

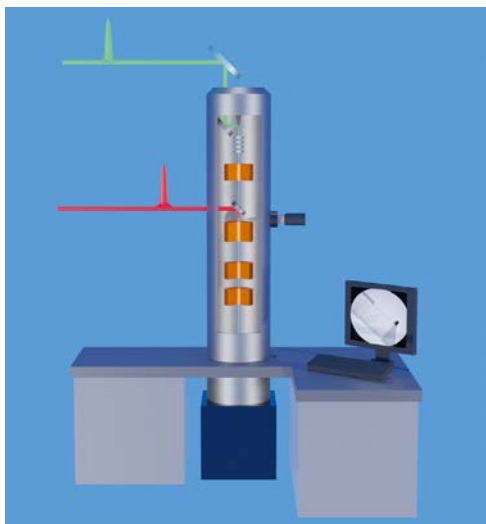
OBSERVER LA MATIÈRE À L'ÉCHELLE DU NANOMÈTRE ET DE LA FEMTOSECONDE : LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION ULTRARAPIDE

**Arnaud ARBOUET^{1,*}, Florent HOUELLIER¹, Giuseppe Mario CARUSO¹,
Sophie MEURET¹, Mathieu KOZIAK², Sébastien WEBER¹**

¹ CEMES-CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

² Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud, Bâtiment 510, UMR CNRS 8502, Orsay 91400, France

*arnaud.arbouet@cemes.fr



Les microscopes électroniques en transmission ultrarapides combinent la résolution temporelle des sources laser femtosecondes avec la résolution spatiale des microscopes électroniques. Cette résolution spatio-temporelle inégalée, la richesse des techniques de microscopie électronique et les immenses possibilités de façonnage des impulsions optiques et électroniques ultrabrèves ouvrent des perspectives fascinantes pour l'exploration et le contrôle de la dynamique de la matière condensée.

<https://doi.org/10.1051/photon/202010226>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

Les Microscopes Électroniques en Transmission (MET) figurent parmi les instruments les plus polyvalents et répandus permettant d'explorer la matière avec une résolution spatiale nanométrique. Capables de fournir des informations à la fois dans l'espace réel ou réciproque ainsi que des spectres en énergie, ils ont permis des avancées spectaculaires en chimie, en biologie ou en physique. Depuis une vingtaine d'années, les limites de ces instruments ont été repoussées sur plusieurs fronts. Le développement

de correcteurs d'aberrations a considérablement amélioré leur résolution spatiale. Des progrès spectaculaires ont également été apportés pour la spectroscopie électronique grâce à la conception de monochromateurs permettant une résolution spectrale meilleure que 10 meV (voir article Comprendre de ce numéro). Enfin, grâce aux caméras à détection directe d'électrons, des images mieux résolues à faible grandissement et avec moins d'électrons peuvent être enregistrées. Cependant, les METs ont été longtemps limités à l'étude de systèmes à l'équilibre ou dont l'évolution

est suffisamment lente pour être suivie avec une caméra CCD conventionnelle. Ces instruments étaient capables d'explorer la matière avec une excellente résolution spatiale mais pas de suivre sa dynamique aux échelles de temps pertinentes, celles de la picoseconde voire de la femtoseconde. Les développements instrumentaux initiés à l'Université Technique de Berlin à la fin des années 1970 se sont accélérés depuis une quinzaine d'années et aujourd'hui les microscopes électroniques en transmission ultrarapides (UTEM, Ultrafast Transmission Electron Microscope)

Les expériences de microscopie électronique en transmission ultrarapides sont des expériences de type *pompe-sonde* qui utilisent une impulsion laser pour exciter l'échantillon et un paquet d'électrons ultracourt retardé pour acquérir une image, un cliché de diffraction ou un spectre de perte d'énergie des électrons

permettent d'observer la matière et de cartographier les champs électriques, magnétiques ou de déformation à l'échelle du nanomètre et de la femtoseconde [1-3]. En France, deux projets sont actuellement en cours pour développer ces instruments et les techniques associées : le projet UTEM à Strasbourg (IPCMS) et le projet FemtoTEM au CEMES à Toulouse.

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE ULTRARAPIDE

Une première approche pour suivre l'évolution dans le temps d'un échantillon est de l'exciter à l'intérieur du microscope électronique et d'acquérir à différents instants une image ou un cliché de diffraction avec la caméra de l'instrument. Avec la variété de porte-échantillons disponibles aujourd'hui, tout type de stimuli (courant électrique, champ magnétique, contrainte mécanique, chaleur, etc.) peut être appliqué à un échantillon directement à l'intérieur de l'objectif du MET. Les dynamiques accessibles par cette technique appelée microscopie électronique *in-situ* sont limitées par la fréquence de rafraîchissement de la caméra du microscope à quelques millisecondes. Toutefois, la MET *in-situ* a permis un grand nombre d'avancées fondamentales comme la compréhension des mécanismes microscopiques à l'origine de la plasticité des matériaux.

Accéder à une résolution temporelle meilleure que la nanoseconde requiert une stratégie inspirée de la spectroscopie optique ultrarapide. Les expériences de microscopie électronique

en transmission ultrarapides sont des expériences de type *pompe-sonde* qui utilisent une impulsion laser pour exciter l'échantillon et un paquet d'électrons ultracourt retardé pour acquérir une image, un cliché de diffraction ou un spectre de perte d'énergie des électrons (Fig. 1). L'impulsion de pompe optique place l'échantillon hors-équilibre et l'impulsion de sonde électronique, retardée et synchronisée par rapport à l'excitation, est utilisée pour sonder l'échantillon pendant sa relaxation. En modifiant systématiquement le délai entre la pompe et la sonde, il est possible de suivre l'évolution de l'échantillon au cours de son retour à l'équilibre. Ce délai qui doit pouvoir être ajusté dans la gamme femtosecondes-pico-secondes est obtenu en modifiant la longueur d'un des chemins optiques. Typiquement, on utilise une platine de translation mécanique placée sur un des trajets optiques et ayant une résolution nanométrique et une course maximale de plusieurs centimètres.

Les impulsions pompe et sonde sont générées à partir du train d'impulsions d'une source laser femtoseconde divisé en deux par une lame séparatrice. Une première partie est envoyée à l'intérieur de la lentille objectif du microscope et focalisée sur l'échantillon. La seconde partie du train d'impulsion est acheminée à l'intérieur du canon à électrons du MET et focalisée sur la cathode. L'absorption d'un ou plusieurs photons permet aux électrons du métal de gagner l'énergie nécessaire afin de dépasser le travail de sortie du métal et être émis dans le vide. Les électrons sont ensuite accélérés ●●●

ARDOP

INDUSTRIE

Difficulté d'aligner ou stabiliser vos faisceaux lasers ?



ARDOP STAR | ARDOP PLANET

- 2 ou 3 Vis 170TPI
- Pied de stabilisation
- Diminution du stress mécanique

Besoin de montures compatibles ultravide ?



ARDOP ANTARES

- Des applications ultravide
- Entièrement en acier inoxydable
- Dimensions allant jusqu'à 12 pouces

Toutes les montures sont personnalisables

sales@ardop.com

+33 1 69 63 26 09

www.ardop.com

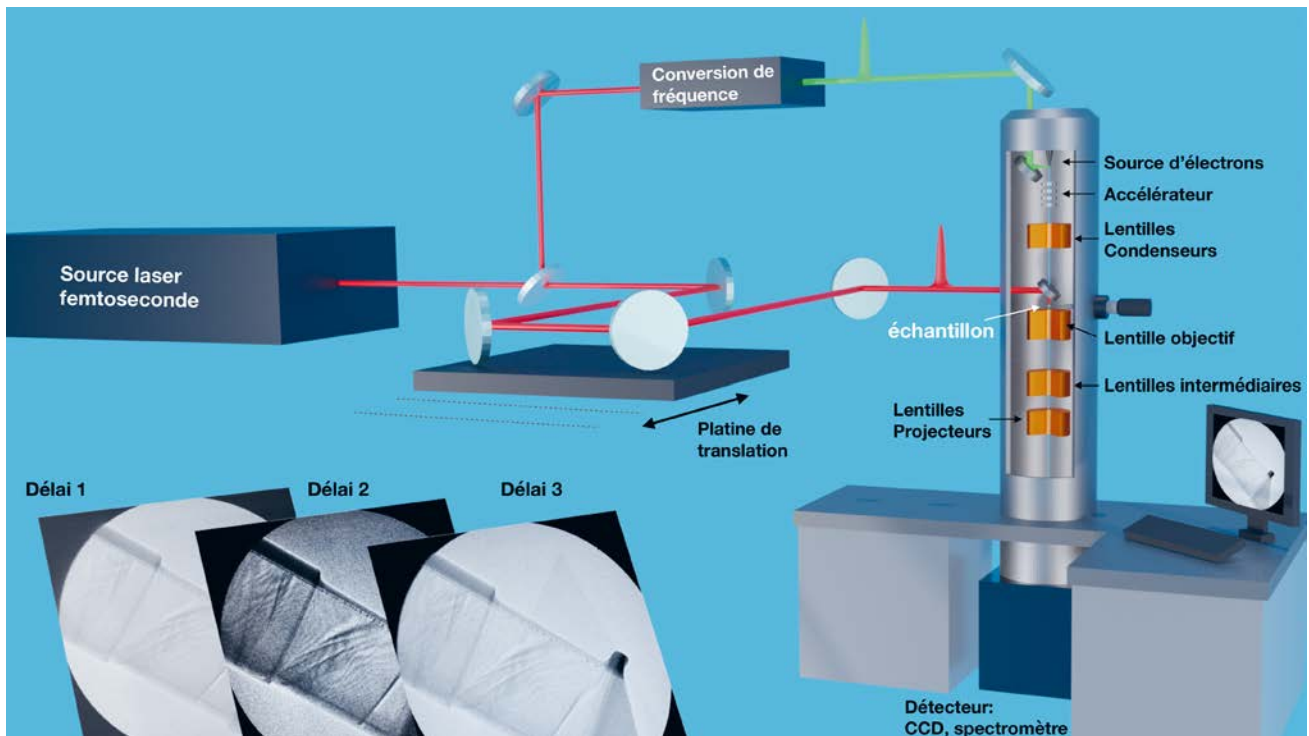


Figure 1.

Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission résolu en temps.

jusqu'à plusieurs centaines de kiloelectron-volts grâce à des anodes accélératrices. Selon les applications visées, des sources laser secondaires de type amplificateur paramétrique optique peuvent être utilisées pour modifier les caractéristiques (durée d'impulsion, longueur d'onde) des impulsions *pompes*. De même, une étape de conversion de fréquence (génération de seconde ou troisième harmonique) permettant d'augmenter l'énergie des photons, et donc de diminuer la non-linéarité effective du processus d'émission, est souvent utilisée. On distingue deux types de microscopes électroniques résolus en temps: les DTEM (Dynamic Transmission Electron Microscope) et les UTEM (Ultrafast Transmission Electron Microscope) (voir encart).

APPLICATIONS DES MICROSCOPES ÉLECTRONIQUES ULTRARAPIDES

Les premières applications des UTEMs ont été des transpositions directes de techniques de microscopie électronique conventionnelle dans le domaine temporel. Par imagerie ou diffraction, il a par exemple été possible de suivre les vibrations mécaniques de nano-objets induites par l'impulsion laser de pompe et de corrélérer à l'échelle du nanomètre la structure des objets à ses propriétés mécaniques [4]. Les UTEMs suscitent également de grandes attentes pour étudier la dynamique de nano-objets magnétiques.

Le développement des UTEM a aussi ouvert la voie à des méthodes

totale-ment nouvelles pour explorer la réponse optique de nano-objets. Ainsi, l'interaction entre des électrons rapides et une nanostructure excitée par une impulsion lumineuse dans un UTEM se traduit par l'apparition dans le spectre d'énergie des électrons d'une série de pics régulièrement espacés de part et d'autre de l'énergie centrale des électrons (voir Fig. 3) [5]. L'écart entre ces différents pics est égal à l'énergie des photons utilisés pour exciter la nanostructure : ces pics sont la signature de l'absorption ou de l'émission d'un ou plusieurs photons par les électrons lors de leur interaction avec le champ proche optique du nano-objet. La probabilité d'absorption/émission de photons dépend de façon très sensible de l'intensité du champ proche optique à l'endroit où passe l'électron. Cette technique ●●●

Il a par exemple été possible de suivre les vibrations mécaniques de nano-objets induites par l'impulsion laser de pompe et de corrélérer à l'échelle du nanomètre la structure des objets à ses propriétés mécaniques

Le développement des UTEM a aussi ouvert la voie à des méthodes totalement nouvelles pour explorer la réponse optique de nano-objets.

MET DYNAMIQUE ET MET ULTRARAPIDE

Dans un microscope électronique en transmission dynamique (DTEM), un seul paquet d'électrons contenant un nombre suffisant de particules pour obtenir un signal exploitable est utilisé pour sonder l'échantillon (Fig. Encart-a). En générant une séquence de plusieurs paquets d'électrons et en déplaçant l'image sur la caméra CCD avec un défecteur de faisceau synchronisé avec le laser, il est possible d'acquérir plusieurs images à des délais différents par rapport à l'impulsion pompe (« movie-mode DTEM, Fig. Encart-b). La répulsion coulombienne associée au grand nombre d'électrons au sein de chaque paquet limite les résolutions temporelles, spectrales et spatiales de ces instruments à la dizaine de nanosecondes, l'électron-volt et la dizaine de nanomètres respectivement. Les DTEMs ont permis d'obtenir un très grand nombre de résultats importants sur la physique de phénomènes irréversibles comme les transitions de phase, les réactions chimiques, les processus associés à l'usinage de matériaux par faisceaux laser. Dans un microscope électronique en transmission ultrarapide (UTEM), un grand nombre ($> 10^8$) de cycles d'excitation-observation sont utilisés pour accumuler le signal (Fig. Encart-c). Chaque impulsion électronique ne contient que quelques électrons (0.1-10). Démonstré en 2005 dans le groupe d'Ahmed Zewail (prix Nobel de chimie en 1999) à Caltech, ce régime dit à un seul électron a permis de minimiser la répulsion coulombienne et d'amener la résolution spatio-temporelle des METs dans la gamme nanomètre/femtoseconde soit une amélioration de 5 ordres de grandeurs par rapport aux DTEMs [1-3].

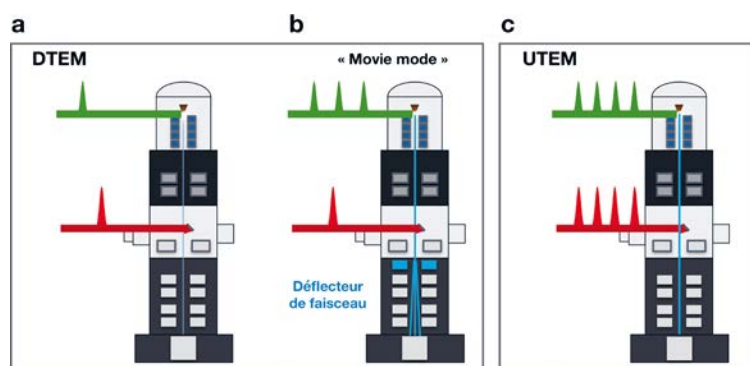
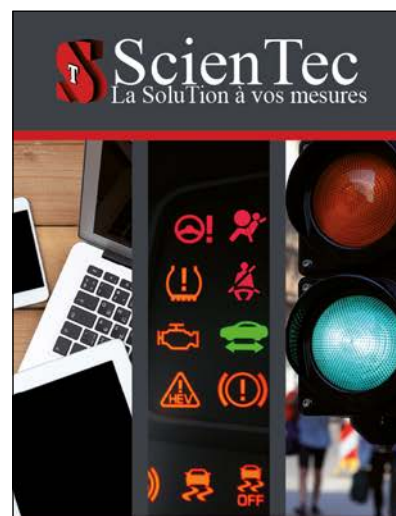


Figure 2.

Les deux types de microscopes électroniques résolus en temps : les DTEM (Dynamic Transmission Electron Microscope) et les UTEM (Ultrafast Transmission Electron Microscope).



Spectro radiomètre de référence Sources & Ecrans

CS-2000

Mesure de très haute précision



- Mesure fiable même à faible luminance : 0.003 cd/m^2
- Rapidité de mesure
- Plusieurs ouvertures : $1^\circ, 0.2^\circ, 0.1^\circ$
- Détermination précise de la luminance, la couleur et l'éclairement
- Facilité d'utilisation

ScienTec c'est aussi, la distribution de :

Luxmètres,
Photomètres,
Chromamètres,
Vidéocolorimètres,
Photogoniomètres,
Sources de référence...



info@scientec.fr - 01 64 53 27 00 - www.scientec.fr

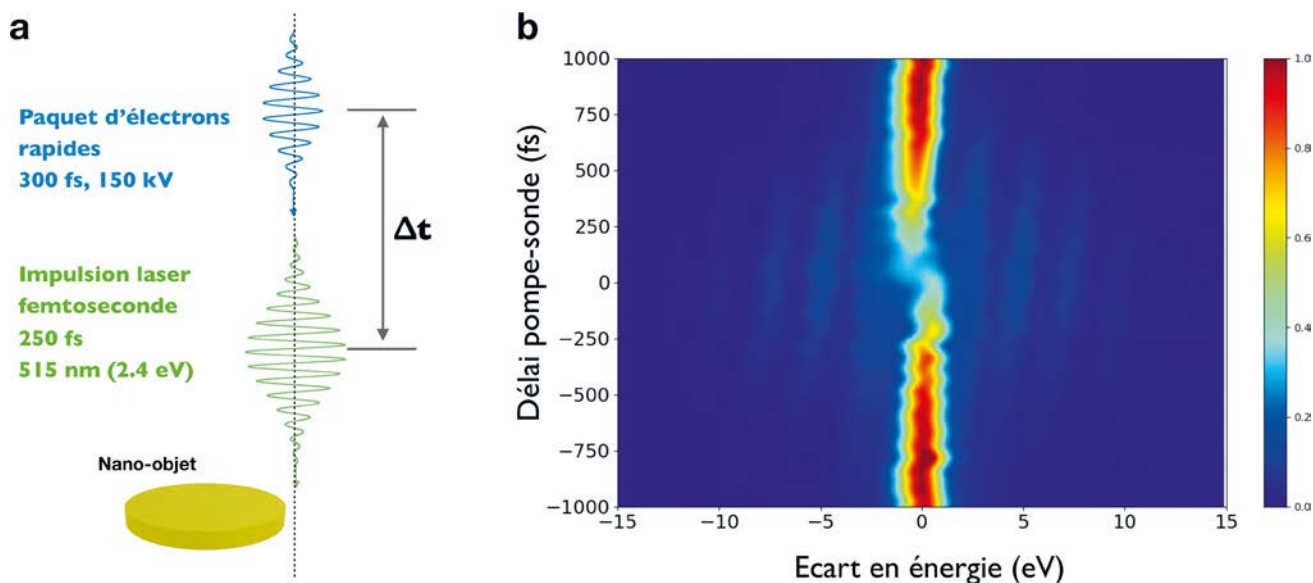


Figure 3.

a) Principe d'une expérience de gain d'énergie d'électrons : un paquet d'électrons ultrabref et une impulsion laser femtoseconde sont envoyés simultanément sur un nano-objet. b) Spectre d'énergie des électrons en fonction du délai entre le paquet d'électrons et l'impulsion laser excitatrice.

de spectroscopie de gain d'énergie d'électrons (EEGS) également appelée PINEM (Photon-Induced Near-field Electron Microscopy) permet ainsi de cartographier les excitations optiques d'un nano-objet avec une résolution spatiale nanométrique. De plus, la résolution spectrale ne dépend plus de la source d'électrons utilisée puisqu'il est possible de mesurer le spectre des électrons en fonction de la longueur d'onde de l'excitation optique et de voir comment varie l'amplitude des échanges d'énergie. La mise au point des UTEMs ouvre également des perspectives fascinantes pour l'étude de la dynamique des porteurs de charge dans les nanostructures semi-conductrices. Il est en effet désormais possible de réaliser des expériences analogues aux expériences de photoluminescence résolues en temps dans lesquelles ce n'est plus une impulsion lumineuse qui excite le nano-objet mais les paquets d'électrons délivrés par la source du microscope électronique. En mesurant l'intensité et le temps de vie de la luminescence (cathodoluminescence) émise par le nano-objet et en corrélant ces mesures à des mesures complémentaires (défauts structuraux, champs électriques), il sera possible de remonter à des informations

précieuses sur la dynamique des porteurs de charge dans ces systèmes. Ce type d'études est réalisé depuis une quinzaine d'années dans des microscopes électroniques à balayage mais les résolutions spatiales et temporelles supérieures des UTEMs ainsi que la variété des techniques disponibles devrait permettre de nouvelles avancées.

CONCLUSION

Les sources laser femtosecondes ont permis depuis une vingtaine d'années le développement de sources ultrabrèves de particules (électrons, rayons X ou gamma) porteuses de nombreuses promesses pour la recherche fondamentale et les applications sociétales (santé, énergie, industrie...). Exploitant ces sources ultrabrèves d'électrons, les microscopes électroniques en transmission ultrarapides permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés physiques (optiques, mécaniques, magnétiques) de la matière à l'échelle du nanomètre et de la femtoseconde. Il y a fort à parier que l'utilisation des techniques de façonnage d'impulsions laser et de contrôle cohérent permettront demain de les contrôler. ●

RÉFÉRENCES

- [1] A. H. Zewail and J. M. Thomas, *4D Electron Microscopy: imaging in space and time*, Imperial college press, 2009
- [2] A. Arbouet, G. M. Caruso, F. Houdellier, *Chapter One - Ultrafast Transmission Electron Microscopy: Historical Development, Instrumentation, and Applications*, *Advances in Imaging and Electron Physics* (Ed. Peter W. Hawkes, 2018), Vol. 207, Pages 1-342
- [3] G.M. Caruso, F. Houdellier, S. Weber, M. Kociak, A. Arbouet, *Adv. Phys.: X* **4**, 1660214 (2019)
- [4] Feist *et al.*, *Struct. Dyn.* **5**, 014302 (2018)
- [5] B. Barwick, D.J. Flannigan, A.H. Zewail, *Nature* **462**, 902-906 (2009)