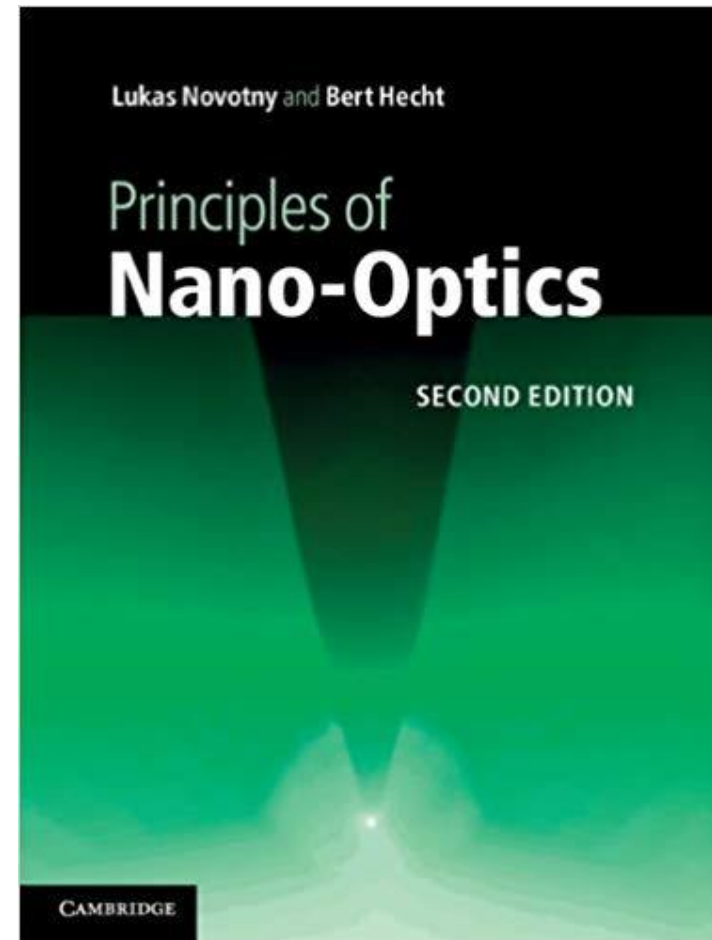
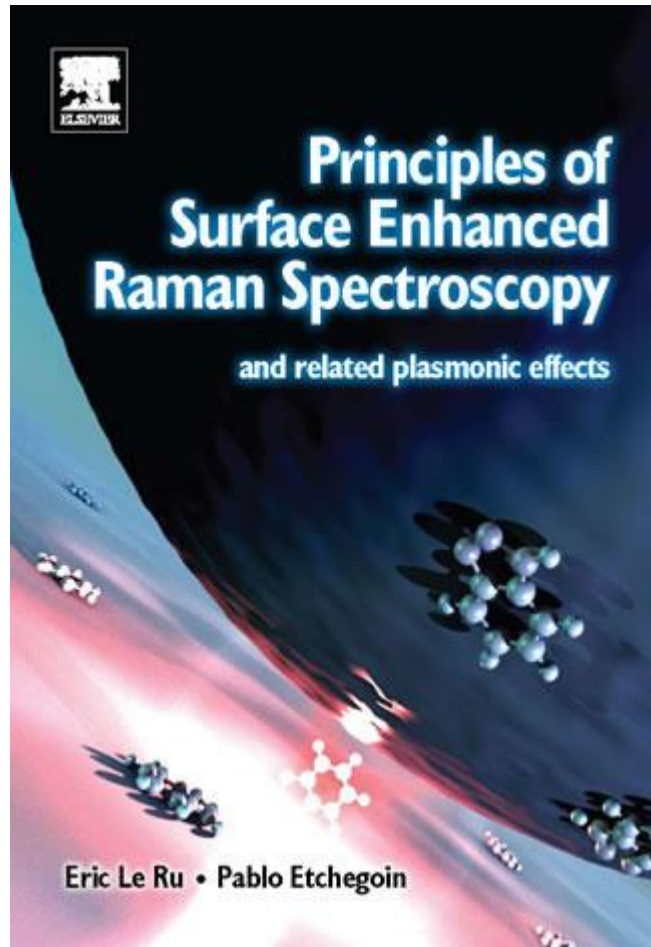


# Tip Enhanced Raman Spectroscopy

Alexandre Merlen  
merlen@univ-tln.fr

## Bibliographie

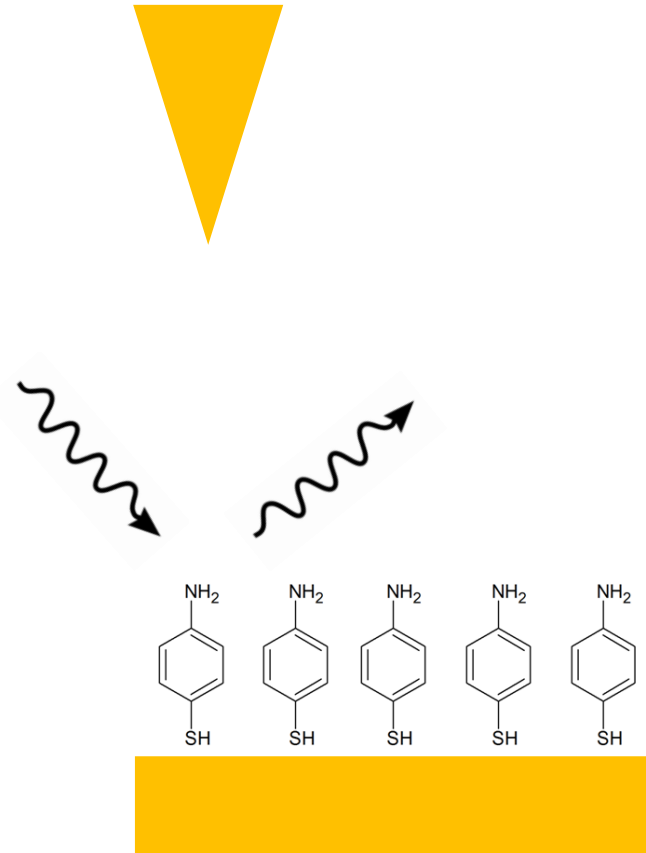


## Le TERS: principes de base

C'est une technique dérivée de la spectroscopie Raman exaltée de surface. L'idée de base est d'employer une nano-antenne unique et de l'approcher de l'échantillon à analyser via un dispositif de type champ proche (AFM, STM etc...).

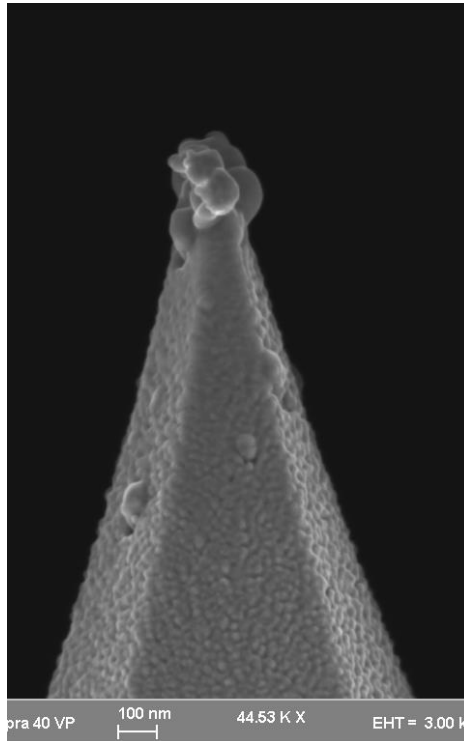
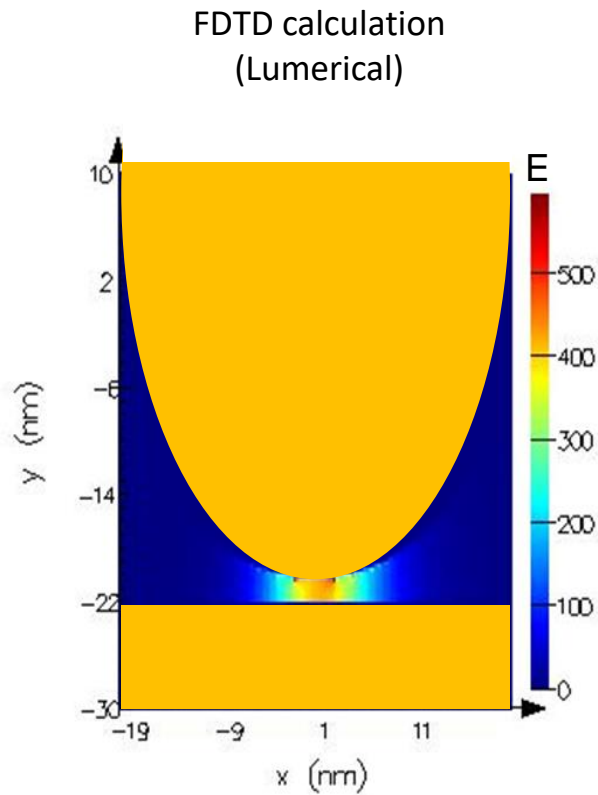
Elle vise deux objectifs:

- un gain en sensibilité de détection
- un gain en résolution spatiale

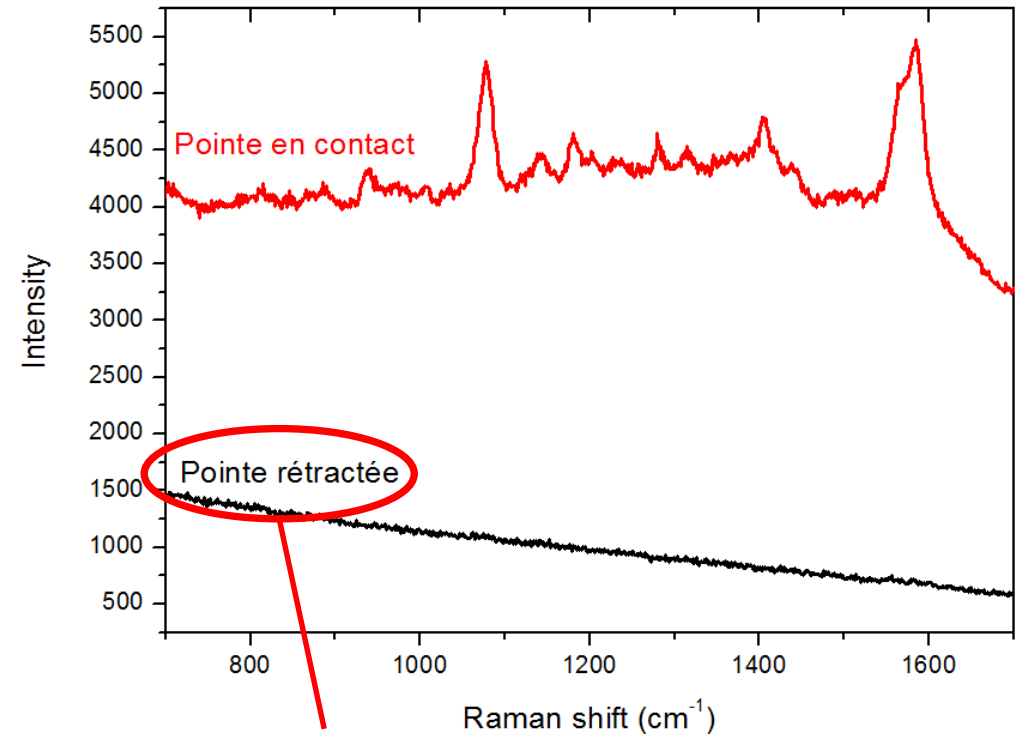


## Premier objectif: le gain en sensibilité

Cet objectif est conditionné par l'efficacité d'amplification électromagnétique de la nano-antenne (le « enhancement factor »).



Echantillon:  
aminothiophenol sur  
substrat d'or

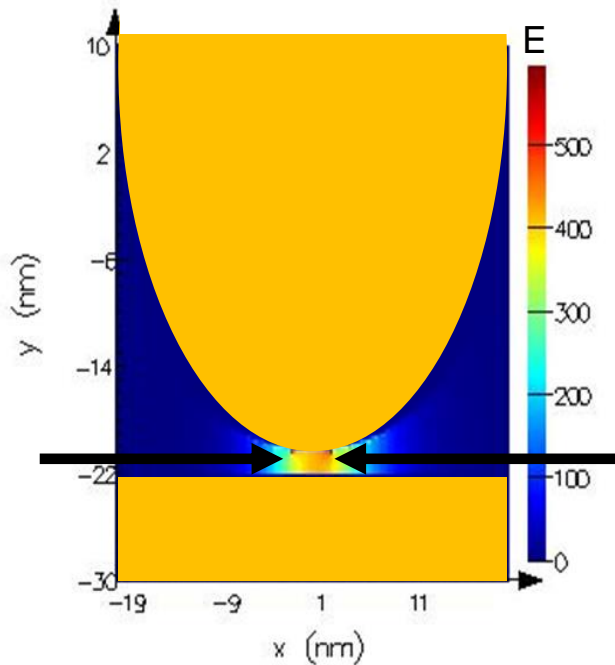


Pas de contribution de champ lointain

## Deuxième objectif: le gain en résolution spatiale

Comme toutes les techniques de champ proche, la dimension de la sonde conditionne la résolution spatiale, mais ce n'est pas le seul paramètre !

FDTD calculation  
(Lumerical)



L'extension spatiale de la zone de champ exalté définit la résolution spatiale puisque le signal recueilli est sensé provenir principalement de ce cette zone.

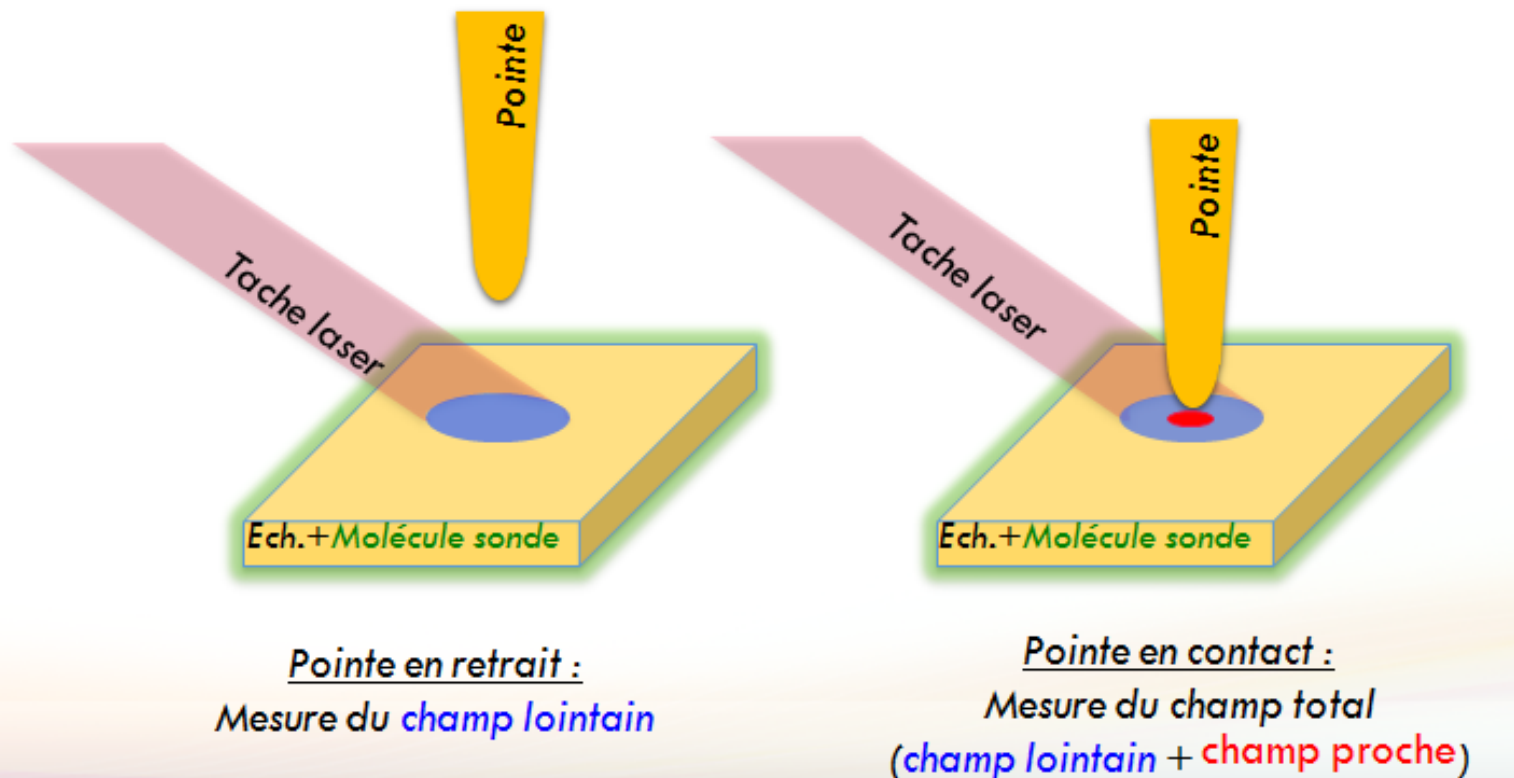


Problème: d'où vient effectivement le signal optique diffusé ?

## Deuxième objectif: le gain en résolution spatiale

Comme toutes les techniques de champ proche, la dimension de la sonde conditionne la résolution spatiale, mais ce n'est pas le seul paramètre !

Problème: d'où vient effectivement le signal optique diffusé ?



Le signal possède donc 2 contributions:

- une en champ lointain, associées à une résolution optique classique (donnée par le critère de Rayleigh)
- une en champ proche, celle qui nous intéresse, et qui elle seule possède une résolution nanométrique.

**La haute résolution spatiale n'est donc atteinte qu'à la condition suivante:**

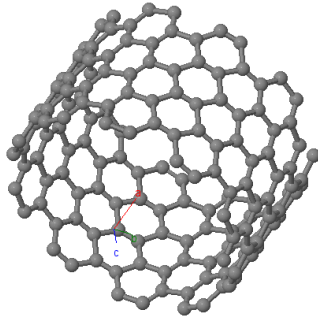
$$I_{\text{champ proche}} \gg I_{\text{champ lointain}}$$

## Deuxième objectif: le gain en résolution spatiale

$$I_{\text{champ proche}} \gg I_{\text{champ lointain}}$$

Cette condition simple en apparence a malheureusement une conséquence directe sur le type d'échantillon que l'on peut étudier en TERS.

Prenons le cas d'un nano-objet unique: un nanotube de carbone. Avec ce type d'objet, présent en faible quantité, la contribution en champ lointain sera faible à priori. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir une pointe très efficace pour faire du TERS avec ce type d'échantillon.

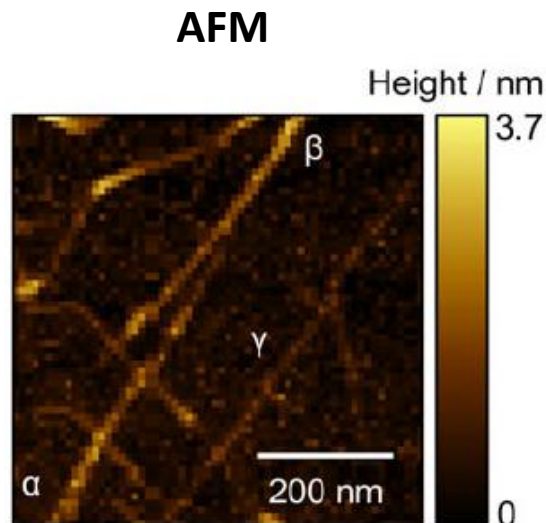


G band

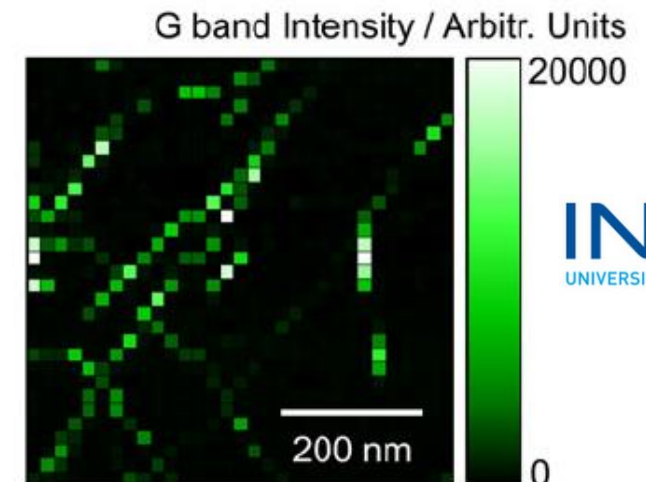
Relation between plasmonic tip emission and electromagnetic enhancement evidenced in tip-enhanced Raman spectroscopy

J. Flahier<sup>1</sup> | A. Merlet<sup>2</sup> | A. Pignolet<sup>1</sup> | A. Ruediger<sup>1</sup>

*J Raman Spectrosc.* 2017;1-8.

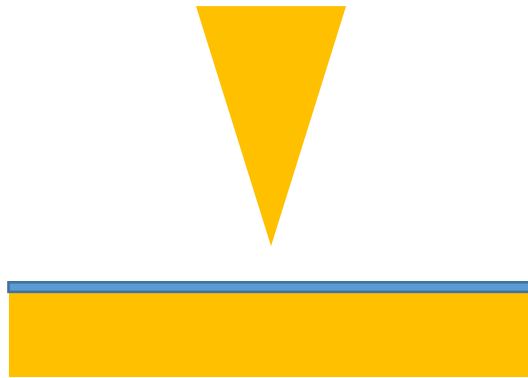


## High resolution Raman mapping



## Deuxième objectif: le gain en résolution spatiale

$$I_{\text{champ proche}} \gg I_{\text{champ lointain}}$$



Matériau 2D

La contribution en champ lointain est plus importante que pour un nano-objet isolé. Mais elle reste suffisamment modeste pour que des facteurs d'amplification raisonnables suffisent.

Ex: Graphene et dérivés, monocouches moléculaires

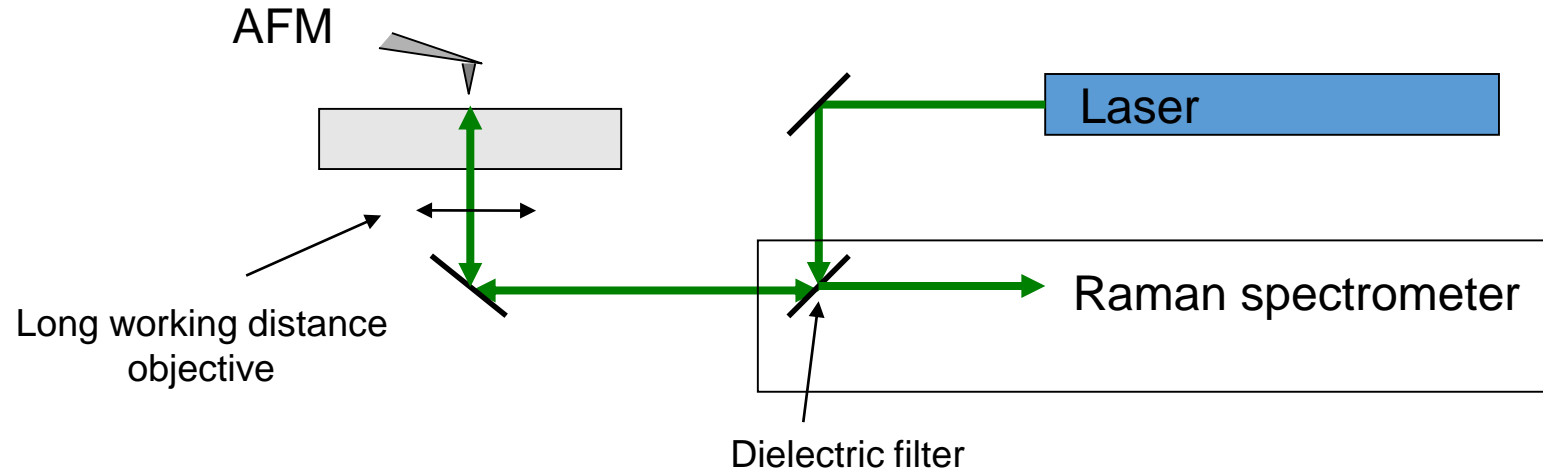


Matériau 3D

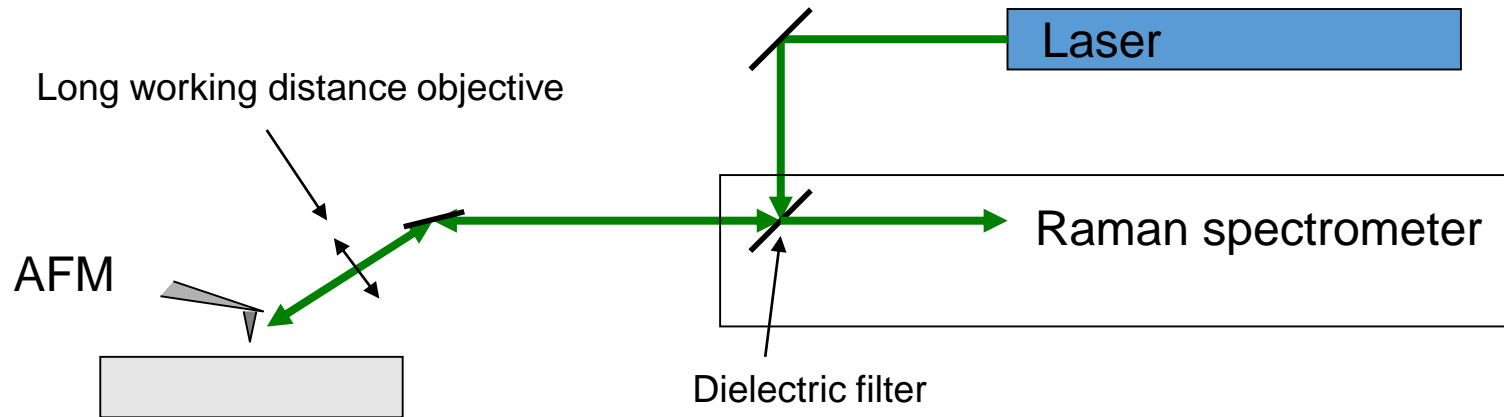
Cette fois-ci la contribution en champ lointain est très importante, il est très difficile de s'en affranchir....Il est actuellement très compliqué de faire du TERS avec des matériaux massifs.



## Mise en oeuvre pratique

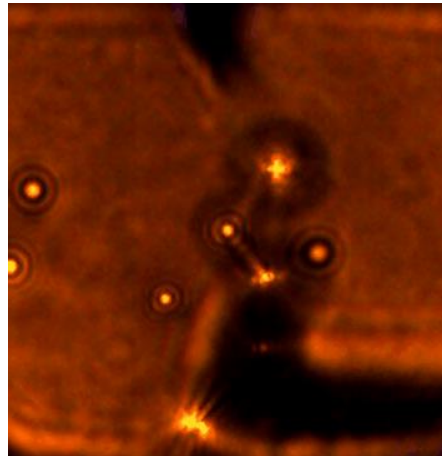
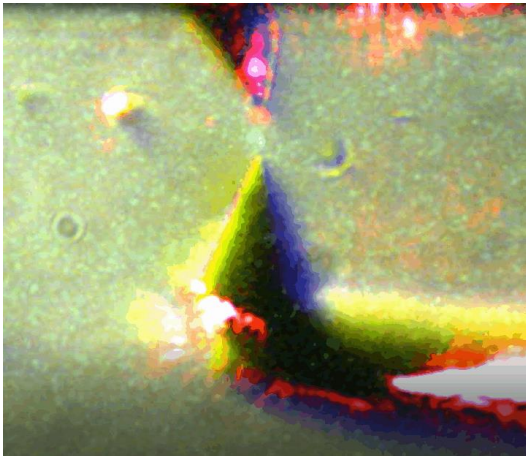


**Dispositif à sub-illumination**

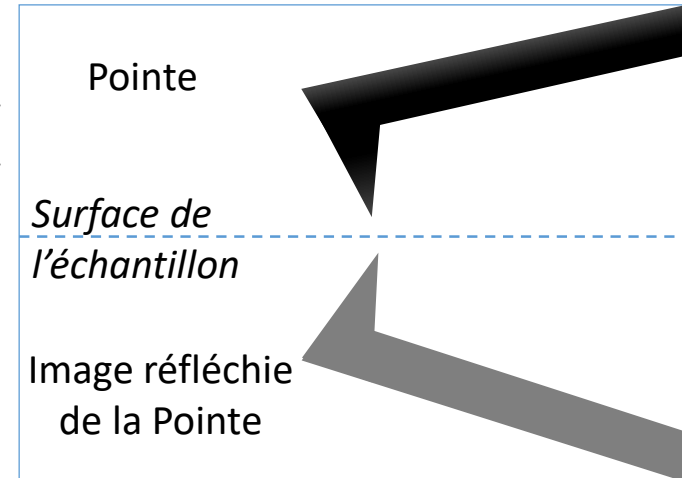


**Dispositif à illumination latérale**

# Mise en œuvre pratique



Thèse Alexandre Sangar  
Université de Toulon (2014)

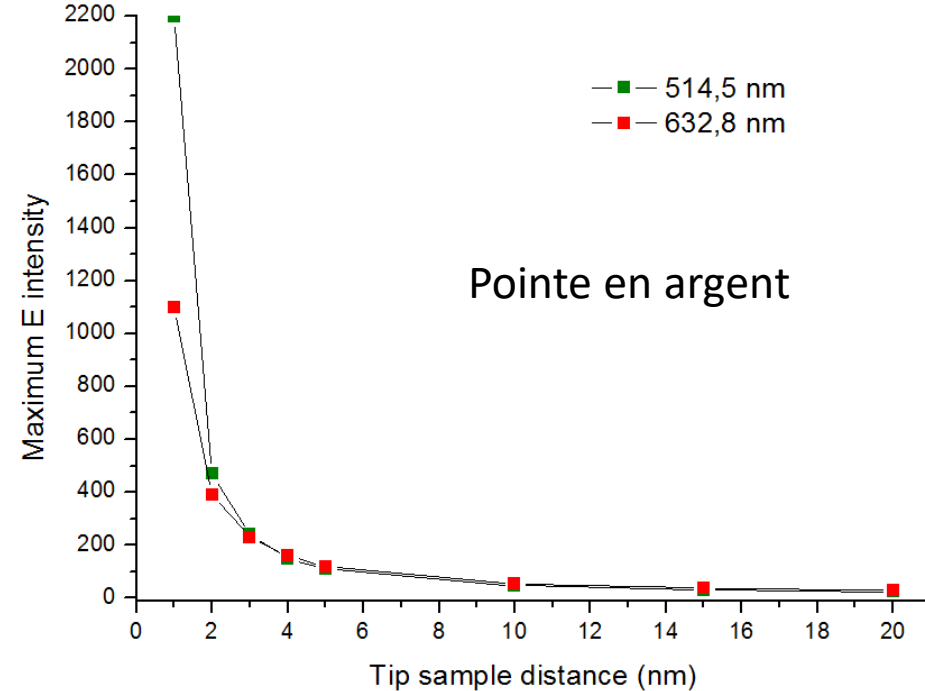
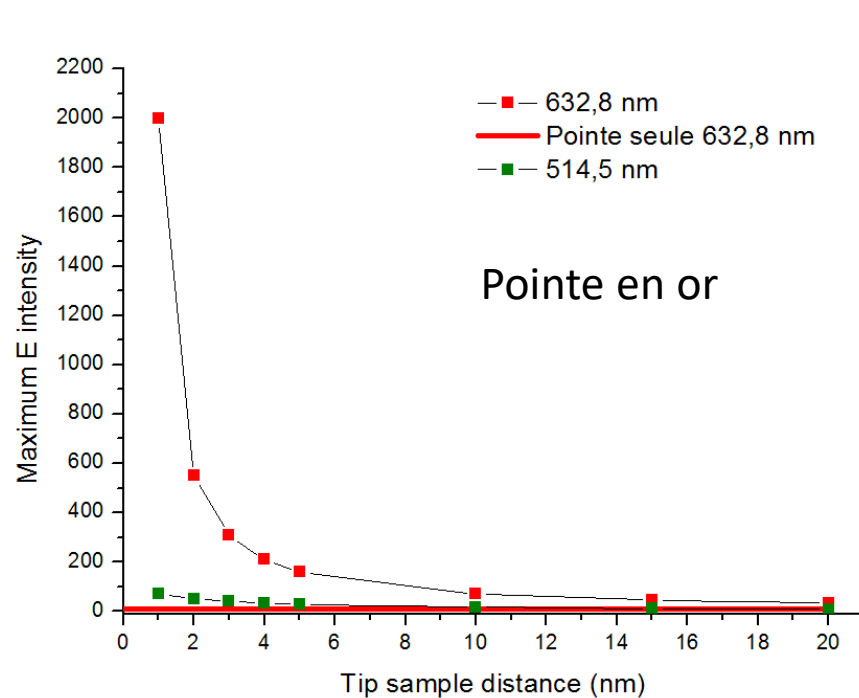


## Le point critique en TERS: la pointe

La nano-antenne doit avoir une forte efficacité pour donner aux TERS tous les avantages attendus.

Nombreuses difficultés expérimentales à la mise en œuvre pratique:

- Choix de la longueur d'onde d'excitation
- Choix de la polarisation
- Effet de l'interaction pointe-surface: distance, type d'interaction pointe-surface (AFM contact ou non, STM etc...)....
- Nature de la nano-antenne optique



FDTD calculation  
(Lumerical)

## Conclusion et perspectives



- Technique prometteuse, à fort potentiel

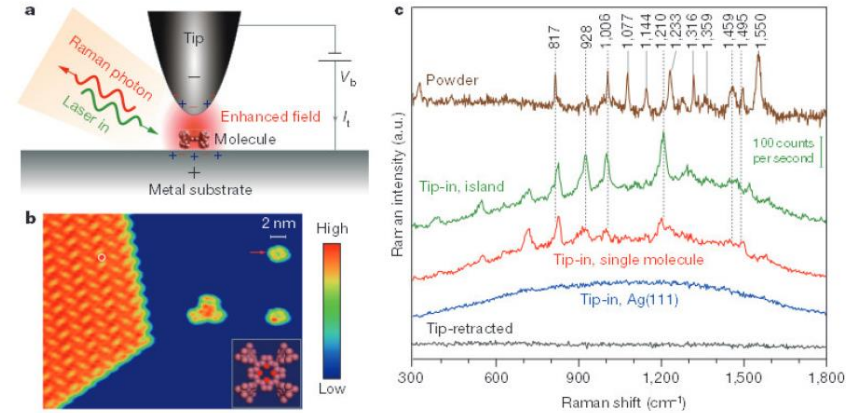


- Mise en œuvre pratique complexe, l'efficacité de la pointe étant le paramètre limitant



- Elle nécessite la combinaison d'un champ de compétence expérimental assez large (optique, champ proche, Raman, modélisation numérique....).

R. Zhang et al., *Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering*, Nature (2013)

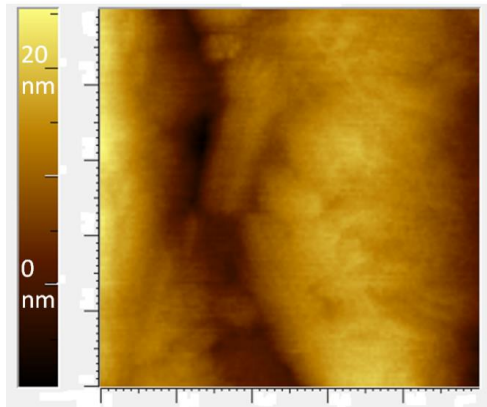


## Conclusion et perspectives

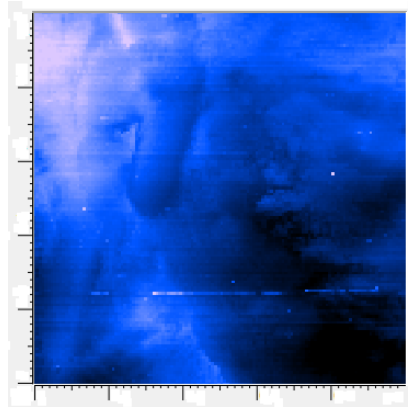


- Les techniques de champ proche optique ne sont pas limitées à la spectroscopie Raman

INRS  
Université d'avant-garde



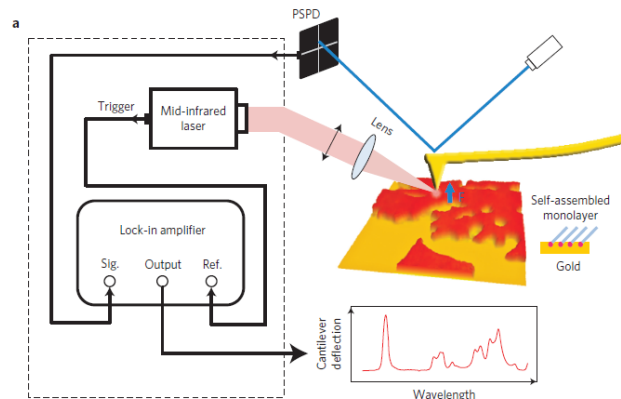
AFM image  
(1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ )



Optical image  
(1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ )

Mesure d'un signal de luminescence

A. Merlen, J. Plathier, A. Ruediger  
“Near Field optical image of a gold surface: a luminescence study”  
Physical Chemistry Chemical Physics **17**, 21176 – 21181 (2015)



Lu et al., *Tip-enhanced infrared nanospectroscopy via molecular expansion force detection*, nature photonics (2014)