

JOURNEES DU GN-MEBA

UFR Sciences et Techniques du Technopole du Madrillet, Université de ROUEN

Mercredi 5 Juillet 2023

09h30 - 11h00 *Accueil des participants GN-MEBA - Expo - Pause*

11h00 - 11h30 **Caractérisation des effets d'un procédé expérimental d'explosion à la vapeur appliqué à des panneaux de particules** (MDF :Medium Density Fiberboard) - Approches par microscopie électronique à balayage , microscopie corrélative et microanalyse en dispersion de longueur d'onde

Christophe ROSE Centre INRAE Grand Est de Nancy, 54280 Champenoux

Dans le contexte des perspectives de recyclage des panneaux de particules qui composent en grande partie notre mobilier, de multiples procédés expérimentaux et industriels sont à l'étude.

Le procédé d'explosion à la vapeur des fibres composant les panneaux, testé expérimentalement ici à pour but principal d'extraire la plus grande partie de la résine permettant l'encollage des fibres et la résistance des panneaux .

La détection, la localisation et l'estimation des teneurs en colle (Urée-Formaldehyde ;N) au sein des fibres de MDF ,en fonction des différents traitements est présentée ici .Cette étude a été réalisée sur notre plateforme (Silvatech-Inrae Nancy ; pôle I3M) par des observations en microscopie électronique à balayage, microscopie corrélative (confocal laser -meb) et micro-analyses de l'azote en dispersion de longueur d'ondes (WDS).

11h30 - 12h00 **Imagerie 3D ultrastructurale dédiée aux études//des interactions hôte-agent pathogène**

Perrine. BOMME*, M. MAJROUH, E. PENARD, D TAHIR, V CHOUMET, Jost ENINGA, G DUMENIL, A.MALLET

Institut Pasteur, 28 Rue du Dr Roux, 75015 Paris

Microscopy and imaging in general are crucial points for scientist to understand a specific biological event as entry of a pathogen into cells or tissue and how vectors transmit diseases.

Electron microscopy (EM) has always been a method of choice to reach ultrastructural details [1]

More recently 3D EM technics can enhance and sometimes revolutionize how we view cells and biological processes [2].

In the last years, 3D imaging modalities became one of the main challenges for electron imaging community.

In our facility UBI, we proposed a large choice of 3D methods allowing to visualize proteins, virus, cells or tissues. We'll discuss about 3D methods applied to biological samples and how 3D reconstruction allows better understanding of pathogen associated processes.

References:

[1] Santos JC et al. 2015

[2] Mallet et al. 2022

12h00 – 12h30 SEM characterization of the cell walls in glow discharge plasma-treated wood: current and future applications

Arash JAMALI¹ Philip D. EVANS²

1- Plateforme de Microscopie Electronique, Université de Picardie Jules Verne, Amiens

2- Department of Wood Science, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada

Many macroscopic properties and qualitative characteristics of wood, as a biomaterial with hierarchical structure, originate from its cell wall composition and organization at microscopic and molecular levels. The ultrastructure of wood can be modified to remove restrictions on its potential end-uses.

Cold plasmas, including glow discharge plasma, are reactive mixtures of charged particles that can be tailored to modify the surface characteristics of wood without producing unwanted waste. In this research, we undertook a comprehensive scanning electron microscopy (SEM) study to show the ability of plasma in modifying the cell wall's ultrastructure and its effects on surface performance of wood.

Our results revealed that glow discharge plasma was able to etch the surface of both softwoods and hardwoods, and to create voids by etching pit membranes and borders as well as cell wall material. Furthermore, our SEM observation, supplemented with chromatic confocal profilometry, wet chemistry and FTIR analyses, revealed a preferential etching of holocellulose by plasma and enrichment of lignin at wood surfaces, making it possible to more easily see the distribution of lignin in cell walls. We show how such an increased porosity could be beneficial for greater accessibility of chemical reagents to wood surfaces, such as bleaching agents or wood coatings.

We also present an example of extension of plasma treatment to other biological materials, such as seeds, and show the effect of plasma-modified cell walls on seed imbibition using in situ environmental Scanning Electron microscopy (ESEM).

Acknowledgment:

The authors acknowledge the financial support of "Région Hauts-de-France" and Canadian strategic network ForValueNet-NSERC.

References:

[1] Jamali, A. and Evans, P.D. (2022). Chemical and morphological modification of softwood and hardwood surfaces by an oxygen glow discharge plasma. Journal of Wood Chemistry and Technology, 42(5): 381-394.

*[2] Dauwe, R., Roulard, R., Ramos, M., Thiombiano, B., Mesnard, F., Gontier, E., Jamali, A. (2021). Etching of the seed cuticle by cold plasma shortens imbibitional leakage in *Linum usitatissimum* L. Industrial Crops and Products, 167. 113536.*

[3] Jamali, A., Evans, P.D. (2020). Plasma treatment reduced the discoloration of an acrylic coating on hot-oil modified wood exposed to natural weathering. Coatings, 10(3), 248.

12h30 - 13h45 Pause Déjeuner (en commun avec la SFμ si réservation)

14h15 - 14h45 Développement d'expériences operando in-situ dans un MEB : application à l'étude des batteries

Carine DAVOISNE^{1,2}, Neelam Yadav¹, Melisa Herrman Alba¹, Mathieu Morcrette^{1,2}

1- Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens

2- Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459

Dans les batteries, les réactions électrochimiques se produisent au niveau des interfaces (électrodes-électrolyte, ...) et y induisent des modifications plus ou moins réversibles. Parmi les systèmes de nouvelle génération en développement, les batteries tout solides ne font pas exception à cette règle. La compréhension des phénomènes aux interfaces entraînant un vieillissement prématuré de la batterie est donc primordiale pour comprendre et trouver des voies d'amélioration. Grâce à la naissance des techniques in-situ et operando, ces interfaces complexes en constante évolution peuvent désormais être étudiées par des observations en direct et à l'échelle de la batterie grâce à l'utilisation du MEB.

Pour réaliser ce type d'étude, nous avons développé une cellule électrochimique (Figure 1) simple qui peut être utilisée pour faire fonctionner des batteries tout solides à base lithium métal à l'intérieur du MEB. L'utilisation de lithium métal qui est un composé sensible à l'air nous a amené à fabriquer une boîte étanche permettant le transfert de la batterie entre la boîte à gants et le MEB (et inversement). Les modifications morphologiques (imagerie par électrons secondaires et rétrodiffusés) et chimiques (spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X) au niveau des interfaces à l'état solide ont ainsi pu être suivi en temps réel et pendant le fonctionnement de la batterie.

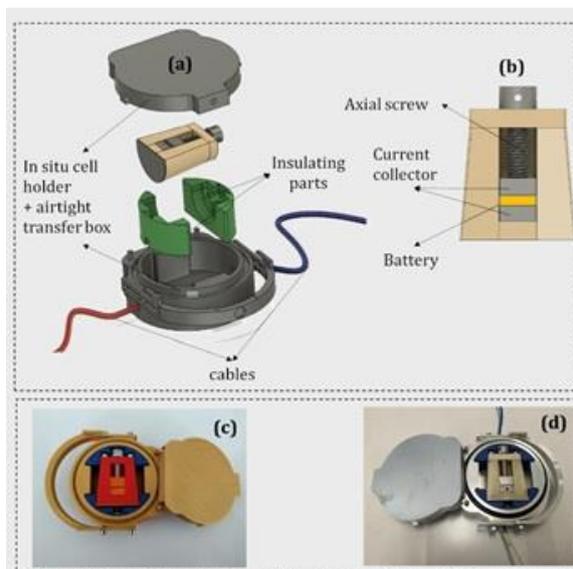


Fig 1 : Étapes de développement de la cellule électrochimique pour étude operando dans le MEB

Ainsi, nous avons étudié et comparé l'évolution d'électrolytes solides (ES) à base de sulfure (β -Li₃PS₄ (LPS) et Li₆PS₅Cl (LPSCI)) en gardant l'anode (lithium métal) et la cathode LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC) constantes. Nous avons catégorisé selon trois modes les modifications observées : i) défaillance électrique par la formation de dendrites de lithium de

morphologies différentes en suivant l'ES allant jusqu'au court-circuit dans le cas du LPS (Figure 2 b et d), ii) défaillance mécanique par la formation de fissures dans l'électrolyte dont la forme et la propagation dépendent fortement de la nature intrinsèque de celui-ci (Figure 2 a et c) et iii) défaillance électrochimique avec la formation d'interphases d'électrolyte solide à la surface de la matière active. Les principaux verrous pour l'utilisation du lithium métal étant lié à la propagation des dendrites de lithium et ainsi à l'instabilité mécanique des électrolytes solides.

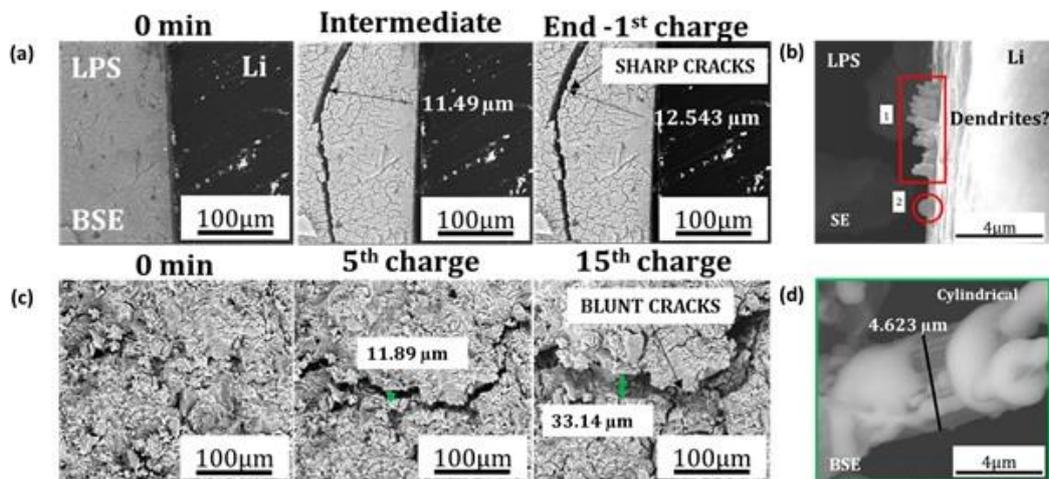


Fig 2 : a) et c) évolution des fissures dans le LPS et le LPSCI respectivement, b) et d) différentes morphologies de dendrites de lithium observées dans le LPS et le LPSCI respectivement.

Références :

[1] J. Janek and W. Zeier, Nat Energy, 1 (2016), 16141.

14h45 – 16h45 Exposés orateurs SFμ

Pause

16h45 - 17h15 Li K Emissions Detection In Various Compounds Using A Reflection Zone Plate Spectrometer

Khalil HASSEB¹, Nicolas RIVIDI², Anne VERLAGUET³, Alexei ERKO⁴, Juergen PROBST⁵, Heike LOECHEL⁵, Thomas KRIST⁵, Philippe JONNARD¹

1- Laboratoire de Chimie Physique—Matière et Rayonnement, Faculté des Sciences et Ingénierie, Sorbonne Université, UMR CNRS, 4 Place Jussieu, , 75252 Paris Cedex 05, France

2- Service Camparis, UMS 7154—CNRS, OSU Ecce Terra, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

3- Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre de Paris, IStEP UMR 7193, F 75005 Paris, France

4- Institut fuer Angewandte Photonik e. V., Rudower Chaussee 29-31, D-12489 Berlin, Germany

5- Nano Optics Berlin GmbH, Krumme Str 64, D-10627 Berlin, Germany

Soft x-ray emission spectroscopy (XES) is a technique used to study the electronic structure of materials. It measures the energy spectrum of emitted x-rays from a sample. It is performed by irradiating the sample with ionizing particles (electrons in our case) and measuring the energy distribution of the x-rays that are subsequently emitted. The emitted x-rays are characteristic of the electronic states of the sample, thus, the presence of an element can be detected and could be also used to perform quantitative analysis.

Reflection zone plates (RZP) can be used in XES as a wavelength-dispersive element [1]. They consist of a series of concentric zones, each with a slightly different thickness. When x-rays are incident on the zone plate, the different zones act as diffraction gratings, causing the x-rays to diffract and interfere with one another while focusing them at the same time. They have higher spectral resolution and cover wider energy ranges compared to other optical elements such as periodic multilayers. RZPs allow the reach of energy resolutions as low as 0.49 eV at the Al L_{2,3} line (around 72 eV) [2]. With parallel detection of x-rays in contrast to conventional wavelength dispersive spectroscopy (WDS) spectrometers with a dispersive crystal (or multilayer) based on Rowland mounting they do not have a scanning mechanism.

In this work, we demonstrate the use of a Fresnel (RZP) implemented in an electron microprobe for the detection of Li K (around 50-55 eV) emission in different lithium compounds. Li K emission is a characteristic emission band produced when Li 1s levels are ionized inside the material. However, it can be challenging to detect this emission due to its low fluorescence yield, re-absorption effects, and the presence of other spectral lines in the same energy range. We report on our measurements of the Li K emission bands in several lithium compounds with an RZP spectrometer. Our results demonstrate this approach's potential for various applications in the field of x-ray spectroscopy.

Acknowledgment: This research was funded by Agence Nationale de la Recherche in the framework of the SQLX Project (ANR-20-CE29-0022).

References

[1] A. Erko et al., Opt. Express, vol. 22, n°14, p. 16897, Jul. 2014, doi: 10.1364/OE.22.016897.

[2] A. Hafner et al., Opt. Express, vol. 23, n°23, p. 29476, Nov. 2015, doi: 10.1364/OE.23.029476

17h15 – 17h45 Scanning Electron Microscopy : A New Staple for Cell Biology?

Claire BOULOGNE

I2BC, Univ. Paris-Saclay

Since the early beginnings of the technique, electron microscopy has been a very important tool for cell biology, especially to explore inside the cells.

Due to the restriction of sample preparation and resolution, transmission electron microscopy (TEM) was for a long time the only approach to analyse the interior of the cells at the nanometric scale. On the other side, scanning electron microscopy was restricted to surface analysis and was so only marginally used in cell biology.

With the latest development in SEM technology, this paradigm changed and SEM is more and more used to study cell compartmentation. Indeed, SEM offers many advantages for advanced techniques, like 3D analysis and correlative microscopy.

In this talk, examples of application with a FEG will be presented.

Fin de la 1ère Journée GN-MEBA

Jeudi 6 Juillet 2023

09h00 – 09h30 **Le couplage MEB-FIB- μ Raman en conditions cryogéniques : nouvelle voie de caractérisations structurale et chimique des échantillons biologiques**

Mouad ESSANI^{*1}, Jean-Yves MEVELLEC¹, Baptiste CHARBONNIER², Philippe MOREAU¹, Hilel MOUSSI^{1,2}, Pierre WEISS³, Jean LE BIDEAU¹, Maxime BAYLE¹, Bernard HUMBERT¹, Patricia ABELLAN^{*1}

- 1- Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), F-44000 Nantes
- 2- Nantes Université, INSERM, UMR 1229 RMeS/ONIRIS, Regenerative Medicine and Skelton laboratory, F-44042 Nantes
- 3- Nantes Université, CHU Nantes, INSERM, UMR 1229 RMeS/ONIRIS, Regenerative Medicine and skeleton laboratory, F-44042 Nantes

Le développement d'instruments permettant de combiner des techniques analytiques avec des outils d'imagerie a permis de grands progrès dans plusieurs domaines, notamment en science des matériaux et en imagerie biomédicale.

En particulier, la corrélation in situ entre la microstructure des matériaux biologiques dans leur environnement natif et leurs propriétés physico-chimiques est rendue possible grâce à l'utilisation combinée de la microscopie électronique à balayage en conditions cryogéniques (cryo - MEB) et la spectrométrie micro-Raman (μ Raman). En outre, la cryo-MEB peut-être couplée à l'analyse avec une sonde d'ion focalisé (en anglais, Focused Ion Beam : FIB), ce qui permet de révéler la structure interne de ces échantillons à des niveaux de profondeur pouvant atteindre les dizaines de μ m.

En cryo FIB-SEM, l'étude de la structure originale des échantillons hydratés nécessite d'avoir recours à des méthodes rapides et efficaces pour évaluer les conditions de vitrification in situ. Ce travail rapporte, pour la première fois, l'utilisation d'un instrument cryo-FIB-SEM- μ Raman permettant d'évaluer la précision des méthodes de cryo-fixation.

Les analyses ont été effectuées sur un échantillon hydraté composé d'un ciment de phosphate de calcium et de la gélatine. Les résultats montrent que le signal μ Raman est sensible aux modifications de la structure moléculaire de la phase aqueuse et peut être utilisé pour examiner la profondeur de la glace vitreuse dans des échantillons congelés.

La méthode présentée dans ce travail fournit un moyen fiable pour éviter les artefacts d'imagerie en cryo-FIB-SEM liés à la cryo-fixation et constitue, de ce fait, un grand intérêt dans l'étude des matériaux vitrifiés présentant une forte teneur en eau.

09h30 - 10h00 **Caractérisation métallurgique de la fissuration à la solidification de superalliages base nickel élaborés par fusion laser sur lit de poudre**

Elisa BORGES MENDONÇA^{1,2}, Sylvain DEPINOY¹, Christophe COLIN¹, Marie-Hélène BERGER¹, Nicolas LERICHE², Fabien CUVILLY³

- 1- Mines Paris, Université PSL, Centre des Matériaux (CMAT), CNRS UMR 7633 BP 87, F-91003 Evry Cedex (E-mail: elisa.borges_mendonca@mines-paristech.fr)
- 2- Safran Additive Manufacturing Campus (SAMC), 33185 Le Haillan
- 3- Groupe de physique des matériaux (GPM), Avenue de l'Université, 76800 Saint-Étienne-du-Rouvray

La fabrication de superalliages à base de nickel par fusion laser sur lit de poudre permettrait, via l'optimisation topologique, de diminuer la masse des moteurs d'avion. Cependant, les vitesses de refroidissement élevées engendrées par ce procédé accentuent la sensibilité à la fissuration lors de la solidification des superalliages à base de nickel non-soudables comme l'Inconel 738 et le René 77.

Si la microségrégation est souvent présentée comme une cause possible de cette fissuration, la majorité des études sont réalisées sur des pièces massives ayant subi de multiples cycles thermiques lors de leur construction. Pour se défaire de ce biais, la présente étude propose des caractérisations métallurgiques sur des monocordons n'ayant pas subi de cycles de chauffage-refroidissement. Des monocordons correspondant à différentes conditions de solidification et menant à une densité de fissures différente dans les pièces massives ont été réalisés en Inconel 738 et en René 77.

Des lames FIB ont été prélevées dans chaque monocordon perpendiculairement à l'axe de croissance [001] des dendrites. Ainsi, les profils de ségrégation ont pu être déterminés par des analyses STEM-EDS et à l'aide d'un protocole de reconstruction adapté.

La ségrégation des éléments traces aux joints de grains tels que le bore ou le zirconium a été obtenue par analyses en tomographie par sonde atomique. L'influence de l'angle de désorientation cristallographique entre les grains a aussi été étudiée par des cartographies d'analyses EBSD sur les deux superalliages.

Sur la base de l'ensemble des résultats, les mécanismes gouvernant le phénomène de fissuration à la solidification sont discutés.

11h00 – 12h45 Pause + démos visite équipements du Groupe de Physique des Matériaux (GPM)

12h45 - 14h00 *Pause Déjeuner (en commun avec la SFμ si réservation)*

14h00 – 14h30 Cathodoluminescence à haute-résolution de carbonates de chondrite: en préparation de l'étude d'échantillon d'astéroïde de OSIRIS-REX

Vincent. GUIGOZ¹, A. SERET², M. PORTAIL¹, G. LIBOUREL², H. C. CONNOLLY Jr^{3,4,5}, and D. S. LAURETTA⁴

- 1- Université Côte d'Azur, CNRS, CRHEA, Rue Bernard Grégory, 06560 Valbonne, France,
- 2- Université Côte d'Azur, Observatoire de la Côte d'Azur, CNRS, Laboratoire Lagrange, Boulevard de l'Observatoire, CS 34229, 06304 Nice Cedex 4, France,
- 3- Department of Geology, Rowan University, Glassboro, NJ, USA,
- 4- Lunar and Planetary Laboratory, University of Arizona, Tucson, AZ, USA, 5Department of Earth and Planetary Science, American Museum of Natural History, New York, NY, USA.

Dans le cadre de la mission Osiris-Rex de la Nasa, qui prévoit le retour sur Terre d'échantillons récupérés directement sur un astéroïde en voyage spatial, la cathodoluminescence (CL) à haute-résolution a été développée pour étudier les mécanismes de formation des météorites chondrites.

L'étude de carbonates (CaCO₃) par imagerie panchromatique révèle de légères modifications de la structure dues à des variations de conditions lors de la formation (Fig. 1), invisibles en imagerie SE ou BSE. Elle est associée à l'analyse spectrale, de longueurs d'ondes allant de l'UV à l'IR, qui permet de déterminer les variations locales de (1) la structure cristalline et (2) de la composition chimique. Ainsi un photon émis dans l'orange-rouge témoigne directement de la présence de Mn²⁺, substituant un Ca²⁺, avec une sensibilité supérieure aux méthodes traditionnelles d'analyse de composition chimique (Fig.2).

Il est ainsi possible d'estimer la concentration de Mn en fonction de l'intensité lumineuse à 620 nm. Ces résultats permettent de déchiffrer l'historique de cristallisation des carbonates et le type d'activité hydrothermal dans le corps parent.

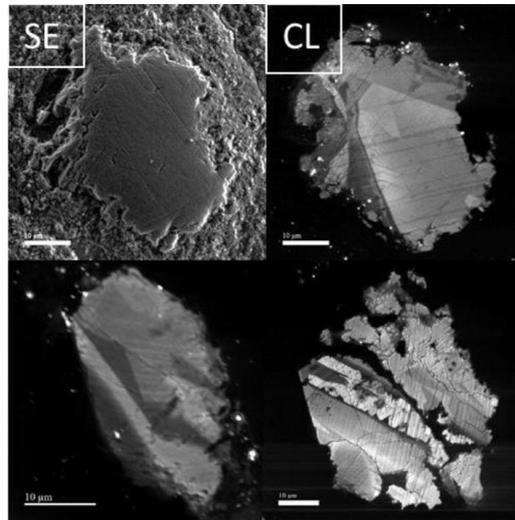


Figure 1 : Exemples d'images CL de carbonates avec une image SE correspondante.

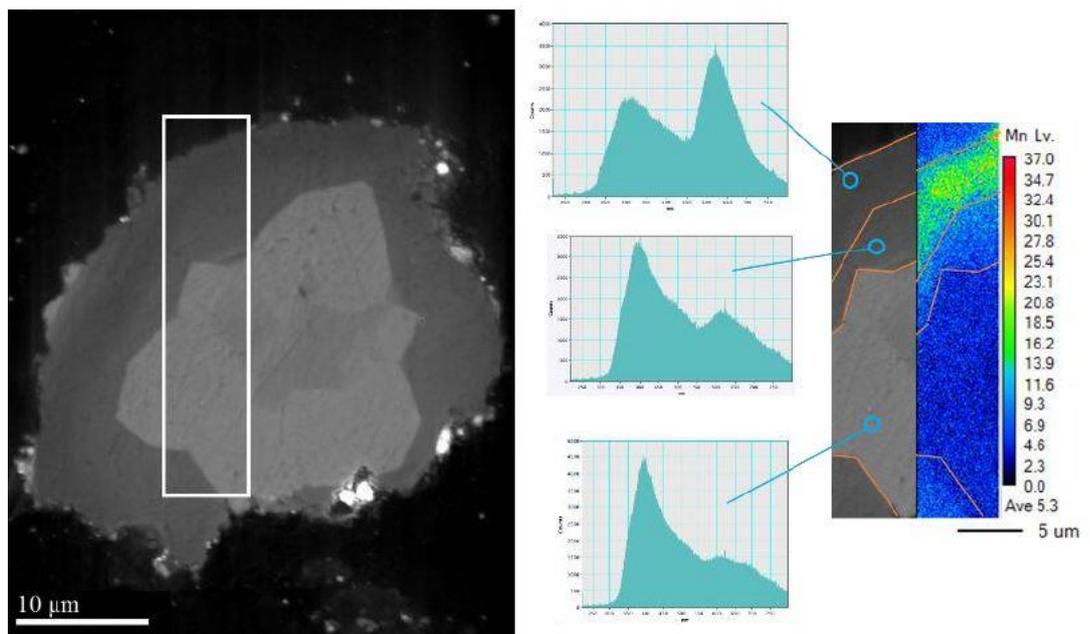


Figure 2 : Image panchromatique (gauche) d'un carbonate zoné avec son analyse spectrale (centre) et la cartographie élémentaire en Mn²⁺ correspondante acquise par microsonde électronique.

14h30 – 15h00 L'imagerie MEB au service de la (micro)-mécanique

Ronan HENRY

CNRS, Univ Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, Groupe de Physique des Matériaux UMR 6634, F-76000 Rouen

Le GPM, et notamment le département Métallurgie, Microstructures et Mécanique, mène une recherche originale en Métallurgie Physique qui est abordée à plusieurs échelles. Les essais micromécaniques sont particulièrement intéressants pour alimenter cette thématique.

La micro- et nano- mécanique permet de sonder mécaniquement des volumes de matières extrêmement faibles. Initialement, les essais se résument essentiellement à l'utilisation de la nano-indentation [1], puis depuis une vingtaine d'années il y a eu un développement de la miniaturisation d'essais conventionnels sur éprouvette, tels que la compression [2], la flexion [3] ou même la traction [4], mais aussi d'essais de relaxation de contraintes résiduelles [5]. Le faisceau ionique focalisé (FIB) facilite grandement cette miniaturisation par la précision de son micro-usinage, soit pour la fabrication d'éprouvettes (Figure 1), soit pour la relaxation locale de contraintes résiduelles (Figure 2).

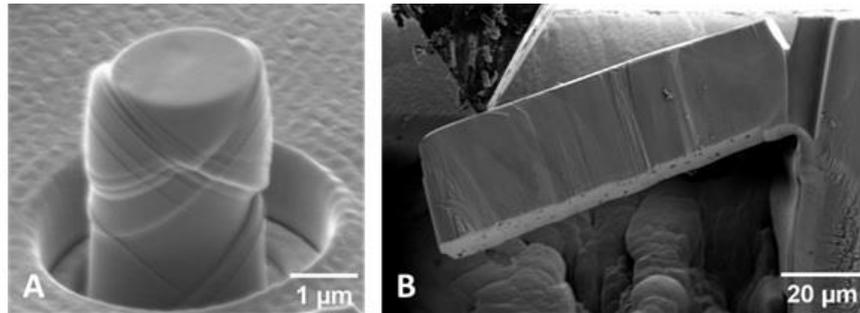


Figure 1: Images MEB : (A) micro-pilier après compression (B) micro-flexion in situ.

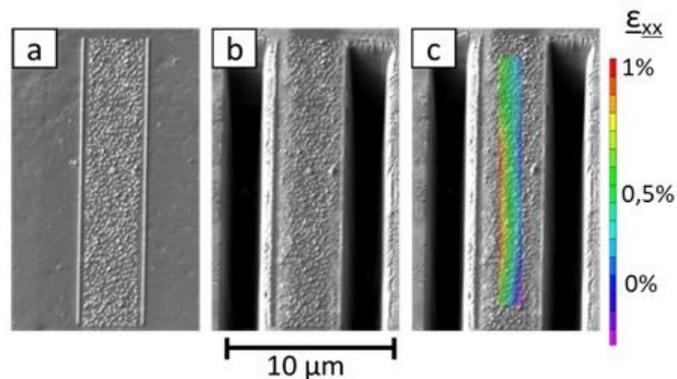


Figure 2: Images MEB illustrant le procédé de mesures des contraintes résiduelles par MEB/FIB.

(a) Mouchetis déposé à la surface de l'échantillon.

(b) Usinage de l'échantillon autour du mouchetis.

(c) Mesures par corrélation d'image du champ de déformation induit par la relaxation des contraintes résiduelles autour du mouchetis.

L'intérêt de travailler avec de telles dimensions réside notamment dans le positionnement des essais sur l'échantillon afin d'étudier des revêtements ou des phases de petites tailles mais aussi l'influence de paramètres locaux tels que l'orientation cristalline, la présence de joints de grains etc... Par contre, à ces échelles, on observe des effets de tailles importants sur les grandeurs mesurées (limite élastique, dureté, plasticité...). L'observation in situ de ce genre d'essai permet d'améliorer grandement les mesures mais aussi la compréhension des phénomènes mis en jeu à cette échelle. Au vu des dimensions engagées, le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil adapté pour effectuer cette visualisation.

Afin d'arriver à mesurer correctement les grandeurs souhaitées, il faut être capable de mesurer des déplacements très précisément avec le MEB. Dans certains cas ce sont des déplacements d'objets inférieurs au pixel (pour la corrélation d'image utilisée dans la mesure de contraintes résiduelles), dans d'autres cas ce sont des longueurs de fissures qui se propagent pendant l'essai mécanique. L'enjeu est donc de réduire au maximum le bruit et la distorsion des images.

Pour arriver à cela il faut optimiser les paramètres d'imagerie de l'essai, que ce soit au niveau de la source d'électrons (tension d'accélération, courant, temps de maintien du faisceau), du capteur utilisé (type, luminosité, contraste) ou bien des images (résolution, stratégie de réduction du bruit, recalage des images les unes par rapport aux autres).

Le but de la présentation est de montrer et de discuter de l'intérêt, mais aussi les difficultés et des limites du MEB pour les mesures mécaniques (la micro-compression, la micro-flexion et les mesures de contraintes résiduelles par usinage FIB et corrélation d'images).

[1] J. B. Pethicaï, R. Hutchings, W. C. Oliver, J. B. Pethicat, and W. C. Oliver, "Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm," *Philos. Mag. A*, vol. 48, no. 4, pp. 593–606, 1983, doi: 10.1080/01418618308234914.

[2] M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando, and W. D. Nix, "Sample dimensions influence strength and crystal plasticity," *Science (80-.)*, vol. 305, no. 5686, pp. 986–989, 2004, doi: 10.1126/science.1098993.

[3] D. Di Maio and S. G. Roberts, "Measuring fracture toughness of coatings using focused-ion-beam-machined microbeams," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 02, pp. 299–302, 2005, [Online]. Available: http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0884291400084016.

[4] D. Kiener, W. Grosinger, G. Dehm, and R. Pippan, "A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity: In situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 3, pp. 580–592, 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2007.10.015.

[5] A. M. Korsunsky, M. Sebastiani, and E. Bemporad, "Focused ion beam ring drilling for residual stress evaluation," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 22, pp. 1961–1963, 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2009.06.020.

Fin des Journées GN-MEBA