

Observer en microscopie électronique la vibration due à un défaut atomique unique

La présence de défauts isolés dans le réseau cristallin d'un matériau peut avoir des conséquences sur ses propriétés électriques ou thermiques. Dans ce contexte, il est important de connaître précisément l'impact de ces défauts sur les propriétés vibrationnelles du matériau. Grâce à des avancées instrumentales récentes en microscopie électronique, des physiciens ont pour la première fois isolé et identifié à l'échelle atomique la réponse vibrationnelle due à la substitution, dans un feuillet de graphène, d'un atome de carbone par un atome de silicium.

Grâce aux progrès technologiques récents, l'investigation de la matière à l'échelle atomique, particulièrement appropriée pour sonder les défauts isolés dans les cristaux, constitue désormais un champ d'étude central en science des matériaux. Elle reste un défi majeur, sur le plan expérimental et sur le plan théorique, dès lors qu'il s'agit de sonder les propriétés vibrationnelles de ces défauts. Les vibrations des atomes dans les cristaux se décrivent avec des ondes, les modes de vibration, qui mettent en jeu des oscillations périodiques des positions des atomes sur l'ensemble du cristal. Les particules associées à ces ondes sont les phonons (à l'image des particules associées à la lumière que sont les photons). Les modes de vibration d'un cristal peuvent être étudiés lorsque des phonons sont excités via une interaction avec des particules telles que des photons, des neutrons ou des électrons : cette interaction peut en effet provoquer des pertes d'énergie caractéristiques des phonons excités. En présence d'un défaut, de nouveaux modes apparaissent, et pouvoir sonder localement ces modes sur le défaut et autour du défaut représente un des enjeux majeurs de la spectroscopie vibrationnelle quand elle est associée à la microscopie. Dans ce travail, grâce en particulier à la résolution spatiale inégalée offerte par la microscopie électronique en transmission, des physiciens du laboratoire SuperSTEM de Daresbury au Royaume-Uni¹ et de l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC, CNRS/Sorbonne Université/MNHN) ont pour la première fois détecté et analysé avec la résolution atomique le signal vibrationnel associé à la présence un atome de silicium au sein d'un feuillet de graphène. Ces résultats sont publiés dans la revue *Science*.

La technique utilisée est la microscopie électronique en transmission à balayage associée à la détection des pertes d'énergie d'électrons (STEM-EELS²) : un faisceau incident d'électrons de grande énergie (60 keV) est focalisé de façon extrêmement fine (résolution spatiale $< 1 \text{ \AA}$) sur le feuillet de graphène. Les pertes d'énergie des électrons de 60 keV sont enregistrées après traversée de l'échantillon grâce à un système de détection possédant une grande résolution en énergie (25 meV). Les excitations vibrationnelles provoquent de très faibles pertes d'énergie qui se situent à quelques dizaines ou centaines de meV de l'énergie du faisceau incident. Celui-ci est balayé sur l'échantillon pour en explorer localement la structure et les propriétés physiques. En focalisant sur l'atome de silicium ou bien sur les atomes de carbone voisins, les microscopistes ont mesuré différents signaux de pertes d'énergie. En parallèle, les physiciens de l'IMPMC ont réalisé des modélisations quantiques à l'aide de la théorie dite de la DFT³. Un des enjeux de ces modélisations est numérique et lié à la convergence en taille du système étudié. En effet, pour tenir compte correctement du défaut isolé au sein du réseau de graphène, il est nécessaire de considérer un grand nombre d'atomes de carbone autour de l'atome de silicium. Ils ont ainsi utilisé une approche basée sur un calcul quantique de constantes de force interatomiques dans des systèmes de petite taille qui permet d'accéder a posteriori aux propriétés vibrationnelles de systèmes beaucoup plus grands, jusqu'à quelques dizaines de milliers d'atomes. Ainsi, dans ce travail, le très bon accord entre expériences et modélisations (figure) démontre qu'un signal caractéristique du défaut et spatialement extrêmement localisé (la signature du graphène massif est en effet

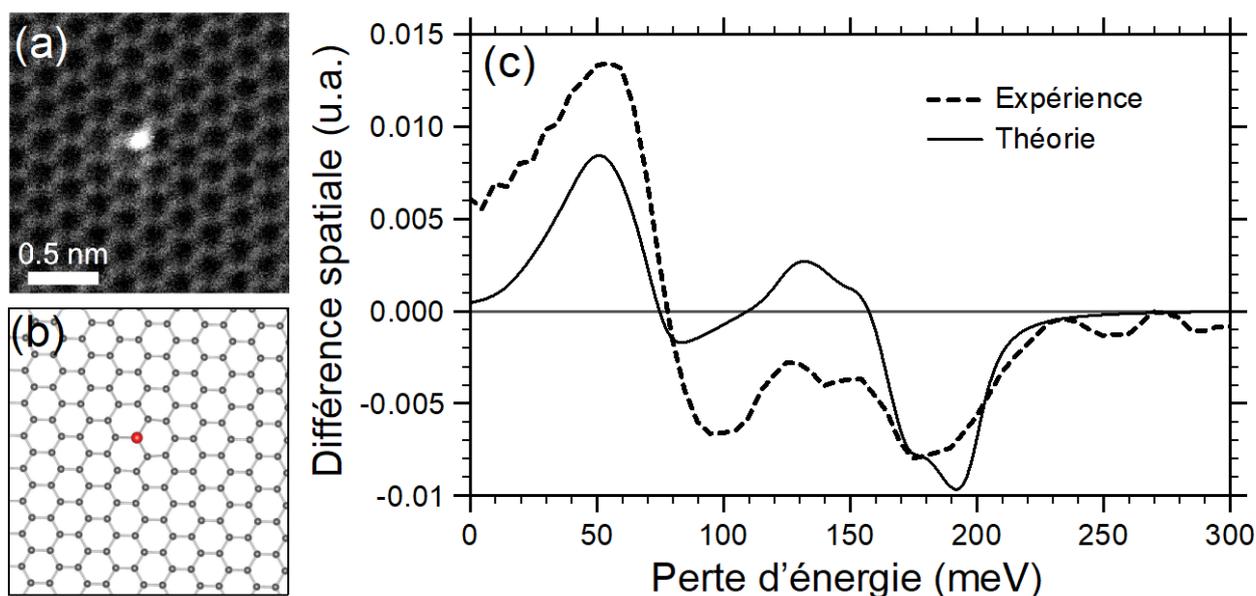
¹ Affiliés également à l'Université de York et à l'Université de Leeds

² STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy ; EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy

³ DFT: Density Functional Theory

retrouvée à une distance de moins d'un nanomètre de l'impureté) a été mesurée. Il a en outre permis d'identifier la nature des modifications locales apportées par cet atome de silicium au spectre de vibrations du réseau du graphène.

La résolution en énergie de la spectroscopie associée à la microscopie électronique ne peut pas rivaliser avec celle des spectroscopies optiques mais ce travail montre néanmoins que la quête de résolution spatiale ultime de la microscopie électronique présente d'autres atouts précieux pour l'étude des propriétés vibrationnelles des solides. Alors que l'ingénierie à l'échelle atomique est devenue un enjeu majeur pour les nanotechnologies du futur, il s'agit maintenant d'étendre ces mesures à d'autres défauts et à d'autres matériaux, notamment tridimensionnels.



(a) Image de microscopie électronique en transmission montrant l'atome substitutionnel de silicium (plus brillant) coordonné avec trois atomes de carbone. C'est une image dite en champ sombre annulaire qui est formée à partir d'électrons diffusés hors de l'axe du faisceau d'électrons incident. Crédit : SuperSTEM, Daresbury.

(b) Modèle structural correspondant calculé avec la théorie de la DFT. On peut observer la légère déformation des hexagones voisins du défaut silicium.

(c) Spectre de pertes d'énergie d'électrons. Pour l'expérience, le graphe représente la différence entre le spectre enregistré sur l'atome de silicium et celui enregistré loin du défaut ; pour le calcul, le spectre représente la différence entre la densité des états de phonons projetée sur l'atome de silicium et ses trois premiers voisins et celle projetée sur un atome de carbone loin du défaut, représentative du graphène pur.

Bibliographie

Single-atom vibrational spectroscopy in the scanning transmission electron microscope. F. S. Hage, G. Radtke, D. M. Kepaptsoglou, M. Lazzeri, Q. M. Ramasse, *Science*, le 6 mars 2020.
DOI: [10.1126/science.aba1136](https://doi.org/10.1126/science.aba1136)

Contacts

Guillaume Radtke | Chargé de recherche au CNRS | IMPMC | guillaume.radtke@upmc.fr
Communication CNRS-INP | inp.com@cnrs.fr