

## Plateforme de Microscopie Electronique (PME) de l'UPJV



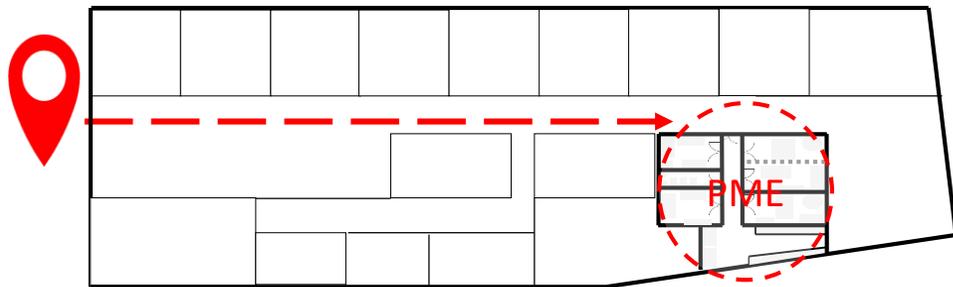
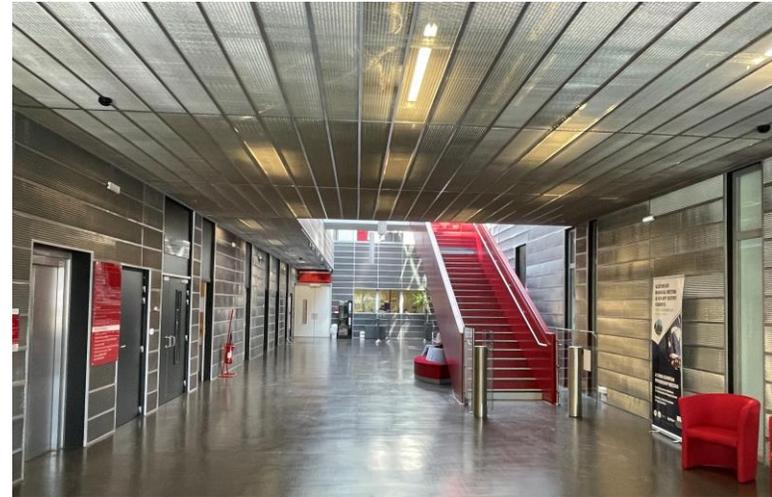
Réunion CPER MANIFEST  
7-8 Novembre 2023, Amiens

Arash JAMALI  
arash.jamali@u-picardie.fr

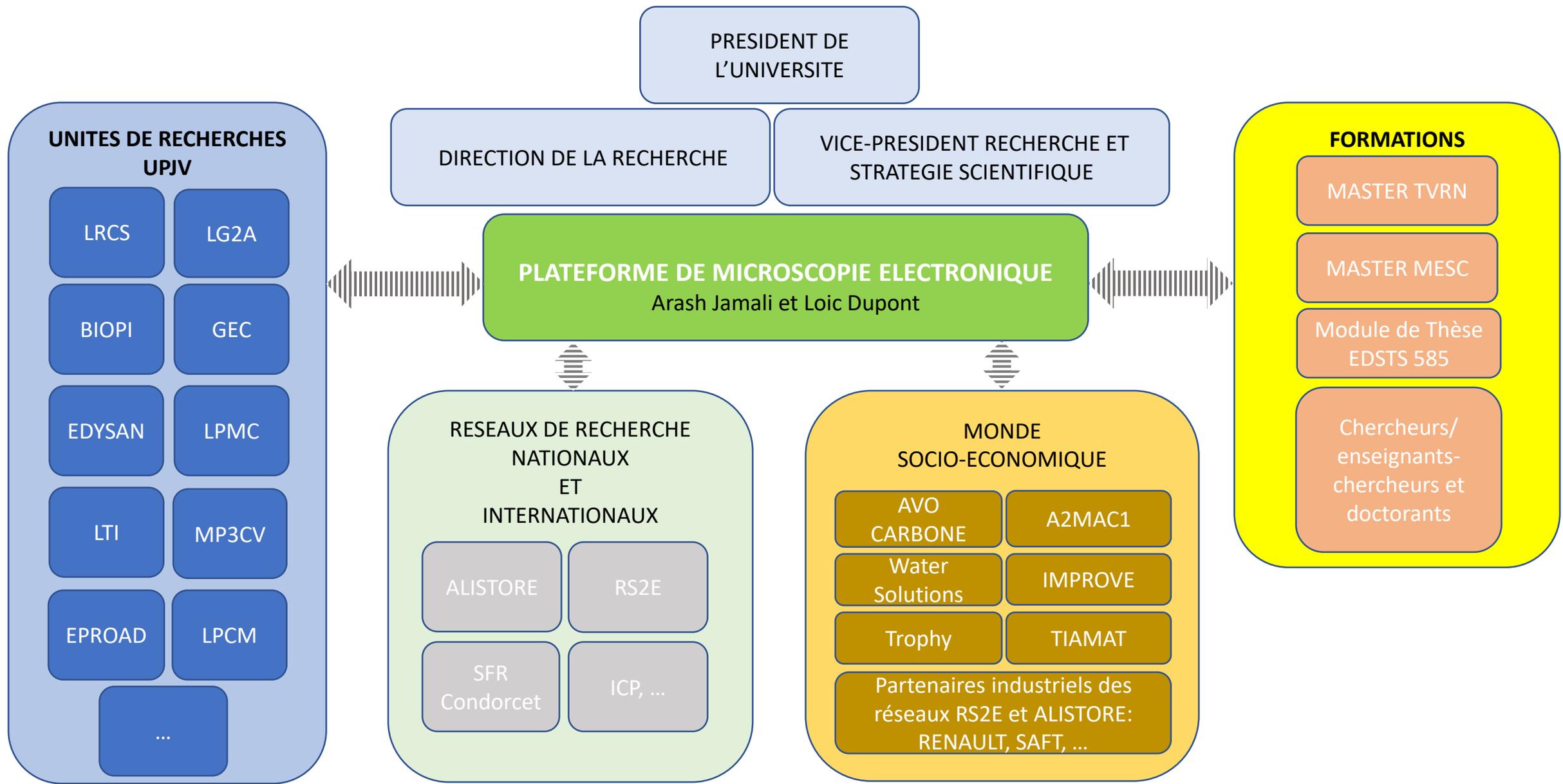
# Plateforme de Microscopie Electronique (PME)



*HUB de l'Énergie, 15 rue Baudelocque  
80039 Amiens Cedex 1, France*



*RDC, HUB*



# Partenaires microscopistes des équipes de recherche de l'UPJV

Domaine	Laboratoire	Référents Permanents
Energie	LRCS	Loic Dupont, Pr, microscopiste
		Carine Davoisne, Mcf, microscopiste
		Arnaud Demortière, CR, CNRS, microscopiste
		Justine Jean, IE, microscopiste
	LPMC	Mustapha Jouiad, Pr, microscopiste
		Yaovi Gagou, Pr, référent microscopie
Environnement et ressources Naturelles	LG2A	Gwladys Pourceau, Mcf, microscopiste
		Caroline Hadad, Mcf, microscopiste
	BIOPI	Jérôme Pelloux, Pr, référent microscopie
		Romain Roulard, IE, microscopiste
	GEC	Eric Husson, Mcf, référent microscopie
	EDYSAN	Frédéric Dubois, Pr, microscopiste
		Thomas Kichey, Mcf, microscopiste
	Ingénierie des matériaux et des procédés	Eproad
LTI		Amar Benazzouk, Mcf, microscopiste
Santé	LPCM	Lise Rodat-Despoix, Mcf, référent microscopie

# Les activités

- Observation et caractérisation de tout type de matériaux (dont matière active et électrodes de batteries), dans un MEB ou TEM
- Réalisation et observation de mesures *in situ* (dont batteries en cours de cyclage) dans un MEB ou un TEM
- Développement de techniques avancées d'analyse et de traitement de données (l'intelligence artificielle) en microscopie électronique
- Développement et optimisation des accessoires dédiés à la microscopie électronique
- Reverse Engineering

# Equipements

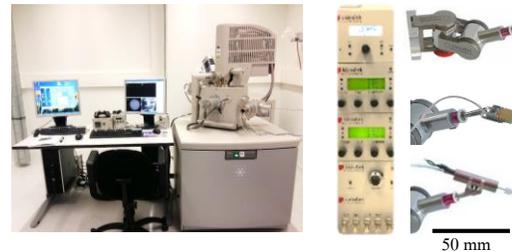
## 3 pôles d'équipements

### Les équipements de préparation d'échantillon



- Ion beam and mechanical polishing systems
- Ultra (cryo) microtome
- Turbo Pumping Station
- Sputter coater
- Plasma cleaner
- Dicing saw

### Microscopie électronique à balayage (MEB) et les techniques associées



#### FEI Quanta 200 FEG (Thermo Fisher Scientific)

- Energy Dispersive X-ray system
- Micromanipulators:
  - Microinjection,
  - Microindentation,
  - Low current measurement
- FEI Peltier stage
- Transfer Module

### Microscopie électronique en transmission (MET) et les techniques associées

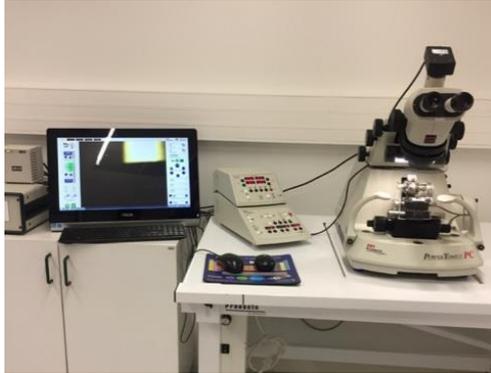


#### TEM: FEI TECNAI F20-ST (Thermo Fisher Scientific)

- STEM BF/DF/HAADF
- Energy Dispersive X-ray system
- Gatan Imaging Filter (EELS, EFTEM)
- Scanning TEM (STEM) mode
- High-speed ultra-resolution Camera
- Liquid and cryo transfer tomography holders

# Equipements

## Préparation d'échantillons pour microscopie électronique



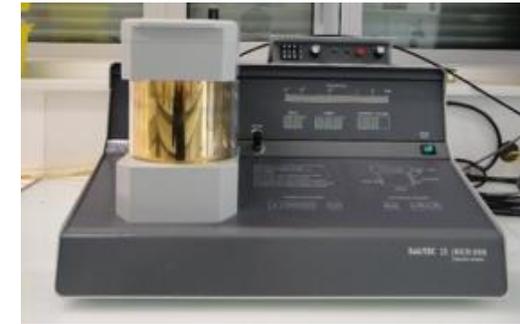
Ultra (cryo) microtome (RMC)  
and diamond knives



Sliding Microtome



Precision Ion  
Polishing  
System



Sputter coater



Turbo Pumping Station



Plasma cleaner



Grinder/Polisher

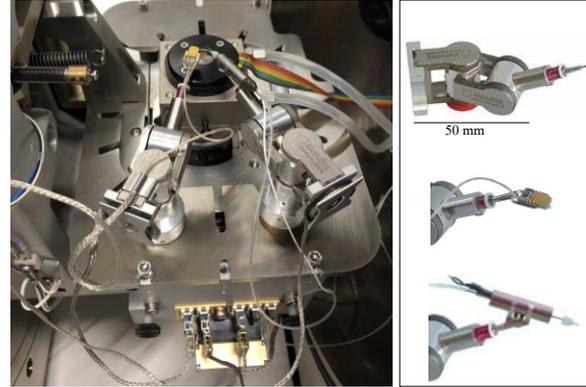


Dicing saw

# Equipements

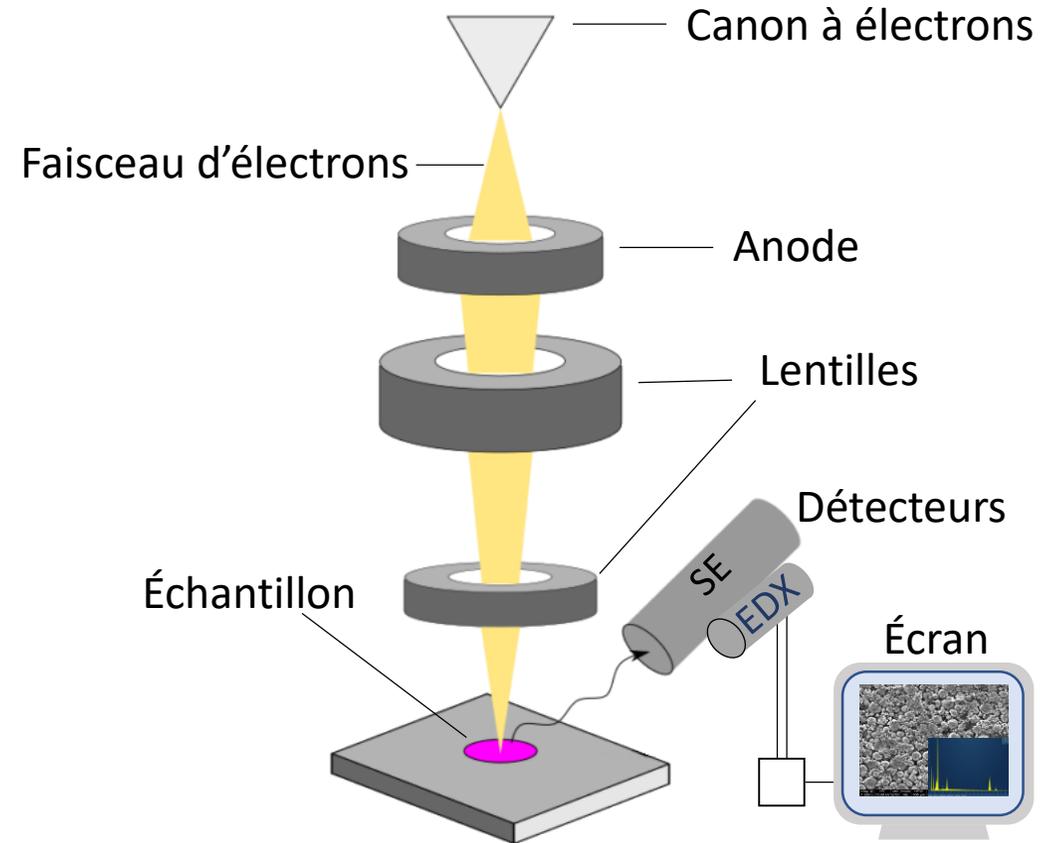
## Microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE)

FEI Quanta 200 FEG (Thermo Fisher Scientific, 2008)



Micromanipulateurs: MIS-EM et FMS-EM  
KleinDiek Nanotechnik

- Détecteur d'électrons secondaires
- Détecteur d'électrons rétrodiffusés
- La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (X-Max 80)
- Micromanipulateurs (*KleinDiek Nanotechnik*)
  - Microinjection
  - Microindentation
  - Mesure de courant faible
- Module Peltier (Thermo Fisher Scientific)
- Module de transfert d'échantillons



# Equipements

## Microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE)

*FEI Quanta 200 FEG (Thermo Fisher Scientific, 2008)*

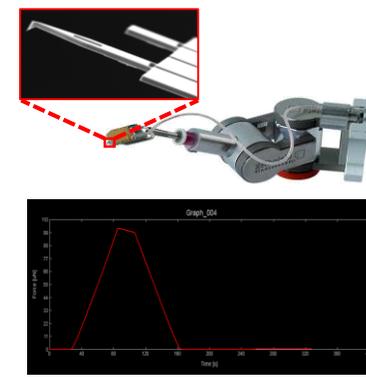
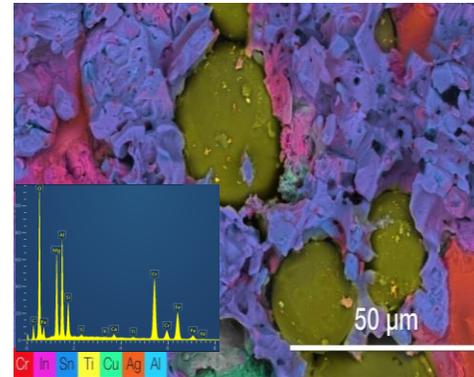
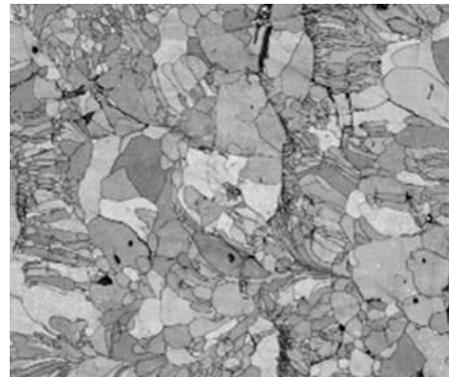
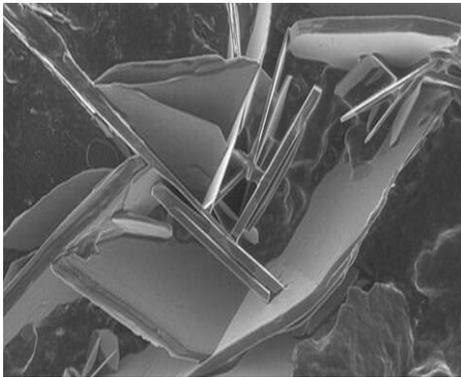
Détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés

EDX

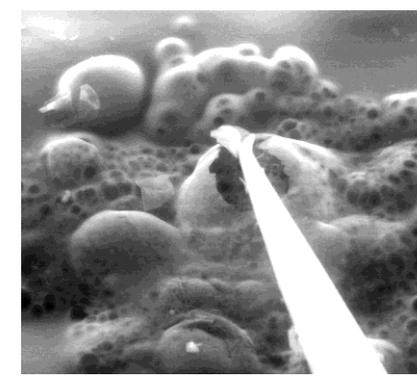
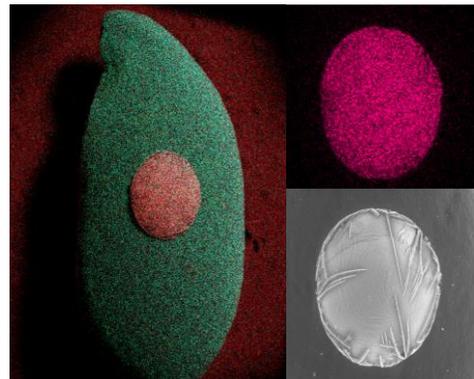
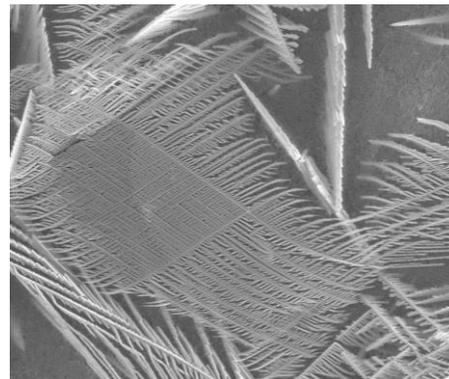
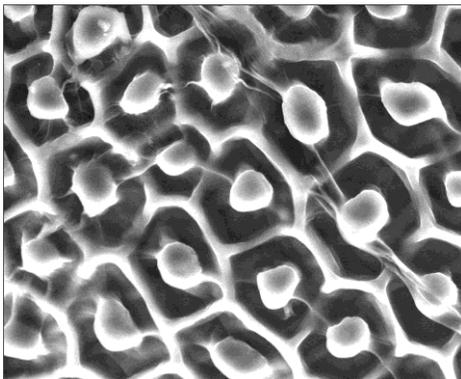
Micromanipulateurs

Modules de Transfert/*in situ*

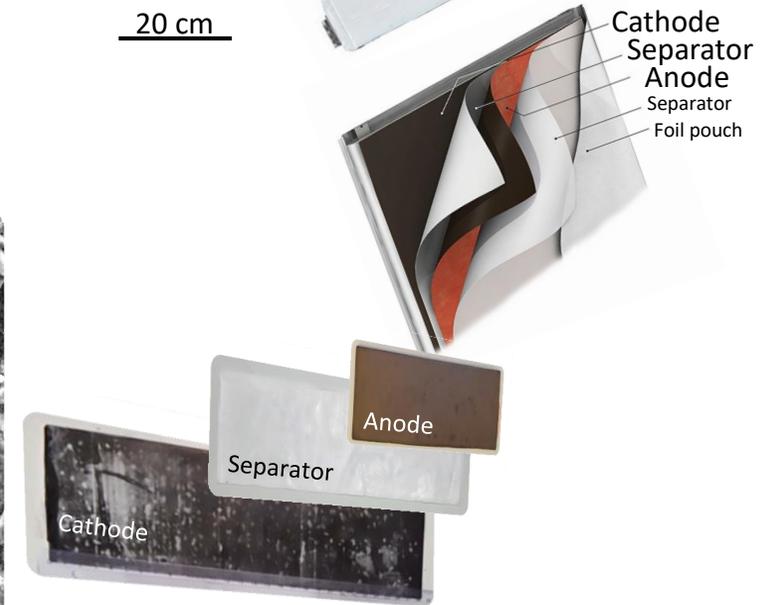
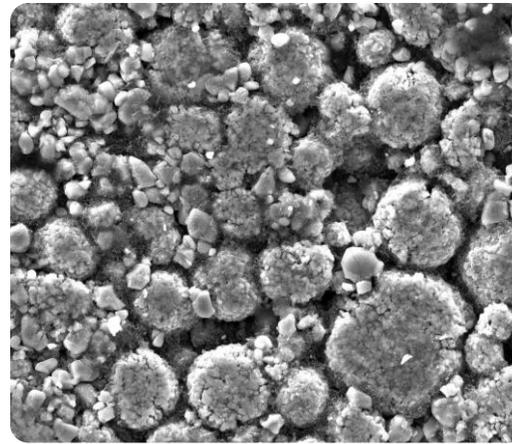
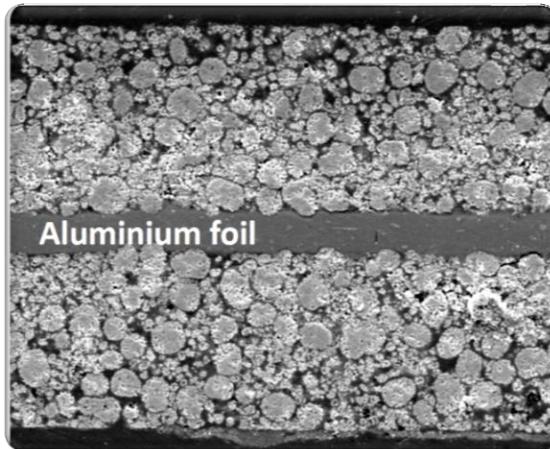
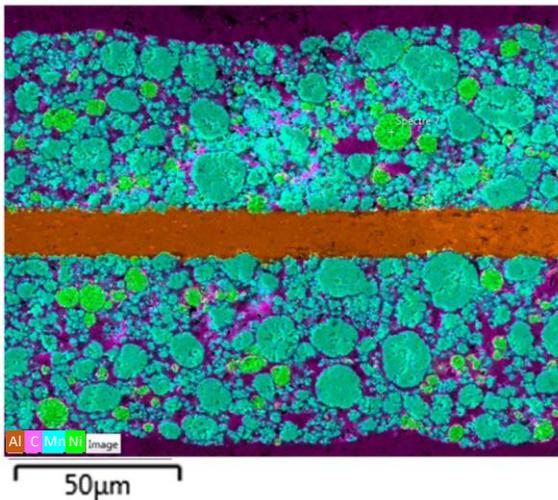
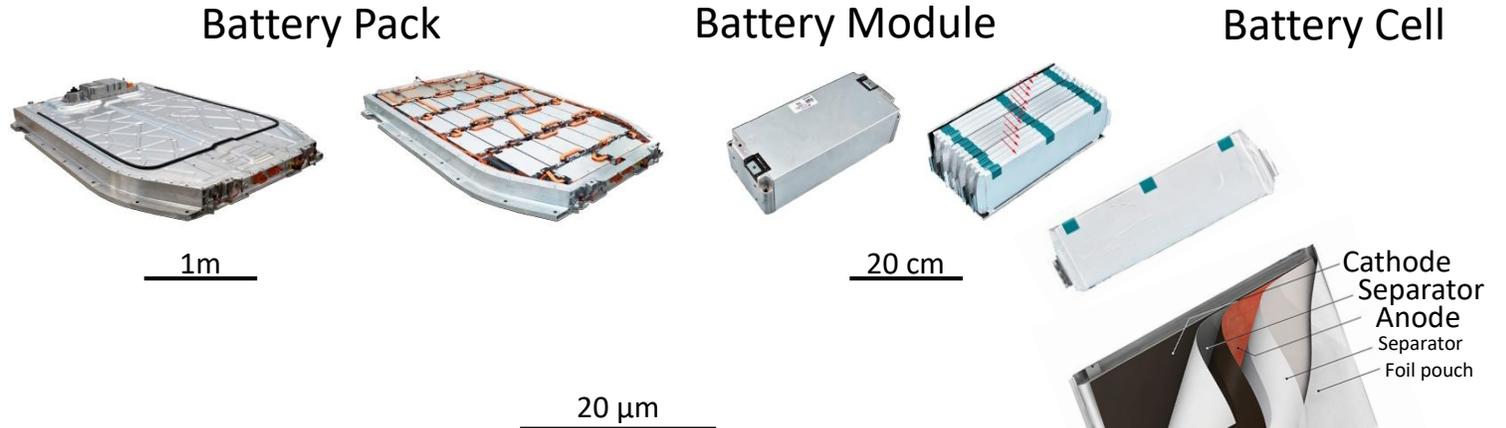
Matériaux



Biologie

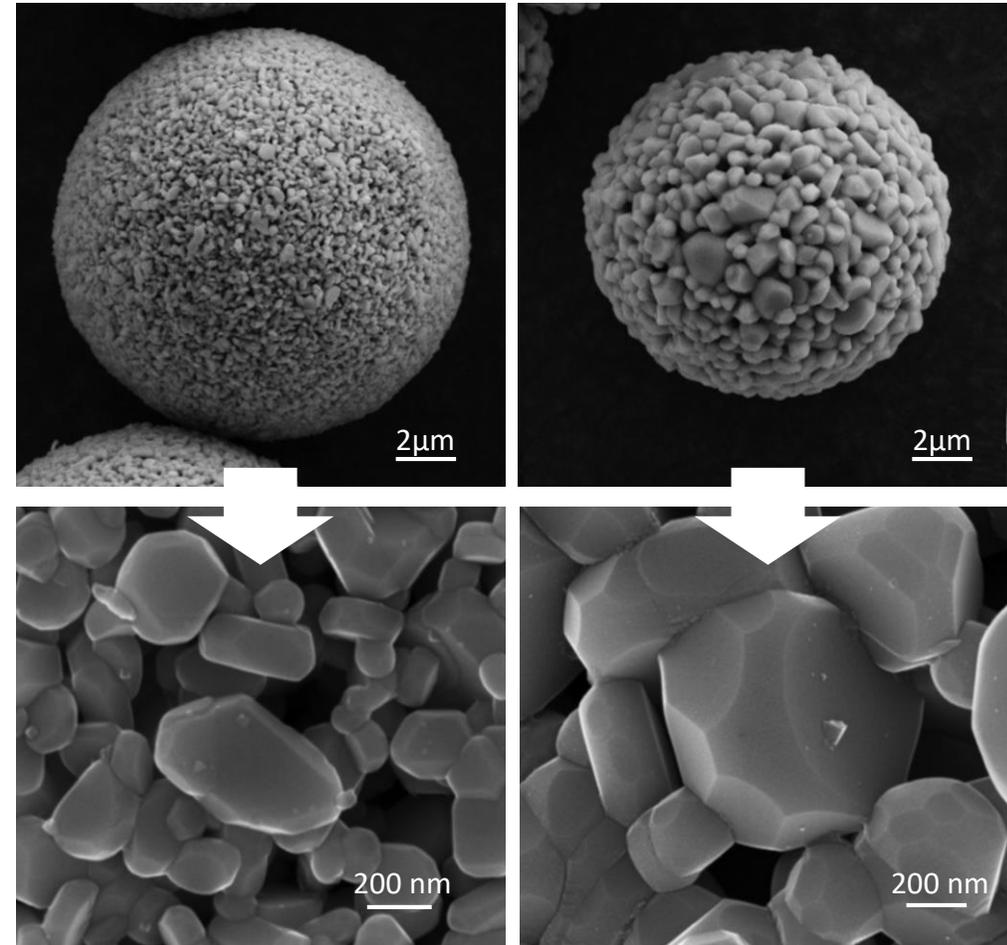
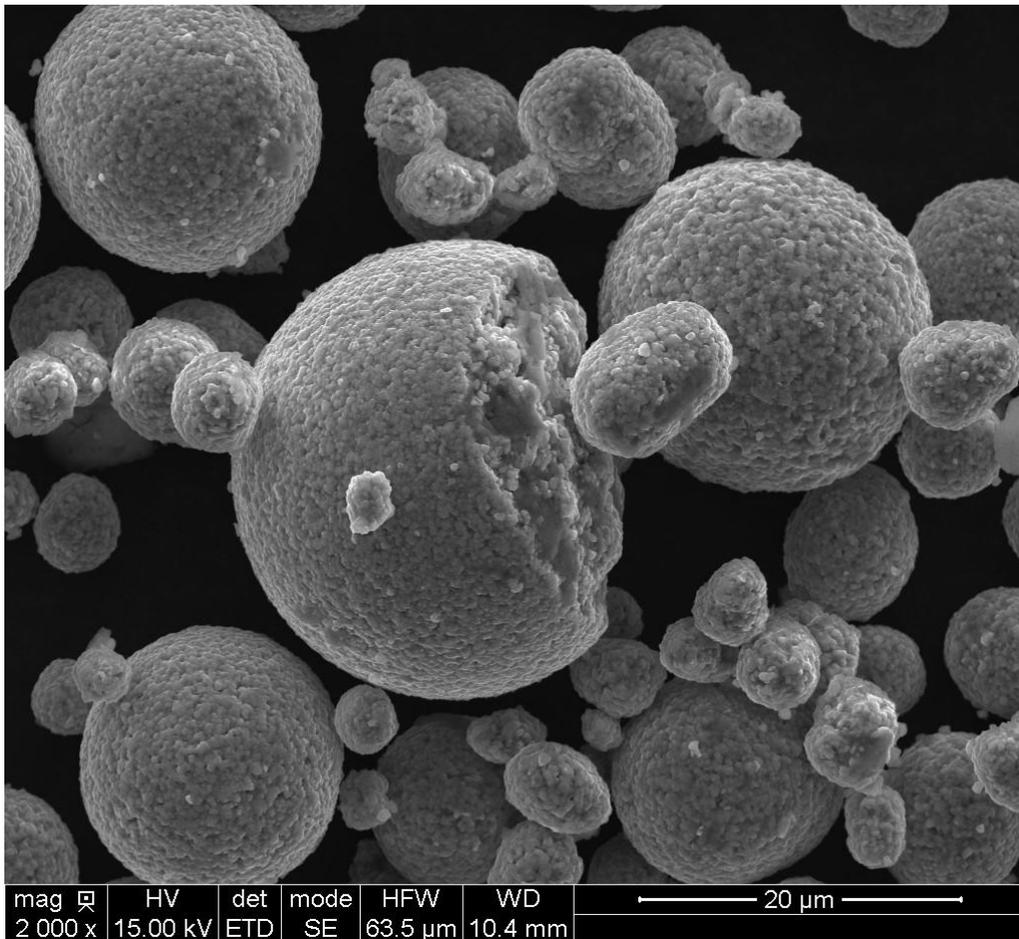


# MEB pour caractérisation morphologique et élémentaire des matériaux de batteries



Images MEB et cartographie EDX de la surface et de la coupe transversale de la cathode NMC

# MEB pour caractérisation morphologique et élémentaire des matériaux de batteries



Particules de NMC:

répartition granulométrique, homogénéité, porosité et agglomération des particules primaires

# Equipements

## Microscopie électronique en transmission (TEM)

FEI TECNAI F20-ST (Thermo Fisher Scientific, 2003)



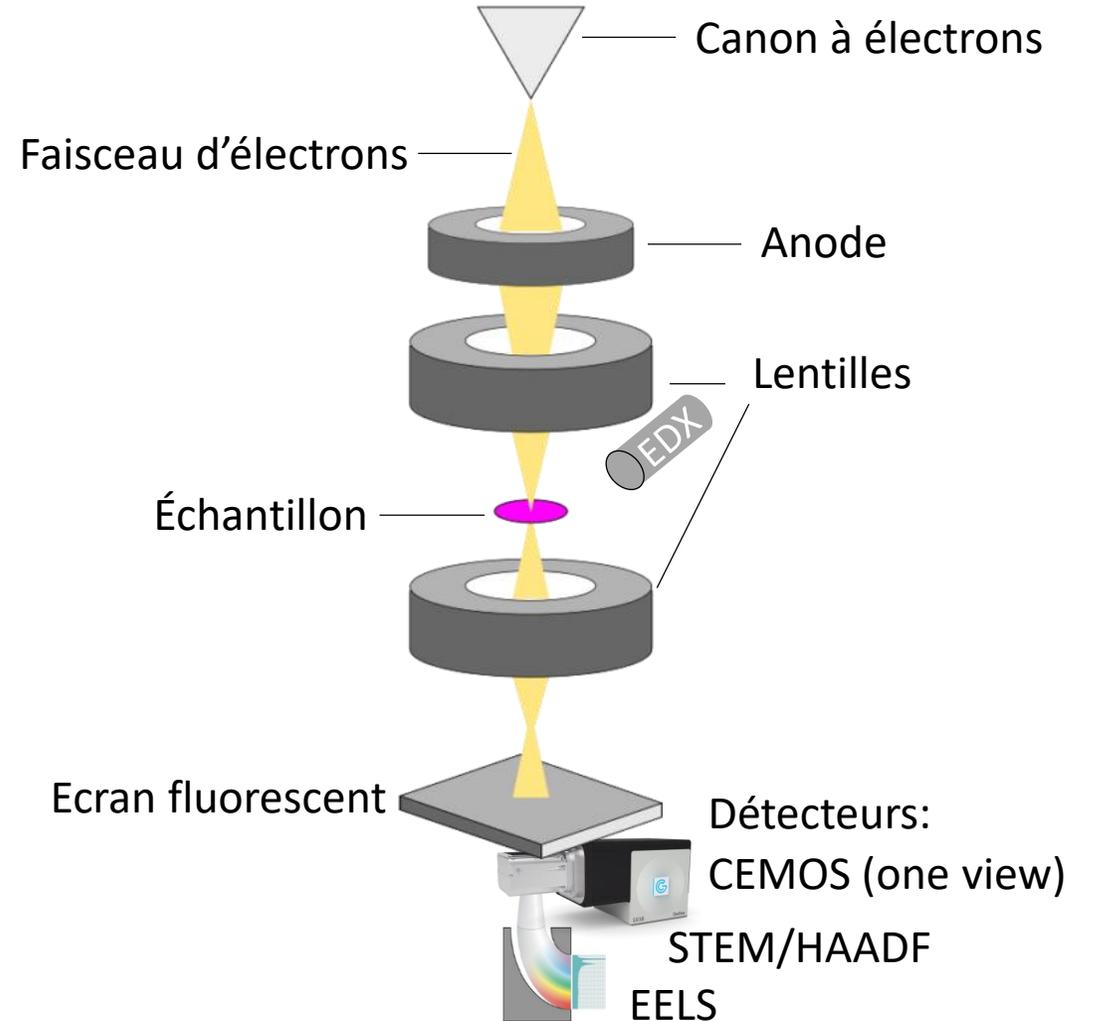
- Module STEM, détecteurs BF/DF/HAADF)
- La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Bruker)
- Gatan Imaging Filter (EELS, EFTEM)
- Camera CMOS OneView (16 MPx, 300 fps pour 512x512)
- La diffraction électronique en précession (ASTAR®)



Cryo Transfer Tomography Holder (Gatan)



Liquid/Electrical holder (Poseidon Protochips)



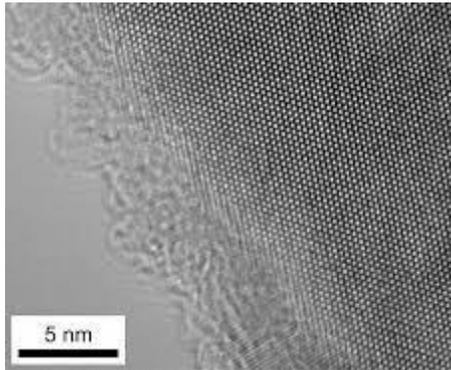
# Equipements

## Microscopie électronique en transmission (TEM)

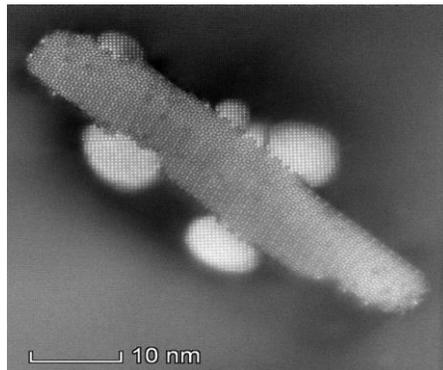
FEI TECNAI F20-ST (Thermo Fisher Scientific, 2003)

### Imagerie

TEM

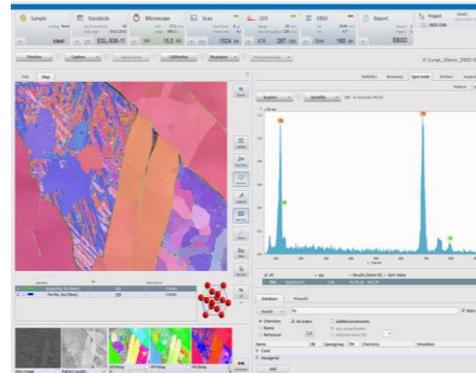


STEM/HAADF

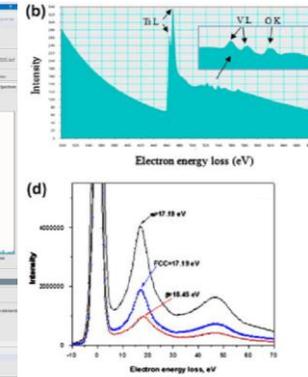


### Spectroscopie

EDX

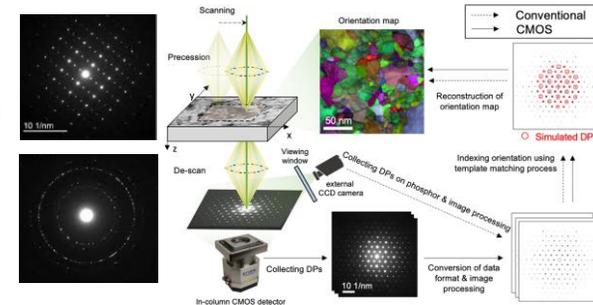


EELS

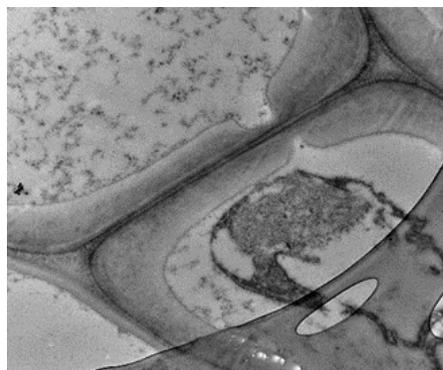
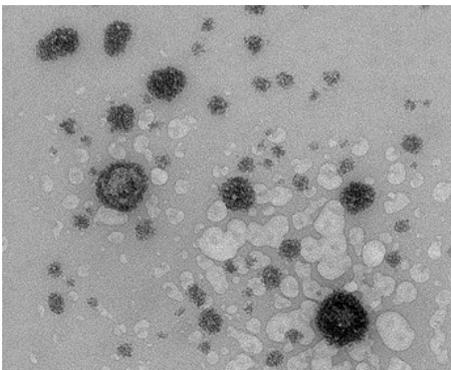


### Cristallographie électronique/

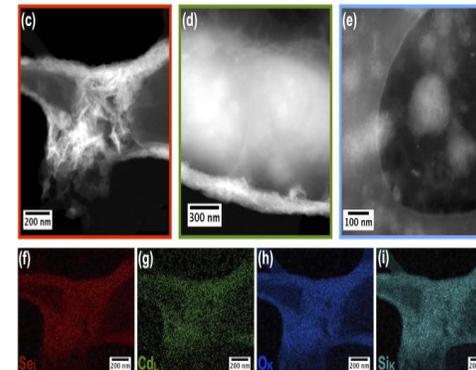
ASTAR®



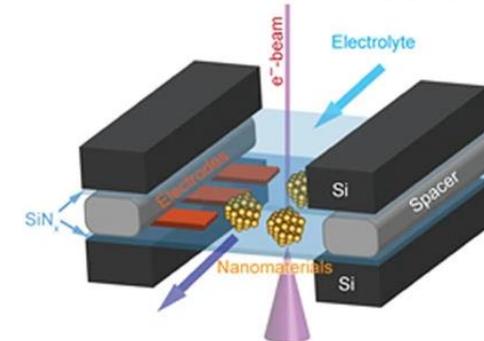
Matériaux



Biologie



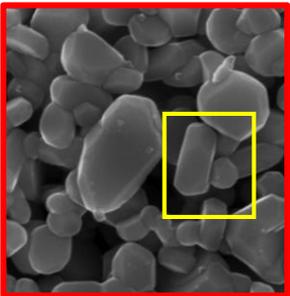
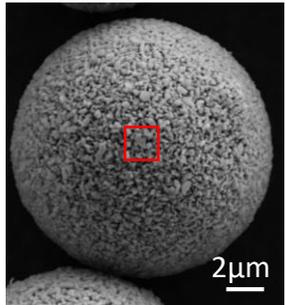
### Cellule liquide



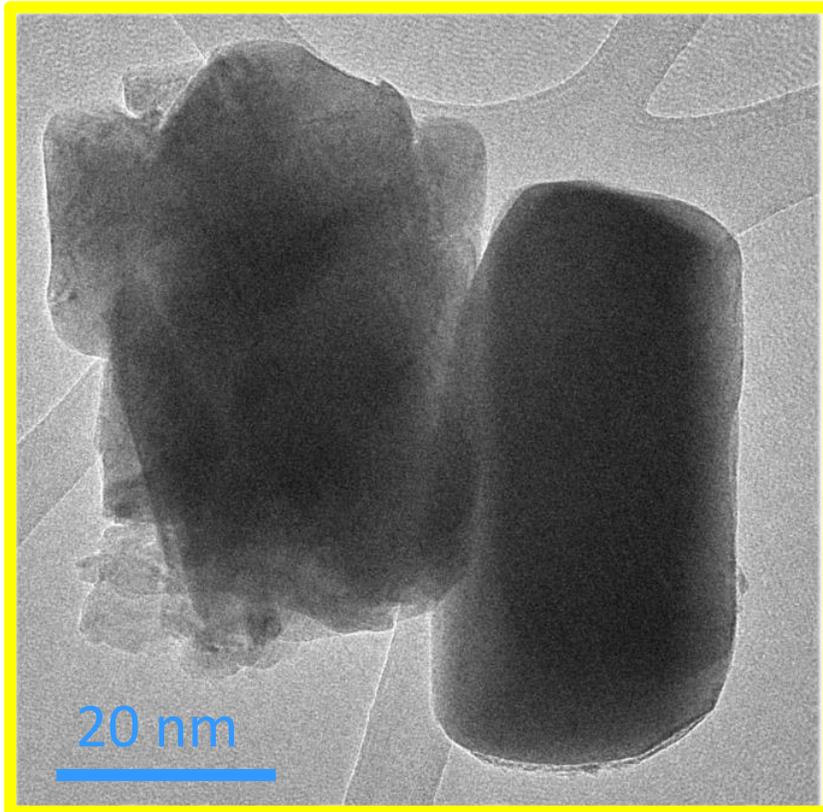
# TEM pour des matériaux de batteries

Dégradation des particules NMC par l'exposition à l'humidité de l'air:  
apparition de produits de dégradation LiOH and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

MEB

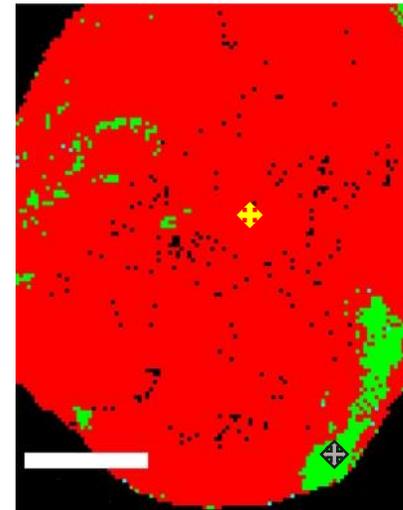


TEM

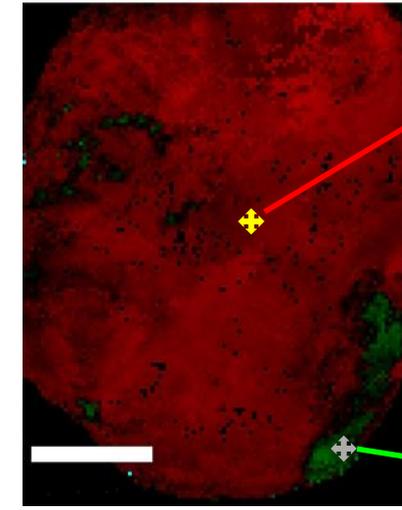


Composition map (4D-STEM)

phase map



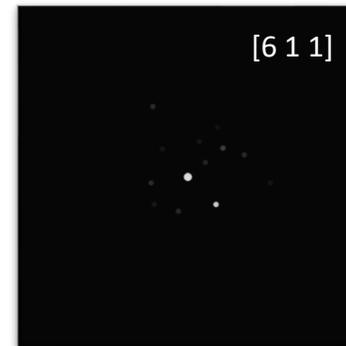
Phase-reliability map superposition



NMC 811

LiOH

[6 1 1]



[4 8 3]

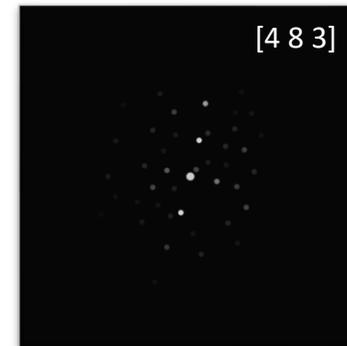


Image 4D-STEM:  
k. G. Moncayo  
A. Demortière

# Nos **Limites** pour la microscopie électronique avancée

- Mise à niveau du système (logiciel et matériel)
- Compatibilité avec les derniers accessoires et technologies avancées
- Analyse des matériaux avancés et émergents pour le stockage d'énergie
- Acquisition ultrarapide de données



Video courtesy of:  
k. G. Moncayo  
J. Jean

# Le nouveau TEM

« TEM ultra-rapide et à faible dose pour matériaux sensibles au faisceau d'électrons et pour les études *in situ* »

Li & Na-based battery materials

Organic Solar Cells

Polymers

MOFs & COFs

2D Materials

Zeolites

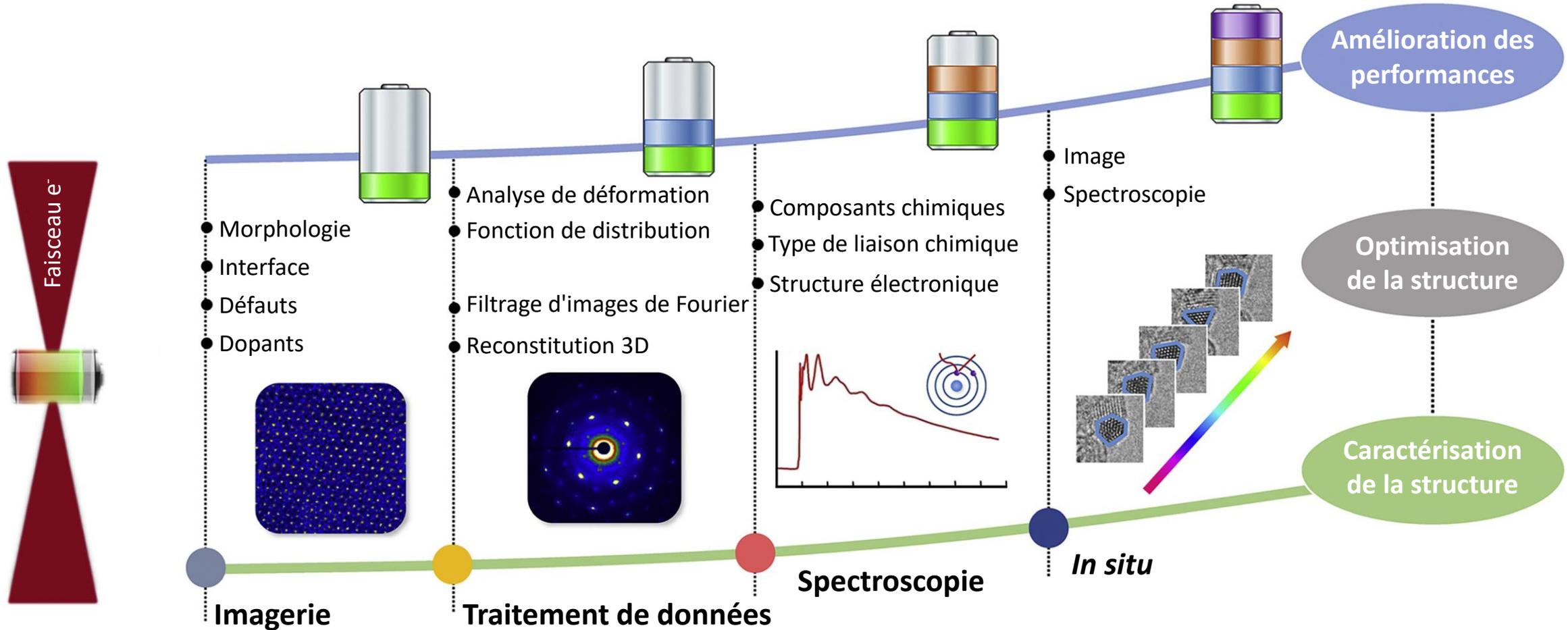
Organic semiconductor NPs

Light Metal alloys



# Le nouveau TEM (Spectra 200®)

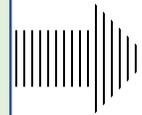
Techniques pour les matériaux avancés émergents



# Le nouveau TEM (Spectra 200<sup>®</sup>)

(Thermo Fisher Scientific)

- Canon à effet de champ cathode froide
- Dose contrôlée d'électrons
- STEM haute résolution (60 picometre)
- Correction des aberrations sphériques
- Détecteur "Hybrid-Pixel"
- iDPC: Contraste de phase différentiel intégré
- EDS Super-x: Sensibilité et vitesse supérieure
- Tension d'accélération entre 30 kV et 200 kV
- Porte-objet double-tilt étanche

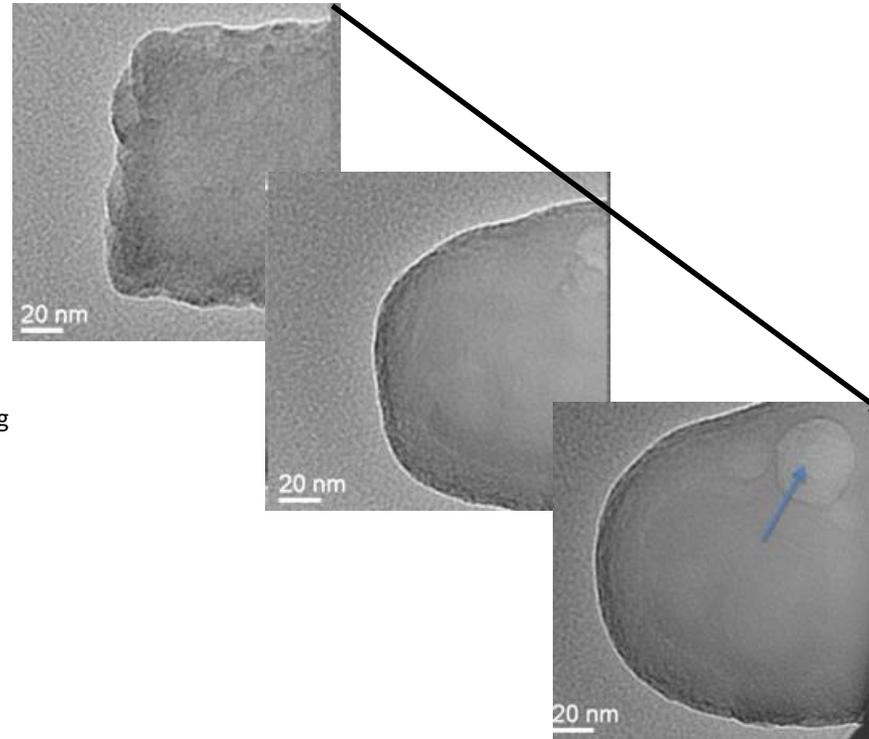
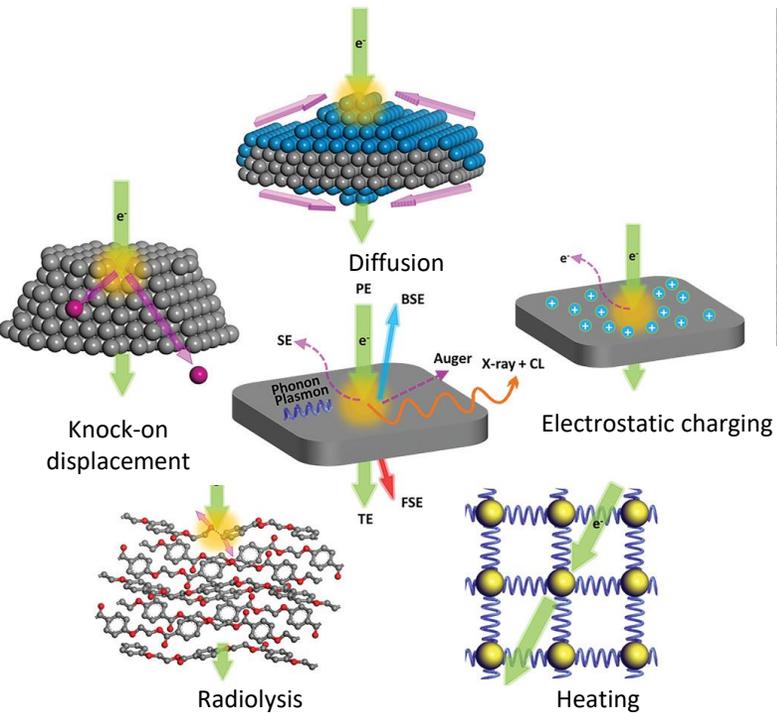


- Sensibilité et vitesse d'acquisition de images plus élevées
- Observation *in situ* et operando
- Observation S/TEM sans perturbation de l'intégrité de l'échantillon
- 4D-STEM rapide/précise pour combiner imagerie et diffraction électronique et la ptychographie
- Spectroscopie et cartographie EDS rapide
- Détection précise des éléments légers
- Protéger les échantillons avec un transfert contrôlé

# Dose contrôlée d'électrons

Pour atténuer/supprimer la dégradation des échantillons sensibles en utilisant faisceau d'électrons pulsés / balayage aléatoire

## Effet de faisceau conventionnel



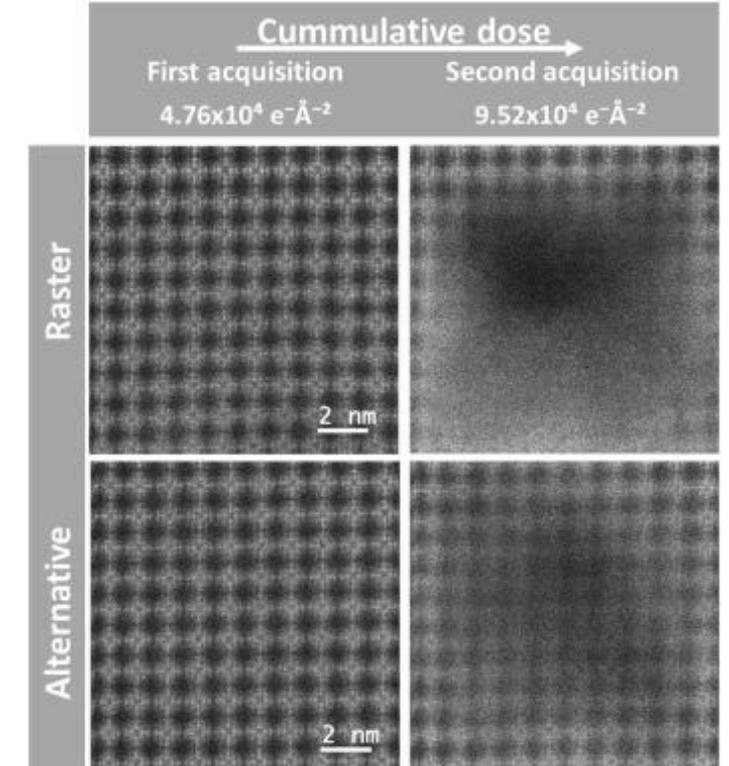
Mécanismes de dégradation par faisceau d'électrons

*Chen et al. (2020), Advanced Materials, 32(16)*

Transformation structurale d'un échantillon sensible sous irradiation par faisceau d'électrons dans un TEM

*(Mobus et al. 2010)*

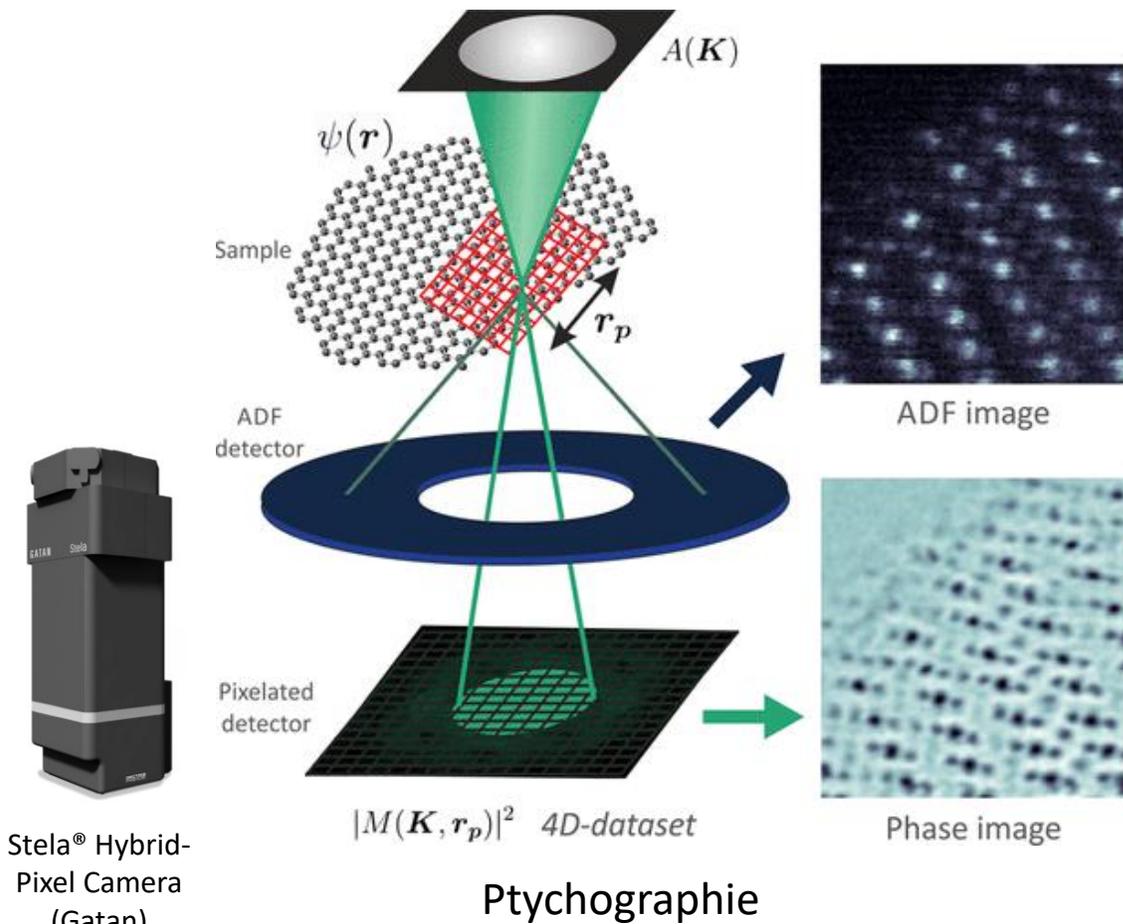
- Le taux de répétition 1 MHz
- la période non-obturée de 50 ns



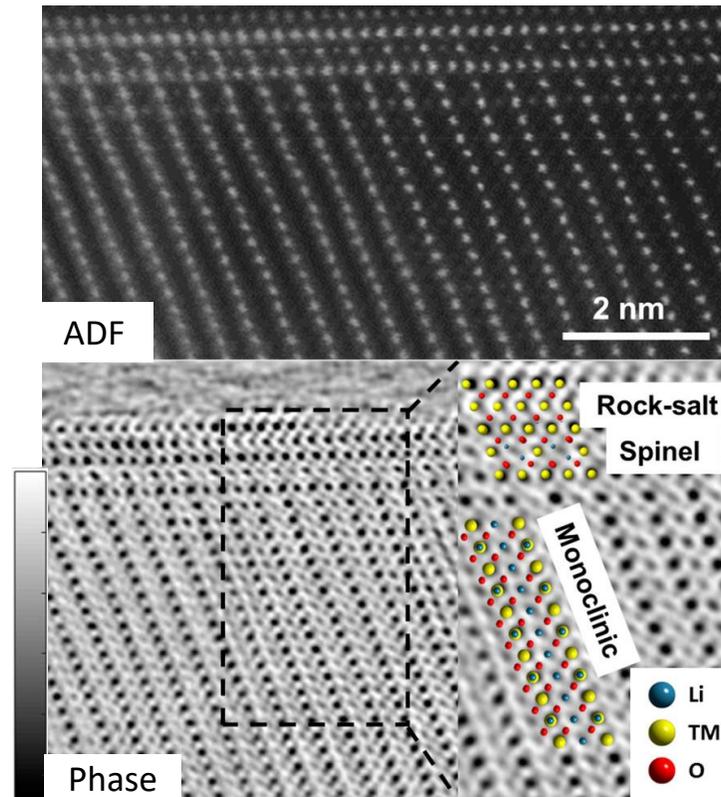
*Velazco et al. 2022, Ultramicroscopy, 232*

# Détecteur d'électrons à pixels hybrides

Pour les études avancées de la structure des matériaux par cartographie de diffraction aux électrons et carte de contraintes cristalline (4D-STEM Ptychographie)



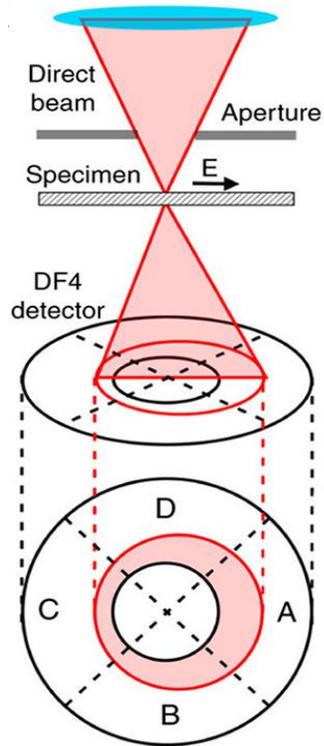
Imagerie de Li et O dans un matériau de cathode



ADF-STEM et image de phase reconstituée d'une particule  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$

(Lozano et al. *Nano Lett.* 2018, 18, (11))

# iDPC: Contraste de phase différentiel intégré

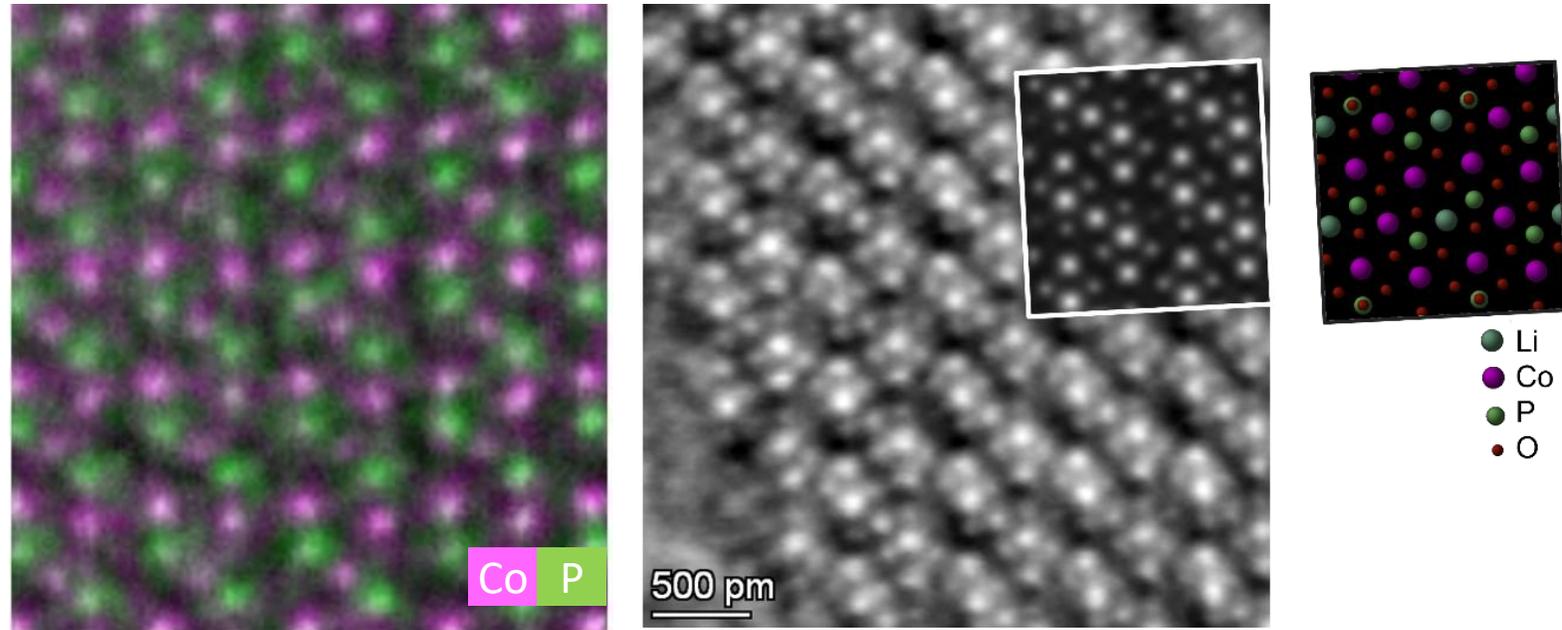


*Hao Xiong et al. 2023*

- Imagerie des éléments légers
- Imagerie à faible dose pour les matériaux sensibles aux faisceaux et isolants
- Moins de dépendance à la défocalisation et/ou à l'épaisseur de l'échantillon
- Rapport signal sur bruit plus élevé par rapport aux images ABF-STEM
- Cartographie des champs électromagnétiques internes

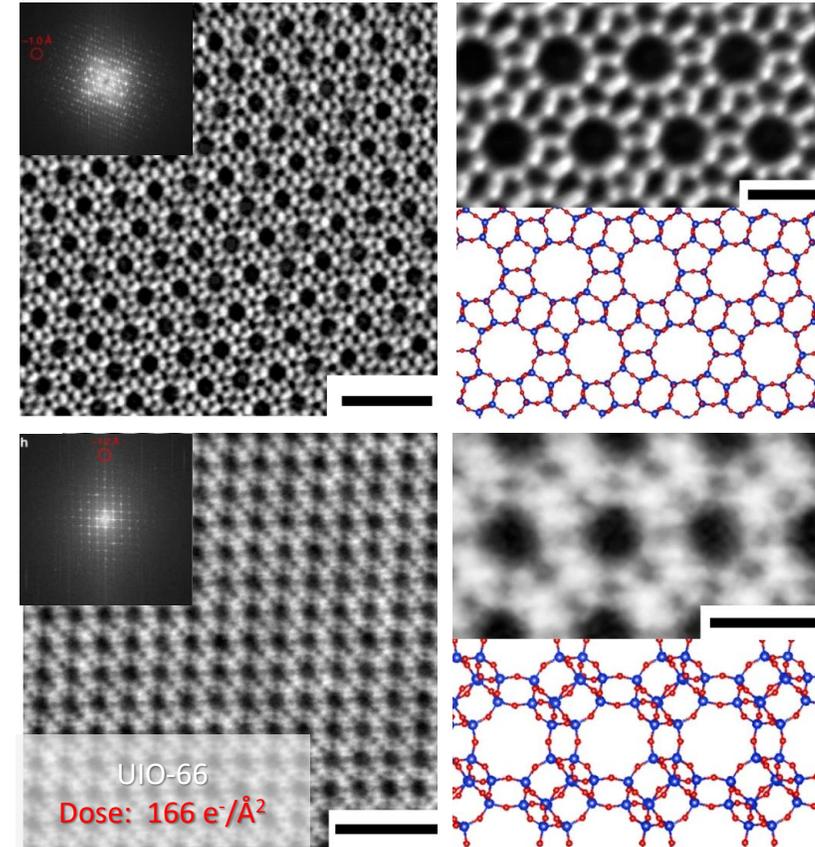
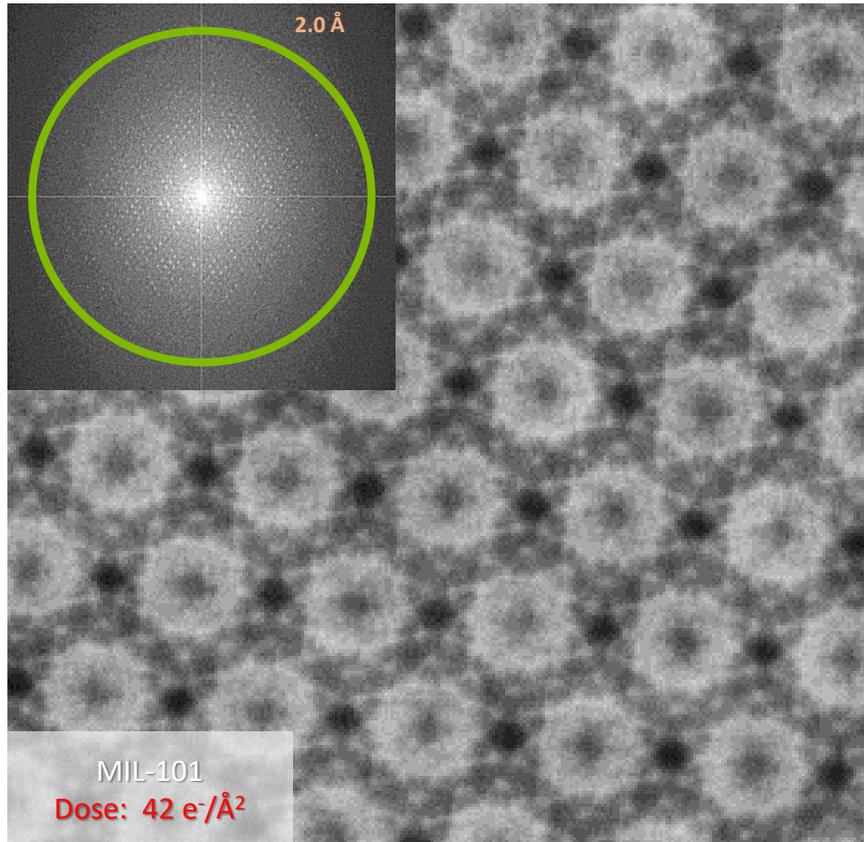
# iDPC pour étudier les matériaux cathode sensible au faisceau

## Approche multimodale utilisant HAADF/iDPC/EDX



Cartographie élémentaire EDX haute résolution et images ADF et iDPC-STEM de la nanoparticule  $\text{LiCoPO}_4$  (image à  $90 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ ) avec sa structure de surface simulée révèle sa dégradation structurelle lors du cyclage

# Imagerie à résolution atomique de MOFs (les réseaux métallo-organiques)



Révéler la structure locale de les réseaux métallo-organiques (metal–organic framework, MOF) à l'aide d'iDPC-STEM à ultra haute résolution

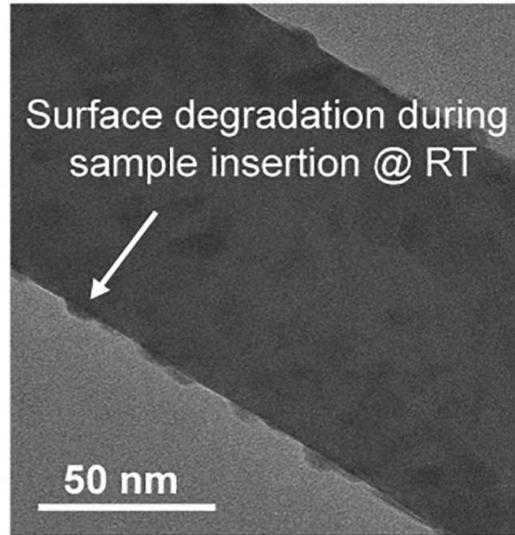
# Porte-objet double-tilt pour transférer des échantillons



Boîte à gants



Transfert d'échantillon



Surface degradation during sample insertion @ RT

50 nm



TEM

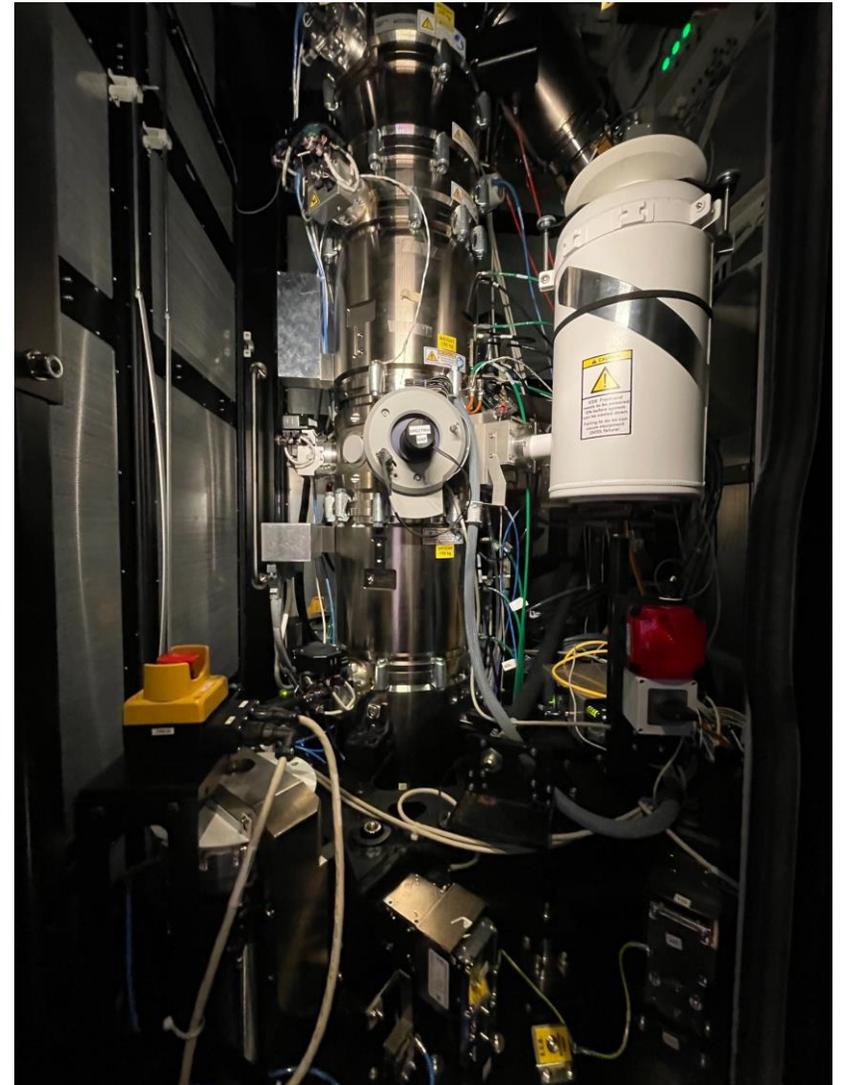
Protéger les échantillons sensibles à l'air de l'atmosphère durant leur transfert d'une station de préparation jusqu'au TEM sous vide ou atmosphère contrôlée

Compatible avec des systèmes de détection à grande vitesse (caméra, EDX)

Double inclinaison: en alpha +/- 60° et en bêta +/- 45°

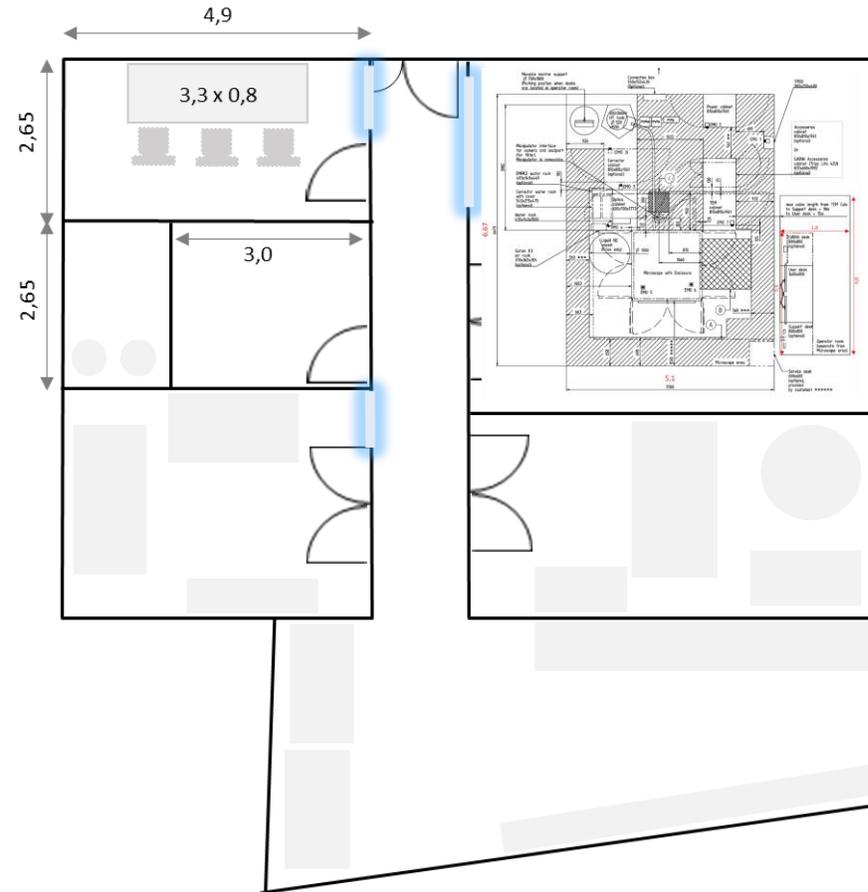
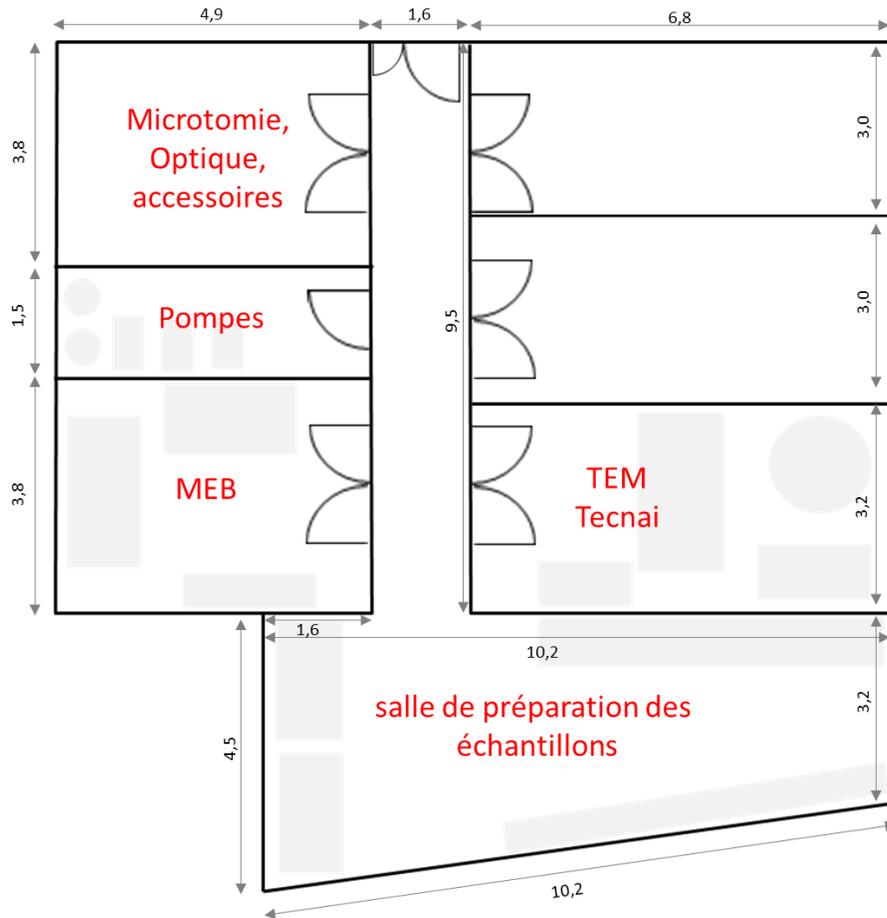
# Spectra 200<sup>®</sup>

(Thermo Fisher Scientific, Eindhoven, The Netherlands)



# Plan d'installation TEM (Spectra 200®)

(l'installation prévue pour Juillet 2024)

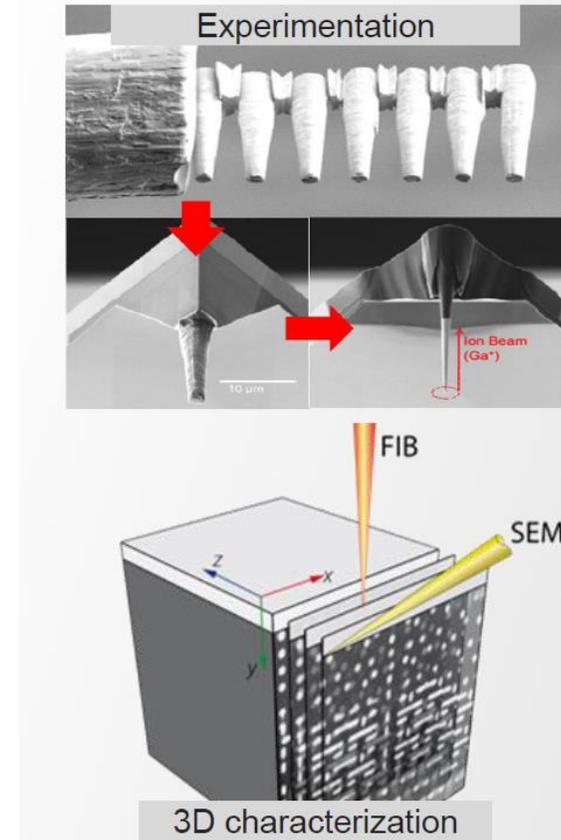
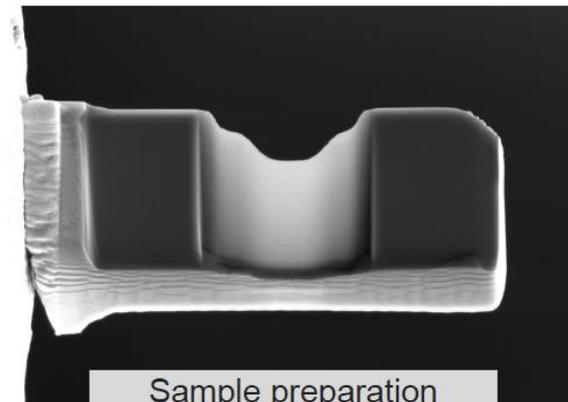
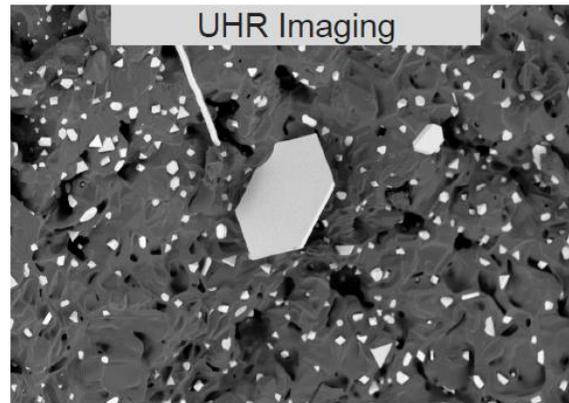


# À plus long terme

## « Microscope Électronique à balayage double faisceau (FIB/SEM) »

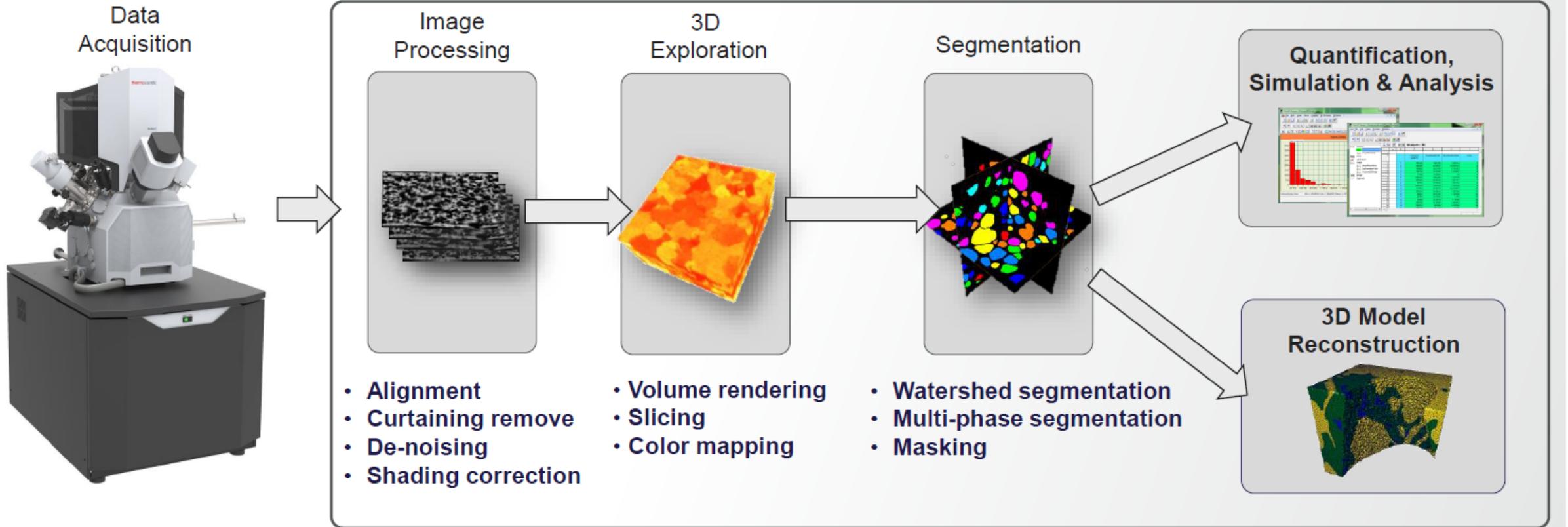
Objectif : Pouvoir faire des découpes de batteries entière, de systèmes multicouches, etc..

En vue d'une observation MET et pouvoir faire de la tomographie FIB/SEM d'électrodes

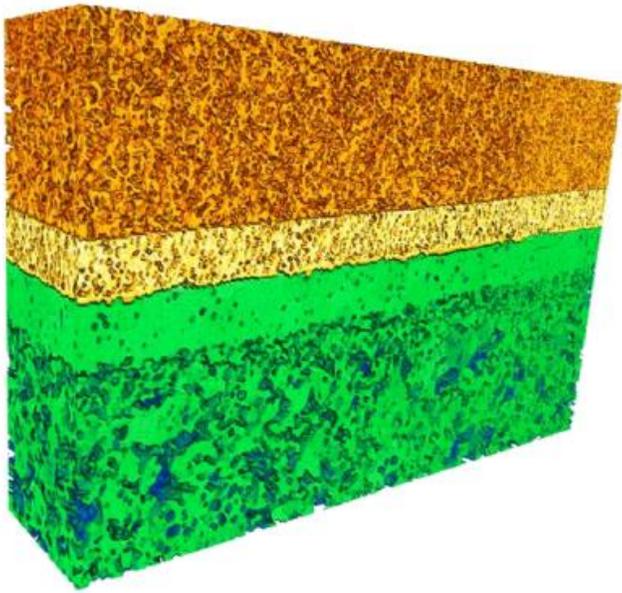


Typical Dual Beam applications

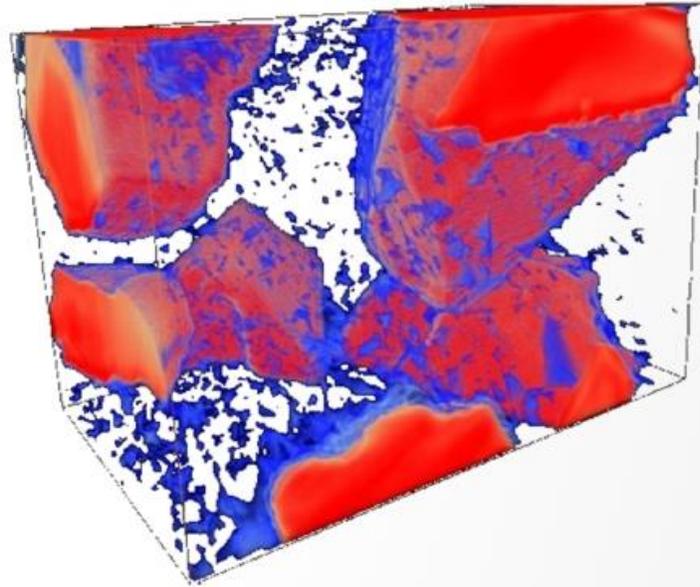
# Caractérisation 3D complète et précise de grands volumes



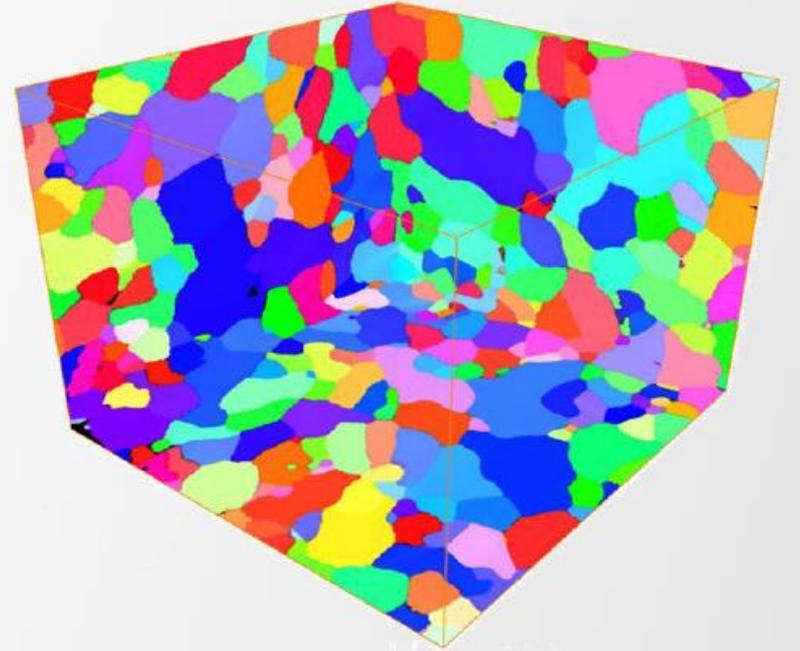
# Caractérisation 3D multi-échelle et multimodale



SE/BSE Images



EDS maps



EBSD maps

## Questions?

