

Le wet-STEM, imagerie en transmission dans un ESEM

Agnès Bogner^{a,b}, Catherine Gauthier^a, Pierre-Henri Jouneau^{a,b}, Gilbert Thollet^{a,*},
Gilbert Fuchs^c, Dominique Basset^d

^a MATEIS, UMR CNRS 5510, INSA de Lyon, Bât. B. Pascal, 7 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex, France

^b Plateforme de nanocaractérisation Minatoc, CEA de Grenoble, 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

^c Arkema, Centre de Recherche Rhône-Alpes, rue Henri Moissan, BP 63, 69493 Pierre-Bénite Cedex, France

^d Total France, Centre de Recherche de Solaize, BP 22, 69360 Solaize Cedex, France

Résumé – Le wet-STEM est un mode d'imagerie récemment développé en microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM). Analogue au mode STEM-en-SEM, il est basé sur la collection des électrons transmis mais dans un SEM environnemental. Ce papier décrit le développement du wet-STEM en insistant sur ses caractéristiques en terme de résolution et de contraste. Il présente pour cela diverses observations de nano-objets dans un film mince liquide, permettant d'appréhender le type de contraste obtenu et de s'intéresser à l'interprétation de phénomènes d'inversion de contraste parfois observés.

1. Introduction

Ce papier décrit le principe et les caractéristiques du wet-STEM, un nouveau mode d'imagerie basé sur la collection des électrons transmis dans un SEM environnemental, particulièrement adapté à la caractérisation de nano-objets inclus dans une matrice liquide.

Si le mode STEM (pour l'acronyme anglais *Scanning Transmission Electron Microscopy*) est parfois réalisé dans des instruments dédiés, il est le plus souvent un mode d'imagerie hybride : l'équipement d'un TEM avec un module de balayage permet ainsi de travailler en STEM-en-TEM, mais la collection des électrons transmis est également possible dans un SEM s'il on travaille sur un objet mince et que l'on place un détecteur sous l'objet. Ces configurations peuvent différer principalement par l'énergie des électrons incidents ainsi que les angles de collection des électrons transmis, paramètres expérimentaux qui vont directement influencer les contrastes obtenus, la résolution atteinte ainsi que les épaisseurs 'traversées' [1].

Le STEM-en-SEM allie à la versatilité du SEM (instrument très répandu dans les laboratoires, relativement facile d'utilisation, et équipé d'une vaste enceinte) une très bonne résolution (de l'ordre de la taille de sonde qui subit uniquement un élargissement dans l'épaisseur de l'échantillon). Par ailleurs, il est important de considérer les faibles tensions d'accélération et grands angles de collection qui le caractérisent et permettent une grande efficacité à la fois d'interaction et de détection (donc engendrent de forts contrastes et des épaisseurs traversées importantes) [2].

2. Le 'wet-STEM' ou mode STEM en milieu hydraté

Grâce à la présence d'un environnement autour de l'échantillon, l'ESEM (pour l'acronyme anglais *Environmental Scanning Electron Microscope*) dont le développement a abouti à la fin des années 1990 a permis d'envisager l'observation en microscopie électronique d'échantillons non conducteurs et hydratés dans leur état naturel [3]. Cependant, l'observation d'échantillons partiellement ou totalement liquides en ESEM a montré des limites :

- en terme de contraste (excepté dans le cas d'apparition de contrastes de charges [4]) car la surface des liquides est typiquement non topographique
- en terme de résolution (50-200 nm dans le cas d'émulsions eau-huile)
- en information puisqu'on ne caractérise que la proche surface des échantillons (les objets non émergents de la surface du liquide ne sont pas observés ou très mal définis)

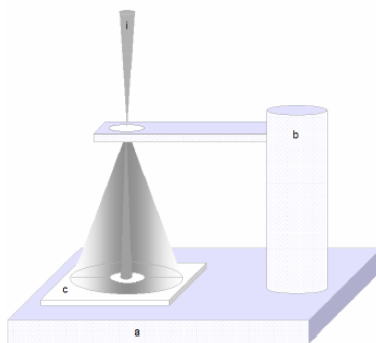


Figure 1 – Le montage wet-STEM développé au laboratoire MATEIS (ex-GEMPPM) [5] et [6]

* Auteur à contacter : Gilbert.Thollet@insa-lyon.fr – Tel : 04-72-43-84-95

Le développement du mode d'imagerie wet-STEM a pour objectif de repousser les limites de caractérisation de l'ESEM, jusqu'alors non adapté à la caractérisation d'échantillons liquides comportant des caractéristiques nanométriques [5]. Le montage wet-STEM développé au laboratoire MATEIS est schématisé à la figure 1 [6] ; il est placé sous environnement de vapeur d'eau. Le faisceau d'électrons incidents convergent i arrive sur une grille de carbone à trous qui maintient un film mince de liquide contenant des objets nanométriques, refroidi grâce à une platine Peltier a . Un détecteur annulaire c est placé sous l'objet de sorte à aligner son trou central avec l'axe optique (on ne collecte donc pas les électrons transmis directement) ce qui permet une surface de détection annulaire des électrons diffusés à travers l'échantillon : il s'agit d'imagerie de type champ sombre annulaire à grands angles. La pression partielle de vapeur d'eau et le contrôle de la température de l'échantillon permettent de se placer à l'état d'équilibre de l'eau et donc d'observer l'échantillon dans son état natif liquide. Par ailleurs, préalablement à l'observation en mode STEM, il est possible de jouer sur les conditions de température et de pression pour ajuster *in situ* l'épaisseur du film d'eau.

Des suspensions aqueuses modèles ont été observées dans ces conditions, et les images obtenues ont été confrontées à des simulations de Monte Carlo réalisées avec le logiciel Hurricane de la société SAMx étendu aux électrons sortants. Cette approche a permis d'avancer sur différents points : 1. Estimer les épaisseurs traversées dans ce mode : les simulations montrent qu'un film d'eau est transparent jusqu'à une épaisseur de plusieurs micromètres ; 2. Estimer la résolution atteinte : de l'ordre de 5 nm sur des nanoparticules d'or en suspension dans l'eau (image wet-STEM de la figure 2a) ; 3. Déterminer que le contraste obtenu est de type masse-épaisseur ; 4. Comprendre des phénomènes d'inversion de contraste liés à la variation locale de l'épaisseur d'eau.

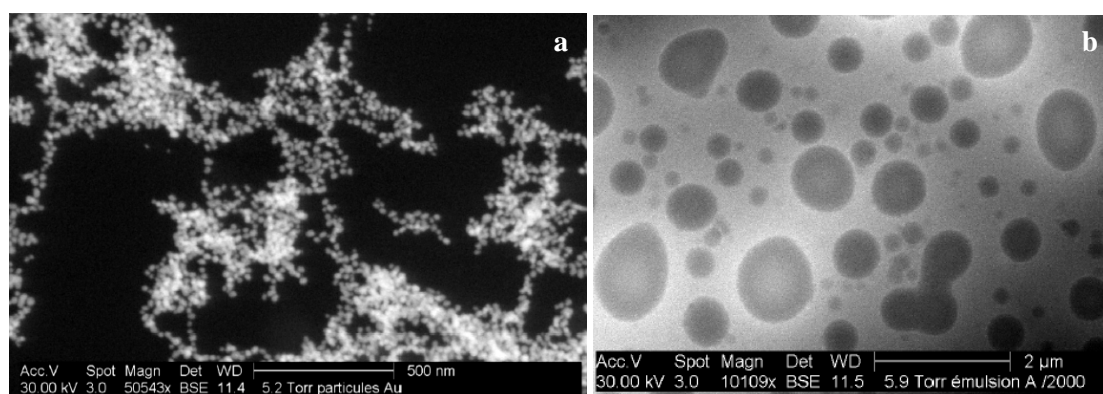


Figure 2 – Images wet-STEM en champ sombre annulaire : a. suspension de particules d'or de 20 nm de diamètre ; b. mini-émulsion de styrène dans l'eau.

Enfin, les objets observés ont permis de mettre en évidence les apports de ce type d'imagerie pour la caractérisation à l'échelle nanométrique de nano-objets inclus dans une matrice liquide, ce qui est illustré dans le domaine des mini-émulsions et des latex. Une image wet-STEM de mini-émulsion est présentée à la figure 2b [7] : elle montre qu'il est possible d'observer un échantillon totalement liquide - des gouttes de liquide (styrène) dans une matrice d'eau - avec une résolution et des contrastes importants et des informations volumiques.

3. Conclusion

Le développement du wet-STEM a permis d'étendre les aptitudes de l'ESEM à la caractérisation d'échantillons liquides à l'échelle nanométrique. Les faibles tensions d'accélération et grands angles de collection utilisés permettent d'obtenir des contrastes et des épaisseurs traversées importantes. Si ce nouveau mode de caractérisation montre un grand intérêt dans le domaine des suspensions, mini-émulsions et latex, il semble très adapté à l'observation de certains liquides non aqueux mais également d'échantillons biologiques.

4. Références

- [1] A. Bogner et al., *A history of scanning electron microscopy developments : Towards 'wet-STEM' imaging*, *Micron* **38** (2007) 390-401
- [2] U. Golla et al., *Contrast in the transmission mode of a low-voltage scanning electron microscope*, *Journal of Microscopy* **173- 3** (1994) 219-225
- [3] G. Danilatos, *Introduction to the ESEM instrument*, *Micr. Research and Tech.* **25** (1993) 354-361
- [4] D.J. Stokes et al., *Dynamic Secondary Electron Contrast Effects in Liquid Systems Studied by Environmental Scanning Electron Microscopy*, *Scanning* **22** (2000) 357-36
- [5] A. Bogner, thèse INSA de Lyon, Octobre 2006
- [6] A. Bogner et al., *Wet STEM: A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase*, *Ultramicroscopy* **104** (2005) 290-301
- [7] M. do Amaral, A. Bogner et al., *Novel Experimental Technique for the Determination of Monomer Droplet Size Distribution in Miniemulsion*, *Macromol. Rapid Commun.* **26** (2005) 365-368