





Dossier de Presse 15 Novembre 2013

Un Microscope Électronique unique en France pour étudier les Matériaux en conditions environnementales sous gaz et en température jusqu'à l'échelle atomique



Centre Lyonnais de Microscopie

CONTACTS

Recherche

Thierry Epicier I **Tel +33 (0)6 87 88 30 69** I thierry.epicier@insa-lyon.fr
Francisco J. Cadete Santos Aires | **Tel +33 (0)4 72 44 53 03** | francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr

Communication

CNRS I Sébastien Buthion I **Tel +33 (0)4 72 44 56 12** I buthion@dr7.cnrs.fr INSA de Lyon | Caroline Vachal | **Tel +33 (0)4 72 43 72 06** | caroline.vachal@insa-lyon.fr

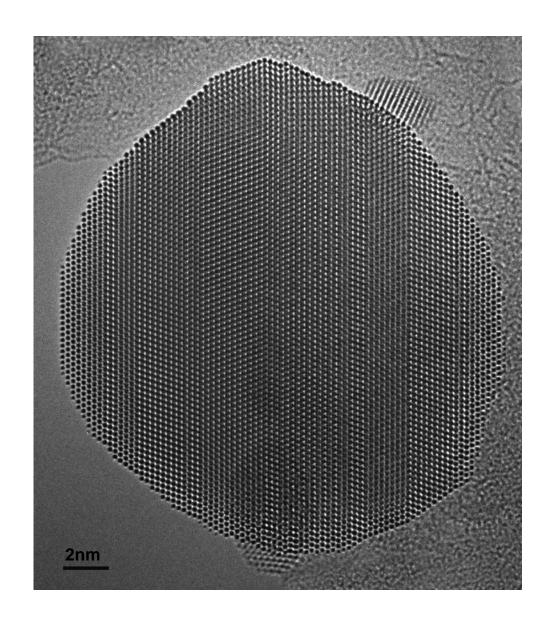






SOMMAIRE

Intervenants:	p. 3
Le Microscope Environnemental Ly-EtTEM :	p. 4
La Microscopie Électronique en Transmission :	p. 6
Le projet 'CPER' du Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM) :	p. 8







INTERVENANTS





Thierry Epicier est directeur de recherches CNRS au laboratoire Matériaux, Ingénierie et Sciences (MATEIS umr5510 CNRS) de l'INSA de Lyon, et également à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, umr5256 CNRS) de l'Université Lyon I. Il est responsable de la Fédération de Recherches lyonno-stéphanoise CLYM FED4092 qui a piloté scientifiquement le projet d'acquisition du microscope environnemental à résolution atomique, en lien avec le CNRS et les partenaires institutionnels du CPER.

Il est directeur de la FR 3507 CNRS METSA: Microscopie électronique en Transmission et Sonde Atomique, qui regroupe une vingtaine d'instruments uniques et à hautes performances, ouverts à la communauté scientifique. Il est Président du Congrès Européen de Microscopie, EMC2016 (www.emc2016.fr) qui se tiendra pour la première fois en France à Lyon en septembre 2016, sous les auspices de la Société Française des Microscopies (SFµ www.sfmu.fr) et des sociétés européenne (EMS) et internationale (IFSM).

Thierry Epicier | Tel +33 (0)6 87 88 30 69 | thierry.epicier@insa-lyon.fr



Francisco J. Cadete Santos Aires est chercheur CNRS à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, umr5256 CNRS) de l'Université Lyon I. Depuis 2007, il est coresponsable du groupe de recherches Surfaces et Interfaces, où il s'intéresse plus particulièrement à l'étude, dans des conditions réalistes de réaction, des surfaces dans le domaine de la catalyse, et notamment au moyen d'observations par microscopies en champ proche et électroniques.

Francisco J. Cadete Santos Aires | Tel +33 (0)4 72 44 53 03 | francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr



Mimoun Aouine est ingénieur de recherches CNRS à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, umr5256 CNRS) de l'Université Lyon I. Après un Doctorat en Microscopie Électronique soutenu à l'INSA de Lyon en 1994, il est devenu le responsable du Service de Microscopie, où il coordonne les observations et analyses par Microscopie Électronique à Balayage et en Transmission pour l'ensemble des activités de recherche en catalyse des différentes équipes du laboratoire.

Mimoun Aouine | Tel +33 (0)4 72 44 53 72 | mimoun.aouine@ircelyon.univ-lyon1.fr

Comme tous les instruments mutualisés du CLYM, le microscope environnemental est géré par une "Équipe Microscope" composé de chercheurs, enseignants-chercheurs et ingénieurs issus des laboratoires partenaires du CLYM:



Mimoun Aouine (IRCELYON, umr5256 CNRS)
Francisco J. Cadete Santos Aires (IRCELYON, umr5256 CNRS)
Cyril Langlois (MATEIS, umr5510 CNRS)
Nicholas Blanchard (ILM, umr5306 CNRS)
Thierry Epicier (MATEIS, umr5510 CNRS et IRCELYON, umr5256 CNRS)





Le Microscope Environnemental Ly-EtTEM



La **Microscopie Électronique en Transmission** (MET), introduite du point de vue historique en p. 6, est une technique considérée comme incontournable en Sciences des matériaux.

Depuis quelques décennies, les innovations dans ce domaine se font de plus en plus performantes, alliant la métrologie à l'observation, et ce jusqu'à l'échelle atomique. Le microscope Environnemental **Ly-EtTEM** est un exemple d'une telle innovation dans un domaine particulier, celui de l'imagerie et de l'analyse de la matière en conditions environnementales, c'est-à-dire de température et de pression approchant les conditions d'utilisation réelle (jusqu'à 20 mbar et environ 1000°C). Disposant d'un correcteur d'aberration optique en mode 'imagerie', ce microscope permet en outre la résolution atomique en deçà de l'Angström (1/10° de nanomètre).

Le **Ly-EtTEM** permet non seulement d'obtenir des images avec une résolution < 0.1 nm, essentielle pour des études structurales et l'identification d'atomes adsorbés, mais permet également, avec l'utilisation d'accessoires analytiques (EDX, filtre en énergie – à installer prochainement), de suivre la composition chimique locale (à l'échelle nanométrique voire sub-nanométrique). Un autre atout du Ly-EtTEM est la possibilité de mener des études en tomographie électronique (imagerie 3D) pour étudier l'évolution de la morphologie et répartition des phases présentes en volume et appréhender en volume les microstructures jusqu'au niveau nanométrique. L'ensemble de ces performances vaut au microscope sa dénomination : *Lyon Environmental tomographic Transmission Electron Microscope*.

Le microscope est installé au laboratoire IRCELYON, un des partenaires de la Fédération de recherches lyonno-stéphanoise **CLYM** (Centre Lyonnais de Microscopie). La réalisation immobilière a fait l'objet de soins particuliers pour respecter les contraintes techniques permettant d'exploiter l'instrument au maximum de ses limites; nous avons ainsi un bâtiment qualifié comme « la plus belle réalisation connue en France à ce jour » par les services techniques de FEI responsables des installations de microscopes de la marque.







Le bâtiment du CLYM en cours de construction (vu de l'extérieur)







Pièce du microscope et local attenant abritant les éléments techniques (climatisation, centrale de traitement d'air, refroidisseur, et onduleur ; photos © CLYM)

Le CLYM (voir p. 8) répond à un objectif de mutualisation et de centralisation de <u>compétences</u> et de <u>matériels de pointe</u> dans le domaine des caractérisations micro- et nano-structurales. Il vise au regroupement de plusieurs équipements dédiés en microscopie électronique (balayage et transmission), de tomographie X, de microscopie à force atomique, de nano-usinage ionique (couplé à l'imagerie électronique) pour des applications en Sciences de la Matière : Chimie, Physique, Ingénierie, Nanotechnologies, aux interfaces avec les Sciences de la Terre et du Vivant.





Des exemples d'applications de l'EtTEM sont donnés ci-dessous dans quelques grands domaines d'applications qui sont parmi les axes de recherche forts du PRES 'Université de Lyon' :

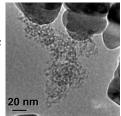


Enjeux Environnementaux:

Filtrage des suies et produits carbonés polluant dans les pots catalytiques des voitures équipées de moteurs Diesel



Brûlage de suies sur catalyseur oxyde in situ sous atmosphère oxydante (pression 2mbar, 550°C)



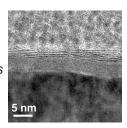


Transports:

Optimisation des formulations d'huile lubrifiante pour moteurs



Essais d'usure in situ en présence de films lubrifiants solides et/ou liquide.



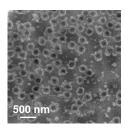


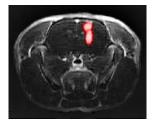
Énergie:

Isolation thermique des bâtiments : nouveaux matériaux super-isolants (hybrides, nano-poreux, nanoarchitecturés)



Optimisation des synthèses : analyse des nanomatériaux en milieu humide



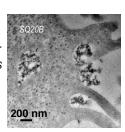


Santé:

Nouvelles thérapies contre les tumeurs : ingestion de nanoparticules ciblantes par les cellules (thermothérapie, vectorisation)



Contrôle de l'interaction nanoparticules – tissus biologiques non marqués en milieu hydraté



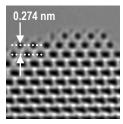


Sciences fondamentales :

Imagerie à résolution atomique corrigée de l'aberration de sphéricité (limite d'information < 1 Angström = 0.1 nm)



Croissance de nano-objets, transformations de phase, interactions gaz – surfaces,...



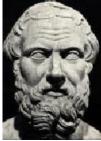




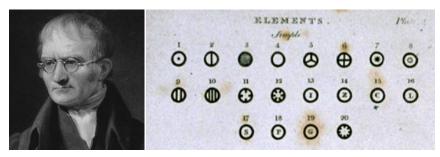
La Microscopie Électronique en Transmission



Si les grecs Leucippe et surtout son disciple Démocrite sont (considérés) les premiers à évoquer l'existence d'une brique élémentaire indivisible constituant la matière, l'atome (aujourd'hui nous savons que l'atome est lui-même constitué de particules plus petites encore), ce n'est qu'au début du XIXème que John Dalton démontre l'existence de plusieurs types d'atomes avec des masses différentes, qui seront classés plus tard dans le tableau périodique des éléments par Dmitri Mendeleïev.





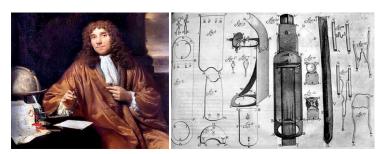


John Dalton (1746-1844) et ses modèles d'atomes publiés en 1808, www.johndalton.org

Ces constituants de la matière (figées dans des positions précises dans un solide, dotés de mouvement dans les liquides et encore plus dans un gaz) sont restés invisibles de par leurs petites dimensions (0.1 – 0.3 nm), de l'ordre de 10 000 fois plus petites que le micron. La visualisation d'objets de taille aussi petite ne pouvait pas être envisagée avec le microscope optique (inventé par Hans Lippershey and Zacharias Janssen à la fin du XV° siècle, perfectionné par Anton Van Leeuwenhoek au XVII^{ème} siècle, puis par Robert Hooke en 1655) car sa résolution n'est que très légèrement inférieure au micron.

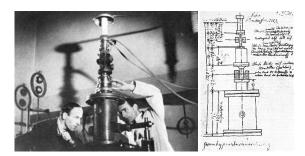


Hans Lippershey et Zacharias Janssen et leur optique à 3 tubes (1590), (c) Yukozimo.com et www.guachipedia.com

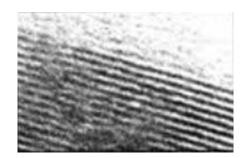


Anton Van Leeuwenhoek (1632-1723) et les schémas de son microscope, http://en.wikipedia.org/wiki/Antonie_van_Leeuwenhoek

Il aura fallu attendre l'aube du XXème siècle pour que les propriétés des électrons soient établies notamment par Joseph J. Thompson et Louis de Broglie et que l'on réussisse à les concentrer en faisceaux (Arthur Wehnelt) contrôlables (Hans Busch) pour des applications en diffraction (Clinton Davisson et Lester Germer). En produisant des électrons dans un "canon", et en les accélérant dans une "colonne" de microscope, on dispose alors d'un autre rayonnement que la lumière, dont la longueur d'onde modulable est bien plus petite que la dimension des atomes. Sur ces bases, Max Knoll et Ernst Ruska inventent en 1932 le microscope électronique à transmission (invention honorée par le comité Nobel en 1986 qui attribua le prix en physique à Ruska). Dès lors, la course à la visualisation des atomes est lancée. Les premières images d'organisation de plans atomiques sont produites vers la fin des années 1950s (James W. Menter, 1956), mais en raison des défauts optiques des lentilles électromagnétiques d'alors, la résolution reste limitée vers le nanomètre.



Max Knoll (1897-1969) et Ernst Ruska (1906-1988) devant leur microscope en 1931, http://ernst.ruska.de/daten_d/mainframe.html



Une des premières images de microscopie électronique à l'échelle atomique : plans 'atomiques' distants de 1.19 nm dans un cristal de phthalocyanine de platine, résolus par James W. Menter en 1956



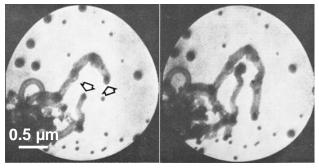


Ce ne sera que vers les années 1970s que des microscopes électroniques plus évolués, avec des résolutions de l'ordre de 0.4 à 0.2 nm, révèleront la structure atomique de domaines nanométriques dans certains matériaux, voire la présence d'atomes lourds isolés.

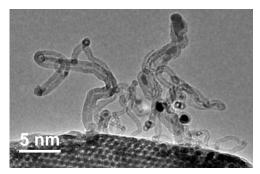
Les progrès technologiques en optique électronique sont alors constants jusqu'au début du XXIème siècle, où l'apparition de correcteurs d'aberration pour les lentilles électromagnétiques révolutionnent la microscopie moderne, grâce aux travaux de Harald Rose pour la conception, et de Max Haider pour la réalisation dans les années 1990. Avec ces microscopes de dernière génération, dits corrigés des aberrations, il devient possible de sonder les atomes dans pratiquement toutes les configurations structurales solides : en volume ou en surface, dans de tous petits agrégats, ou isolés et adsorbés à la surface d'un autre solide. Un "avantage collatéral" de ces développements est l'utilisation d'autres milieux que le vide au niveau de l'échantillon observé, et

Un "avantage collatéral" de ces développements est l'utilisation d'autres milieux que le vide au niveau de l'échantillon observé, et ce sans perte notable de résolution de façon quasi-routinière. Réaliser un vide poussé dans le microscope est une "obligation" car les électrons interagissent très fortement avec la matière, même gazeuse.

Mais ce vide constitue alors un milieu idéal, et non pas le milieu réel de fonctionnement de la matière telle qu'elle est utilisée dans les vrais matériaux : air ambiant, atmosphère réactive (oxydante, réductrice, humide). Dès les premières heures de la microscopie électronique, on recense des tentatives pour pallier cet inconvénient (Henry A. Barton dans les années 1930s, suivi, entre autres, par Hatsujiro Hashimoto et coll., R.T.K. Baker, E. Paul Butler dans les années 1970) pour parvenir à visualiser in situ dans le microscope, et avec une résolution raisonnable, des objets dans leur milieu de fonctionnement (gaz ou liquide) et dans des conditions de pression et température variables.

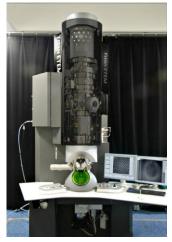


Croissance in situ de "filaments" de carbone (en réalité, "nanotubes") par décomposition d'acétylène à 750°C sous une pression de 1.5 mbar et catalysée par des particules de cobalt (R.T.K. Baker et al., 1972).



Expérience refaite dans un TITAN-ETEM moderne à 500°C et 0.5 mbar (F.J. C. Santos Aires et al., IRCELYON, MATEIS, DTU, 2011)

Finalement, Pratibha Gai et Ed Boyes parviennent en 1997 à réaliser une lentille-objectif (pièce polaire) avec un pompage différentiel permettant d'atteindre des pressions de 20 mbar au niveau de l'échantillon, tout en gardant un très bon vide dans le canon et la colonne du microscope et permettant des résolutions de l'ordre de 0.2 nm. Cette avancée a été rapidement (1999) exploitée par la compagnie Haldor Topsøe dans son centre de recherches et développement pour caractériser l'évolution (morphologique, structurale, chimique) de catalyseurs dans des conditions proches de leur réalité de fonctionnement à l'aide d'un microscope électronique "environnemental" construit par Philips (devenu depuis FEI). De nouveau, ce point de départ a déclenché une réaction en chaîne, incitant d'autres chercheurs à développer des approches similaires, voire nouvelles, avec notamment des cellules fermées au bout des cannes porte-objets dans des microscopes de toutes marques.



Ly-EtTEM © CLYM

L'engouement généré par les résultats obtenus motive FEI à développer un ETEM commercial, qui existe depuis 2008. Le Ly-EtTEM (*Lyon Environmental tomographic Transmission Electron Microscope*) est un ETEM de la dernière génération de FEI corrigé des aberrations de la lentille-objectif. Cet appareil, basé sur un modèle Titan 60-300 kV, est dédié à l'étude des matériaux pour une multitude d'applications :

chimie, catalyse, énergie, environnement, transport, structure, céramiques, sciences de la terre, microélectronique, santé, nanotechnologie, ingénierie

(tous domaines considérés comme des points forts de l'activité de recherche lyonnostéphanoise – PRES Université de Lyon – en Sciences des Matériaux), dans des conditions de pression (jusqu'à 20 mbar) et température (jusqu'à 1000°C) et natures de gaz variables. Pour toutes ses applications, dont certaines sont brièvement illustrées en p. 5, le suivi des modifications subies par les matériaux en cours de fonctionnement et en temps réels est incontournable, afin de comprendre les mécanismes élémentaires déterminant leurs performances, et concevoir ainsi des matériaux fonctionnels plus performants et mieux adaptés à chaque application.





Le projet 'CPER' du Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM)

Le contexte des recherches "nano- et multi-matériaux" menées par les laboratoires du PRES de Lyon a conduit nombre d'entre eux de se fédérer pour mutualiser leurs moyens et connaissances en matière de caractérisation structurale, micro- et nanostructurale jusqu'à l'échelle atomique. Ainsi, la fédération **CLYM** (Centre Lyonnais de Microscopie, voir ci-dessous) a-t-elle porté un projet ambitieux dans le cadre du récent Contrat de Plan État-Région (CPER) 2007-2013. 2 unités de microscopie à hautes performances ont été acquis dans le cadre de ce projet : un microscope double-colonne électronique / ionique, ou FIB : Focused Ion Beam, équipé de nombreux accessoires analytiques et installé en 2010, et un microscope électronique en transmission environnemental TITAN ETEM (le Ly-EtTEM), installé début 2013. Ce projet a été cofinancé par la Région Rhône-Alpes, l'Institut de Chimie du CNRS, la communauté urbaine du Grand Lyon et le ministère de la recherche au travers de la DRRT (Délégation régionale de la Recherche et de la Technologie). Pour l'EtTEM proprement dit, c'est un budget de 2,82 millions d'euros qui a été apporté par la Région, le Grand Lyon et le CNRS. Un apport complémentaire du laboratoire IRCELYON a permis de construire un local dédié au microscope, et répondant à des normes d'installation sévères pour garantir les performances optimales permises par le microscope en mode environnemental et à l'échelle atomique. D'autres apports¹ ont permis de compléter le budget pour acquérir des accessoires indispensables à l'analyse chimique (spectroscopies EDX et EELS).

Le CLYM est unes structure fédérative (FED4092, www.clym.fr) reconnue dans le cadre des contrats d'établissement 2007-2011, et prolongé après évaluation très positive par l'AERES sur la période 2011-2014. Cette fédération est le prolongement naturel d'un Groupement d'Intérêt Scientifique créé en janvier 1998, le CLYME (Consortium Lyonnais de Microscopie Électronique), qui a réuni pendant près de 10 ans des partenaires des 5 principaux établissements universitaires lyonnais : INSA, UCB, ECL, ENS, CNRS (ex-IRC, devenu IRCELYON) auxquels s'ajoutent des partenaires stéphanois et industriels. Le CLYM est un véritable centre de moyens qui regroupe, au 01/09/2013, 9 instruments, dont 5 instruments en propre et 4 'satellites' gérés par certains des laboratoires partenaires. De fait, CLYM est une plateforme partenaire de nombreuses structures de recherche lyonnaise : le labex Institut des Sciences et Technologies Multiéchelles (IMUST, www.labeximust.org/), la Fédération CNRS Institut de Chimie de Lyon (ICL, www.iclyon.fr), le laboratoire international Engineering and Science Lyon-Tohoku Laboratory (ELyT-lab, www.elyt-lab.com/), l'Institut Carnot Ingénierie at Lyon (I@L, www.ingenierie-at-lyon.org/)



Instruments du CLYM: METs JEOL 2010, 2010F, TOPCON, LEO912, AFM Veeco Dimension V, Microscope à balayage environnemental FEI XL30, Tomographe X Phoenix, FIB Zeiss NVision40, Ly-EtTEM TITAN FEI.

C'est également un centre de compétences qui réussit parfaitement dans les 3 missions qui ont prévalu à sa création, à savoir :

- Gérer les microscopes au plan technique, administratif et scientifique pour le compte de la communauté scientifique constituée de ses partenaires au sein du PRES Université de Lyon
- Assurer la formation des utilisateurs aux plans pratique et théorique (cours et TP de Master et sessions d'actualisation scientifique et technique – actuellement : 2 stages cogérés par CNRS Formation Entreprises, des laboratoires membres et par le CLYM)
- Développer des actions spécifiques de caractérisation en vue de développer des compétences d'excellence. Les personnels attachés à la gestion du **CLYM**, enseignant-chercheurs et chargés de recherche, encadrent des doctorants sur des thèmes portant sur la compréhension et la modélisation physique des nouvelles méthodes de caractérisation microstructurale.

Les partenaires du CLYM, listés ci-dessous, jouent un triple rôle dans la structure :

- ils apportent les thématiques d'études sur la base de leur propre recherche
- ils mettent à 'disposition' du personnel pour aider au fonctionnement collectif de la structure, notamment en termes de maintenance (au sens large : technique et scientifique) des instruments dans le cadre d'une "Équipe-Microscope"
- ils assurent l'essentiel de l'équilibre financier de la structure en payant une cotisation annuelle et le coût de fonctionnement des heures de faisceau consommées

¹ Le budget complet du CPER est de près de 4,28 M€: 1,7 M€ de la Région Rhône-Alpes, 1,58 M€ de l'État (1,08 M€ CNRS, 0,5 M€ DRRT) et 1 M€ du Grand Lyon. Ce montant a été réparti en 1,46 M€ pour l'opération FIB et 2,82 M€ pour l'opération EtTEM, incluant le microscope et une partie du bâtiment ; le budget total concernant l'EtTEM (microscope + local + accessoires analytiques, soit environ 3,4 M€) a été complété par des apports des laboratoires partenaires du CLYM, de la Fédération CNRS lyonnaise C2l@L, et par une dotation supplémentaire de 50 k€ de l'INC CNRS.





CNRS n°	Nom	Directeur	Établissement
Umr 5510	MATEIS : Matériaux, Ingénierie et Science	J. COURBON	INSA/CNRS
Umr 5223	IMP : Ingénierie des Matériaux Polymères	P. CASSAGNAU	INSA/UCBL/UJM/CNRS
Umr 5259	LaMCoS : Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Solides	D. DURESSEIX	INSA/CNRS
Umr 5270	INL : Institut des Nanotechnologies	C. BRU-CHEVALLIER	INSA/ECL/UCBL/CPE/CNRS
Umr 5008	CETHIL : Centre de Thermique de Lyon	J. BONJOUR	INSA/UCBL/CNRS
Umr 5513	LTDS : Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes	D. MAZUYER	ECL/ENISE/CNRS
Umr 5256	IRCELYON : Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon	M. LACROIX	UCBL/CNRS
Umr 5615	LMI : Laboratoire des Multi-matériaux et Interfaces	C. BRYLINSKI	UCBL/CNRS
	CTμ : Centre Technologique des Microstructures	S. GAVARINI	UCBL-IPNL
Umr 5276	LGLTPE : Laboratoire de Géologie de Lyon	F. ALBAREDE	ENS/UCBL/CNRS
Umr 5307	LGF : Laboratoire Georges Friedel	A. FRACZKIEWICZ	ENMSE/CNRS
Umr 5306	ILM : Institut Lumière-Matière (fusion de LPCML, LPMCN et LASIM – 01/2013)	MF. JOUBERT	UCBL/CNRS

Partenaires universitaires du CLYM. Sont également associés les entreprises Science et Surface S.A. - Écully, NTN SNR - Annecy, et Constellium – Centre de recherches – Voreppe

De par son expertise, ses compétences et ses outils, **CLYM** est unes des plateformes membres de la Fédération nationale CNRS **METSA** (FR3507, www.metsa.fr): **M**icroscopie **É**lectronique en **T**ransmission et **S**onde **A**tomique. Impulsé par l'Institut de Physique du CNRS en 2009, ce réseau associe à ce jour 8 plateformes françaises disposant d'instruments uniques (microscopes électroniques ou sondes atomiques) qui sont ouverts à la communauté scientifique nationale comme un Grand Instrument : 2 appels à projets annuels permettent aux demandeurs de déposer des demandes d'expériences qui, une fois positivement expertisées par un comité de programme indépendant, sont financées par le CNRS et conduites sur les instruments des plateformes les plus appropriées. A court terme, le Ly-EtTEM sera le premier microscope environnemental corrigé ouvert au réseau METSA.



Réseau METSA en 2013



CLYM est enfin une composante importante de la 'Microscopie Lyonnaise', qui organisera le prochain Congrès Européen de Microscopie au Centre des Congrès de Lyon en 2016 (www.emc2016.fr). Cette conférence internationale, qui devrait attirer plus de 2000 participants, sera placée sous la responsabilité de la Société Française des Microscopies (SFµ, www.sfmu.fr) et sous les auspices de la Société Européenne de Microscopie : EMS (European Microscopy Society, www.eurmicsoc.org) et de la Fédération Internationale des Sociétés de Microscopie : IFSM (International Federation of Societies for Microscopy, http://lifsm.info/).