

L'étude du nano-monde des matériaux complexes par la spectro-microscopie X

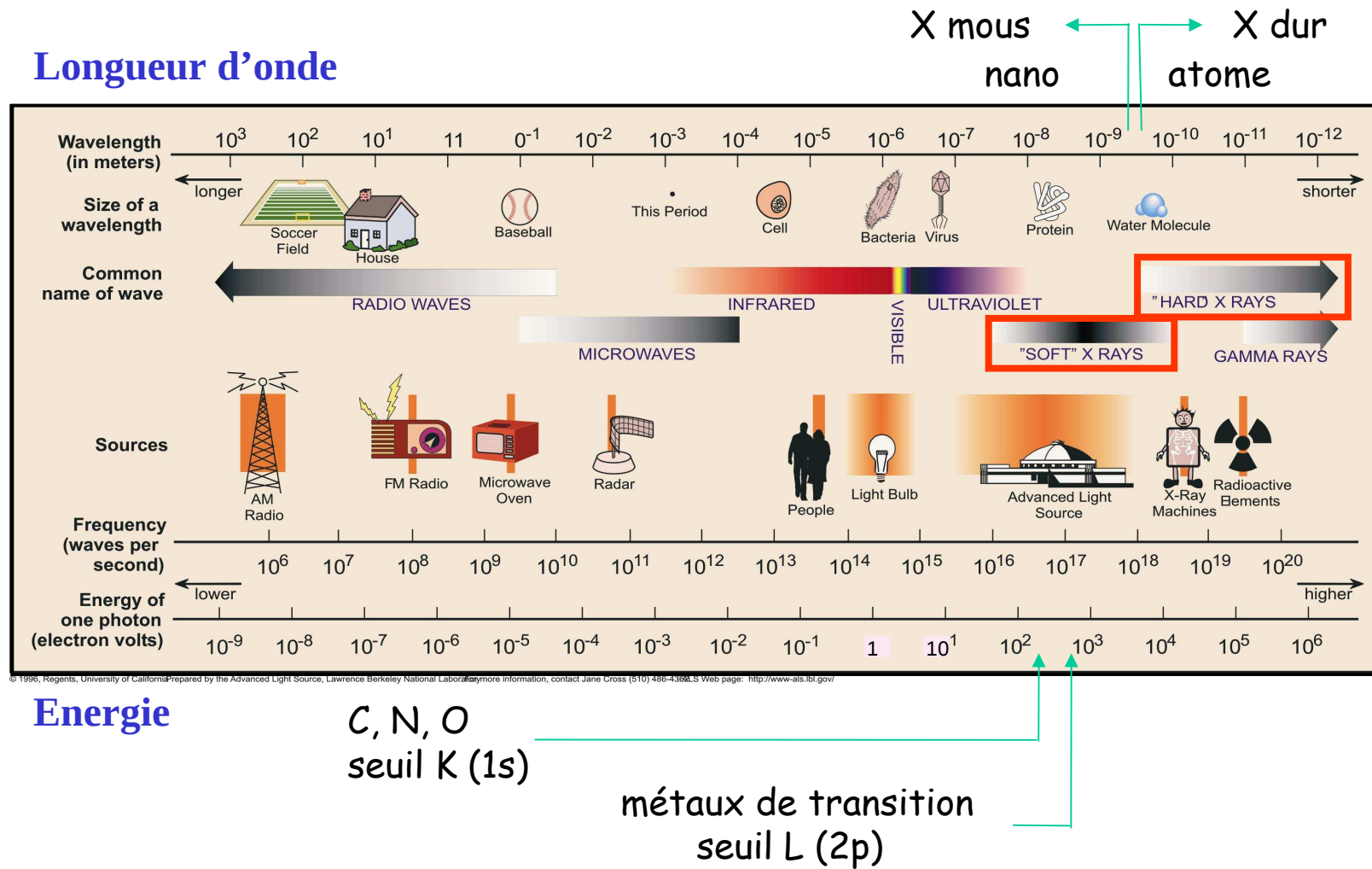
Jan Lüning

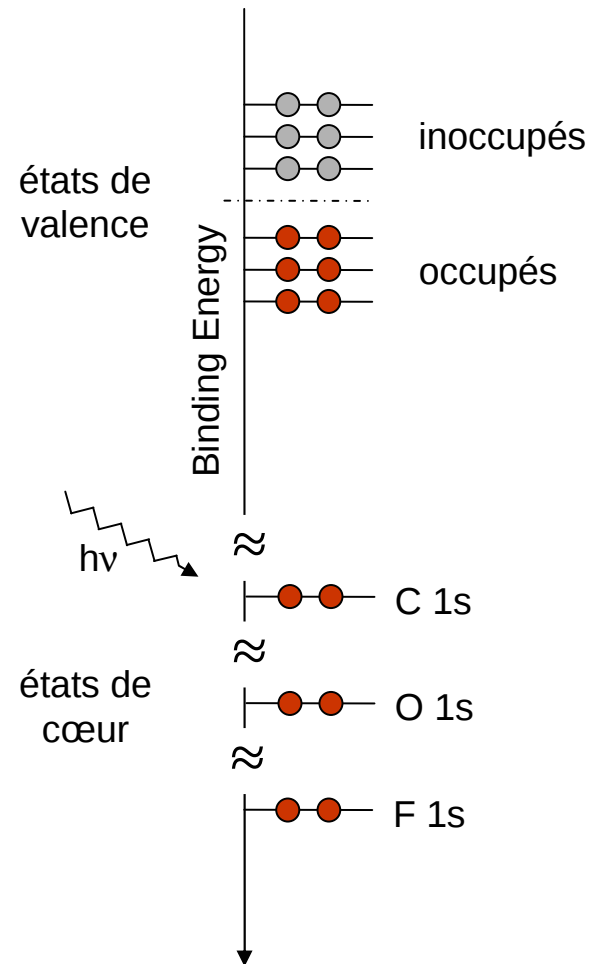
Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement
Université Pierre et Marie Curie

Aperçu

- Propriétés de la spectroscopie d'absorption X
- Application: Composition chimique de la surface d'un polymère amphiphile
- Spectro-microscopie X : Imagerie + contrastes spectroscopiques
- Microscopie sans lentilles :
De la haute résolution à l'imagerie instantanée 'femtoseconde'

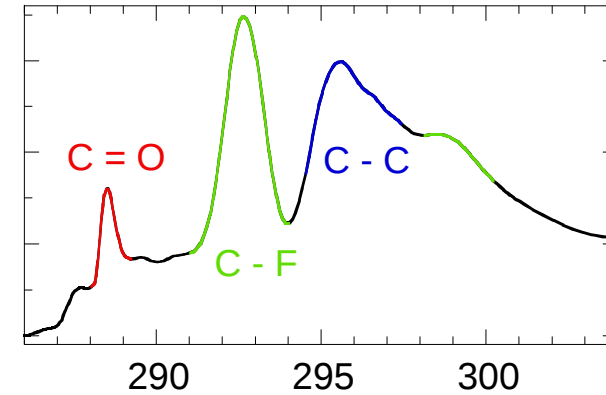
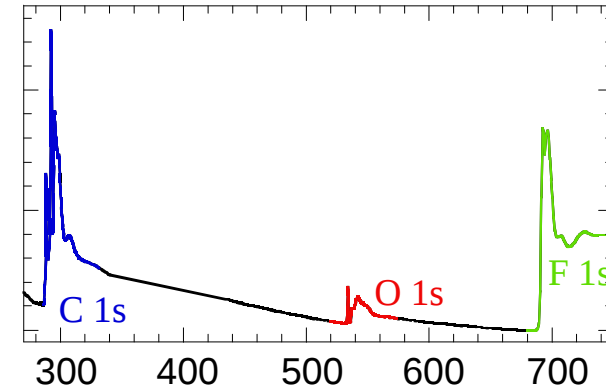
Rayonnement X mous



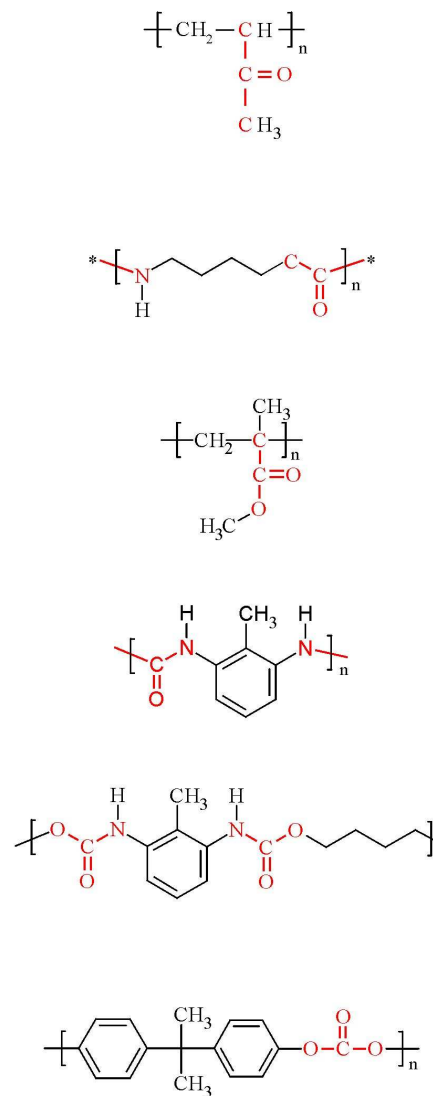
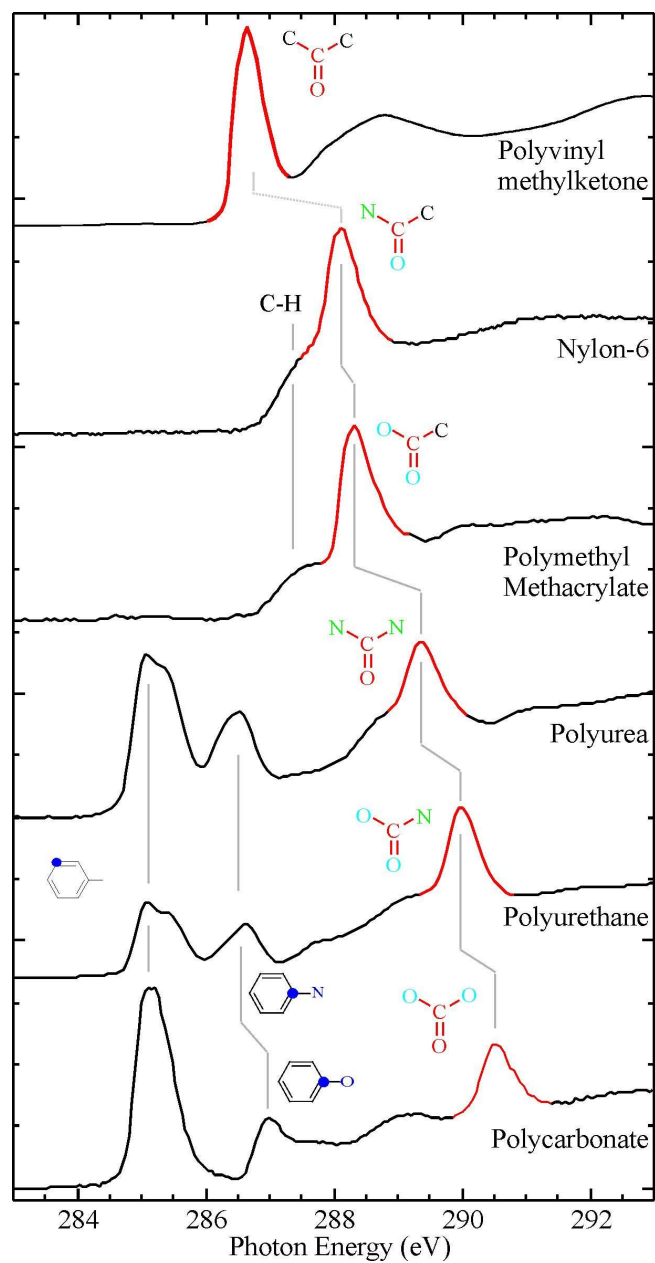


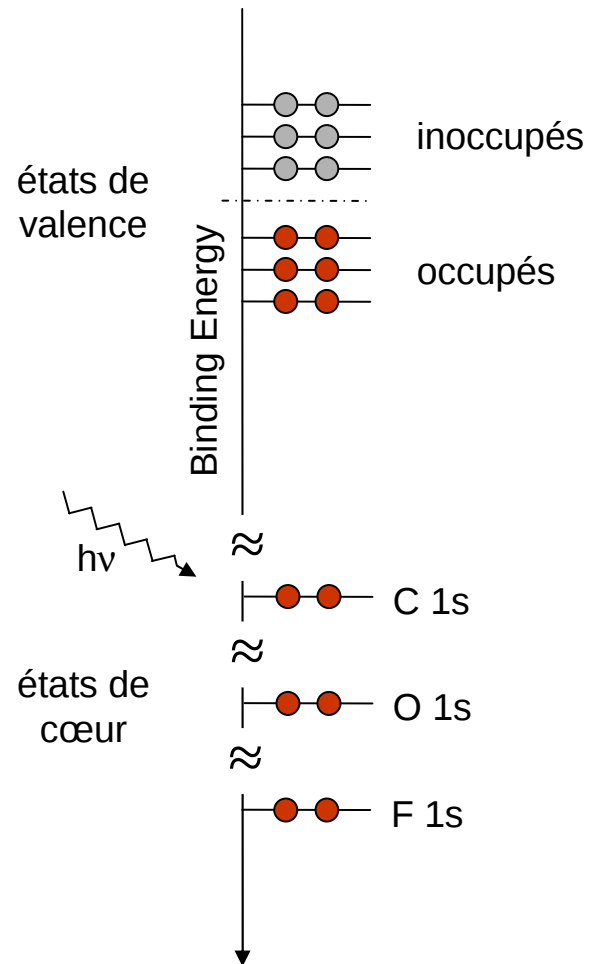
Sélectivité en Z

Sensibilité à l'état chimique

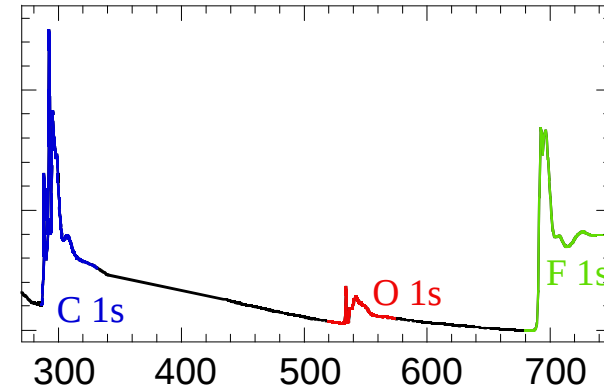


Décalage chimique de la résonance C=O

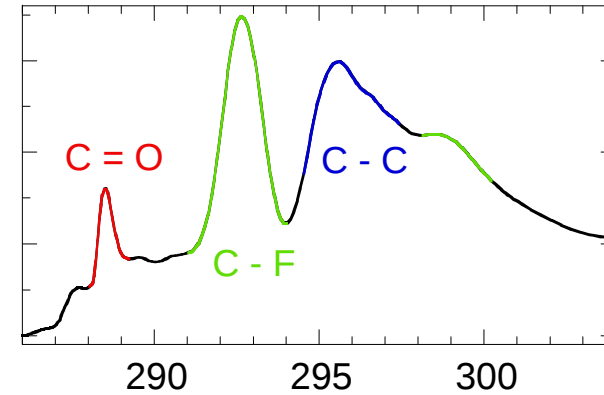




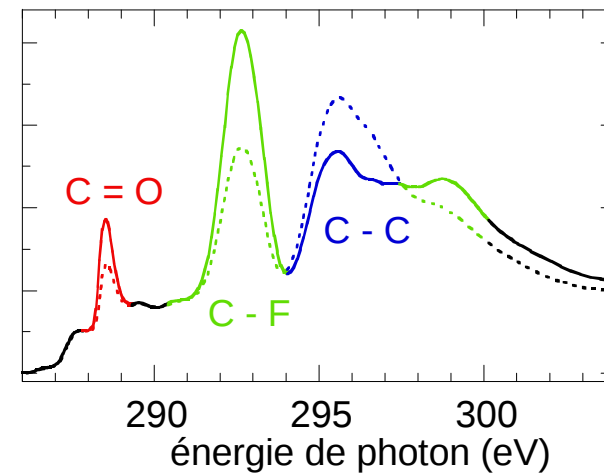
Sélectivité en Z



Sensibilité à l'état chimique



Sensibilité à l'ordre de charge (et du spin)



Copolymère à blocs amphiphile

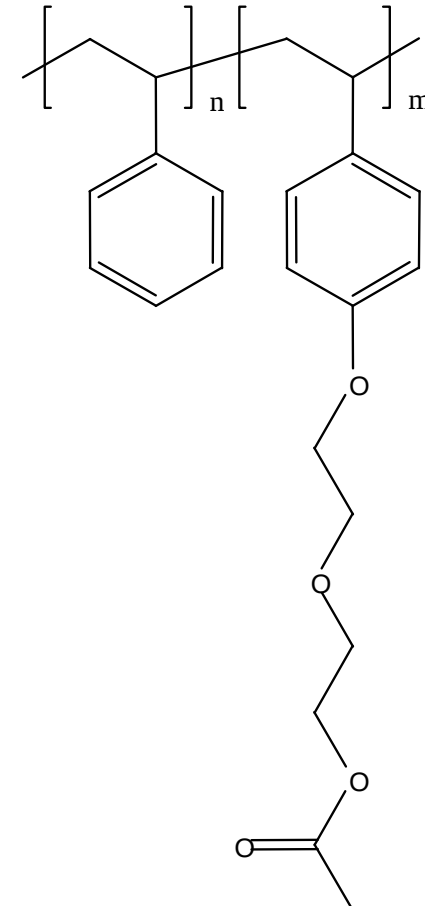
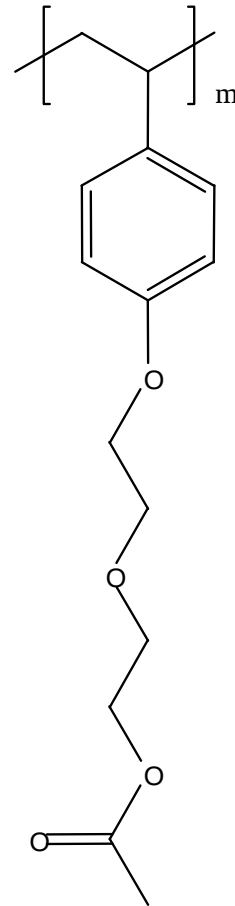
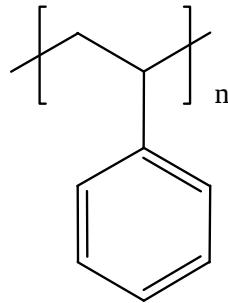
Polystyrène (PS)
hydrophobe

+

PAEES
hydrophile

=

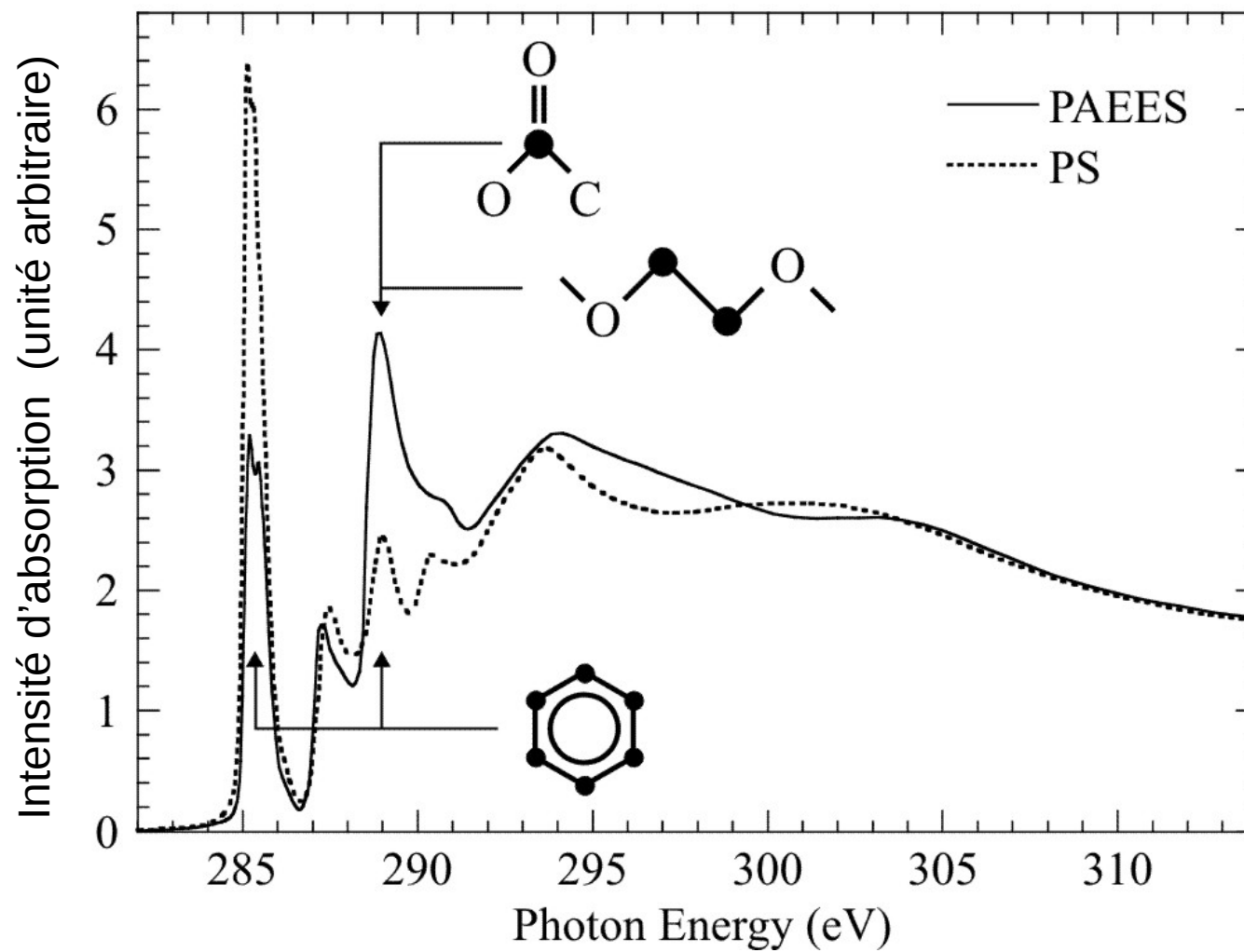
PS-*b*-PAEES
amphiphile



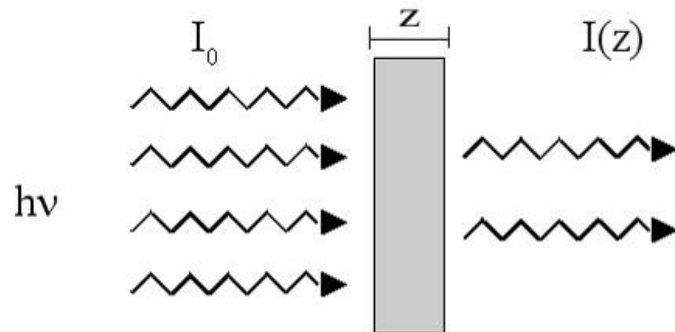
Application:

'Lithographie molle' pour 'imprimer'
des circuits électroniques

Besoin de comprendre la
composition moléculaire de la
surface et comment contrôler la
réorganisation moléculaire par le
changement de l'environnement
(sec ↔ humide)



TRANSMISSION méthode directe: on mesure le nombre de photons absorbés



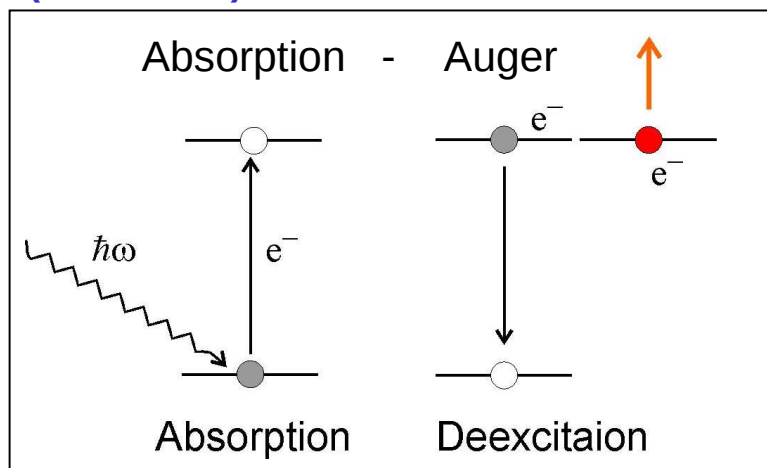
Lambert-Beer

$$\frac{I}{I_0} = e^{-z\mu}$$

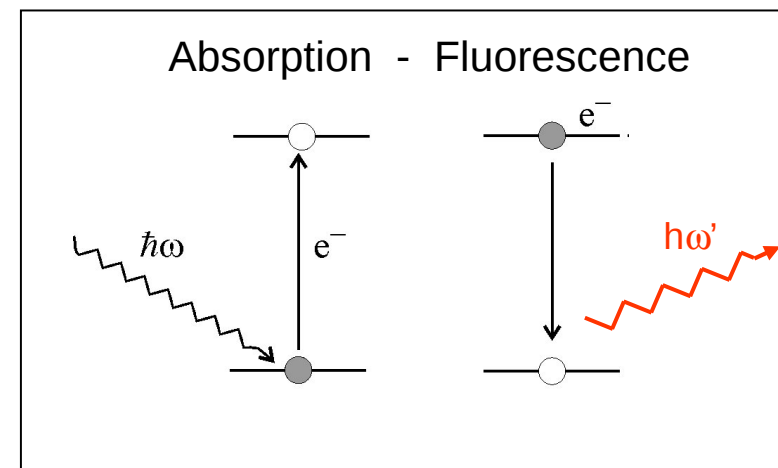
Volume (< 1 - 10 microns)

'YIELD'
(rendement)

méthode indirecte: on mesure le nombre de processus secondaires



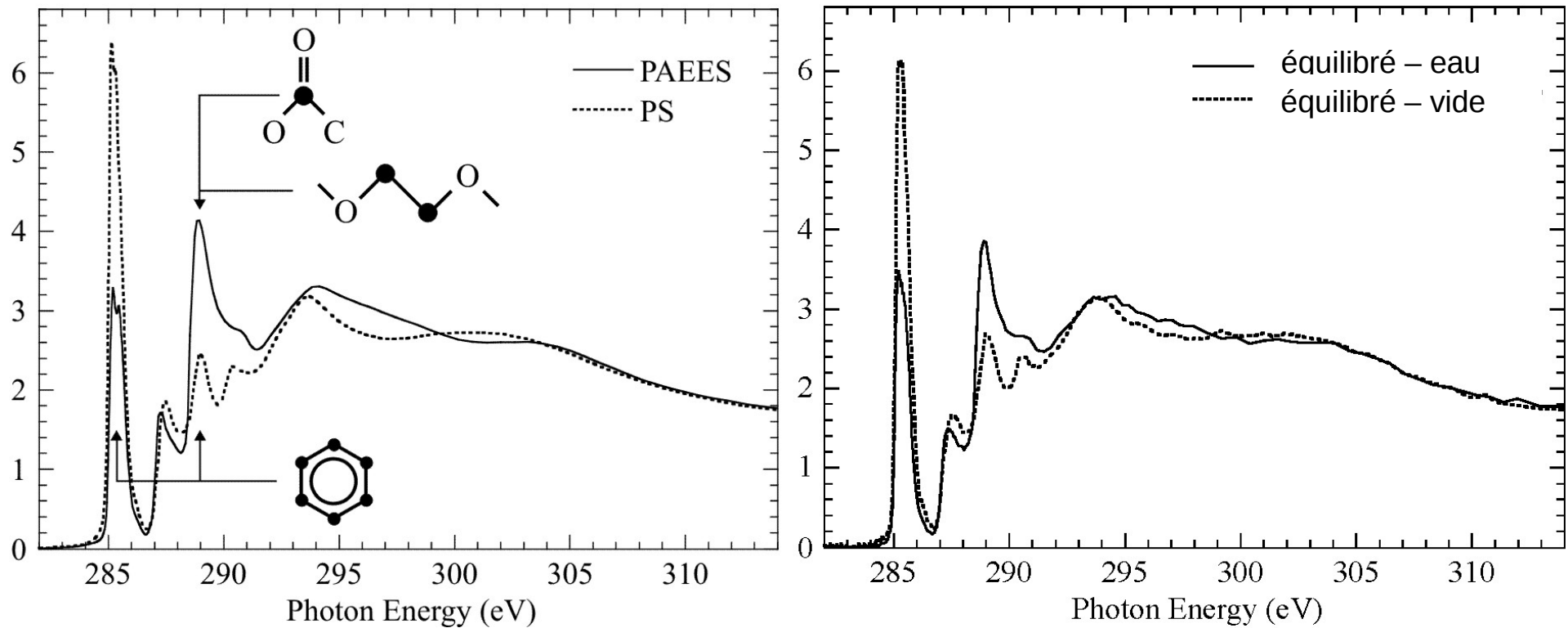
Surface (1 – 2 nanomètres)



Volume (~ 100 nanomètres)

Spectres d'absorption X au seuil K de carbone

Spectre d'absorption enregistré par la technique 'électron d'Auger'
sensible uniquement au surface d'une couche mince (1 – 2 nm)

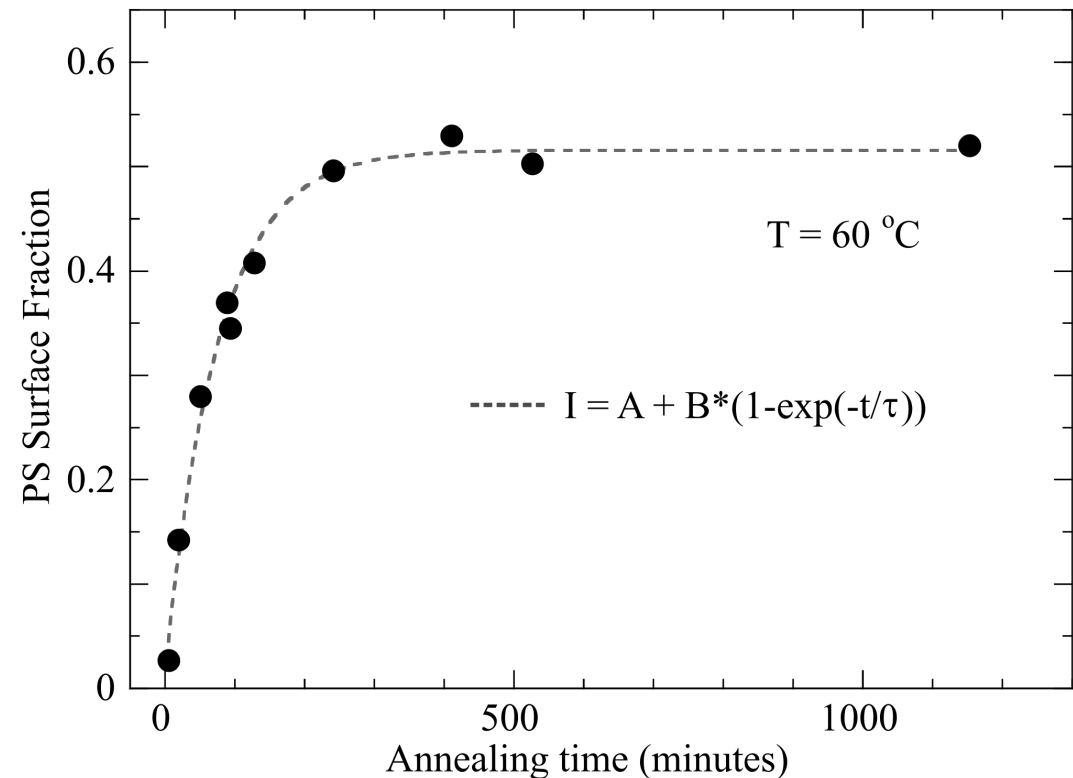


Composition de la surface

- ~ 95% PS après l'équilibration dans le vide pour 8h à 120 °C
- ~ 90% PS après l'équilibration en contact avec de l'eau pour 8h à 80 °C

Chauffage de l'échantillon dans le vide après l'équilibration
en contact avec de l'eau pour 8h à 80 °C

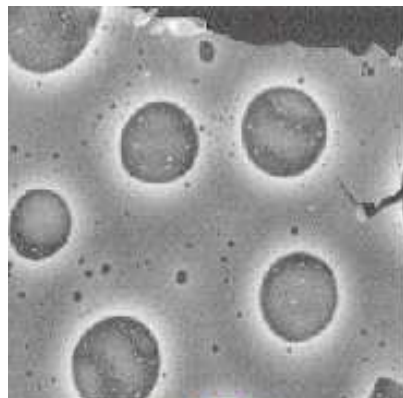
- La réorganisation commence déjà à une température inférieure à la température de verre (T_g) de PS
- La réorganisation est incomplète. L'équilibre correspond à 52% PS
- La réorganisation continue avec l'augmentation de la température



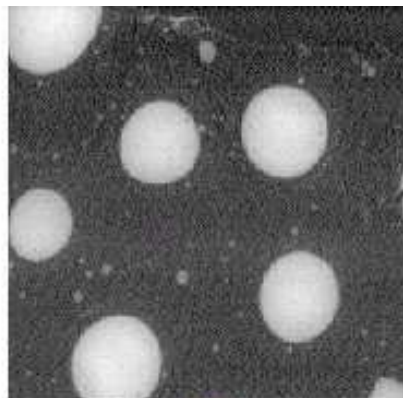
mécanisme mal compris → projet de recherche actuel

- Focalisation du rayonnement X avec des lentilles de Fresnel aujourd'hui à 15 nm
- Recherche avec une résolution spatiale typique de ~ 50 à 25 nm (contraste, stabilité, ...)
- Imagerie quantitative avec une grande variété des sources de contraste:
 - topographie
 - distribution des éléments
 - variation de l'état chimique
 - présence de l'ordre de charge ou de spin

Ségrégation latérale de PS / PMMA

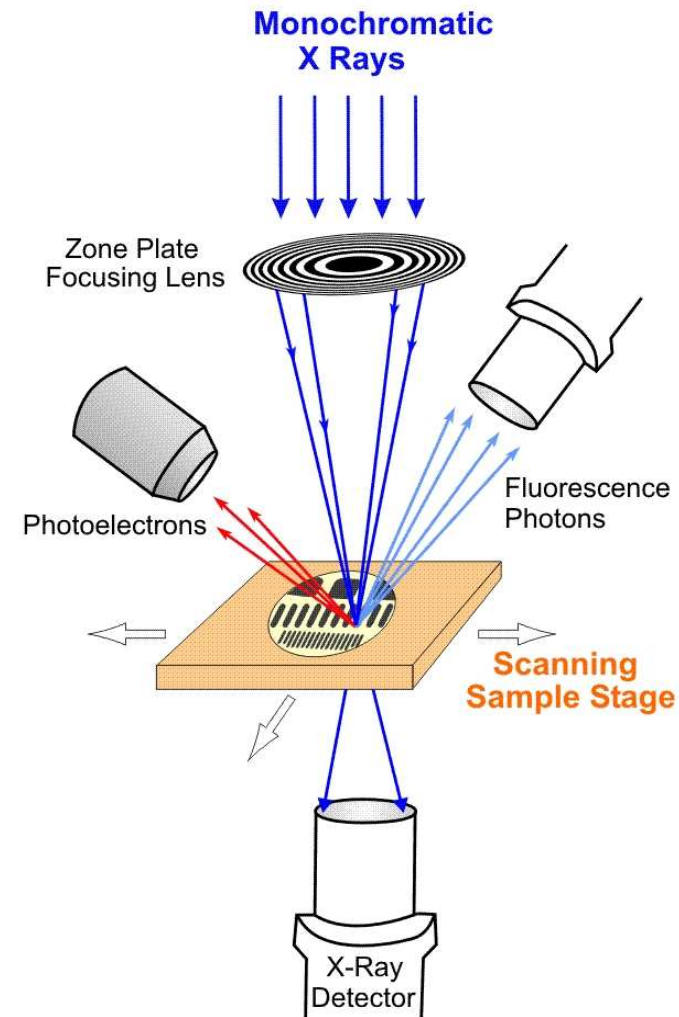


PMMA



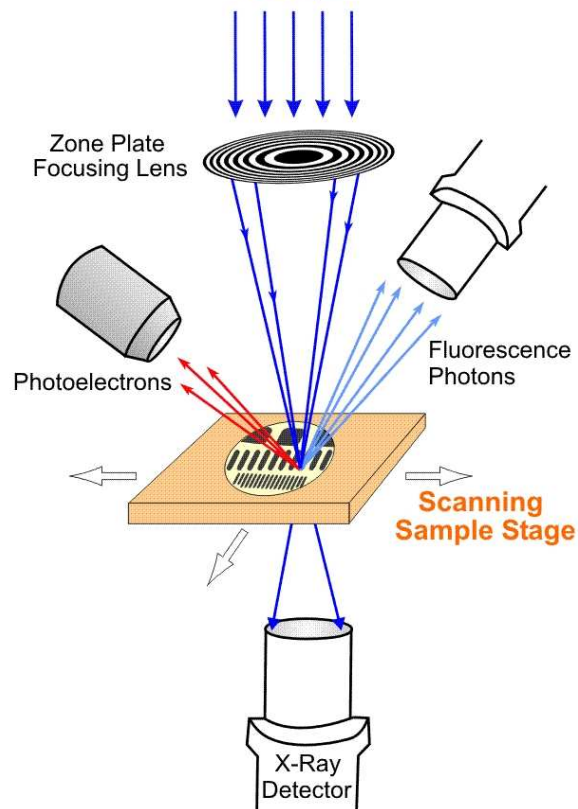
PS

Scanning Transmission X-ray Microscopy STXM

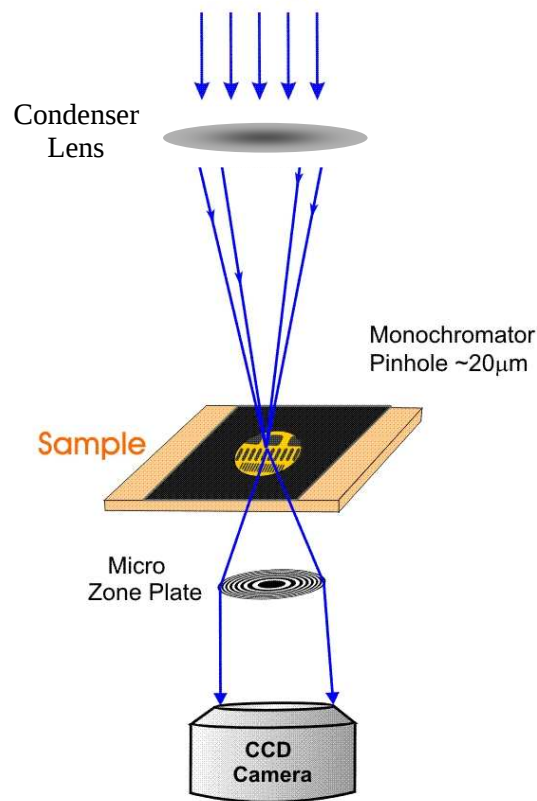


Imagerie quantitative avec une grande variété des sources de contraste et une résolution spatiale de 50 à 25 nm

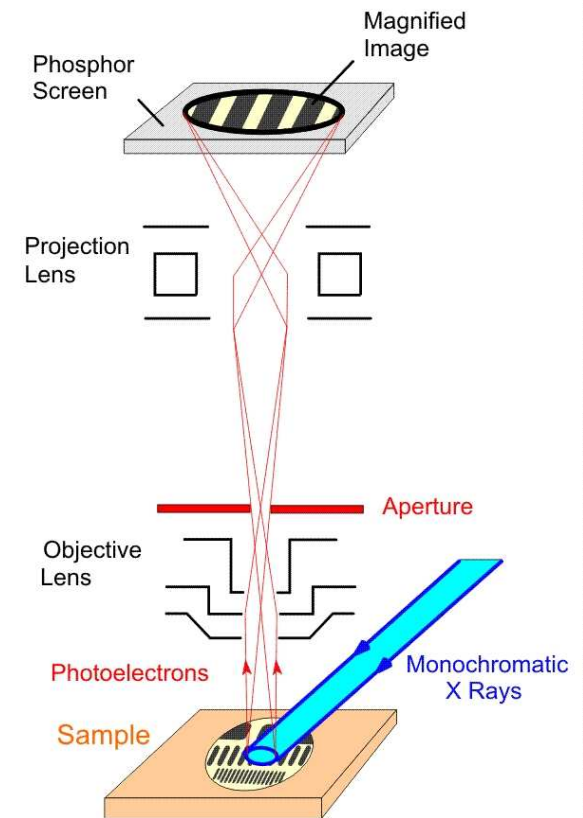
Scanning Transmission X-ray Microscopy STXM



Transmission X-ray Microscopy TXM

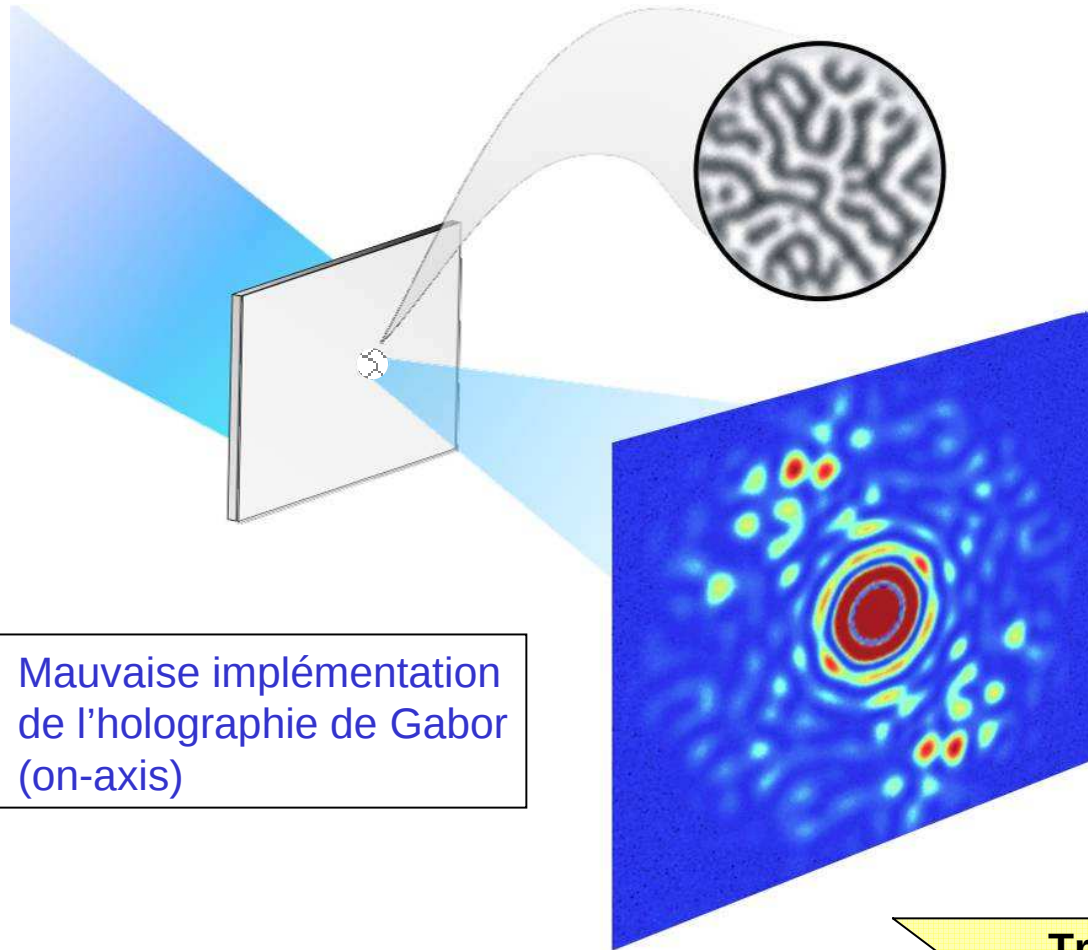


X-Ray Photoemission Electron Microscopy XPEEM



Longueur d'onde: 4 – 0.1 nm (300 eV – 12,000 eV)
Idée: Remplacement de l'optique par un détecteur bidimensionnel

Perte de phase dans la diffusion du rayonnement X cohérent



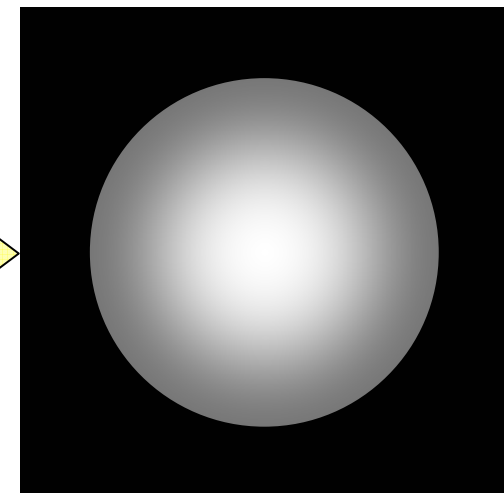
Mauvaise implémentation
de l'holographie de Gabor
(on-axis)

Le champ
électromagnétique est
complexe, mais seulement
l'intensité est enregistrée

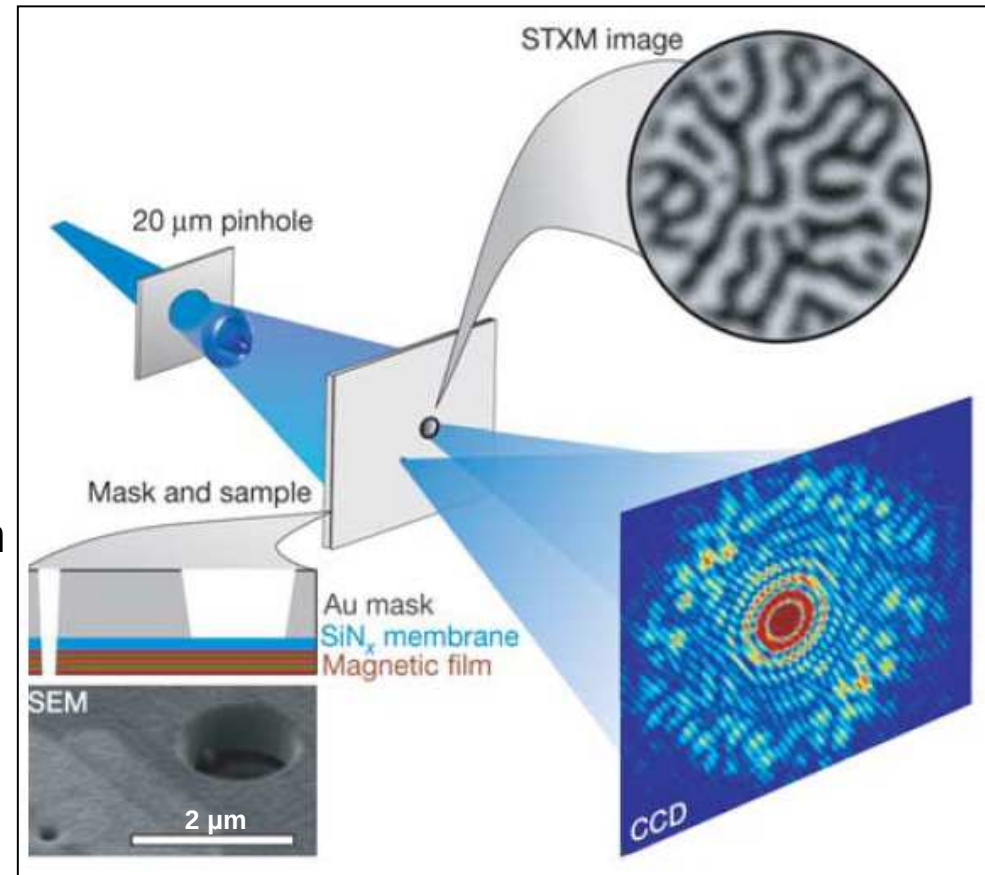
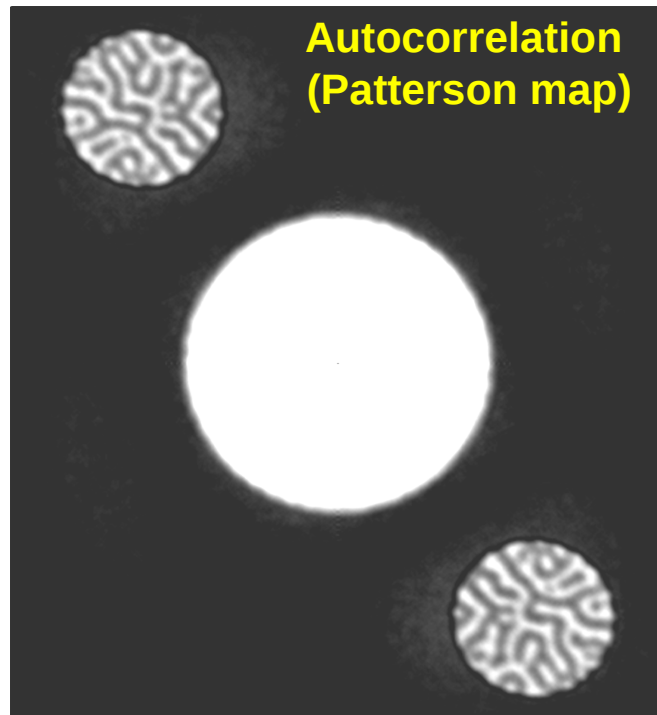
$$I_{p,q} = |M_{p,q} \cdot e^{-i\phi_{p,q}}|^2$$

Trans-
formation
de Fourier

Auto-correlation



- La géométrie holographique de la transformée de Fourier (TF) surmonte la perte d'informations sur la phase
- Nous avons démontré une résolution spatiale < 50 nm Nature **432**, 885 (2004)
- Résolution limitée seulement par la longueur d'onde
- Environnements extrêmes de l'échantillon



Technique idéale pour l'imagerie
avec un laser à électrons libre (XFEL)

Lasers X a électrons libre

LCLS (Stanford), SCS (Japan), E-XFEL (Hamburg)

- 10^{12} photons/pulsation
- fsec durée de pulsation
- 100% cohérence transversale



Imagerie instantanée avec une seule pulsation pour l'imagerie avec une résolution en temps de l'ordre de la femtoseconde

- Imagerie des processus non-accessible par des techniques 'pompe – sonde'
 - fluctuations d'équilibre
 - relaxation non – reproductible des états excités
- Observations des matériaux dans des conditions 'extrêmes' (champ magnétique, haute pression, ...)

Polymère amphiphile

Université de
Mayence
(Allemagne)

Lars Conrad
Patrick Theato

Université de
Seoul
(Corée du Sud)

Youngsuk Jung
Do Y. Yoon

Holographie

BESSY
(Allemagne)

Christian Günther
Stefan Eisebitt
Wolfgang Eberhardt

SSRL
(Etats-Unis)

Bill Schlotter
Andreas Scherz
Jo Stöhr

LCP-MR

A. Avila
G.S. Chiuzbaian
R. Delaunay
C.F. Hague
J-M. Mariot
B. Vodungbo
M. Wei
K. Zhou

SOLEIL

M. Sacchi
N. Jaouen