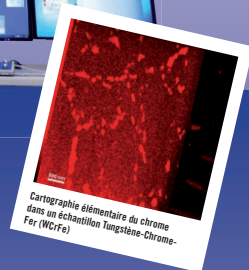
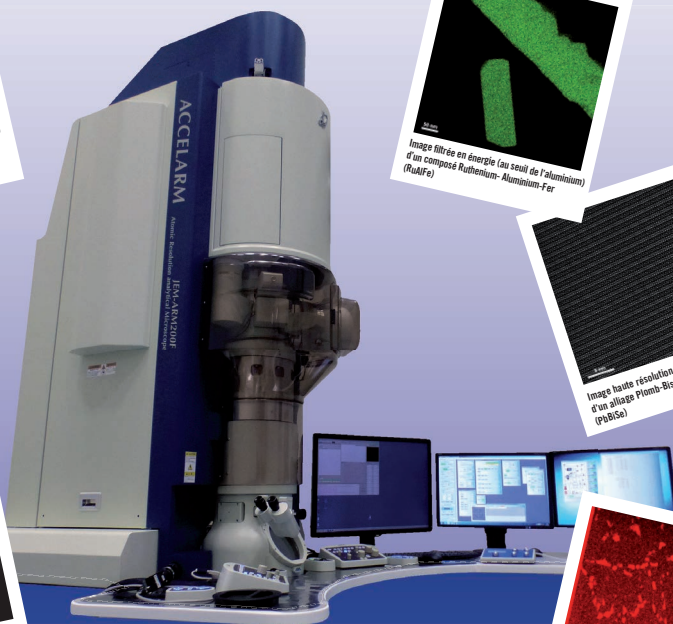
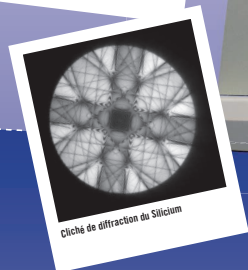
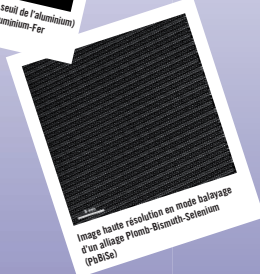
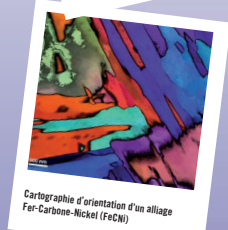
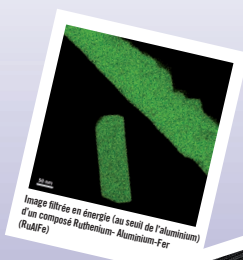
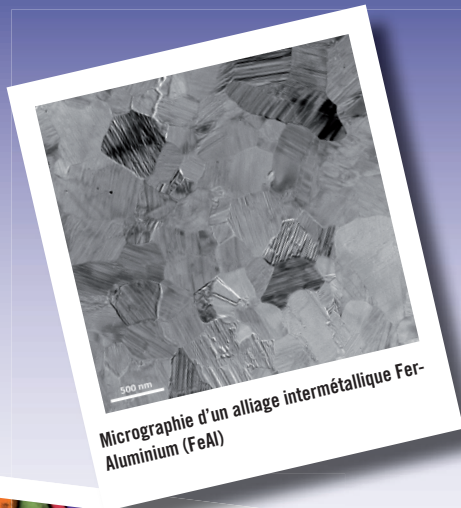


Colloque annuel de l'Institut Jean Lamour

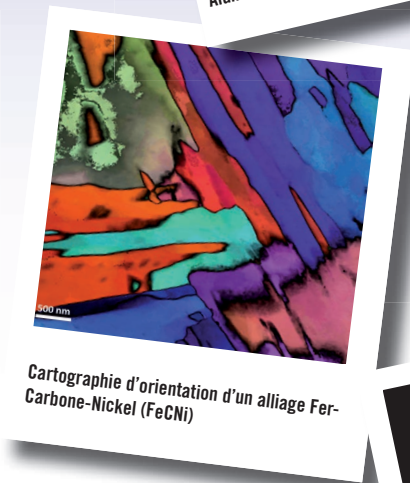
MATÉRIAUX ET MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION : APPORTS ET PERSPECTIVES



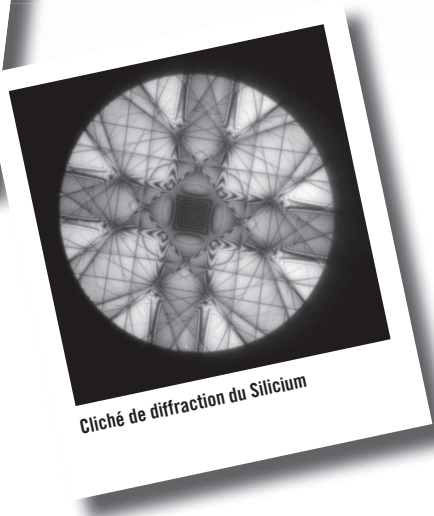
JEUDI 16 NOVEMBRE 2017
Campus Artem, Nancy, Amphithéâtre 200



Micrographie d'un alliage intermétallique Fer-Aluminium (FeAl)



Cartographie d'orientation d'un alliage Fer-Carbone-Nickel (FeC*Ni*)



Cliché de diffraction du Silicium

PRÉSENTATION

La plateforme de microscopie électronique de l'Institut Jean Lamour place l'Université de Lorraine au premier plan européen pour son potentiel de caractérisation des matériaux jusqu'à l'échelle atomique. Equipée de deux microscopes corrigés, elle permet l'imagerie à haute résolution, la détermination structurale, l'identification chimique à haute résolution spatiale, la réalisation de cartographies de phases et d'orientation. Dotée de caméras et de spectromètres rapides, elle présente un fort potentiel pour l'expérimentation in situ.

A l'occasion de la mise en service de son nouveau microscope électronique en transmission JEOL ACCEL ARM Cold FEG 200F double corrigé, l'Institut Jean Lamour consacre son colloque annuel aux : « Matériaux et Microscopie Electronique en Transmission : apports actuels et perspectives »

L'objectif de cette rencontre avec des experts internationaux est d'éclairer l'apport des derniers développements en microscopie électronique à la compréhension des propriétés physiques des matériaux, de leur réactivité chimique, mais aussi à celle de la structuration du vivant.

PROGRAMME

08h45- 09h00

Accueil

09h00-09h15

Ouverture

Frédéric VILLIERAS, Vice-Président du Conseil Scientifique de l'Université de Lorraine

Eric GAFFET, Directeur de l'Institut Jean Lamour

Chairwoman : Halima Alem Marchand, maître de conférences, Institut Jean Lamour

09h15-10h00

Francisco J. CADETE SANTOS AIRES, chargé de recherche CNRS, IRCELYON (UMR CNRS - Université Lyon 1 - Université de Lyon)

Évolution de catalyseurs dans des conditions (quasi) réalistes de fonctionnement

10h-10h30

Abdelkrim REDJAIMIA, professeur, Institut Jean Lamour (UMR CNRS - Université de Lorraine)

Symétrie révélée ! Apport de la diffraction des électrons en faisceau convergent (CBED, LACBED, Microdiffraction)

10h30-10h45

Pause-café

10h45-11h30

Muriel VERON, professeure, SIMAP (UMR CNRS - Grenoble INP - Université Grenoble Alpes)

Apports de la précession des électrons à la microscopie en transmission

11h30-12h15

Sergio MARCO, directeur de recherche INSERM, Institut Curie, responsable de l'unité de microscopie de SANOFI

Imagerie chimique corrélative : du petit animal à la cellule

12h30-14h15

Déjeuner

Chairman : Thierry Belmonte, directeur de recherche CNRS, Institut Jean Lamour

14h30-15h15

Odile STEPHAN, professeure, Laboratoire de Physique des Solides (CNRS - Université Paris Sud)

Nouvelles approches exploitant faisceaux d'électrons et de photons dans un STEM pour la nanophysique

15h15-15h45

Stéphanie BRUYÈRE, maître de conférences, Institut Jean Lamour (UMR CNRS - Université de Lorraine)

Présentation du Microscope électronique en transmission JEOL ACCEL ARM 200F

16h00-17h00

- **Visite de la plateforme de microscopie électronique en transmission**
- **Cocktail**

ÉVOLUTION DE CATALYSEURS DANS DES CONDITIONS (QUASI) RÉALISTES DE FONCTIONNEMENT

Francisco J. CADETE SANTOS AIRES, Chargé de Recherche, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON)
Professeur Invité / National Research Tomsk State University (TSU, Russie)



Un catalyseur est un matériau très divisé généralement composé de nanoparticules d'une phase active déposées/générées sur un support pulvérulent. Les méthodes de synthèse conduisent généralement à des collections de nanoparticules supportées dans lesquelles un grand nombre de paramètres varient (répartition des tailles,

faces exposées, composition chimique, interfaces, etc.). Une façon de simplifier cette image et de concevoir l'influence d'un paramètre donné sur le comportement catalytique du catalyseur consiste à minimiser l'influence d'autres paramètres, ce qui peut être réalisé en utilisant des surfaces catalytiques étendues (monocristal, surfaces vicinales, polycristal), où seulement quelques paramètres (idéalement un seul) varient (orientation / coordination des atomes de surface, composition chimique, etc.) [1-3]. Malgré le succès de cette approche, il est souvent difficile, ou du moins pas simple, d'extrapoler les résultats obtenus sur les surfaces étendues aux catalyseurs supportés.

En tant que telle, l'étude directe des catalyseurs supportés dans leur environnement de fonctionnement devient essentielle à la fois pour vérifier les résultats extrapolés à partir de surfaces étendues et, avant tout, pour mieux connaître l'évolution des propriétés des catalyseurs pendant l'opération. Cela peut être réalisé dans un microscope électronique à transmission environnementale capable d'études dynamiques à haute résolution spatiale [4,5], en fournissant des informations en temps réel sur l'évolution de la

morphologie (taille, forme), de la structure atomique (volume, surface), de la composition chimique, l'interface phase active/support dans des conditions de fonctionnement (quasi) réalistes (pression de gaz et température variables). La compréhension de la relation entre l'évolution de ces paramètres, leur interaction et le comportement catalytique des matériaux peut finalement aider à mieux cerner les mécanismes catalytiques. La somme de ces informations peut alors conduire à la conception de catalyseurs plus efficaces avec des propriétés contrôlées spécifiques. Néanmoins, malgré leurs performances et leurs capacités extraordinaires, nous devons également être conscients des limites de ces méthodes. Nous illustrons les points mentionnés ci-dessus avec des exemples d'études réalisées sur le Ly-ETEM (Lyon Environmental nad tomographic TEM) (Fig. 1) du Consortium Lyon-St-Etienne de Microscopie (www.clym.fr), un FEI Titan ETEM G2 (80-300 kV) corrigé des aberrations de la lentille d'objectif et équipé d'un spectromètre EDX SDD X-Max[®] d'Oxford Insts., un GIF Tridiem ERS, une caméra OneView[™] ultrarapide de Gatan Insts., et un porte-échantillons chauffant Wildfire avec des chips SiNx de DENS Solutions.

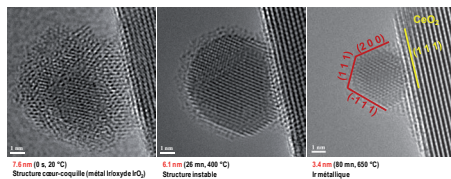


Figure 1 : Evolution d'une particule oxydée d'iridium supportée sur cériine pendant la réaction de vaporéformage du méthane (méthane : eau ~ 15 :1) en fonction de la température.

RÉFÉRENCES

- [1] Y. Jugnet et al., *Surf. Sci.* 521, L639 (2002)
- [2] Y. Jugnet et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3707 (2012)
- [3] M.A. Languille et al., *Catal. Today* 260, 39 (2016)
- [4] A. Serve et al., *Appl. Catal. A* : Gen. 504 74 (2015)
- [5] A.M. Gänzler et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2017), doi:10.1002/anie.201707842

SYMÉTRIE RÉVÉLÉE : APPORT DE LA DIFFRACTION DES ÉLECTRONS EN FAISCEAU CONVERGENT (CBED, LACBED, MICRODIFFRACTION)

Abdelkrim REDJAIMIA, professeur, équipe Microstructures et contraintes de l'Institut Jean Lamour, CNRS / Université de Lorraine



Durant les trois dernières décennies, une grande attention a été focalisée sur l'utilisation de la diffraction des électrons en faisceau convergent. Le principe de base de cette technique a été proposé, pour la première fois, en 1939 par Kossel & Mollenstedt [1]. Malheureusement, leurs travaux n'ont pas connu un grand développement car les microscopes d'alors n'étaient pas adaptés.

C'est grâce aux travaux des équipes de Cowley [2] (USA), Steeds [3] (Angleterre) Tanaka [4] (Japon) et Morniroli [5] (France), d'une part, et aux modifications apportées aux systèmes d'éclairage des microscopes électroniques, d'autre part, que la technique a connu un grand essor et n'a cessé depuis de se développer.

La nouvelle génération des microscopes assure une illumination des échantillons minces par des faisceaux incidents coniques (2α) caractérisés par des sondes de tailles très faibles ($50 - 2\text{nm}$) et des ouvertures importantes ($\alpha=10^{-2}\text{ rad}$).

La conception de ces microscopes analytiques permet d'accéder d'une part à la composition chimique (EDS, PEELS) et d'autre part à la structure cristallographique de très petites particules occupant des volumes de matière de l'ordre de (10^2 à 10^3 nm^3).

La diffraction des électrons en faisceau convergent repose sur le relevé des détails de symétrie que véhiculent certains clichés de diffraction et dont la combinaison permet d'accéder à la structure cristallographique (groupes ponctuel, spatial, etc.).

Quelques exemples de caractérisation aboutie de phases métalliques, intermétalliques (Si, $\gamma - \text{TiAl}$, B2-TiAl, Phase Sigma, etc.) seront développés pour mettre en exergue les différents modes de diffraction en faisceau convergent (CBED, LACBED, Microdiffraction, Precession, etc.). Ils montreront qu'avec l'avènement de la génération des nouveaux microscopes, la diffraction des électrons, alliant la diffraction en faisceau convergent (CBED) à la microscopie électronique en haute résolution (HREM), a cessé d'être «un moyen d'investigation de second ordre» devant celui des rayons X et des neutrons : elle est passée du statut de technique d'identification à celui de détermination.

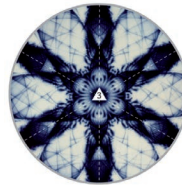


Figure ci-contre :
Cliché de diffraction des électrons (LACBED)
Symétrie : $3m$
Echantillon :
Si orienté suivant $\langle 111 \rangle$

RÉFÉRENCES

- [1] W.Kossel, G. Mollenstedt, *Ann. Phys.*, (Leipzig), (1939), 36, 113
- [2] J.M. Cowley, *J. Electron*, (1978), 46, 1
- [3] B.F. Buxton, J.A. Eades, J.W. Steedes G.M. Rackham, *Phil. Trans.*, (1976), 281, 171
- [4] M. Tanaka, R. Saito, H. Sekii, *Acta. Cryst.*, (1983), A39, 357
- [5] J.P. Morniroli, A. Redjaïmia, *Ultramicroscopy* 53 (1994) 305

APPORTS DE LA PRÉCISION DES ÉLECTRONS EN DIFFRACTION À LA SCIENCE DES MATÉRIAUX

Muriel Véron, professeure, Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP), CNRS / Université Grenoble Alpes



Il s'agit, dans cette présentation, de montrer tout le potentiel, encore peu exploité des clichés de diffraction obtenus avec précision des électrons. La technique de précision des électrons en diffraction (PED) a été établie par R. Vincent et P. Midgley en 1994 [1]. Elle permet de rendre significativement plus quantifiables les intensités diffractées en microscopie électronique en transmission (MET) : la diffraction des électrons devient quasi-cinématique et les valeurs des intensités des pics de diffraction peuvent être exploitées pour établir des structures de façon similaire à la technique bien établie des rayons X. Grâce à cette technique, de nombreuses structures, comme des zéolites ou des minéraux à l'échelle nanométrique ont pu être résolues.

Cette technique a été adaptée plus récemment à la reconnaissance de phase et d'orientation dans un MET avec un certain succès. Le procédé consiste à acquérir des clichés de diffraction obtenus avec précision des

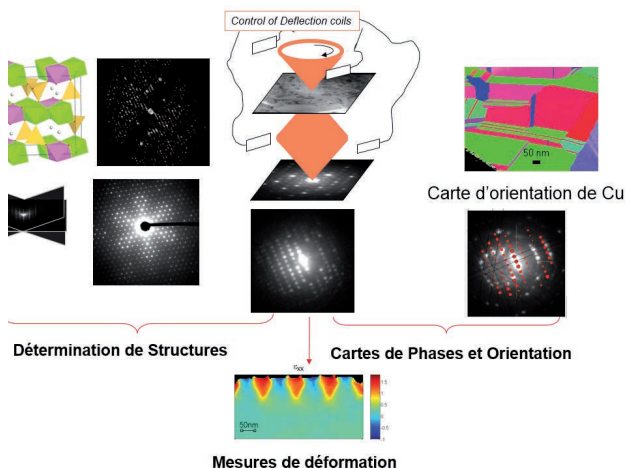
électrons en chaque point d'une zone d'intérêt, puis à analyser ou plutôt reconnaître les orientations et phases par la technique de « template matching » [2]. Sur un MET équipé d'un canon à effet de champs (FEG), une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre est obtenue.

Enfin, cette technique a été également utilisée pour mesurer des déformations dans des matériaux, en particulier en microélectronique, avec une résolution de 0.02%.

La figure ci-dessous récapitule les diverses informations rendues accessibles par la PED. Aujourd'hui, cette technique est appliquée dans de nombreux domaines de la science des matériaux (métallurgie, microélectronique, batteries, etc.), elle s'adapte aux techniques de microscopie in situ, et se développe dans de nouveaux domaines, comme la pharmacie.

RÉFÉRENCES

- [1] R. Vincent and P. Midgley, *Ultramicroscopy* 53 (1994), p. 271
- [2] E. Rauch and M. Véron, *Material characterization* 98:1-9, 2014



IMAGERIE CHIMIQUE CORRÉLATIVE : DU PETIT ANIMAL À LA CELLULE

Sergio Marco, directeur de recherche
INSERM, Institut Curie, responsable de l'unité
de microscopie de SANOFI



L'imagerie chimique, appliquée à la biologie, permet d'étudier la répartition de différents éléments dans des échantillons biologiques. De nos jours cette approche est en train de se développer de plus en plus suite à des questions associées à la distribution de nanoparticules et de médicaments.

Néanmoins, l'une des questions qui se posent consiste à combiner l'information sur

la distribution élémentaire à différentes échelles qui peuvent aller de l'organisme à la cellule.

Lors de cette présentation, nous aborderons succinctement les définitions et méthodes de haute résolution de l'imagerie chimique en biologie cellulaire pour terminer avec un exemple incluant une étude sur la biodistribution du Gadolinium du petit animal à la cellule.

NOUVELLES APPROCHES EXPLOITANT FAISCEAUX D'ÉLECTRONS ET DE PHOTONS DANS UN STEM POUR LA NANOPHYSIQUE

Odile Stéphan, professeure, Laboratoire de Physique des Solides, CNRS / Université Paris-Sud



Le domaine de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) dans un microscope électronique à transmission à balayage (STEM) a connu récemment des succès marquants liés au développement de correcteurs d'aberration qui permettent à présent des mesures spectroscopiques à la résolution atomique. L'équipement nouvellement installé

à l'Institut Jean Lamour (IJL) en est un exemple emblématique.

En outre, de nouvelles façons d'exploiter des faisceaux d'électrons rapides, y compris en les combinant avec des faisceaux de photons, ont ouvert le champ de la nano-optique, offrant une alternative de résolution spatiale aux techniques optiques classiques.

Au cours de cet exposé, nous détaillerons quelques résultats récents en STEM EELS pour l'exploration des propriétés de gaz d'électrons 2D, la mesure quantitative de densités d'électrons [1] et des effets de transfert de charge aux interfaces [2] dans des hétérostructures d'oxyde, ou encore pour la caractérisation des fonctions chimiques dans l'oxyde de graphène [3].

Ces nouvelles possibilités seront également illustrées au travers de l'abord de problématiques en nano-optique : signatures plasmoniques et compréhension approfondie de la physique de ces excitations [4], origine des défauts sur les propriétés d'émission de nanostructures semi-conductrices, nouvelles expériences en nano-optique quantique [5].

RÉFÉRENCES

- [1] M. Marinova et al, *Nano Lett.*, 2015, 15 (4), 2533
- [2] M. Gibert et al, *Nano Lett.*, 2015, 15 (11), 7355
- [3] A Tararan et al, *Chem. Mat.* 2016, 28, 3741
- [4] A. Losquin, et al, *Nano Lett.*, 2015, 15 (2), 1229
- [5] R. Bourrellier et al, *Nanolett.*, 2016, 16 (7), 4317

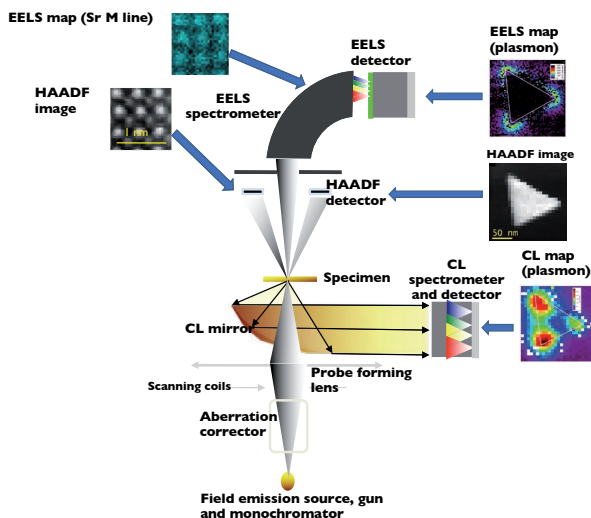


Figure : schéma de principe d'un STEM illustrant les possibilités analytiques en EELS pour la cartographie élémentaire résolue atomiquement et la cartographie des modes plasmoniques, couplées à une spectroscopie par cathodoluminescence (CL) grâce à l'insertion d'un miroir parabolique au sein de la pièce polaire objectif.

PRÉSENTATION DU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION JEOL ACCEL ARM 200F DE L'INSTITUT JEAN LAMOUR

Stéphanie Bruyère, maîtresse de conférences,
Institut Jean Lamour, CNRS / Université de
Lorraine



Depuis un an, l'Institut Jean Lamour s'est doté d'un nouveau microscope électronique en transmission JEOL ACCEL ARM.

Une forte brillance et une résolution en énergie proche de 0,3eV sont les caractéristiques associées au canon cold FEG produisant les électrons. Cette résolution en énergie, couplée au spectromètre de perte d'énergie des électrons GATAN Quantum

ER placé en fin de colonne, permet une connaissance fine de la structure électronique des éléments présents dans le matériau étudié.

Concernant l'imagerie, le microscope est équipé d'un correcteur sonde utilisé pour atteindre une résolution spatiale de 0,083nm en mode STEM à 200kV.

Il est également équipé d'un correcteur TEM permettant d'obtenir des images haute résolution avec une précision de 0,12nm à 200kV.

Ce nouveau microscope est équipé de la dernière génération des spectromètres EDS JEOL avec un angle solide de 1 sr et une chaîne d'acquisition optimisée de façon à pouvoir réaliser des cartographies EDS en mode STEM en haute résolution.

Le système ASTAR adapté au microscope permet d'obtenir des cartographies des structures cristallographiques présentes dans l'échantillon.

Pour finir, le microscope est également équipé d'une caméra GATAN OneView (acquisition de 300 images/s en 512x512) et d'un porte-objet chauffant/électrique.

Il est alors possible de suivre et d'enregistrer les transformations, à l'échelle atomique, de l'échantillon lorsqu'il est chauffé (jusqu'à 100°C) et/ou lorsqu'il est traversé par un courant électrique.

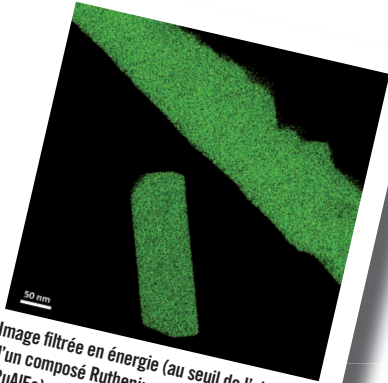


Image filtrée en énergie (au seuil de l'aluminium)
d'un composé Ruthenium-Aluminium-Fer
(RuAlFe)

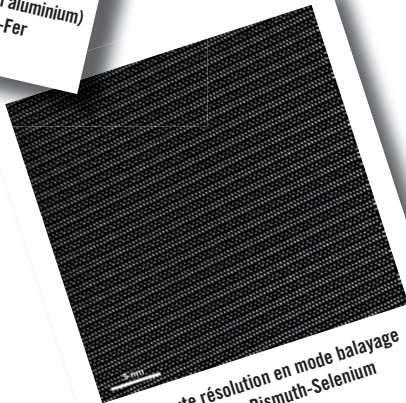
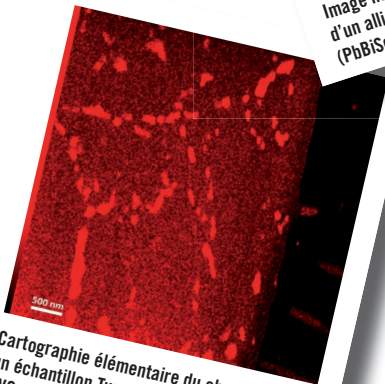


Image haute résolution en mode balayage
d'un alliage Plomb-Bismuth-Selenium
(PbBiSe)



Cartographie élémentaire du chrome dans
un échantillon Tungstène-Chrome-Fer
(WCrFe)

Institut Jean Lamour

Nancy / Metz / Épinal

www.ijl.univ-lorraine.fr

COMITÉ SCIENTIFIQUE

Halima ALEM-MARCHAND, maître de conférences

Sébastien ALLAIN, professeur

Thierry BELMONTE, directeur de recherche CNRS

Stéphanie BRUYÈRE, maître de conférences

Xavier DEVAUX, chargé de recherche

Vanessa FIERRO, directrice de recherche CNRS

Jaafar GHANBAJA, ingénieur de recherche



Ce colloque est organisé
avec le soutien de