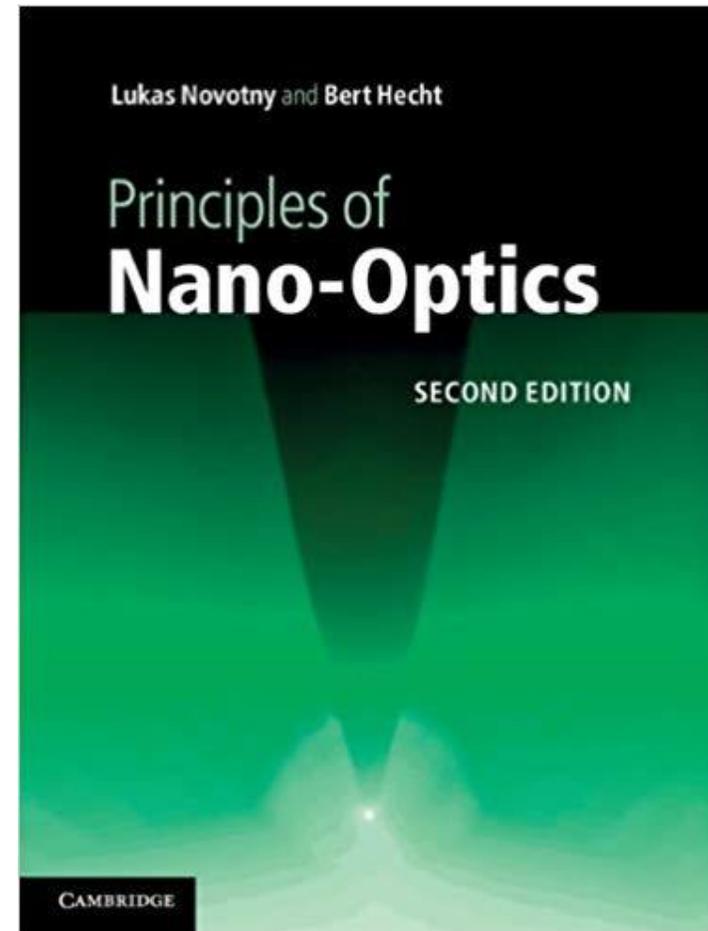
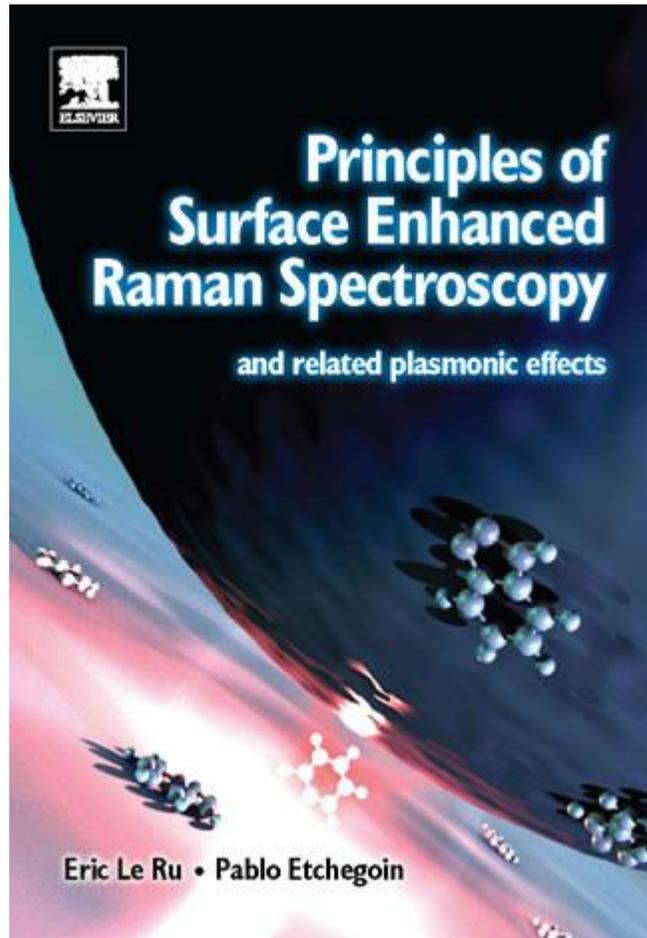


Tip Enhanced Raman Spectroscopy

Alexandre Merlen
merlen@univ-tln.fr

Bibliographie

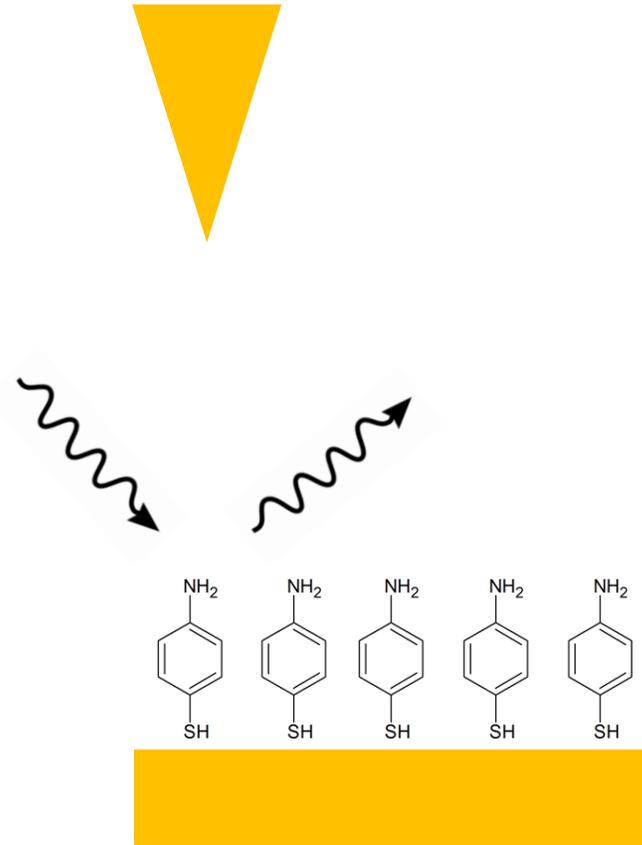


Le TERS: principes de base

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...).

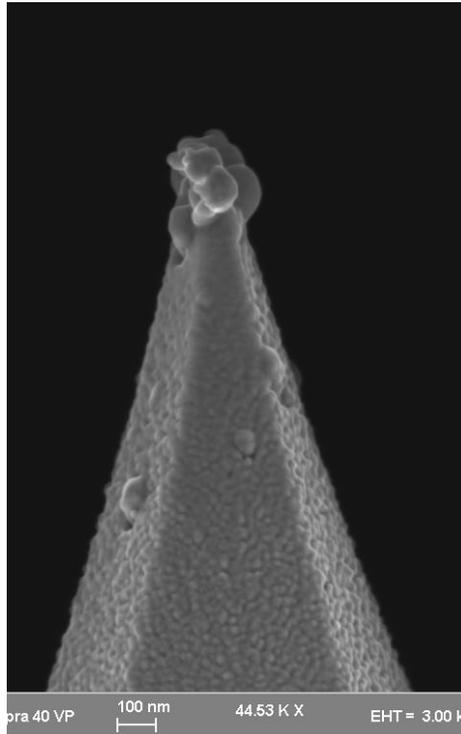
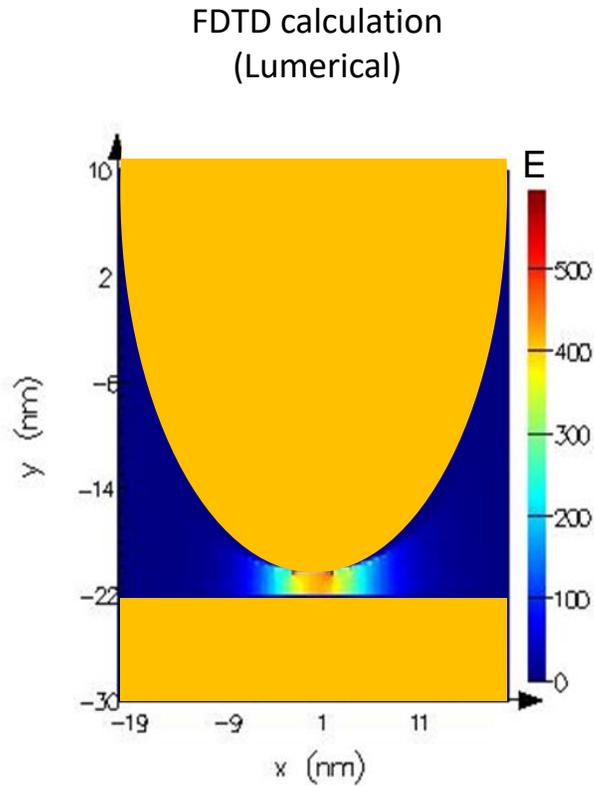
Elle vise deux objectifs:

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

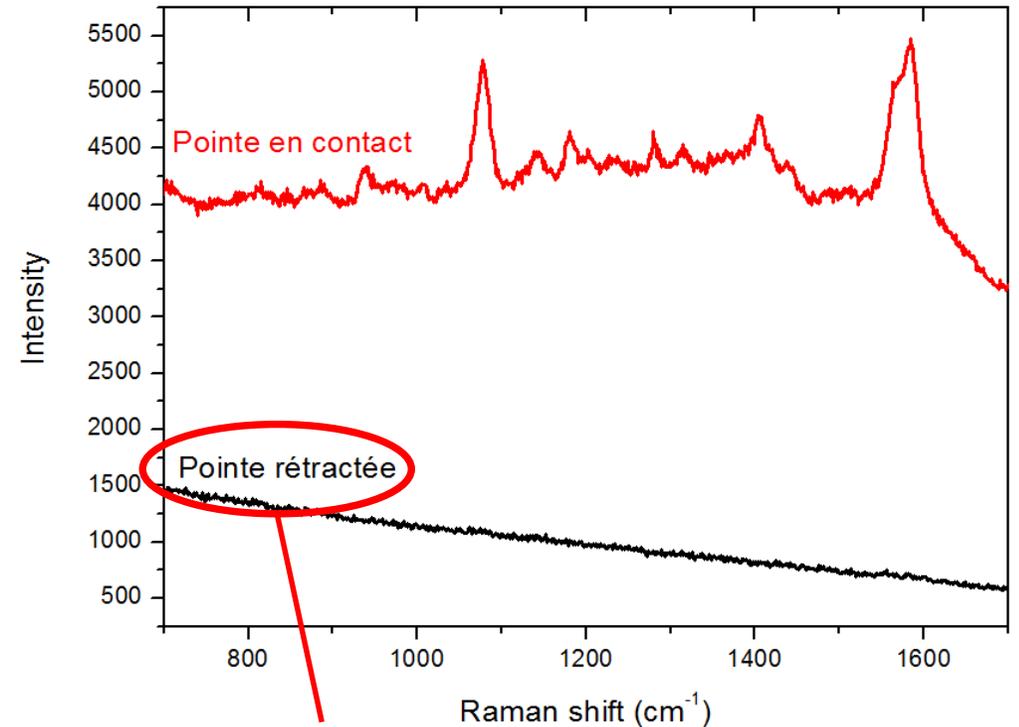


Premier objectif: le gain en sensibilité

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



Echantillon:
aminothiophenol sur
substrat d'or

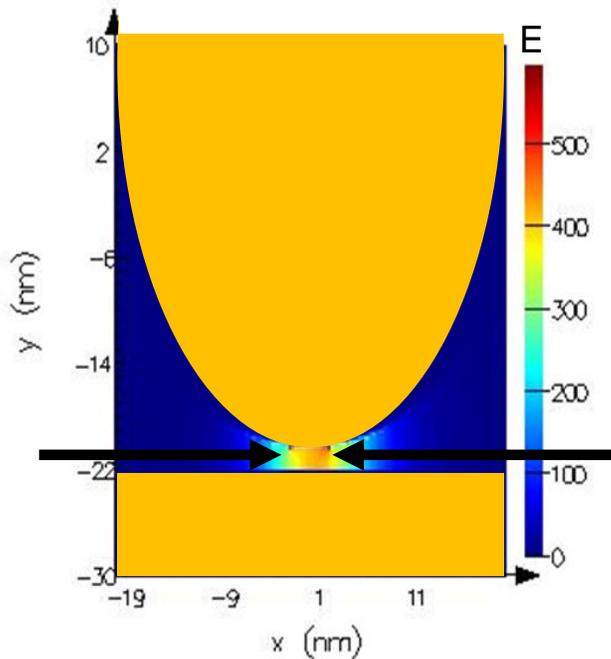


Pas de contribution de champ lointain

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.

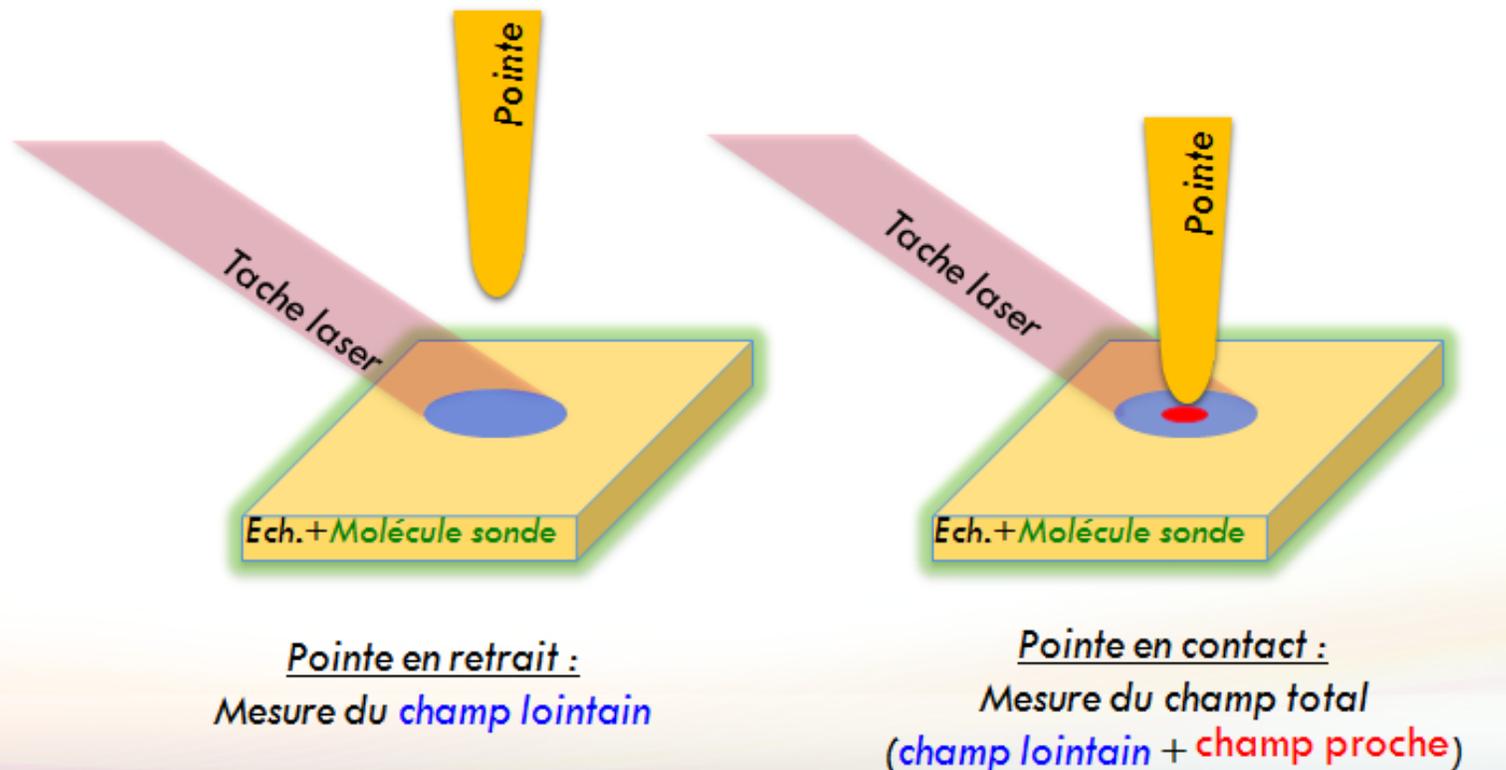


Problème: d'où vient effectivement le signal optique diffusé ?

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:

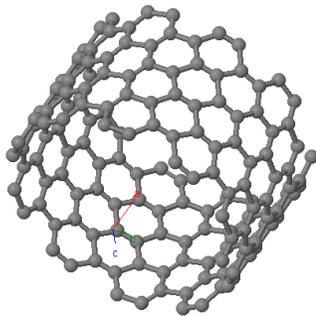
$$I_{\text{champ proche}} \gg I_{\text{champ lointain}}$$

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.

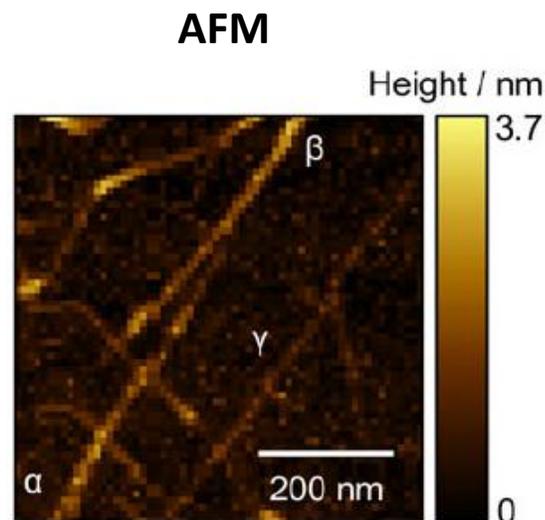


G band

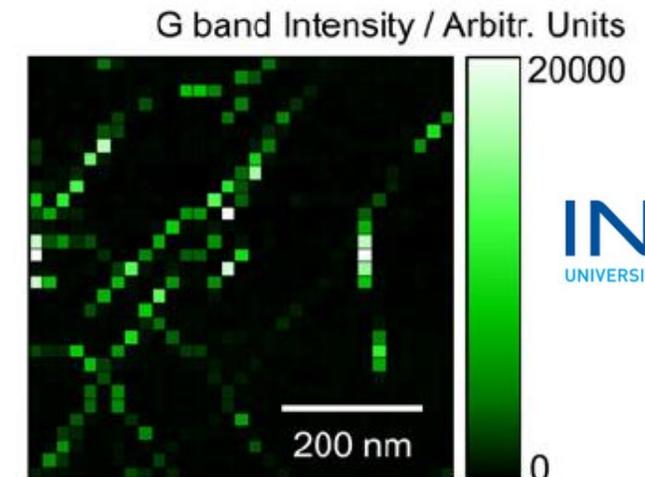
Relation between plasmonic tip emission and electromagnetic enhancement evidenced in tip-enhanced Raman spectroscopy

J. Flahier¹ | A. Merlet² | A. Pignolet¹ | A. Ruediger¹

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.

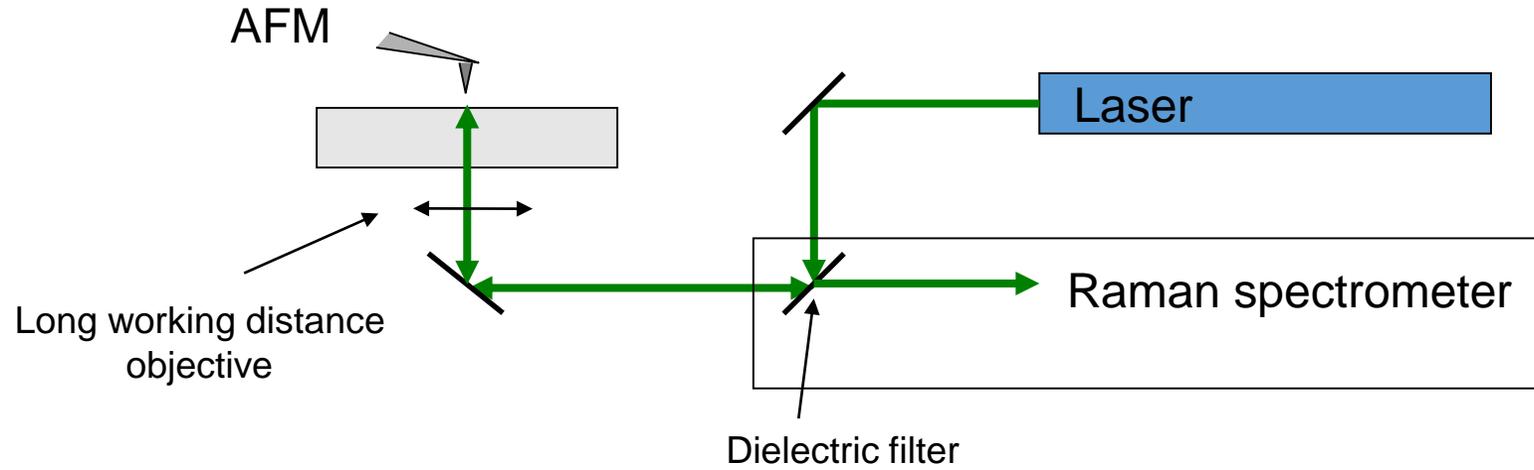
Ex: Graphene et dérivés, monocouches moléculaires



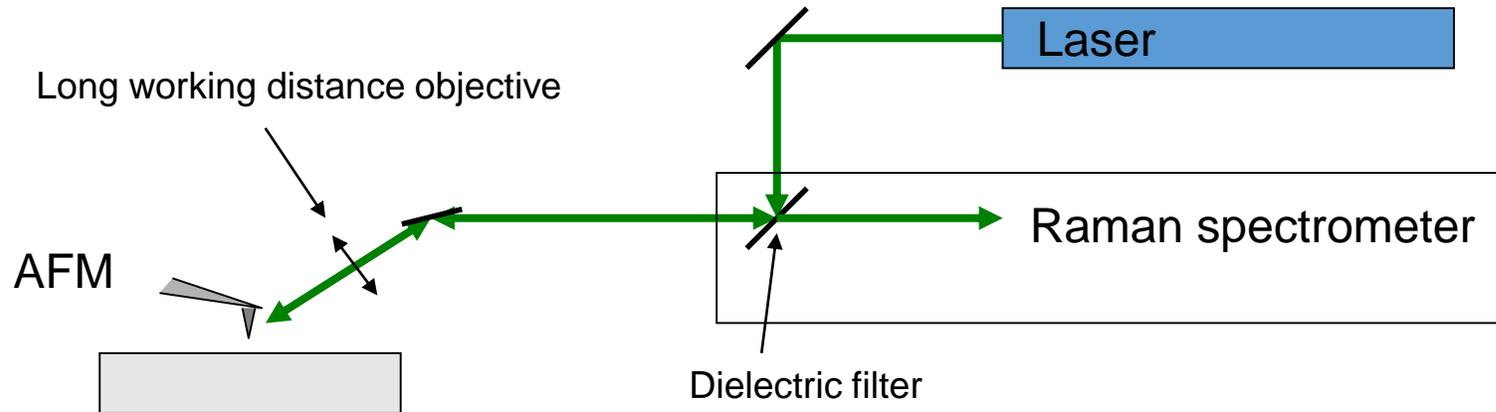
Matériau 3D

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

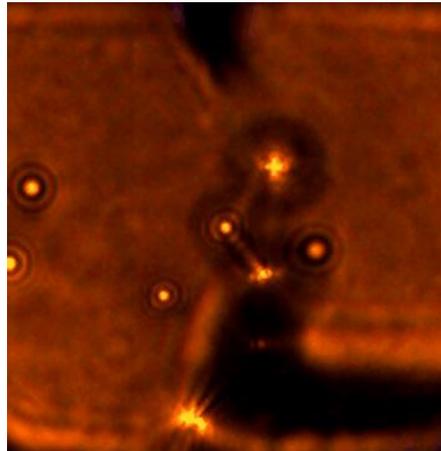
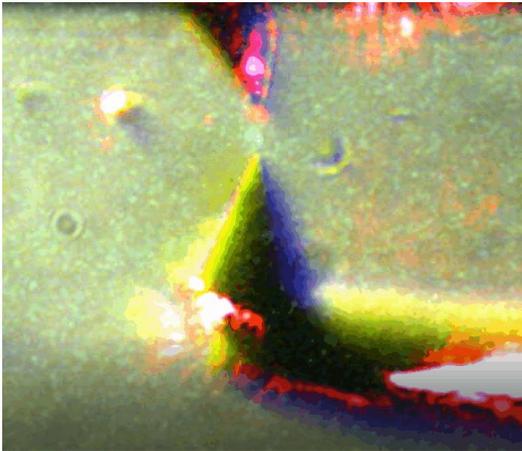


Dispositif à sub-illumination

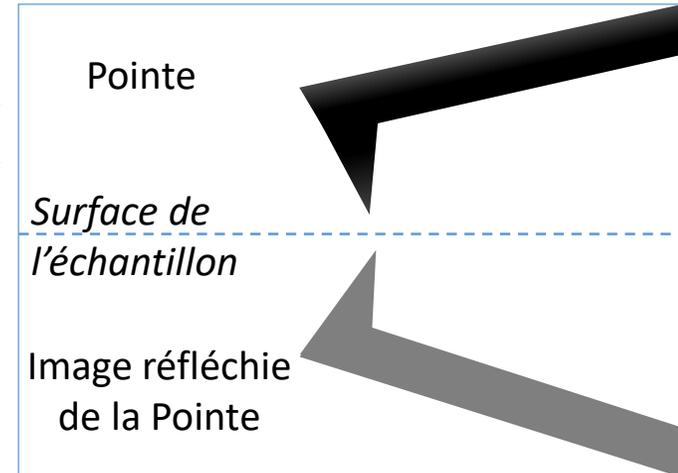


Dispositif à illumination latérale

Mise en œuvre pratique



Thèse Alexandre Sangar
Université de Toulon (2014)

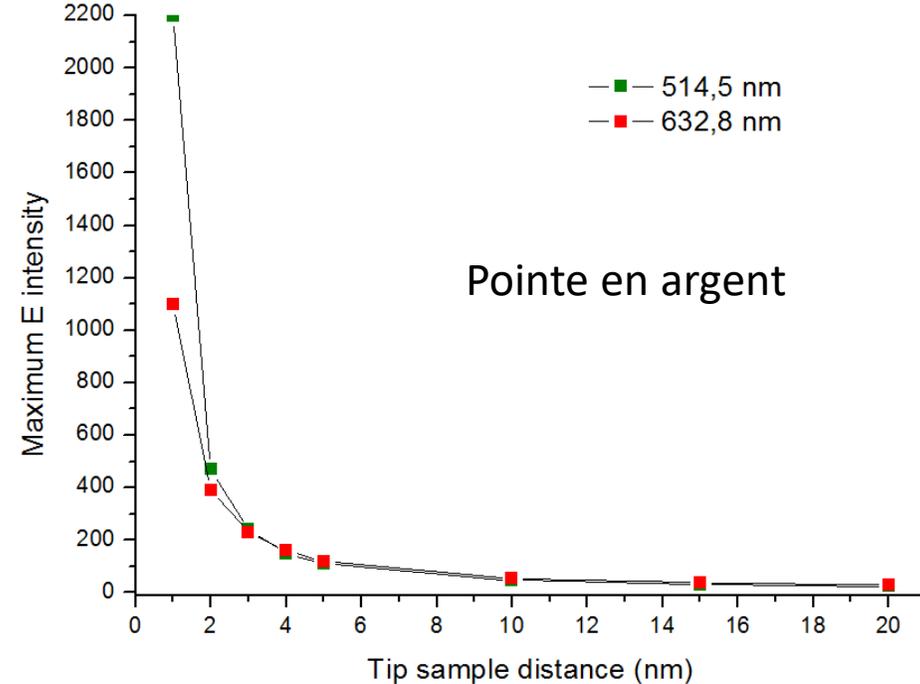
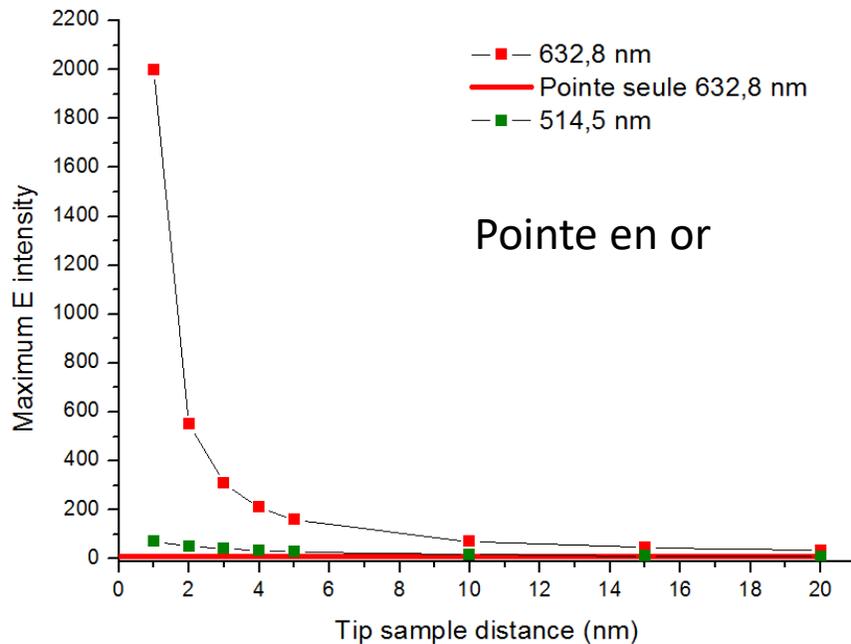


Le point critique en TERS: la pointe

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

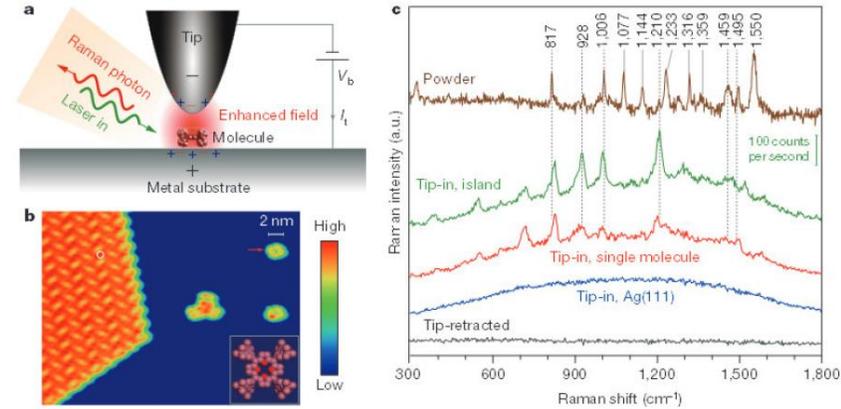


- Mise en œuvre pratique complexe, l'efficacité de la pointe étant le paramètre limitant



- 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)

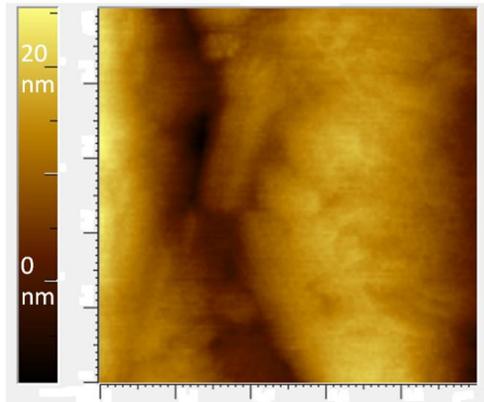


Conclusion et perspectives

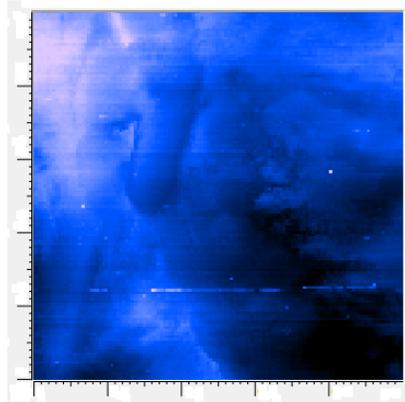


- Les techniques de champ proche optique ne sont pas limitées à la spectroscopie Raman

INRS
Université d'avant-garde



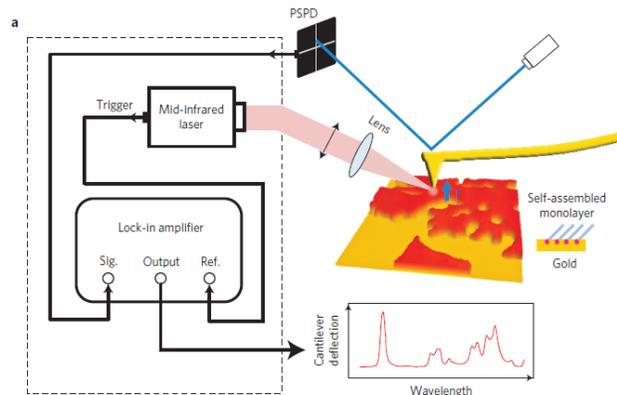
AFM image
(1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)



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)