

Apport de la précession électronique à l'identification d'un nouvel hydrure de zirconium

Jean-Paul Morniroli ^{a,*}, Zhao Zhao ^{a,b}, A. Legris ^a, Y. Kihn ^c, L. Legras ^b, A. Ambard ^b,
M. Blat-Yriex ^b

^a Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, USTL, ENSCL, CNRS, Bâtiment C6, Cité Scientifique, 59500 Villeneuve d'Ascq

^b EDF R&D, Centre des Renardières, Ecuelles, 77818 Moret-sur-Loing Cedex
CEMES, CNRS, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex

Résumé – Une étude par précession électronique a permis d'identifier les réseaux réciproque et direct d'un nouvel hydrure de zirconium. Un modèle de structure trigonale est proposé ; il résulte de calculs électroniques ab initio prenant en compte le réseau direct, la composition stœchiométrique et la localisation des atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques du zirconium.

1. Introduction

Dans le cadre d'une étude générale des hydrures de zirconium présents dans une matrice de zirconium, nous avons observé en microscopie et microdiffraction électroniques de petits hydrures de zirconium sous forme d'aiguilles dont les clichés de diffraction ne correspondent à aucun hydrure connu. Pour tenter d'identifier et de caractériser la structure de ces hydrures nous avons entrepris une étude détaillée par précession électronique. Cette méthode, préconisée par Vincent et Midgley [1], possède de nombreux avantages par rapport aux techniques conventionnelles : les clichés sont moins dynamiques et ils contiennent plus de réflexions dont les intensités sont intégrées sur un large domaine d'orientations autour de l'orientation exacte de Bragg. Ainsi, les réflexions sur un cliché en axe de zone [uvw] sont toujours parfaitement équilibrées même si le cristal n'est pas parfaitement orienté. En d'autres termes, les intensités diffractées peuvent être prises en compte.

2. Clichés de précession électronique de l'hydrure

Des observations préliminaires ont montré que certains clichés de précession de l'hydrure contenaient des réflexions supplémentaires par rapport aux réflexions de la matrice de zirconium. Nous avons donc effectué une observation systématique des axes de zone situés de façon symétrique autour de l'axe de zone [0001] du zirconium. Pour chacun d'eux, nous avons enregistré deux clichés de précession, le premier avec le faisceau incident localisé dans la matrice très proche de l'hydrure et le second avec le faisceau localisé sur l'hydrure. Nous présentons sur la figure 1a, en respectant leurs orientations mutuelles, les clichés d'axes de zone <11-26> ainsi obtenus. Les clichés de la matrice et de l'hydrure montrent les mêmes réflexions « fondamentales » alors que les clichés de l'hydrure contiennent en plus des réflexions très faibles de « surstructure » (sur la figure 1a, ces réflexions sont entourées d'un cercle dont le rayon augmente avec l'intensité). On remarque que les couples de réflexions de surstructure localisées de part et d'autre des miroirs m_2 , m_4 et m_6 montrent une différence appréciable d'intensité qui prouvent que ces miroirs n'existent plus pour l'hydrure et que la symétrie 6mm typique du zirconium est réduite en une symétrie 3m pour l'hydrure. L'hydrure appartient donc au système cristallin trigonal.

3. Identification de la structure de l'hydrure

A partir de ces clichés, on peut reconstituer le réseau réciproque et montrer que les nœuds de surstructure sont tous localisés dans des strates (0001)* du réseau réciproque du zirconium situées aux cotes $\pm 1/2, \pm 3/2, \dots$. Le réseau direct correspondant (figure 1b) a les mêmes paramètres a et b que le zirconium (figure 1c) mais il possède un paramètre c double. Des mesures du déplacement du pic plasmon en pertes d'énergie des électrons (EELS) entre différents hydrures de Zr de composition connue, permettent de conclure à une composition Zr_2H . Le modèle de structure présenté sur la figure 1e a été obtenu par des calculs de structure électronique ab initio en tenant compte à la fois du réseau direct, de la stœchiométrie et de tous les placements possibles des atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques du zirconium (figure 1d). Nous avons simulé à partir de ce modèle, les clichés de précession électronique correspondants (figure 1a) grâce au logiciel Jems de P. Stadelmann. Ils sont en excellent accord avec les clichés expérimentaux et confirment la validité du modèle de structure proposé.

* Auteur à contacter : Jean-Paul.Morniroli@univ-lille1.fr – Tel : 03 20 64 02 90

4. Conclusion

La très grande qualité des clichés de précession électronique obtenus sur lesquels de faibles différences d'intensité sont visibles a permis d'identifier les réseaux réciproque et direct de ce nouvel hydrure de zirconium. Une modélisation basée sur ces réseaux et prenant en compte la composition et l'arrangement des atomes de zirconium a permis de proposer une structure trigonale pour cet hydrure en accord avec les clichés expérimentaux.

5. Références

- [1] R. Vincent et P. A. Midgley, *Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities*, *Ultramicroscopy*, **53** (1994) 271-282

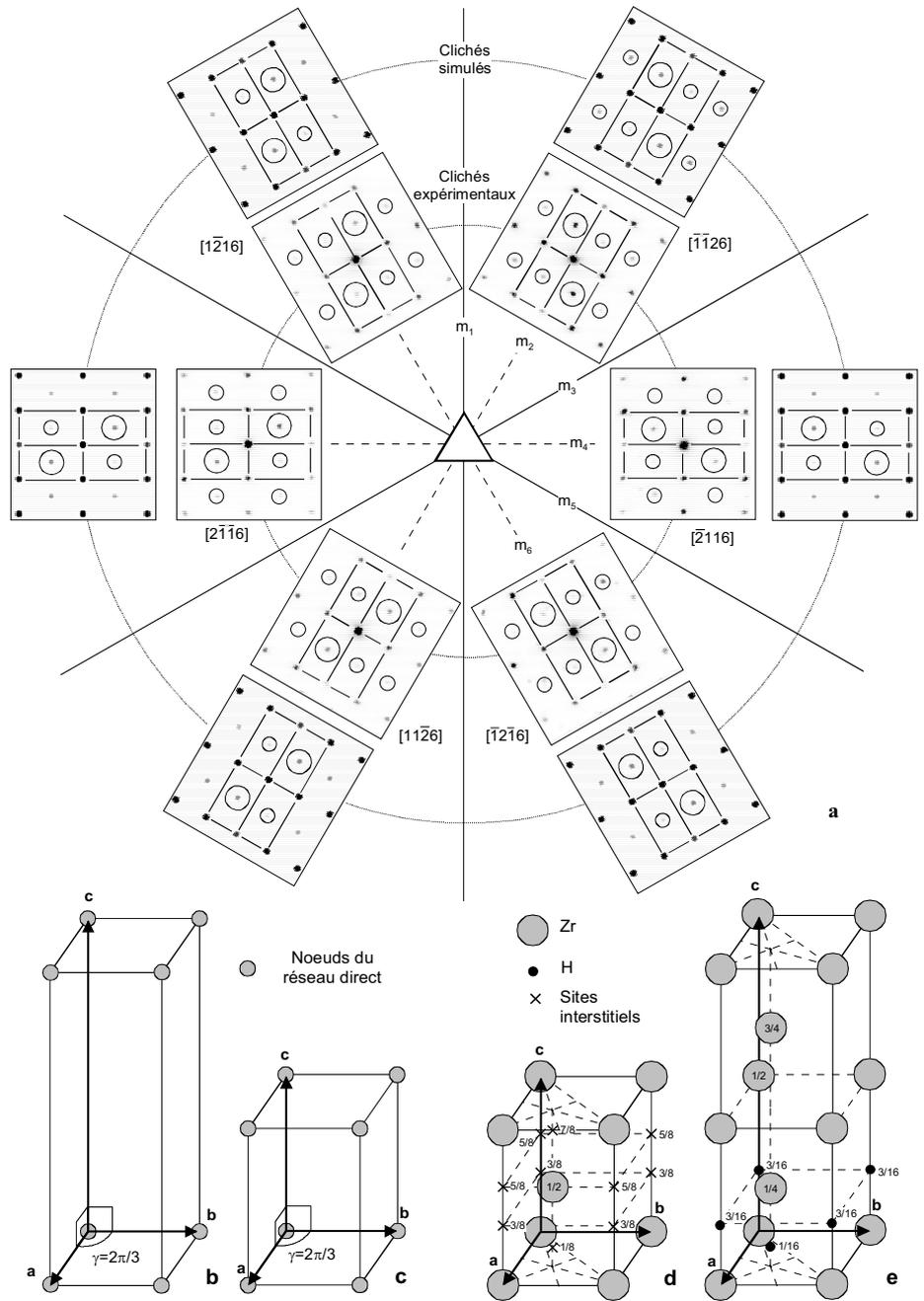


Figure 1 – Clichés de précession électronique de l'hydrure de zirconium (a), réseaux directs de l'hydrure (b) et du zirconium (c), structures du zirconium (d) et de l'hydrure de zirconium (e).