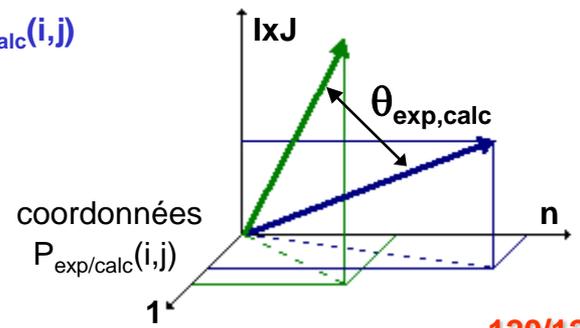
$$FAI_2(t, \delta f, h_{\text{tilt}}, k_{\text{tilt}}) = \frac{\sum_{i,j} |P_{\text{exp}}(i,j) - \rho P_{\text{calc}}(i,j)|^2}{\sum_{i,j} (P_{\text{exp}}(i,j))^2}$$

$$FAI_3(t, \delta f, h_{\text{tilt}}, k_{\text{tilt}}) = \sin(\theta_{\text{exp,calc}})$$

image Exp.  $P_{\text{exp}}(i,j)$     image Calc.  $P_{\text{calc}}(i,j)$



dimension  $l \times J$

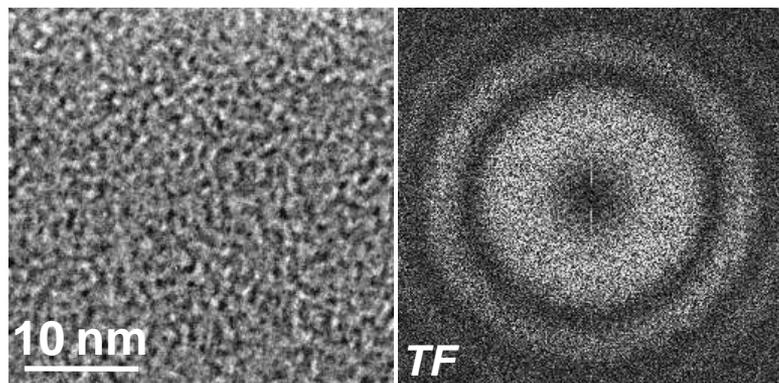


[A. OURMAZD et al.,  
*Ultramicrosc.* 34, (1990), 237]

## ◆ METHR à faible $C_s$ ... *non corrigé*

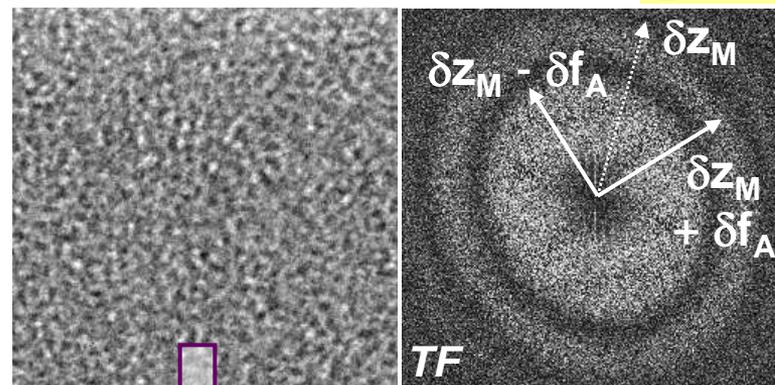
microscope aligné (pas d'astigmatisme / coma) :

$$CTF(v) = \sin[\pi\lambda(C_s\lambda^2v^4/2 + \delta f v^2)]$$



défaut d'astigmatisme de 2<sup>nd</sup> ordre :

$$CTF(v) = \sin[\pi\lambda(C_s\lambda^2v^4/2 + [\delta f + \frac{\delta f_A}{2} \sin(2\theta)]v^2)]$$

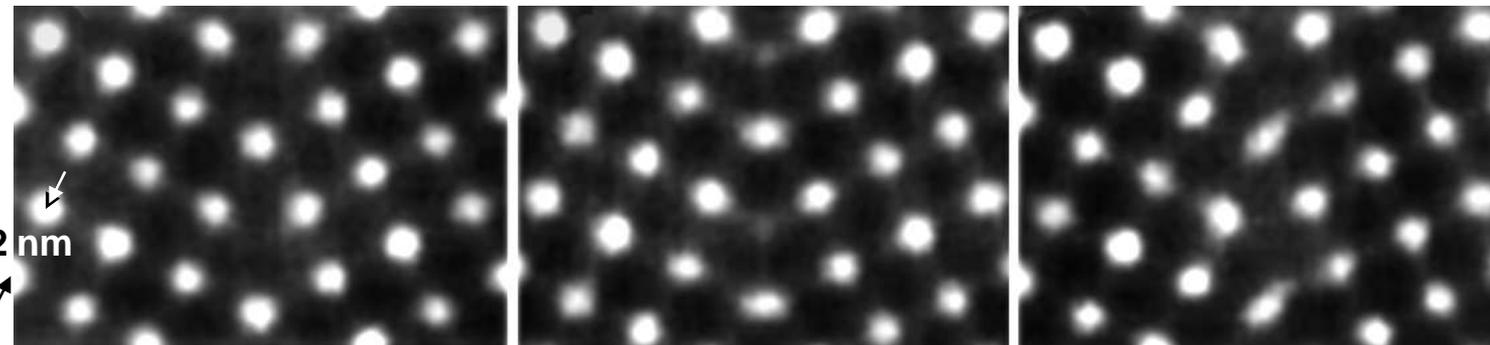


Facile à corriger (stigmatiseurs standards) **MAIS il existe un astigmatisme de 3<sup>ème</sup> ordre**  
**DIFFICILEMENT détectable** (+ d'autres aberrations...)

$$CTF(v) = \sin[\pi\lambda(C_s\lambda^2v^4/2 + \delta f v^2) + |A_3|v^3 \cos(3(\theta - \theta_{33}))]$$

[O.L. KRIVANEK et P. STADELMANN,  
*Ultramicrosc.* 60, (1995), 103-113]

Joint  $\Sigma 5$  (310) dans Au, simulations 400 kV [K. MERKLE et al., *J. of Microscopy* 190, (1997), 204]



$A_3 = 0$  mm

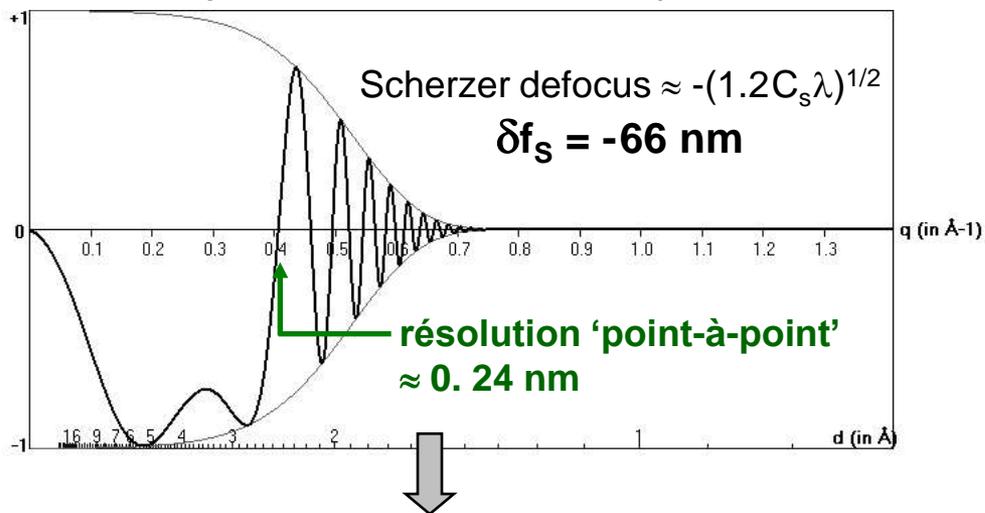
$\theta_{33} = 0^\circ$  ( $A_3 = 1$  mm)

$\theta_{33} = 30^\circ$  (1 mm)

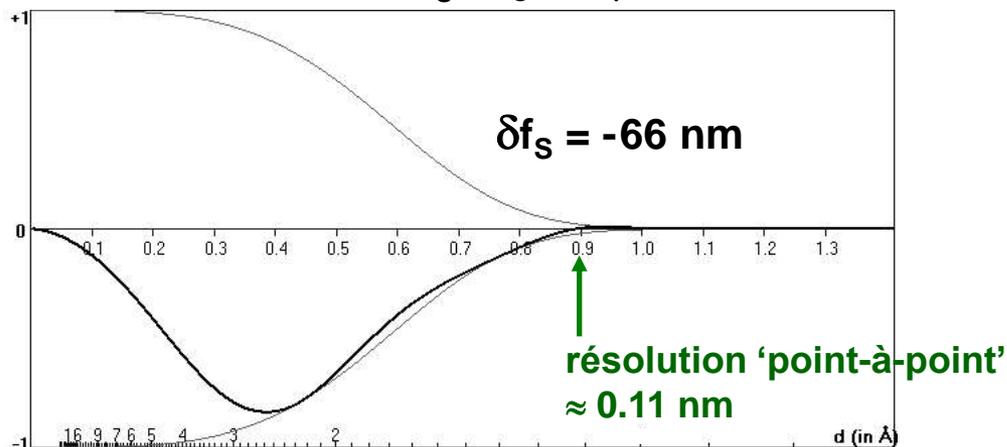
artefacts de  
**DÉPLACEMENTS  
 RIGIDES  
 aux interfaces !**

# ♦ correction de l'aberration de sphéricité ( $C_s$ ) en METHR

200 kV,  $C_s = 1.2 \text{ mm}$ ,  $\Delta f = 6.0 \text{ nm}$ ,  $\theta_c = 0.3 \text{ mRad}$



correcteur de  $C_s$  :  $C_s = 50 \mu\text{m}$

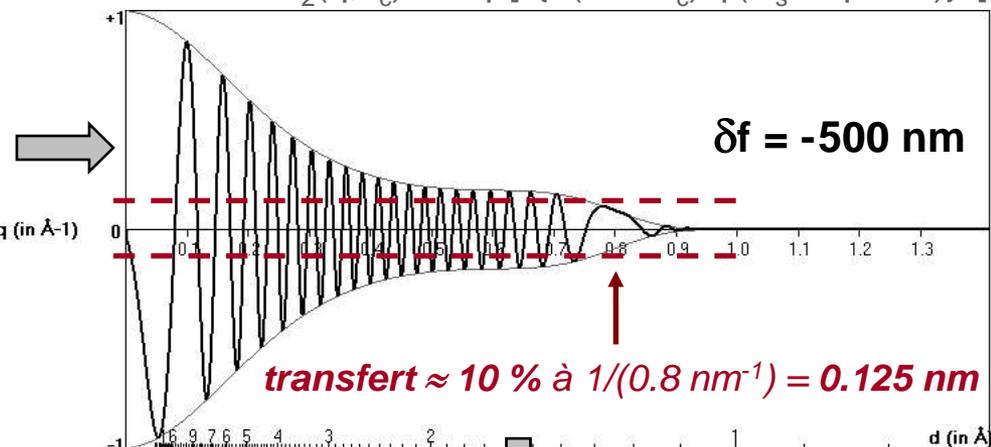
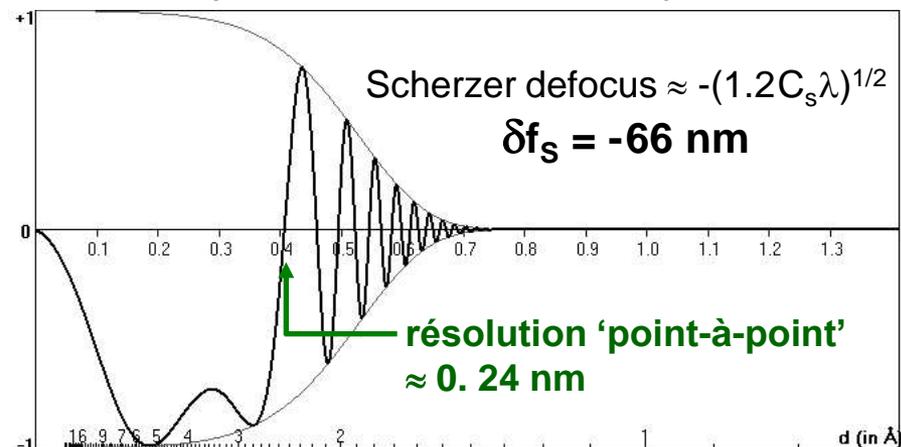


### ◆ correction 'chromatique'

200 kV,  $C_s = 1.2 \text{ mm}$ ,  $\Delta f = 6.0 \text{ nm}$ ,  $\theta_c = 0.3 \text{ mRad}$

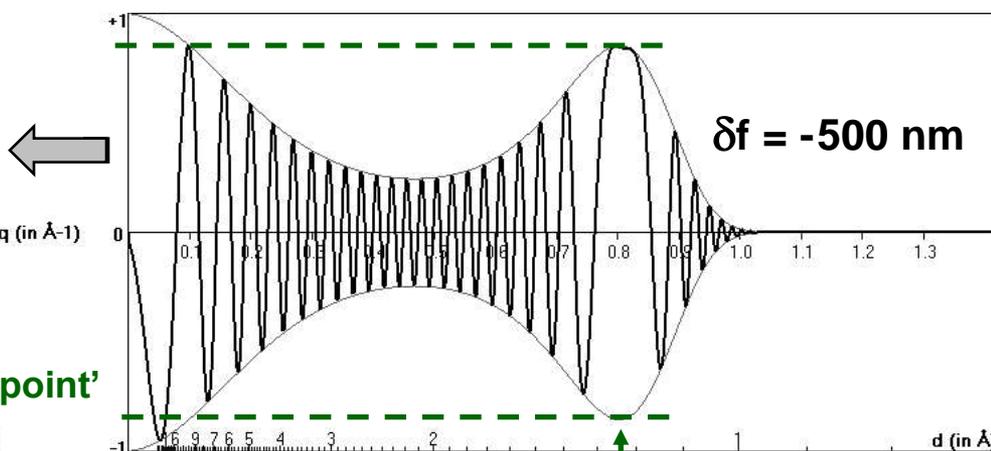
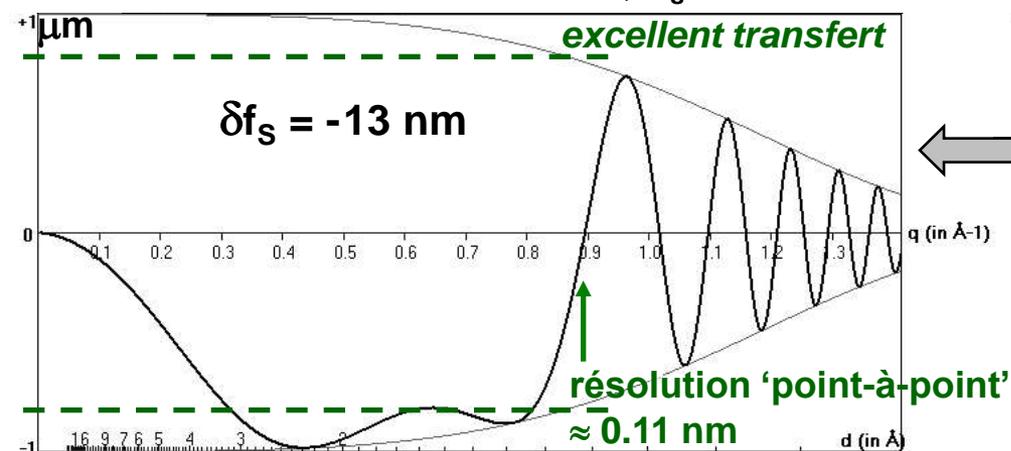
l'atténuation due à la cohérence spatiale partielle dépend du *defocus* :

$$G_2(q, \theta_c) = \exp[-\{\pi(0.77\theta_c) q (C_s \lambda^2 q^2 + \delta f)\}^2]$$

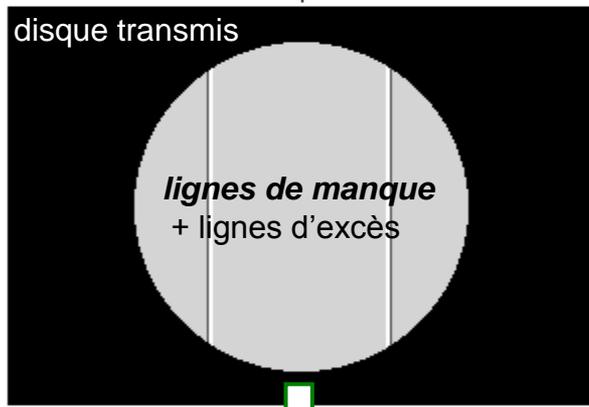
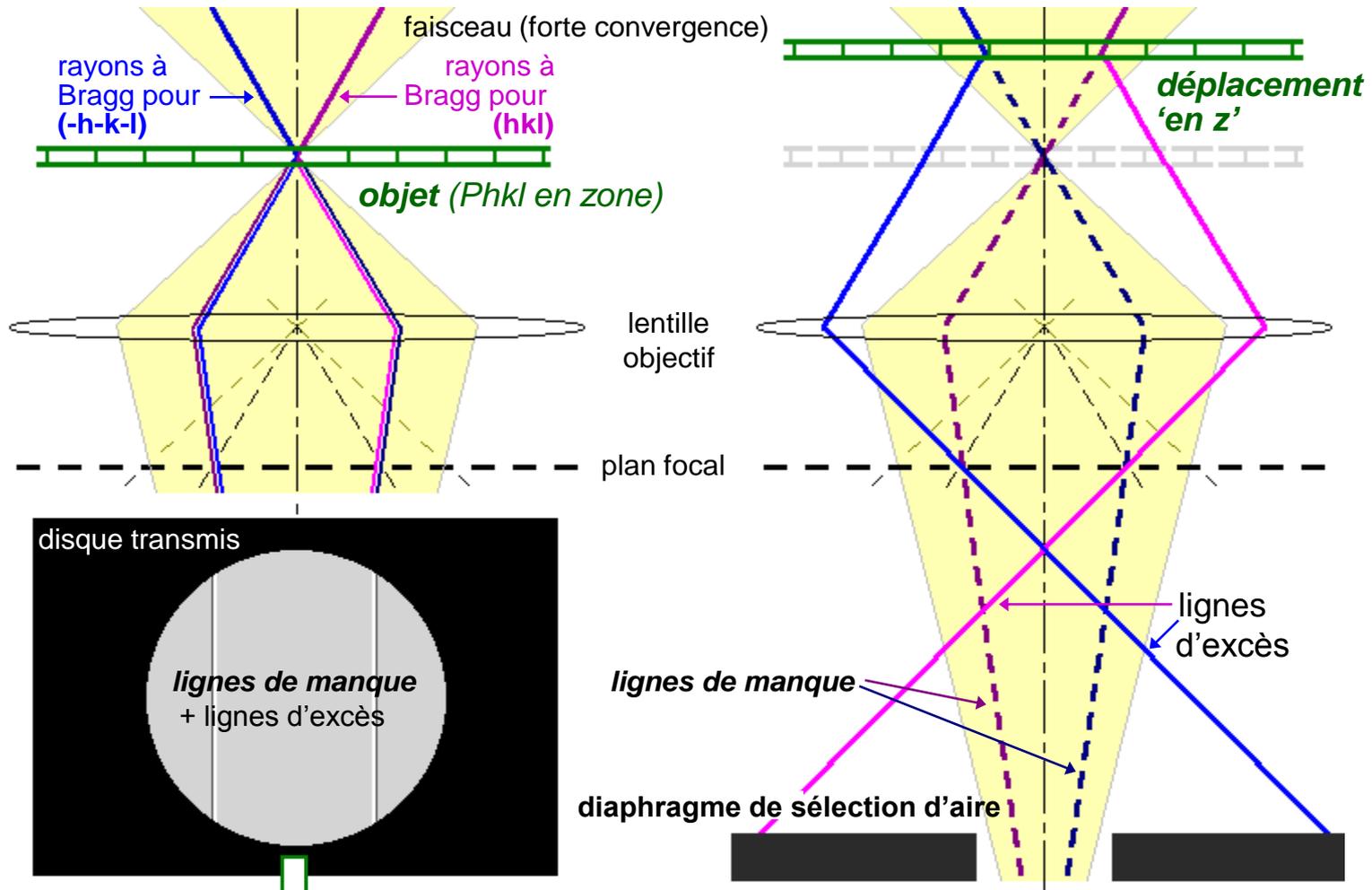


monochromateur + correcteur de  $C_s$  :  
 $\Delta f = 1.5 \text{ nm}$ ,  $C_s = 50$

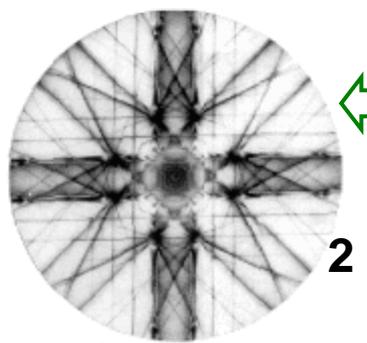
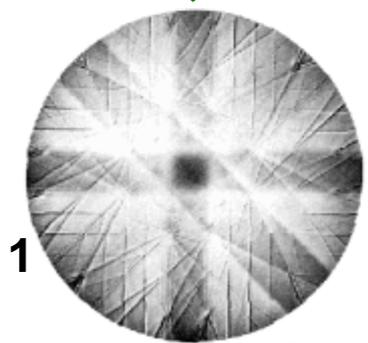
monochromateur : réduction de  $\Delta E$  de 0.6 à 0.15 eV,  
 $\Delta f = 1.5 \text{ nm}$



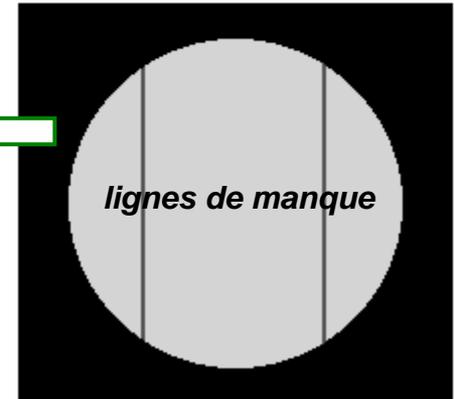
# ANNEXE : LACBED



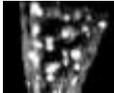
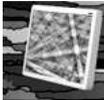
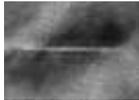
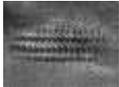
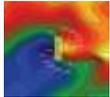
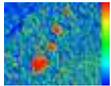
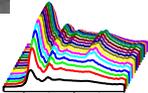
**Principe du LACBED :**  
Le déplacement 'en z' de l'échantillon conduit à ce que les lignes d'excès et de manque ne se croisent plus au même endroit dans le plan focal de la lentille-objectif. Le diaphragme de sélection d'aire permet d'éliminer un jeu de telles lignes : le cliché ainsi obtenu montre un fort contraste.



clichés J.P. MORNIROLI



# Remerciements

- **Wahib SAIKALY, TECSN Marseille FIB** 
- **Frédéric DANOIX, GPM-Rouen (AP)FIM** 
- **Suzanne GIORGIO, CRM CN Marseille METET** 
- **Samir BENLEKBIR, MATEIS Lyon Tomographie MET** 
- **Pierre-Henri JOUANEU, MATEIS-Lyon / CEA Grenoble EBSD** 
- **Églantine COURTOIS, Michel PEREZ, MATEIS Lyon système FeNbCN** 
- **Rachid EL BOUAYADI, Daniel ARAUJO, MATEIS Lyon HAADF quantitatif** 
- **Frédéric De GUEUSER, Williams LEFEBVRE, GPM Rouen alliages Al-(Mg,Si)** 
- **Zhidan SUN, MATEIS-Lyon, Bertrand VAN de MOORTÈLE, ENS Lyon *précipitation*** 
- **J. DOUIN, CEMES Toulouse, Patricia DONNADIEU, SIMAP Grenoble images GPA** 
- **Pascale BAYLE-GUILLEMAUD, CEA Grenoble, Béatrice VACHER, ECL Écully EFTEM** 
- **Emmanuel CLOUET, CEA-Saclay, Ludovic LAE, LTPCM Grenoble alliage Al-(Zr,Sc)** 
- **Mohamed SENNOUR, Olaf HOLDERER, Claude ESNOUF, MATEIS Lyon EELS line-scan** 
- **Gilbert THOLLET, Annie MALCHÈRE, Agnès BOGNER, Daniel ACEVEDO, MATEIS Lyon MEB/ESEM** 

• Centre Lyonnais de Microscopie

