



Journées thématiques des 6 et 7 juin 2016 à Nantes

## JOURNEES DE PRINTEMPS - NANTES 2016

### Pré et post-traitements pour applications pluridisciplinaires

**Lundi 6 juin 2016**

**09h30 - 10h30** Accueil des participants

**10h30 - 10h45** Présentation de l'Institut Jean Rouxel (Guy OUVRARD, directeur de l'IMN, Nantes)

**10h45 - 11h15** Structures périodiques "cachées" dans des images MEB. (Nicolas STEPHANT, Benjamin RONDEAU, Jean-Pierre GAUTHIER, Jason CODY et Emmanuel FRITSCH, IMN - Institut des Matériaux Jean Rouxel, 44322 Nantes cedex 3)

*L'opale naturelle est structurée sous la forme d'empilements périodiques compacts de billes de silice nanométriques. Le plus souvent elles sont elle-même enchassées dans un ciment siliceux rendant difficile leur observation directe au MEB.*

*Nous présentons une méthode pour mettre en évidence cette périodicité par traitement d'image MEB avec le logiciel GATAN Digital Micrograph et en utilisant des transformées de Fourier. La procédure commence par un étalonnage préalable du MEB pour calculer les conditions optimales en grandissement et résolution image avant la prise de vue.*

*Cette méthode est transférable à d'autres sortes d'échantillons structurés comme les cristaux photoniques par exemple.*

**11h15 - 11h45** Estimation du taux de recouvrement d'un substrat par une nano couche d'or par Microscopie Electronique à Balayage et par Spectroscopie de Photoélectrons (XPS)

Jean-Christian BERNEDE<sup>1</sup>, Nicolas STEPHANT<sup>2</sup>, Sven Tougaard<sup>3</sup>, Linda CATTIN<sup>2</sup>

1- MOLTECH-Anjou, CNRS, UMR 6200, Université de Nantes, Nantes, F-44000

2- Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS, UMR 6502 Université de Nantes, F-44000

3- Department of Physics and Chemistry, University of Southern Denmark, DK-5230 Odense M, Denmark

*Les composants optoélectroniques sont constitués d'un empilement de couches minces dont les épaisseurs de certaines n'excèdent pas les quelques Å. Il est alors difficile de déterminer leur morphologie et plus particulièrement leur taux de recouvrement. Or cette propriété est cruciale pour la compréhension du fonctionnement du composant.*

*Dans le présent exposé nous montrons que le traitement numérique d'images obtenues à l'aide d'un MEB fonctionnant en mode rétrodiffusé permet une estimation précise de ce taux de*

## Pré et post-traitements pour applications pluridisciplinaires

recouvrement pour des couches dont les épaisseurs sont de seulement 5 à 15 Å. De fait, nous avons montré que l'insertion d'une couche d'or ultrafine d'épaisseur 5 Å entre l'anode, qui est constituée d'une couche mince d'ITO, et le matériau organique permet d'améliorer considérablement le rendement d'une cellule photovoltaïque organique. Bien entendu, les 5 Å correspondent à une valeur moyenne mesurée à l'aide d'un moniteur à quartz, car la couche est trop fine pour être continue.

Pour mieux comprendre le phénomène physique responsable de l'amélioration des performances de cellules, il était important de connaître le taux de recouvrement de l'ITO par la couche d'or. Outre la microscopie électronique, une étude par spectroscopie de photoélectrons (XPS) a été mise en œuvre pour estimer ce taux. Dans ce dernier cas, il s'agissait d'analyser la partie inélastique des pics du spectre XPS. Les deux études ont été menées indépendamment l'une de l'autre, pour autant les résultats obtenus sont en parfait accord.

**11h45 – 12h15 Cryo-Microscopie électronique à balayage : Principes, applications et complémentarités avec d'autres approches expérimentales** (Cédric GAILLARD, Plateforme BIBS- Microscopies / ISD, INRA site de Nantes, Unité BIA, Rue de la Géraudière. 44316 Nantes cedex 03, cedric.gaillard@nantes.inra.fr / Tel : 02 40 67 51 68)

Les systèmes naturels (tissus, cellules, organites) ou formulés (matrices alimentaires, émulsions) à base de lipides, de biopolymères et de micronutriments présentent, de par leur nature même, de fortes particularités qu'il convient de prendre en compte avant toute caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB). Parmi elles, l'omniprésence de l'eau comme constituant prépondérant de leur environnement, ou comme élément structurant, est souvent source de complexité au cours des étapes de préparation des échantillons mais également au cours des étapes d'observation.

Des modes de préparation des échantillons et d'observation spécifiques par MEB permettent de traiter le système étudié en conservant son état hydraté. Nous pouvons distinguer principalement les modes à pression partielle et environnemental qui permet de garder physiquement l'eau sous forme de gaz jusqu'à son état condensé, et le mode cryogénique pour lequel l'eau est transformée dans son état solide.

Au cours de cet exposé, nous allons plus particulièrement nous focaliser sur l'utilisation du MEB en mode cryogénique en présentant deux exemples d'applications:

- (i) l'utilisation du cryo-MEB pour étudier la cristallisation du chlorure de sodium, comme exemple d'un micronutriment minéral essentiel dans l'alimentation, et
- (ii) l'apport du cryo-MEB pour caractériser les niveaux d'assemblages nanométriques de phases organiques.

Les aspects liés à la préparation des échantillons seront détaillés, et les résultats obtenus seront comparés à d'autres approches expérimentales de préparation et d'observation par microscopie électronique.

12h15 - 14h00 Déjeuner libre (repas possible au restaurant du CROUS après réservation et paiement préalable)

**14h00 - 14h30 Identification de mécanismes de déformation dans un alliage de titane à mémoire de forme par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).** (Emmanuel BERTRAND<sup>1</sup>, Philippe CASTANY<sup>2</sup>, Edern MENU<sup>1</sup>, Yang YANG<sup>2</sup>, Thierry GLORANT<sup>2</sup>)

- 1- Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, Rue Christian Pauc, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3

**Pré et post-traitements pour applications pluridisciplinaires**

- 2- INSA Rennes, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR CNRS 6226), 20 avenue des Buttes de Coësmes, F-35708 Rennes Cedex 7

*L'alliage de titane Ti-25Ta-20Nb (en masse) présente une microstructure composée de martensite  $\alpha''$  après un traitement de mise en solution suivi d'une trempe à l'eau. Cette microstructure permet d'obtenir un effet mémoire de forme simple sens. De nombreux mécanismes de déformation coexistent : réorientation de la martensite, maclage plastique, glissement...*

*L'EBSD est utilisée pour identifier les différents systèmes de maclage en présence. Les calculs de facteurs de Schmid et de la plus grande déformation de réseau permettent de construire une séquence complète de mécanismes de déformation dans cet alliage..*

- 14h30 - 15h00 La cathodoluminescence au MEB comme méthode d'identification des diamants naturels et synthétiques.** (Emmanuel FRITSCH, Benjamin RONDEAU, Thomas HAINSWANG Université de Nantes et laboratoire GGTL-Liechtenstein)

*La cathodoluminescence permet de révéler les secteurs de croissance dans quelques gemmes, et s'avère particulièrement utile pour la séparation des diamants naturels et synthétiques.*

*La croissance des diamants naturels se fait essentiellement suivant les secteurs octaédriques, mais aussi des secteurs dits cuboïdes. A l'inverse, les diamants synthétiques produits par dissolution à Haute Pression et Haute Température (HPHT) ne présentent pas de secteurs cuboïdes, mais de vrais secteurs cubiques, c'est-à-dire se formant sous (001), avec des faces planes et des arêtes vives. Ceci entraîne une différence d'aspect des images en cathodoluminescence, avec des aspects en croix ou octogonaux. Viennent s'ajouter souvent des secteurs minoritaires dodécaédriques et trapézoédriques, eux aussi absent des gemmes naturelles. Les diamants synthétiques CVD présentent un aspect très différent : des striations résultant du « step flow growth ».*

*Depuis l'arrivée des diamants synthétiques sur le marché, l'utilisation des méthodes d'imagerie de luminescence a permis de découvrir des aspects très complexes, inattendus ou simplement esthétiques de la croissance du diamant naturel. Ceci illustre certains mécanismes de guérison, insoupçonnés jusque là, ou au contraire posent des questions sur des processus que l'on croyait bien établis..*

- 15h00 – 15h30 L'imagerie contiguë en Microscopie Électronique à Balayage** (Paul PILET, LIOAD "Laboratoire d'Ingénierie Ostéo-Articulaire et Dentaire", 44042 Nantes cedex 1)

*La mise au point de biomatériaux de comblement osseux phosphocalciques implantables a nécessité de nombreuses études animales. Ces expérimentations ont été conduites entre autres chez le lapin en site fémoral et la brebis en site vertébral.*

*La microscopie électronique à balayage a été très utilisée pour étudier le comportement de ces biomatériaux in vivo. La taille des échantillons couplée à la finesse des structures à analyser ont amené la nécessité de faire un programme d'imagerie contiguë afin de répondre aux questions posées par ce type d'étude.*

*Par la suite, ce programme a été utilisé dans des études de macroporosité, de microporosité, de granulométrie, ainsi que pour l'étude de molécules anti-ostéoporotique dans un modèle de culture de cellules de moelle de lapin sur pastilles de dentine.*

- 15h30 – 16h00 Pause

Pré et post-traitements pour applications pluridisciplinaires

**16h00 – 16h30 Étude en microscopie et analyses associées de nodules d'oxydes caractéristiques de l'oxydation catastrophique des aciers chromino-formeurs à haute température.** (Florence ROBAUT, SIMAP, CMTC, Grenoble INP)

**16h30 – 17h00 Essais mécaniques cycliques sous MEB pour des matériaux élastomères, à température ambiante et à 100°C** (Bertrand HUNEAU, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, Ecole Centrale de Nantes, 44321 Nantes Cedex 3)

*L'objet de ces travaux est l'étude de la propagation des fissures de fatigue (solicitation cyclique) dans des caoutchoucs industriels employés dans les industries de l'antivibratoire automobile et du pneumatique.*

*Pour cela, nous avons utilisé une machine d'essais mécaniques dédiée aux observations sous MEB et développée par la société Deben. Cet équipement a été adapté aux matériaux élastomères, avec une course de 20 mm et des vitesses plus élevées que pour des matériaux plus rigides, afin d'appliquer une succession de cycles de traction. Un système de mors chauffants a ensuite été développé afin d'effectuer des essais à chaud, ici à 100°C.*

*Les conditions d'observation de ces matériaux faiblement conducteurs seront discutées. Les résultats obtenus, qui se résument principalement à des « films » permettant de visualiser in situ l'évolution d'une fissure de fatigue, ont permis de proposer des mécanismes de propagation de ces fissures.*

*Par comparaison avec des essais de fatigue réalisés à pression atmosphérique, il apparaît que ces mécanismes ne sont pas fondamentalement affectés par le vide du MEB et peuvent donc être transposés à ce qui se passe dans des conditions d'utilisation en service.*

**17h00 – 17h30 Formation de nanoporosité dans des nanocolonnes d'argent par exposition à un plasma d'air radio-fréquence,** (Pierre-Yves TESSIER<sup>1</sup>, Abdel-Aziz EL MEL<sup>1</sup>, Nicolas STEPHANT<sup>1</sup>, Jonathan HAMON<sup>1</sup>, Damien THIRY<sup>1</sup>, Adrien CHAUVIN<sup>1</sup>, Meriem CHETTAB<sup>1</sup>, Eric GAUTRON<sup>1</sup>, Stephanos KONSTANTINIDIS<sup>2</sup>, Agnès GRANIER<sup>1</sup>)

1- Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, 2 Rue de la Houssinière B.P. 32229, 44322 Nantes cedex 3.

2- Chimie des interactions Plasma-Surface (ChIPS), CIRMAP, Research Institute for Materials Science and Engineering, University of Mons, 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgium.

*Les matériaux nanoporeux sont d'une grande importance pour une large gamme d'applications notamment pour la catalyse, les capteurs optiques ainsi que la filtration de l'eau. Dans cette communication, un procédé original, permettant de générer de la nanoporosité dans des nanocolonnes d'argent, sera présentée pour la première fois.*

*Ce type d'approche combine à la fois la pulvérisation cathodique magnétron pour la synthèse de couches métalliques nanostructurées et un traitement en plasma radio-fréquence d'oxygène. Ces couches sont déposées par GLAD (GLancing Angle Deposition) appliqué en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron.*

*Ces « nanocolonnes » formant la couche sont ensuite oxydées par un plasma d'air radio-fréquence. Cette étape de traitement de surface par plasma permet de transformer ces nanocolonnes d'argent métallique en nanocolonnes d'oxyde d'argent nanoporeuses.*

*Nous avons ainsi démontré que l'on peut contrôler la porosité des couches d'oxydes en modifiant la pression ainsi que le temps de traitement. Grâce à une étude morphologique poussée par microscopie électronique à balayage, une corrélation entre les paramètres plasma et la porosité finale du matériau a été établie.*

## Mardi 7 juin 2016

**09h00 – 09h30 Visualising Wooden Objects with an Environmental Scanning Electron Microscope** (Mark IRLE, École supérieure du bois, Atlanpole - 44036 Nantes Cedex 3)

*Wood is a hygroscopic material and so its dimensions and mechanical properties change with its moisture content. Standard electron microscopy requires a near perfect vacuum to obtain clear images and such conditions cause wood samples to dry very rapidly.*

*An ESEM uses a partial vacuum and this together with a cooling stage permits the analysis of humid, and even saturated, specimens. Consequently, it is possible to view wood that has never been dried and is in its natural state.*

**09h30 – 10h00 Investigations microstructurales et couplage chémo-hydro-mécanique dans la stabilisation des sols.** (Dimitri DENELEE, IFSTTAR, Institut des Matériaux de Nantes)

*La microstructure des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et leurs conditions de mise en œuvre. Elle est très étudiée dans le domaine du Génie Civil puisqu'elle permet d'aider à l'interprétation des propriétés physico-chimiques et de durabilité des matériaux structurant, qu'il s'agisse des mortiers, de bétons ou des sols stabilisés aux liants hydrauliques.*

*Au cours de cet exposé, nous allons nous focaliser sur l'utilisation du MEB dans la description de la microstructure de sols stabilisés aux liants hydrauliques.*

*L'effet des conditions d'élaboration, l'effet des liants et l'impact de la microstructure sur la durabilité des matériaux seront abordés et illustreront l'apport complémentaire de cette technique dans une approche multi-techniques et multi-échelles..*

**10h00 - 10h30 Apport de la cryo-MEB dans le domaine des matériaux céramiques.** (Ariane MEGUEKAM, Laboratoire Sciences des Procédé Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS) - Centre Européen de la Céramique 87068 LIMOGES cedex)

*La cryo-MEB souvent valorisée dans le domaine du vivant est une technique de caractérisation par microscopie électronique à balayage qui permet de caractériser des échantillons hydratés.*

*Cette technique apporte des informations supplémentaires dans le domaine des matériaux céramiques.*

*L'exposé s'articulera autour de trois parties: La première partie sera consacrée à la présentation du système cryogénique ainsi que du protocole expérimental mis en place pour l'observation des matériaux céramiques. La deuxième partie présentera les difficultés expérimentales rencontrées. La dernière partie sera dédiée à la présentation de quelques résultats.*

10h30 - 11h00 Pause

**11h00 – 11h30 Apport de la microscopie dans la restauration des objets archéologiques** (Charlène PELE-MEZIANI<sup>1</sup>, Elodie GUILMINOT<sup>1</sup>, Nicolas STEPHANT<sup>2</sup>).

1- Laboratoire Arc'Antique, GPLA, Département Loire Atlantique, 44300 Nantes

2- IMN, "Institut des Matériaux Jean Rouxel", 44322 Nantes cedex 3

*Des problématiques de conservation- restauration des objets archéologiques peuvent parfois être résolues grâce aux techniques d'analyse telles que le MEB. Au laboratoire Arc'Antique, les*

Pré et post-traitements pour applications pluridisciplinaires

questions analytiques conditionnent les décisions des restaurateurs dans leur choix de nettoyage et de restauration. Bien que les techniques d'analyse soient nombreuses, la microscopie électronique à balayage reste celle qui répond majoritairement aux questions des restaurateurs. Cette technique est utilisée régulièrement depuis une dizaine d'année au laboratoire Arc'Antique.

La question d'échantillonnage est entendue par les restaurateurs, celle-ci conditionnant la pertinence du résultat. Les résultats attendus peuvent concerner, par exemple, la localisation de la surface d'origine de l'objet non identifiable à l'œil nu ou sous loupe binoculaire, ou encore l'identification des matériaux conditionnant le choix d'une restauration.

Quelques exemples concrets de l'apport de la microscopie à la restauration des objets archéologiques seront ainsi présentés..

**11h30 – 12h00 Définition d'un phosphate d'Al, (Mg,Fe), (Ca,Sr) : EDS pour trouver une nouvelle espèce minérale, WDS pour la définir (Benjamin RONDEAU, Nicolas STEPHANT, Constance BOULET, Emmanuel FRITSCH, IMN - Institut des Matériaux Jean Rouxel, 44322 Nantes cx 3)**

Les nouvelles espèces minérales sont définies sur des cristaux de plus en plus petits, pour plusieurs raisons : d'abord, les espèces produisant de gros cristaux communs ont été définies les premières, car les plus faciles à trouver ; ensuite, les progrès des techniques de mesure permettent de travailler sur des volumes de plus en plus petits. La découverte d'une nouvelle espèce minérale est souvent le fruit de l'exploration d'échantillons naturels provenant d'environnements géologiques atypiques, déjà signalés pour des espèces rares. La microscopie optique permet de dégrossir le travail en identifiant des populations différentes par leurs propriétés (couleur, pléochroïsme, transparence, habitus, indices optiques etc.). La microscopie électronique est l'étape suivante incontournable : une mesure EDS au MEB permet, en une trentaine de secondes, de se faire une idée précise de la chimie du minéral observé.

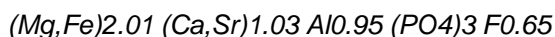
De là, il vient assez rapidement si l'espèce est déjà connue (cas le plus fréquent) ou s'il s'agit potentiellement d'une nouvelle espèce. Dans ce dernier cas la mesure de la composition précise en WDS est une étape imposée pour que le statut de nouvelle espèce soit accepté par l'instance internationale (Commission on New Minerals and Mineral Names, gérée par l'International Mineralogical Association).

Nous présentons ici le cas d'un phosphate en inclusions dans un quartzite à lazulite et autres nombreux minéraux, provenant du Mont Ibity à Madagascar. L'examen systématique des inclusions dans le quartzite a conduit par hasard sur la section présentée Figure 1, dont la composition chimique inhabituelle nous a conduits à la considérer comme espèce nouvelle.



Figure 1: l'inclusion affleurante dans ce quartzite est un phosphate d'Al, (Mg,Fe), (Ca,Sr) dont l'espèce n'est pas encore définie. Il a été repéré en EDS (à gauche) grâce à sa composition inhabituelle, et documenté en optique (à droite) puis en WDS.

Il s'agit d'un phosphate d'Al, Mg, Fe, Ca, Sr. Les proportions relatives suggéraient à ce stade la formule suivante :  $(Mg,Fe)_2 (Ca,Sr) Al (PO_4)_3$ , mais la mesure de P était surestimée et celle d'O sous-estimée. La mesure en WDS a donné la formule structurale suivante :



**Pré et post-traitements pour applications pluridisciplinaires**

soit une formule en très bon accord avec la proposition découlant de l'EDS. On remarque que la mesure du fluor en WDS a donné une proportion significative de cet élément, alors qu'il n'avait pas pu être détecté en EDS. En effet le pic du F est recouvert par celui du Fe dans un spectre EDS. Ceci montre que les deux techniques EDS et WDS sont complémentaires à plus d'un titre.

La spectrométrie de diffusion Raman a par ailleurs permis d'affirmer que ce minéral ne contient ni H<sub>2</sub>O ni OH.

La définition de cette espèce n'est pas achevée pour autant. Restent deux points à élucider :

- ✓ la présence de F induit une charge négative supplémentaire non accommodée par les éléments détectés dans ces proportions. Cette charge est-elle compensée par un ion positif léger non détectable en WDS (Li, Be, B) ? Une mesure en ICPMS-LA permettra d'y répondre.
- ✓ La structure cristalline doit maintenant être mesurée par diffraction des rayons X, étape qui demande maintenant d'extraire mécaniquement un cristal de son hôte de quartz.

**12h00 - 12h30 De la physique de l'émission des électrons secondaires au contraste de l'image en microscopie électronique, un hommage à Jacques Cazaux** (Christian MATHIEU, Université d'Artois, Laboratoire de Physico-chimie des Interfaces et Applications, Lens)

12h30 - 14h00 Déjeuner libre (repas possible au restaurant du CROUS après réservation et paiement préalable)

**Fin des Journées thématiques**