

Développement d'un système pour la détection ou l'injection de lumière dans un microscope électronique à balayage en transmission (*STEM*)

Stefano Mazzucco, Mathieu Kociak, Odile Stephan, Marcel Tencé, Christian Colliex

Laboratoire de Physique des Solides, Bat 510, Univ. Paris-Sud, CNRS, UMR 8502, F-91405 Orsay Cedex, France

Résumé – Les plasmons de surface sont des excitations collectives d'électrons de valence confinées à la surface d'un matériau. Connus depuis 60 ans, ils ont suscité un renouveau d'intérêt avec le développement de la nano-optique. Ils peuvent être générés par – et convertis en – photons. Nous avons conçu et développé un système de détection/injection de lumière intégré dans un *STEM* afin d'étudier les propriétés optiques des plasmons de surface des nanoparticules isolées en couplant des techniques électroniques classiques (spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (*EELS*) et imagerie) avec la spectroscopie optique.

1. Étude des plasmons de surface dans un *STEM*

Un plasmon est une excitation collective des électrons de valence d'un matériau. Les excitations plasmoniques de surface peuvent être vues comme des ondes électromagnétiques qui se propagent à la surface d'un matériau ou d'une nanostructure et peuvent être générées par – et converties en – photons. Ces ondes sont "confinées" à la surface du matériau, elles sont évanescentes dans la direction transverse puisque elles ne se propagent pas dans le milieu environnant (en fait le signal électromagnétique décroît exponentiellement en s'éloignant de la surface).

La façon traditionnelle d'étudier les plasmons en microscopie électronique est la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (*EELS*) dans le domaine des faibles pertes (*Low Loss*). L'avantage de cette technique est qu'il est possible de sélectionner des nanoparticules isolées (ou couplées) en fonction de leur géométrie et de leur taille. Il est donc possible de mesurer la réponse d'une particule unique plutôt que celle d'un ensemble comme c'est le cas en optique conventionnelle.

Quand l'énergie des plasmons de surface se situe dans le domaine optique (comme c'est le cas pour l'argent et l'or), l'énergie perdue par l'électron qui les excite peut atteindre des valeurs inférieures à l'eV. Avec les moyens actuels, la résolution en énergie d'un spectre *EELS* est au mieux de l'ordre de 0.3eV (voire 0.1eV avec un monochromateur), soit $\Delta E/E \approx 10\%$. En outre le pic élastique (*Zero Loss Peak* ou *ZLP*) dont la queue s'étend dans le domaine des faibles pertes gêne la détection des excitations dans cette gamme. Le signal des plasmons de surface est donc très difficile à traiter en *EELS* sans les outils appropriés [1]. Des expériences prometteuses ont déjà été réalisées dans cette direction: une étude par *EELS* des plasmons de surface sur des nano-prismes triangulaires a mis en évidence la présence de modes à des énergies différentes selon la zone concernée de la particule (sommets, côtés, partie centrale) [2] et une autre a montré la détection de plasmons de surface sur des particules d'argent et d'or isolées et couplées [3].

Une deuxième possibilité d'étudier les plasmons de surface est de détecter la lumière émise par leur désexcitation. La cathodoluminescence (*CL*) est le phénomène pour lequel l'interaction des électrons avec la matière génère des photons dans le domaine du visible. Il est donc possible d'utiliser un *STEM* pour exciter les niveaux optiques d'une nanoparticule et en d'étudier la réponse en absorption par *EELS* et en émission par *CL*. Il est ainsi possible de connaître simultanément la réponse en émission et en absorption de l'échantillon et d'obtenir des informations supplémentaires comme le temps de vie des excitations ou de remonter à leur symétrie à travers la mesure de la polarisation du champ émis [4, 5] comme l'illustre la figure 1. D'autre part le spectre de *CL* n'est pas affecté par le *ZLP* et la résolution en longueur d'onde est d'environ 1nm sur 500nm (soit $\Delta\lambda/\lambda \approx 0.2\%$) offrant ainsi un gain en résolution énergétique de 2 ordres de grandeur.

Un des avantages du *STEM* pour ce genre de mesure est la taille nanométrique de sa sonde qui permet de faire une analyse "point à point" sur une particule de quelques nanomètres de taille. Dans le cas du *STEM* utilisé dans ce travail (VG HB501), un autre avantage est la brillance de sa source à émission de champ froid, permettant un rapport signal sur bruit optimisé.

L'intégration d'un système de détection/injection de lumière dans un *STEM* est donc une perspective très intéressante pour l'étude des plasmons de surface. Nous avons conçu, développé et réalisé un tel système qui devrait permettre d'exploiter des propriétés jusqu'à maintenant inaccessibles au niveau d'une nanoparticule unique et isolée.

2. Description du système de détection/injection de lumière

Le principe d'un tel système est illustré dans la figure 2. Le dispositif est composé d'un miroir plan de trois millimètres de diamètre incliné à 45 degrés par rapport à la direction du faisceau d'électrons et positionné dans la pièce polaire du *STEM* en dessous du porte-échantillon; on obtient ainsi une image virtuelle de la nanoparticule d'intérêt dans le plan perpendiculaire au faisceau. Le miroir est doté d'une fente micrométrique qui permet le passage des électrons du faisceau. A l'autre bout se

trouve une fibre optique pour la collection/injection de lumière. La fibre optique est connectée en dehors du microscope à un spectromètre (détection) ou une source laser (injection). Entre le miroir et la fibre optique sont placées deux lentilles en série de façon à ce que l'image de l'échantillon soit focalisée à l'entrée de la fibre optique. Entre les lentilles, il est possible d'introduire un polariseur qui peut être tourné de manière que seulement la lumière d'une certaine polarisation soit collectée/injectée. La distance entre miroir et échantillon peut être réglée dans les trois dimensions avec une précision micrométrique de manière à ce que l'image de l'échantillon se trouve toujours dans le point focal de la lentille la plus proche. Ce dispositif se distingue donc par trois aspects majeurs. 1. L'utilisation d'un miroir de faible taille, de conception innovante, permet d'adapter notre système à des pièces polaires à faible gap (6mm dans ce prototype, à comparer aux dimensions centimétriques des miroirs paraboliques utilisés en *CL* habituellement). 2. Malgré ses faibles dimensions, il possède un angle solide de collection optimisé (6% de l'angle solide total) 3. Il est conçu pour préserver au mieux la brillance de l'émission.

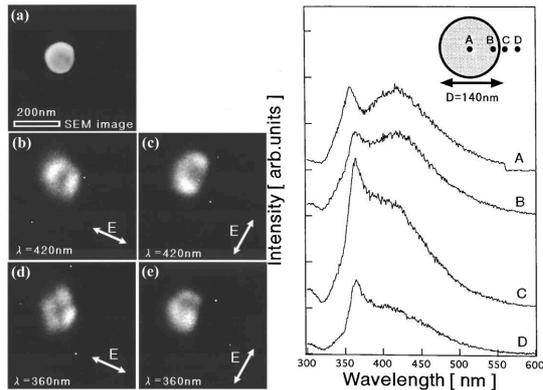


Figure 1: (à gauche) (a) Image (émission secondaire d'électrons) et (b)-(e) cartes photoniques d'une particule d'argent de 140 nm diamètre; (à droite) Spectres d'émission de la même particule [5]. Les modes dipolaire (420 nm) et quadrupolaire (360 nm) sont mis en évidence.

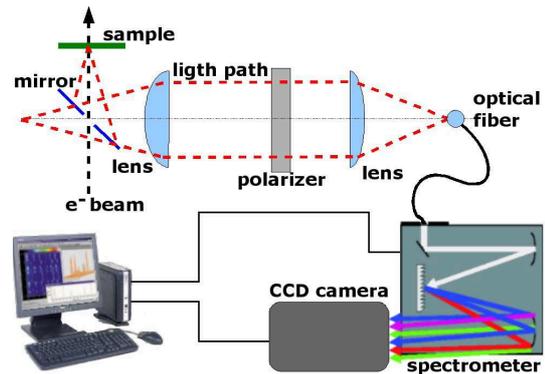


Figure 2: schéma du système de détection/injection de lumière dans le STEM.

3. Conclusions

L'avènement de la nano-optique a suscité un renouveau d'intérêt pour l'étude des plasmons de surface. Un certain nombre d'éclairages reste encore à apporter sur la physique de ces excitations. Il est donc nécessaire de développer des théories et des techniques nouvelles afin d'en approfondir la compréhension. La microscopie électronique – l'*EELS* et la *CL* dans un *STEM* en particulier – est un des outils privilégiés pour conduire de telles études car elle permet d'analyser "point à point" des nanoparticules isolées avec une sonde de taille sous-nanométrique. La détection du signal d'émission dû aux plasmons de surface simultanément au signal d'absorption devrait permettre d'extraire des informations nouvelles et complémentaires comme le temps de vie des excitations ou leur symétrie. Pour sonder de telles perspectives nous avons conçu et réalisé un système de détection/injection de lumière dans un *STEM*.

4. Références

- [1] A. Gloter *et al.*, *Improving energy resolution of EELS spectra: an alternative to the monochromator solution*, *Ultramic.* **96** (2003) 385 – 400
- [2] J. Nelayah *et al.*, *Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle*, *Nat. Phys.* **3** (2007) 348 – 353 – voir aussi la contribution de l'auteur présentée à ce congrès.
- [3] M. Bosman *et al.*, *Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam*, *Nanotech.* **18** (2007) 165505
- [4] F.J. García de Abajo, *Relativistic energy loss and induced photon emission in the interaction of a dielectric sphere with an external electron beam*, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 3095 – 3107
- [5] N. Yamamoto et F.J. García de Abajo, *Photon emission from silver particles induced by a high-energy electron beam*, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 205419