

TEM *in situ* et applications

Aïcha Hessler-Wyser
021/693.48.30.

Laboratoire de Photovoltaïque
PV-Lab

Objectifs du cours et des TP

- ✓ Comprendre le fonctionnement d'un SEM
- ✓ Comprendre le fonctionnement d'un TEM
- ✓ Comprendre la formation du contraste d'une image
- ✓ Savoir extraire l'information d'une image
- ✓ Savoir choisir la bonne technique pour l'information souhaitée

Autres??

Contenu

- Pourquoi *in situ*?
- Traction en SEM
- TEM environnemental
- Effet de T et du faisceau
- Effet du courant sur une cellule solaire
- Tomographie par rayons X résolue en temps

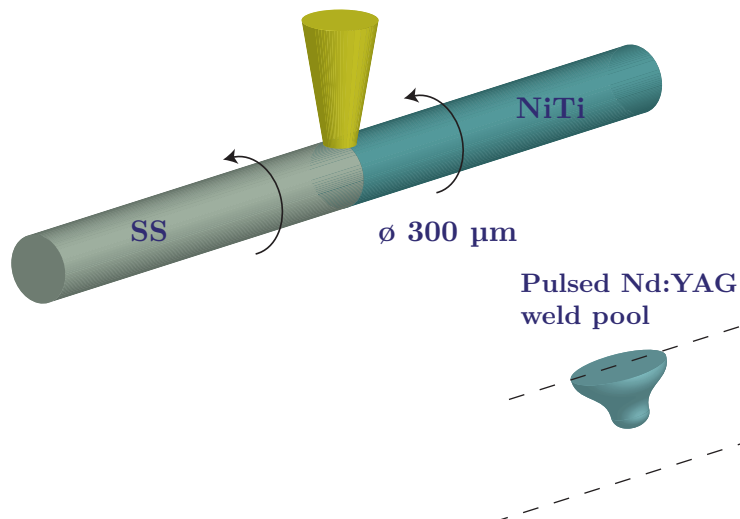
Pourquoi *in situ*?

- Observations microscopie: *post mortem*
- L'échantillon est **stoppé dans son évolution temporelle**, préparé et observé
- Pour observer un échantillon en fonction d'un paramètre, il faut réaliser un échantillon par valeur du paramètre (traction, T, atmosphère, irradiation, etc.)
- En microscopie *in situ*, on essaye de suivre l'évolution d'un échantillon pour un ou plusieurs paramètres.

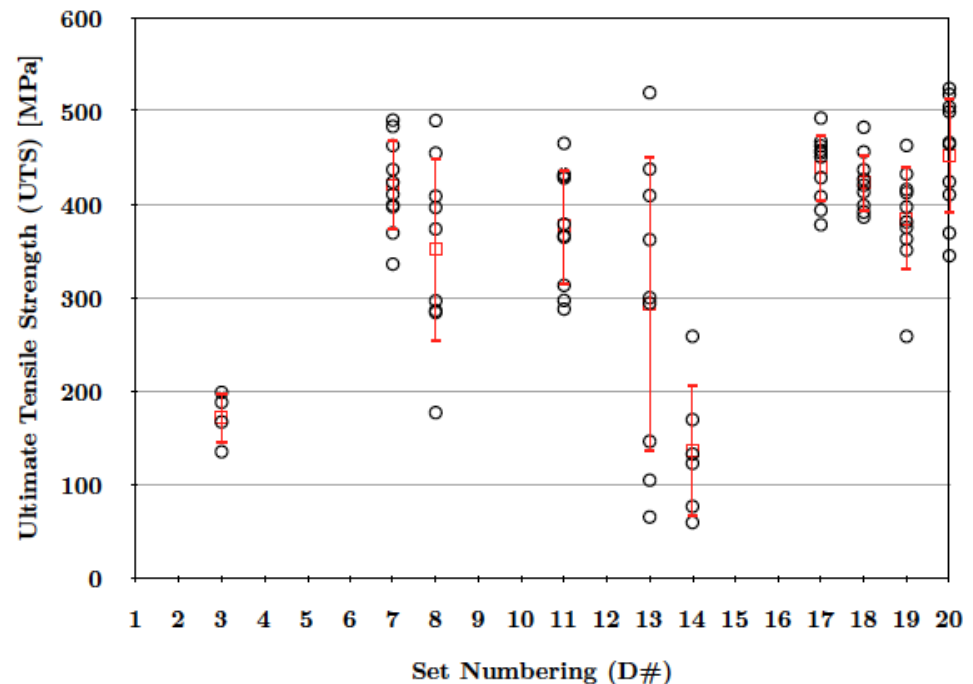
Traction *in situ* en SEM

Soudures de fils NiTi avec des fils en acier inox
Observation des soudures avant et après tests de traction

Comment faire pour "voir" l'état de la soudure pendant la traction?



Résultats de tension de fracture pour 20 soudures, plusieurs échantillons répétés



Observations post mortem

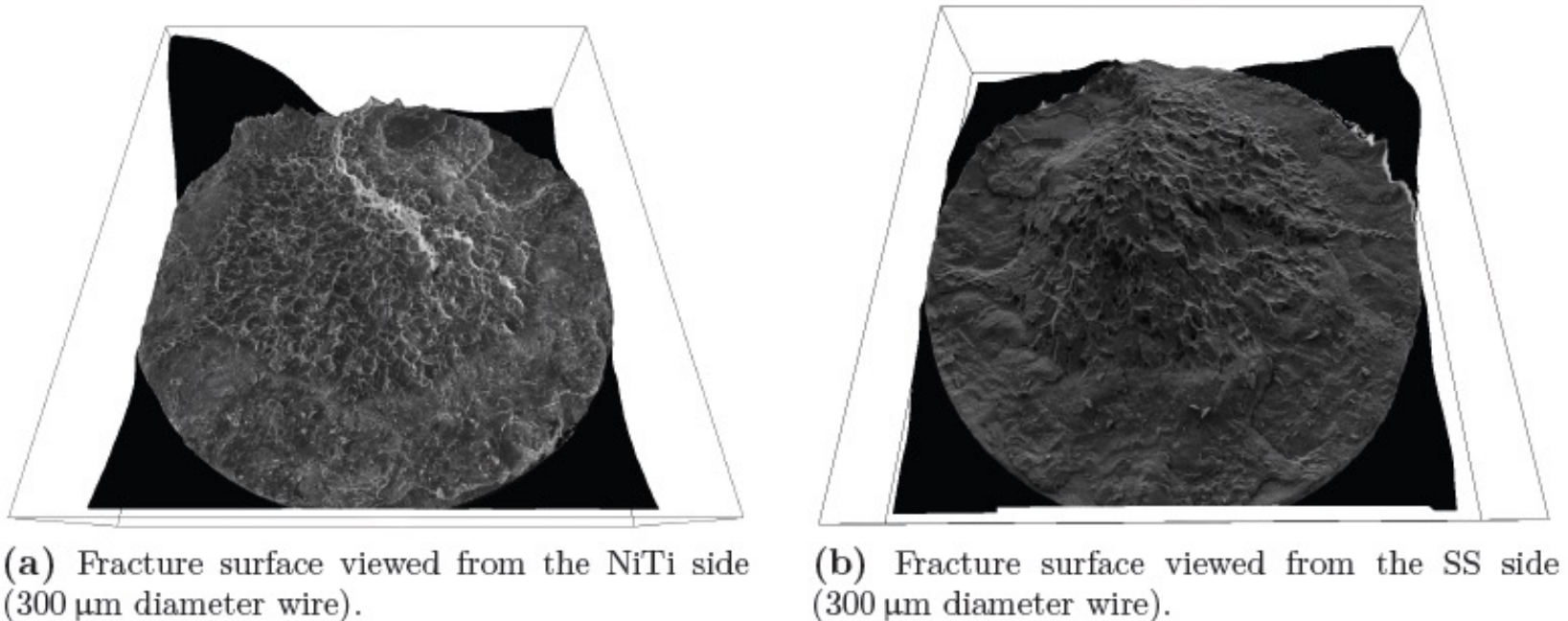
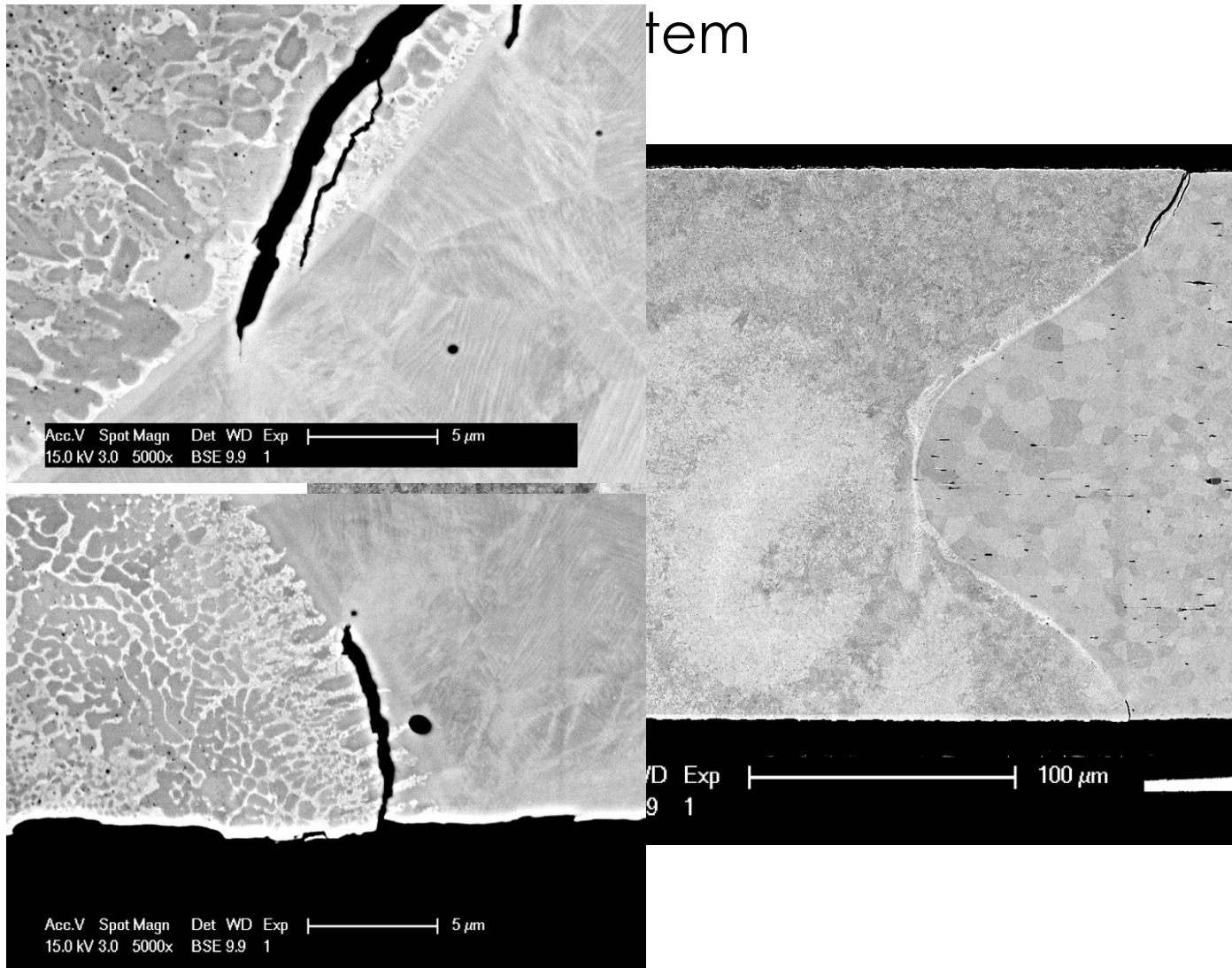


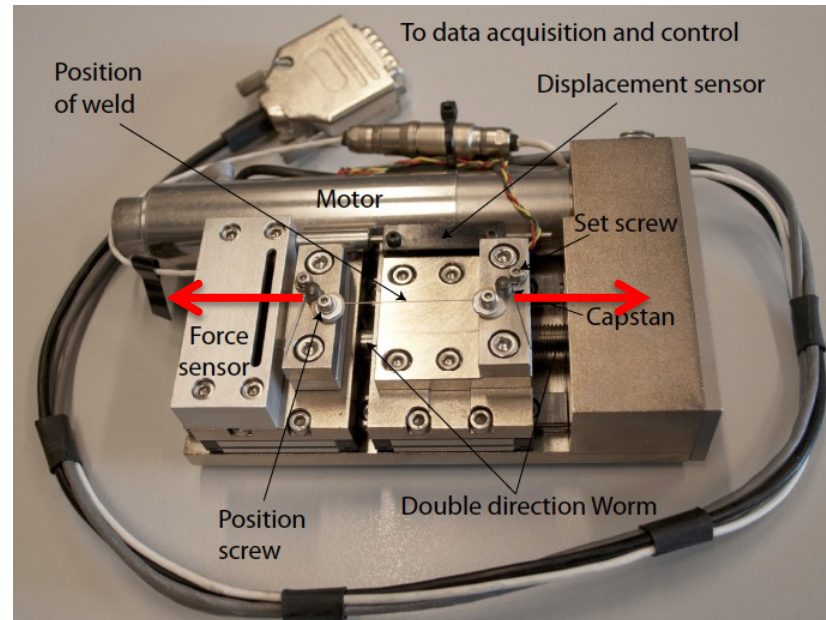
Figure 6.2: 3D reconstruction of both fracture surfaces showed a brittle rupture domain surrounding a ductile structure with characteristic microvoids in the center. The size of the box is 300 μm in the basic direction and around 60 μm in height.

Traction *in situ* en SEM

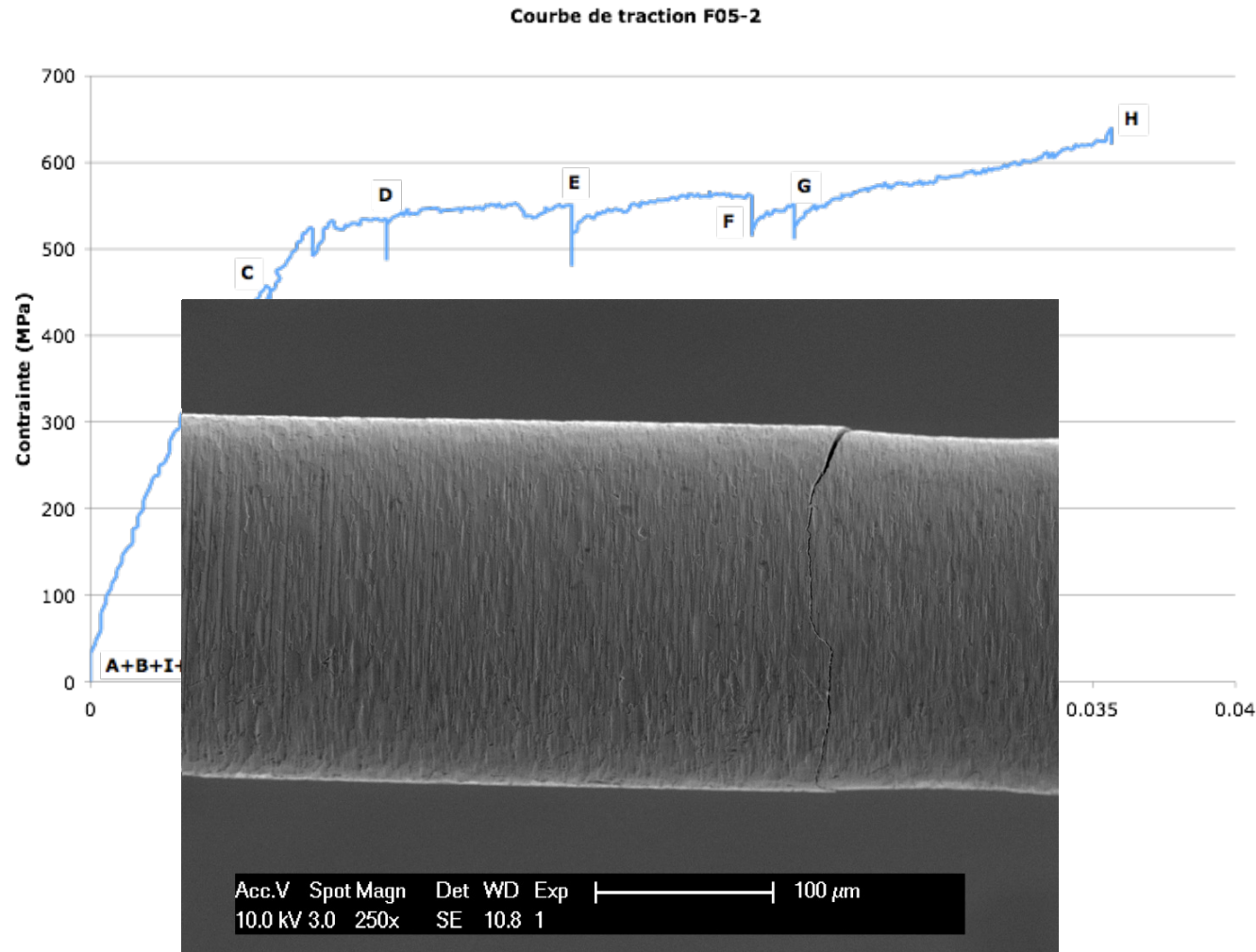


Platine de traction: mesure de la contrainte en fonction de la déformation

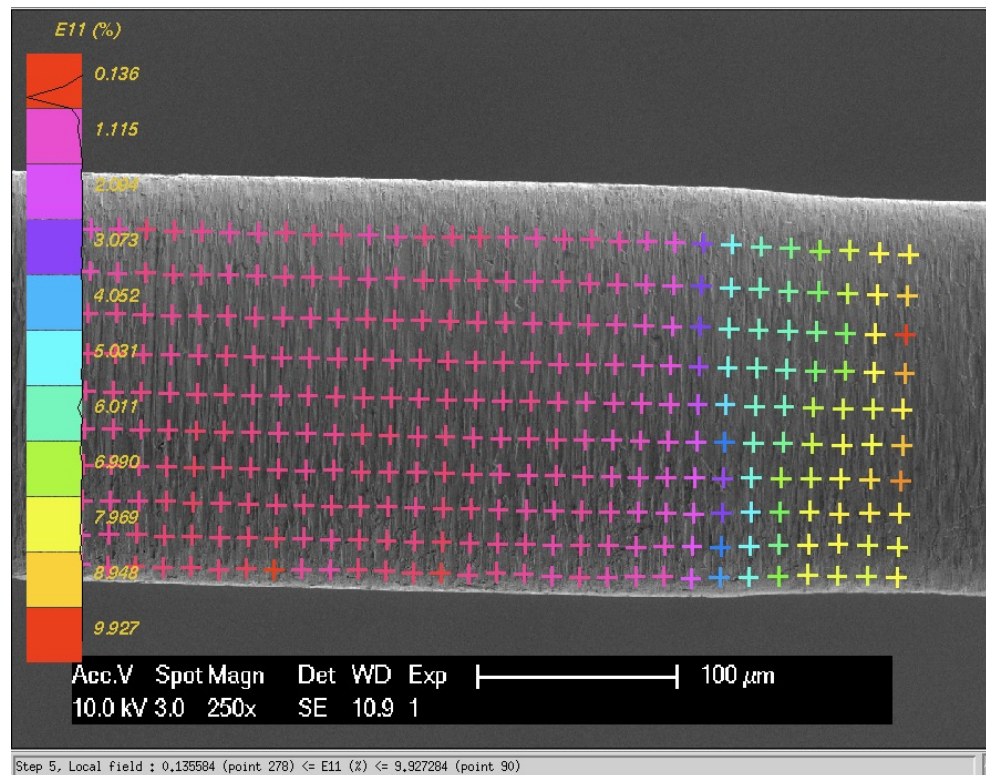
Observation simultanée de l'échantillon



Traction *in situ* en SEM



- Maillage de déplacements
- Calcul des déformations



Modèle de déformation

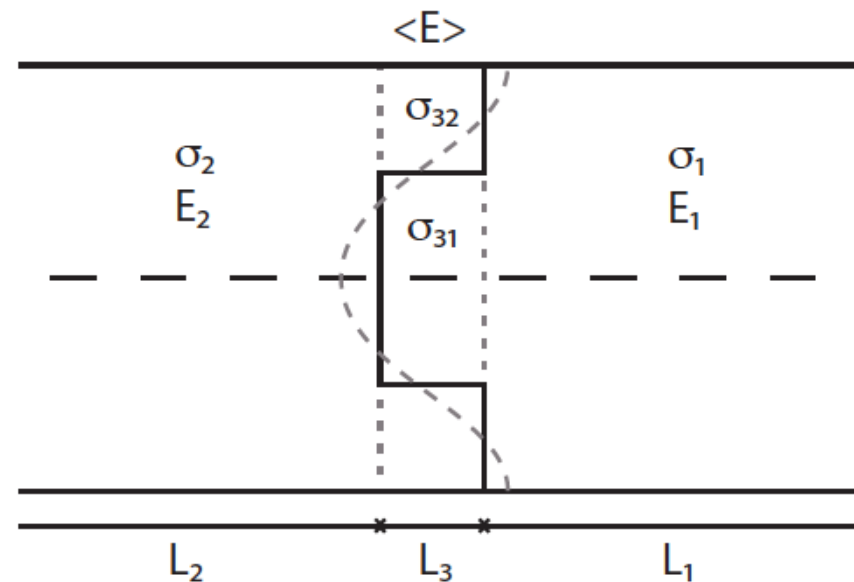


Figure 6.13: Composite model used for a simple stress distribution analysis between NiTi (domain 1) and (SS + weld) (domain 2).

TEM environnemental: SOFC

- Réaction électrochimique d'un fuel avec un gaz oxydant
- Une pile est la répétition d'éléments unitaires
- Une cellule + interconnection = un **repeat element**:

800 ° C

–Cellules à support anode

- NiO-YSZ
- Ni-YSZ pendant l'opération

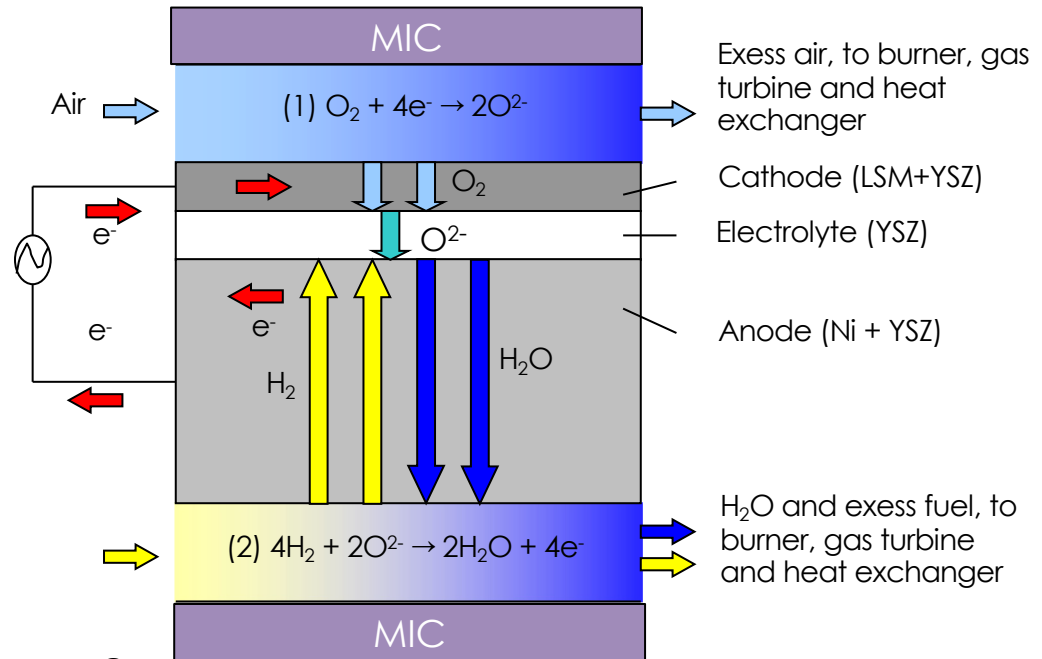
–**Electrolyte** fin YSZ

–**Cathode** YSZ + LSM

–Couche de collection de courant
LSM ou LSC

–Couche de **diffusion** de gaz (GDL)

–Interconnection métallique (MIC)
Fuel



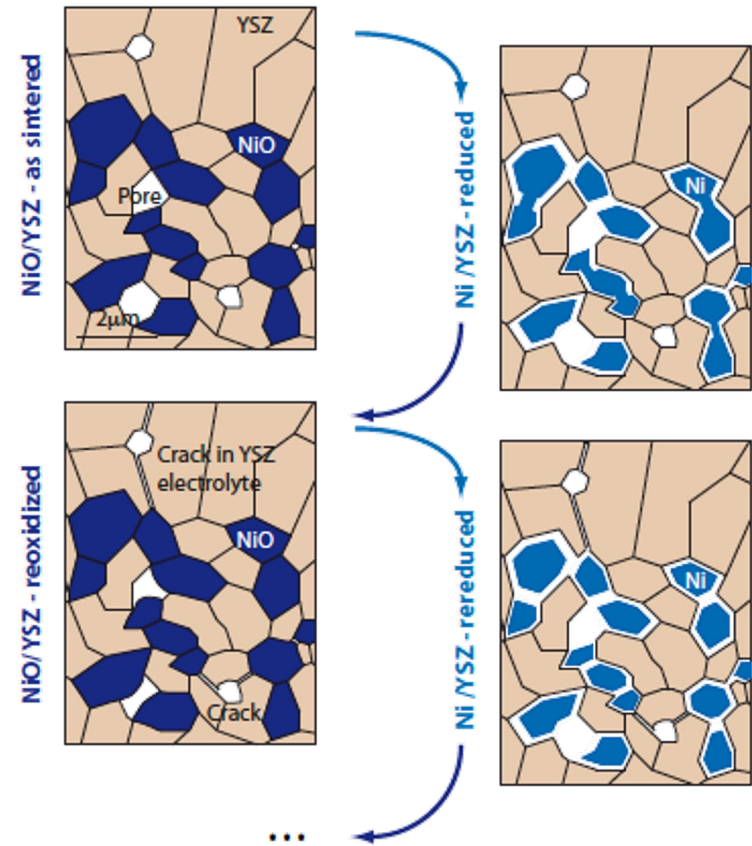
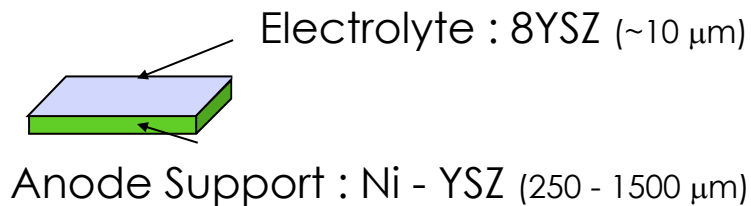
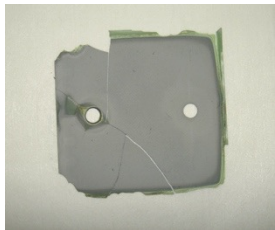
➡ **Mécanismes derrière les dégradation de performance?**

Les anodes NiO-YSZ sont instables lors d'un cycle réduction-réoxydation

$$\Delta V_{\text{oxidation}} = +71.2\%$$

$$\Delta V_{\text{reduction}} = -41.6\%$$

- Fissures dans l'électrolyte
- Perte de performance
- Porosité lors de la réoxydation
- Frittage et coalescence du Ni pendant la réduction



TEM environmental: SOFC

FEI TITAN E-CELL™ au Center for Electron Nanoscopy, DTU

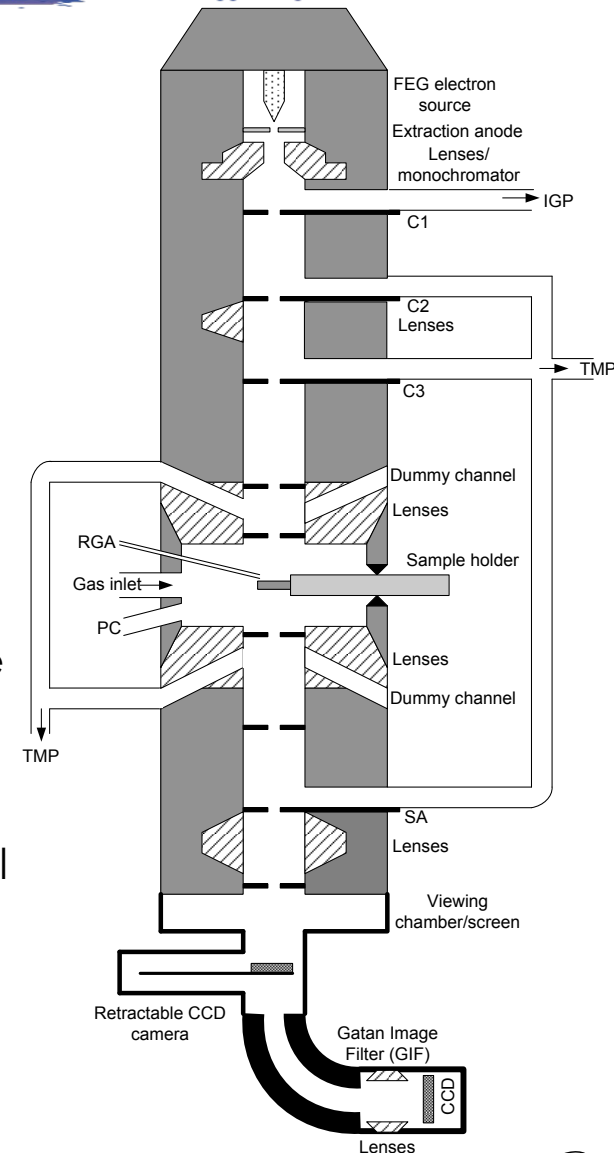
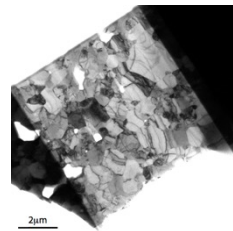
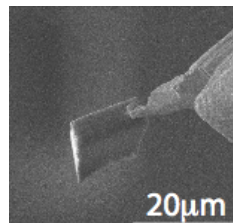
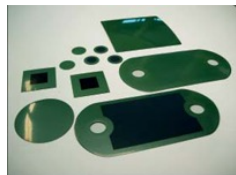
–Differential pumping apertures allow S/TEM gas experiments

- *In situ* reduction
- *In situ* reoxidation

–Tantalum sample holder (reduction only)

–Inconel sample holder (reduction and oxidation)

Apertures, turbomolecular pumps (TMPs) and ion getter pump (IGP) allow a gas pressure of up to ~ 15 mbar to be achieved at the position of the sample, while retaining an ultra-high vacuum ($<10^{-10}$ mbar) at the field emission gun (FEG) electron source. Other additional components of the ETEM include a plasma cleaner (PC) and a residual gas analyzer (RGA).



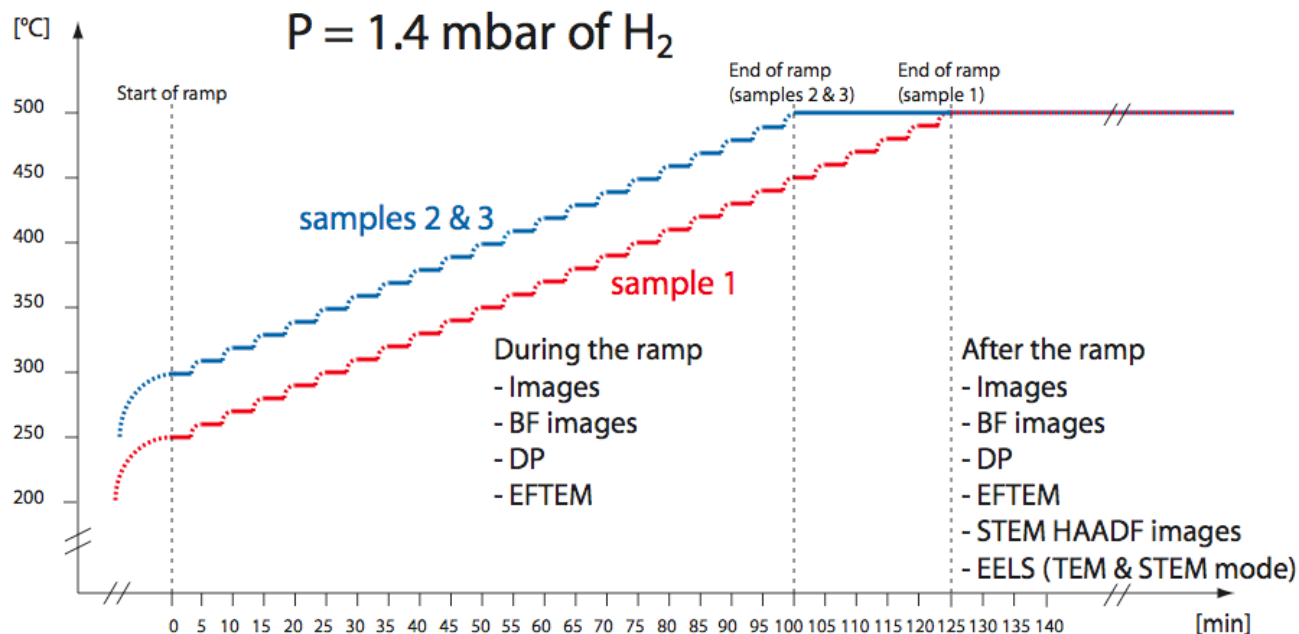
3 expériences sous 1.4 mbar d'H₂

–Rampe de température

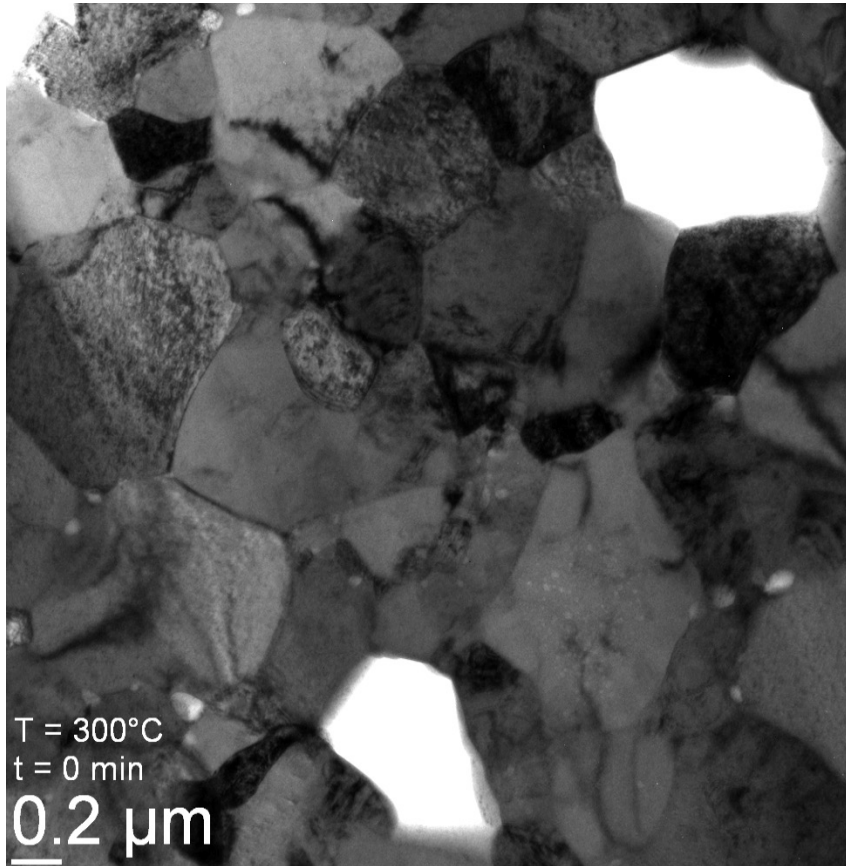
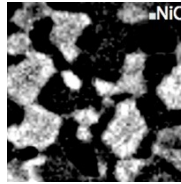
- La temperature augmente de 10° C par 5 minutes
- De 250° /300° C à 500° C

–Images bright field, clichés de diffraction, EFTEM, STEM HAADF, EELS

In situ reduction

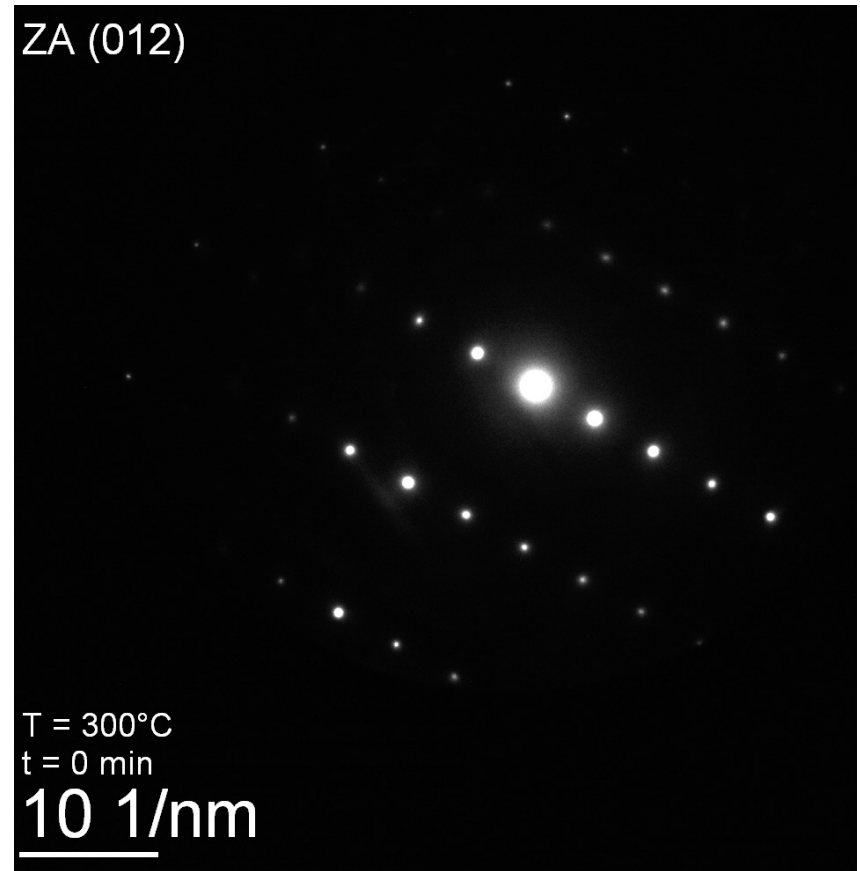


Images BF à 6300x
–Cartographie nickel EFTEM



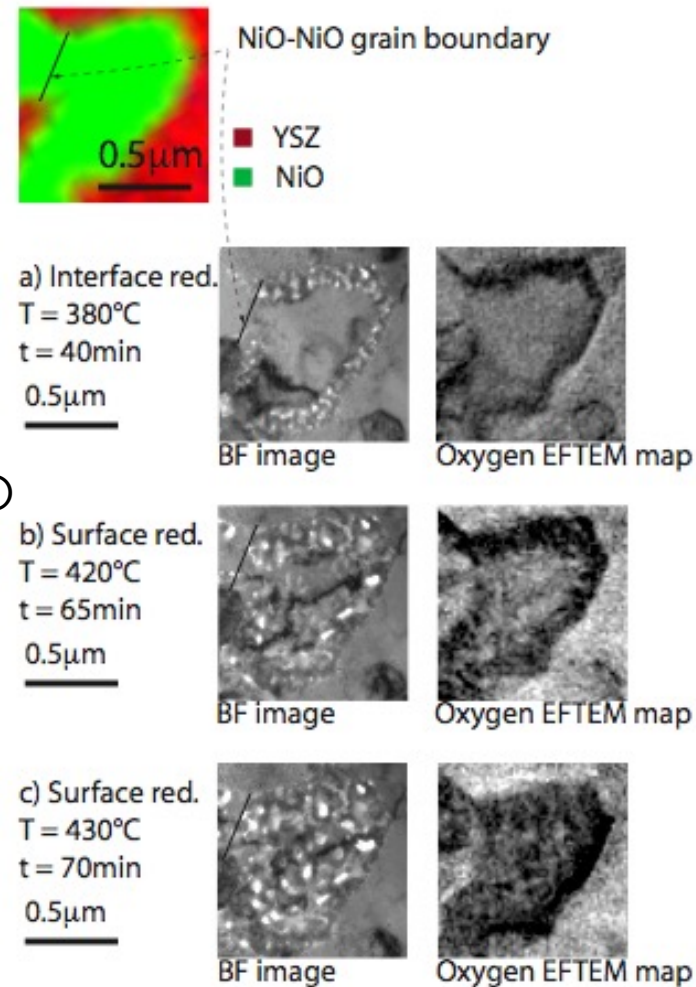
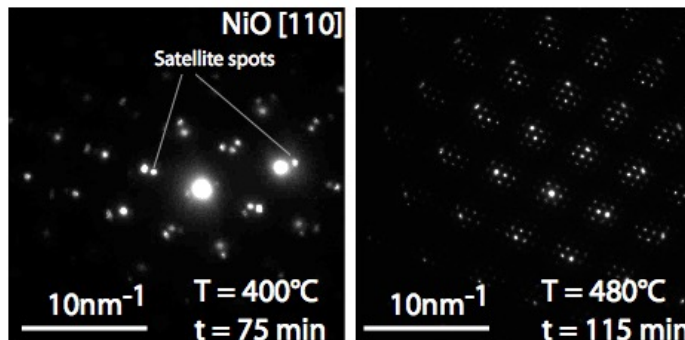
- Cliché de diffraction d'un grain NiO

ZA (012)

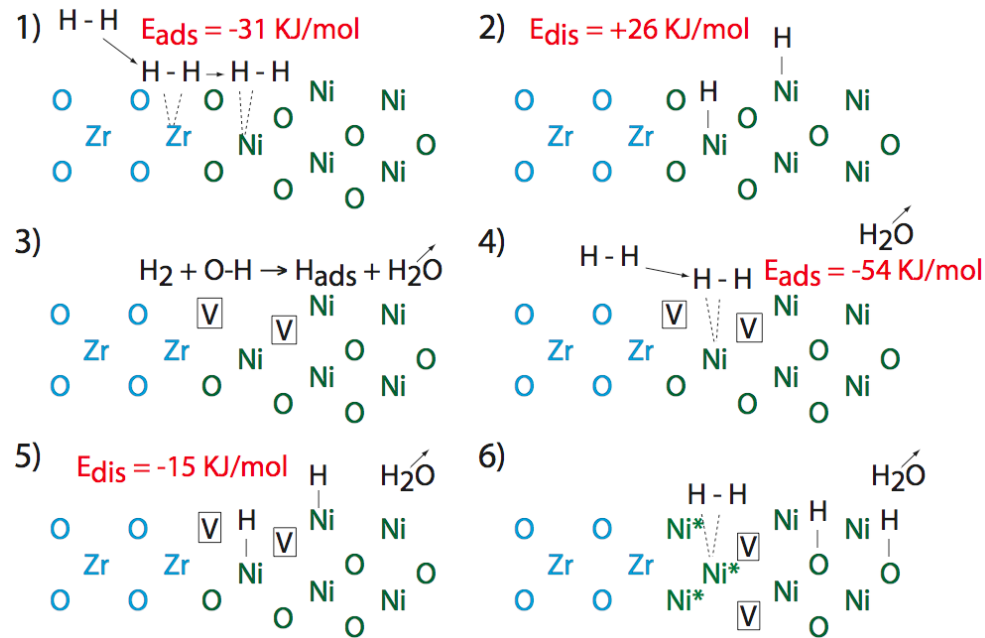


TEM environmental: SOFC

- Réduction
 - Compression de volume de 40%
- Création de nanoporosité intergranulaire
- La réaction commence aux interfaces NiO-YSZ à 330° C
- Réduction aux surfaces libres à 420° C
- Croissance épitaxiale du Ni métallique sur NiO
 - Spots satellite - double diffraction
 - $a_{\text{NiO}} = 0.418 \text{ nm}$ et $a_{\text{Ni}} = 0.368 \text{ nm}$
 - Pas de spots satellites pour le Ni pur



Réduction initiée aux interfaces NiO-YSZ à 330° C



YSZ transmet les espèces actives (H_2)
Initiation de la réduction

Désorption d'eau
Création de lacunes
Nouveaux sites d'adsorption: Ni adjacent aux lacunes d'oxygène
Création d'amats de Ni clusters à l'interface
Réaction autocatalytique

Les lacunes coalescent en cavités en direction du centre des grains de NiO

Réduction du NiO par les surfaces libres à 420° C $n_s = Ne^{-\Delta H / 2RT}$

–Assez de génération thermique des lacunes d'oxygène à la surface

•Nombre d'équilibre n_s , N nombre total de site cations & anions, différence d'enthalpie ΔH

–Energie d'activation de réduction du NiO $E_a = 96.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, Jankovic et al.

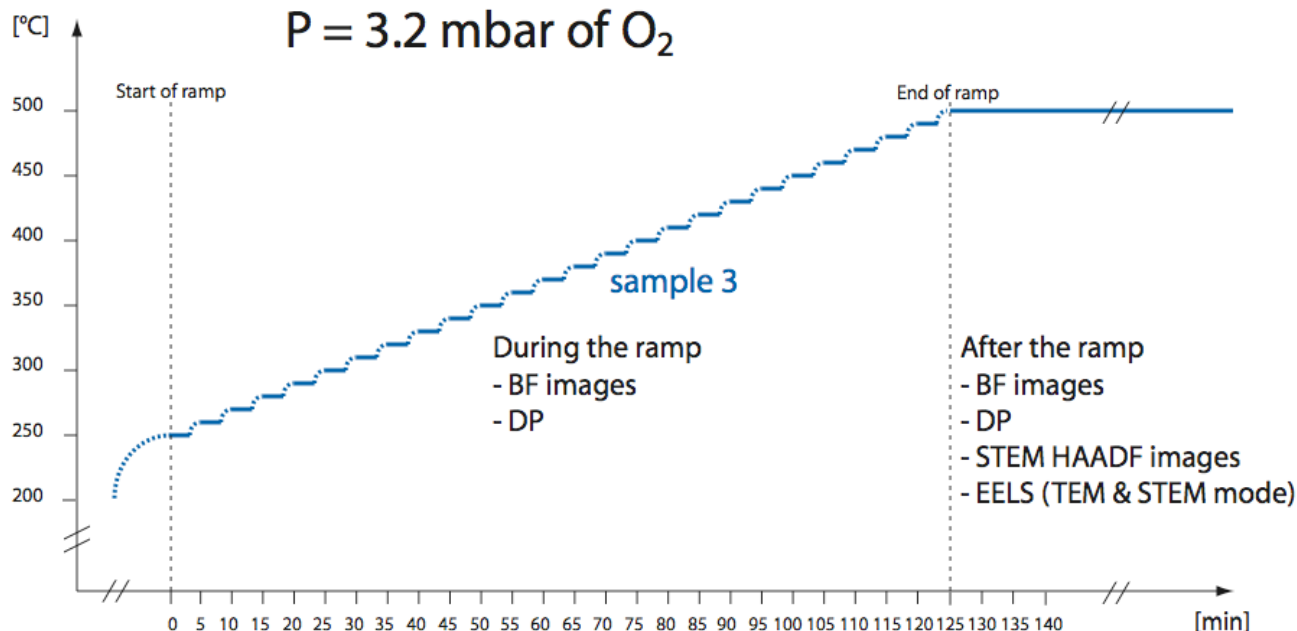
Réoxydation: 1 expérience sous 3.2 mbar d'O₂

–Rampe de temperature

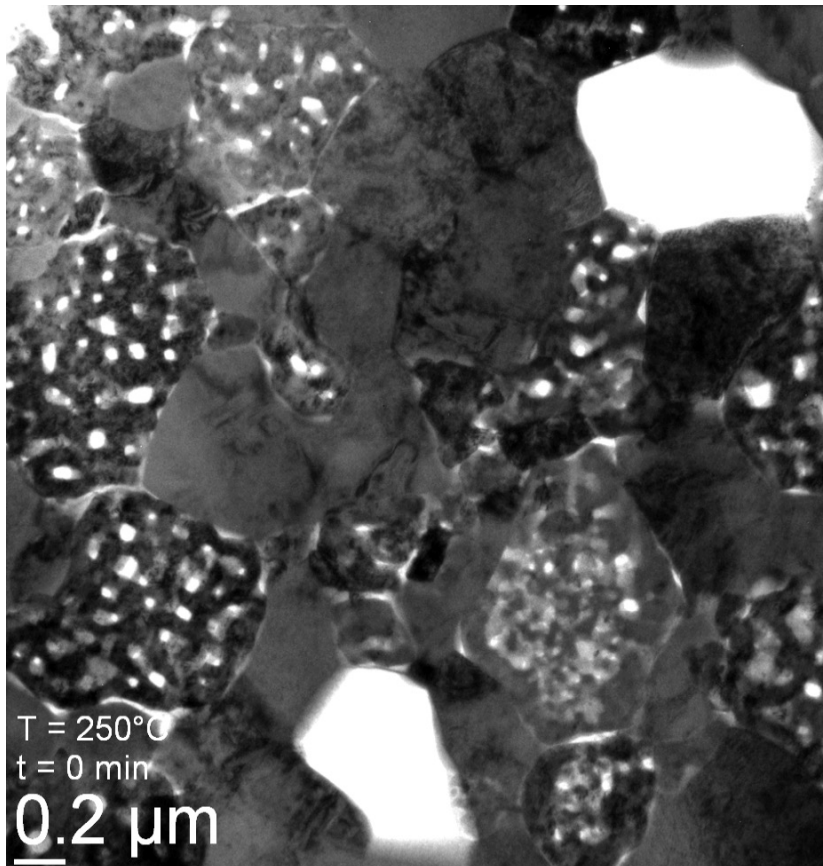
- Temperature augmente de 10° C par 5 minutes
- De 250° C à 500° C

–Images bright field, clichés de diffraction, STEM HAADF, EELS

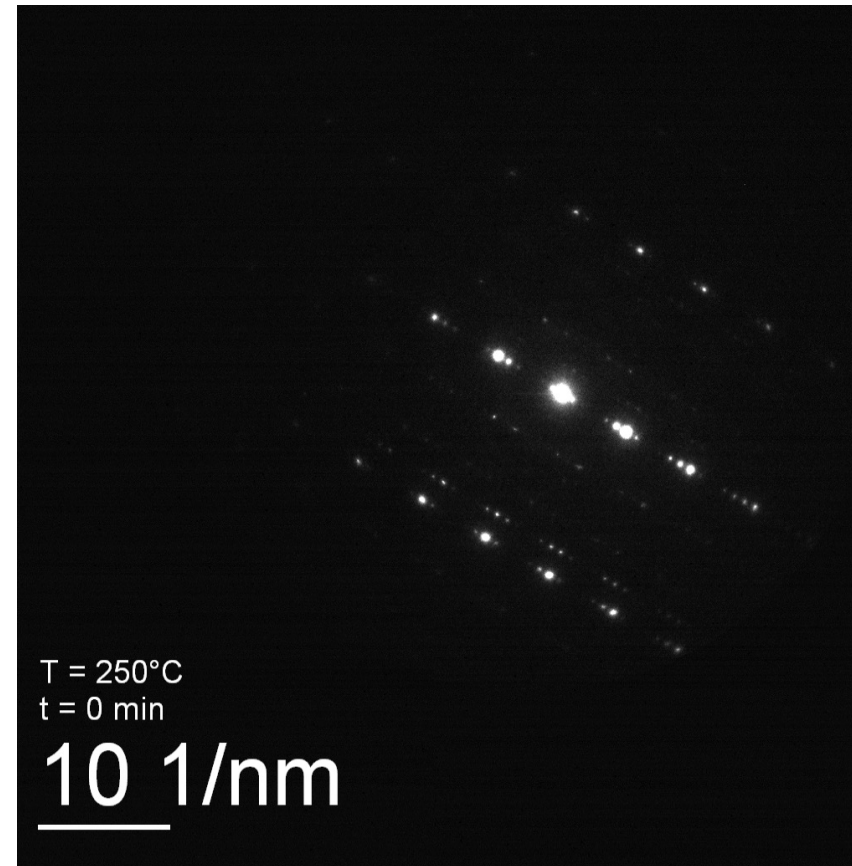
In situ reoxidation



Images BF à 6300x



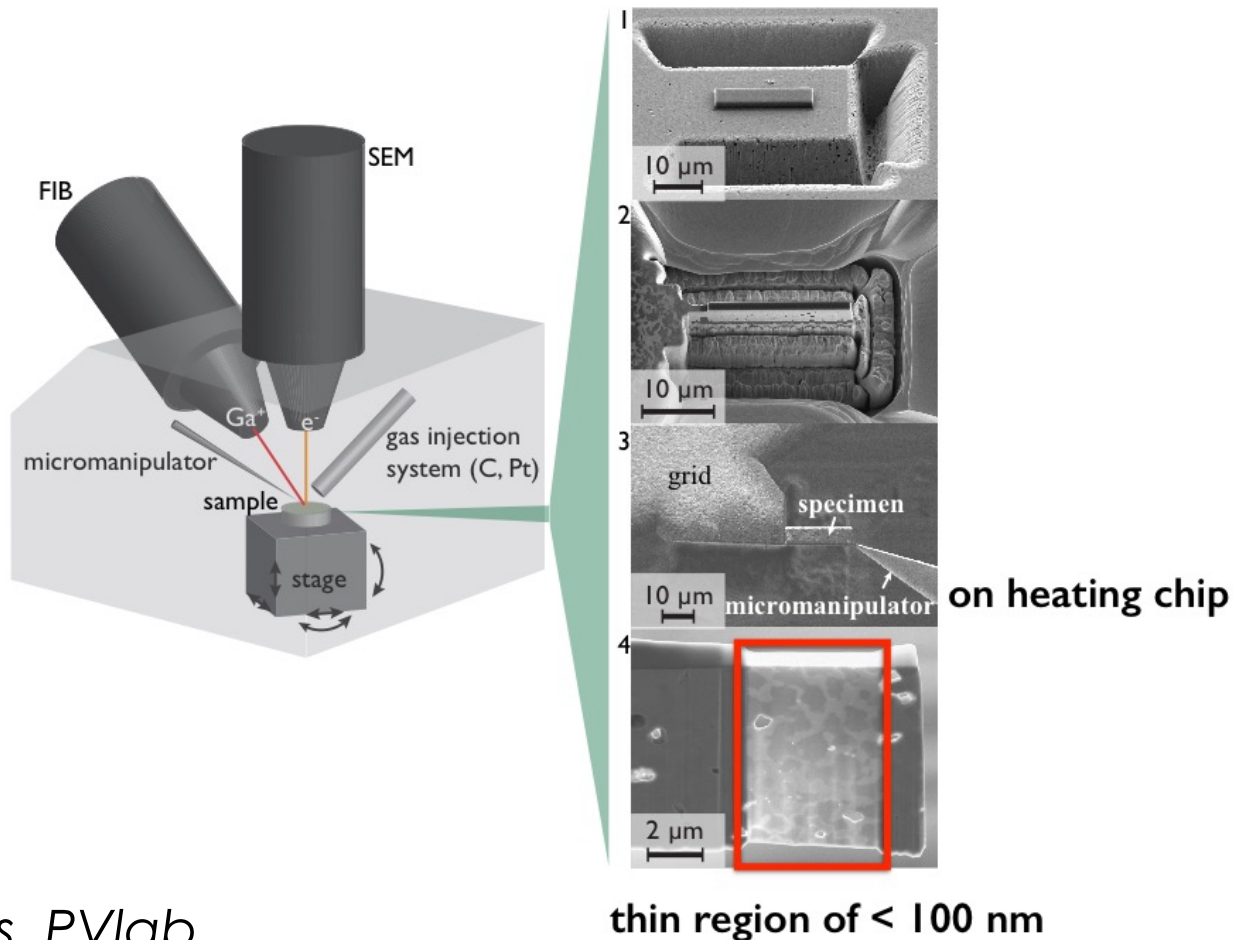
- Clichés de diffraction



Chauffage in situ de Zn-Sn-O (ZTO)

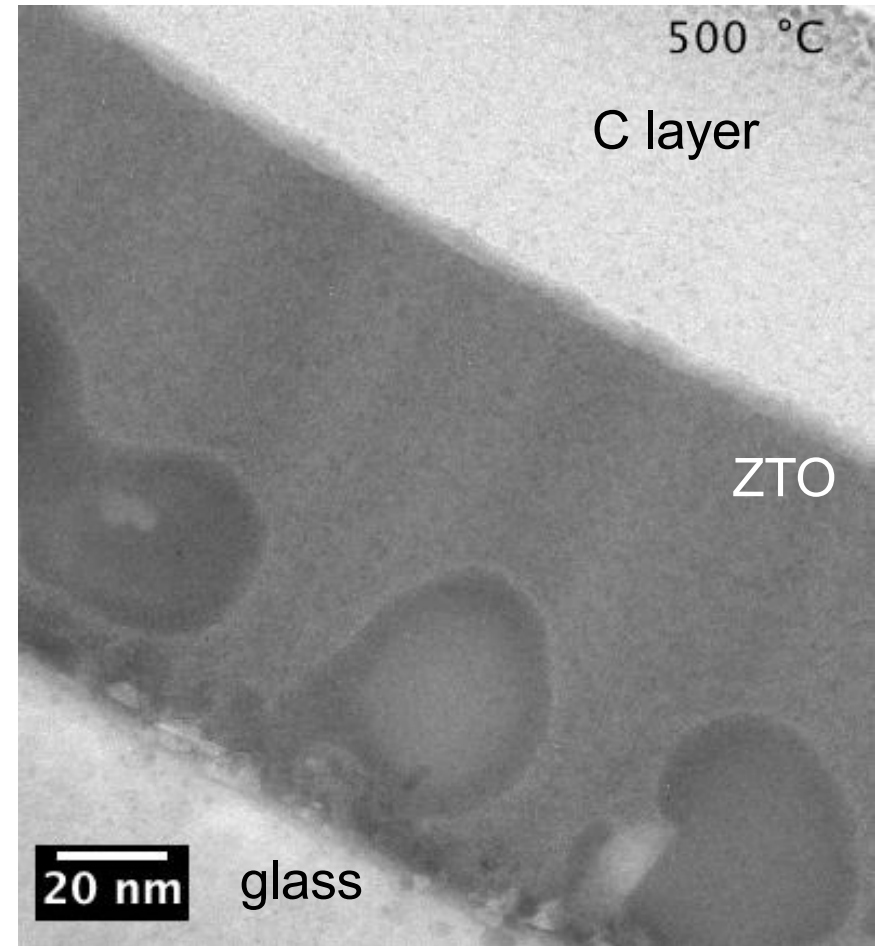
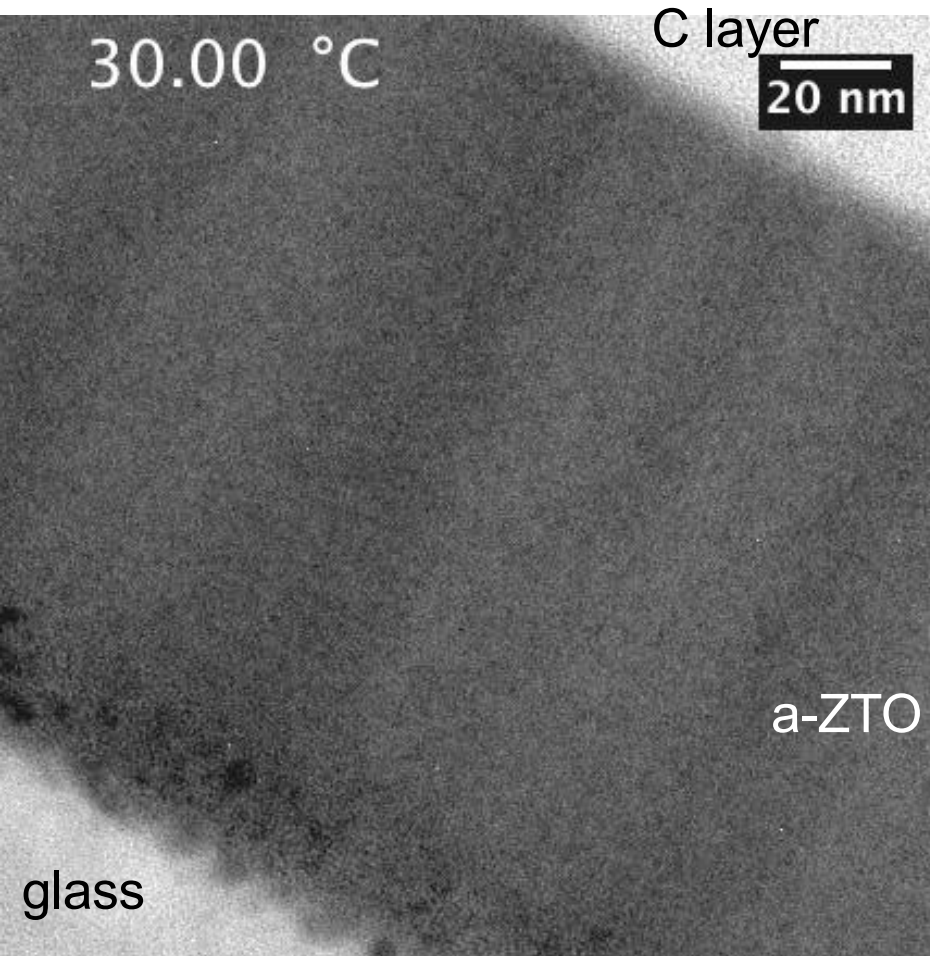
Q. Jeangros, PVlab

Préparation de l'échantillon par FIB

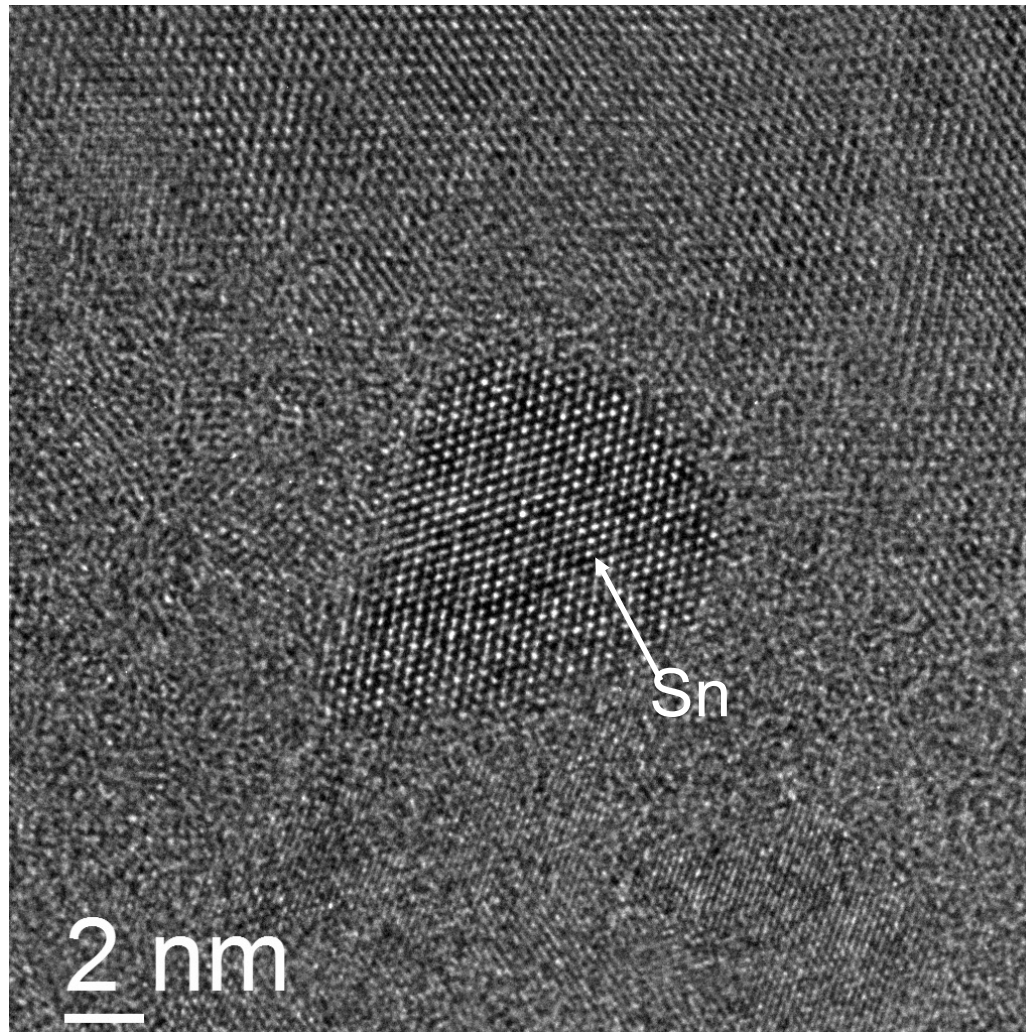


Q. Jeangros, PVlab

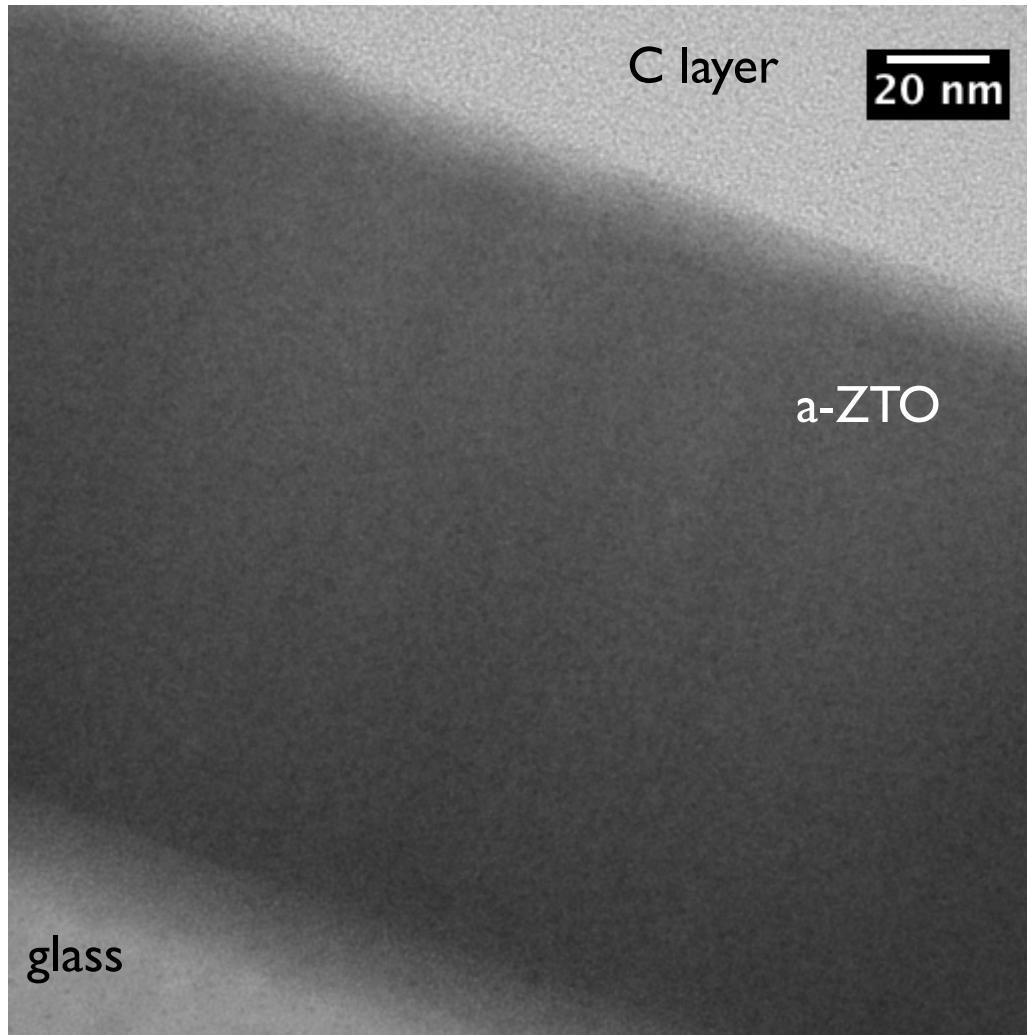
In situ heating of FIB-prepared ZTO up to 500 °C



Post-heating HRTEM



Post-heating TEM



- **still amorphous where not illuminated**
- **electron beam induced phase change due to substrate...**
- **sample preparation!!!**

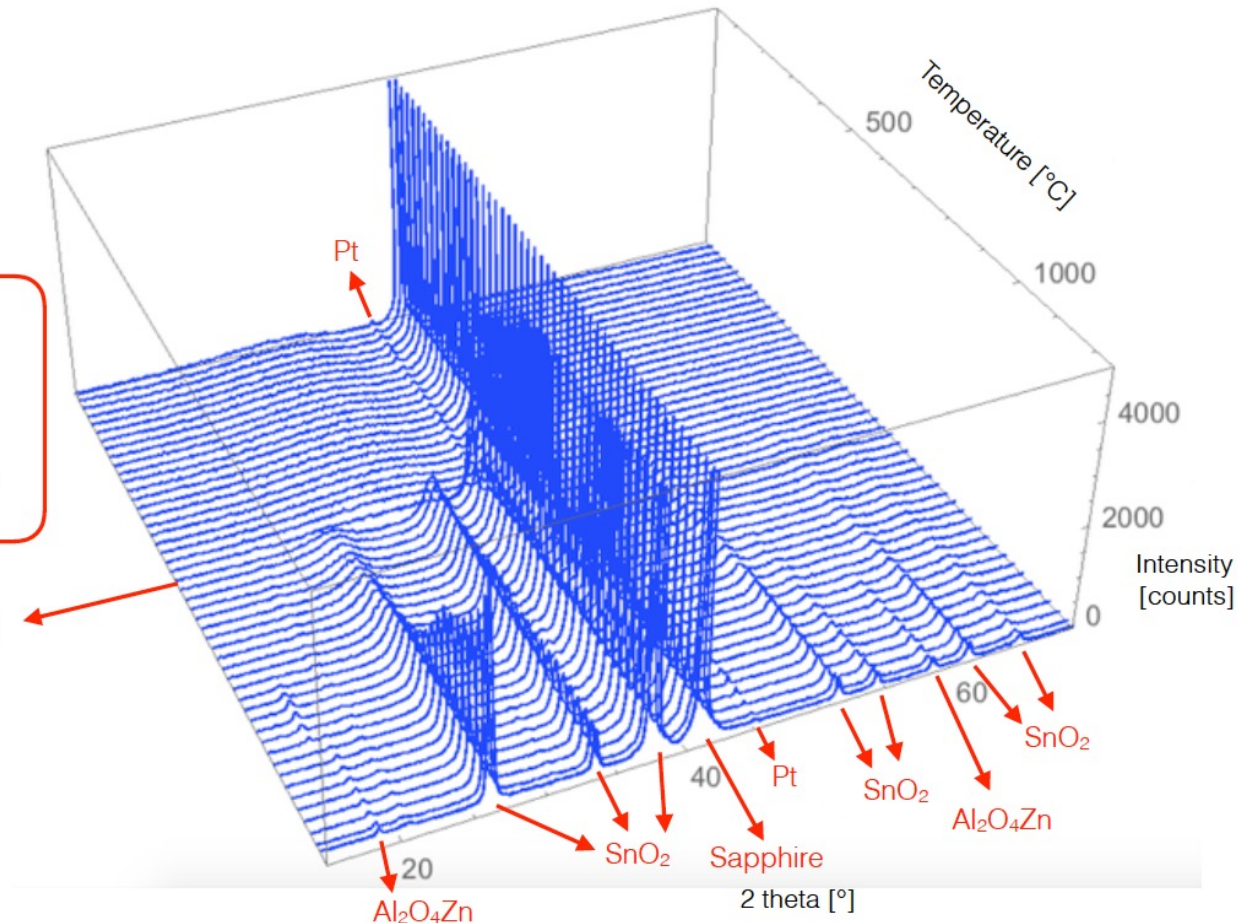
In situ XRD

In situ X-ray Diffraction

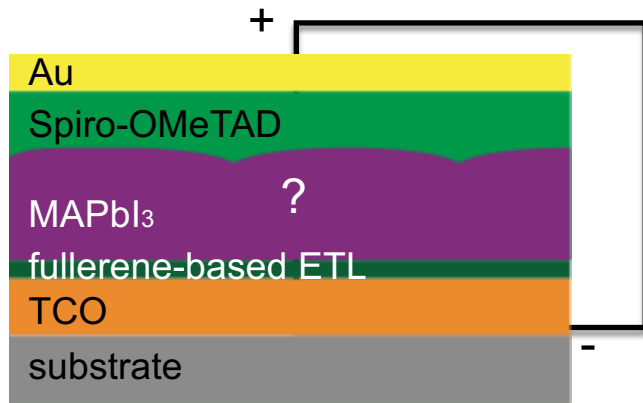
Substrate: Sapphire
 Starting temperature: 25°C
 Final temperature: 1240°C
 Atmosphere: air
 Annealing rate: 4.9°C/min

Presence of amorphous shoulder
 Crystallization: 535°C
 Appearance of SnO₂ rutile phase
 Al₂O₄Zn phase: interaction zinc-substrate

Crystallization: 535°C

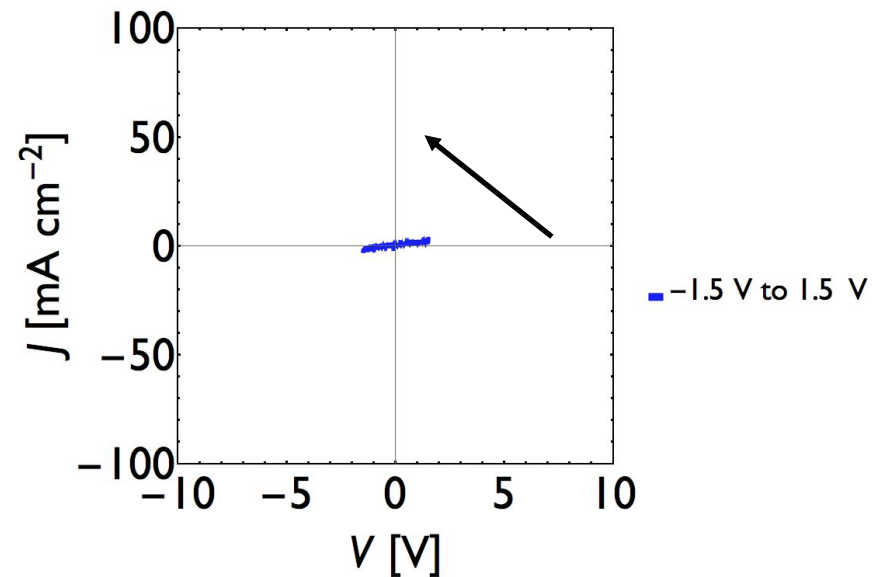
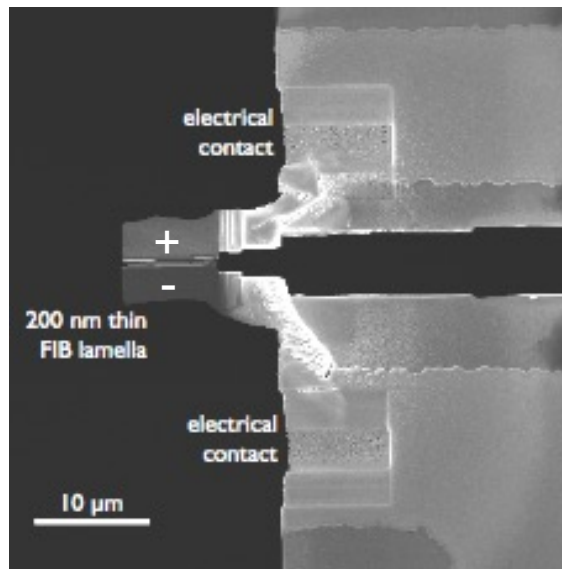


Perovskite solar cell under electrical bias



FIB lamellae
contacted to MEMS
biasing chips

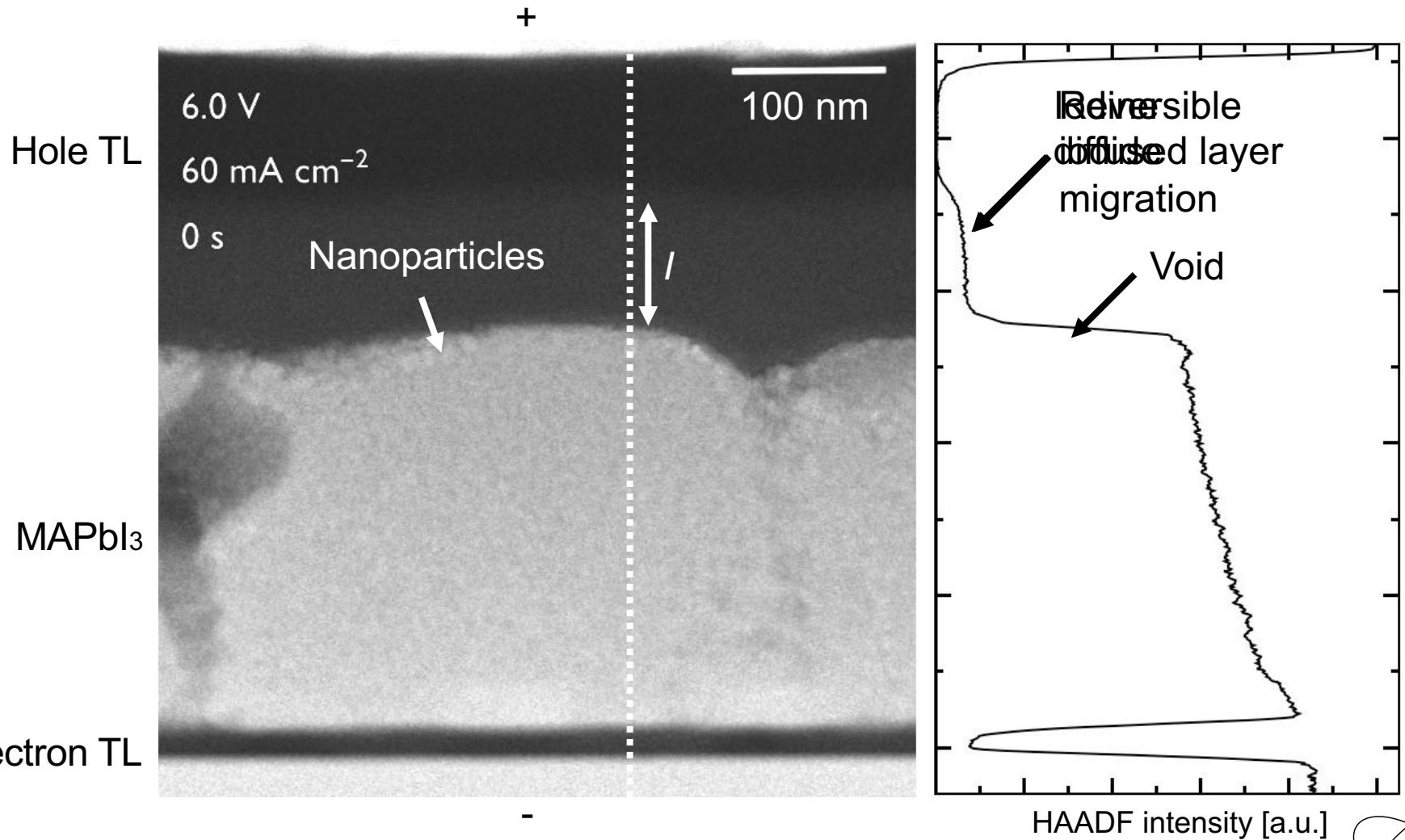
Changes in electrical properties
 ▶ Cell microstructure?



Q. Jeangros, et al. Nano Letters 2016, 16, 7013-7018

Perovskite solar cell under electrical bias

Positive bias on HTL



TomoX: résolution en temps

Besoin de connaître l'évolution temporelle, pour des temps courts.

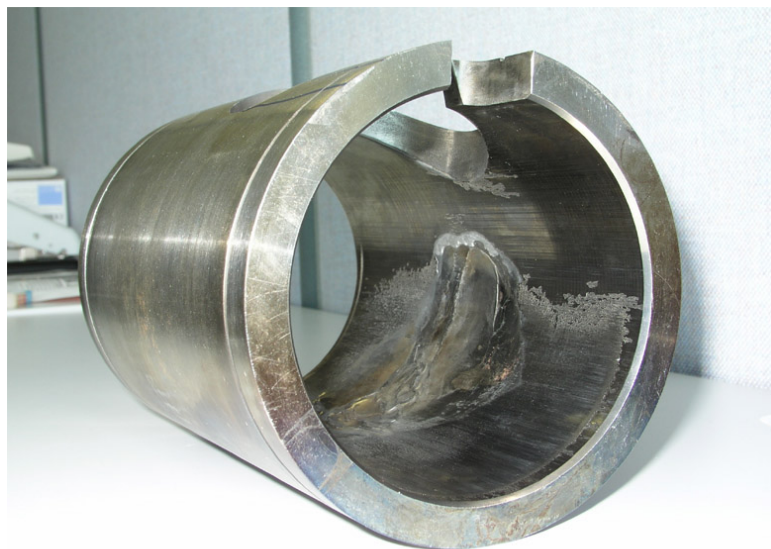
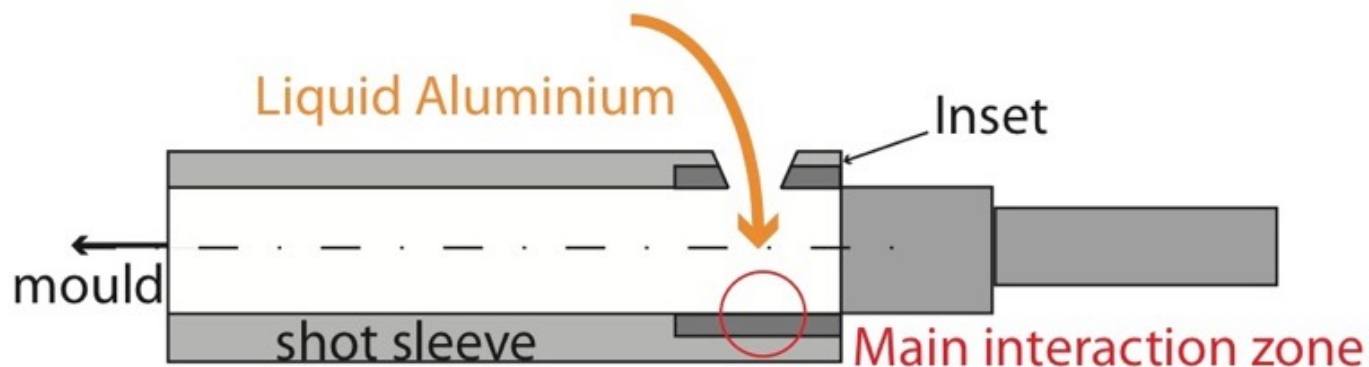
Observations post-mortem permettent d'avoir des "photos" à des temps donnés => beaucoup d'échantillons!!

Tomographie par rayons X permet

Etude de phénomènes transitoires dans les matériaux

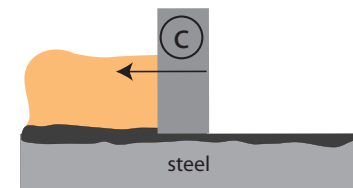
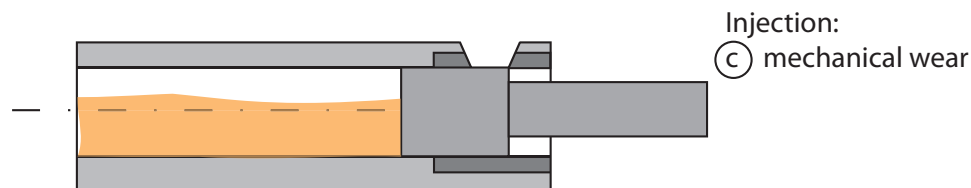
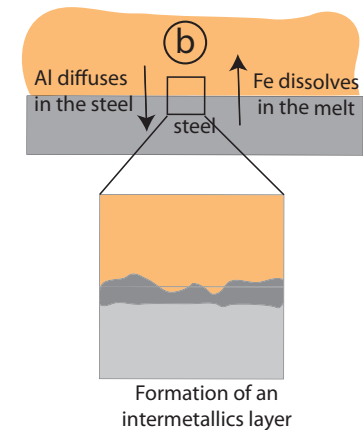
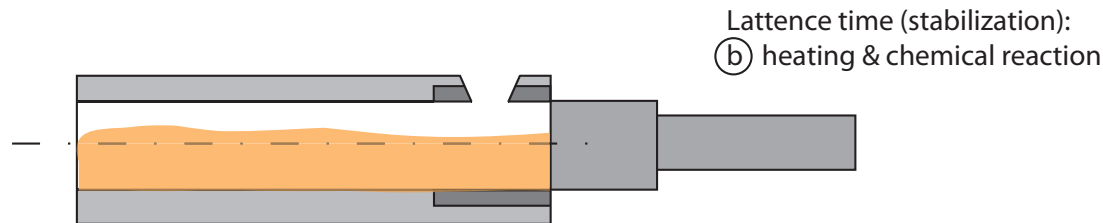
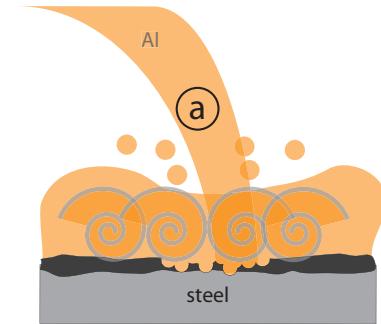
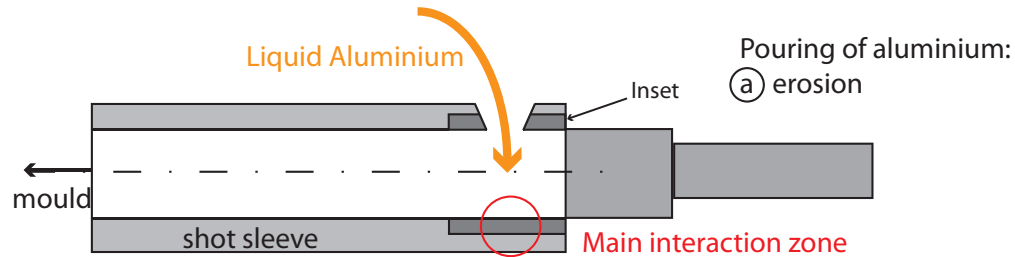
TomoX: résolution en temps

Cylindres d'injection d'Al liquide: corrosion



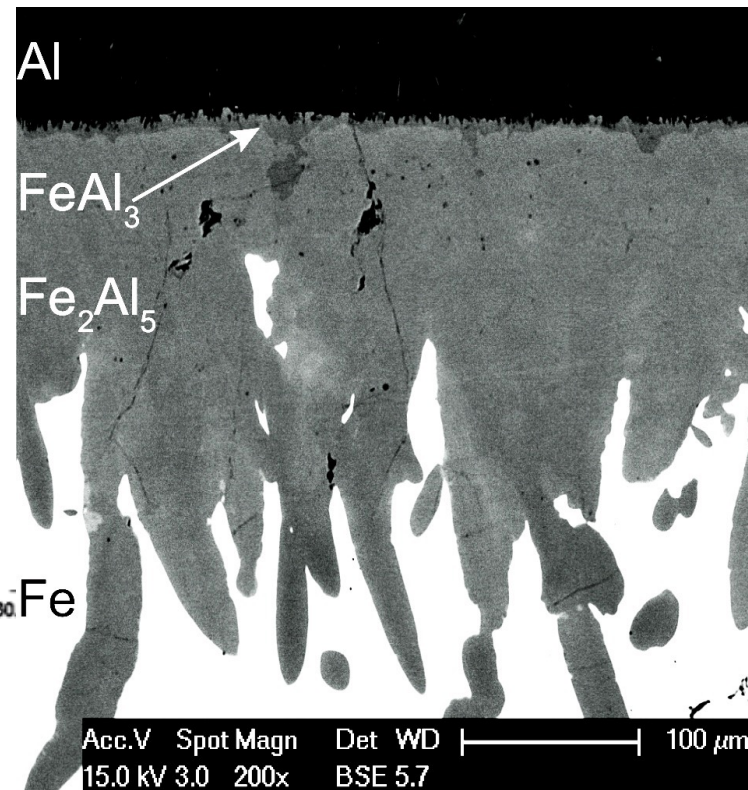
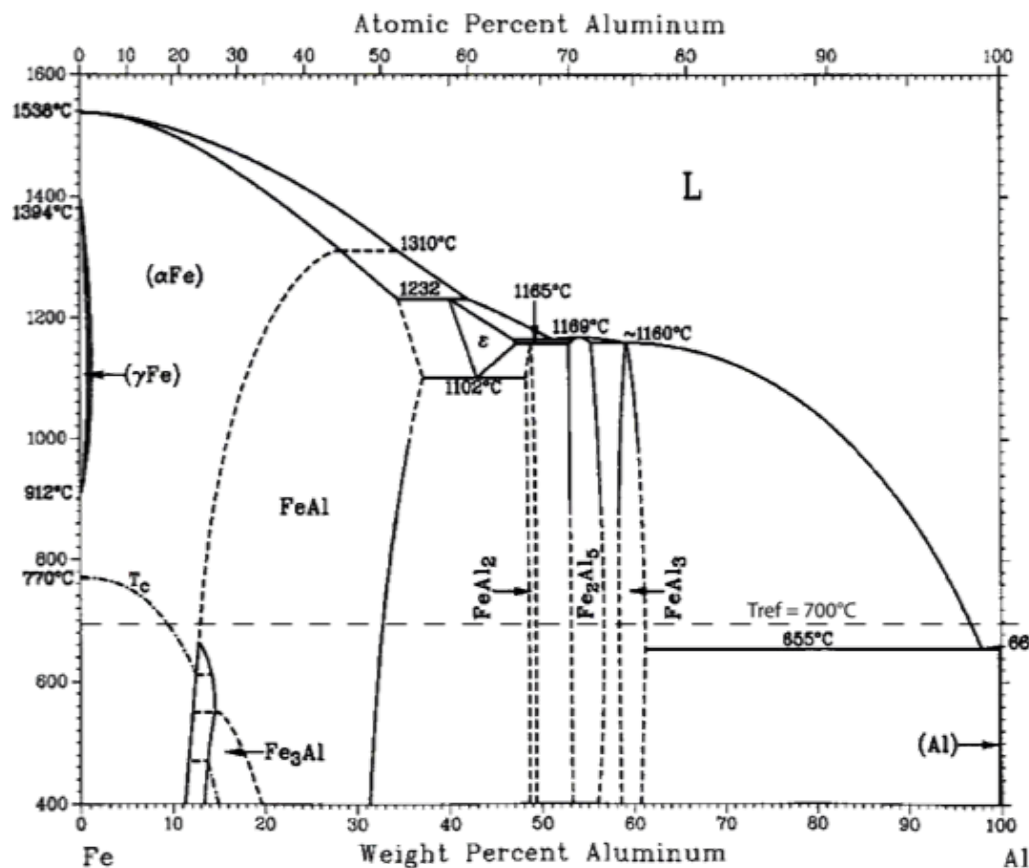
Worn inset after few thousand cycles

TomoX: résolution en temps



TomoX: résolution en temps

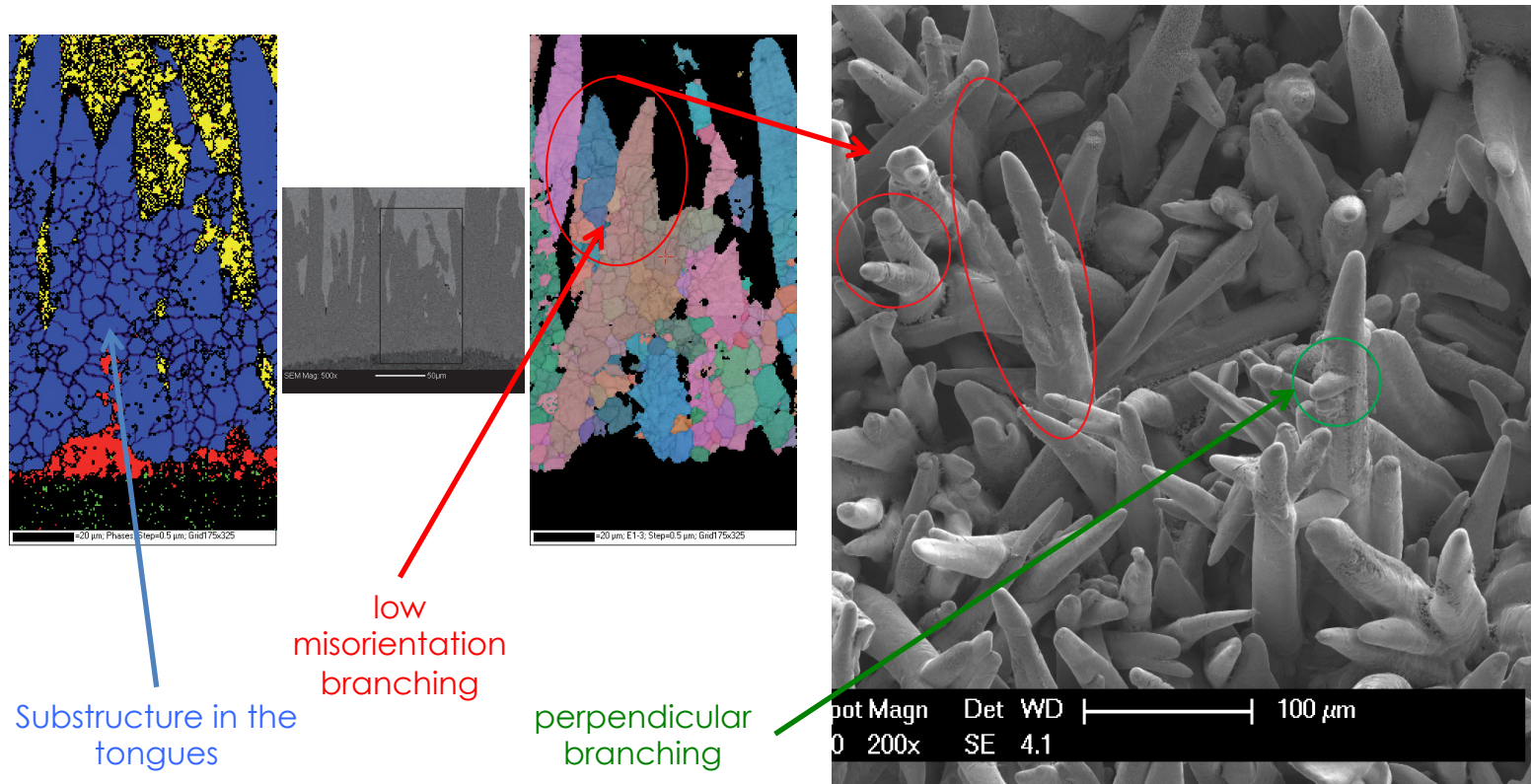
Couples de diffusion Al-Fe



T.B. Massalski and U.R. Kattner. Binary alloy phase diagrams.
ASM International, Materials Park, OH, 1990.

G. Pasche, A. Hessler-Wyser, and R. Schaeublin, poster,
MSE conference Darmstadt, Germany, 2010.

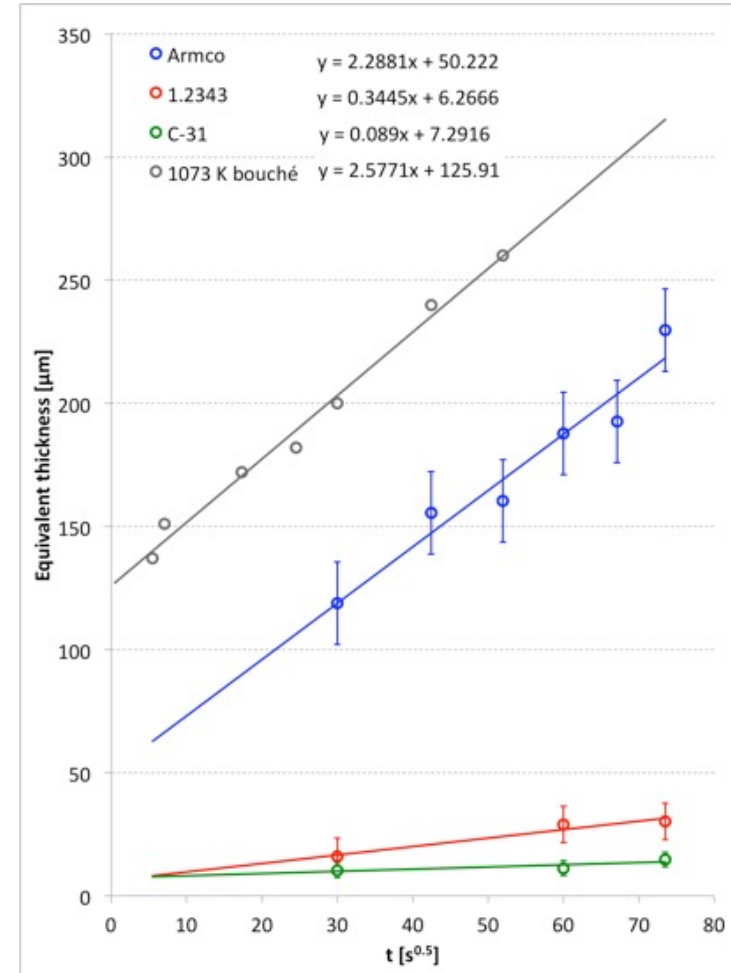
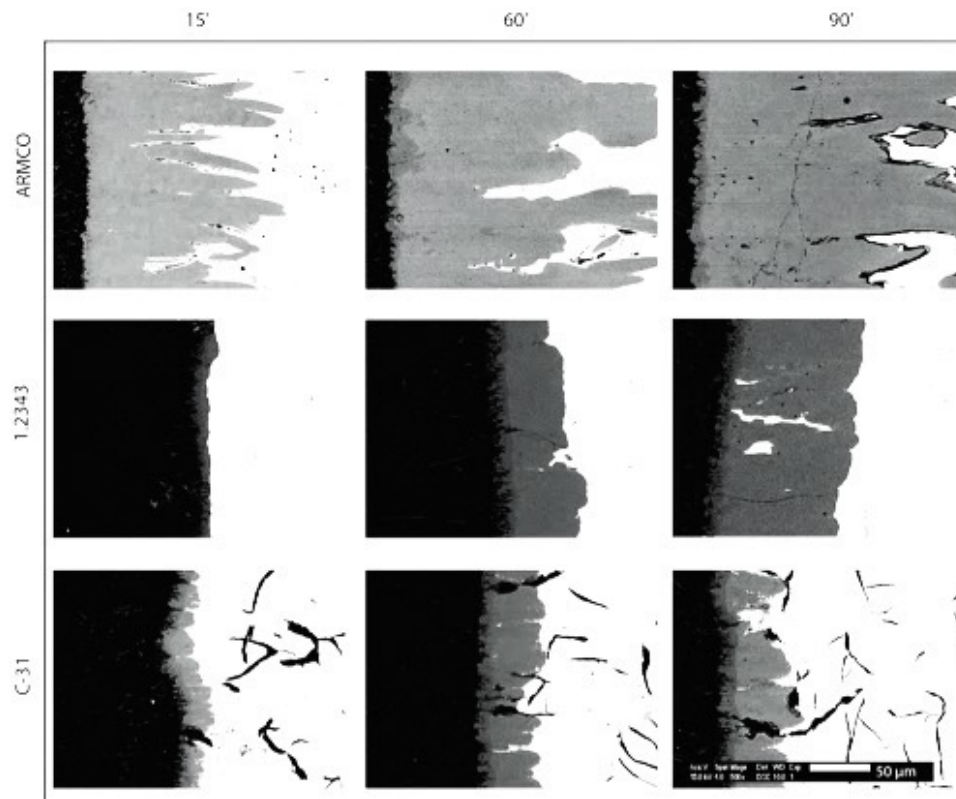
Morphologie: structure et embranchements



Sample E8: 15' 973 K EBSD map

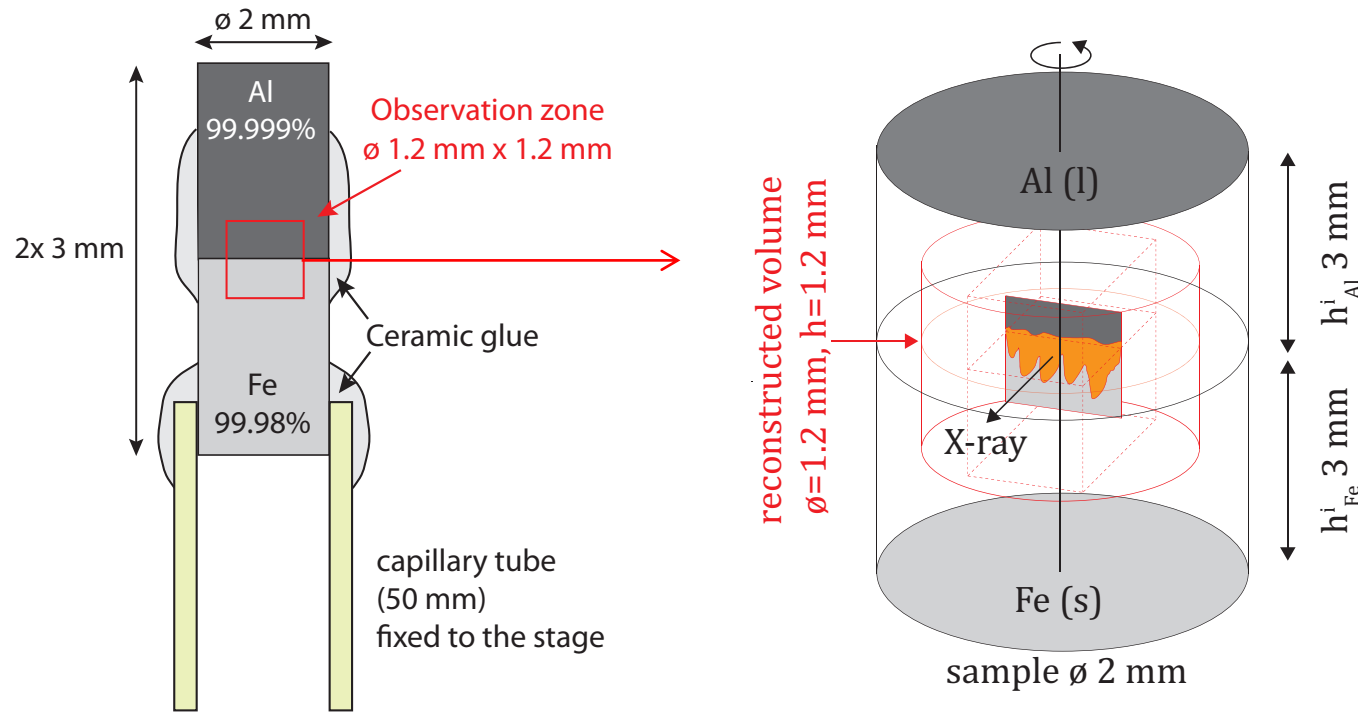
Sample E10: 90' 973K SEM observation of chemically etched samples

Cinétique de la couche Fe_2Al_5

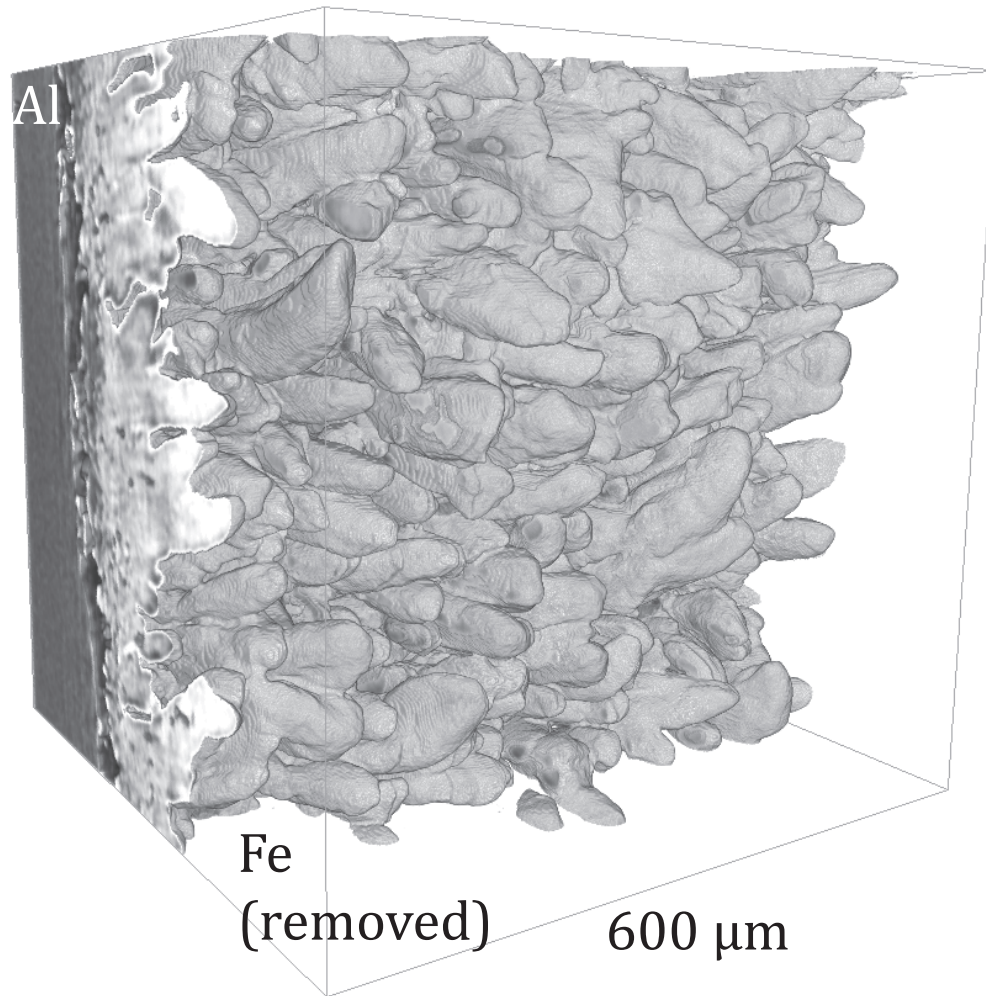


Il manque l'information en t !!

Principe tomographie



One acquisition every 2 minutes
voxel size $1.2 \times 1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^3$

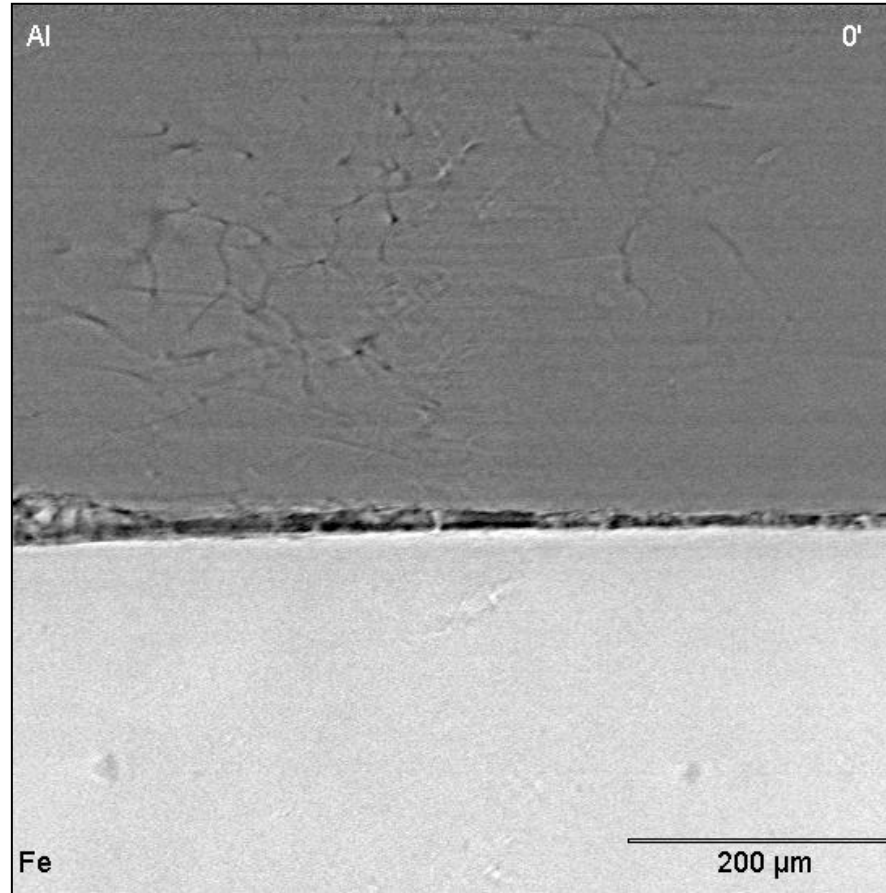


Reconstruction 3D
après 1 heure, Fe
non représenté

Structure en
langues de l'inter-
métallique

TomoX: résolution en temps

Observation 2D résolue en temps



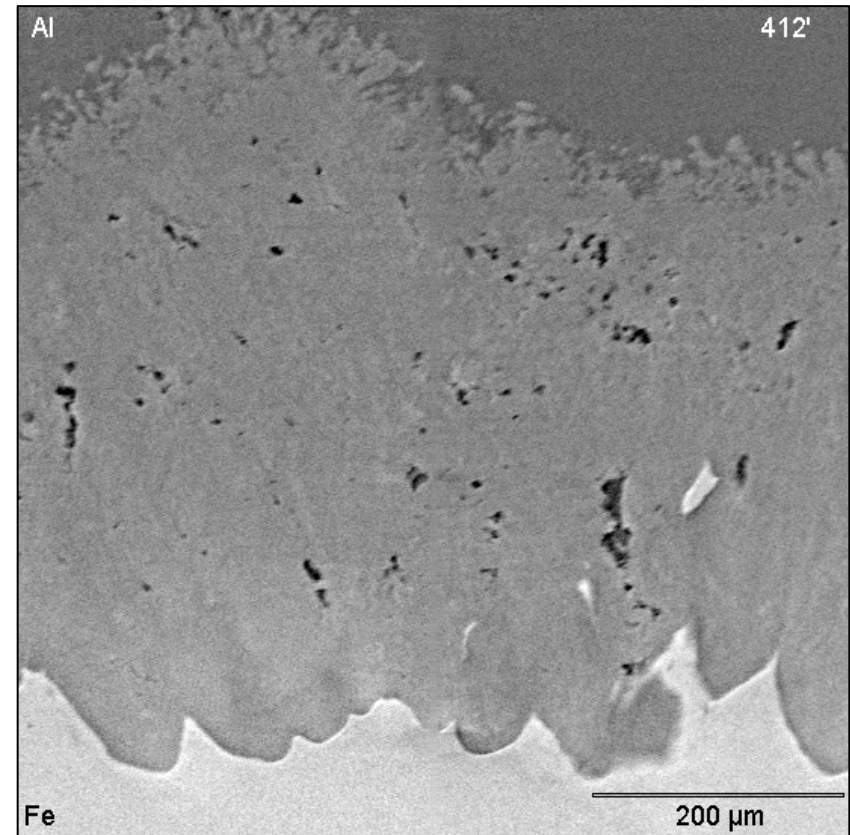
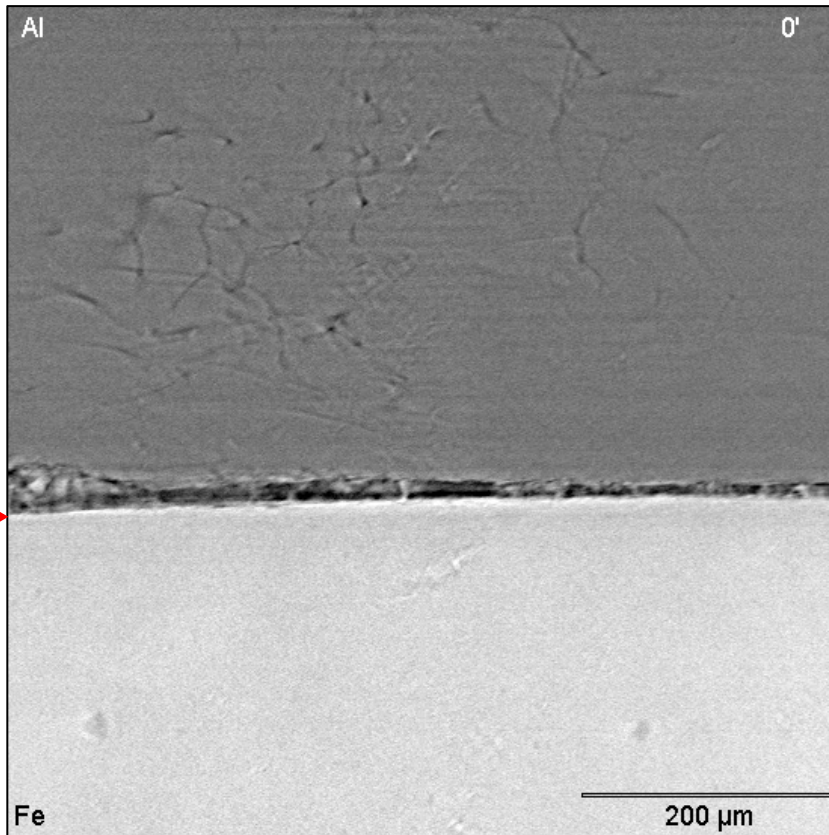
Durée totale de l'expérience ≈ 10 h

Résolution en t:
2 min

TomoX: résolution en temps

Début de la réaction

Saturation du bain



Deux modes de croissance des intermétalliques

