

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie Matériaux Télécommunications

ÉTUDE DE L'ÉMISSION OPTIQUE DES POINTES EN OR EN SPECTROSCOPIE RAMAN AMPLIFIÉE PAR EFFET DE POINTE

Par
Julien PLATHIER

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Luca RAZZARI Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications
Examineur externe	Denis MACHON Université Claude Bernard Lyon 1 Institut Lumière Matière
Examineur externe	Ségolène CALLARD École Centrale de Lyon Institut des Nanotechnologies de Lyon
Codirecteur de recherche	Andreas RUEDIGER Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications
Directeur de recherche	Alain PINOLET Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mes superviseurs, les professeurs Alain Pignolet et Andreas Ruediger, pour m'avoir accordé leur confiance, leur temps, leur patience et leurs précieux conseils.

Ensuite, je remercie les professeurs Ségolène Callard, Denis Machon et Luca Razzari pour leur temps et leurs efforts en tant que membre du jury d'évaluation de mon travail.

Je remercie le docteur Alexandre Merlen pour avoir partagé sa vision des phénomènes physiques mis en jeu en spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe et pour ses multiples contributions à la rédaction des articles.

Je remercie également les membres des groupes Ferroic-Lab et Nanophotonics, avec une mention spéciale pour les docteurs Gitanjali Kolhatkar et Mischa Nicklaus pour les nombreuses et inestimables discussions, scientifiques et non-scientifiques.

Merci à Cyril Cleaud pour son aide et ses conseils dans l'optimisation de mon logiciel d'analyse de données.

Je remercie ma famille pour son aide, soutien et bonne humeur durant ces années, et ce malgré la distance.

Enfin, je tiens à remercier la docteur Diane Shoaleh-Saadi, pour m'avoir poussé à venir faire un doctorat au Canada et soutenu pendant cette aventure.

Résumé

La pointe est l'élément central de la microscopie Raman amplifiée par effet de pointe, car c'est sa résonance de plasmon de surface qui amplifie les signaux Raman et est à l'origine de la résolution spatiale optique de la méthode. Lors de l'utilisation de pointes en or, une émission ayant une large bande spectrale est souvent présente dans les spectres Raman amplifiés.

Après la description de l'optimisation du procédé de fabrication des pointes en or, et la mise en place d'une méthodologie adaptée à l'analyse des cartographies Raman amplifiées, le présent travail démontre expérimentalement que cette émission est la luminescence de l'or amplifiée par la résonance de plasmon de surface, générée par le laser focalisé à l'apex de la pointe. Un modèle théorique est ensuite proposé pour expliciter la relation entre l'émission de l'or et la résonance de plasmon de surface. Enfin, la possibilité d'effectuer des cartographies quantitatives de la permittivité de l'échantillon à l'échelle du nanomètre est démontrée expérimentalement.

Mots clés : Spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe ; Résonance de plasmon de surface ; Spectroscopie Raman ; Microscopie à force de cisaillement ; Luminescence amplifiée ; Cartographie optique ; Mesure de la permittivité.

Abstract

The tip is the core element of Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, since its surface plasmon resonance enhances the Raman signals and provides the optical spatial resolution to the method. When using gold tips, a broad band emission is often seen in the enhanced Raman spectra.

After the optimization of the tip manufacturing process and the development of a specific methodology for the analysis of the enhanced Raman maps, this work experimentally demonstrates that this emission is the gold luminescence enhanced by the surface plasmon resonance generated by the laser focused at the apex of the tip. A theoretical model is proposed to reveal the link between the gold emission and the surface plasmon resonance. Finally, the possibility to quantitatively map the permittivity of the sample at the nanoscale is demonstrated experimentally.

Keywords : Tip-Enhanced Raman Spectroscopy; Surface Plasmon Resonance; Raman spectroscopy ; Shear Force Microscopy; Enhanced luminescence; Optical mapping, Permittivity measurement.

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	x
Liste des figures	xiii
Liste des tableaux	xv
Liste des équations	xviii
Introduction	1
Chapitre 1 : Spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe	3
1.1 Spectroscopie Raman	4
1.1.1 Diffusion Raman	4
1.1.2 Dispositif expérimental	10
1.1.3 Calibration des spectres Raman	13
1.1.4 Spectre Raman du graphène et son interprétation	14
1.2 Microscopie à force atomique	16
1.2.1 Interactions pointe-échantillon	17
1.2.2 Principe du microscope à force atomique	18
1.2.3 Choix de la technique de microscopie	21
1.2.4 Dispositif expérimental	23
1.3 Les effets d'amplification	26
1.3.1 Amplification électromagnétique	26
1.3.2 Amplification chimique	32
1.4 Détection du signal amplifié	33
Chapitre 2 : Fabrication des pointes de TERS	35
2.1 Matériau	35
2.2 Profil des pointes	36
2.2.1 Structure des pointes	36
2.2.2 Rayon de courbure et angle d'ouverture des pointes	39
2.3 État de surface et cristallinité	39
2.4 Gravure électrochimique des pointes	40
2.4.1 Coupe-circuit	44
2.4.2 Optimisation des pointes avec le coupe-circuit	46

Chapitre 3 : Échantillons de référence: Les nanotubes de carbone	49
3.1 Nanotubes de carbone	49
3.2 Préparation et caractérisation des échantillons	52
3.3 Focalisation du laser sur la pointe	55
3.4 Validation de l'amplification	58
3.5 Analyse des données	60
Chapitre 4 : Étude de la luminescence amplifiée des pointes en or	65
4.1 Émission des pointes en or et champ proche optique	65
4.2 Relation entre la fréquence de l'émission des pointes en or et l'amplification Raman	69
4.3 Modélisation de la luminescence amplifiée de l'or	76
4.4 Imagerie de la permittivité des nanostructures	80
Conclusion	87
Références	89
Annexe I : Contributions scientifiques	101
I.1 Publications	101
I.2 Conférences	102
Annexe II : Modèles utilisés pour les régressions non linéaires	105
II.1 Distribution de Lorentz	105
II.2 Distribution de Gauss	105
II.3 Distribution de Voigt	106
II.4 Profil d'un nanotube mesuré par SFM	107
II.5 Modèle de l'intensité du champ proche pour systèmes unidimensionnels	108

Liste des figures

1.1	Représentation des interactions lumière-matière.	4
1.2	Diagramme de Jablonski des transitions Rayleigh, Raman, et de fluorescence. . . .	5
1.3	Modes de phonons d'une chaîne diatomique et leur relation de dispersion.	7
1.4	Effets de la température sur le mode LO-TO du silicium et sur le système de mesures.	10
1.5	Schéma optique du spectromètre Raman.	11
1.6	Volume focal d'un système optique traversé par un faisceau gaussien.	12
1.7	Spectre Raman du silicium superposé au spectre d'émission d'une lampe au néon.	13
1.8	Calibration des spectres Raman par régressions linéaires et non linéaires.	14
1.9	Représentation des modes de phonons du graphène et de leur relation de dispersion.	15
1.10	Spectre Raman du graphène.	16
1.11	Force de Lennard-Jones et courbes force-distance d'approche et de retrait.	18
1.12	Schémas de principe de l'AFM à cantilever.	19
1.13	Schémas de principe de l'AFM à diapason.	20
1.14	Amplitude d'oscillation normale des diapasons en fonction de leur excitation.	21
1.15	Amplitude d'oscillation axiale des diapasons en fonction de leur excitation.	22
1.16	Courbes d'approche et de retrait d'une pointe en SFM.	23
1.17	Schéma du microscope à force atomique.	24
1.18	Densité spectrale de puissance typique de la vibration du diapason.	25
1.19	Schéma du dispositif de découpe des pointes.	25
1.20	Représentation d'une sphère métallique soumise à un champ électrique.	28
1.21	Simulation de l'amplitude du champ électrique autour de sphères d'or.	31
1.22	Champ et potentiel électrique d'une charge au-dessus d'une surface métallique.	32
2.1	Permittivités de l'or, de l'argent et de l'aluminium dans le visible.	36
2.2	Les différentes structures de pointe de TERS.	38
2.3	Schéma de la géométrie des pointes.	39

2.4	Schéma du dispositif de gravure électrochimique.	41
2.5	Voltampérogramme de la gravure électrochimique et effets de la tension sur l'anode.	42
2.6	Images de pointes gravées obtenues par SEM et EDS	43
2.7	Évolution du potentiel électrique et vitesse de gravure axiale de l'anode.	44
2.8	Schéma électrique du coupe-circuit.	45
2.9	Influence de la tension de coupure sur la longueur des pointes.	46
2.10	Images obtenues par SEM d'une pointe produite par la gravure optimisée.	47
3.1	Structure des nanotubes de carbone.	50
3.2	Tracé de Kataura et densité d'états électroniques d'un nanotube de carbone.	51
3.3	Spectre Raman des nanotubes de carbone.	52
3.4	Topographie obtenue par AFM de nanotubes de carbone.	53
3.5	Spectre Raman de l'échantillon de référence.	54
3.6	Images et cartographies Raman d'une pointe de TERS.	56
3.7	Évolution de l'intensité Raman en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.	58
3.8	Spectre Raman mesuré au-dessus et à côté d'un nanotube de carbone	59
3.9	Séparation du signal amplifié des nanotubes de carbone du signal de la pointe.	61
3.10	Analyse du signal amplifié des nanotubes de carbone.	63
4.1	Comparaison du signal de la pointe avant et après l'atterrissage.	66
4.2	Intensité de la lumière rétrodiffusée et topographie de la surface d'or.	67
4.3	Intensité, position et FWHM de la luminescence amplifiée de l'or.	68
4.4	Analyse Raman du substrat de titanate de baryum.	70
4.5	Cartographie obtenue par TERS des nanotubes de carbone.	71
4.6	Déconvolution d'un spectre de nanotubes de carbone déposés sur du BaTiO ₃	71
4.7	Cartographies des paramètres de la déconvolution.	73
4.8	Évolution des intensités avec la position de l'émission de l'or.	74
4.9	Schéma illustrant le fait que le signal Raman dépend à la fois de l'amplification et de la position de la LSPR.	75

4.10	Modèle de la luminescence de l'or amplifiée par la LSPR de la pointe.	79
4.11	Topographie, signal Raman et luminescence amplifiée de l'or.	81
4.12	Comparaison des profils de la topographie et de la luminescence amplifiée de l'or. .	83
4.13	Simulation de la distribution du champ électrique entre la pointe et l'échantillon. . . .	84

Liste des tableaux

4.1 Comparatif du modèle de la permittivité avec la littérature.	78
--	----

Liste des équations

1.1	Expression du vecteur de polarisation.	6
1.2	Décomposition du tenseur de polarisabilité.	6
1.3	Contribution du tenseur de polarisabilité au vecteur de polarisation.	6
1.4	Intensité du rayonnement diffusé par un dipôle électrique.	8
1.5	Température et rapport d'intensité des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. . . .	8
1.6	Norme du champ électrique produit par une sphère chargée.	27
1.7	Loi de Gauss en électrostatique.	28
1.8	Relation entre le champ électrique et le potentiel électrique.	28
1.9	Solutions de l'équation de Laplace en coordonnées sphériques.	29
1.10	Expression des polynômes associés de Legendre.	29
1.11	Expression des polynômes de Legendre.	29
1.12	Solutions de l'équation de Laplace en coordonnées sphériques pour $m = 0$	29
1.13	Champ électrique à l'intérieur de la sphère métallique soumise à un champ électrique.	29
1.14	Champ électrique à l'extérieur de la sphère métallique soumise à un champ électrique.	29
1.15	Condition aux limites: champ électrique loin de la sphère.	30
1.16	Condition aux limites: champ électrique au centre de la sphère.	30
1.17	Condition aux limites: continuité de la composante radiale de l'induction électrique.	30
1.18	Condition aux limites: continuité de la composante polaire du champ électrique. . .	30
1.19	Champ électrique à l'intérieur de la sphère dans l'approximation quasi statique. . .	30
1.20	Champ électrique à l'extérieur de la sphère dans l'approximation quasi statique. . .	30
2.1	Réactions chimiques principales se produisant à l'anode.	41
2.2	Réactions chimiques principales se produisant à la cathode.	41
3.1	Expression du facteur d'amplification pour des objets unidimensionnels.	54
4.1	Modèle de l'émission des pointes en or.	76
4.2	Expression de l'intensité de la luminescence de l'or.	76

4.3	Décomposition de la permittivité des métaux.	76
4.4	Expression de la permittivité des électrons de valence.	77
4.5	Expression de la permittivité des électrons libres.	77
4.6	Section efficace de diffusion d'une nanoparticule.	77
II.1	Distribution de Lorentz.	105
II.2	Distribution de Lorentz modifiée.	105
II.3	Distribution de Gauss.	106
II.4	Distribution de Gauss modifiée.	106
II.5	Distribution de Voigt.	106
II.6	Distribution de Voigt numérique.	107
II.7	Largeur à mi-hauteur de la distribution de Voigt.	107
II.8	Trajectoire de la pointe lors du survol d'un nanotube.	107
II.9	Largeur à mi-hauteur de la trajectoire de la pointe lors du survole d'un nanotube. . .	107
II.10	Intensité du champ proche pour les systèmes unidimensionnels.	108
II.11	Intensité Raman amplifiée en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.	108

Liste des abréviations

AFM	Microscopie à force atomique (<i>Atomic Force Microscopy</i>)	3
BaTiO₃	Titanate de baryum	69
CCD	Dispositif à charges couplées (<i>Charge Coupled Device</i>)	
DPSSL	Laser solide pompé par diode (<i>Diode-Pumped Solid-State Laser</i>)	10
EDS	Analyse dispersive en énergie des rayons X (<i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>)	42
FIB	Sonde ionique focalisée (<i>Focused Ion Beam</i>)	40
FWHM	Largeur à mi-hauteur (<i>Full Width at Half Maximum</i>)	9
iTA	Acoustique transverse dans le plan (<i>in-plane Transverse Acoustic</i>)	15
ITO	Optique transverse dans le plan (<i>in-plane Transverse Optical</i>)	15
LA	Acoustique longitudinal (<i>Longitudinal Acoustic</i>)	6
LO	Optique longitudinal (<i>Longitudinal Optical</i>)	6
LSP	Plasmon de surface localisé (<i>Localized Surface Plasmon</i>)	3
LSPR	Résonance de plasmon de surface localisée (<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)	3
oTA	Acoustique transverse hors du plan (<i>out-of-plane Transverse Acoustic</i>)	15
oTO	Optique transverse hors du plan (<i>out-of-plane Transverse Optical</i>)	15
PID	Proportionnel, Intégral, Dérivé	18
PMT	Tube photomultiplicateur (<i>PhotoMultiplier Tube</i>)	10
PSF	Fonction d'étalement du point (<i>Point Spread Function</i>)	8
RBM	Mode de respiration radial (<i>Radial Breathing Mode</i>)	51
SEM	Microscopie électronique à balayage (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)	42
SERS	Spectroscopie Raman amplifiée de surface (<i>Surface-Enhanced Raman Spectroscopy</i>)	17
SFM	Microscopie à force de cisaillement (<i>Shear Force Microscopy</i>)	17
SPP	Polaritons de plasmon de surface (<i>Surface Plasmon Polariton</i>)	27
SPR	Résonance de plasmon de surface (<i>Surface Plasmon Resonance</i>)	3
SNOM	Microscopie optique à champ proche (<i>Scanning Near field Optical Microscopy</i>)	21
STM	Microscopie à effet tunnel (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)	3
TA	Acoustique transverse (<i>Transverse Acoustic</i>)	6
TERS	Spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe (<i>Tip-Enhanced Raman Spectroscopy</i>)	3
TO	Optique transverse (<i>Transverse Optical</i>)	6
VASP	Logiciel de simulation <i>ab initio</i> (<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>)	76

INTRODUCTION

Depuis plus d'un siècle, les avancées scientifiques et techniques ont permis de caractériser la matière à l'échelle du nanomètre. Parmi les premières, la diffraction des rayons X [1] a permis d'accéder à la structure cristalline des échantillons, la microscopie électronique à balayage [2] a permis de visualiser les objets avec une résolution 100 fois supérieure à la microscopie optique et la microscopie électronique en transmission [3] a poussé cette résolution encore plus loin en permettant d'observer directement l'arrangement des atomes dans la matière.

Le principal inconvénient de la microscopie électronique est l'obligation de travailler sous vide afin de permettre la libre propagation des électrons. Cette contrainte a poussé la recherche d'autres méthodes permettant d'accéder à l'échelle nanométrique. Cette recherche a mené à la création des microscopies à sonde locale, d'abord avec la microscopie à effet tunnel [4], ne fonctionnant que sur les échantillons conducteurs, suivie rapidement de la microscopie à force atomique [5], fonctionnant sur tous types d'échantillons. Bien que plus versatile que la microscopie électronique, la quantité d'informations accessible grâce à la microscopie à sonde locale est limitée [6].

Le concept de la spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe a été proposé à la suite de l'invention des microscopies à sonde locale [7] et réalisé expérimentalement quinze ans plus tard [8–10]. Cette technique combine la microscopie à sonde locale et la spectroscopie Raman pour ajouter la puissance d'analyse de cette spectroscopie aux possibilités de la microscopie à l'échelle nanométrique. Depuis sa réalisation, la technique a évolué, atteignant la résolution moléculaire [11], et s'est diversifiée en trouvant des applications en sciences des matériaux [12], en électrochimie [13] ou encore en biologie [14].

La pointe qui génère l'amplification est, depuis les premières expériences, l'élément critique de la méthode. C'est également l'élément le moins bien maîtrisé [15]. Un indicateur de cet état est le marché des pointes spécifiquement conçues pour la spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe. Seuls 70 % à 90 % des pointes commerciales produisent une amplification, et parmi elles, seules quelques unes permettent d'obtenir une amplification et une résolution spatiale suffisante pour effectuer de l'imagerie. En ajoutant à cela le prix relativement élevé de ces pointes, il est compréhensible que la plupart des groupes de recherches continuent à utiliser et améliorer leurs propres pointes.

Il est commun de caractériser les pointes *ex-situ*. Par exemple, la microscopie électronique à balayage permet d'observer la géométrie de la pointe, la diffraction des électrons rétrodiffusés permet d'identifier ses domaines cristallins [16] et la microscopie en champ sombre permet de déterminer la fréquence de la résonance de plasmon de surface à l'origine de l'amplification [17].

Cependant, il y a un manque de signaux observables permettant d'effectuer des caractérisations *in situ*. En effet, seuls le rayon de courbure et le facteur d'amplification sont communément déterminés durant les mesures, à travers la topographie et l'amplification du signal Raman respectivement.

Dans le cas où des pointes en or sont utilisées, il est toutefois possible d'utiliser le signal d'émission du matériau, souvent considéré comme un signal parasite [17], pour caractériser la résonance de plasmon de surface. Cependant, cela nécessite en premier lieu de démontrer la relation entre l'émission de l'or et cette résonance. Puis, il faut expliciter ce lien pour être en mesure d'interpréter le comportement de l'émission de l'or. Enfin, cette émission pourra être utilisée pour caractériser quantitativement la pointe et sa résonance et, ce faisant, obtenir des informations supplémentaires sur l'échantillon grâce à la sensibilité de la résonance de plasmon de surface à son environnement immédiat.

Dans ce document, la spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe est présentée dans le premier chapitre. Les méthodes et concepts physiques mis en jeu y sont détaillés. Enfin, la détection du signal amplifié est discutée. Le deuxième chapitre aborde, d'abord, en détail les propriétés et les caractéristiques nécessaires des pointes pour qu'elles puissent amplifier les signaux optiques. Ensuite, la procédure de fabrication et d'optimisation des pointes en or par gravure électrochimique est présentée. Dans le troisième chapitre, les nanotubes de carbone sont utilisés comme échantillon de référence pour évaluer les performances des pointes gravées, optimiser les conditions de mesures et développer une méthodologie d'analyse des données obtenues. Finalement, le dernier chapitre présente l'étude menée sur l'émission des pointes en or, propose un modèle décrivant cette émission et démontre la possibilité d'effectuer des mesures quantitatives de la permittivité à l'échelle nanométrique en utilisant cette émission.

CHAPITRE 1 :

SPECTROSCOPIE RAMAN AMPLIFIÉE PAR EFFET DE POINTE

La spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe (**TERS** – *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*) a été développée dans le but de mesurer le spectre Raman d'un échantillon avec une résolution spatiale inférieure à la limite de diffraction et une sensibilité assez élevée pour détecter une molécule isolée [18]. Cette technique combine la spectroscopie Raman et la microscopie à sonde locale, dont la microscopie à force atomique (**AFM** – *Atomic Force Microscopy*) et la microscopie à effet tunnel (**STM** – *Scanning Tunneling Microscopy*) font partie. Pour ce faire, le faisceau laser du système Raman est focalisé sur l'extrémité de la pointe métallique du microscope pour y stimuler une résonance de plasmon de surface localisée (**LSPR** – *Localized Surface Plasmon Resonance*). Ce plasmon confiné à l'apex de la pointe métallique fait alors office d'amplificateur optique pour le signal Raman. La **TERS** permet donc d'augmenter la sensibilité de la spectroscopie Raman, mais également de corrélérer les informations chimiques et structurales obtenues aux relevés topographiques simultanés de l'**AFM** [19].

La résonance de plasmon de surface (**SPR** – *Surface Plasmon Resonance*) est la résonance de l'oscillation collective des électrons de conduction situés à l'interface entre un métal et son environnement [20]. Cette oscillation est induite par l'illumination du métal par de la lumière et produit une onde électromagnétique confinée à la surface du métal et se propageant le long de l'interface entre le métal et son environnement : le plasmon de surface. Dans le cas où un nano-objet (apex de la pointe de **TERS**) est illuminé, le plasmon de surface est alors confiné dans les trois directions de l'espace et devient un plasmon de surface localisé (**LSP** – *Localized Surface Plasmon*), dont la résonance est la **LSPR**. Lorsque la fréquence de la lumière est proche de celle de la **LSPR**, le champ électromagnétique du **LSP** est alors amplifié par la **LSPR**.

En **TERS**, ce champ amplifié est utilisé pour effectuer de la spectroscopie Raman [8]. Dans ce cas, la lumière diffusée par effet Raman a également une fréquence proche de la **LSPR** et va à son tour contribuer à l'amplification en produisant de nouveaux **LSP** amplifiés. Ces derniers vont ensuite être convertis en ondes électromagnétiques progressives par la pointe, celle-ci étant une nanoantenne.

De plus, l'étude des propriétés de la **LSPR** offre la possibilité d'obtenir des informations sur la permittivité de l'échantillon. Ces informations ne sont accessibles ni avec la spectroscopie Raman ni par la microscopie à force atomique seules. Cette particularité provient de la sensibilité des **SPR** aux changements de la permittivité de leur environnement immédiat [20].

Ce chapitre décrit les principes physiques et les méthodes sur lesquels est basée la **TERS**. Par conséquent, les choix techniques effectués dans le cadre de ce travail sont également expliqués.

1.1 Spectroscopie Raman

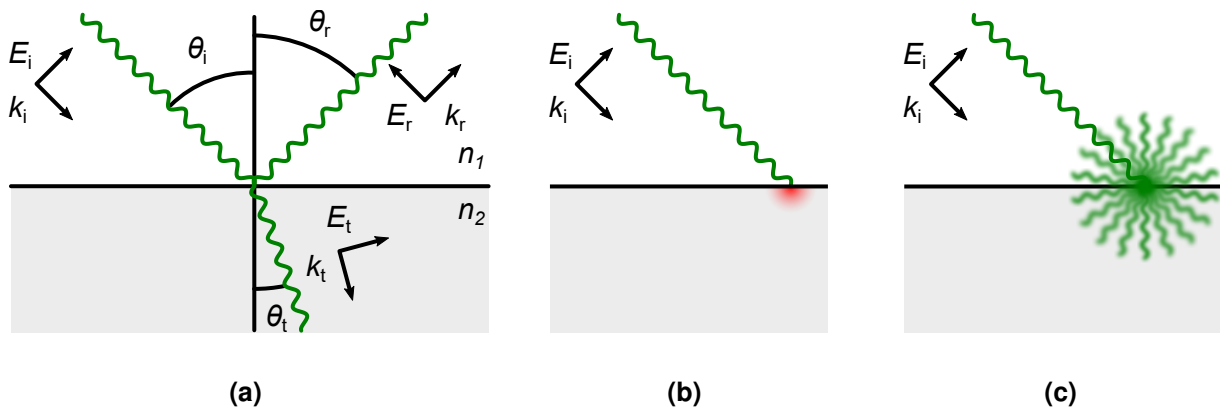
La spectroscopie Raman permet de caractériser les matériaux en analysant de la lumière diffusée inélastiquement par la matière. Cette méthode non destructive permet d'obtenir des informations sur certains phonons optiques de l'échantillon. Ces modes étant spécifiques à chaque matériau et sensibles à sa structure cristalline ou moléculaire, la spectroscopie Raman est donc un outil puissant d'analyse qui permet, entre autres, l'identification des matériaux, de leurs orientations et phases cristallines, de leur forme allotropique, ainsi que la mesure de leur état de contrainte et leur ordre cristallin [21]. Cette technique est utilisée dans de nombreux domaines tels que l'analyse chimique, les sciences des matériaux ou encore le domaine biomédical [21–23].

Les prochaines sections décrivent la diffusion Raman, le dispositif expérimental utilisé et sa calibration. Le spectre Raman du graphène sera ensuite présenté comme cas d'école.

1.1.1 Diffusion Raman

La diffusion Raman est une interaction de la lumière avec la matière. Ces interactions incluent la réflexion, la réfraction, l'absorption et la diffusion ; comme décrit par la figure 1.1. Dans le dernier cas, lorsque l'énergie des photons diffusés est identique à l'énergie des photons incidents, on parle de diffusion élastique, sinon la diffusion est inélastique.

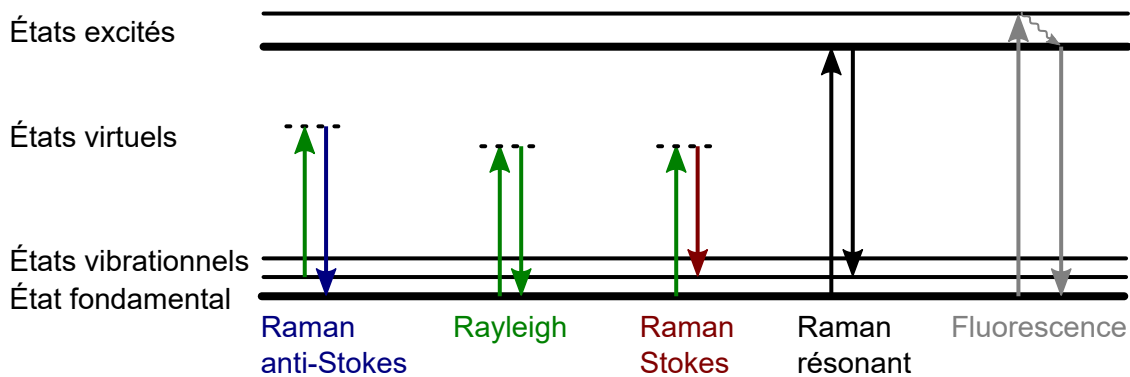
Figure 1.1 : Représentation des interactions lumière-matière.



(a) La réflexion et la réfraction : la trajectoire des photons incidents est modifiée selon les lois de Snell-Descartes lorsque l'indice de réfraction du milieu de propagation varie (les indices i , r et t correspondent à la lumière incidente, réfléchie et réfractée, respectivement) ; **(b)** l'absorption : l'énergie des photons incidents est convertie en une autre forme d'énergie, notamment en chaleur ; **(c)** la diffusion inélastique : les photons incidents sont réémis sans conservation de leur énergie et de leur du vecteur d'onde.

La diffusion Raman est une diffusion inélastique de la lumière par la matière qui est décrite en utilisant la théorie des quanta [24]. Lorsqu'un photon (quantum d'énergie électromagnétique) est diffusé, son énergie varie d'une quantité égale à l'énergie d'un ou plusieurs phonons (quanta de vibration) des matériaux composants l'échantillon. Dans le cas où l'énergie du photon diffusé est inférieure à l'énergie du photon incident, un ou plusieurs phonons sont générés dans l'échantillon. On parle alors de diffusion Raman Stokes. Dans le cas contraire, un ou plusieurs phonons de l'échantillon sont absorbés lors de la génération du photon diffusé. On parle alors de diffusion Raman anti-Stokes. L'absorption et la génération des photons et phonons se produisent à travers les transitions des électrons de l'échantillon de leurs états vibrationnels à des états excités virtuels ou réels. Dans ce dernier cas, la diffusion Raman est dite résonante. Ces différents effets sont schématisés dans le diagramme de Jablonski (figure 1.2).

Figure 1.2 : Diagramme de Jablonski des transitions Rayleigh, Raman, et de fluorescence.



Les flèches droites indiquent des transitions électroniques radiatives (absorption et émission de photon) et la flèche ondulée indique une transition électronique non radiative. Les états électroniques sont représentés par des lignes épaisses et les états vibrationnels couplés aux états électroniques sont représentés par des lignes fines.

La diffusion Raman peut également être décrite dans le cadre de la représentation ondulatoire de la lumière. Le champ électrique (\vec{E}) des photons incidents induit localement la formation de dipôles électriques dans l'échantillon. Le vecteur des dipôles générés (\vec{p}) peut être exprimé comme [24] :

$$p_i = \alpha_{ij}E^j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}E^jE^k + \frac{1}{6}\gamma_{ijkl}E^jE^kE^l + \dots \quad (1.1)$$

Où : α est le tenseur de polarisabilité ;

β est le tenseur d'hyperpolarisabilité ;

γ est le second tenseur d'hyperpolarisabilité ;

les indices (i, j, k, l) représentent les orientations spatiales des champs électriques.

Le tenseur de polarisabilité étant fonction des positions atomiques de l'échantillon, il peut donc être décomposé en une contribution représentant la polarisabilité à l'équilibre (α_0) et des contributions représentant les variations de la polarisabilité dues aux phonons (α_v). En considérant les phonons comme des oscillateurs harmoniques de fréquence ω_v , on obtient :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_v \cos(\omega_v t) \quad (1.2)$$

Si l'on regarde maintenant la contribution du tenseur α à la polarisation induite par une onde plane monochromatique de fréquence ω :

$$\begin{aligned} p_{\alpha,i} &= \alpha_{ij} E^j \\ p_{\alpha,i} &= \alpha_{0,ij} E_0^j \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha_{v,ij} E_0^j \cos((\omega + \omega_v)t) + \frac{1}{2} \alpha_{v,ij} E_0^j \cos((\omega - \omega_v)t) \end{aligned} \quad (1.3)$$

On note que le spectre en fréquence des oscillations des dipôles induits se compose de la fréquence de l'onde incidente (ω) et de deux fréquences supplémentaires $\omega - \omega_v$ et $\omega + \omega_v$ pour chaque mode de vibration de l'échantillon. Pour chacune de ces fréquences, les dipôles induits émettent une radiation d'intensité proportionnelle au carré de sa polarisation induite \vec{p} . Ces émissions sont à l'origine des diffusions Rayleigh (de fréquence ω), Raman Stokes (de fréquence $\omega - \omega_v$) et Raman anti-Stokes (de fréquence $\omega + \omega_v$).

Il est important de préciser que tous les modes de vibrations ne contribuent pas au spectre des fréquences Raman diffusées par les dipôles. En effet, la contribution d'un mode de vibration dépend de sa polarisabilité, de la polarisation de la lumière incidente et du couplage entre les photons et les phonons dans le processus de diffusion [24].

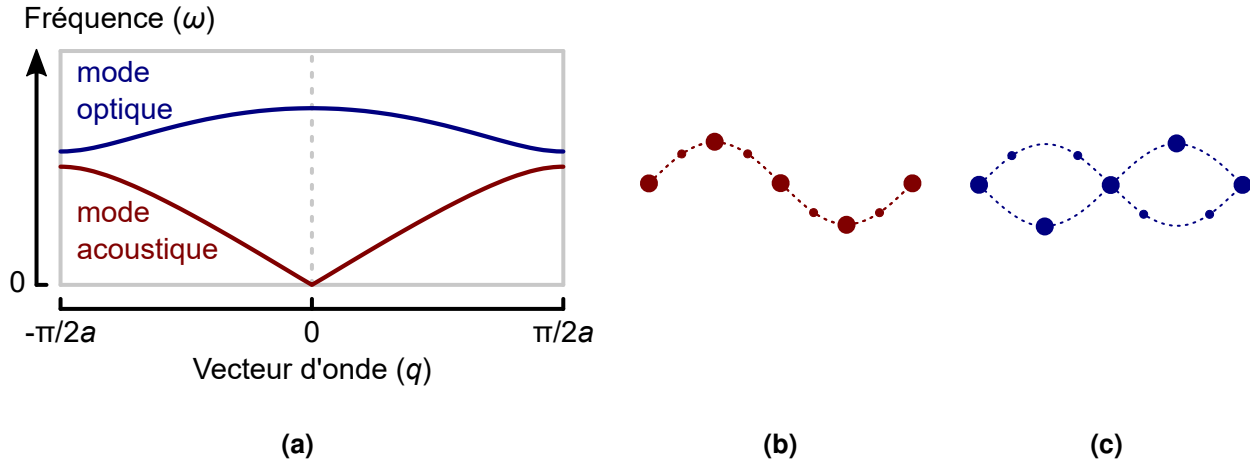
Règles de sélection

Les modes de vibrations de la matière peuvent être représentés par des quasi-particules : les phonons. Il existe $3N$ modes de vibrations répartis en 3 modes acoustiques (A) et $3N - 3$ modes optiques (O), pour une structure (molécule ou cellule primitive) de N atomes, comme représentés sur la figure 1.3. Les modes de vibrations dont la perturbation est parallèle à la direction de propagation sont appelés modes longitudinaux (LA, LO) et ceux dont la perturbation est perpendiculaire sont appelés modes transverses (TA, TO).

Même si la diffusion est inélastique, l'énergie et la quantité de mouvement totales du système photons-phonons sont conservées lors de la diffusion Raman. Ainsi, l'interaction photons-phonons n'est possible que si la somme des pseudo quantités de mouvement ($\hbar \vec{q}$) des phonons impliqués

est égale à la différence de quantités de mouvement des photons incidents et diffusés [24]. Dans le cas d'une diffusion Raman de premier ordre (un seul phonon impliqué), seuls les phonons se trouvant proches du centre de la première zone de Brillouin peuvent interagir avec les photons incidents.

Figure 1.3 : Modes de phonons d'une chaîne diatomique et leur relation de dispersion.



Représentation des modes de phonons d'une chaîne diatomique de paramètre de maille a et (a) leur relation de dispersion dans la première zone de Brillouin. Le mode acoustique (b) est caractérisé par un déplacement en phase de tous les atomes et une dépendance linéaire de sa fréquence à proximité du centre de la première zone de Brillouin. Le mode optique (c) est caractérisé par un déplacement en anti-phase des atomes de nature différente et une dérivée nulle de la fréquence du phonon par rapport à son vecteur d'onde au centre de la première zone de Brillouin.

La présence d'une fréquence Raman dépend du produit des composantes du champ électrique incident et du tenseur des variations de la polarisabilité dues aux phonons (α_v), comme le montre l'équation 1.3. Cela implique que les phonons doivent faire varier la polarisabilité du système (sinon α_v est nul) et que l'orientation de la polarisation du champ électrique incident permette d'exciter ces phonons.

Distribution en fréquence de la diffusion Raman

Cette section décrit la distribution en fréquences de la diffusion Raman de premier ordre. Les distributions en fréquences des ordres supérieurs de diffusion étant bien plus complexes et nécessitant d'être traitées au cas par cas, elles ne seront pas abordées ici.

Selon le principe d'incertitude d'Heisenberg ($\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar$), si le temps de vie des phonons du système est fini, alors leur énergie n'est pas univoquement définie. Cette énergie peut prendre n'importe quelle valeur dans une certaine bande d'énergie de largeur finie elle aussi. La largeur de

bande est déterminée par le temps de vie des phonons, et est d'autant plus grande que leurs temps de vie sont courts. Cette largeur de bande va mener à une distribution de Lorentz (annexe II.1) intrinsèque de l'énergie des photons diffusés [25]. Dans certains cas, à cause des interactions de chaque oscillateur avec son environnement, les phonons de chacun des oscillateurs ont une fréquence légèrement différente. Dans ces cas, on obtient une somme de distribution de Lorentz qui, selon le théorème central limite, tend vers une distribution de Gauss [26] (annexe II.2). De plus, le signal mesuré est convolué à la fonction d'étalement du point (PSF – *Point Spread Function*) du système de mesures ajoutant une composante gaussienne au signal. De manière générale, la distribution en fréquences de la diffusion Raman est modélisée par une distribution de Voigt (annexe II.3). Cette fonction permet de prendre en compte les contributions provenant des distributions de Lorentz et de Gauss et de les séparer. L'utilisation de la distribution de Voigt permet notamment d'enlever la contribution instrumentale du signal mesuré.

Intensité de la diffusion Raman

L'intensité du rayonnement diffusé par l'effet Raman dépend, pour chaque fréquence, de la polarisabilité et de la population des états vibrationnels de l'échantillon. En effet, l'intensité¹ ($I(\omega_{v_n}, p, \theta)$) du rayonnement diffusé par un dipôle électrique oscillant d'amplitude p (définie par les tenseurs de polarisabilité α_0 et α_v ; équation 1.3) et de fréquence ω_{v_n} , dans la direction ayant un angle θ avec l'axe du dipôle est [24] :

$$I(\omega_{v_n}, p, \theta) = \frac{\omega_{v_n}^4 p^2 \sin^2(\theta)}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} \quad (1.4)$$

Les intensités des rayonnements Raman Stokes et Raman anti-Stokes dépendent également de la population de phonons, car cette diffusion nécessite la préexistence de phonons pour survenir. Les phonons étant des bosons, leurs distributions dans les états vibrationnels possibles suivent la distribution de Bose-Einstein [27]. Cette distribution détermine le nombre de phonons dans chaque état vibrationnel, et ce nombre est directement lié à l'intensité des modes Raman. Ainsi, il est possible de définir le rapport d'intensité des diffusions Raman anti-Stokes (I_{AS}) et Raman Stokes (I_S) à la température T comme :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega + \omega_{v_n}}{\omega - \omega_{v_n}} \right)^4 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{v_n}}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.5)$$

1. Ou la puissance moyenne dans le temps par unité d'angle solide.

Cette relation montre que les intensités des rayonnements Raman Stokes et Raman anti-Stokes sont dépendantes de la température de l'échantillon et de la fréquence du mode observé. L'énergie des phonons étant nettement inférieure à celle des photons optiques, le rapport des fréquences Raman Stokes et Raman anti-Stokes reste proche de l'unité (généralement compris entre 1 et 2). L'intensité du rayonnement Raman anti-Stokes va donc être dominée par le terme exponentiel. Ainsi, les modes possédant une faible fréquence sont les plus sensibles à la température. Cette propriété est utilisée pour déterminer *in situ* la température de l'échantillon [27].

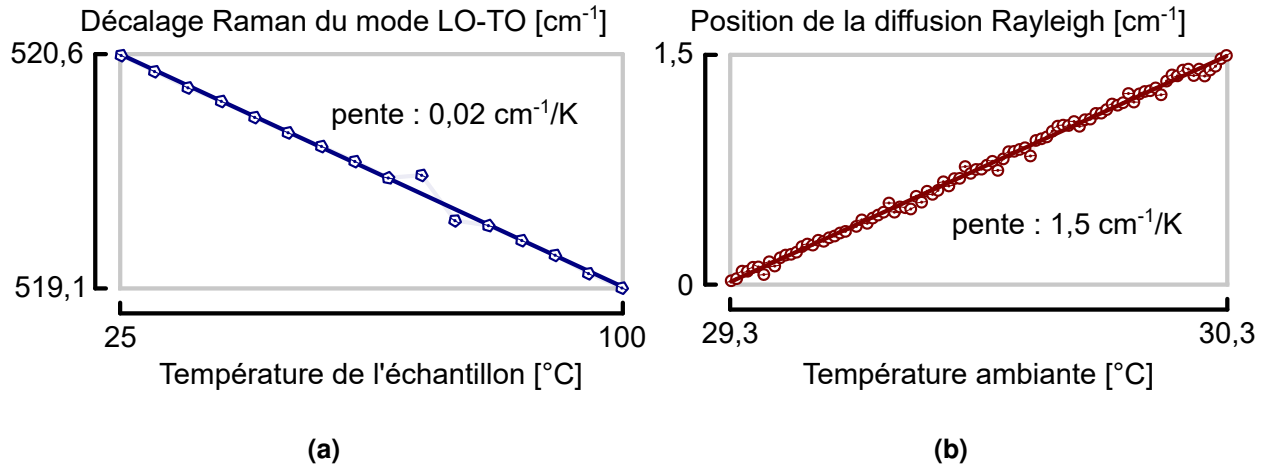
Du point de vue expérimental, l'intensité de la diffusion Raman est très faible par rapport à celle de la diffusion Rayleigh. Cela est dû à la faible section efficace (10^{-29} m^2 - 10^{-33} m^2) de cette diffusion [24]. De ce fait, le signal de très faibles quantités de matières (nano-objet isolé, couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur, monocouche de molécules...) est souvent trop faible pour être distingué du bruit de fond.

Effets de la température

La température de l'échantillon est donc un facteur à prendre en compte pour effectuer des mesures Raman quantitatives. En effet, on a vu que celle-ci a une influence sur l'intensité des modes Raman. En outre, la température a également un impact sur la position et la largeur à mi-hauteur (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) des pics Raman. Par exemple, la mesure du spectre Raman du silicium en fonction de la température a permis de déterminer que le mode LO-TO vers $520,8 \text{ cm}^{-1}$ se décale vers le bleu de $0,02 \text{ cm}^{-1}$ par kelvins (figure 1.4a) et s'élargit de $0,007 \text{ cm}^{-1}$ par kelvins. À noter qu'à faibles températures les effets ne sont plus linéaires [28].

Mais, la température du système de mesure est également un paramètre important à prendre en compte lors de mesures Raman. Pour le système expérimental utilisé ici, le décalage du mode LO-TO du silicium et du pic Rayleigh causé par les effets thermiques est de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ par kelvins vers le rouge (figure 1.4b). Ce décalage est imputé aux légers déplacements du réseau de diffraction et à la variation de la longueur d'onde du laser dus à la dilatation thermique. Néanmoins, aucun impact significatif sur la largeur à mi-hauteur n'a été mis en évidence. À noter que l'impact de la température du système sur le résultat de la mesure est 75 fois plus important que celui de la température de l'échantillon.

Afin de limiter ces effets thermiques, la pièce contenant le système TERS a été climatisée pour stabiliser sa température. De plus, une lampe à décharge au néon est positionnée sur l'axe optique lors des mesures nécessitant une grande précision sur la position des modes Raman. Cette lampe va ajouter des raies de référence aux spectres Raman. Ces raies sont indépendantes de la température du système et de l'échantillon, et permettent de recalibrer chaque spectre à posteriori.

Figure 1.4 : Effets de la température sur le mode LO-TO du silicium et sur le système de mesures.

(a) Effet de la température sur la position du mode LO-TO du silicium. La température indiquée est la température de consigne de l'échantillon. **(b)** Effet de la température du système de mesures sur la position de la diffusion Rayleigh du laser. La température indiquée est celle de la pièce mesurée au niveau du spectromètre.

1.1.2 Dispositif expérimental

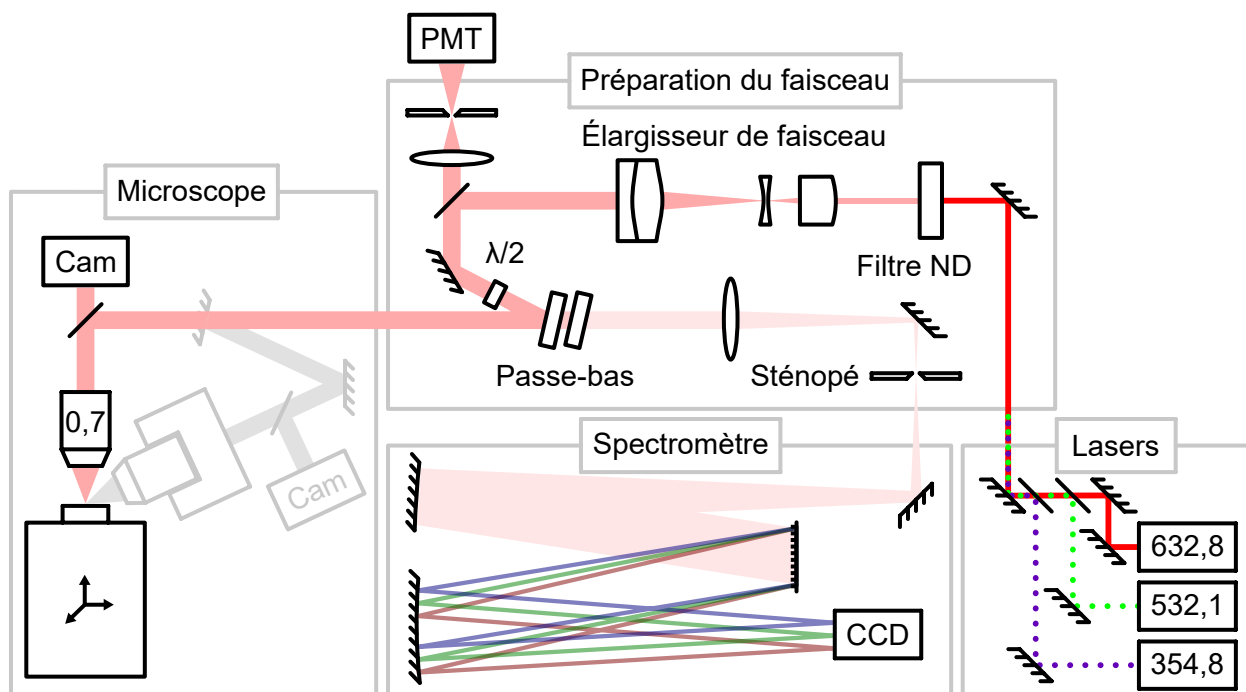
Le spectromètre utilisé dans ce travail, et décrit dans la figure 1.5, utilise un laser hélium-néon (25-LHP-928-249, CVI Melles Griot, 632,8 nm, TEM_{00}) ou l'un des deux laser solide pompé par diode (DPSSL – *Diode-pumped Solid-State Laser*) (0532-04-01-0025-300 et 0355-05-01-0010-500, Cobolt AB, 532,1 nm et 354,8 nm, TEM_{00}). Les caractéristiques du laser utilisé sont contrôlées par une unité optique mécanisée, contrôlée par ordinateur (Nanofinder 30, Tokyo Instruments inc.). La puissance du laser peut être modulée entre 10 mW et 10 μW par un filtre de densité neutre ; son diamètre peut être ajusté à la pupille de l'objectif du microscope par un élargisseur de faisceau² ; sa polarisation peut être ajustée entre 0° et 90° par une lame demi-onde. Le faisceau est ensuite réfléchi par un filtre passe-bas (LP02-633RE-25, LP03-532RE-25 ou LP02-355RE-25, Semrock inc.) dans le microscope confocal (Omegascope 1000, AIST-NT inc.) et est focalisé sur l'échantillon par un objectif à grande ouverture numérique (M Plan Apo 100x ou M Plan Apo NUV 20x, Mitutoyo Corporation), permettant d'atteindre une résolution spatiale proche de 500 nm dans les trois cas.

La lumière diffusée par l'échantillon est collectée confocalement par le même objectif et est renvoyée vers l'unité optique. Au niveau du filtre passe-bas, la lumière issue des diffusions Rayleigh et Raman anti-Stokes est réfléchi vers le tube photomultiplicateur (PMT – *PhotoMultiplier Tube*).

2. Un élargisseur de faisceau est un système optique composé d'un objectif et d'un oculaire. L'objectif fait diverger le faisceau qui redevient parallèle à la sortie de l'oculaire. La distance entre l'oculaire et l'objectif détermine le grossissement du système.

Le **PMT** est utilisé pour localiser les zones d'intérêt avec précision ou encore pour ajuster la focalisation du laser à la surface de l'échantillon. La lumière issue de la diffusion Raman Stokes est, quant à elle, transmise à travers le filtre passe-bas pour être focalisée par un objectif motorisé sur le sténopé d'entrée du monochromateur. Le sténopé a pour fonction de limiter la lumière entrant dans le monochromateur. Ainsi, il est possible de sélectionner uniquement la lumière provenant de la tache focale sur l'échantillon en ajustant l'ouverture du sténopé au diamètre de la première tache d'Airy. Cela permet de limiter à la fois la contribution instrumentale à la distribution en fréquence du signal Raman et les signaux parasites.

Figure 1.5 : Schéma optique du spectromètre Raman.



La longueur d'onde, l'intensité, le diamètre et la polarisation du faisceau laser sont choisis grâce à l'unité optique. Le filtre passe-bas redirige le faisceau laser dans le microscope confocal. Le signal rétrodiffusé est, soit réfléchi par le filtre passe-bas vers le **PMT**, soit transmis à travers le filtre et est, ensuite, focalisé à l'entrée du monochromateur. Au niveau du microscope, l'échantillon peut être illuminé soit par au-dessus, soit latéralement. Les symboles représentant des bases orthonormées indiquent la présence d'un système de balayage piézoélectrique. Ce schéma est inspiré des documentations techniques de l'Omegascope 1000 et du Nanofinder 30.

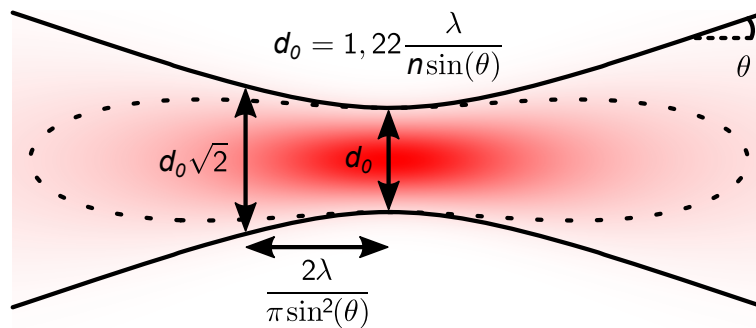
Le monochromateur utilisé possède une longueur focale de 520 mm. Il est équipé d'une tourelle permettant d'utiliser différents réseaux de diffraction en réflexion (possédant 150 lignes/mm, 600 lignes/mm et 1800 lignes/mm). Le signal est ensuite collecté par une caméra **CCD** comprenant 255 pixels \times 1024 pixels (iDus 420 BU, Andor Technology). Cette configuration offre la possibilité de travailler dans des gammes spectrales entre 550 cm^{-1} et 7400 cm^{-1} et avec une résolution spectrale

inférieure à $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{pixels}$ ³. Afin de réduire le bruit thermique lors des mesures, la caméra CCD est refroidie à -80°C . De plus, la zone de collecte du signal du capteur peut être réduite par le logiciel de contrôle de la caméra (crop mode) afin de minimiser le bruit cosmique⁴.

Résolution spatiale

La résolution spatiale de tout système optique est limitée par son volume focal et est définie par l'interaction de ce volume avec l'échantillon. On peut alors distinguer deux résolutions : la résolution latérale et la résolution axiale. La résolution latérale est la distance minimale permettant de distinguer deux points dans le plan focal. Elle correspond à la moitié de la largeur minimale du faisceau focalisé. Pour un faisceau possédant un profil d'intensité gaussienne, sa largeur est définie par le contour où son intensité est égale à l'intensité sur l'axe optique multipliée par e^{-2} (hyperboles noires sur la figure 1.6) [29]. La résolution latérale peut être estimée à l'aide du critère de Rayleigh [30].

Figure 1.6 : Volume focal d'un système optique traversé par un faisceau gaussien.



Les hyperboles noires définissent le contour du faisceau où l'intensité est diminuée d'un facteur e^2 par rapport à la valeur de l'axe optique. La ligne pointillée indique le contour où l'intensité du faisceau est égale à l'intensité au centre du plan focal multipliée par e^{-2} . Le gradient de couleur représente la distribution en intensité dans le volume focal.

La résolution axiale est la distance permettant de distinguer deux points dans l'échantillon le long de l'axe optique. Elle n'est pas aussi bien définie que la résolution latérale et dépend grandement de l'alignement du système optique utilisé ainsi que de l'échantillon. À l'instar de la résolution latérale, la résolution axiale peut être définie comme la moitié de la longueur du contour où l'intensité du faisceau est égale à l'intensité au centre du plan focal multipliée par e^{-2} (contour pointillé sur la figure 1.6) [29]. Elle peut également être vue comme la profondeur de champ du

3. En utilisant le réseau ayant 1800 l/mm et le laser à $632,8 \text{ nm}$.

4. Lorsqu'une particule cosmique interagit avec la caméra, elle provoque une augmentation instantanée du niveau de bruit sur une faible bande spectrale (généralement 1 ou 2 pixels de large).

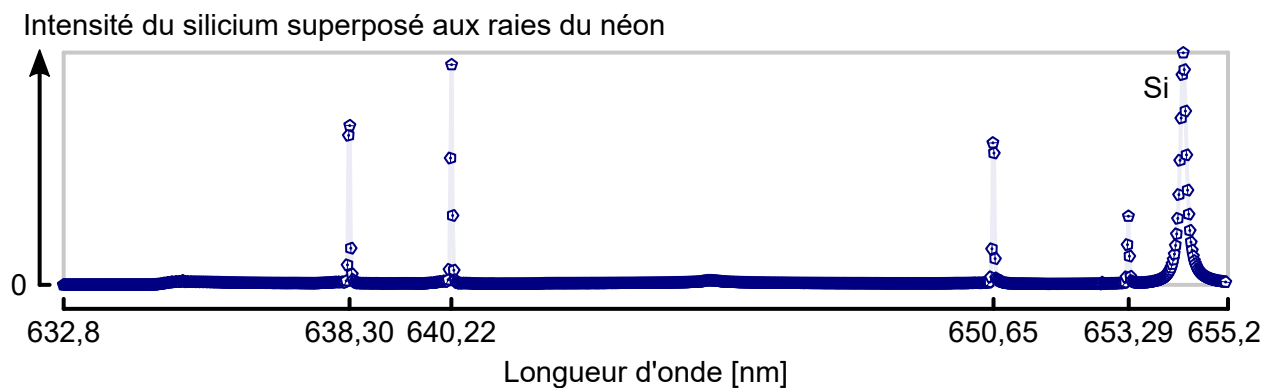
système optique. Dans ce cas, la résolution axiale est la distance séparant le centre du faisceau (où sa largeur est minimale) du point où le faisceau s'est élargi d'un facteur $\sqrt{2}$ (distance entre les flèches verticales sur la figure 1.6) [30]. Ces deux définitions permettent d'obtenir une fourchette raisonnable pour caractériser la résolution axiale.

1.1.3 Calibration des spectres Raman

Pour compenser les effets thermiques décrits dans la section 1.1.1 et afin d'obtenir des mesures précises, il est important de calibrer le spectromètre. Pour ce faire, un spectre de référence est mesuré au début de chaque expérience. Le spectre de référence utilisé est soit celui du silicium, soit celui d'une lampe à décharge au néon [31]. Le mode LO-TO du silicium combiné avec le pic issu de la diffusion Rayleigh permet de calibrer l'axe des longueurs d'onde. De plus, l'intensité du pic Raman du silicium permet de vérifier l'alignement du système : dans les mêmes conditions de mesures l'intensité mesurée doit être comparable. La calibration systématique avec le silicium permet donc de détecter d'éventuels problèmes avec le système.

Le spectre du néon possède de nombreux pics d'émission allant de l'ultraviolet au proche infrarouge [32]. De ce fait, il permet de calibrer les gammes spectrales pour lesquelles la calibration avec le silicium n'est pas réalisable. De plus, les nombreux pics permettent une calibration plus précise (figure 1.7). En effet, en effectuant une régression linéaire sur la position de chaque pic de la gamme spectrale, les facteurs de calibrations obtenus (échelle et position de l'origine) minimisent les erreurs de calibration dues aux erreurs de mesures.

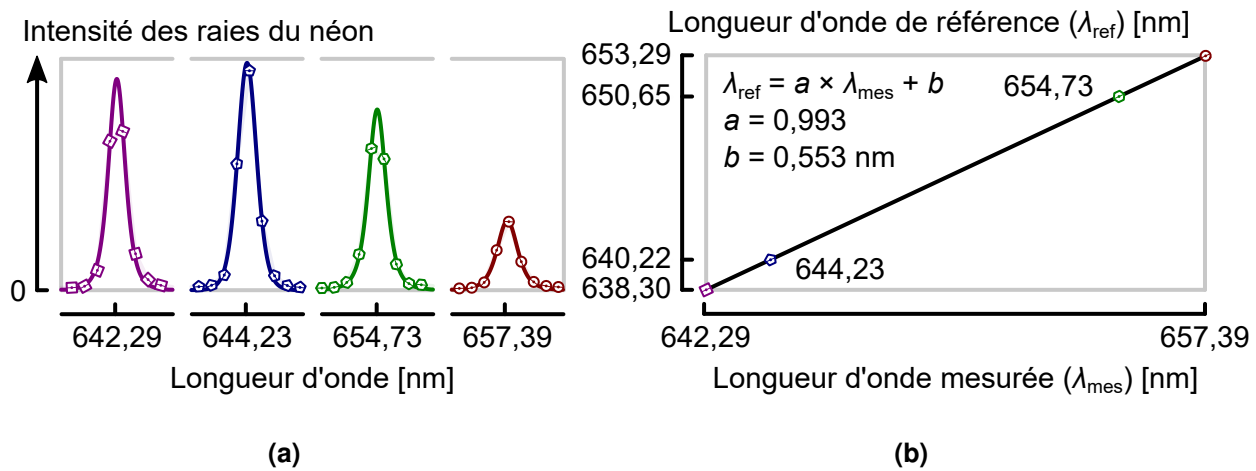
Figure 1.7 : Spectre Raman du silicium superposé au spectre d'émission d'une lampe au néon.



L'illumination à 632,8 nm est superposée au spectre d'une lampe au néon placée sur le chemin optique. Les pics du néon permettent de confirmer la position du mode LO-TO du silicium à $520,8 \text{ cm}^{-1}$ (654,365 nm). Les positions des raies du néon sont issues des travaux de Saloman *et al.* [32].

Avant de procéder à l'analyse des données, l'échelle des longueurs d'onde est ajustée numériquement à l'aide du spectre de calibration choisi (le spectre du néon dans le cas présent) dont la position des pics est connue. Une régression non linéaire, utilisant une distribution de Voigt, est effectuée sur chaque pic des spectres de référence (figure 1.8a). Cette opération permet d'obtenir une mesure précise de leur position. Ensuite, la position obtenue de chaque raie est associée à sa valeur de référence pour former une collection de points. Une régression linéaire est effectuée sur cette collection afin d'obtenir le facteur d'échelle et le décalage de l'origine à appliquer sur l'axe des décalages Raman de chaque mesure (figure 1.8b).

Figure 1.8 : Calibration des spectres Raman par régressions linéaires et non linéaires.



(a) Ajustement par distribution de Voigt (—, —, —, —) des raies du néon visibles sur la figure 1.7 (□, ◇, ○, ○). **(b)** Détermination des facteurs de calibrations par régression linéaire (—) de la fonction reliant les positions des raies du néon mesurées à leurs positions de référence (□, ◇, ○, ○).

Lors des mesures nécessitant une grande précision sur la position des modes Raman, chaque spectre est calibré individuellement en utilisant les raies de néon qu'il contient. Puis le pic issu de la diffusion Rayleigh de chaque spectre est positionné à 0 cm^{-1} . Cela permet de minimiser les effets de dérive indésirables, comme celui induit par les variations de la température du système de mesures. Cette méthode permet d'obtenir une précision de $0,02 \text{ cm}^{-1}$ sur la position des modes Raman. Cette précision est limitée par l'erreur statistique de chaque mesure à laquelle s'ajoute l'erreur de la régression non linéaire.

1.1.4 Spectre Raman du graphène et son interprétation

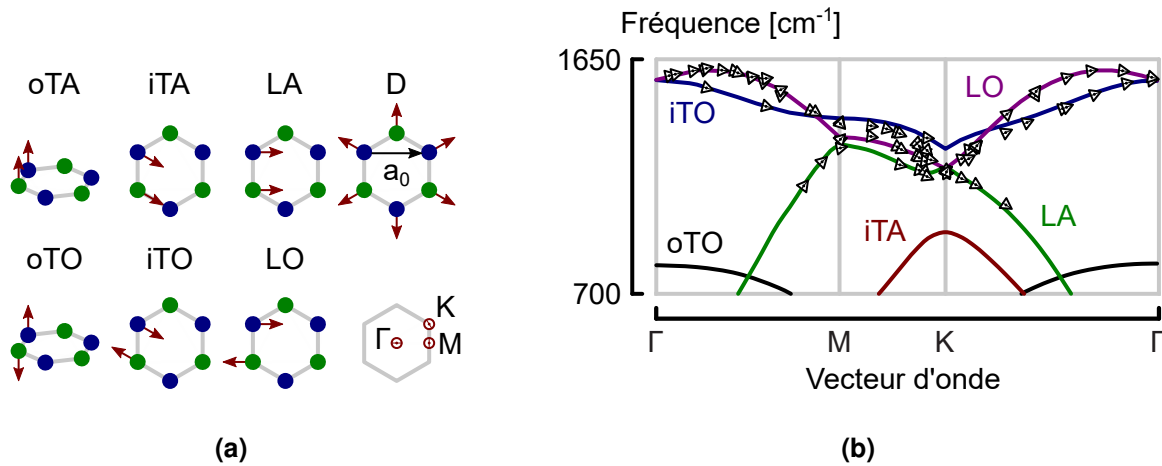
Le graphène est la structure à la base de nombreuses formes allotropiques du carbone telles que les nanotubes de carbone, les fullerènes ou encore le graphite [33]. Sa structure est un réseau

hexagonal bidimensionnel ayant un atome de carbone à chaque nœud et un paramètre de maille (a_0) de 2,456 Å [34]. Sa cellule primitive est composée de deux atomes de carbone hybridés sp^2 . Par conséquent, le graphène possède 6 modes de vibrations représentés sur la figure 1.9 :

- le mode acoustique transverse hors du plan (**oTA** – *out-of-plane Transverse Optical*) ;
- le mode acoustique transverse dans le plan (**iTA** – *in-plane Transverse Acoustic*) ;
- le mode acoustique longitudinal (**LA** – *Longitudinal Acoustic*) ;
- le mode optique transverse hors du plan (**oTO** – *out-of-plane Transverse Optical*) ;
- le mode optique transverse dans le plan (**iTO** – *in-plane Transverse Optical*) ;
- le mode optique longitudinal (**LO** – *Longitudinal Optical*) ;

Parmi ces modes, seuls les modes **iTO** et **LO** permettent la diffusion Raman [35]. Cependant, en présence de défauts dans le réseau cristallin, un autre mode de vibration, D, peut permettre la diffusion Raman [35].

Figure 1.9 : Représentation des modes de phonons du graphène et de leur relation de dispersion.

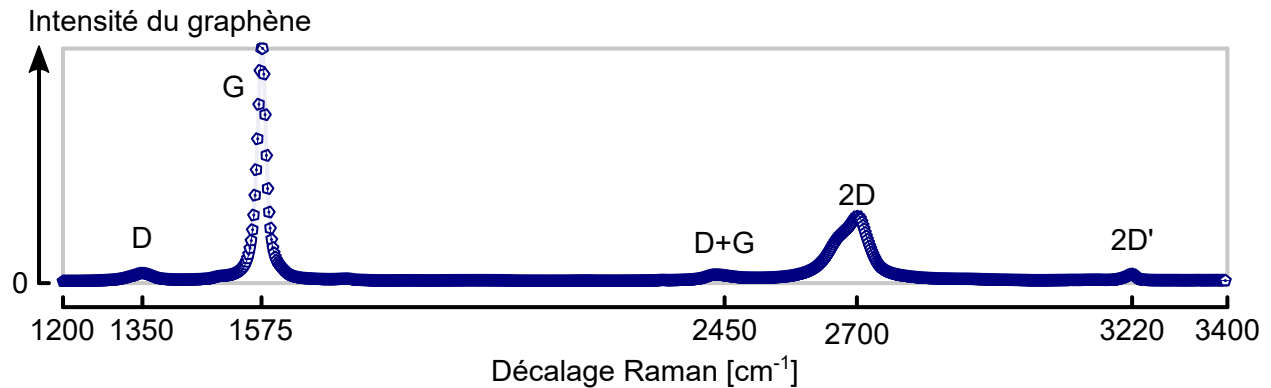


Dans les schémas des modes de vibration (a), les cercles (● et ●) représentent les atomes de carbone non équivalents. Ces modes sont inspirés des travaux de Ferrari [35] et De Juan [36]. La relation de dispersion (b) est adaptée des travaux de Maultzsch [37], sous droits d'auteur de l'American Physical Society. Les courbes calculées (—, —, —, —, —) sont fidèles aux données expérimentales (▴).

L'examen du spectre Raman du graphène, présenté sur la figure 1.10, révèle plusieurs bandes Raman. Tout d'abord, la bande G située vers 1575 cm^{-1} correspond aux modes **iTO** et **LO** décrits précédemment. Ensuite, la bande D vers 1350 cm^{-1} qui provient de la diffusion d'un phonon sur un défaut cristallin. Ce dernier fournit la quasi-quantité de mouvement manquante pour satisfaire les lois de conservations [38]. Enfin, les bandes 2D et 2D', respectivement vers 2700 cm^{-1} et

3220 cm^{-1} , proviennent, elles, des diffusions mettant en jeu deux phonons D ou D' [34, 35]. Ces diffusions sont toujours actives, car les deux phonons mis en jeux ont des vecteurs d'ondes opposés satisfaisant ainsi les lois de conservation. Les positions des bandes ne sont pas données avec précision, car, dans le cas du graphène, les diffusions mises en jeu sont dispersives : la position des bandes dépend de la longueur d'onde d'excitation.

Figure 1.10 : Spectre Raman du graphène.



Spectre Raman du graphène mesuré avec une illumination à 532,1 nm. Le rapport d'intensité des bandes D et G indique une faible densité de défauts cristallins. Le double pic observé à 2700 cm^{-1} indique la présence de plusieurs feuillets de graphène superposés [39].

1.2 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est une technique d'imagerie de surface basée sur les interactions entre l'échantillon et une pointe ayant un rayon de courbure de quelques nanomètres [40]. Cette méthode principalement non destructive permet d'abord de mesurer la topographie de l'échantillon avec une résolution latérale de moins d'un nanomètre et une résolution verticale pouvant atteindre l'ångström⁵ [41]. Cette technique permet également de mesurer d'autres grandeurs physiques, telles que la conductivité, la piézoélectricité ou encore le potentiel de surface, simultanément à la mesure de la topographie [6]. L'AFM est donc un outil polyvalent permettant de caractériser les propriétés de surface à l'échelle nanométrique.

La topographie des échantillons est obtenue en maintenant la distance entre la pointe et l'échantillon constante. Pour ce faire, le microscope mesure les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon. Les forces usuellement choisies sont les forces répulsives à courtes distances, les forces attractives à longues distances et les forces de cisaillement [40, 42]. Ces trois types

5. Dans les meilleures conditions. Usuellement, la résolution latérale est de l'ordre de grandeur du rayon de courbure de la pointe et la résolution verticale est limitée par le bruit environnemental.

de forces ont mené au développement de trois modes de l'**AFM** : le mode contact, mesurant les déplacements de la pointe causés par les forces répulsives ; le mode à modulation d'amplitude, mesurant les variations de l'amplitude d'oscillation de la pointe excitée mécaniquement dues aux forces attractives ; et la microscopie à force de cisaillement (**SFM** – *Shear Force Microscopy*) mesurant les variations de la fréquence de la pointe excitée mécaniquement dues aux forces de cisaillement. D'autres forces peuvent être utilisées pour la mesure d'autres grandeurs physiques. Par exemple, les forces électrostatiques et magnétiques sont utilisées pour mesurer, respectivement, la distribution des charges et des champs magnétiques à la surface de l'échantillon.

En utilisant des pointes métalliques comme nanoantennes amplificatrices, la **TERS** exploite les capacités de positionnement de l'**AFM** pour amener le champ amplifié précisément aux points désirés. Cela permet, contrairement à la spectroscopie Raman amplifiée de surface (**SERS** – *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), de sélectionner et cartographier spectralement des objets nanométriques. À cause de la forte sensibilité du champ amplifié à la distance entre la pointe et l'échantillon [20], la stabilité temporelle de la position de la pointe est essentielle.

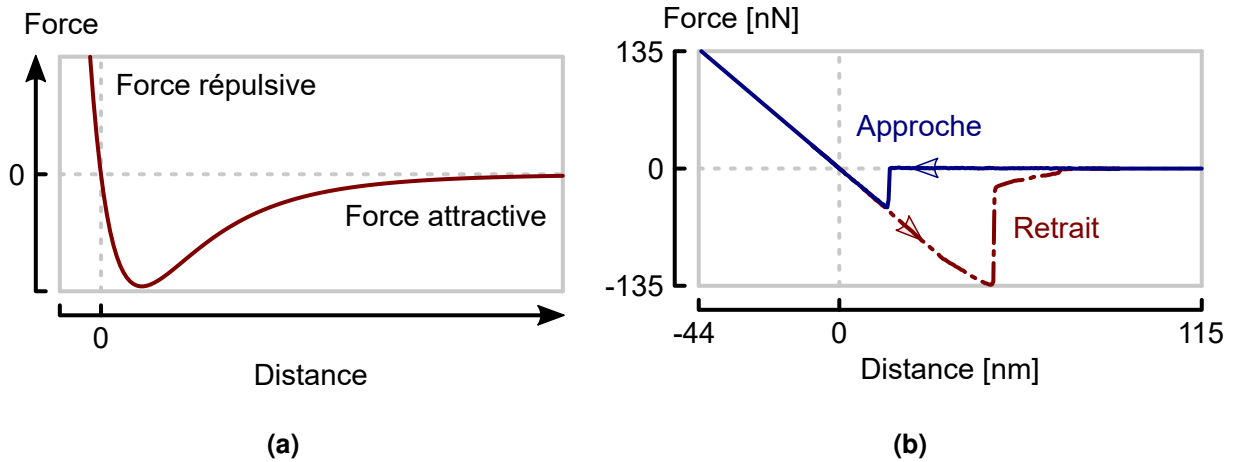
Les prochaines sections décrivent les interactions se produisant entre la pointe et l'échantillon, le principe du microscope à force atomique et le dispositif utilisé lors de mes travaux de recherche.

1.2.1 Interactions pointe-échantillon

Les interactions entre la pointe et l'échantillon peuvent être décrites comme une compétition entre les forces attractives de Van-der-Waals, à moyennes et longues distances, et la force provenant de la répulsion électronique, à courtes distances [40]. Cette dernière force est issue de la répulsion ayant lieu lors de l'interpénétration des nuages électroniques de la pointe et de l'échantillon. Cette répulsion est expliquée par le principe d'exclusion de Pauli. Le comportement de l'ensemble de ces forces est modélisé, dans le cas idéal, par la force dérivée du potentiel de Lennard-Jones [43], présentée sur la figure 1.11a.

Ce modèle permet d'appréhender les interactions entre la pointe et l'échantillon sans pour autant prendre en compte tous les aspects de ces interactions. Par exemple, il ne prend pas en compte les interactions entre proches voisins ou encore la présence d'une pellicule d'eau à la surface des échantillons [44]. Lors des mesures dans les conditions normales de température et de pression, cette pellicule augmente les forces d'adhésion à la surface et induit une hystérèse dans les courbes force-distance, illustrée par la figure 1.11b.

Figure 1.11 : Force de Lennard-Jones et courbes force-distance d'approche et de retrait.



Représentation de la force de Lennard-Jones (a) et mesure des courbes force-distance d'approche (—) et de retrait (---) d'une pointe en AFM (b). L'origine de l'axe des distances correspond au point d'équilibre des forces entre la pointe et l'échantillon.

1.2.2 Principe du microscope à force atomique

Le microscope à force atomique est l'instrument utilisé pour mesurer et cartographier les interactions entre la pointe et l'échantillon. Il est composé d'un système de balayage tridimensionnel, d'un système de détection des interactions entre la pointe et l'échantillon et d'une boucle de rétroaction pour chaque direction de l'espace. Ces dernières permettent d'ajuster en temps réel la position relative de la pointe par rapport à l'échantillon à l'aide d'un régulateur Proportionnel, Intégral, Dérivé (PID). Dans le cadre de la mise en œuvre de la spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe, les systèmes à cantilever [40] ou à diapason [42, 45] sont utilisés.

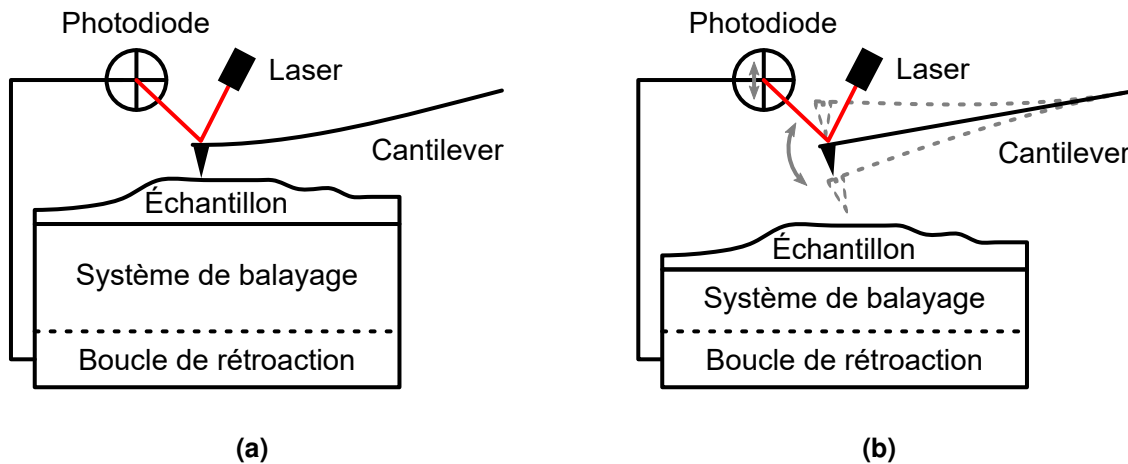
Système à cantilever

Le système à cantilever le plus commun utilise la réflexion d'un laser sur la face arrière d'un cantilever pour mesurer ses déplacements dus aux variations de la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon, comme schématisé sur la figure 1.12 [40]. La mesure des déplacements du laser se fait généralement à l'aide d'une photodiode à quatre quadrants. Celle-ci permet de suivre les déplacements du cantilever selon deux directions : la direction normale à la surface de l'échantillon et la direction dans le plan de l'échantillon perpendiculaire à l'axe principal du cantilever. Les déplacements dans le plan de l'échantillon parallèles à l'axe principal du cantilever ne sont pas mesurables, car les déplacements du laser ne sont mesurés que dans le plan de la photodiode [46].

Néanmoins, lorsque de tels déplacements se produisent, ils induisent un effet de diaphonie pouvant être à l'origine d'artéfacts de mesure.

En mode contact, les forces répulsives dominent l'interaction entre la pointe et l'échantillon [40]. La pointe applique une pression sur l'échantillon qui induit la déflexion du cantilever, comme représenté sur la figure 1.12a. Lors du balayage de l'échantillon, la déflexion est mesurée par la photodiode et est comparée à une valeur de référence par la boucle de rétroaction. Cette dernière commande alors le système de balayage afin de restaurer la déflexion à sa valeur de référence, ce qui ajuste la distance entre la pointe et l'échantillon. La topographie de l'échantillon est reconstituée à partir des mesures de déflexion combinées aux déplacements connus du système de balayage. Le contact entre la pointe et l'échantillon peut être utilisé pour appliquer ou mesurer des signaux électriques à la surface de l'échantillon comme sa réponse piézoélectrique ou sa conductivité.

Figure 1.12 : Schémas de principe de l'AFM à cantilever.



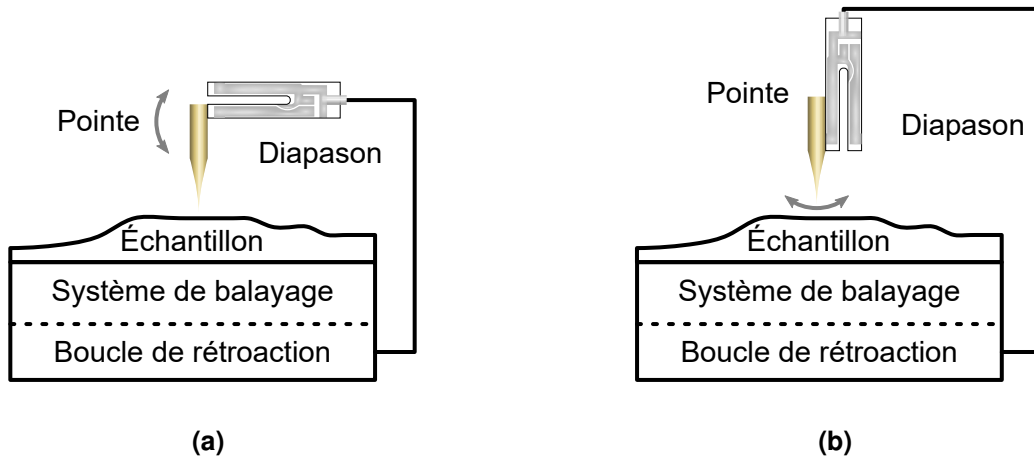
(a) mode contact : la déflexion du cantilever due à la topographie va induire un déplacement du laser sur la photodiode. **(b) mode non-contact :** le cantilever oscille à sa fréquence de résonance. Les variations de la topographie vont modifier l'amplitude d'oscillation mesurée par la photodiode. Dans les deux cas, le signal de la photodiode va être traité par la boucle de rétroaction qui va ajuster la distance entre la pointe et l'échantillon afin de garder le signal de la photodiode constant.

En mode non-contact, les forces attractives dominent l'interaction pointe – échantillon [40]. Le cantilever est excité mécaniquement à sa fréquence de résonance et la pointe est approchée de l'échantillon jusqu'à ce que l'amplitude d'oscillation instantanée varie avec la distance entre la pointe et l'échantillon, comme représenté sur la figure 1.12b. Lors du balayage de l'échantillon, les variations de l'amplitude d'oscillation instantanée sont utilisées par la boucle de rétroaction pour ajuster la distance entre la pointe et l'échantillon, et reconstituer la topographie de l'échantillon. Ce mode permet d'obtenir une résolution spatiale supérieure au mode contact tout en minimisant la détérioration de la pointe durant les balayages, grâce à l'absence de forces latérales.

Système à diapason

Le système à diapason consiste en une pointe fixée sur un diapason piézoélectrique, comme schématisé sur la figure 1.13 [42, 47]. Ce dernier est excité mécaniquement à sa fréquence de résonance (à l'aide d'un oscillateur piézoélectrique externe), induisant un mouvement oscillatoire de la pointe. La fréquence, l'amplitude et la phase des oscillations du diapason sont mesurées en utilisant la piézoélectricité de celui-ci. Lors du balayage, l'amplitude et la phase sont maintenues constantes par des contrôleurs PID qui ajustent l'excitation mécanique externe en temps réel. Ainsi, seule la fréquence d'oscillation varie avec la distance entre la pointe et l'échantillon. Cette distance est ajustée par la boucle de rétroaction pour maintenir la fréquence d'oscillation constante. Enfin, les ajustements de la distance entre la pointe et l'échantillon sont utilisés pour générer les cartographies de la topographie des échantillons.

Figure 1.13 : Schémas de principe de l'AFM à diapason.



(a) mode non-contact classique : le déplacement de la pointe est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. **(b) mode non-contact de cisaillement** : les oscillations du diapason créent un déplacement de la pointe parallèlement à la surface de l'échantillon. Dans les deux cas, la fréquence d'oscillation du diapason est utilisée comme signal pour la boucle de rétroaction permettant de garder la fréquence de vibration constante.

Il existe deux modes oscillatoires pour cette configuration d'AFM. La pointe peut osciller perpendiculairement ou parallèlement à la surface de l'échantillon (figures 1.13a et 1.13b). Dans le premier cas, le comportement du système est comparable au mode non-contact du système à cantilever présenté en section 1.2.2 [47]. Dans le second cas, appelé SFM, les oscillations de la pointe sont perturbées par les forces de cisaillement [42]. Le déplacement horizontal de la pointe permet d'obtenir une très faible distance entre celle-ci et l'échantillon [48]. Cela est un avantage pour les techniques de champ proche comme la microscopie optique à champ proche (SNOM –

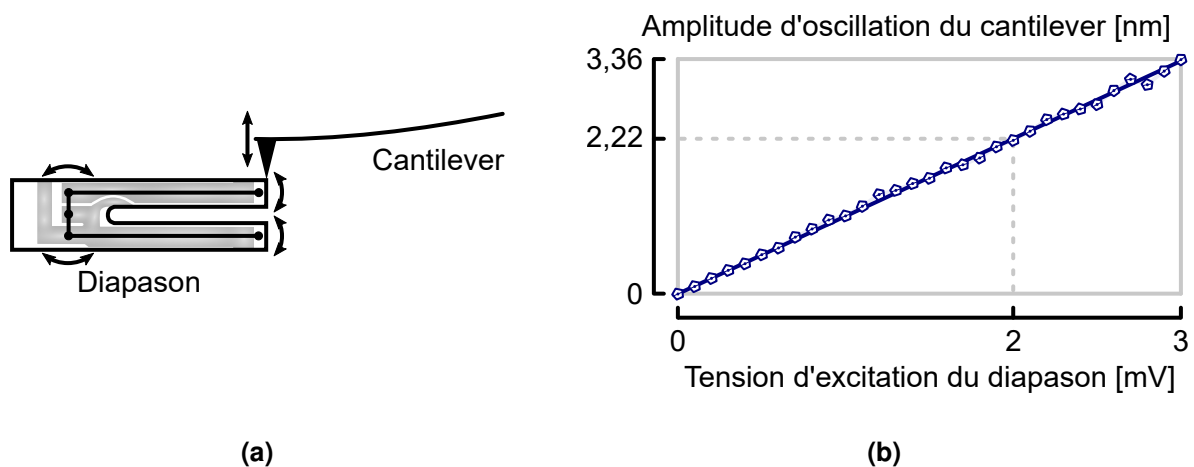
Scanning Near field Optical Microscopy) ou la **TERS**, car l'intensité du champ proche décroît très rapidement avec la distance à la pointe.

1.2.3 Choix de la technique de microscopie

Pour les mesures de **TERS**, le système à diapason est préféré au système à cantilever pour la faible amplitude de ses oscillations et la possibilité d'utiliser des pointes complètement métalliques (voir chapitre 2). En effet, là où l'amplitude de ses oscillations du système à cantilever en mode non-contact est de plusieurs dizaines de nanomètres [49], celles du système à diapason sont inférieures à 5 nm. De plus, la distance entre la pointe et l'échantillon est très faible sans être en contact. Le contact entre la pointe et l'échantillon n'est pas souhaité, car il peut déclencher des réactions chimiques sous l'effet du fort champ électrique à l'apex de la pointe [50] et il peut engendrer des détériorations de la pointe.

L'amplitude d'oscillation des diapasons a été mesurée en utilisant un **AFM** à cantilever. Pour l'**AFM** à diapason en mode non-contact, le diapason a été positionné horizontalement comme échantillon de l'**AFM** et excité, à l'aide d'un second contrôleur, à sa fréquence de résonance (autour de 32,7 kHz). La pointe du cantilever a été placée le long de la pointe du diapason. L'amplitude des oscillations du cantilever induites par le diapason a été mesurée en utilisant un amplificateur à détection synchrone. Cette amplitude correspond à la variation périodique de la distance entre la pointe et l'échantillon durant les mesures de **TERS**. Dans ces conditions, l'amplitude d'oscillation de la pointe de l'**AFM** à diapason, en mode non-contact, est d'environ 2 nm (figures 1.14a et 1.14b).

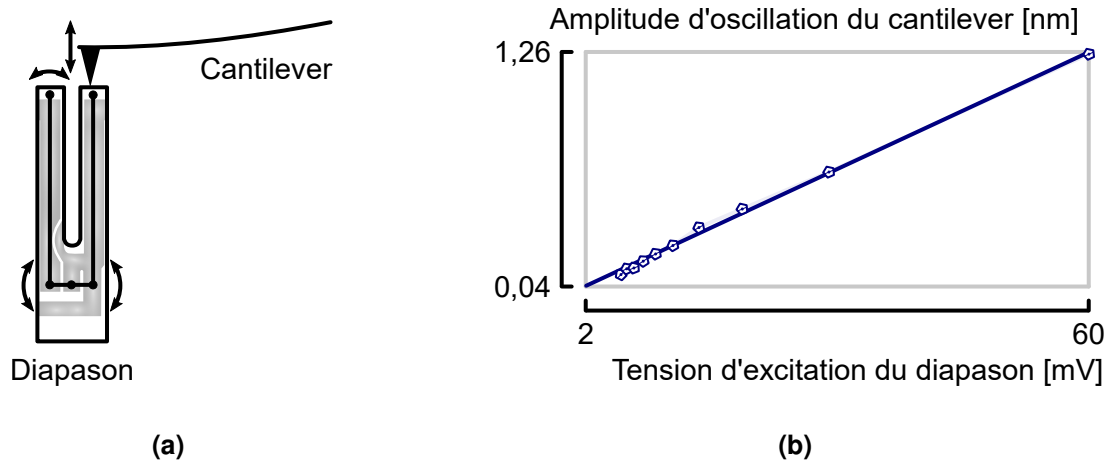
Figure 1.14 : Amplitude d'oscillation normale des diapasons en fonction de leur excitation.



Le schéma (a) représente la position du cantilever sur le diapason correspondant à la mesure des amplitudes d'oscillations (b). Une régression linéaire permet de déterminer la variation de la distance entre la pointe et l'échantillon dans les conditions de mesures (excitation 2 mV).

Dans le cas de la **SFM**, le diapason a été positionné verticalement comme échantillon et la pointe de l'**AFM** a été placée à l'extrémité du diapason. Ainsi, cela a permis d'estimer l'amplitude d'oscillation de la pointe à 0,04 nm (figures 1.15a et 1.15b). La **SFM** est donc choisie pour effectuer les mesures de **TERS**, car elle possède la plus faible variation de distance entre la pointe et l'échantillon.

Figure 1.15 : Amplitude d'oscillation axiale des diapasons en fonction de leur excitation.

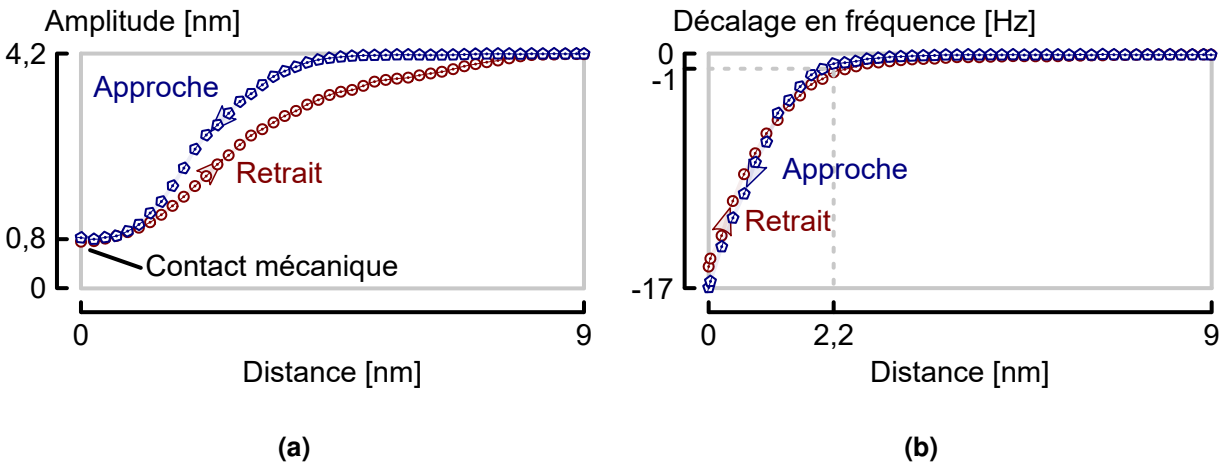


Le schéma (a) représente la position du cantilever sur le diapason correspondant à la mesure des amplitudes d'oscillations (b). Une régression linéaire permet de déterminer la variation de la distance entre la pointe et l'échantillon dans les conditions de mesures (excitation 2 mV).

La distance entre la pointe et l'échantillon a été corrélée avec les variations mesurées de l'amplitude d'oscillation et de la fréquence de résonance des diapasons, lors de l'approche et du retrait de l'échantillon. Les variations de l'amplitude d'oscillation, présentées sur la figure 1.16a, permettent de déterminer l'altitude de contact entre la pointe et l'échantillon. Cette altitude est atteinte lorsque l'amplitude des oscillations du diapason est minimal. Les variations de la fréquence de résonance, présentées sur la figure 1.16b, permettent alors d'estimer la distance entre la pointe et l'échantillon dans les conditions de mesures.

Dans le présent travail, l'amplitude d'oscillation latérale de la pointe a été estimée à 0,15 nm et la variation de la fréquence de résonance a été fixée à $\Delta f = -1$ Hz. Ces conditions correspondent à une distance entre la pointe et l'échantillon comprise entre 1 nm et 6 nm en fonction de l'interaction entre la pointe et l'échantillon.

Une autre méthode, la **STM**, possède les mêmes avantages que la **SFM** en ce qui concerne les pointes utilisables, la distance entre la pointe et l'échantillon et la stabilité temporelle du positionnement. Cependant, la **STM** est limitée aux échantillons conducteurs alors que la **SFM** fonctionne sur tous les échantillons.

Figure 1.16 : Courbes d'approche et de retrait d'une pointe en SFM.

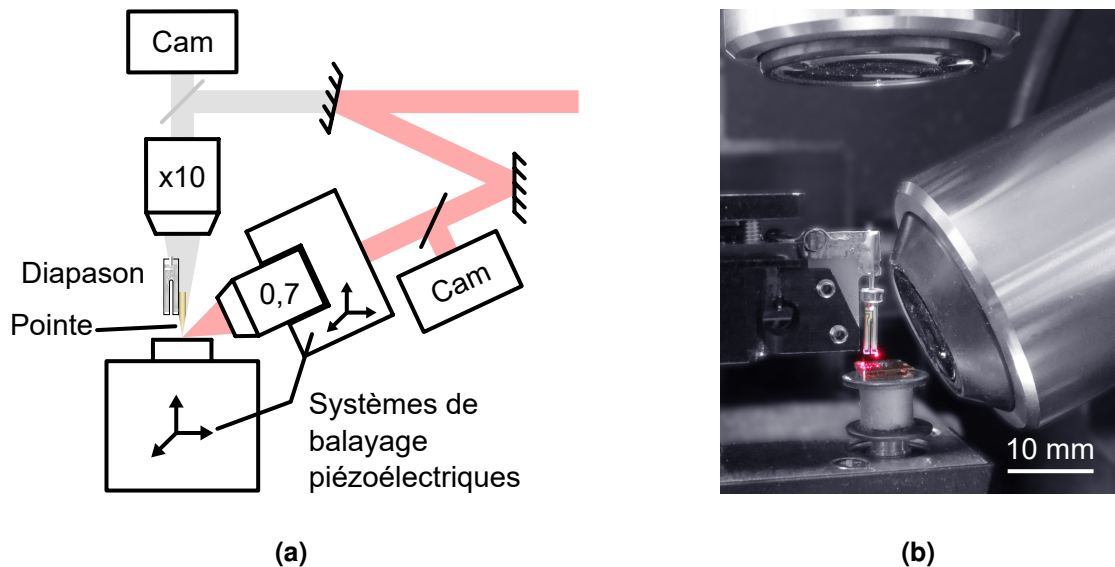
Lors de l'approche (\oplus) et du retrait (\ominus), l'amplitude d'oscillation (a) décroît, avec la distance entre la pointe et l'échantillon, jusqu'à atteindre la limite de détection du microscope lors du contact mécanique entre la pointe et l'échantillon. L'évolution de la fréquence de résonance du diapason (b) avec la distance entre la pointe et l'échantillon permet de connaître cette distance dans les conditions de mesures. La distance entre la pointe et l'échantillon a été calibrée en utilisant la courbe de l'amplitude d'oscillation.

1.2.4 Dispositif expérimental

Le microscope utilisé dans ce travail (SmartSPM 1000, AIST-NT Inc.) est intégré au spectromètre Raman (figure 1.5), et est schématisé sur la figure 1.17. La géométrie particulière de ce système permet, en plus de la spectroscopie Raman classique, d'illuminer la pointe latéralement avec un objectif ayant une grande ouverture numérique (0.7) et offre la possibilité d'effectuer des mesures TERS ou encore des mesures de photoconductivité. L'objectif d'illumination latérale est équipé d'un système de balayage piézoélectrique permettant un alignement précis de la tache focale sur l'apex de la pointe [51]. L'alignement est effectué en utilisant la caméra du canal latéral, puis en cartographiant la lumière rétrodiffusée par la pointe (section 3.3).

Ce microscope est une plateforme polyvalente, composée d'une base comportant le système de balayage. Ce système permet de contrôler la position de l'échantillon par rapport à celle de la pointe. Le système de balayage possède une plage mécanique de $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ à laquelle s'ajoute une plage piézoélectrique de $100 \text{ }\mu\text{m} \times 100 \text{ }\mu\text{m} \times 15 \text{ }\mu\text{m}$ ayant une précision inférieure à 0,1 nm et dont la position dans chaque direction de déplacement est stabilisée par un régulateur PID.

Figure 1.17 : Schéma du microscope à force atomique.



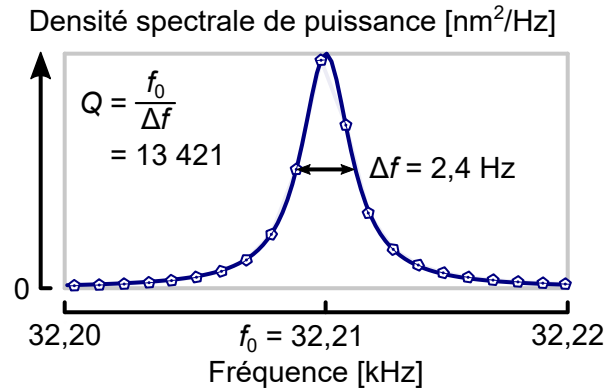
Le schéma du microscope à force atomique (a) est intégré au système Raman et utilise le canal d'illumination latéral. Son inclinaison de 65 degrés, relativement à la verticale, permet une illumination et une visualisation directe de la pointe. La photographie du dispositif expérimental utilisé avec un diapason montre le laser focalisé sur l'apex de la pointe par l'objectif latéral.

Sur la base du microscope, différents modules peuvent être installés et alignés avec le système optique, tels que, l'AFM à cantilever, l'AFM à diapason ou le STM. Dans le cas du système à cantilever, le laser utilisé pour mesurer la déflexion du cantilever à une longueur d'onde de 1300 nm. Cela permet d'éviter les interférences optiques avec le spectromètre Raman (632,8 nm). Pour les mesures de TERS, le microscope a été utilisé en mode SFM, car la faible variation de la distance entre la pointe et l'échantillon permet de mieux stabiliser les conditions de mesures.

Les diapasons utilisés en SFM (AB38T-32.768kHz, Abracon Corporation) sont des cristaux de quartz constitués de deux branches parallèles reliées à leur base pour donner une forme de « U ». Ils ont une fréquence de résonance fondamentale de 32,7 kHz (idéalement 2^{15} Hz) et un facteur de qualité mécanique supérieur à 10 000 en conditions de mesure.

Le facteur de qualité mécanique est le ratio entre la fréquence de résonance fondamentale de la densité spectrale de puissance de la vibration du diapason et la largeur à mi-hauteur de cette densité spectrale (figure 1.18). Plus ce facteur est élevé, plus la bande de résonance est étroite, permettant ainsi une mesure plus précise de la fréquence de résonance fondamentale. Un grand facteur de qualité mécanique a été corrélé à une plus grande stabilité de sa fréquence de résonance dans le temps [12]. Ce facteur est modifié par l'excès de masse dû à l'ajout de la pointe à l'extrémité d'une des branches du diapason. Afin de minimiser cet effet, il est important de minimiser le poids des pointes et la quantité de colle utilisée pour fixer ces pointes sur les diapasons.

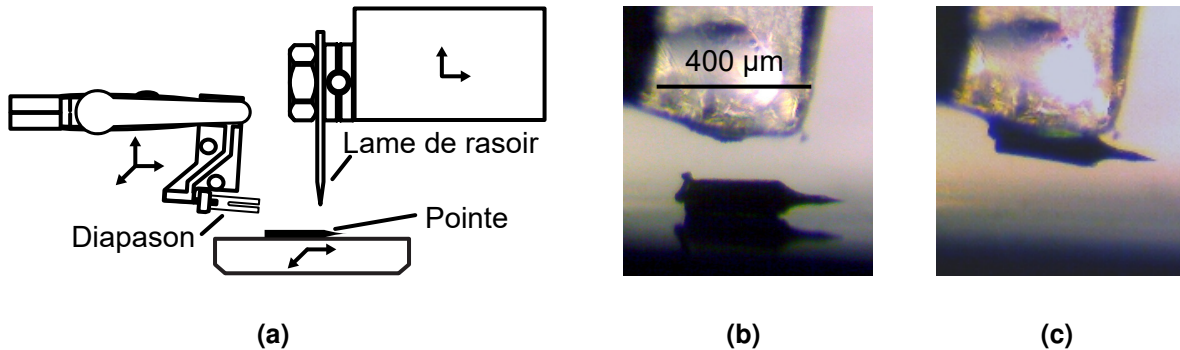
Figure 1.18 : Densité spectrale de puissance typique de la vibration du diapason.



La densité spectrale de puissance (⊗) permet de déterminer son facteur de qualité mécanique (Q). La fréquence de résonance fondamentale (f_0) et la FWHM (Δf) sont déterminées avec une régression non linéaire (—) utilisant une distribution de Lorentz [52].

À l'issue de la gravure électrochimique, présentée au chapitre 2, les pointes sont découpées à l'aide du dispositif de découpe des pointes, schématisé sur la figure 1.19a. L'opération est suivie à travers un microscope binoculaire (SM-3B, Amscope) avec un grossissement de 45 afin de contrôler la longueur de coupe et s'assurer que l'apex de la pointe ne rentre en contact avec aucune surface solide. La pointe est ensuite réduite à une longueur d'environ 550 μm (pour un diamètre de 100 μm). Cette longueur permet d'assurer l'équilibre de la pointe durant la découpe tout en réduisant sa masse à moins de 45 μg . Minimiser la masse de la pointe permet de conserver le facteur de qualité mécanique des diapasons le plus élevé possible.

Figure 1.19 : Schéma du dispositif de découpe des pointes.



Le dispositif (a) se compose : d'une lame de rasoir mobile ; d'une plateforme sur laquelle sont déposées les pointes ; et d'un micromanipulateur servant à déplacer le diapason. Les flèches représentent les translations possibles de chaque élément. L'extraction de la pointe découpée par le diapason est illustrée en (b) et (c).

Après avoir enduit l'extrémité d'une de ses branches d'une fine couche de colle à durcissement sous lumière ultraviolette (NOA68, Norland Optical Adhesives), le diapason est fixé à un micromanipulateur trois axes. Lors du contact entre la pointe et la colle, les forces capillaires vont maintenir la pointe sur le diapason, ce qui permet d'extraire la pointe du dispositif de découpe (figures 1.19b et 1.19c). La position de la pointe sur le diapason est ensuite ajustée, puis la colle est durcie par exposition à un rayonnement ultraviolet à une longueur d'onde de 365 nm et d'une puissance de 6 W (UVL-56, UVP LLC) pendant quinze minutes. Les pointes sont collées de manière à utiliser le diapason en SFM.

1.3 Les effets d'amplification

L'élément clé de la TERS est l'amplification et le confinement du champ électrique auquel est soumis l'échantillon. Cette amplification est assurée par la présence d'une pointe métallique au centre du volume focal du faisceau laser focalisé sur l'échantillon. La pointe se comporte comme une nanoantenne permettant la conversion des ondes électromagnétiques progressives en un champ proche optique amplifié. Inversement, le signal Raman généré par le champ proche amplifié est à son tour amplifié par la pointe, mais cette fois-ci converti en onde progressive ; qui sera le signal Raman détecté. En plus de cette amplification d'origine électromagnétique, une amplification d'origine chimique peut avoir lieu si la pointe se trouve en contact avec l'échantillon [53].

1.3.1 Amplification électromagnétique

L'amplification électromagnétique provient de la réponse des électrons libres de la pointe au champ électrique du laser. Pour assurer un champ électrique nul en tout temps à l'intérieur de la pointe, ses électrons vont osciller collectivement.

Pouvoir amplificateur des pointes

Le pouvoir amplificateur des pointes est un effet géométrique décrit par le théorème de Gauss : le flux du champ électrique à travers une surface fermée est égal à la somme des charges contenues dans le volume délimité par cette surface divisée par la permittivité milieu dans lequel se trouve le champ électrique. Si l'on applique ce théorème à une sphère métallique de charge Q et de rayon r dans le vide, la norme du champ électrique (\vec{E}) à la surface de la sphère s'exprime par :

$$E = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.6)$$

On constate alors que, pour une charge constante, la norme du champ électrique est inversement proportionnelle au carré du rayon de la sphère (cela s'appelle communément « l'effet de pointe »).

Considérons maintenant qu'une pointe métallique est électriquement neutre à l'échelle macroscopique. À l'échelle microscopique, les variations locales de la courbure de la pointe induisent une distribution de charges inhomogène. Cette distribution se caractérise par une densité locale de charge plus importante aux endroits où la courbure est la plus grande (donc où le rayon de courbure est petit) [54]. En première approximation, l'apex de la pointe peut donc être considéré comme une sphère métallique chargée ayant un champ électrique à sa surface, dont l'amplitude est inversement proportionnelle au carré de son rayon de courbure. Une application courante de cet effet est le paratonnerre.

Lorsque l'on applique un champ électrique oscillant externe sur la pointe, ses charges se déplacent pour assurer la continuité de la composante tangentielle du champ électrique à la surface. Ces déplacements modifient la densité locale de charges et, par conséquent, le champ électrique généré par la densité locale de charges de surface est modulé à la fréquence du champ électrique externe et s'ajoute à ce dernier. La résolution des équations de Maxwell par la simulation numérique d'une pointe sous l'effet d'un champ électrique externe confirme la présence d'un champ électrique plus intense à l'apex de la pointe [55–59].

Résonance des plasmons de surface

Les plasmons de surfaces sont des quasi-particules associées au quanta d'oscillation collective des électrons à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces oscillations sont issues des interactions entre la lumière et le fluide d'électrons délocalisés des métaux. On différencie les plasmons de surfaces en deux catégories : les polaritons de plasmon de surface (*SPP – Surface Plasmon Polariton*) et les *LSP* [20].

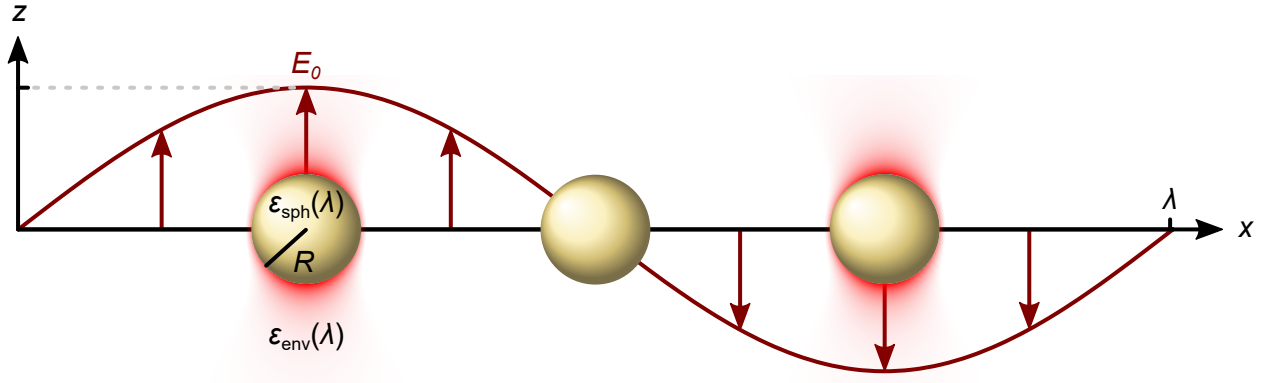
Les *SPP* sont des plasmons propagatifs le long de l'interface métal-diélectrique. Ils se propagent sur des distances de plusieurs dizaines de micromètres. Les *SPP* génèrent un champ électrique évanescent dans la direction normale à la surface métallique. Ce champ électrique à une profondeur de pénétration dans le diélectrique de l'ordre de la centaine de nanomètres [60].

Les *LSP* sont des plasmons confinés à la surface de particules métalliques ayant un rayon de courbure inférieur à la longueur d'onde des photons incidents. Ces plasmons génèrent également un champ électrique évanescent dans la direction normale à la surface métallique. Cependant, la profondeur de pénétration de ce champ électrique dans le diélectrique n'est que de quelques nanomètres [20].

Les plasmons de surface sont des solutions particulières des équations de Maxwell. À cause de la géométrie complexe de la pointe, la résolution de ces équations est usuellement faite par simulations numériques [55–59, 61]. Cependant, il est possible d'obtenir une solution analytique pour des géométries plus simples tout en conservant l'essence de la physique du phénomène [20].

Considérons une sphère métallique de rayon R et de permittivité ϵ_{sph} dans un milieu de permittivité ϵ_{env} et soumise à une onde plane électromagnétique, de longueur d'onde λ et d'amplitude E_0 polarisée selon l'axe \vec{e}_z , se propageant selon l'axe \vec{e}_x (figure 1.20).

Figure 1.20 : Représentation d'une sphère métallique soumise à un champ électrique.



La sphère métallique de rayon R et de permittivité ϵ_{sph} est soumise à un champ électrique d'amplitude E_0 et de longueur d'onde λ se propageant dans un milieu de permittivité ϵ_{env} . Le gradient de couleur représente la distribution en intensité autour de la sphère dans l'approximation quasi statique.

Dans le cas où le rayon de la sphère est bien plus petit que la longueur d'onde de la lumière, on peut considérer que l'amplitude du champ électrique perçu par la sphère est constante [20]. Dans ces conditions, le champ électrique à une distance r ($\geq R$) du centre de la sphère est défini par les équations de l'électrostatique :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(x, y, z) = 0 \quad (1.7)$$

$$\vec{E}(x, y, z) = -\vec{\nabla}\Phi(x, y, z) \quad (1.8)$$

La combinaison des équations 1.7 et 1.8 mène à l'équation de Laplace ($\Delta\Phi(x, y, z) = 0$) dont la solution en coordonnées sphériques est :

$$\Phi_{\ell m}(r, \theta, \rho) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!}} \left(r^\ell A_\ell + r^{-(\ell+1)} B_\ell \right) P_\ell^{|m|}(\cos(\theta)) e^{im\rho} \quad (1.9)$$

avec :

$$P_\ell^{[m]}(x) = (-1)^m \left(1 - x^2\right)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} (P_\ell(x)) \quad (1.10)$$

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} \left((x^2 - 1)^\ell \right) \quad (1.11)$$

Où : A_ℓ et B_ℓ sont des constantes à déterminer avec les conditions aux limites du système ;

$\ell \in \mathbb{N}$ est le degré du polynôme de Legendre ;

m ($|m| \leq \ell, \in \mathbb{Z}$) est une constante issue de la méthode de séparation des variables utilisée pour résoudre l'équation de Laplace.

Le système étant symétrique par rotation autour de l'axe \vec{e}_z , le potentiel électrique doit être indépendant de l'angle azimutal ρ . Cette condition permet de déterminer que la constante m est nulle, simplifiant l'expression du potentiel électrique :

$$\Phi_{\ell 0}(r, \theta) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \left(r^\ell A_\ell + r^{-(\ell+1)} B_\ell \right) P_\ell(\cos(\theta)) \quad (1.12)$$

En reportant le résultat de l'équation 1.12 dans l'équation 1.8, on obtient l'expression du champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{sph}}(r, \theta) = & - \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \left(\ell r^{\ell-1} A_{\ell, \text{sph}} - (\ell + 2) r^{-(\ell+2)} B_{\ell, \text{sph}} \right) P_\ell(\cos(\theta)) \vec{e}_r \\ & - \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \left(r^{\ell-1} A_{\ell, \text{sph}} + r^{-(\ell+2)} B_{\ell, \text{sph}} \right) \frac{d}{d\theta} (P_\ell(\cos(\theta))) \vec{e}_\theta \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{env}}(r, \theta) = & - \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \left(\ell r^{\ell-1} A_{\ell, \text{env}} - (\ell + 2) r^{-(\ell+2)} B_{\ell, \text{env}} \right) P_\ell(\cos(\theta)) \vec{e}_r \\ & - \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \left(r^{\ell-1} A_{\ell, \text{env}} + r^{-(\ell+2)} B_{\ell, \text{env}} \right) \frac{d}{d\theta} (P_\ell(\cos(\theta))) \vec{e}_\theta \end{aligned} \quad (1.14)$$

Pour déterminer ces deux champs électriques de manière unique, il faut appliquer les conditions aux limites du système aux équations 1.13 et 1.14. Ces conditions sont :

1. Le champ électrique loin de la sphère est égal au champ électrique incident :

$$r \rightarrow \infty : \vec{E}_{\text{env}} = E_0 \vec{e}_z \quad (1.15)$$

2. Le champ électrique à l'intérieur de la sphère est constant :

$$r \rightarrow 0 : \vec{E}_{\text{sph}} = c\vec{s}t \quad (1.16)$$

3. À la surface de la sphère, la composante radiale de l'induction électrique à l'intérieur de la sphère est égale la composante radiale de l'induction électrique à l'extérieur de la sphère :

$$r = R : \varepsilon_{\text{sph}}(\lambda) \vec{E}_{\text{sph}} \cdot \vec{e}_r = \varepsilon_{\text{env}}(\lambda) \vec{E}_{\text{env}} \cdot \vec{e}_r \quad (1.17)$$

4. À la surface de la sphère, la composante polaire du champ électrique à l'intérieur de la sphère est égale la composante polaire du champ électrique à l'extérieur de la sphère :

$$r = R : \vec{E}_{\text{sph}} \cdot \vec{e}_\theta = \vec{E}_{\text{env}} \cdot \vec{e}_\theta \quad (1.18)$$

Les deux premières conditions permettent de déterminer que $\ell = 1$, $A_{1,\text{env}} = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} E_0$ et $B_{1,\text{sph}} = 0$. Les deux dernières conditions permettent de déterminer $A_{1,\text{sph}}$ et $B_{1,\text{env}}$; et conduisent à l'expression du champ électrique [20] :

$$\vec{E}_{\text{sph}} = \frac{3\varepsilon_{\text{env}}(\lambda)}{2\varepsilon_{\text{env}}(\lambda) + \varepsilon_{\text{sph}}(\lambda)} E_0 \vec{e}_z \quad (1.19)$$

$$\vec{E}_{\text{env}}(x, y, z) = E_0 \vec{e}_z + \frac{\varepsilon_{\text{env}}(\lambda) - \varepsilon_{\text{sph}}(\lambda)}{2\varepsilon_{\text{env}}(\lambda) + \varepsilon_{\text{sph}}(\lambda)} R^3 E_0 \left(\frac{\vec{e}_z}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z) \right) \quad (1.20)$$

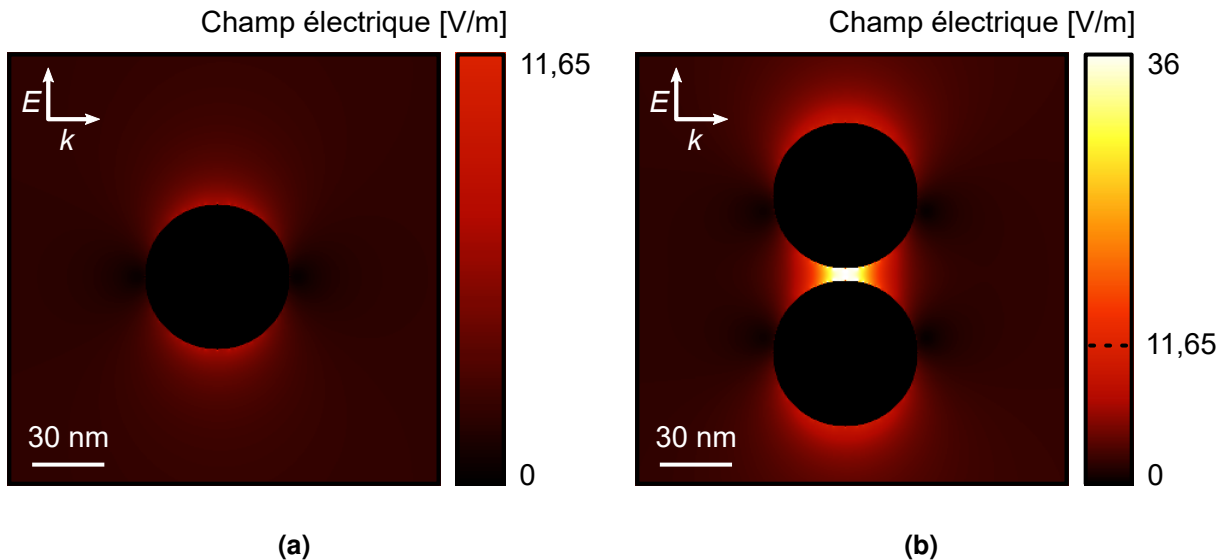
À l'aide de ce cas simple, deux caractéristiques des plasmons de surface sont identifiables. La première est la sensibilité de l'amplitude du champ électrique autour de la sphère à la permittivité de son environnement proche. Dans les cas où la permittivité de la sphère est négative aux fréquences optiques, comme pour certains métaux tels que l'or ou l'argent, la condition $\varepsilon_{\text{sph}} = -2\varepsilon_{\text{env}}$ peut être remplie, faisant diverger l'amplitude du champ électrique et produisant une **LSPR**. Cette résonance est la source de l'amplification du champ électrique. La seconde caractéristique identifiable est la rapide décroissance de l'amplitude du champ électrique avec la distance à la sphère (termes en r^{-3} et r^{-5}). Cette décroissance indique que le champ électrique amplifié est confiné à proximité de la sphère. C'est justement ce confinement qui est à l'origine de la résolution spatiale de la **TERS**. Comme le champ électrique est le plus important à la surface de la sphère, la résolution spatiale atteignable en **TERS** dépend du rayon de courbure de la pointe.

Ce modèle simple et l'équation 1.20 permettent de mettre en évidence les caractéristiques essentielles de l'obtention d'une LSPR et de sa localisation. Les simulations numériques des pointes permettent, cependant, de retrouver les caractéristiques des plasmons de surfaces présentées dans cette partie sans avoir à effectuer d'approximation et donc elles permettent d'obtenir des modèles beaucoup plus proches de la réalité que l'équation 1.20. De plus, les simulations permettent de rechercher les caractéristiques des pointes permettant d'obtenir la meilleure amplification possible sur un échantillon donné [61]. Cela sera discuté plus en détail dans le prochain chapitre.

Couplage des LSPR

L'amplification issue du couplage des LSPR se manifeste lorsque plusieurs plasmons de surface interagissent. Par exemple, lorsque deux nanoparticules sont séparées par une distance inférieure à la profondeur de pénétration du champ électrique généré par leurs plasmons de surface, ces derniers peuvent interagir [62]. Si les plasmons de surface sont en résonance à la même fréquence, le champ électrique entre les deux particules augmente fortement, comme illustré par la figure 1.21. Cet effet est utilisé en SERS, ce qui permet d'atteindre une amplification suffisante pour la détection de molécules uniques localisées entre les nanoparticules [63].

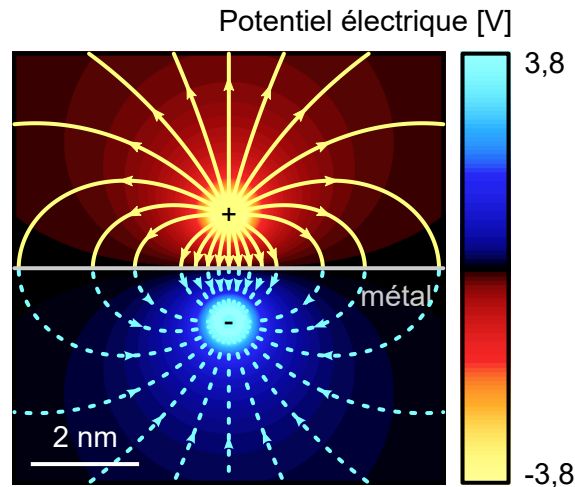
Figure 1.21 : Simulation de l'amplitude du champ électrique autour de sphères d'or.



Simulation d'une sphère (a) et de deux sphères identiques de 30 nm de rayon séparées par 5 nm (b). Les sphères sont illuminées par une onde plane ayant une longueur d'onde de 632,8 nm et un champ électrique de 1 V/m. Les simulations ont été effectuées en utilisant l'approximation dipolaire discrète implémentée dans le logiciel DDScat 7.3.0 [64–66].

De la même manière, lorsqu'une pointe de TERS est placée à quelques nanomètres d'une surface métallique, le couplage des plasmons de surface (de l'apex de la pointe et de la surface métallique) est possible. En effet, selon la méthode des charges images, le champ électrique généré par une charge électrique située à une distance d d'une surface métallique, plane et non-chargée, est équivalent au champ électrique généré par deux charges identiques, de signes opposés, séparées par une distance $2d$ (figure 1.22) [67]. Dans notre cas, le système composé d'une pointe de TERS au-dessus d'une surface métallique est donc équivalent à deux pointes de TERS placées face à face et ayant des plasmons de surface en résonance à la même fréquence.

Figure 1.22 : Champ et potentiel électrique d'une charge au-dessus d'une surface métallique.



La partie supérieure correspond aux lignes de champ et du potentiel électrique à proximité d'une charge au-dessus d'une surface métallique (partie supérieure). La partie inférieure correspond aux lignes de champ et au potentiel électrique de la charge virtuelle selon la méthode des charges images.

1.3.2 Amplification chimique

L'amplification chimique apparaît lorsque les orbitales électroniques des atomes de la pointe interagissent avec les orbitales de l'échantillon. Ces interactions modifient localement le tenseur de polarisabilité de l'échantillon selon le mécanisme dit du transfert de charges [53]. Les interactions métal-échantillon permettent aux électrons de l'échantillon d'accéder aux états électroniques de la pointe et vice-versa. Ainsi, certains états électroniques excités de l'échantillon deviennent résonnants, ce qui amplifie la diffusion Raman [68]. Par conséquent, les modes devenus résonnants seront amplifiés d'un facteur estimé entre 10 et 1000 [68]. Cette inhomogénéité de l'amplification ainsi que la perturbation des modes de phonons, causées par les interactions chimiques entre la

pointe et l'échantillon, font que le spectre Raman amplifié par ce mécanisme diffère du spectre Raman non amplifié [50].

1.4 Détection du signal amplifié

Distinguer le signal Raman amplifié provenant de la pointe du reste des signaux détectés est une étape incontournable dans les expériences de TERS⁶. Certains signaux, comme ceux de la pointe ou ceux de substrat, sont facilement identifiables. Néanmoins, le signal Raman amplifié provenant de la pointe peut facilement être confondu avec le signal Raman de champ lointain et avec l'éventuel signal Raman amplifié issu du substrat (SERS). En effet, ces trois derniers signaux sont tous issus de la diffusion Raman et produisent donc des spectres ayant des caractéristiques similaires. En somme, lors d'une mesure de TERS il est possible que les signaux suivants contribuent au spectre mesuré :

- Le signal de champ lointain de l'échantillon qui ne dépend pas de la position de la pointe par rapport à l'échantillon à l'échelle nanométrique ;
- Le signal de champ proche de l'échantillon amplifié par la LSPR de la pointe (TERS) qui dépend de la position de la pointe par rapport à l'échantillon à l'échelle nanométrique ;
- Le signal de champ proche de l'échantillon amplifié par le substrat (SERS) qui est visible à des positions précises sur échantillon (points chauds) ;
- Le signal de champ lointain de la pointe qui est visible uniquement lorsque le laser est focalisé sur la pointe ;
- Le signal de champ proche de la pointe amplifié par sa LSPR, qui est visible uniquement lorsque le laser est focalisé sur la pointe et que celle-ci génère une LSPR ;
- Le signal de champ proche de la pointe amplifié par le substrat, qui est visible uniquement du niveau des points chauds ;

Le signal d'émission des pointes en or ou en argent (métaux les plus utilisés pour fabriquer les pointes TERS) est similaire à celui des nanoparticules du même matériau [69, 70], car il est fonction du libre parcours moyen des électrons dans le métal. Dans le cas de l'or, ce signal est une luminescence attribuée à des transitions interbandes $5d \rightarrow 6sp$ [69, 71]. Lorsque la taille des particules atteint quelques nanomètres, le libre parcours moyen des électrons devient assez grand pour permettre la génération d'une LSPR susceptible d'amplifier cette émission.

Il est possible de reconnaître le signal provenant de la pointe du signal de champ lointain en utilisant la faible extension spatiale du champ proche présent à l'apex de la pointe. La méthode

6. La méthodologie utilisée dans ce travail est présentée et illustrée dans le chapitre 3

la plus commune consiste à éloigner la pointe de l'échantillon et regarder la décroissance de l'intensité du signal Raman [72–74]. Le signal issu d'un champ proche optique décroît rapidement sur quelques nanomètres alors que le signal provenant d'un champ lointain décroît plus lentement sur plusieurs centaines de nanomètres. Donc, il est possible de mesurer l'évolution de l'intensité du signal Raman en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon et ainsi d'identifier la présence d'un signal amplifié de champ proche.

Dans les expériences utilisant l'effet de couplage avec le substrat, l'échantillon consiste le plus souvent en une dispersion de nano-objets ou d'une monocouche de molécules déposées sur un substrat métallique. Il est fréquent que ce genre d'échantillons ne donne pas un signal de champ lointain assez intense pour qu'il soit possible de le distinguer du bruit de la mesure, avec des temps d'intégrations relativement courts (inférieurs à 10 s) [51]. Dans ce cas, les signaux amplifiés sont les seuls à être détectés et la présence d'un signal peut être considérée comme suffisante pour valider la présence d'une amplification provenant de la pointe.

Cependant, si le substrat est composé d'un métal pouvant avoir une SPR à la longueur d'onde du laser incident, il est possible que le substrat lui-même produise une amplification localement (SERS). Pour distinguer l'amplification provenant de la pointe de celle provenant sur substrat, il est possible d'effectuer une cartographie de l'échantillon. Si l'amplification est localisée spatialement en quelques points isolés, elle provient soit du substrat (SERS), si celui-ci est métallique ; soit d'un changement ponctuel de la LSPR, induit par une variation de la permittivité autour de la pointe ou par une variation du couplage entre la pointe et le substrat ; ou soit par une amplification chimique localisée. Sinon, lorsque l'amplification est présente sur l'ensemble de la cartographie, l'amplification provient uniquement de la LSPR de la pointe. La résolution spatiale optique obtenue ainsi que l'évolution de l'intensité du signal Raman en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon permettent de confirmer la nature de l'effet à l'origine du signal observé.

Dans ce chapitre, j'ai abordé la spectroscopie Raman, la microscopie à force atomique et les différents effets pouvant contribuer à l'amplification des signaux optiques. Ces concepts de base sont nécessaires à la bonne compréhension du présent travail. J'ai également présenté le système de TERS, utilisant la SFM pour contrôler avec précision la distance entre la pointe et l'échantillon. J'ai fait le choix d'utiliser la SFM car celle-ci fonctionne sur tous les échantillons solides, car les oscillations du diapason induisent une variation de la distance entre la pointe et l'échantillon négligeable, et parce que cette méthode me permet d'utiliser les mêmes pointes de TERS que celles utilisées en STM. Dans le prochain chapitre, je vais aborder la fabrication des pointes générant une LSPR à son apex, compatible avec la spectroscopie Raman, et ayant une émission permettant d'obtenir des informations supplémentaires sur l'échantillon grâce à la sensibilité de la résonance du plasmon de surface à son environnement immédiat.

CHAPITRE 2 :

FABRICATION DES POINTES DE TERS

Dans un système de TERS, la pointe est l'élément critique permettant l'amplification. Sous l'effet d'un champ électromagnétique, elle génère une LSPR à son apex qui permet d'obtenir un signal Raman amplifié avec une résolution spatiale optique inférieure à la résolution spatiale topographique de la pointe. Les propriétés de la LSPR, telles que sa fréquence, son amplitude et son extension spatiale dépendent de l'environnement de la pointe et de ses caractéristiques : matériau, profil, état de surface et cristallinité.

Ce chapitre explore l'influence des caractéristiques des pointes sur celles de leur LSPR et décrit la méthode de fabrication des pointes choisie pour obtenir des pointes fonctionnelles.

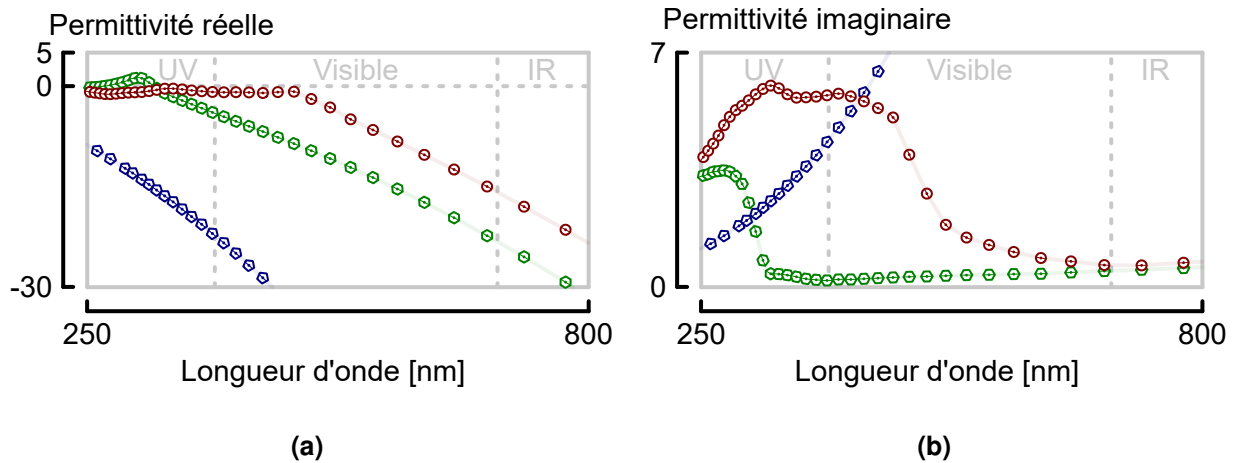
2.1 Matériau

Le matériau constituant la pointe doit posséder au moins une SPR dans la gamme spectrale usuelle de la spectroscopie Raman (ultraviolet, visible et le proche infrarouge), une permittivité réelle négative et une forte polarisabilité pour permettre une grande amplification [15]. Il faut également que le matériau ait une permittivité imaginaire la plus faible possible, pour réduire la dissipation d'énergie. Enfin, le matériau doit être chimiquement inerte pour avoir une stabilité de l'amplification dans le temps.

Les matériaux les plus utilisés sont l'or, l'argent [72], et plus récemment l'aluminium [75, 76]. Leurs propriétés optiques, présentées sur la figure 2.1, permettent de déterminer les gammes de longueurs d'onde pour lesquelles ces métaux possèdent une SPR. Une permittivité réelle négative permet d'obtenir une SPR dans un environnement de permittivité positive et une faible permittivité imaginaire limite les pertes dues à l'absorption optique [53, 77]. Ainsi, l'or possède une SPR dans le rouge et le proche infrarouge et a une grande stabilité chimique donnant une durée de vie aux pointes de plusieurs jours [78]. L'argent possède une SPR dans tout le visible et permet d'obtenir une plus grande amplification que l'or. Cependant, sa stabilité chimique est plus faible, donc ces pointes n'ont une durée de vie que de quelques heures [79]. Cette durée de vie peut être allongée à plusieurs mois si les pointes sont conservées en atmosphère inerte [77]. L'aluminium possède une SPR dans l'ultraviolet et, à l'instar de l'argent, la pointe fait face au problème de la stabilité chimique [76].

La ductilité est une autre propriété du matériau à prendre en compte. En effet, lors des cartographies en **TERS**, les interactions entre la pointe et l'échantillon peuvent déformer le profil de la pointe. Ces déformations modifient les propriétés de la **LSPR** et donc l'amplification du signal Raman mesuré. Parmi les métaux évoqués dans cette partie, l'or est le plus ductile (donc le plus prompt à se déformer) suivi par l'argent et l'aluminium. Les déformations conduisent à une perte de l'amplification, diminuant ainsi la durée de vie des pointes.

Figure 2.1 : Permittivités de l'or, de l'argent et de l'aluminium dans le visible.



Les parties réelles (a) et imaginaires (b) de la permittivité relative de l'or (●), de l'argent (●) et de l'aluminium (●) renseignent sur les propriétés plasmioniques de ces matériaux dans le visible. Les données utilisées sont issues des travaux de Babar [80] et Palik [81].

2.2 Profil des pointes

Le profil d'une pointe de **TERS** peut se décomposer en trois parties : sa structure, son rayon de courbure et son angle d'ouverture. Chacune de ces parties a une influence sur l'amplification et la résolution spatiale de la pointe.

2.2.1 Structure des pointes

La structure d'une pointe est contrainte par la technologie nécessaire à sa production et par la méthode de microscopie à sonde locale utilisée. Ainsi, dans le cas de l'**AFM**, la pointe doit être située à l'extrémité d'un cantilever, alors que, dans le cas de la **SFM**, la pointe doit être fixée sur un diapason. Ces contraintes ont mené à la conception de différentes structures de

pointe présentées par la figure 2.2. Parmi ces structures, on peut identifier : les pointes ayant une unique nanoparticule métallique à l'apex [82–84] ; les pointes couvertes d'une collection de nanoparticules métalliques [85, 86] ; les pointes complètement métalliques [87] ; et les pointes microfabriquées [88–92].

Les pointes ayant une unique nanoparticule métallique à l'apex (figure 2.2a) permettent d'obtenir une réponse optique de la particule analogue à la réponse d'une particule isolée, mais le temps nécessaire à la production de ces pointes est assez important [15]. En général, la nanoparticule est fixée sur l'apex d'une pointe d'AFM. En comparaison, l'évaporation d'une faible densité¹ de nanoparticules directement sur la pointe (figure 2.2b) permet de réduire le temps de production considérablement, mais les propriétés des nanoparticules sont difficiles à maîtriser [85].

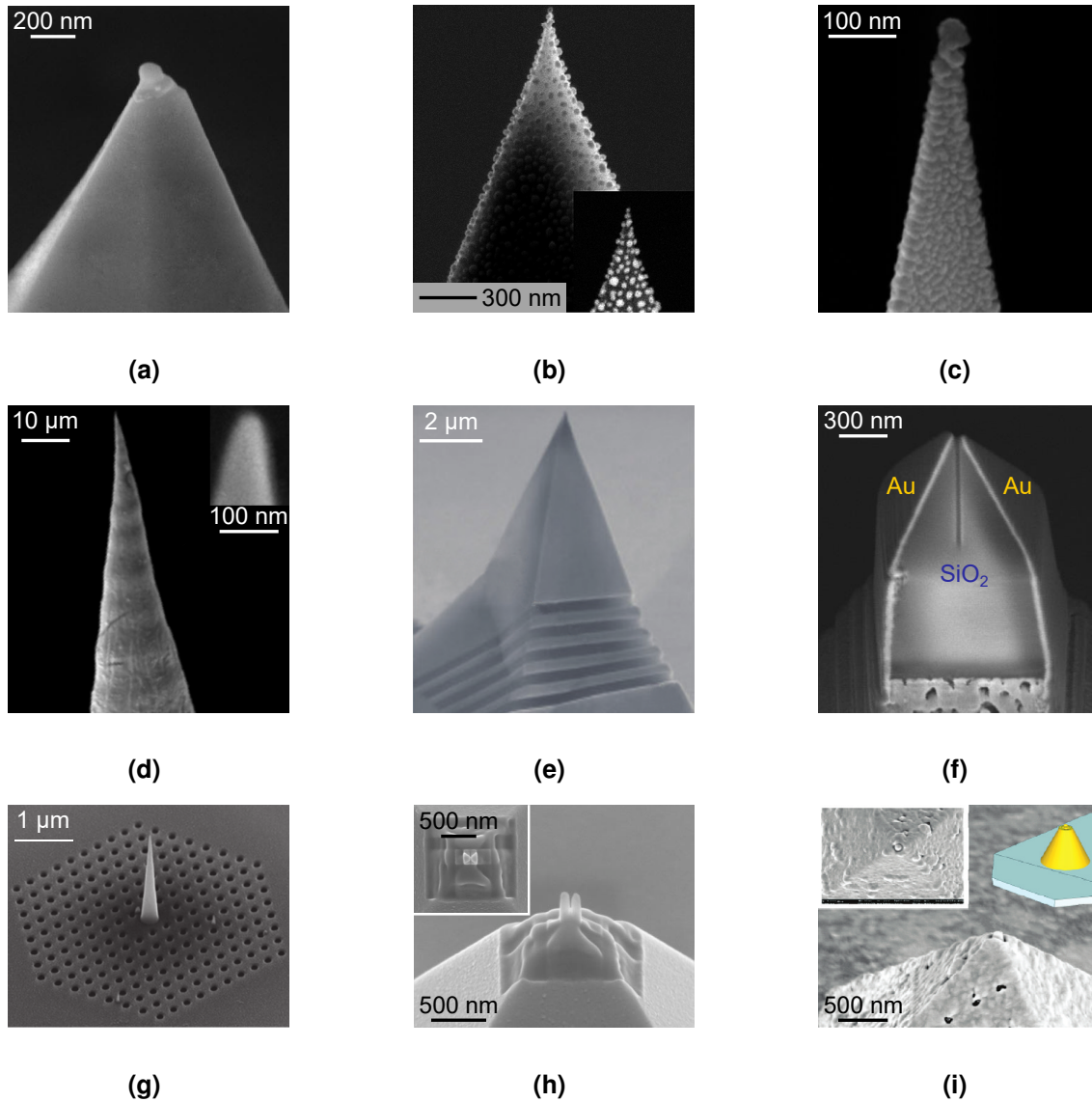
La densité de nanoparticules peut être augmentée pour former un film continu (figure 2.2c). Dans ce cas, le comportement optique de la pointe diffère de celui d'une particule unique et se rapproche du comportement optique des pointes complètement métalliques [72]. Cela permet d'obtenir une amplification plus élevée [15], mais les propriétés des nanoparticules restent difficiles à maîtriser et l'ajout de matière sur les pointes augmente leur rayon de courbure, ce qui diminue la résolution spatiale. De plus, l'interaction entre les nanoparticules peut amener les plasmons de surface à s'éloigner de l'apex pour se relocaliser à proximité de la nanoparticule étant la meilleure antenne. Si cette dernière ne se trouve pas à l'apex de la pointe, l'amplification obtenue sera réduite voir inexistante.

Les pointes complètement métalliques (figure 2.2d) permettent d'obtenir une amplification supérieure aux structures de pointes précédentes [15] et sont généralement produites par gravure électrochimique [51, 87]. Ce procédé permet une production rapide des pointes, mais le contrôle des propriétés de la pointe est plus difficile que dans les cas précédents.

Enfin, les pointes microfabriquées (figures 2.2e à 2.2i) sont des pointes ayant été soumises à un procédé de microfabrication pour obtenir les propriétés optiques souhaitées de manière contrôlée. Ces pointes ont, en théorie, des propriétés optiques supérieures aux autres types de pointes : un meilleur couplage entre la lumière incidente et le plasmon de surface et la possibilité de choisir la fréquence de la LSPR (figure 2.2e) ou une amplification par couplage intégré à la pointe (figures 2.2f, 2.2h et 2.2i). Cependant, ces pointes nécessitent un investissement non négligeable dans leur procédé de fabrication.

1. La densité doit être assez faible pour que les nanoparticules n'aient pas d'influence sur la réponse optique de leurs voisines.

Figure 2.2 : Les différentes structures de pointe de TERS.



Les différentes structures de pointe de TERS. (a) Pointe d'AFM ayant une unique nanoparticule d'argent de 130 nm à l'apex [82]. (b) Pointe d'AFM ayant une faible densité de nanoparticules d'argent de moins de 30 nm [85]. (c) Pointe d'AFM ayant une forte densité de nanoparticules d'argent formant un film de 30 nm d'épaisseur [86]. (d) Pointe complètement métallique (en or) ayant un rayon de courbure de 25 nm [87]. (e) Pointe d'AFM couverte de 40 nm d'argent sur laquelle un réseau a été gravé pour contrôler les propriétés du plasmon de surface [88]. (f) Fibre optique monomode gravée sur laquelle deux antennes d'or ont été déposées. L'espace entre les deux antennes d'or à l'apex est de 36 nm [89]. (g) Cantilever sur lequel un guide d'onde en argent, ayant un rayon de courbure de 5 nm, est placé au centre d'un cristal photonique [90]. (h) Antenne en aluminium placée à l'apex d'une pointe d'AFM. Le rayon de courbure des piliers triangulaires est de 30 nm et l'espace entre les piliers est de 50 nm [91]. (i) Antenne coaxiale optique en or fabriquée à l'apex d'une pointe d'AFM. La broche centrale a un diamètre de 65 nm et est isolée par un espace de 20 nm [92]. Les figures sont adaptées avec la permission de leurs propriétaires respectifs.

2.2.2 Rayon de courbure et angle d'ouverture des pointes

Les simulations numériques permettent d'étudier l'influence de la géométrie de la pointe sur les propriétés des LSPR [55–59, 61, 93–95]. Ces simulations montrent que ces propriétés sont influencées par le rayon de courbure et l'angle d'ouverture d'une pointe, définis par la figure 2.3 :

- La résolution spatiale optique diminue avec le rayon de courbure tout en restant inférieure à ce dernier.
- La fréquence de la LSPR se décale vers le bleu quand l'angle d'ouverture augmente ou quand le rayon diminue.
- L'amplification atteint un maximum lorsque l'angle d'ouverture se situe entre 10 ° et 40 °.

Les variations de l'amplification avec le rayon de courbure dépendent du couplage de la pointe avec l'échantillon. S'il n'y a pas de couplage, l'amplification augmente lorsque le rayon de courbure diminue. S'il y a un couplage, l'amplification est élevée pour les petits rayons de courbure (moins de 10 nm) [55]. Puis à mesure que le rayon de courbure augmente, l'amplification diminue pour atteindre un minimum et augmente de nouveau pour se stabiliser quand le rayon de courbure est relativement grand (entre 80 nm et 100 nm).

Figure 2.3 : Schéma de la géométrie des pointes.



La géométrie des pointes est définie par leur rayon de courbure (R) et leur angle d'ouverture (θ).

2.3 État de surface et cristallinité

La rugosité, l'état chimique et la contamination de la surface, ainsi que la cristallinité de la pointe ont également un impact sur les performances de cette dernière. L'effet d'amplification des LSP a d'abord été observé sur des surfaces métalliques rugueuses [96]. Cet effet a donné naissance à la SERS [97] qui utilise les protubérances de la surface rugueuse comme des amplificateurs optiques.

La rugosité de la surface de la pointe peut donc, de la même manière que pour la SERS, créer des amplificateurs optiques. Cela peut être un avantage ou un inconvénient à cause de l'interaction

entre les amplificateurs optiques, comme dans le cas des pointes couvertes d'une collection de nanoparticules (section 2.2.1). Si l'amplificateur étant la meilleure antenne se trouve à l'apex de la pointe, la résolution spatiale et l'amplification peuvent être améliorées. Si cet amplificateur se trouve loin de l'apex de la pointe, les plasmons de surface peuvent se délocaliser vers cet amplificateur ce qui diminuera l'amplification de la pointe.

Les SPR sont sensibles à l'état chimique de la surface de pointe. La présence d'une couche diélectrique, comme une couche d'oxyde, à la surface de la pointe modifie leur fréquence et peut atténuer le champ électrique présent à la surface de l'échantillon. Cet effet a principalement été constaté avec les pointes en argent et est à l'origine de leur faible durée de vie [79].

La contamination de la surface de la pointe, le plus souvent par des molécules carbonées ou par l'échantillon, ajoute la signature Raman de ces contaminants au spectre mesuré de l'échantillon. La signature des contaminants peut alors masquer le signal provenant de l'échantillon. La contamination peut également modifier la résolution spatiale, comme en AFM, et modifier l'amplification en modifiant l'état chimique de la surface ou en se comportant comme un amplificateur optique. Il est à noter que dans certains cas la contamination volontaire (fonctionnalisation) de la pointe permet d'accéder à de nouvelles informations concernant l'échantillon, comme la localisation des points d'amplification sur un substrat SERS [98].

La cristallinité de la pointe a aussi une influence sur les propriétés et la propagation des plasmons de surface le long de celle-ci [16]. La présence de multiples grains de tailles et formes variées peut modifier la fréquence de la LSPR et conduire à des fréquences différentes pour des pointes produites dans les mêmes conditions et ayant des profils similaires [69]. Cependant, dans le cas d'une pointe monocristalline, les plasmons de surfaces sont libres de se propager sur de plus grandes distances diminuant le confinement à l'apex de la pointe, et donc les performances de la pointe. Il semble alors que la meilleure configuration est d'avoir un grain monocristallin à l'apex de la pointe. Les dimensions du grain déterminent alors la fréquence de la LSPR [99, 100].

2.4 Gravure électrochimique des pointes

La gravure électrochimique de pointes complètement métalliques permet de produire des pointes ayant une bonne amplification, de manière reproductible, sans nécessiter d'équipement lourd tel qu'un système de pulvérisation ou une sonde ionique focalisée (FIB – *Focused Ion Beam*). De plus, les paramètres de la gravure permettent un certain contrôle des propriétés des pointes. Les pointes en or ont été privilégiées sur les pointes en argent, car leur stabilité chimique permet d'effectuer des cartographies sur de longues périodes et simplifie leur entreposage.

La gravure électrochimique pulsée des pointes en or a été adaptée des travaux de Nicklaus [51], de Kharintsev [87] et de Williams [101]. Le principe de cette réaction chimique est de graver un fil d'or de manière contrôlée pour obtenir une pointe avec les propriétés désirées. Les réactions mises en jeu sont les suivantes [102] :

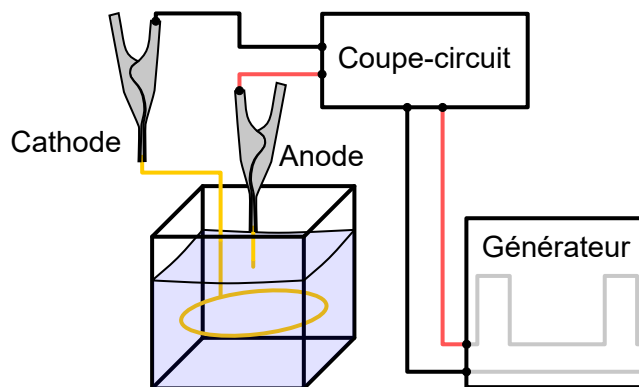


Où : $n = \{1, 3\}$ est le degré d'oxydation de l'or.

Sous l'effet du potentiel électrique appliqué entre le fil d'or (l'anode) et la cathode de la cellule électrochimique, l'or présent à la surface du fil est oxydé (équation 2.1) et se lie au chlore pour former du chlorure d'or [102]. En contrepartie, le chlorure d'or est réduit à la cathode, déposant l'or sur l'électrode (équation 2.2). Simultanément, l'électrolyse de l'eau (équations 2.1 et 2.2) présente dans la solution d'acide chlorhydrique induit la génération de bulles d'hydrogène à la surface de la cathode et de bulles d'oxygène à la surface de l'anode.

La cathode est formée à partir d'un anneau d'or (GoodFellow, pureté : 99,999 %, 250 µm de diamètre, recuit) et est immergée dans une solution électrolyte d'acide chlorhydrique (Sigma Aldrich, 37 % massique). L'anode, un fil d'or de 7 mm de longueur (GoodFellow, pureté : 99,999 %, 100 µm de diamètre, recuit), est immergée d'un millimètre dans l'électrolyte et est centrée par rapport à la cathode. Le dispositif de gravure électrochimique est schématisé sur la figure 2.4. L'anode et la cathode sont alimentées par un générateur de signaux arbitraires (33210A, Agilent Technologies) couplé à un coupe-circuit (détaillé en section 2.4.1).

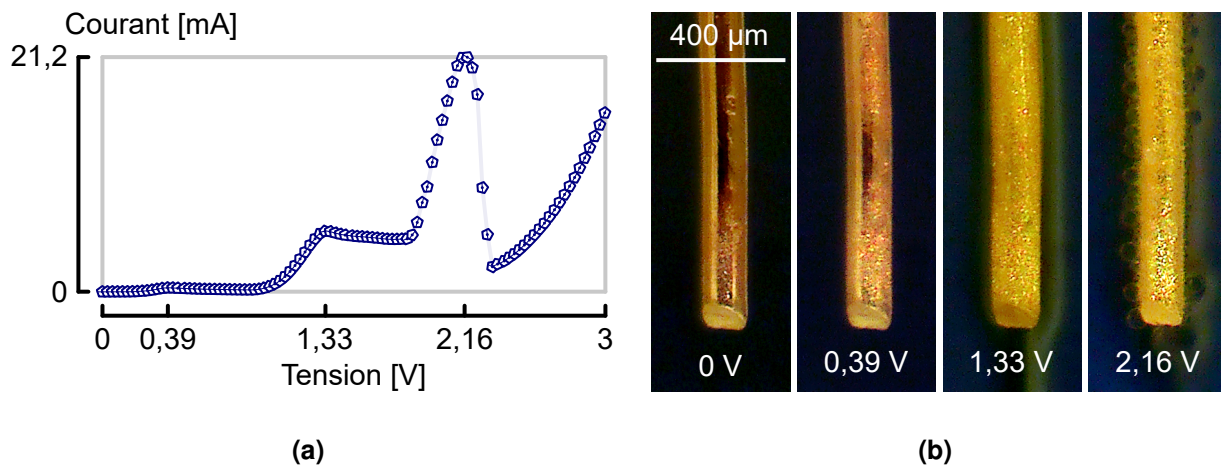
Figure 2.4 : Schéma du dispositif de gravure électrochimique.



Le générateur de tension arbitraire est connecté au coupe-circuit qui alimente la cellule de gravure électrochimique (anode et cathode) et arrête la gravure lorsque la tension de la cellule atteint la tension de coupure.

L'étude voltampérométrique de la cellule électrochimique, que j'ai menée, a mis en évidence trois réactions illustrées par la figure 2.5. La première réaction est une gravure lente de l'anode, sans produits de réaction visible, ayant lieu autour de 0,39 V. La seconde est l'oxydation de l'or par le chlore. Elle se produit autour de 1,33 V et se caractérise par une gravure rapide de l'anode, avec un flux visible de chlorure d'or. La dernière réaction est l'oxydation de l'eau. Elle a lieu autour de 2,16 V et génère des bulles d'oxygène sur l'anode. Des potentiels électriques plus élevés permettent d'augmenter la vitesse des réactions.

Figure 2.5 : Voltampérogramme de la gravure électrochimique et effets de la tension sur l'anode.



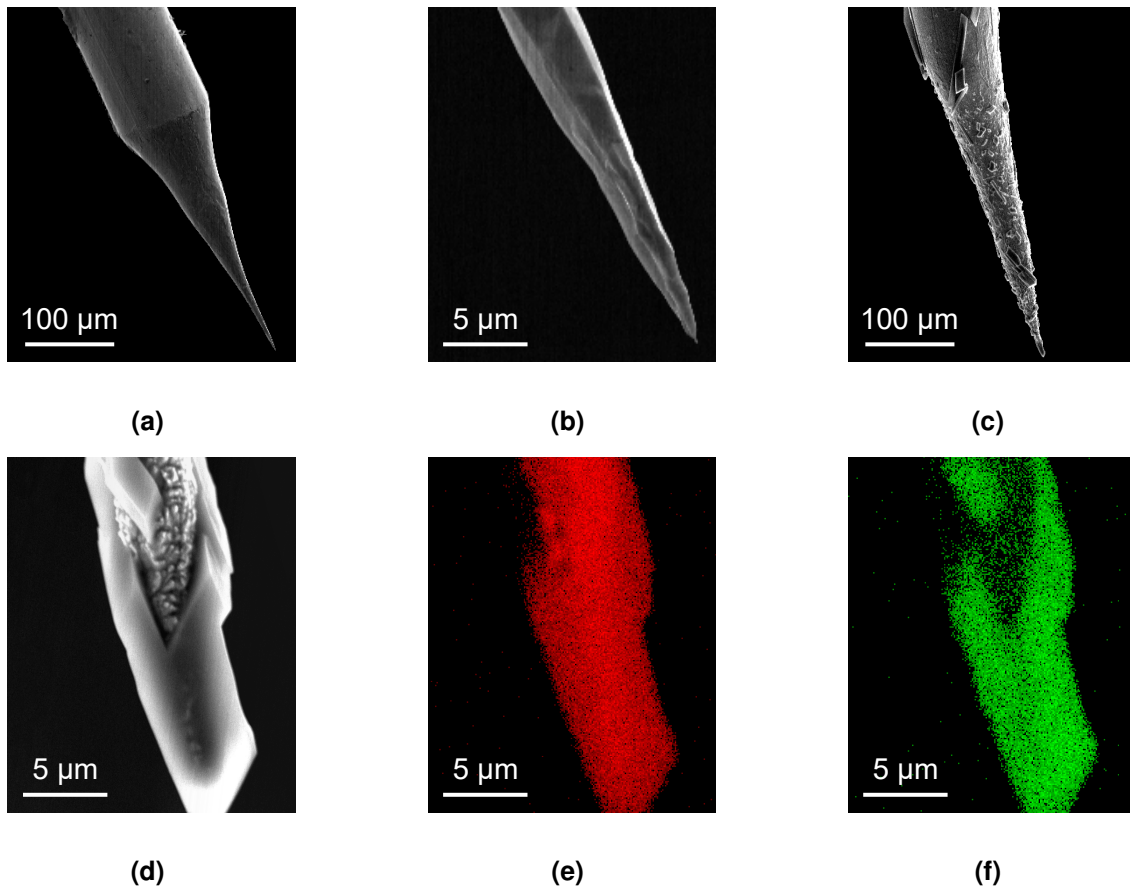
Le voltampérogramme (a), effectué avec une augmentation de la tension de 44 mV s^{-1} indique la mise en jeu de trois réactions. Chacune de ces réactions a un effet caractéristique sur l'anode (b).

Afin de mieux comprendre la nature de la gravure lente, j'ai comparé des pointes gravées en utilisant une tension continue de 0,5 V aux pointes gravées en utilisant le profil de tension pulsée proposé par Nicklaus² [51]. Les images de microscopie électronique à balayage (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) des pointes, visibles sur la figure 2.6, permettent de voir que la gravure utilisant une tension continue de 0,5 V produit des pointes inhomogènes ayant des parties rugueuses et des parties cristallines. En comparaison, les pointes gravées en utilisant le profil proposé par Nicklaus semblent homogènes et ont une faible rugosité de surface.

L'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) émis par les pointes gravées en utilisant une tension continue de 0,5 V permet d'identifier la présence d'or et de chlore sur la pointe. La répartition de ces deux éléments (figures 2.6e-f) indique que les parties rugueuses sont majoritairement composées d'or et que les parties cristallines sont composées à la fois d'or et de chlore. La gravure lente semble donc promouvoir la croissance de cristaux de chlorure d'or à la surface de la pointe ainsi qu'une gravure inhomogène de l'or.

2. Une tension continue de 0,5 V à laquelle s'ajoutent des impulsions de 3,5 V d'une durée de 30 µs avec une période 3,03 kHz.

Figure 2.6 : Images de pointes gravées obtenues par SEM et EDS .



Images d'une pointe produite en utilisant la gravure pulsée (a-b) et d'une pointe gravée en utilisant une tension continue de 0,5 V (c-d) avec son analyse élémentaire de l'or (e) et du chlore (f).

La gravure, utilisant une tension continue dans le régime rapide, ne permet pas d'obtenir un rayon de courbure suffisamment faible pour obtenir une LSPR dans le visible [51]. Le profil de tension pulsé semble alors être la meilleure solution pour obtenir des pointes homogènes, ayant une faible rugosité de surface et un rayon de courbure inférieur à 70 nm [93]. Le régime de gravure lente permet d'évacuer les produits de la réaction tandis que le régime rapide permet de diminuer considérablement le temps de gravure et réduit la cristallisation du chlorure d'or sur l'anode. La réduction de la cristallisation du chlorure d'or est la conséquence des perturbations causées par les bulles de dioxygène sur le flux de chlorure d'or lors de leur migration de la surface de l'anode à la surface de l'électrolyte. Cependant, l'accumulation du dioxygène à la surface de l'anode empêche localement la dissolution de l'or, ce qui augmente la rugosité de surface [101].

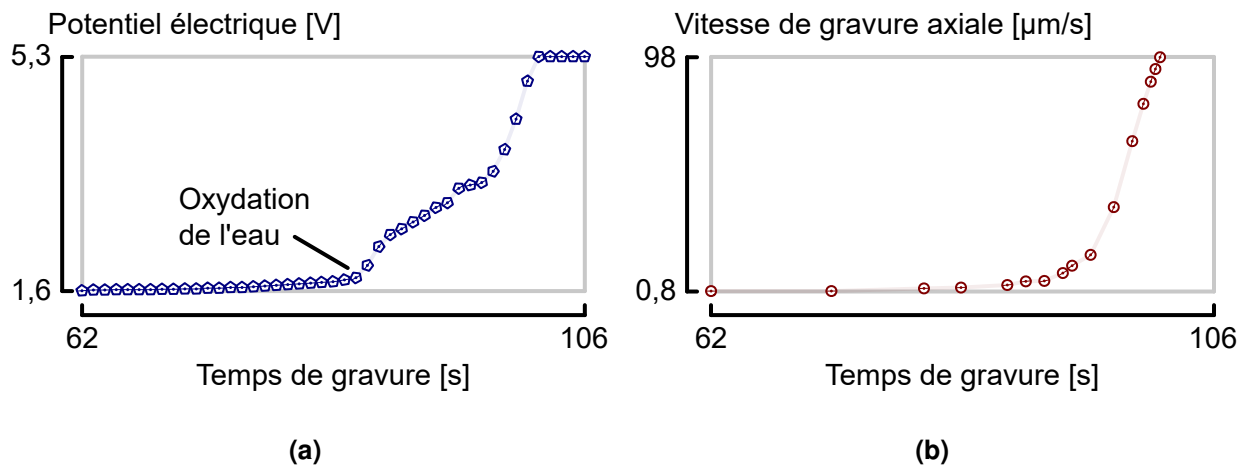
Le rayon de courbure est déterminé lors des derniers instants de la gravure. À la fin de la gravure, seul le ménisque de l'électrolyte, maintenu par les forces capillaires, est encore en contact

avec la pointe. La gravure se poursuit donc uniquement à l'apex de la pointe augmentant le rayon de courbure. Ce phénomène est appelé surgravure. Le contrôle de cette partie de la gravure peut être obtenu à l'aide d'un coupe-circuit. Ce dernier va ouvrir le circuit électrique au moment adéquat.

2.4.1 Coupe-circuit

La gravure se fait de manière uniforme sur toute la partie immergée de l'anode. De plus, à la fin de la gravure, le potentiel électrique à l'anode augmente (figure 2.7a). Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la résistance de la cellule de gravure électrochimique [51] et accélère la gravure. Cette accélération associée au faible rayon de l'anode (inférieure à $5\text{ }\mu\text{m}$) provoque une gravure axiale rapide (figure 2.7b).

Figure 2.7 : Évolution du potentiel électrique et vitesse de gravure axiale de l'anode.



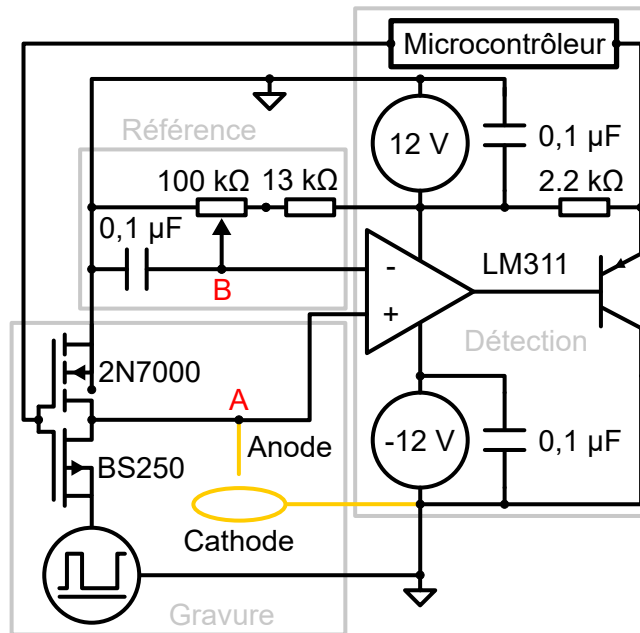
L'évolution du potentiel électrique³ de l'anode au cours de la gravure (a) montre une augmentation rapide du potentiel électrique à la fin de la gravure. Cette augmentation est corrélée à l'augmentation de la vitesse de gravure axiale de l'anode (b).

Le profil de l'apex de la pointe est déterminé lors des derniers instants de la gravure. Si on laisse la gravure se poursuivre jusqu'au moment où la pointe n'est plus en contact avec l'électrolyte, le rayon de courbure est lié à la délamination du ménisque. Cette délamination dépend des énergies de surface mises en jeu à l'interface entre la pointe et l'électrolyte, donc des concentrations locales des produits de la gravure. Ces concentrations sont difficilement contrôlables et peuvent retarder le moment de la délamination du ménisque. Ce délai est à l'origine de la surgravure des pointes.

3. Les impulsions sont ici de 4,5 V au lieu de 3,5 V comme décrit précédemment. Cela permet de compenser l'impédance introduite par le coupe circuit. Le potentiel électrique de l'anode est mesuré lors des impulsions.

L'utilisation d'un coupe-circuit permet d'arrêter la gravure lorsque le potentiel électrique de l'anode atteint une valeur spécifique. Ainsi, le profil de l'apex de la pointe ne dépend plus des énergies de surface. Le coupe-circuit que j'ai développé est une version modifiée de celui proposé par Jobbins [103]. Il est divisé en trois parties et son schéma électrique est présenté sur la figure 2.8.

Figure 2.8 : Schéma électrique du coupe-circuit.



Le potentiel électrique de l'anode est comparé à une tension de référence. Lorsque le potentiel électrique de l'anode est supérieur ou égal à la tension de référence, le microcontrôleur Arduino active les transistors à effet de champs pour ouvrir le circuit électrique.

La première partie est la cellule électrochimique : la cellule est alimentée par le générateur de signaux arbitraires au travers de transistor à effet de champs. Ces derniers ont pour fonction d'ouvrir le circuit électrique entre le générateur et l'anode et de connecter cette dernière à la masse pour équilibrer son potentiel électrique avec celui de la cathode et ainsi arrêter la gravure.

La deuxième partie du circuit permet de choisir le potentiel électrique au-dessus duquel arrêter la gravure. Cette tension de référence peut être ajustée entre 0 V et 10 V, en utilisant le potentiomètre de 100 kΩ. La valeur de la tension de référence peut être mesurée au point B. La tension de référence a été choisie pour être inférieure de quelques millivolts à la tension du circuit ouvert afin d'arrêter la gravure juste avant la délamination du ménisque et éviter une éventuelle surgravure.

La dernière partie du circuit est l'unité de comparaison du potentiel électrique de l'anode (point A) avec la tension de référence (point B). Cette opération est effectuée par un comparateur de tension LM311 assisté d'un microcontrôleur Arduino. Le comparateur de tension délivre une

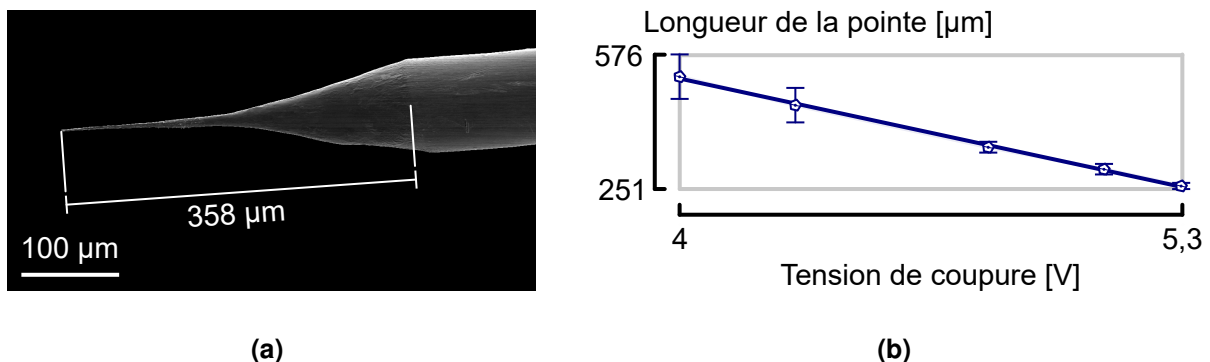
tension de 5 V lorsque le potentiel électrique de l'anode est inférieur à la tension de référence et délivre 100 mV dans le cas contraire. En conséquence, Dans le dernier cas, l'état de la sortie du comparateur de tension va changer de manière synchrone avec le profil pulsé du signal à l'anode. Pour stabiliser le signal d'ouverture du circuit, l'état de la sortie du comparateur de tension est mesuré par le microcontrôleur Arduino. À la première détection de la tension de 100 mV, le microcontrôleur Arduino va délivrer le signal d'ouverture de la partie gravure du circuit.

2.4.2 Optimisation des pointes avec le coupe-circuit

L'ajout du coupe-circuit dans le dispositif de gravure ajoute une impédance qui diminue le potentiel électrique de l'anode. En effet, sans le coupe-circuit, et en utilisant le profil de tension déterminé par Nicklaus, le potentiel de l'anode varie, avec les impulsions, entre 0,72 V et 1,62 V durant la gravure. Cela permet d'alterner entre le régime de gravure lente et le régime de gravure rapide, laissant ainsi le temps aux produits de la réaction d'être évacués. Avec le coupe-circuit, le potentiel de l'anode varie entre 0,9 V et 1,2 V. Dans ces conditions, la réaction reste dans le régime de gravure lente en permanence, ce qui favorise la cristallisation du chlorure d'or sur la pointe. Pour retrouver l'alternance entre les régimes de gravure lente et rapide, j'ai augmenté la tension des impulsions à 4,5 V, ce qui permet au potentiel de l'anode de varier entre 0,9 V et 1,6 V.

Le coupe-circuit introduit un nouveau paramètre de contrôle de la gravure : la tension de coupure. Celle-ci détermine le moment où la gravure prend fin. Mon étude du profil des pointes gravées avec une tension de coupure comprise entre 4 V et 5,3 V montre qu'elle n'a d'effet significatif ni sur le rayon de courbure de la pointe ni sur son angle d'ouverture. Cependant, la valeur de cette tension influe sur la longueur des pointes de manière linéaire, comme visible sur la figure 2.9.

Figure 2.9 : Influence de la tension de coupure sur la longueur des pointes.



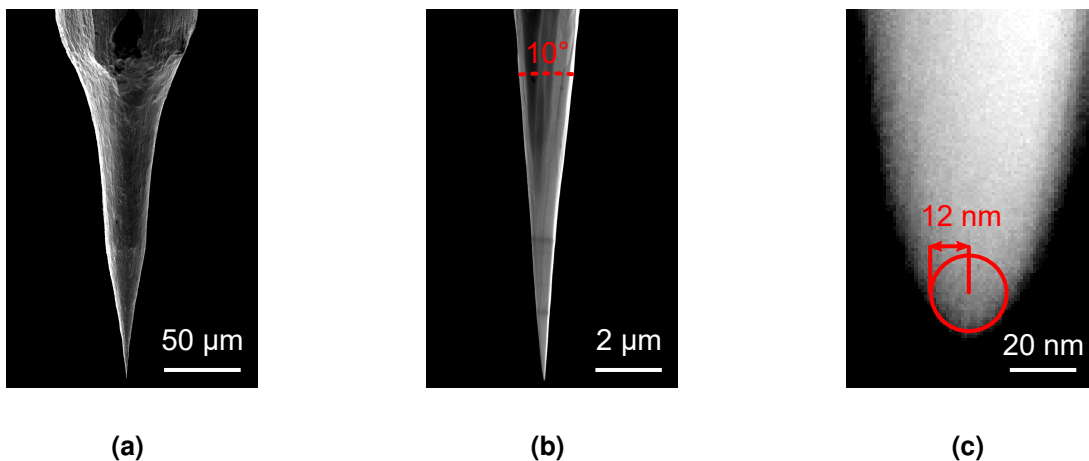
La mesure de la longueur des pointes à partir des images obtenues par microscopie électronique à balayage (a) pour différentes tensions de coupure permet de montrer la relation linéaire (—) entre ces deux paramètres (b). Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type sur la mesure de la longueur des pointes (e) pour une tension de coupure donnée.

Cette relation entre la tension de coupure et la longueur de la pointe est causée par la dynamique de la gravure. Vers la fin du processus, la vitesse de gravure axiale dépasse la vitesse radiale, résultant en une diminution rapide de la longueur de la pointe. Cela réduit la surface d'or pouvant être oxydée par l'acide, augmentant la tension entre l'anode et la cathode.

J'ai également noté que, plus la tension de coupure est faible, plus la dispersion statistique de la longueur de la pointe est grande. Cela est causé par une instabilité du potentiel électrique de la pointe entre 2 V et 4,5 V environ. Cette instabilité est attribuée aux perturbations causées par la génération de bulles d'oxygène sur la pointe. Les bulles devenant plus petites à la fin de la gravure, les perturbations causées par celles-ci diminuent également, ce qui permet de stabiliser le potentiel électrique de la pointe et, par conséquent, la précision de la détection de la tension de coupure du coupe-circuit. Les pointes les plus courtes étant les plus reproductibles, et les plus stables en **SFM**, la tension de coupure est choisie pour être la plus proche possible de la tension du circuit ouvert tout en restant dans la limite de détection du coupe-circuit.

Les pointes produites par la gravure électrochimique pulsée interrompue par le coupe-circuit et optimisée pour les cartographies par **TERS** ont une faible rugosité de surface et deviennent de plus en plus lisses à mesure que l'on s'approche de l'apex (figure 2.10). De plus, les pointes ont un rayon de courbure de quelques dizaines de nanomètres (figure 2.10c) qui permet d'obtenir une résolution spatiale optique du même ordre de grandeur et une fréquence de **LSPR** dans le visible. Elles ont également un angle d'ouverture qui se situe dans la plage d'angles permettant d'obtenir une amplification élevée. Enfin, la stabilité chimique de l'or permet d'effectuer des mesures sur plusieurs jours sans dégradation de l'amplification optique.

Figure 2.10 : Images obtenues par SEM d'une pointe produite par la gravure optimisée.



Les images d'une pointe produite par la gravure électrochimique pulsée interrompue par le coupe-circuit révèlent les principales caractéristiques de son profil (a-c) et de son état de surface (b).

Dans ce chapitre, j'ai présenté les différents types de pointes de **TERS** et les paramètres définissant leur **LSPR** (matériau, géométrie, état de surface et structure cristalline). À partir de cet état de l'art, j'ai choisi d'utiliser les pointes en or pour leur bonne amplification et leur longue durée de vie, et j'ai détaillé la gravure électrochimique de l'or qui m'a permis de fabriquer ces pointes. Grâce à l'ajout d'un coupe-circuit, j'ai été en mesure d'obtenir un contrôle accru sur la géométrie des pointes, permettant ainsi d'augmenter leur reproductibilité. Dans le prochain chapitre, je vais expliquer comment vérifier que les pointes amplifient le signal Raman, et la méthodologie d'analyse des cartographies obtenues par **TERS** que j'ai mis en place en utilisant les nanotubes de carbone comme échantillon de référence.

CHAPITRE 3 :

ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE : LES NANOTUBES DE CARBONE

Pour vérifier que les pointes possèdent les propriétés attendues, il est préférable d'effectuer des mesures préliminaires sur un échantillon de référence connu. Ces mesures permettent également de vérifier la méthodologie de prise de mesure et d'analyse des données. Dans cette étude, le choix s'est porté sur les nanotubes de carbones.

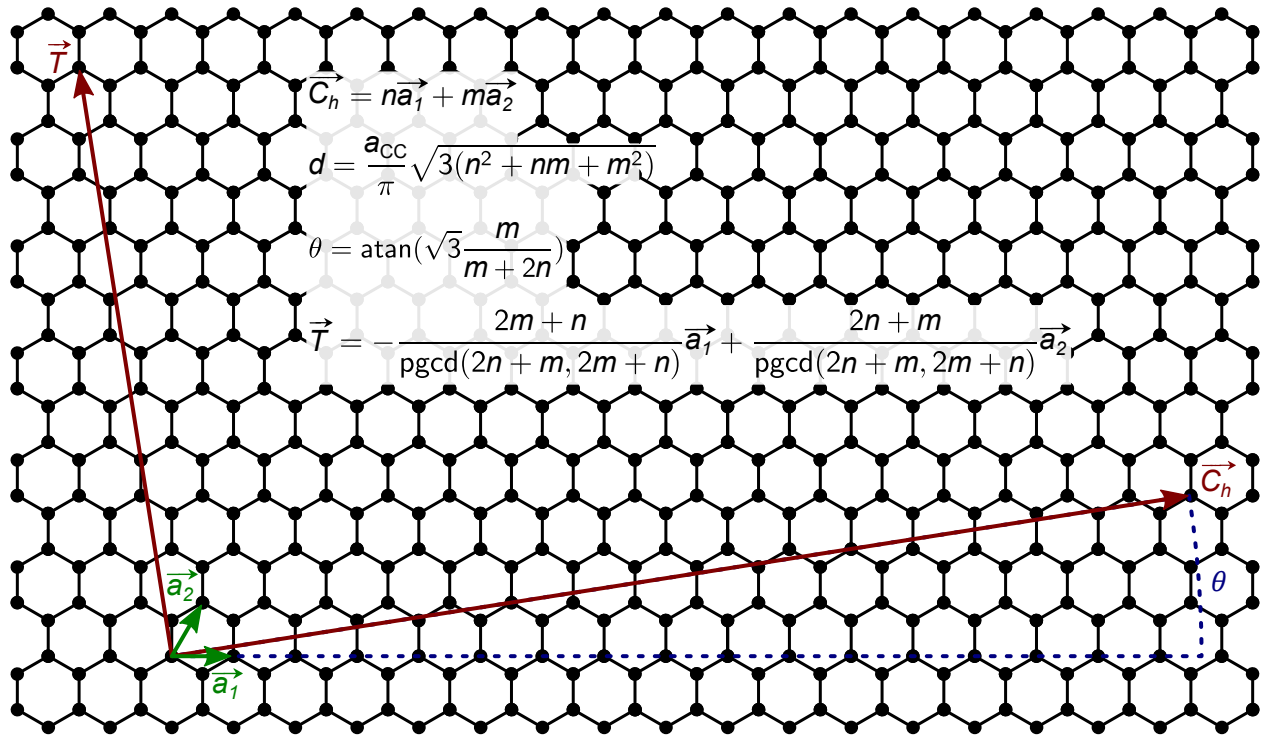
Ce chapitre décrit, dans un premier temps, la préparation des échantillons et la procédure d'alignement du laser sur l'apex de la pointe. Ensuite, les différentes manières de confirmer la présence d'une amplification issue de la LSPR de la pointe seront présentées. Enfin, le traitement d'un jeu de données permettra d'introduire la méthodologie d'analyse des données.

3.1 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont un échantillon de référence idéal pour quatre raisons. Premièrement, leur géométrie unidimensionnelle permet de les identifier facilement lors des cartographies topographiques et spectrales de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Cela permet d'estimer la résolution spatiale optique du système. Deuxièmement, leur stabilité chimique assure d'avoir un signal reproductible d'une mesure à l'autre. Ensuite, la maîtrise de la concentration des nanotubes sur le substrat permet de contrôler l'intensité du signal obtenu par spectroscopie Raman confocale. Un faible signal confocal permet, en effet, de faciliter la détection de l'amplification de la pointe, tandis que la résonance Raman des nanotubes permet de détecter des amplifications plus faibles. Enfin, le spectre Raman des nanotubes de carbone est bien connu et a été intensivement étudié [104].

Les nanotubes de carbone sont des tubes composés uniquement d'atomes de carbone organisés selon un réseau hexagonal. Les nanotubes de carbone peuvent être vus comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même suivant un vecteur du réseau cristallin appelé vecteur chiral. La norme de ce vecteur et son angle par rapport aux vecteurs de la base du réseau hexagonal sont le périmètre et la chiralité du nanotube (figure 3.1). Les coordonnées du vecteur chiral dans la base du réseau hexagonal sont représentées par un couple (n, m) permettant de caractériser chaque nanotube. La connaissance du couple (n, m) d'un nanotube permet de connaître son diamètre ; son vecteur de translation, déterminant à la fois la direction de l'axe du nanotube et, avec le vecteur chiral, définissant la maille élémentaire du nanotube mis à plat ; ou encore son caractère métallique (si $n - m$ est divisible par 3) ou semi-conducteur (dans les autres cas).

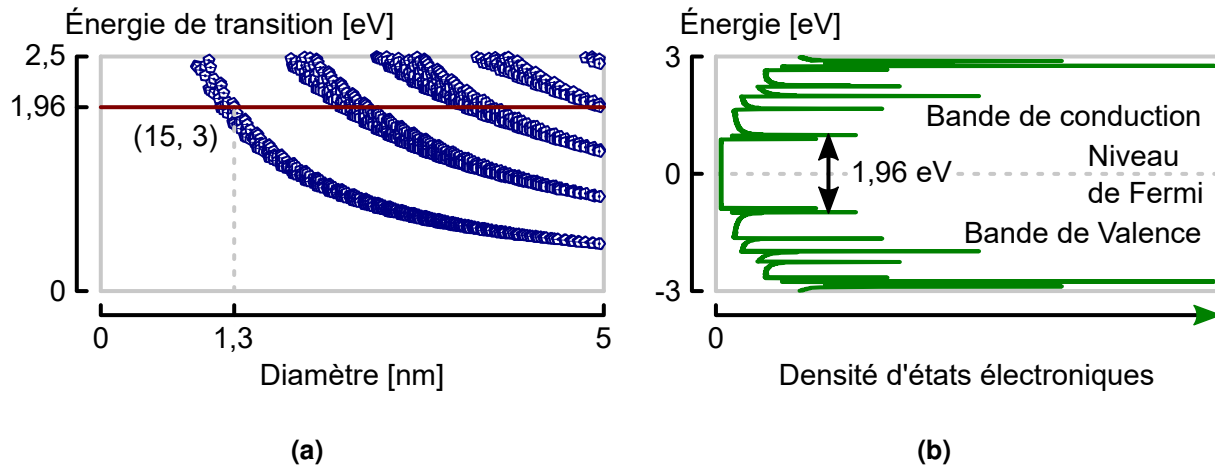
Figure 3.1 : Structure des nanotubes de carbone.



Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 définissent la maille élémentaire du réseau hexagonal du graphène. Le vecteur chiral \vec{C}_h et le vecteur de translation \vec{T} définissent la maille élémentaire du nanotube mise à plat. Les coordonnées (n, m) du vecteur chiral dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) permettent de calculer les coordonnées du vecteur de translation, l'angle chiral θ et le diamètre du nanotube d . La variable a_{CC} dans l'expression du diamètre est la longueur de la liaison carbone-carbone (0,1421 nm pour le graphite).

Les nanotubes de carbone monoparois utilisés (IsoNanotubes-M 90 %, NanoIntegris Inc., solution aqueuse 0,01 mg mL⁻¹) ont un diamètre compris entre 1,2 nm et 1,7 nm et une longueur comprise entre 100 nm et 4 µm. Ces nanotubes ont été choisis pour deux raisons. Premièrement, ils possèdent un diamètre à la fois suffisamment grand pour être aisément observés en **SFM** et à la fois suffisamment faible pour obtenir une bonne estimation de la résolution spatiale optique des pointes **TERS**. Deuxièmement, certains nanotubes métalliques, ayant ce diamètre, ont une énergie de transition entre les singularités de van Hove¹ de la bande de valence et de la bande de conduction proche de l'énergie des photons du laser du système (1,96 eV ou 632,8 nm), comme montré sur la figure 3.2. Cette particularité permet d'obtenir un phénomène de résonance dans le processus Raman, augmentant l'intensité du signal détecté. Ainsi les pointes avec une faible amplification ne permettront la détection que des nanotubes résonnants, alors que les pointes ayant une amplification suffisamment élevée permettront la détection de tous les nanotubes cartographiés.

1. Singularités dans la densité d'états électroniques typiques des cristaux unidimensionnels.

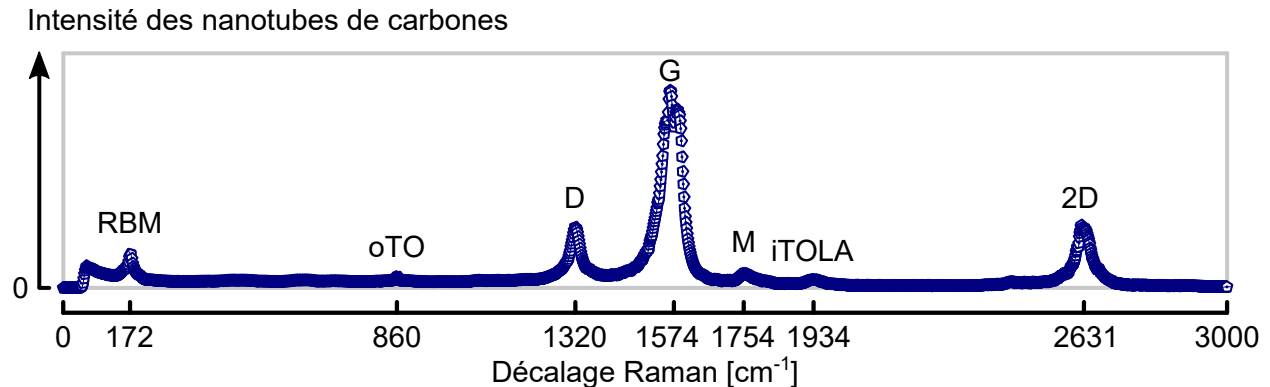
Figure 3.2 : Tracé de Kataura et densité d'états électroniques d'un nanotube de carbone.

Le tracé de Kataura (a) représente la distribution des énergies de transition optiques entre les singularités de Van Hove, en fonction du diamètre du nanotube de carbone. La densité d'états électroniques (b) du nanotube (15, 3) montre qu'il possède une transition optique à 1,96 eV entre les secondes singularités de van Hove de chaque bande. Les données proviennent des travaux du Dr. Maruyama [105].

Le spectre Raman des nanotubes de carbone possède les bandes caractéristiques du graphène : D, G et 2D décrites en section 1.1.4, ainsi que des bandes supplémentaires dont les plus intenses sont : RBM, oTO, M et iTOLA, visibles sur la figure 3.3. Le mode de respiration radiale (RBM – *Radial Breathing Mode*) est caractéristique des nanotubes. Il est associé à un mouvement cohérent des atomes dans la direction normale à la surface du nanotube. Située à basse fréquence (entre 150 cm^{-1} et 300 cm^{-1}), sa position est fonction du diamètre nanotube et permet de remonter à ce dernier. En plus du diamètre, il est possible d'obtenir la chiralité et d'en déduire le couple (n, m) des nanotubes de carbone en étudiant les toutes les bandes des nanotubes [104].

La bande de phonons oTO située vers 860 cm^{-1} , est un mode du graphène inactif en Raman qui devient actif à la suite du changement de symétrie du cristal de graphène [106] qui se produit dans le cas des nanotubes de carbone. La bande M, située vers 1750 cm^{-1} , est une diffusion de second ordre mettant en jeu deux phonons oTO. La faible intensité de cette bande est amplifiée par les singularités de van Hove et la brisure de symétrie associée à la courbure des nanotubes [104]. Enfin, la bande iTOLA, située vers 1930 cm^{-1} , est la combinaison des modes de phonons iTO et LA.

Figure 3.3 : Spectre Raman des nanotubes de carbone.



La régression non linéaire des **RBM** permet d'estimer que le diamètre des nanotubes se situe entre 1,2 nm et 1,6 nm conformément aux données du fabricant.

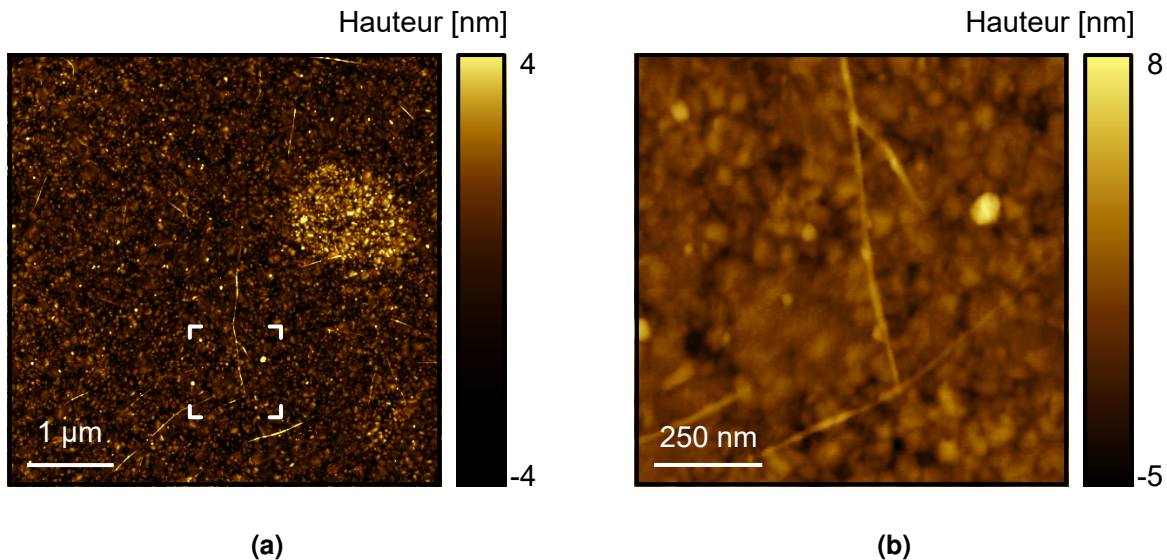
3.2 Préparation et caractérisation des échantillons

Afin d'être manipulés et mesurés facilement, les nanotubes sont déposés sur un substrat. Ce substrat doit permettre l'utilisation de la **SFM**, pour obtenir les cartographies topographiques, et ne pas émettre de signal Raman ou toute autre émission qui pourrait masquer le signal des nanotubes de carbone. Le choix du substrat s'est porté sur des lamelles de verre sur lesquelles a été déposée une couche mince d'or [12]. Ces lamelles ont une rugosité assez faible (0,2 nm RMS), mais possèdent une émission Raman et de la fluorescence. C'est pour remédier à cela qu'une couche mince d'or de 50 nm d'épaisseur est déposée sur la lamelle de verre par pulvérisation cathodique, la lamelle ayant préalablement été recouverte d'une couche de 5 nm de titane pour assurer l'adhésion de l'or. Cette couche d'or présente deux avantages : elle permet d'éliminer complètement le signal provenant de la lamelle de verre et permet de profiter de l'amplification supplémentaire apportée par le couplage entre la pointe et les particules d'or du substrat. Cependant, cette opération augmente la rugosité du substrat à 1,1 nm RMS.

Une solution contenant des nanotubes de carbone est placée dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes afin d'obtenir une dispersion homogène des nanotubes. La solution est ensuite déposée goutte à goutte sur le substrat afin d'en recouvrir sa surface. Une fois la solution évaporée à l'air et température ambiante, l'échantillon est rincé à l'eau désionisée, afin d'enlever les résidus de surfactant, puis séché sous un flux d'azote. L'opération peut être répétée plusieurs fois pour augmenter la densité de nanotubes sur le substrat.

La densité surfacique et la répartition des nanotubes sont ensuite vérifiées par **AFM** et le signal Raman confocal est mesuré dans les conditions des expériences de **TERS**. Les topographies **AFM** montrent que les nanotubes ont majoritairement une longueur comprise entre 100 nm et 2 μm , et un diamètre inférieur à 3 nm, comme cela est visible sur la figure 3.4. La densité surfacique est d'environ un nanotube par micromètre carré, ce qui permet de localiser aisément les nanotubes lors des mesures de **TERS**.

Figure 3.4 : Topographie obtenue par **AFM de nanotubes de carbone.**

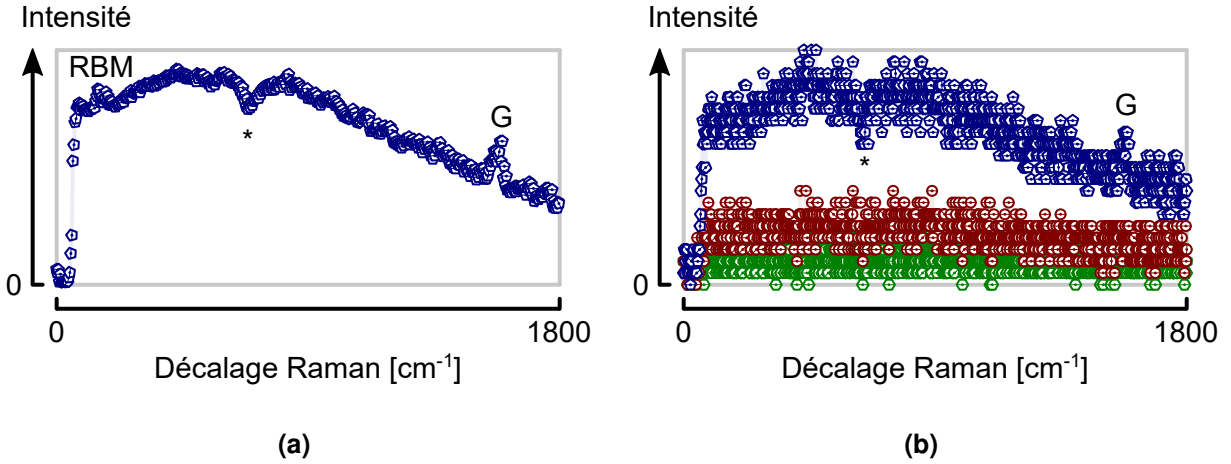


Le plan large (a) permet d'estimer que la longueur des nanotubes est comprise entre 100 nm et 2 μm , et que leur densité est d'environ un nanotube par micromètre carré. L'agrandissement (b) de la zone encadrée permet d'estimer le diamètre des nanotubes à environ 3 nm ou moins.

Les mesures Raman, effectuées dans les conditions des expériences de **TERS** (illumination latérale ; laser 632,8 nm, 300 μW ; N.A. 0,7), permettent d'estimer le signal du champ lointain (signal Raman confocal) qui est superposé au signal du champ proche (signal Raman amplifié) lors des mesures de **TERS**. L'intégration du signal pendant 30 minutes, présenté sur la figure 3.5a, permet d'identifier les **RBM** et la bande G, caractéristiques des nanotubes de carbone, ainsi qu'une large émission provenant du film d'or [71]. La baisse d'intensité au milieu du spectre (dénotée par un astérisque sur la figure) est un artéfact provenant des miroirs du spectromètre. Il est possible de déterminer le flux de photons de chaque bande identifiée. Pour cela, il faut convertir l'intensité mesurée en nombre de photons, puis diviser le résultat par le temps d'intégration et par la surface des pixels de la caméra **CCD** ayant contribué à l'acquisition du signal. Ainsi, le flux de photons du maximum des **RBM** est de $120 \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; celui du maximum de la bande G est de $330 \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; et celui du maximum de l'émission de l'or est de $1568 \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. En appliquant la même méthode au bruit électronique inhérent à chaque acquisition de données, on trouve que le flux de photons

équivalent est d'environ $6000 \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur indique que le temps d'intégration nécessaire pour distinguer le signal de l'or est de 3 s ; et celui pour la bande G des nanotubes de carbone du bruit de mesure est de 20 s (figure 3.5b). De même, en intégrant le signal pendant 1 s, aucune contribution de l'échantillon n'est visible. Donc, en utilisant ce dernier temps durant les mesures de TERS on s'assure que tout signal distinguable de la bande de bruit est un signal amplifié.

Figure 3.5 : Spectre Raman de l'échantillon de référence.



Une intégration du signal pendant 30 min (a) permet d'obtenir le spectre de référence de l'échantillon. (b) Les spectres intégrés sur 20 s (⊕), 3 s (⊖) et 1 s (⊙) confirment les prédictions faites à partir des flux de photons des différentes contributions.

Le flux de photons peut également être utilisé pour déterminer le facteur d'amplification ($g(\lambda)$) des pointes en fonction du flux de photons amplifié ($\Phi_{\text{champ proche}}$) et du flux de photons non amplifié ($\Phi_{\text{champ lointain}}$). Dans le cas d'un objet unidimensionnel isolé, on utilise la formule suivante :

$$g(\lambda) \approx \left(1,22 \frac{\lambda}{\text{N.A.}} \frac{1}{\sqrt{2rd}} \frac{\Phi_{\text{champ proche}}}{\Phi_{\text{champ lointain}}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.1)$$

Où : λ est la longueur d'onde incidente ;

N.A. est l'ouverture numérique de l'objectif ;

r est le rayon de courbure de la pointe ;

d est la distance entre la pointe et l'échantillon.

Cette expression, suggérée par Nicklaus [12], est une version modifiée de celle proposée par Kharintsev [87] pour les objets bidimensionnels. Elle utilise le rapport du flux de photons amplifié par le flux de photons non amplifié corrigé par le rapport des surfaces excitées par le champ lointain et par le champ proche. La puissance $\frac{1}{4}$ suppose que le facteur d'amplification est indépendant de la fréquence et qu'il s'applique à la fois au champ électrique incident et au champ diffusé.

3.3 Focalisation du laser sur la pointe

La focalisation du laser sur l'apex de la pointe est une étape essentielle de la **TERS**. Elle permet d'exciter la **LSPR** au niveau de l'apex de la pointe avec le maximum d'intensité, et rend la collection du signal amplifié optimale. Pour s'assurer que la focalisation est correcte, j'ai mis en place un protocole en quatre étapes. Ces étapes sont : le préalignement, l'alignement grossier, l'alignement fin et l'optimisation.

Le préalignement a pour but de positionner la pointe dans le volume de balayage de l'objectif latéral. Il consiste à focaliser le laser sur la pointe en déplaçant manuellement la pointe dans la tache focale de l'objectif à l'aide de vis de positionnement du microscope décrit par la figure 1.17. Ces vis déplacent l'intégralité de l'**AFM** avec une précision micrométrique. Dans un premier temps, le positionnement de la pointe est effectué à l'aide de l'image de la pointe projetée sur la base de l'**AFM**. En effet, en assimilant le système constitué de l'objectif, de la pointe et de la base de l'**AFM** à un système lentille, objet et écran ; il est alors relativement simple de connaître la position de la pointe par rapport à la tache focale de l'objectif. Dans un second temps, lorsque la pointe est suffisamment proche de la tache focale de l'objectif, la caméra du canal latéral est utilisée pour positionner la pointe au niveau de la tache focale de l'objectif. Cependant, la limite de diffraction fait que le positionnement n'a une précision que de quelques micromètres.

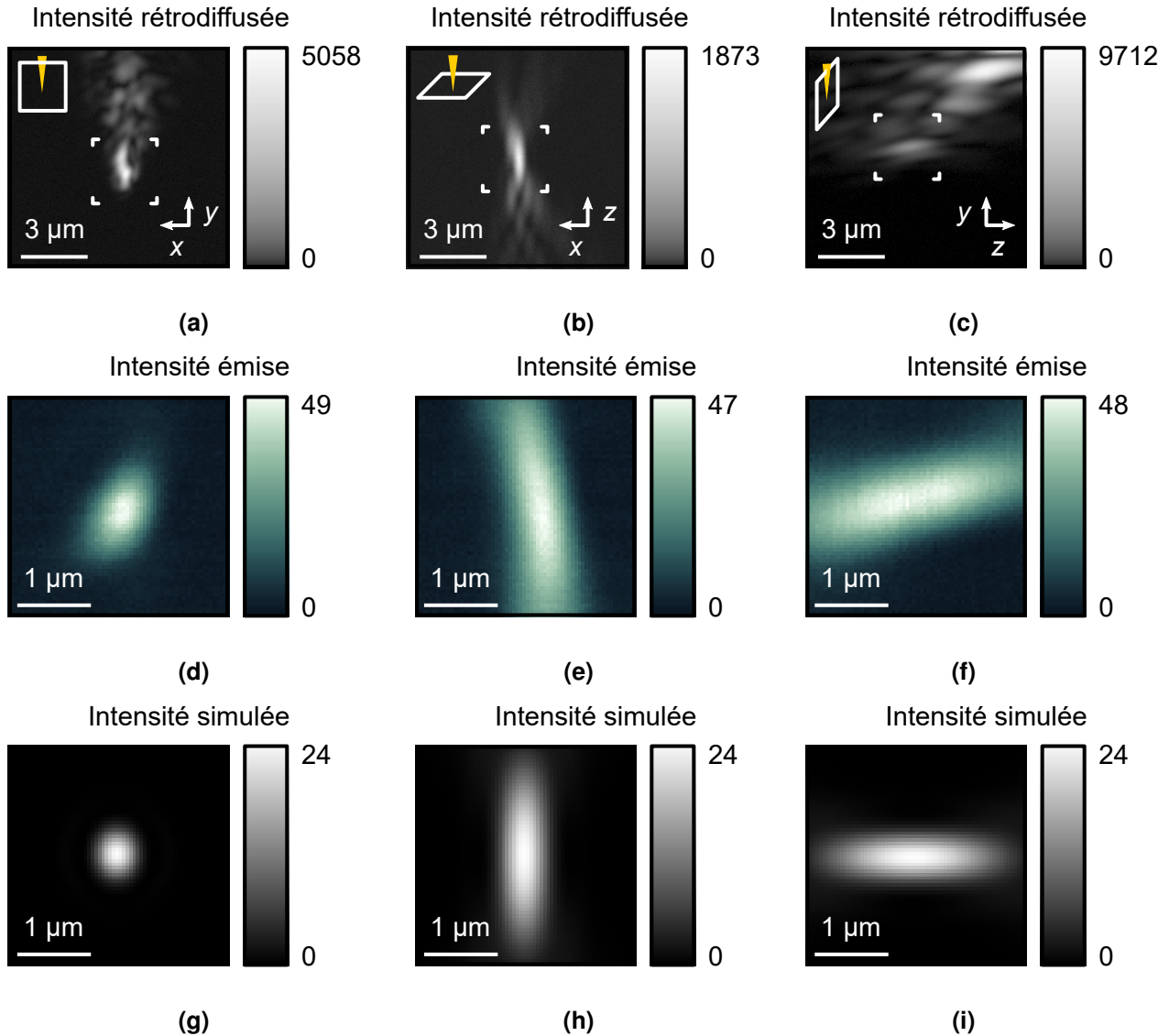
Une fois le préalignement accompli, l'alignement grossier est effectué en utilisant le système de balayage piézoélectrique de l'objectif pour créer des images optiques de la pointe. Ces images sont créées en déplaçant la tâche focale de l'objectif dans un plan de l'espace et en collectant la lumière rétrodiffusée par la pointe en chaque point. Ainsi, un pixel de l'image correspond à l'intensité mesurée lorsque la tâche focale se trouve aux coordonnées correspondantes à ce pixel.

Pour cette étape, la lumière rétrodiffusée par la pointe est mesurée à l'aide du **PMT** du système. D'abord, une image est enregistrée dans le plan normal à la direction de propagation de la lumière incidente (figure 3.6a). Elle révèle les contours de la pointe et permet ainsi de positionner la tache focale de l'objectif à l'apex de la pointe dans le plan considéré.

Ensuite, une seconde image est effectuée dans le plan normal à l'axe de la pointe (figure 3.6b) produisant une figure interférentielle caractéristique en forme de sablier de la **PSF**² axiale du système de **TERS**. L'image obtenue correspond à la **PSF** d'un objectif pour un objet ponctuel [107]. La position de l'objet de la **PSF** axiale étant située en son centre, il est donc aisé de positionner la tache focale de l'objectif en ce point.

2. La **PSF** décrit l'image d'une source ponctuelle observée à travers un système d'imagerie.

Figure 3.6 : Images et cartographies Raman d'une pointe de TERS.



Les images des plans xy (a), xz (b) et yz (c) mesurées par le PMT, permettent une localisation grossière de l'apex de la pointe. Les cartographies des mêmes plans obtenues avec l'intensité du signal de la caméra CCD (d, e, f) permettent d'affiner la localisation de l'apex. Cependant, la résolution est limitée par la fonction d'étalement du point de l'objectif utilisé (g, h, i). La position des cartographies est encadrée sur les images du PMT. Les schémas dans ces images indiquent l'orientation de chaque plan par rapport à la pointe. La lumière incidente se propage selon l'axe z. La fonction d'étalement du point a été calculée à l'aide du logiciel PSF Lab [108].

Enfin, une dernière image est prise dans le plan comprenant l'axe de la pointe et la direction de propagation de la lumière incidente (figure 3.6c). Cette image est la convolution de la PSF axiale avec le profil de la pointe. Son interprétation n'est pas toujours facile, cependant elle permet de s'assurer que la focalisation est correcte. En effet, la pointe a un angle d'ouverture d'environ 30 degrés et l'axe de celle-ci est incliné dans le référentiel de l'objectif. Par conséquent, une connaissance de ce dernier plan permet de focaliser le laser le long de la surface de la pointe.

L'alignement peut désormais être affiné en effectuant les cartographies spectrales des trois mêmes plans en utilisant le signal capté par la caméra CCD. En effet, à la suite de l'alignement grossier, la focalisation du laser sur l'apex de la pointe est suffisamment précise pour être en mesure de détecter l'émission de la pointe. Le signal provenant directement de la pointe, il ne contient ni les aberrations introduites par les composants optiques de la préparation du faisceau ni les effets d'interférences et de diffraction de la pointe présents dans les images du PMT. Cela permet d'obtenir une meilleure définition d'image (figures 3.6d-f). Cependant, la résolution des cartographies reste limitée par la PSF de l'objectif. Comme précédemment la connaissance de cette fonction permet de localiser avec précision la source de l'émission.

Dans le cas où la fréquence du laser est proche de la LSPR la pointe, on s'attend à observer une source quasi ponctuelle intense émettant le spectre de luminescence de l'or amplifié par la résonance. Dans le cas contraire, les cartographies devraient mettre en évidence une pointe avec une intensité uniforme. En comparant les cartographies spectrales de la pointe (figures 3.6d-f) avec la PSF simulée de l'objectif utilisé (figures 3.6g-i), on note que les images sont similaires dans les 3 plans, indiquant la présence d'une LSPR à l'apex de la pointe. Cependant, les cartographies sont plus larges et inclinées. La largeur est expliquée par le modèle utilisé pour simuler la PSF : les calculs ont été effectués uniquement pour l'objectif de focalisation. Or, le signal mesuré est soumis à la PSF du système complet comprenant, entre autres, un second objectif et un miroir concave ayant chacun leur propre PSF. L'image de la pointe altérée par l'objectif de focalisation est ensuite de nouveau altérée par les autres éléments optiques du système. Pour ce qui est de l'inclinaison du signal, cela est simplement dû à l'inclinaison de la pointe dans le référentiel de l'objectif.

Finalement, l'étape d'optimisation est effectuée après avoir stabilisé la pointe à quelque nanomètres au-dessus de l'échantillon et localisé une zone d'intérêt, dans notre cas un nanotube de carbone. Si aucun signal amplifié de l'échantillon n'est détecté, une nouvelle cartographie spectrale de la pointe est effectuée dans le plan normal à la direction de propagation de la lumière incidente. L'image obtenue contient à la fois le signal de la pointe et de l'échantillon. Cela permet de vérifier que le point de focalisation du laser est bien le point de contact entre la pointe et l'échantillon. Si la nouvelle cartographie ne révèle aucun signal amplifié, le facteur d'amplification de la pointe est trop faible pour détecter un signal amplifié. Dans le cas où un signal amplifié est détecté, l'intensité du signal est maximisée en effectuant une nouvelle fois les cartographies spectrales des 3 plans et en choisissant à chaque fois le point où le signal de l'échantillon est le plus intense.

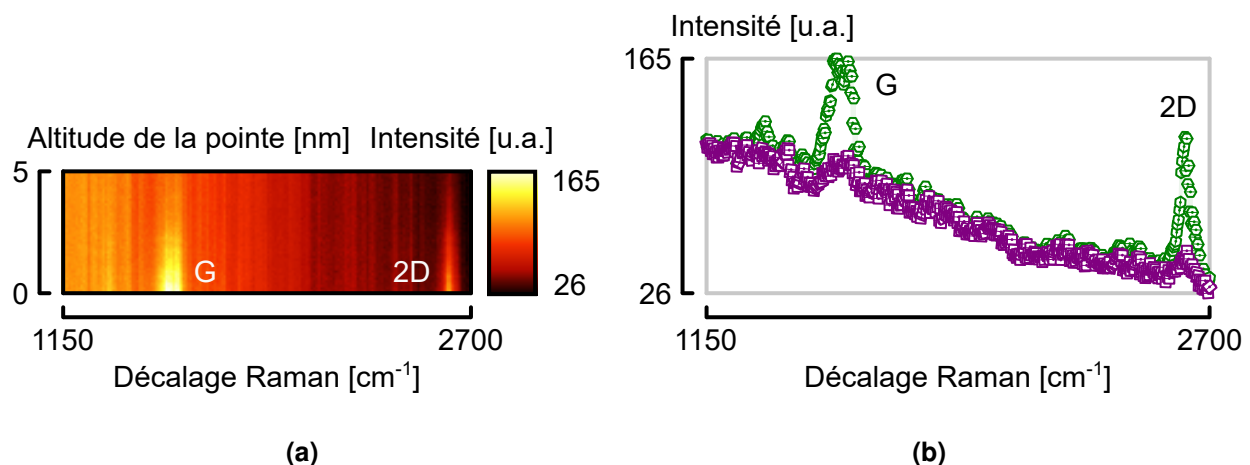
3.4 Validation de l'amplification

La validation de l'amplification permet de confirmer que le signal mesuré est amplifié par la **LSPR** de la pointe. Cette opération s'effectue après avoir localisé des nanotubes de carbone par topographie. Elle se base sur l'extension spatiale du champ proche et consiste en deux étapes.

La première étape consiste à vérifier que l'intensité du signal est maximale au point de contact entre la pointe et l'échantillon. Pour se faire, la pointe est positionnée au-dessus d'un nanotube de carbone et une cartographie spectrale de la pointe est effectuée dans le plan normal à la direction de propagation de la lumière incidente. Contrairement à la procédure d'alignement, durant laquelle on intègre la totalité du signal, cette fois-ci seule la bande la plus intense des nanotubes est intégrée (généralement la bande G). L'image obtenue permet de déterminer si l'intensité maximale du signal du nanotube est localisée à l'apex de la pointe. Si cela est le cas, on considère qu'il y a amplification. Sinon, il est possible qu'une forte densité de nanotube soit présente dans la zone cartographiée ou que le signal d'un nanotube soit amplifié par le substrat (**SERS**).

La seconde étape consiste à vérifier l'extension spatiale du signal amplifié. Si ce dernier provient d'un champ proche, cette extension est de quelques nanomètres [73, 85], contre plusieurs centaines de nanomètres si le signal provient du champ lointain. Dans la direction normale à la surface de l'échantillon, elle est mesurée en variant la distance entre la pointe et l'échantillon de manière contrôlée. Le spectre Raman de l'échantillon est mesuré à différentes altitudes pour constituer une image permettant de visualiser l'extension verticale (figure 3.7).

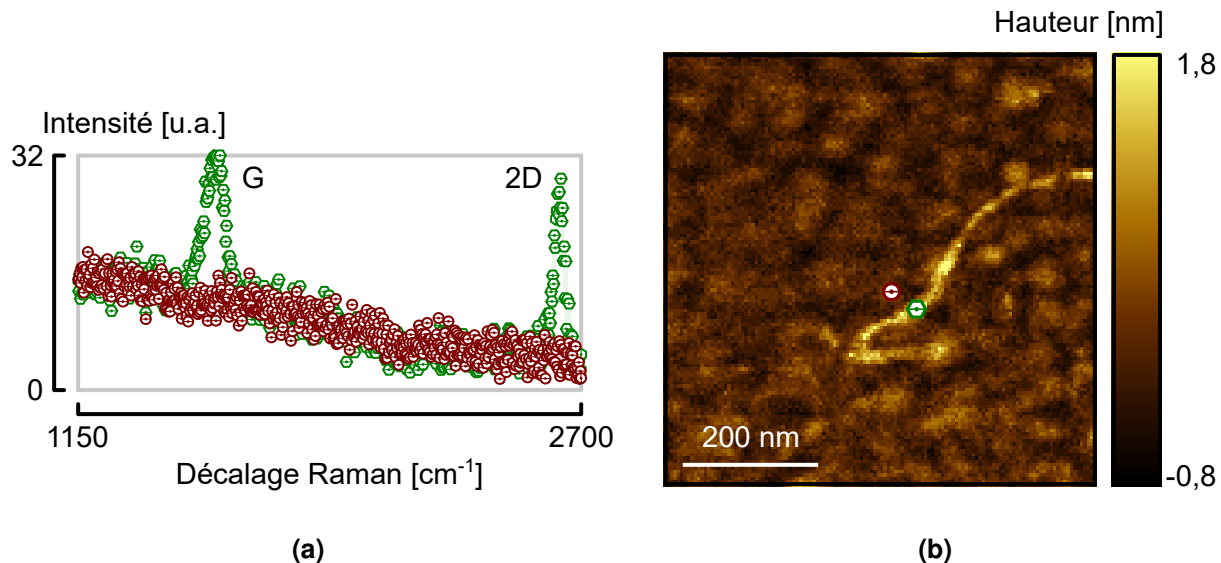
Figure 3.7 : Évolution de l'intensité Raman en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.



L'empilement des spectres mesurés à différentes altitudes (a) permet de visualiser l'évolution de l'intensité du signal Raman en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon. En comparant les spectres mesurés au contact (⊕) et 5 nm au-dessus (⊞) de l'échantillon (b), on note que les intensités des bandes G et 2D du nanotube de carbone décroissent rapidement alors que l'intensité de l'émission de l'or reste constante. Chaque spectre a été intégré pendant 6 secondes.

Dans le plan de la surface de l'échantillon, l'évolution du signal Raman en fonction de la position de la pointe sur l'échantillon permet d'estimer l'extension latérale du signal amplifié par la LSPR. Pour cela, la pointe est d'abord positionnée au-dessus puis juste à côté d'un nanotube pour vérifier que l'amplification n'est présente que sur les nanotubes, excluant ainsi la possibilité d'un signal de champ lointain provenant d'une grande concentration de nanotubes dans la tache focale de 1 μm de diamètre (figure 3.8).

Figure 3.8 : Spectre Raman mesuré au-dessus et à côté d'un nanotube de carbone



Les spectres Raman ont été intégrés pendant 1 seconde (a) et leur position relative au nanotube de carbone est indiqué sur la topographie (b). Le spectre mesuré à côté du nanotube de carbone (\ominus) contient uniquement le signal d'émission de l'or alors que le spectre pris au-dessus (\oplus) contient les bandes G et 2D du nanotube superposées au signal de l'or.

Une fois que l'amplification est confirmée et que la focalisation du laser sur la pointe est optimisée, la recherche de l'altitude donnant la plus forte amplification est possible. Grâce à la rapide évolution de l'intensité du signal amplifié avec la distance entre la pointe et l'échantillon, il est possible d'obtenir un gain d'intensité substantiel diminuant cette distance. Cependant, effectuer des cartographies à très faible altitude augmente également le taux d'usure de la pointe. L'usure des pointes en or induit des variations de leur LSPR pouvant mener à une diminution de l'amplification. Dans la majorité des cas la distance entre la pointe et l'échantillon obtenue avec une variation de la fréquence de résonance du diapason de -1 Hz (entre 1 nm et 3 nm) permet d'obtenir une amplification suffisante pour effectuer des cartographies avec un temps d'intégration raisonnable (moins de 2 s par pixel). Dans les autres cas, l'intégrité de la pointe sera privilégiée : le temps d'intégration sera augmenté et la taille de la cartographie peut être réduite. La distance entre la

pointe et l'échantillon est diminuée en dernier recours. Après avoir optimisé tous les paramètres, les mesures sont effectuées.

3.5 Analyse des données

Les cartographies obtenues par **TERS** sont des collections ordonnées de spectres Raman permettant d'observer l'évolution d'un signal suivant une ou plusieurs directions de l'espace. Chaque spectre contient différentes contributions (pointe, substrat, échantillon, champ proche, champ lointain) qu'il faut séparer pour pouvoir les analyser. De plus, les cartographies peuvent être corrélées à d'autres signaux tels que la topographie ou l'intensité de la lumière rétrodiffusée.

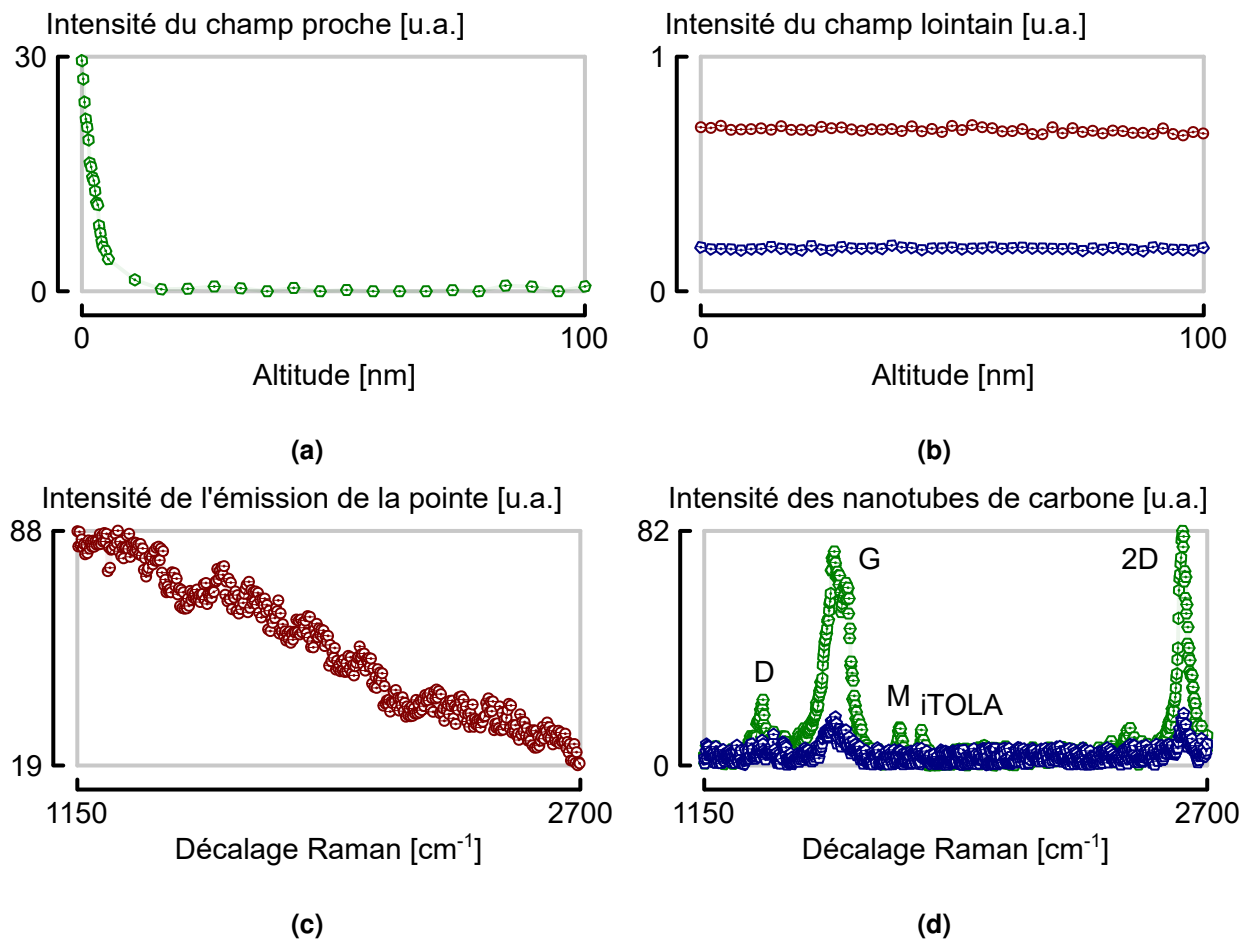
Afin de pouvoir traiter les données issues des mesures de **TERS**, j'ai développé un logiciel rassemblant tous les outils nécessaires aux analyses. Ce choix a été fait pour minimiser la durée des opérations lors du traitement des milliers de spectres composant les cartographies. C'est pour cela que j'ai choisi d'utiliser le langage C++. Ce langage compilé bénéficie de nombreuses bibliothèques d'algorithmes optimisés pour l'analyse numérique, le traitement et l'affichage de données. Ces bibliothèques permettent d'intégrer facilement des algorithmes complexes (régression non-linéaire, convolution . . .) et assurent la fiabilité de ces algorithmes. Cet outil d'analyse données, nécessaire à la **TERS**, a également permis d'effectuer des analyses dans d'autres domaines, tels que la quantification du stress dans le silicium [109] ou le développement d'une nouvelle méthode d'analyse des cycles d'hystérésis ferroélectriques et ferromagnétiques [110].

La séparation des contributions des champs proche et lointain est l'opération la plus délicate, car les spectres de champ proche et de champ lointain ont les mêmes caractéristiques. Lorsque le signal de champ lointain est constant dans la zone de l'échantillon étudié, ce dernier peut être soustrait des spectres de **TERS** si les conditions de mesures sont similaires dans les deux cas. On obtient alors uniquement le signal de champ proche superposé à l'émission de la pointe. Dans le cas des pointes en or, cette émission peut être isolée du signal amplifié en effectuant une régression non-linéaire ou en utilisant une méthode itérative [17, 111].

Lorsque l'émission de la pointe ne varie que très peu avec la position sur l'échantillon, il est possible d'isoler directement le signal du champ proche. Dans ce cas, il est possible de soustraire des spectres de **TERS** le signal obtenu suffisamment loin de l'échantillon pour que la contribution du champ proche au signal total soit négligeable. Si l'échantillon ne forme pas une couche continue, comme dans le cas des nanotubes de carbone, il suffit de positionner la pointe à l'écart des nanotubes (figure 3.8). Dans le cas où ce n'est pas possible, il faut alors augmenter la distance entre la pointe et l'échantillon.

En éloignant la pointe de l'échantillon, l'intensité du signal de champ proche de l'échantillon décroît rapidement alors que les intensités du signal de champ lointain et du signal de la pointe restent presque constantes (figures 3.9a-b). Le signal de champs proche de l'échantillon peut donc être isolé en soustrayant un spectre mesuré à une altitude d'environ 50 nm au dessus de l'échantillon aux spectres des cartographies (figures c-3.9d). Dans le système utilisé, c'est l'échantillon qui se déplace lors des mesures. Ainsi l'alignement de la pointe avec l'objectif est conservé en tout temps. De plus, le diamètre de la tache focale faisant un peu plus que 1 μm , le déplacement de 50 nm de l'échantillon ne va pas affecter le signal de champ lointain de manière significative.

Figure 3.9 : Séparation du signal amplifié des nanotubes de carbone du signal de la pointe.



La comparaison de la décroissance de l'intensité du champ proche (a), du champ lointain (b) de la bande 2D des nanotubes de carbone (●) et de l'émission de l'or (●) excités à 632,8 nm, permet de déterminer l'altitude adéquate pour mesurer la contribution du champ lointain dans les mesures de TERS. La séparation du signal de la pointe (c) des signaux issus du champs proche (●) et du champ lointain (●) du nanotube de carbone (d) permet de révéler des modes Raman cachés par l'émission de l'or.

Lorsque l'une des contributions au signal total mesuré varie notablement d'un point de mesure à l'autre, il est possible de l'isoler en utilisant la régression non-linéaire. Si seule l'intensité varie, il est possible d'utiliser le signal moyen et d'en faire varier l'intensité grâce à un facteur multiplicatif variable. La valeur du facteur est alors ajustée pour chaque spectre. Si la position ou la forme du signal change, il est alors nécessaire d'utiliser un modèle mathématique, plus complexe, adapté au signal à ajuster. Le modèle est généralement une combinaison linéaire de distributions de Voigt. Dans les deux cas, il faut apporter une attention particulière au résultat de la régression, car les valeurs des paramètres permettant d'obtenir le meilleur accord entre la mesure et le modèle ne sont pas forcément cohérent d'un point de vue physique.

Une fois toutes les contributions séparées, il est possible de les analyser quantitativement. L'extension latérale du champ proche est accessible au travers des cartographies de TERS de l'échantillon (figure 3.10a). En mesurant l'intensité des bandes Raman du nanotube le long d'une ligne perpendiculaire à ce dernier, on obtient une distribution d'intensité. Cette distribution représente l'amplification du signal Raman du nanotube en fonction de la position de la pointe par rapport à celui-ci (figure 3.10b). Si l'on néglige le diamètre du nanotube, on peut considérer que la largeur de la base de la distribution d'intensité correspond à l'extension latérale du champ proche permettant d'obtenir un signal amplifié détectable. La FWHM de la distribution est reliée à la résolution spatiale optique ($r \approx 1,2 \times \text{FWHM}$)³. Dans le cas présenté ici, l'extension latérale est estimée à 27 ± 5 nm et la FWHM à 8 ± 1 nm.

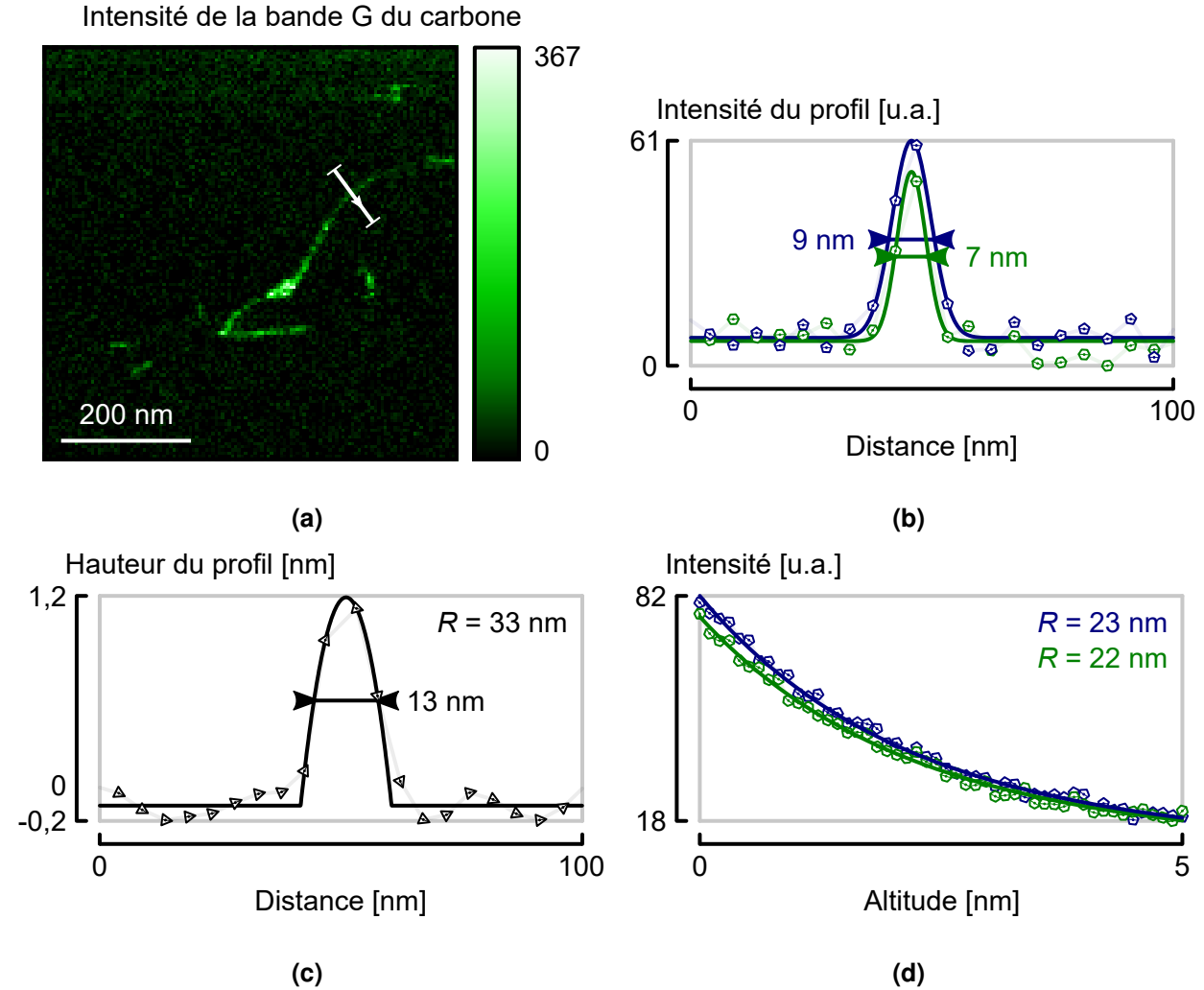
Notons que ces chiffres sont comparables à ceux obtenus en analysant l'image de topographie : une extension latérale d'environ 19 nm et une FWHM de 13 nm. La plus faible FWHM et la plus grande extension latérale sont expliquées par la distribution d'intensité du champ proche optique. Les distributions obtenues sont semblables aux simulations de Yang *et al.* [55], et peuvent être modélisées par une distribution de Voigt (figure 3.10b). En conséquence, la majorité du signal mesuré provient du centre de la distribution d'intensité sous la pointe. Cela donne des cartographies ayant une résolution spatiale apparente comparable ou supérieure à la résolution de la topographie.

De même, en mesurant la décroissance de l'intensité des bandes Raman du nanotube en fonction de l'altitude de la pointe par rapport à l'échantillon (figure 3.10d), on détermine l'extension spatiale verticale du champ proche (dans la direction normale à l'échantillon), ainsi qu'une estimation du rayon de courbure de la pointe en utilisant le modèle proposé par Cançado *et al.* [73] (Annexe II). L'ajustement de cette décroissance donne une intensité non-amplifiée de 1 ± 1 a.u. et un rayon de courbure de 23 ± 5 nm. L'intensité non-amplifiée est cohérente avec le fait que le champ lointain a été soustrait du champ proche et correspond à l'amplitude de la bande de bruit de la mesure. Le rayon de courbure obtenu est proche de celui estimé avec la topographie (33 nm), ce qui permet de valider le modèle. L'extension spatiale verticale du champ proche est la distance entre la pointe et l'échantillon pour laquelle l'intensité du signal du champ proche n'est plus distinguable du signal

3. Cette relation est issue du critère de Rayleigh en approximant le profil du motif d'Airy par une distribution de Gauss.

du champ lointain. Dans le cas étudié ici elle est de 17 ± 3 nm. L'extension spatiale verticale du champ proche mesurée ici est comparable aux valeurs mesurées par Cançado *et al.* [73].

Figure 3.10 : Analyse du signal amplifié des nanotubes de carbone.



L'image (128 pixels par 128 pixels ; 5 nm par pixel) de l'intensité de la bande G des nanotubes de carbone (a), intégrée entre 1500 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , permet de localiser les nanotubes présents sur la topographie (3.8b). Les profils d'intensités des bandes G (⊖) et 2D (⊕) (b) traversant le nanotube montrent que la résolution latérale optique est légèrement supérieure à celle de la topographie (c). De même, le rayon de courbure obtenu, avec la décroissance de l'intensité des bandes G (⊖) et 2D (⊕) en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon (d), est inférieur à celui obtenu avec la topographie. Les modèles utilisés (Voigt, profil du nanotube et intensité du champ proche) pour ajuster les données (—, —, —) sont décrits dans l'annexe II.

Enfin, le facteur d'amplification (g) peut être déterminé à l'aide des intensités des bandes G et 2D du nanotube de carbone en utilisant l'équation 3.1. Les valeurs obtenues varient entre 10 et 15 pour chaque bande et dépendent de la position sur le nanotube. Cette variation peut être

expliquée par la rugosité du substrat d'or. En effet, à cause de leur sensibilité à la permittivité de l'environnement, les propriétés de la **LSPR** de la pointe vont changer lorsque la pointe se déplace d'un grain à l'autre. De plus, cela peut également affecter le couplage entre la pointe et l'échantillon qui contribue à l'amplification du signal Raman.

Dans ce chapitre, j'ai utilisé les nanotubes de carbone comme un échantillon de référence afin de caractériser l'amplification et la résolution spatiale optique obtenues grâce aux pointes optimisées. Pour cela, j'ai d'abord expliqué ma procédure d'alignement de la pointe avec le système optique. Puis, j'ai détaillé différentes manières de vérifier que la pointe fournit une amplification. Enfin, j'ai proposé une méthodologie de traitement des données obtenues en **TERS** permettant de séparer les différentes contributions au signal mesuré (champ proche, champ lointain, échantillon, pointe). Afin d'être pleinement exploitable, ma méthodologie nécessite d'effectuer plusieurs types de mesures (cartographies et variations de l'intensité avec la distance entre la pointe et l'échantillon) pour pouvoir identifier les contributions **SERS** des contributions **TERS**. Toutefois, elle ne permet pas la séparation de ces signaux lorsqu'ils sont couplés. Cette méthodologie, bien que robuste, doit être appliquée avec précautions lorsque l'une ou plusieurs des contributions évoluent durant les mesures rendant l'emploi de régressions non-linéaires indispensables. Dans le prochain chapitre, je vais étudier en profondeur l'émission des pointes en or, démontrer que cette émission est la luminescence de l'or amplifiée par la **LSPR** de la pointe, et prouver que ce signal peut être utilisé pour mesurer la permittivité des échantillons avec une résolution nanométrique.

CHAPITRE 4 :

ÉTUDE DE LA LUMINESCENCE AMPLIFIÉE DES POINTES EN OR

Dans le chapitre précédent, j'ai montré que les pointes en or ont une émission détectable. J'ai également postulé que cette émission est la luminescence issue des transitions interbandes $5d \rightarrow 6sp$ amplifiée par la LSPR de la pointe. Ce postulat a été utilisé pour focaliser le faisceau laser sur l'apex de la pointe et trouver la position optimale pour exciter la LSPR et obtenir une amplification maximale. Si ce postulat est correct, le signal mesuré de luminescence amplifié de l'or doit dépendre des propriétés de la LSPR qui l'amplifie et peut donc être utilisé pour obtenir des informations sur cette LSPR ainsi que sur l'échantillon.

Dans ce chapitre, la relation entre le signal amplifié de l'or et la LSPR de la pointe est d'abord démontrée et modélisée. Puis, cette relation est utilisée pour obtenir des informations sur la permittivité des nanostructures observées par TERS.

4.1 Émission des pointes en or et champ proche optique

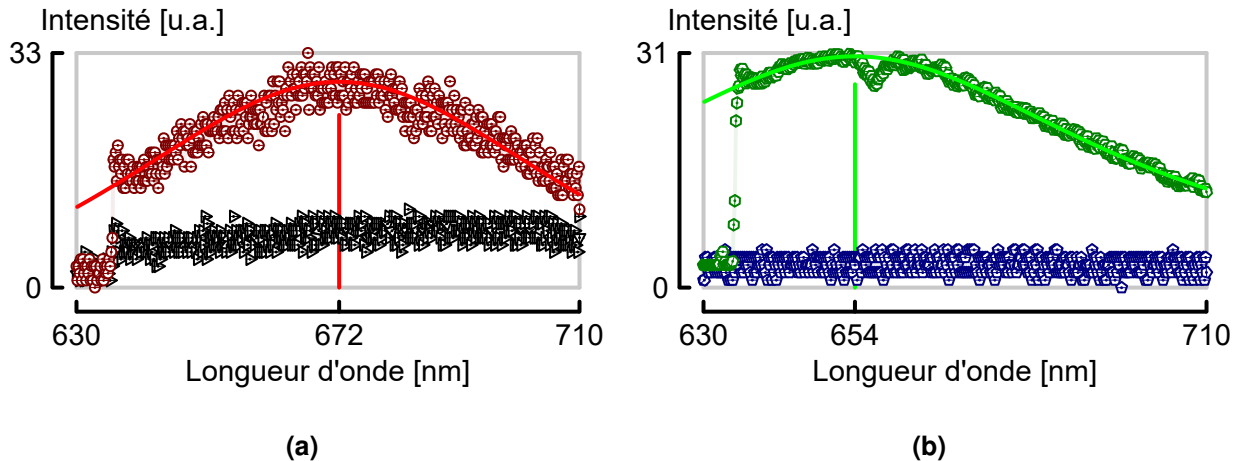
L'une des caractéristiques des signaux amplifiés par les LSPR est leur résolution spatiale optique, provenant de l'extension spatiale du champ proche optique du LSP. Il a été montré dans le chapitre précédent que cette résolution est de l'ordre de grandeur du rayon de courbure de la pointe. Si le signal de l'or est bien issu d'un champ proche optique, alors il doit permettre d'obtenir une résolution spatiale optique similaire à celle obtenue avec les nanotubes de carbone. Cette résolution a été observée lors d'une collaboration avec le docteur Alexandre Merlen, Maître de conférences à l'Université de Toulon (France). Lors de cette collaboration, j'ai préparé les pointes de TERS comme précédemment décrit, ai effectué les mesures conjointement avec le docteur Merlen, ai analysé les données et ai contribué à leurs interprétations ainsi qu'à la rédaction du manuscrit de l'article publié dans Physical Chemistry Chemical Physics [112].

Les mesures ont été effectuées sur des substrats d'or (Arrandee™) recuit en utilisant un chalumeau au propane afin de réduire la rugosité de surface. Le substrat est placé dans la flamme jusqu'à l'apparition d'une lueur rouge. Puis, le substrat est refroidi à température ambiante pendant 30 secondes. L'opération est répétée trois fois. Ce recuit permet de diminuer la rugosité de surface de l'échantillon. Lorsque cette opération est bien effectuée, des terrasses atomiques de 100 nm de large et orientées (111) sont formées.

Lors de l'atterrissage de la pointe sur la surface, une nette augmentation de l'intensité est observée (figure 4.1). Cette augmentation est attribuée à l'effet d'amplification par couplage entre

la pointe et l'échantillon. Ce couplage modifie la LSPR et permet, dans le cas présent, d'obtenir une fréquence de résonance permettant d'obtenir une amplification détectable. La contribution en champ lointain du substrat s'ajoute également au signal. Cependant, celle-ci n'est pas distinguable de la bande de bruit pour le temps d'acquisition choisi (0,5 s). Une intégration prolongée du signal du substrat permet de constater que le maximum d'émission du substrat ne correspond pas au maximum du signal amplifié, confirmant l'effet de couplage entre la pointe et l'échantillon.

Figure 4.1 : Comparaison du signal de la pointe avant et après l'atterrissage.



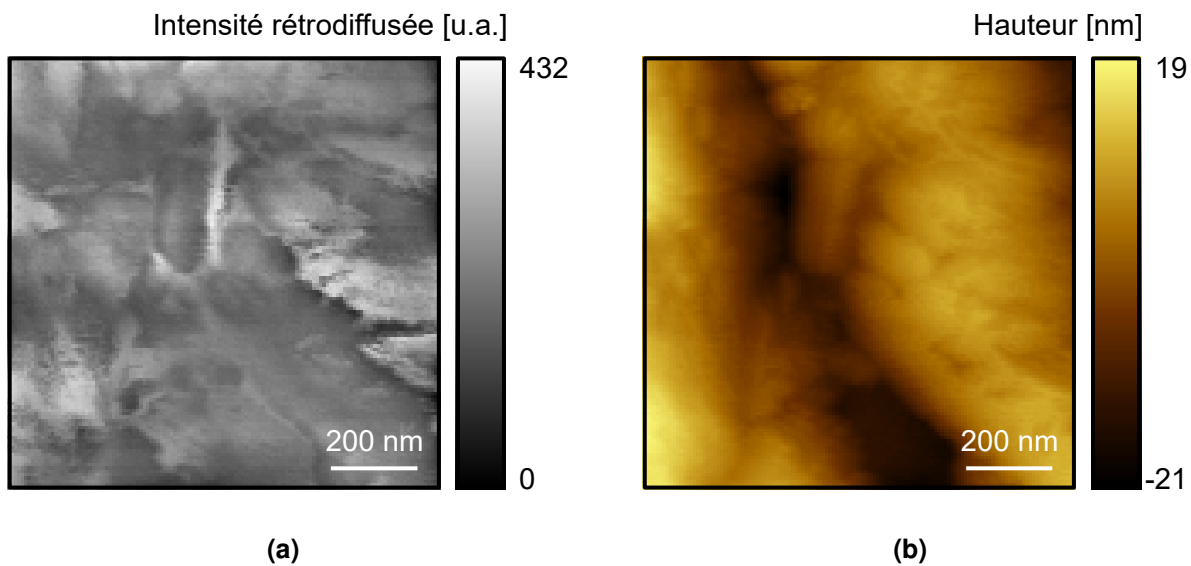
La comparaison du signal de la pointe (a) avant (▴) et après l'atterrissage (⊙) met en évidence une augmentation du signal distribuée autour de 672 nm. Le temps d'intégration du signal est de 0,5 s. Le substrat (b) ne possède pas de signaux visibles dans les mêmes conditions (⊙). Cependant, une acquisition de 10 s (⊕) permet de le visualiser. La position du maximum du signal a été obtenue par régression non-linéaire en utilisant une distribution de Lorentz (—, —).

Dans un premier temps, la topographie de l'échantillon et l'intensité de la lumière rétrodiffusée ont été mesurées conjointement (figure 4.2). L'examen des deux images permet d'estimer la résolution spatiale optique autour de 20 nm. On note également une corrélation certaine entre la topographie et l'image optique. Cependant, la topographie n'est pas la source principale du contraste de l'image optique. En effet, les zones de la topographie ayant un fort dénivelé n'induisent que peu de contraste optique. Le couplage est sensible aux propriétés optiques de l'échantillon et à l'environnement direct de la pointe. Par conséquent, le contraste visible au niveau des joints de grains est attribué à l'augmentation de la quantité d'or à proximité de la pointe, tandis que celui qui est visible sur les grains semble provenir d'une variation locale des propriétés optiques de l'or.

Lors des balayages, il peut arriver que la géométrie de pointe soit modifiée par les interactions entre la pointe et l'échantillon. Lorsque cela arrive, on s'attend à observer des modifications permanentes des caractéristiques des cartographies telles que de la résolution spatiale dans la topographie ou un décalage de la position du maximum de l'émission de l'or (effet étudié en

section 4.2), car les propriétés optiques de la LSPR de la pointe sont dépendantes de la géométrie de la pointe, de son environnement immédiat et du couplage entre la pointe et l'échantillon. Ce type de modifications n'étant pas visibles dans le cas présent, cette source d'artéfacts est mise de côté. Il en est de même pour les artéfacts issus des variations de la distance entre la pointe et l'échantillon. En effet, la variation de cette distance affecte la fréquence de la LSPR [61]. Dans notre cas, le temps de stabilisation de la boucle de rétroaction du système est bien inférieur au temps d'acquisition des spectres (0,1 s), assurant des conditions de mesures stables en chaque point. Les contrastes visibles sur les cartographies sont donc issus des variations locales des propriétés optiques de l'échantillon.

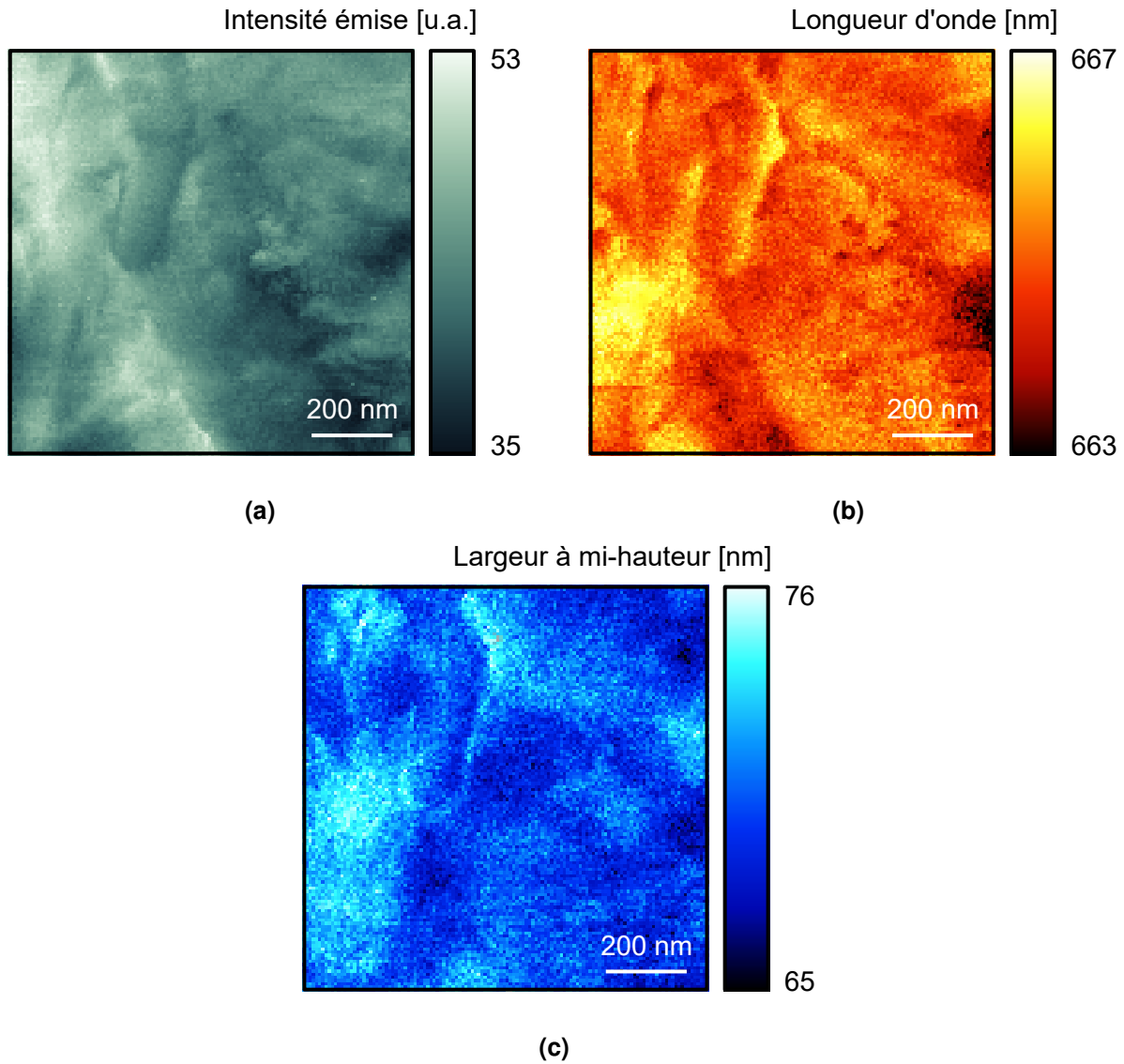
Figure 4.2 : Intensité de la lumière rétrodiffusée et topographie de la surface d'or.



L'intensité de la lumière rétrodiffusée (a) de la surface d'or est corrélée à la topographie (b) et possède une résolution spatiale similaire (128 pixels par 128 pixels ; 8 nm par pixel). Le temps d'intégration du signal rétrodiffusé est de 15 ms.

Par la suite, une cartographie spectrale a été réalisée au même endroit. L'ajustement de chaque spectre de l'émission de l'or avec une distribution de Lorentz permet d'en extraire l'intensité, la position de son maximum et la largeur à mi-hauteur (figure 4.3). Les trois cartographies, générées à partir des paramètres de l'ajustement, montrent également une résolution spatiale similaire à la topographie, ce qui indique que le signal amplifié varie avec la position de la pointe sur l'échantillon. Cette résolution (20 nm) étant deux ordres de grandeur plus faible que la résolution spatiale optique classique du microscope (550 nm), cela confirme que cette émission est bien issue d'un champ proche optique localisé entre la pointe et l'échantillon.

Figure 4.3 : Intensité, position et **FWHM** de la luminescence amplifiée de l'or.



Cartographie de l'intensité (a), de la position (b) et de la largeur à mi-hauteur (c) de la luminescence amplifiée de l'or. Chaque spectre a été intégré pendant 0,1 seconde.

4.2 Relation entre la fréquence de l'émission des pointes en or et l'amplification Raman

L'amplification du signal Raman est intimement liée à la fréquence de la **LSPR**. Pour obtenir une amplification optimale, il faut que la **LSPR** amplifie à la fois le laser et les modes Raman. Pour que cela soit le cas, l'amplification de la luminescence de la pointe par la **LSPR** doit donner une distribution dont le maximum est situé entre la fréquence du laser et celle des modes Raman.

Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire que seule la pointe contribue au signal de luminescence. Pour ce faire, j'ai déposé des nanotubes de carbones sur un monocristal de titanate de baryum (**BaTiO₃**) (MaTeCK GmbH). Le **BaTiO₃** étant un oxyde diélectrique, il ne peut pas générer de **SPR** ni contribuer à l'amplification par effet de couplage avec la pointe¹. De plus, les principaux modes Raman du **BaTiO₃** se situent entre 0 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹ [113], facilitant ainsi la séparation du signal du substrat de celui des nanotubes de carbones, dont les modes se situent après 800 cm⁻¹ (à l'exception des **RBM**).

Le spectre Raman du **BaTiO₃** est composé de quatre bandes principales [114]. La première est située en dessous de 150 cm⁻¹. Elle est peu étudiée, car dans beaucoup de cas elle se trouve à la limite de transmission des filtres passe-bas des microscopes Raman (située généralement entre 50 cm⁻¹ et 100 cm⁻¹). La deuxième bande est localisée entre 200 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. Elle est composée : du mode A₁(TO₂) à 280 cm⁻¹, provenant des chaînes O-Ti-O ; et du mode E(TO₃), visible vers 304 cm⁻¹, issue des torsions de groupes Ti-O₃. Les deux dernières bandes, situées entre 450 cm⁻¹ et 650 cm⁻¹ et entre 650 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹, correspondent respectivement au mode transversal A₁(TO₃) et longitudinal A₁(LO₃), et sont issues des étirements des liaisons Ti-O.

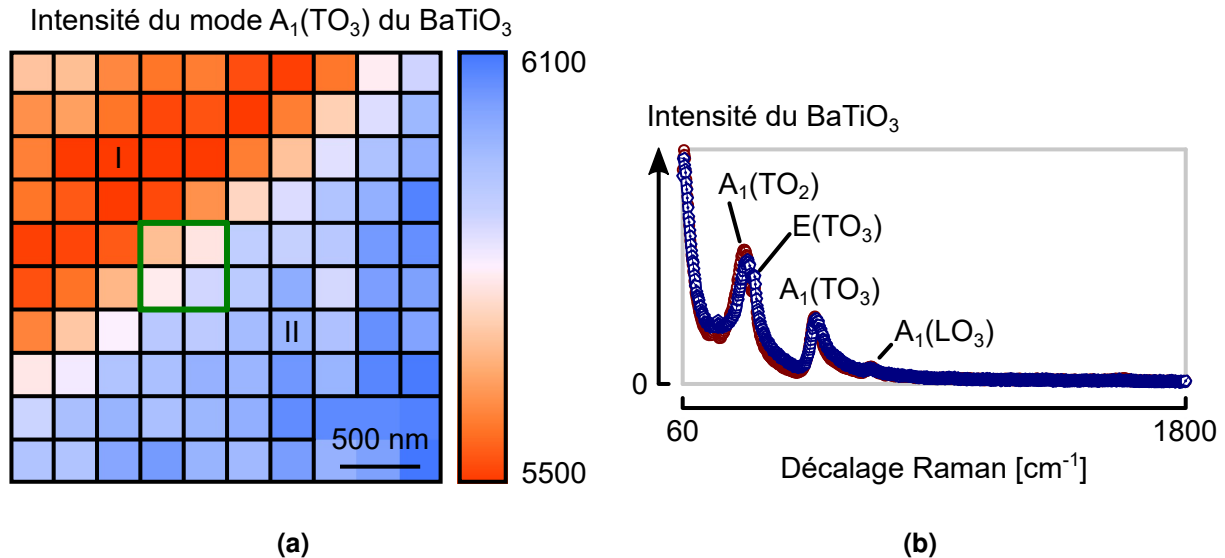
Le **BaTiO₃** est un matériau semi-transparent dans lequel le laser a une profondeur de pénétration (entre 230 μm et 410 μm [115]) supérieure à la longueur de la tache focale du système (environ 3,6 μm dans le **BaTiO₃**). Cette configuration est l'une des plus défavorables pour la détection du signal amplifié. En effet, le volume contribuant au signal de champ lointain est approximativement 750 000 fois plus grand que le volume contribuant au champ proche (ce facteur est d'environ 100 pour les nanotubes de carbone). Ainsi, la présence des nanotubes de carbone permet de facilement détecter si la pointe possède une **LSPR** permettant d'amplifier le signal. Le **BaTiO₃**, quant à lui, permet de vérifier si l'amplification est suffisante pour distinguer le signal de champ proche du signal de champ lointain, dans le cas des matériaux massifs.

Avant d'effectuer les mesures de **TERS**, j'ai effectué une cartographie Raman de l'échantillon (figure 4.4). L'analyse de cette cartographie révèle la présence de deux domaines ferroélectriques du **BaTiO₃** dans la zone étudiée. Le signal de chaque domaine est comparé avec les spectres de

1. Pour générer un **SPR** ou coupler avec la pointe il est nécessaire que les électrons puissent se déplacer librement dans le matériau.

références mesurés indépendamment et avec la littérature [114]. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'orientation de la polarisation des deux domaines, car la polarisation du laser incident possède une composante dans le plan de la surface du BaTiO_3 et une composante normale à cette surface. Cela est dû à l'inclinaison du canal d'illumination latéral.

Figure 4.4 : Analyse Raman du substrat de titanate de baryum.

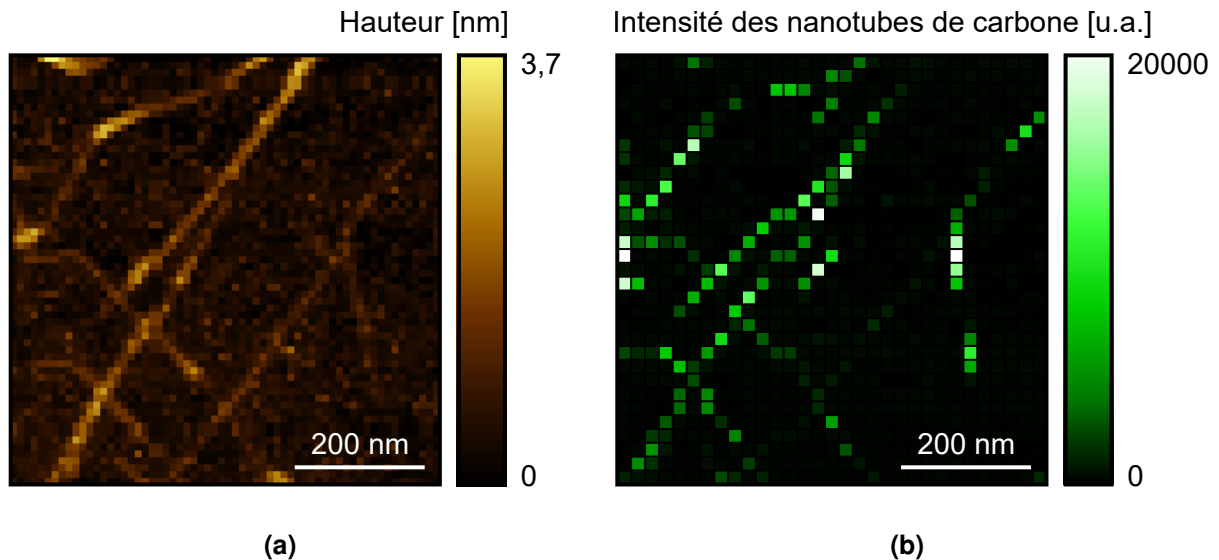


La cartographie de l'intensité Raman du mode $A_1(\text{TO}_3)$ du BaTiO_3 (a), intégrée entre 490 cm^{-1} et 670 cm^{-1} , montre deux zones distinctes (I et II). Le contour vert indique la position des mesures TERS présentés sur la figure 4.5. L'analyse (b) des spectres Raman de la zone I (e) et de la zone II (e) indique que ces zones sont des domaines ferroélectriques.

Les mesures effectuées par TERS montrent une corrélation spatiale, entre le signal de la bande G des nanotubes de carbones et leur topographie, visible sur la figure 4.5. La résolution spatiale des cartographies (20 nm par pixels) démontre que le signal Raman est bien amplifié par la LSPR de la pointe. On note que certains nanotubes visibles sur la topographie sont plus intenses que d'autres sur la cartographie de la bande G. Ces différences s'expliquent par la résonance des nanotubes : ceux ayant une résonance Raman correspondant à longueur d'onde du laser ($632,8\text{ nm}$) émettront davantage de photons Raman que les autres. Par contre, la distribution de l'intensité le long des nanotubes n'est pas uniforme. Elle augmente progressivement sur la moitié inférieure de l'image et décroît sur la partie supérieure. Pour identifier le phénomène à l'origine de cette distribution, j'ai séparé la contribution des nanotubes de celle de la pointe et de celle du substrat.

Les contributions du substrat, des nanotubes et de la pointe sont déconvoluées en utilisant la méthode présentée précédemment (section 3.5). Le spectre des nanotubes de carbone est isolé en soustrayant le signal combiné du BaTiO_3 et de la pointe mesuré juste à côté des nanotubes. Ensuite,

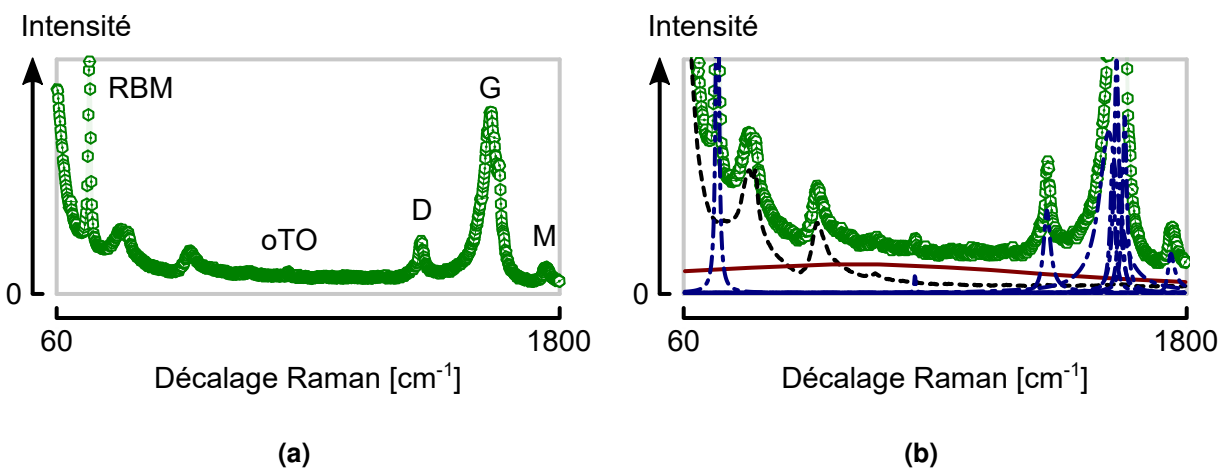
Figure 4.5 : Cartographie obtenue par TERS des nanotubes de carbone.



La topographie (a) est corrélée avec la cartographie Raman (b) de l'intensité de la bande G des nanotubes de carbones (30 pixels par 30 pixels ; 20 nm par pixels) intégrée entre 1450 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} .

le spectre de champ lointain du substrat est ôté du signal restant, ne laissant que l'émission de la pointe et le signal de champ proche du BaTiO_3 . Enfin, les différentes contributions sont ajustées en utilisant des régressions non-linéaires (figure 4.6). Un nouveau spectre est reconstruit à partir du résultat de la déconvolution, et est comparé aux données originales. Une analyse des résidus est effectuée pour s'assurer de ne pas avoir omis une partie du signal.

Figure 4.6 : Déconvolution d'un spectre de nanotubes de carbone déposés sur du BaTiO_3 .



Le spectre obtenu sur un nanotube de carbone (a, \oplus) est déconvolué (b) en trois contributions : le nanotube de carbone ($-\cdot-$), le BaTiO_3 ($- -$) et l'émission de l'or ($—$).

Pour prendre en compte la variation du spectre du BaTiO_3 dans la zone cartographiée, causée par la présence des deux domaines ferroélectriques, le signal de champ lointain du BaTiO_3 utilisé dans la déconvolution est une combinaison linéaire des spectres des deux domaines mesurés précédemment². La proportion des spectres Raman des deux domaines dans la cartographie TERS déconvoluée (figure 4.7a) reflète bien l'aire des domaines obtenue par spectroscopie Raman confocale. Cela indique que le signal du signal du BaTiO_3 soustrait du signal global correspond bien au champ lointain. Cependant, aucune amplification significative du BaTiO_3 n'est détectée.

La cartographie de la distribution d'intensités de l'émission de l'or (figure 4.7b) est similaire à celle de la bande G des nanotubes de carbone (figure 4.5b) tandis que sa longueur d'onde (figure 4.7c) se décale vers le rouge de façon monotone du rouge (au début de la mesure, en bas de l'image) vers l'infrarouge (à la fin de la mesure, en haut de l'image). Ce décalage est également clairement visible sur les spectres bruts mesurés entre les nanotubes de carbones (figure 4.7d). Dans l'hypothèse où l'émission mesurée de la pointe correspond à la luminescence de l'or amplifiée par sa LSPR, le décalage de la longueur d'onde de l'émission de l'or s'explique par le décalage de la LSPR [116].

La LSPR de la pointe est intimement liée à sa géométrie. Ainsi, lorsque la pointe ductile interagit avec l'échantillon, sa géométrie s'altère au cours du temps. Ce changement se répercute alors sur la LSPR. Ce phénomène d'usure est similaire à celui des pointes d'AFM recouvertes de métal afin de les rendre conductrices [117].

La validité de mon hypothèse peut être vérifiée en observant l'amplification des modes des nanotubes de carbone en fonction de la position de l'émission de l'or. En effet, lorsque cette émission (donc la fréquence de la LSPR) se situe dans les faibles nombres d'ondes, les RBM des nanotubes de carbone doivent être à leur amplification maximum. Puis, au fur et à mesure que l'émission de l'or se décale vers le rouge, les amplifications des bandes RBM, oTO, D, G et M devraient successivement passer par leur apogée.

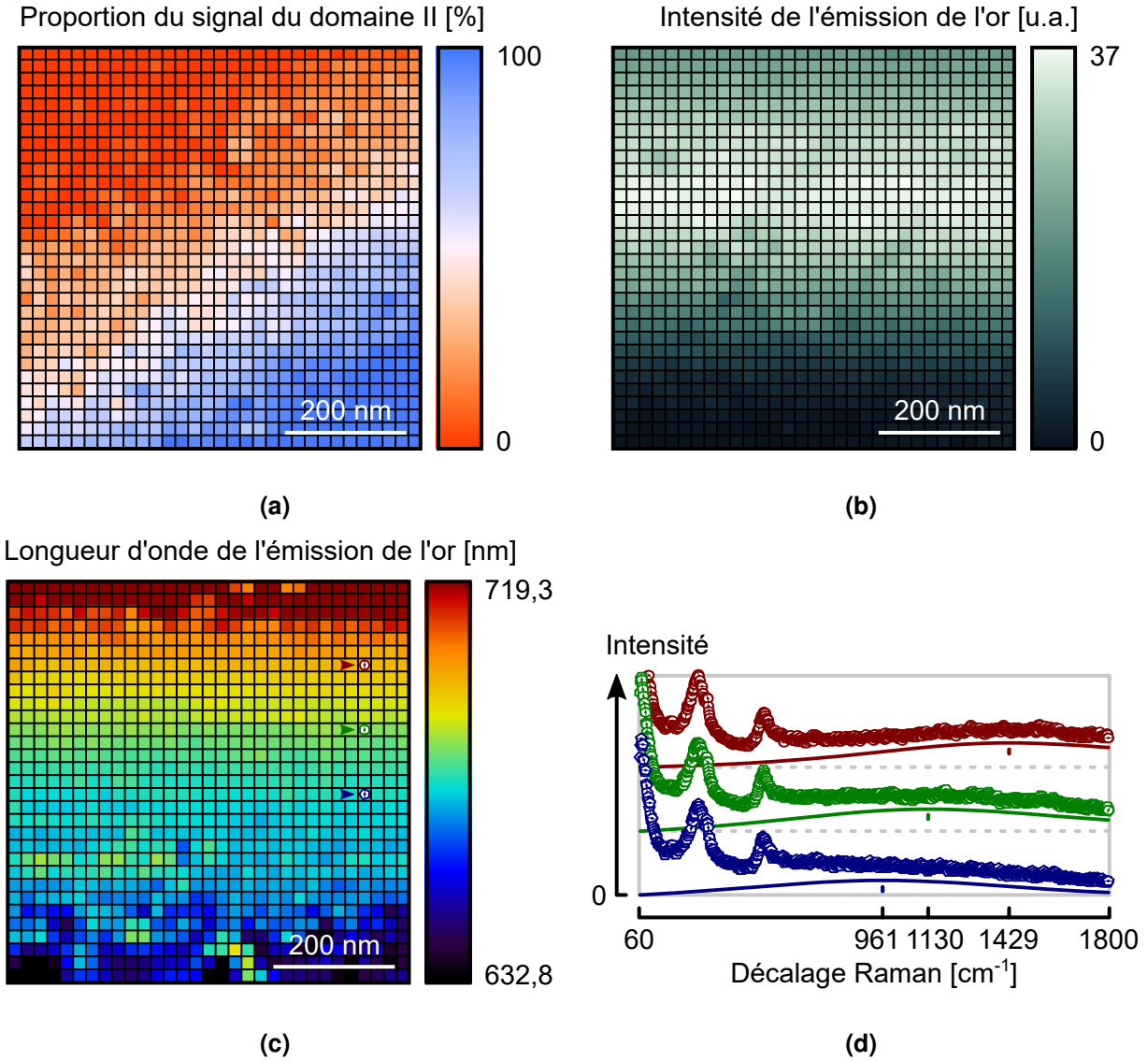
L'observation des intensités des bandes RBM, oTO et M en fonction de la position du signal d'émission de l'or, obtenues à la suite de la déconvolution des spectres mesurés en TERS, rend compte du décalage de la fréquence de la LSPR (figure 4.8). Les intensités des bandes G et D ne sont pas présentées ici, car leur évolution est similaire à celle de la bande M. Cela est dû à la proximité des trois bandes.

L'intensité des RBM (185 cm^{-1}), visible sur la figure 4.8a, montre que ces modes sont les plus amplifiés lorsque l'émission de l'or se trouve vers les faibles nombres d'ondes. Dans le cas du mode oTO (860 cm^{-1}), présenté sur la figure 4.8b, la distribution de l'amplification est centrée autour de 992 cm^{-1} . Enfin, pour le mode M (1750 cm^{-1}), montré sur la figure 4.8c, le centre de la distribution de l'amplification se trouve autour de 1357 cm^{-1} . Il y a donc bien une corrélation entre la position

2. $a \times \text{BTO}_I(\lambda) + (1 - a) \times \text{BTO}_{II}(\lambda)$ avec $0 \leq a \leq 1$

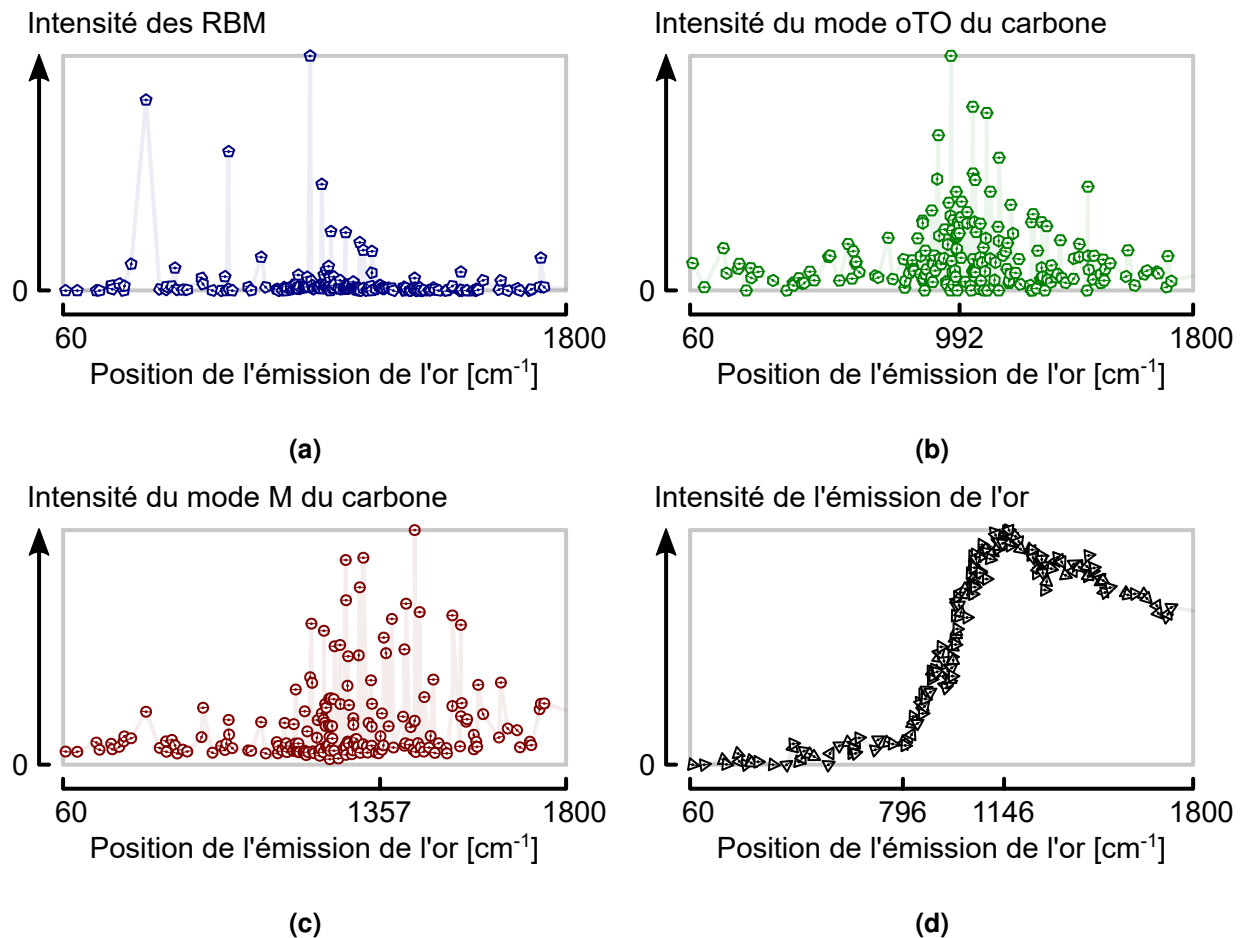
de l'émission de la pointe en or et le maximum de l'amplification de l'intensité des bandes des nanotubes de carbone.

Figure 4.7 : Cartographies des paramètres de la déconvolution.



La proportion obtenue des deux domaines ferroélectriques de l'échantillon (a) correspond à leur répartition spatiale(4.4a). La déconvolution de l'émission de l'or montre que sa variation d'intensité (b) n'est pas directement corrélée avec le décalage monotone de sa longueur d'onde (c). L'évolution des spectres Raman (d) mesurés sur le BaTiO₃ (⊕, ⊙, ⊖) ainsi que l'émission de l'or, ajustée avec une distribution de Lorentz (—, —, —), montrent les mêmes tendances.

Figure 4.8 : Évolution des intensités avec la position de l'émission de l'or.



Les variations de l'intensité, des modes RBM (a), oTO (b), M (c), ainsi que celles de l'émission de l'or (d), reflètent l'évolution de l'amplification en fonction de la position de cette émission. Les données sont issues des spectres ayant au moins une bande des nanotubes de carbone visible.

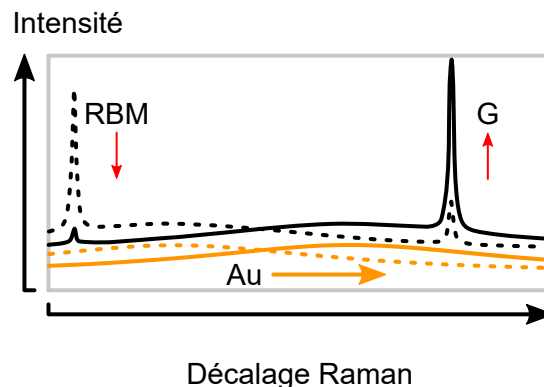
Si l'on observe maintenant l'intensité de cette émission en fonction de sa position (figure 4.8d), on note une rapide augmentation à partir de 796 cm^{-1} puis une décroissance après 1146 cm^{-1} . Cette évolution indique que, durant la cartographie, les déformations progressives de la pointe lui ont données une géométrie permettant la maximisation de l'amplification. Puis, la géométrie de la pointe s'éloigne petit à petit de sa forme optimale, impliquant une diminution de l'amplification. Cette évolution explique pourquoi la distribution de l'amplification des RBM n'est pas aussi prononcée que les autres distributions ainsi que l'augmentation de l'amplification vers 1000 cm^{-1} . La faible amplification dans les faibles nombres d'ondes est également la raison pour laquelle aucune amplification significative du BaTiO_3 n'est détectée. On note également que les maxima d'amplification des modes oTO (vers 992 cm^{-1}) et M (vers 1357 cm^{-1}) se trouvent de part et d'autre du maximum de l'émission de la pointe (vers 1146 cm^{-1}). Cela montre que les distributions de l'amplification des

modes des nanotubes de carbones ne dépendent pas uniquement de l'amplification procurée par la **LSPR**, mais également bien de la position relative de ces modes par rapport à la résonance.

Le signal Raman dépend à la fois de l'amplification et à la position de la **LSPR**, comme schématisé par la figure 4.9. Cela entraîne deux conséquences importantes concernant des aspects fondamentaux de la spectroscopie Raman :

1. L'idée d'une base de données standard, qui contiendrait l'ensemble des spectres obtenus par **TERS**, comme il en existe pour la spectroscopie Raman, circule depuis plusieurs années dans la communauté **TERS**. Cependant, le fait que le signal Raman dépende à la fois de l'amplification et de la position de la **LSPR** rend impossible la création d'une telle base de données, car l'intensité relative des modes amplifiés n'est pas reproductible d'une pointe à l'autre.
2. Comme l'intensité des bandes Raman est dépendante de la position de la **LSPR**, il n'est pas possible de mesurer la température de l'échantillon en utilisant le rapport intensité des modes Raman Stokes et Raman anti-Stokes d'un même phonon.

Figure 4.9 : Schéma illustrant le fait que le signal Raman dépend à la fois de l'amplification et de la position de la **LSPR.**



Lorsque la fréquence de la **LSPR** est proche du **RBM**, l'amplification de celui-ci est maximale et celle de la bande **G** est plus faible. À l'inverse, lorsque la fréquence de la **LSPR** est proche de la bande **G**, cette dernière jouit d'une amplification maximale tandis que l'amplification du **RBM** est moins importante.

Au final, le signal d'émission des pointes en or (en raison de sa résolution spatiale) est issu d'un champ proche optique et j'ai montré que son intensité ainsi que sa longueur d'onde sont liées à l'amplification et à la fréquence de la **LSPR**. Par conséquent, cette émission est la luminescence de l'or amplifiée par la **LSPR**. Il me reste cependant encore à expliciter la relation entre la **LSPR** et la luminescence amplifiée de l'or, afin d'être en mesure d'obtenir plus d'information sur la première à partir de la seconde.

4.3 Modélisation de la luminescence amplifiée de l'or

La résolution spatiale optique du signal d'émission des pointes et la relation entre la fréquence de l'émission des pointes et l'amplification des modes Raman montrent que ce signal est lié à leur **LSPR**. Ce lien peut être modélisé par le produit de la luminescence de l'or ($L(\omega)$) par la section efficace de diffusion ($\sigma_{\text{diff}}(\lambda)$) de la pointe qui dépend de sa **LSPR** [17] :

$$I(\omega) = L(\omega)\sigma_{\text{diff}}(\lambda) \quad (4.1)$$

Un modèle pour la luminescence des métaux nobles a été proposé par Apell *et al.* [118]. Selon celui-ci, l'intensité de la luminescence de l'or ($L(\omega)$) à une fréquence donnée (ω) dépend de la fréquence des photons absorbés (ω_0), de l'indice de réfraction complexe de l'or ($n(\omega) + ik(\omega)$), ainsi que de la densité d'états électroniques de sa bande D ($D(E)$), et de son niveau de Fermi (E_F) :

$$L(\omega) = \frac{\omega c}{\omega k(\omega) + \omega_0 k(\omega_0)} \frac{2}{(1 + n(\omega))^2 + k^2(\omega)} \frac{1}{n^2(\omega) + k^2(\omega)} \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F - \hbar\omega_0} D^2(E) dE \quad (4.2)$$

Où : c est la vitesse de la lumière.

La densité d'états électroniques et l'énergie de Fermi de l'or sont simulées en utilisant un logiciel de simulation *ab initio* (**VASP** – *Vienna Ab initio Simulation Package*) [119–123]. L'indice de réfraction complexe de l'or est calculé à partir de sa permittivité en utilisant le modèle proposé par Scaffardi *et al.* [124]. Ce modèle sépare la permittivité ($\varepsilon_{Au}(\omega)$) en une composante provenant des électrons de valence ($\varepsilon_V(\omega)$) et en une composante provenant des électrons libres de la bande de conduction ($\varepsilon_\ell(\omega)$) :

$$\varepsilon_{Au}(\omega) = \varepsilon_V(\omega) + \varepsilon_\ell(\omega) \quad (4.3)$$

La composante de la permittivité provenant des électrons de valence ($\varepsilon_V(\omega)$) dépend d'un facteur d'échelle (Q), de l'énergie ($\hbar\omega_g$) et du taux d'amortissement (γ_V) de la transition $5d \rightarrow 6sp$ et du potentiel chimique (μ) lié à la distribution d'énergie des électrons de conduction ayant une énergie $\hbar x$ et une température T :

$$\varepsilon_V(\omega) = Q \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x - \omega_g}}{x} \left(1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar x - \mu}{k_B T}\right) + 1} \right) \frac{x^2 - \omega^2 + \gamma_V^2 + i2\omega\gamma_V}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_V^2)^2 + 4\omega^2\gamma_V^2} dx \quad (4.4)$$

La composante de la permittivité provenant des électrons libres ($\varepsilon_\ell(\omega)$) dépend de la fréquence plasma (ω_p) du matériau et du taux d'amortissement des oscillations plasma (γ_ℓ) issus du modèle de Drude :

$$\varepsilon_\ell(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_\ell} \quad (4.5)$$

La section efficace de diffusion ($\sigma_{\text{diff}}(\lambda)$) peut être approximée analytiquement en résolvant les équations de Maxwell pour une particule ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution [125]. Cependant, la grande complexité de la solution obtenue rend cette approche difficile à utiliser. Pour contourner cette difficulté, la formule proposée par Kuwata *et al.* [126] est utilisée. Elle a été obtenue empiriquement à partir de la solution exacte de la section efficace de diffusion d'une sphère obtenue en utilisant la théorie de Mie et des mesures expérimentales du spectre de diffusion de nanoparticules. Cette formule permet d'exprimer la section efficace de diffusion d'une nanoparticule ayant une forme arbitraire en fonction de son volume (V) et de son facteur d'amplification ($g(\lambda)$) :

$$\sigma_{\text{diff}}(\lambda) = \frac{2\pi^3}{3\lambda^4} V^2 |g(\lambda)|^2 \quad (4.6)$$

avec :

$$g(\lambda) = \frac{\varepsilon_p(\lambda) - \varepsilon_{\text{env}}(\lambda)}{\left(L + A\varepsilon_{\text{env}}(\lambda) \left(\frac{\pi a}{\lambda_0} \right)^2 + B\varepsilon_{\text{env}}^2(\lambda) \left(\frac{\pi a}{\lambda_0} \right)^4 - i \frac{4\pi^2 V}{3\lambda_0} \varepsilon_{\text{env}}^{3/2}(\lambda) \right) (\varepsilon_p(\lambda) + \varepsilon_{\text{env}}(\lambda)) + \varepsilon_{\text{env}}(\lambda)} \quad (4.7)$$

$$L = \begin{cases} \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{\ln(1+e)}{2e(1-e)} - 1 \right), e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} & \text{pour un ellipsoïde de révolution } \bigcirc \\ \frac{(\beta-1)^3 - (\beta^2-2\beta-1)\sqrt{\beta^2-2\beta+2}-2}{3(\beta-1)^3}, \beta = \frac{a}{b} & \text{pour une capsule } \text{---} \end{cases}$$

$$A = -0.4865L - 1.046L^2 + 0.8481L^3$$

$$B = 0.01909L + 0.1999L^2 + 0.6077L^3$$

Où : λ_0 est la longueur d'onde du laser incident ;

a est la longueur (ou axe majeur) de la particule ;

b est le diamètre (ou axe mineur) de la particule.

Ce modèle comprend neuf paramètres libres (Q , ω_g , ω_p , γ_V , γ_ℓ , μ , E_F , a , b) devant être déterminés. Les paramètres du modèle la permittivité de l'or (Q , ω_g , ω_p , γ_V , γ_ℓ , μ) sont obtenus en premiers en effectuant une régression non linéaire sur les données expérimentales obtenues par Johnson *et al.* [127]. Le résultat, présenté par la figures 4.10a et b, est ensuite utilisé pour ajuster le modèle (paramètre E_F) de la luminescence de l'or sur le spectre de photoluminescence mesuré expérimentalement. À noter que le spectre de la luminescence de l'or ne dépend que peu du laser utilisé. En effet, les mesures effectuées avec une illumination de 354,8 nm, 473,0 nm et 532,1 nm se superposent entre elles (figure 4.10c). Enfin, le spectre de la luminescence amplifiée des pointes (figure 4.10d) est obtenu en ajustant la formule de la section efficace de diffusion (paramètres a et b) à l'émission mesurée à l'apex de la pointe.

Les valeurs obtenues pour les paramètres de la permittivité de l'or sont en accord avec les valeurs de la littérature [124, 127–129] (table 4.1). Les différences observées dans les valeurs numériques proviennent de la méthode et des données utilisées. Pour le modèle de la luminescence de l'or, la seule variable est le niveau de Fermi (E_F) de la densité d'état électronique. Dans la littérature, cette valeur dépend du choix des auteurs de l'origine de l'échelle des énergies [130, 131]. Cependant, l'énergie obtenue ici (8,93 eV) est comparable à la valeur donnée par le résultat de la simulation VASP utilisée pour ajuster le modèle (8,80 eV). Enfin, la formule de la section efficace de diffusion utilisée dans le modèle de la luminescence de l'or, amplifiée par la LSPR de la pointe, permet d'évaluer la géométrie du grain d'or situé à l'apex des pointes. Dans l'exemple présenté sur la figure 4.10d, la particule (capsule) obtenue a une longueur (a) de 143 nm et un diamètre (b) de 57 nm. Cela correspond à une pointe ayant un rayon de courbure de 28,5 nm et un rapport d'aspect de 2,51, ce qui est cohérent avec la géométrie des pointes gravées électrochimiquement [12, 16, 87, 101].

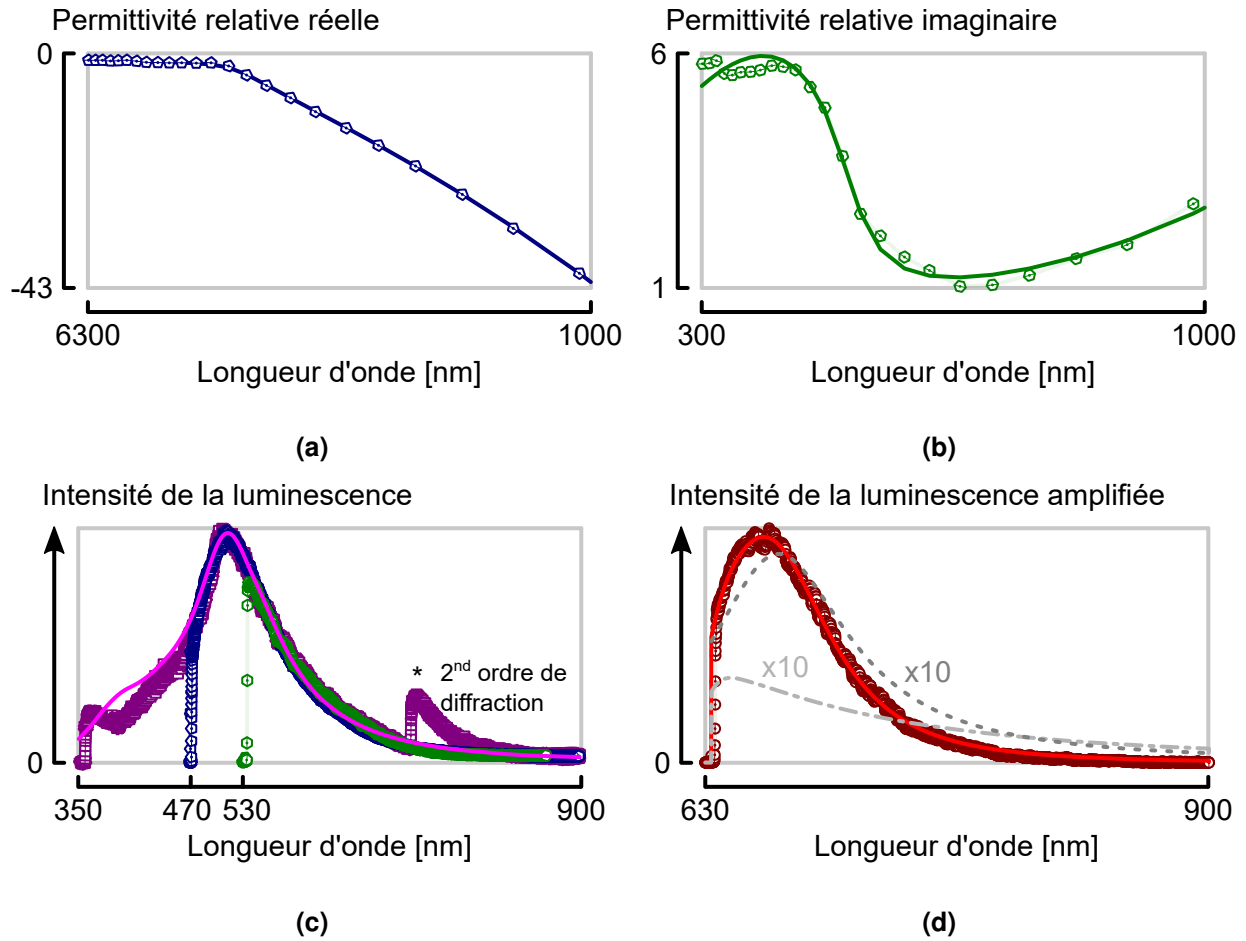
Tableau 4.1 : Comparatif du modèle de la permittivité avec la littérature.

Référence	Q	ω_g [eV]	ω_p [eV]	γ_V [THz]	γ_ℓ [THz]	μ [eV]
Johnson <i>et al.</i> [127]			9.0		10.7	
Inouye <i>et al.</i> [128]		1.7	8.2	24	68.4	
Mendoza Herrera <i>et al.</i> [129]			8.7		12.6	
Scaffardi <i>et al.</i> [124]	$2,3 \times 10^{24}$	2.1	8.55		11.0	2.5
Ce travail	$2,6 \times 10^{24}$	2.25	8.63	28	9.8	2.44

Les paramètres de ce travail sont obtenus à la suite de la régression non-linéaire de la permittivité de l'or mesurée par Johnson *et al.* [127] avec le modèle de Scaffardi *et al.* [124].

J'ai donc un modèle relativement simple, basé sur les propriétés optiques, électroniques et géométriques des pointes. Il permet de reproduire fidèlement la permittivité et la luminescence de

Figure 4.10 : Modèle de la luminescence de l'or amplifiée par la **LSPR** de la pointe.



L'ajustement du modèle de la luminescence de l'or amplifiée par la **LSPR** de la pointe est effectué en 3 étapes. Les composantes réelle (a, \oplus) et imaginaire (b, \odot) de la permittivité de l'or sont ajustées (—, —) aux données expérimentales simultanément. Les paramètres obtenus sont ensuite utilisés pour ajuster (c, —) la luminescence de l'or obtenue avec une illumination de 354,8 nm (\boxplus). La courbe obtenue permet également de modéliser la luminescence de l'or obtenue avec une illumination de 473,0 nm (\oplus) et 532,1 nm (\odot). Le modèle de luminescence calculé à 632,8 nm (d, —) $L(\omega)$ est alors multiplié par la formule 4.6 donnant la section efficace de diffusion (—) et le tout est inséré dans l'équation 4.1 et est ajusté (—) à la luminescence de l'or amplifiée par la **LSPR** de la pointe (\odot).

l'or, ainsi que la section efficace de diffusion des pointes et les paramètres utilisés pas ce modèles sont cohérents avec les observations et la littérature.

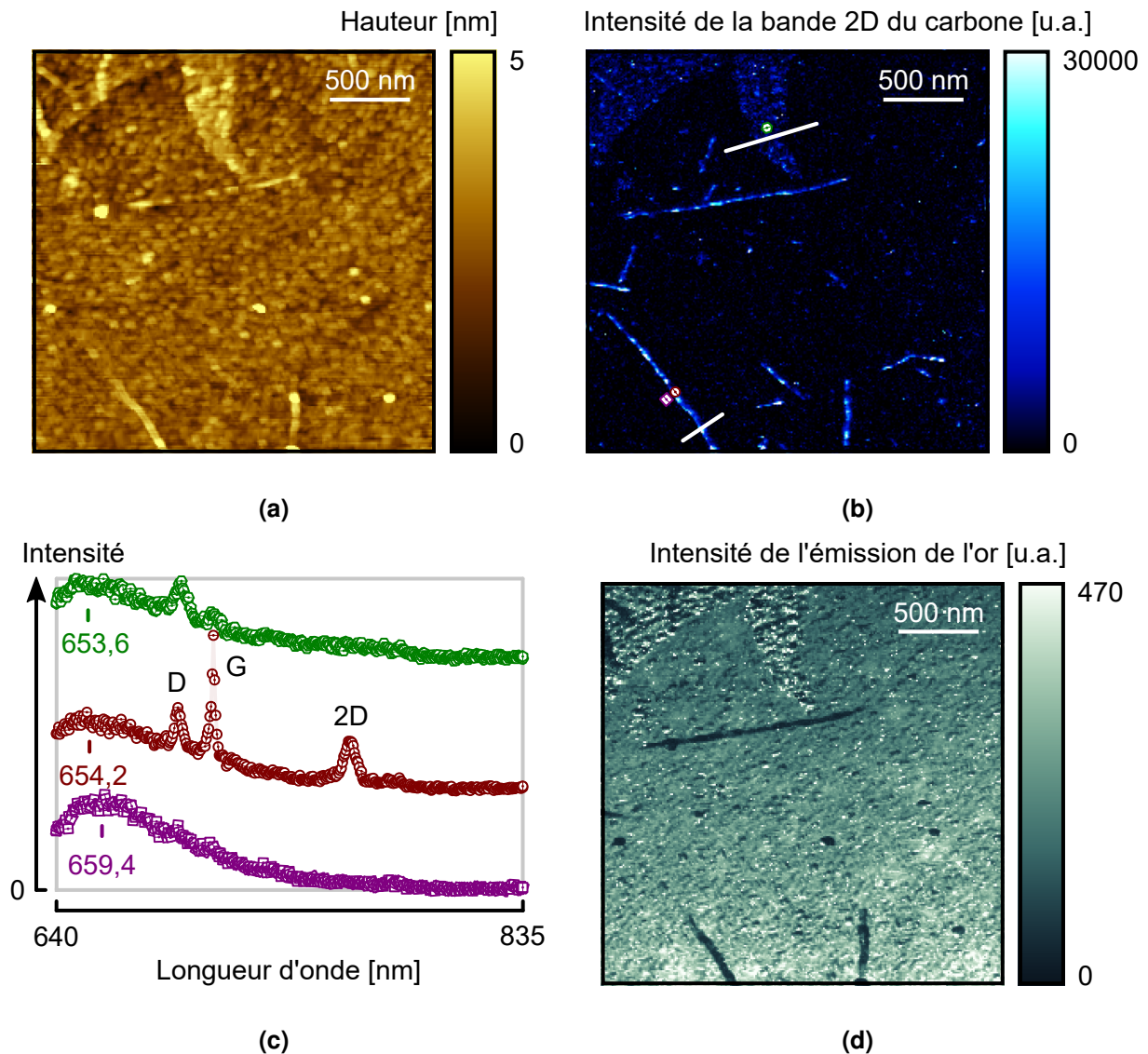
4.4 Imagerie de la permittivité des nanostructures

Maintenant que j'ai identifié l'émission des pointes en or comme la luminescence de l'or amplifiée par leur **LSPR**, que j'ai modélisé le lien entre la fréquence de l'émission et celle de la **LSPR**, et comme le facteur d'amplification $g(\lambda)$ dépend de la permittivité de l'environnement (équation 4.7, il est possible d'obtenir des informations sur la permittivité des échantillons mesurés en **TERS** en mesurant la fréquence de la luminescence amplifiée des pointes. En effet, les **SPR** ont déjà été utilisées pour mesurer les propriétés optiques de molécules et de couches minces [20, 132]. Plus récemment, la **TERS** [12] a permis d'obtenir des mesures de la permittivité résolues spatialement sur des structures ayant des dimensions de l'ordre de 30 nm. Dans ces conditions, la quantité de matière sous la pointe est assez grande pour que le décalage de la fréquence de la **LSPR** soit similaire au décalage induit par le matériau massif. Cependant, il est démontré que la luminescence amplifiée possède la résolution et la sensibilité suffisante pour mesurer quantitativement la permittivité de structures ayant une épaisseur de quelques nanomètres [133, 134].

Afin de montrer que la permittivité des nanotubes de carbone et de l'oxyde de graphène est mesurable en **TERS**, une dispersion aqueuse d'oxyde de graphène (Graphene Supermarket) est déposée, pendant une minute, sur un substrat d'or (présenté à la section 3.2) fonctionnalisé avec des dendrimères polyamidoamine de génération 4, terminés par des groupements amines (Sigma-Aldrich). L'excès de solution est retiré par enduction centrifuge. Ensuite, 100 μ l d'une solution aqueuse de nanotubes de carbones (présentée à la section 3.1) sont déposés sur l'échantillon. Après 3 minutes, l'excès de solution est également retiré par enduction centrifuge. Enfin, les échantillons sont rincés avec de l'eau distillée et sont séchés par enduction centrifuge, puis une solution acide « piranha » (60% H_2SO_4 , 30% H_2O_2) est déposée 5 s sur l'échantillon et rincée avec de l'eau distillée. Cette dernière étape permet de retirer la majorité des résidus de l'échantillon.

Mes mesures de **TERS**, visibles sur la figure 4.11, permettent de voir un ensemble de nanotubes de carbone et un feuillet d'oxyde de graphène, déposés sur les grains d'or composant le substrat. La taille apparente des objets visibles sur la topographie (figure 4.11a) est plus large qu'attendu à cause de la présence d'un apex double. Les artefacts caractéristiques de ce phénomène sont visibles sur les deux nanotubes du bas de l'image. Cela est confirmé par l'examen de la cartographie de la bande 2D du carbone (figure 4.11b) dont la résolution spatiale est nettement supérieure à celle de la topographie. Cette résolution indique également que, malgré la présence de l'apex double, seule une **LSPR** est générée. D'autre part, cette cartographie optique révèle des nanotubes de carbone invisibles sur la topographie, à cause de la mauvaise résolution due à l'apex double.

Figure 4.11 : Topographie, signal Raman et luminescence amplifiée de l'or.



La topographie (a ; 256 pixels par 256 pixels ; 10 nm par pixel) révèle quelques nanotubes de carbone et un feuillet d'oxyde de graphène déposés sur le substrat d'or. La cartographie Raman de la bande 2D du carbone (b ; 100 ms par pixel ; intégrée entre 2600 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}), mesurée simultanément, montre plus de nanotubes de carbone que la topographie et possède une meilleure résolution spatiale. Les lignes de profil traversant l'oxyde de graphène et un nanotube de carbone sont présentées sur la figure 4.12. Les marqueurs (\square , \ominus , \oplus) indiquent la position des spectres Raman de la figure (c). Ces spectres obtenus sur le substrat d'or (—), un nanotube de carbone (—) et l'oxyde de graphène (—) montrent une variation de la longueur d'onde de la luminescence amplifiée de l'or avec la position. L'amplitude de la luminescence amplifiée de l'or (d), extraite des spectres Raman, montre un contraste sombre à l'emplacement des nanotubes visible sur la topographie.

Les spectres Raman (figure 4.11c), mesurés lorsque la pointe se trouve au-dessus de l'or et au-dessus des nanostructures de carbone, montrent une nette amplification du signal Raman. En effet, si l'on compare le signal mesuré sur l'or à celui mesuré sur le nanotube de carbone, une nette augmentation du signal Raman est visible. Cette augmentation ne peut pas provenir du champ lointain à cause de la proximité des deux points (60 nm). Ces deux mesures permettent d'estimer le facteur d'amplification (g) de la LSPR à 6,5 pour la bande G du nanotube de carbone.

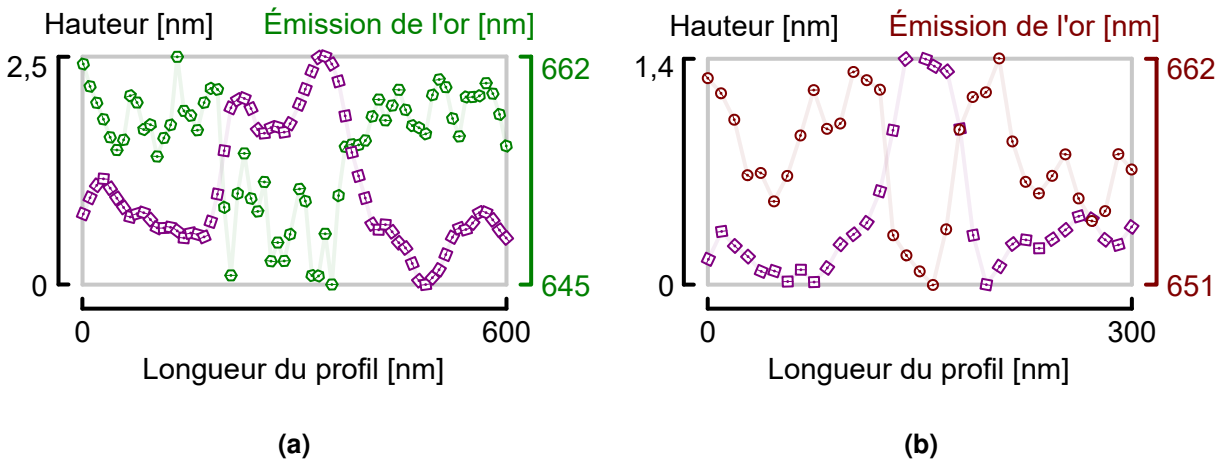
Ces spectres contiennent également le signal de la luminescence amplifiée de l'or. Dans le cas présent, il n'est pas possible d'utiliser le modèle de la luminescence amplifiée pour extraire ce signal des spectres Raman, car le modèle ne prend pas en compte le couplage des LSPR entre la pointe et le substrat d'or, ni les variations locales de la permittivité autour de la pointe causées par les nanostructures de carbones. Le problème du couplage peut être contourné en effectuant des mesures sur un substrat non métallique. Pour prendre en compte les variations locales de la permittivité, il est nécessaire de développer une expression du facteur d'amplification (g) prenant en compte à la fois la géométrie de la pointe et la distribution locale de la permittivité. La luminescence amplifiée de l'or est donc extraite de chaque spectre, après avoir soustrait le signal du champ lointain (mesuré au même endroit et dans les mêmes conditions, mais sans pointe), à l'aide d'une régression non-linéaire utilisant une distribution de Lorentz. Les bandes spectrales du carbone sont exclues de cette régression.

L'intensité de la luminescence amplifiée (figure 4.11d) montre un net contraste sombre à la position des nanotubes de carbone visible sur la topographie. Cette corrélation indique qu'une faible variation de la distance entre la pointe et le substrat induit une grande variation dans l'intensité du signal de l'or. Cela confirme, avec la résolution spatiale de l'image, que ce dernier est bien un signal de champ proche.

La longueur d'onde de la luminescence amplifiée est également corrélée à la topographie, comme cela est visible sur les profils de la figure 4.12. Ces profils montrent l'évolution de la longueur d'onde de l'émission de l'or lorsque la pointe passe au-dessus de l'oxyde de graphène (figure 4.12a) et au-dessus d'un nanotube de carbone (figure 4.12b). Un décalage vers le bleu de la longueur d'onde de la luminescence de l'or se produit lorsque la pointe traverse les nanostructures de carbone. Ce décalage est également visible sur les spectres de la figure 4.11c.

Un comportement similaire a été observé sur du perchlorate de guanine coadsorbé sur de l'or lorsque la distance entre la pointe et l'échantillon augmentait [135]. Dans cette expérience, les variations de l'intensité et de la longueur d'onde de la luminescence amplifiée ont été attribuées aux variations des propriétés de la LSPR. Dans notre cas aussi, la distance entre la pointe et le substrat d'or augmente lorsque la pointe traverse un nanotube de carbone ou l'oxyde de graphène. Cependant, la permittivité au voisinage de la pointe change également à cause de la présence des nanostructures de carbone.

Figure 4.12 : Comparaison des profils de la topographie et de la luminescence amplifiée de l'or.



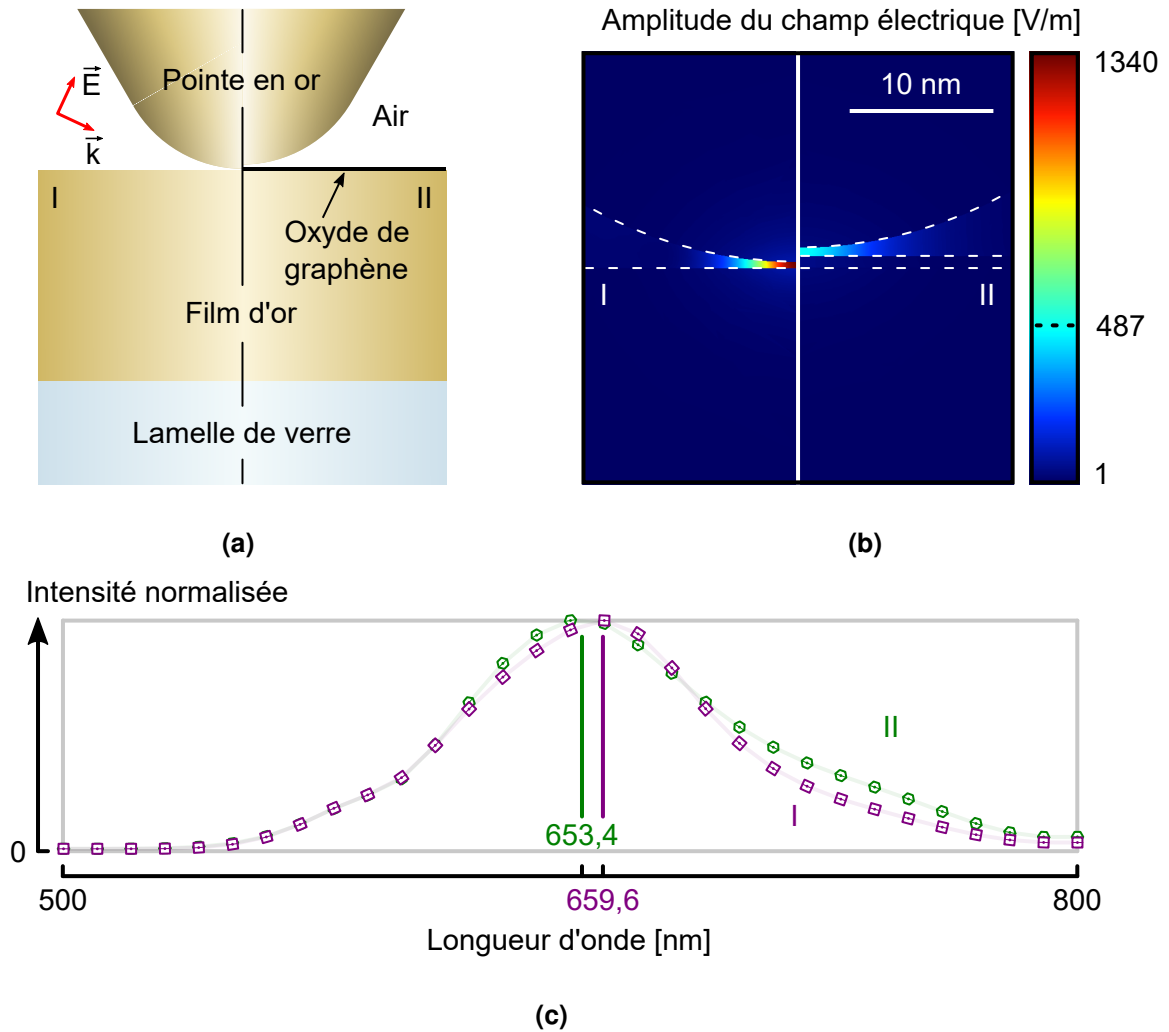
La comparaison des profils de la topographie (\square) et des profils de la position de la luminescence amplifiée de l'or au-dessus de l'oxyde de graphène (a, \odot) et d'un nanotube de carbone (b, \odot), montre la corrélation spatiale entre la position des nanostructures et le décalage vers le bleu de la longueur d'onde de l'émission de l'or. La position des profils est visible sur la figure 4.11b.

En fait, ces deux éléments (permittivité et distance entre la pointe et l'échantillon) influent sur la fréquence de la LSPR et son amplification. L'influence de la permittivité sur la LSPR est issue de la condition de continuité de la composante normale de l'induction électrique aux interfaces (équation 1.17). L'influence de la distance entre la pointe et l'échantillon sur la LSPR provient, quant à elle, du couplage entre le champ électrique au voisinage de la pointe et le champ généré dans le substrat d'or. Ce couplage peut être décrit en utilisant le modèle du couplage dipolaire [67, 136]. Les permittivités de l'or, du verre et de l'oxyde de graphène sont issues de la littérature [127, 137, 138].

Pour comprendre l'influence de la permittivité et de la distance entre la pointe et l'échantillon sur les mesures de l'émission de l'or, j'ai simulé le système expérimental. La configuration utilisée, visible sur la figure 4.13, consiste en une pointe, ayant un rayon de courbure de 30 nm et une longueur de 725 nm. Cette pointe est positionnée à 0,4 nm au-dessus d'un film d'or d'une épaisseur de 50 nm, lui-même déposé sur une lame de verre d'un micromètre.

Le feuillet d'oxyde de graphène est modélisé avec une épaisseur de 0,8 nm. Les distances entre la pointe et l'échantillon et l'épaisseur du graphène ont été déterminées en utilisant la topographie et les courbes d'approche et de retrait. La forme de la pointe est basée sur des images SEM des pointes utilisées expérimentalement. L'illumination de la pointe consiste en une onde plane électromagnétique ayant un angle d'incidence de 65° et polarisée le long de l'axe de la pointe pour correspondre à la configuration expérimentale. L'amplitude du champ électrique incidente est fixée à 1 V m^{-1} , ce qui permet une lecture directe de son amplification.

Figure 4.13 : Simulation de la distribution du champ électrique entre la pointe et l'échantillon.



Le schéma (a) indique la configuration utilisée pour simuler la distribution du champ électrique entre la pointe et l'échantillon dans le cas où la pointe se trouve directement au-dessus du substrat d'or et dans le cas où elle se trouve au-dessus de l'oxyde de graphène. Le résultat de la simulation avec une longueur d'onde incidente de 660 nm (b) montre que le champ électrique est le plus intense à l'apex de la pointe. L'intensité calculée à cet endroit pour des longueurs d'onde comprises entre 500 nm et 800 nm indique que le maximum de l'intensité (c) se décale vers le bleu lorsque la pointe se trouve au-dessus de l'oxyde de graphène (■) par rapport à sa position au-dessus de l'or (●).

Les simulations sont effectuées en résolvant les équations de Maxwell par la méthode des éléments finis, implémentée dans le logiciel JCMSuite [139]. Ce logiciel peut, entre autres, effectuer des simulations tridimensionnelles ayant une symétrie cylindrique en quelques minutes, ce qui permet d'optimiser les simulations dans des délais raisonnables (quelques jours). Avant d'effectuer les simulations du système expérimental, des simulations de nanosphères et de nanocapsules ont été effectuées et comparées aux données expérimentales des équivalents commerciaux des nano-objets (<https://www.nanopartz.com>). Cela a permis de valider les données de la permittivité de l'or, ainsi que la maîtrise du logiciel.

L'amplification maximum du champ électrique à l'apex de la pointe est obtenue en effectuant une simulation pour différentes longueurs d'onde du faisceau incident entre 500 nm et 800 nm (figure 4.13c). Les simulations montrent que la LSPR du système se situe autour de 660 nm. En comparant la longueur d'onde moyenne de la luminescence amplifiée de l'or, au-dessus du film d'or (659,4 nm) et au-dessus de l'oxyde de graphène (653,6 nm), à la longueur d'onde simulée (659,6 nm et 653,4 nm respectivement), on note que le décalage de la longueur d'onde de la LSPR est similaire dans les deux cas (5,8 nm et 6,2 nm). Si l'on ajoute, à la comparaison, la longueur d'onde moyenne au-dessus des nanotubes de carbone (654,2 nm), dont la permittivité doit être proche de celle du graphène, on note qu'elle se situe entre la valeur moyenne au-dessus du film d'or et la valeur moyenne au-dessus de l'oxyde de graphène. Qualitativement, cette position intermédiaire s'explique par la plus petite contribution des nanotubes de carbone, à la distribution de permittivité au voisinage de la pointe, par rapport à la contribution de l'oxyde de graphène. La mesure quantitative de la permittivité des nanotubes de carbone, au travers des simulations, n'a pas été réalisée ici.

Néanmoins, l'imagerie quantitative de la permittivité des nanostructures par TERS est possible à travers la luminescence amplifiée de l'or. Cela nécessite cependant une connaissance très précise des conditions de mesures, de la géométrie de la pointe et de l'échantillon [140], afin de simuler le système expérimental en ayant comme inconnue uniquement la permittivité que l'on souhaite mesurer.

Dans ce chapitre, j'ai démontré que l'émission des pointes TERS est effectivement la luminescence de l'or amplifiée par la LSPR de la pointe. Après avoir déterminé que cette émission est un champ proche optique, j'ai observé, grâce aux déformations de la pointe causées par les interactions avec l'échantillon, que l'émission est influencée par la LSPR de la pointe. Ensuite, j'ai développé un modèle analytique pour la luminescence amplifiée et je l'ai validé expérimentalement. Enfin, j'ai prouvé que la luminescence amplifiée peut être utilisée pour obtenir des cartographies quantitatives de la permittivité de l'échantillon avec une résolution nanométrique en combinant mesures expérimentales et simulations numériques.

CONCLUSION

Les pointes de **TERS**, agissant comme amplificateur optique à travers la **LSPR**, sont l'élément critique de la **TERS**, comme discuté en introduction. Le présent travail a permis d'améliorer la maîtrise de la production des pointes métallique en or grâce à l'étude de la dynamique de la gravure électrochimique des pointes et l'ajout d'un coupe-circuit. Cela a permis d'améliorer le contrôle sur le rayon de courbure et le rapport d'aspect des pointes, et a augmenté le taux de reproductibilité de la méthode : 20% des pointes ont données une amplification suffisante pour effectuer des cartographies optiques et une amplification mesurable a été obtenue avec 90% des pointes. Cela est un pas de plus vers la maîtrise complète des pointes complètement métalliques, c'est-à-dire le contrôle fin de la géométrie de la pointe et des propriétés de sa **LSPR**. Le contrôle fin de la géométrie des pointes peut être obtenue en améliorant la vitesse de réaction et la sensibilité du coupe-circuit. Le contrôle des propriétés de la **LSPR** nécessite encore une étude des propriétés des **LSPR** en fonction de la cristallinité initiale des fils d'or.

Pour caractériser les pointes produites dans ces nouvelles conditions, leurs propriétés géométriques et optiques ont été mesurées sur un échantillon de nanotubes de carbone. Ces mesures ont permis d'établir un protocole permettant de focaliser le laser à l'apex de la pointe et d'optimiser cet alignement pour maximiser l'amplification des échantillons. De plus, les données obtenues sur cet échantillon ont servi de base pour développer une méthodologie d'analyse des cartographies obtenues par **TERS**. En utilisant les nanotubes de carbone comme marqueurs permettant de confirmer la présence d'une amplification, la **TERS** sur des matériaux ayant un signal de champ lointain important est envisageable. La séparation des contributions de champ proche et de champ lointain, en **SFM**, reste tout de même un défi dans ces conditions.

L'analyse des cartographies obtenues par **TERS** sur les nanotubes de carbone a révélé la présence d'une large bande d'émission qui a été identifiée comme provenant de l'or composant les pointes. L'hypothèse stipulant que cette émission est la luminescence de l'or amplifiée par la **LSPR** de la pointe a alors été avancée. Le lien entre la luminescence amplifiée de l'or et la **LSPR** qui l'amplifie a été prouvé expérimentalement et explicité théoriquement comme le produit entre la luminescence de l'or et de la section efficace de diffusion de la pointe. De plus, les paramètres du modèle obtenu sont cohérents avec la littérature et la géométrie des pointes observée par **SEM**. La luminescence amplifiée de l'or peut donc être utilisée pour caractériser la **LSPR** des pointes *in situ*. Cette caractérisation peut être utilisée pour optimiser les propriétés de la **LSPR** pour un échantillon précis. D'un autre côté, ce lien exclut fondamentalement la possibilité de mesurer la température de l'échantillon située dans le champ proche optique ainsi que la possibilité de créer une base de données standard pour la **TERS**.

Grâce à la luminescence amplifiée de l'or, la **TERS** est capable de mesurer la permittivité de l'environnement immédiat de la pointe avec une résolution spatiale inférieure à 10 nm. Pour ce faire, la fréquence de la **LSPR** mesurée à travers la luminescence amplifiée de l'or permet d'obtenir une valeur de la permittivité de l'environnement immédiat de la pointe lorsque les mesures sont appuyées par les simulations par éléments finis du système pointe-échantillon. Cela ouvre la porte aux mesures quantitatives de la permittivité des nano-objets et des molécules avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre.

Perspectives

La **TERS** doit encore être améliorée pour pouvoir être utilisée comme une méthode d'analyse ordinaire telle que la spectroscopie Raman ou l'**AFM**. La fabrication de pointes fiables est toujours le plus grand frein à la démocratisation de la **TERS**. La méthode de gravure électrochimique utilisée dans ce travail peut être améliorée en automatisant les étapes manuelles (découpe du fil d'or ; immersion et retrait des pointes gravées ; découpe et collage). Cela minimisera le taux de pointes abimées lors de la manipulation de pointe et augmentera suffisamment leur reproductibilité pour permettre un contrôle fin de la géométrie des pointes.

Ces pointes optimisées pourront alors fournir une amplification suffisante pour discerner les contributions de champ proche de celle de champ lointain sur des échantillons massifs. Cela pourrait ainsi permettre l'étude des domaines ferroélectriques dans les matériaux en cartographiant les contraintes, présentes à l'échelle nanométrique, au niveau de ces domaines.

Enfin, les mesures quantitatives de la permittivité des nanostructures peuvent être améliorée, principalement du côté des simulations en reproduisant plus fidèlement le système expérimental (géométrie de la pointe, couche d'eau et d'adsorbats sur la pointe et l'échantillon...). Cette méthode pourrait alors être utilisée pour rechercher de nouveaux matériaux pour fabriquer des dispositifs optiques ultras compacts.

RÉFÉRENCES

- [1] Friedrich, W., Knipping, P. et Laue, M. (1913), *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Annalen der Physik, **346** (10) : 971–988, DOI : [10.1002/andp.19133461004](https://doi.org/10.1002/andp.19133461004).
- [2] Von Ardenne, M., *Improvements in electron microscopes*. Brevet anglais numéro 511204.
- [3] Knoll, M. et Ruska, E. (1932), *Das elektronenmikroskop*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, **5** (5) : 318–339, DOI : [10.1007/BF01342199](https://doi.org/10.1007/BF01342199).
- [4] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. et Weibel, E. (1982), *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters, **40** (2) : 930–934, DOI : [10.1063/1.92999](https://doi.org/10.1063/1.92999).
- [5] Binnig, G., Quate, C. F. et Gerber, C. (1986), *Atomic force microscope*. Physical review letters, **56** (9) : 178–180, DOI : [10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930).
- [6] Vilarinho, P. M., Rosenwaks, Y. et Kingon, A. (2005), *Scanning Probe Microscopy : Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials*, volume 186. Springer Science & Business Media, ISBN: [978-1-402-03017-8](https://doi.org/10.1007/978-1-402-03017-8).
- [7] Wessel, J. (1985), *Surface-enhanced optical microscopy*. Journal of the Optical Society of America B, **2** (9) : 1538–1541, DOI : [10.1364/JOSAB.2.001538](https://doi.org/10.1364/JOSAB.2.001538).
- [8] Stöckle, R. M., Suh, Y. D., Deckert, V. et Zenobi, R. (2000), *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy*. Chemical Physics Letters, **318** (1) : 131–136, DOI : [10.1016/S0009-2614\(99\)01451-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01451-7).
- [9] Hayazawa, N., Inouye, Y., Sekkat, Z. et Kawata, S. (2000), *Metallized tip amplification of near-field Raman scattering*. Optics Communications, **183** (1) : 333–336, DOI : [10.1016/S0030-4018\(00\)00894-4](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00894-4).
- [10] Anderson, M. S. (2000), *Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope*. Applied Physics Letters, **76** (21) : 3130–3132, DOI : [10.1063/1.126546](https://doi.org/10.1063/1.126546).
- [11] Zhang, R., Zhang, Y., Dong, Z., Jiang, S., Zhang, C., Chen, L., Zhang, L. et al. (2013), *Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering*. Nature, **498** (7452) : 82–86, DOI : [10.1038/nature12151](https://doi.org/10.1038/nature12151).
- [12] Nicklaus, M. (2013), *Tip-enhanced Raman spectroscopy for nanoelectronics*. Thèse de doctorat, Institut national de la recherche scientifique.

- [13] Kumar, N., Stephanidis, B., Zenobi, R., Wain, A. et Roy, D. (2015), *ENanoscale mapping of catalytic activity using tip-enhanced Raman spectroscopy*. *Nanoscale*, **7** (16) : 7133–7137, DOI : [10.1039/C4NR07441F](https://doi.org/10.1039/C4NR07441F).
- [14] Bailo, E. et Deckert, V. (2008), *Tip-enhanced Raman spectroscopy of single RNA strands : Towards a novel direct-sequencing method*. *Angewandte Chemie International Edition*, **47** (9) : 1658–1661, DOI : [10.1002/anie.200704054](https://doi.org/10.1002/anie.200704054).
- [15] Huang, T.-X., Huang, S.-C., Li, M.-H., Zeng, Z.-C., Wang, X. et Ren, B. (2015), *Tip-enhanced Raman spectroscopy : tip-related issues*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407** (27) : 8177–8195, DOI : [10.1007/s00216-015-8968-8](https://doi.org/10.1007/s00216-015-8968-8).
- [16] Roy, D., Williams, C. M. et Mingard, K. (2010), *Single-crystal gold tip for tip-enhanced Raman spectroscopy*. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **28** (3) : 631–634, DOI : [10.1116/1.3425630](https://doi.org/10.1116/1.3425630).
- [17] Lin, K.-Q., Yi, J., Zhong, J.-H., Hu, S., Liu, B.-J., Liu, J.-Y., Zong, C. et al. (2017), *Plasmonic photoluminescence for recovering native chemical information from surface-enhanced Raman scattering*. *Nature Communications*, **8** : 14 891 1–9, DOI : [10.1038/ncomms14891](https://doi.org/10.1038/ncomms14891).
- [18] Lidgi-Guigui, N., Chapelle, M. L. d. I. et Gucciardi, P. G. (éditeurs) (2015), *Handbook of Enhanced Spectroscopy*. Taylor & Francis, ISBN: [978-9-814-61332-3](https://doi.org/10.1080/978-9-814-61332-3).
- [19] Chen, C., Hayazawa, N. et Kawata, S. (2014), *A 1.7 nm resolution chemical analysis of carbon nanotubes by tip-enhanced Raman imaging in the ambient*. *Nature communications*, **5** (3312) : 1–5, DOI : [10.1038/ncomms4312](https://doi.org/10.1038/ncomms4312).
- [20] Willets, K. A. et Van Duyne, R. P. (2007), *Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing*. *Annual Review of Physical Chemistry*, **58** : 267–297, DOI : [10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607).
- [21] Weber, W. H. et Merlin, R. (éditeurs) (2000), *Raman Scattering in Materials Science*. Springer, ISBN: [978-3-540-67223-4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-67223-4).
- [22] McCreery, R. L. (2000), *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, volume 157 de *CHemical Analysis*. John Wiley & Sons Ltd, ISBN: [978-0-471-25287-0](https://doi.org/10.1002/978-0-471-25287-0).
- [23] Lawson, E. E., Barry, B. W., Williams, A. C. et Edwards, H. G. M. (1997), *Biomedical Applications of Raman Spectroscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy*, **28** (2) : 111–117, DOI : [10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199702\)28:2/3<111::AID-JRS87>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199702)28:2/3<111::AID-JRS87>3.0.CO;2-Z).
- [24] Long, D. A. (2001), *The Raman Effect : A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons Ltd, ISBN: [978-0-471-49028-9](https://doi.org/10.1002/978-0-471-49028-9).

- [25] Flügge, S. (éditeur) (1964), *Spectroscopy I*, volume XXVII de *Encyclopedia of physics*. Springer, ISBN: [978-3-540-03153-6](#).
- [26] Dragoman, D. et Dragoman, M. (2002), *Optical Characterization of Solids*. Springer, ISBN: [978-3-540-41803-0](#).
- [27] Kip, B. J. et Meier, R. J. (1990), *Determination of the Local Temperature at a Sample during Raman Experiments Using Stokes and Anti-Stokes Raman Bands*. *Applied Spectroscopy*, **44** (4) : 707–711.
- [28] Hart, T. R., Aggarwal, R. L. et Lax, B. (1970), *Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon*. *Physical Review B*, **1** : 638–642, DOI : [10.1103/PhysRevB.1.638](#).
- [29] Svelto, O. (2010), *Principles of lasers*. Springer, ISBN: [978-1-441-91301-2](#).
- [30] Zoubir, A. (éditeur) (2012), *Raman imaging : techniques and applications*, volume 168 de *Springer Series in Optical Sciences*. Springer, ISBN: [978-3-642-43259-0](#).
- [31] Lewis, I. R. et Edwards, H. (éditeurs) (2001), *Handbook of Raman Spectroscopy : From the Research Laboratory to the Process Line*, volume 28 de *Practical Spectroscopy*. CRC Press, ISBN: [978-0-8247-0557-2](#).
- [32] Saloman, E. B. et Sansonetti, C. J. (2004), *Wavelengths, Energy Level Classifications, and Energy Levels for the Spectrum of Neutral Neon*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **33** (4) : 1113–1158, DOI : [10.1063/1.1797771](#).
- [33] Hirsch, A. (2010), *The era of carbon allotropes*. *Nature materials*, **9** (1) : 868–871, DOI : [10.1038/nmat2885](#).
- [34] Ni, Z., Wang, Y., Yu, T. et Shen, Z. (2008), *Raman spectroscopy and imaging of graphene*. *Nano Research*, **1** (4) : 273–291, DOI : [10.1007/s12274-008-8036-1](#).
- [35] Ferrari, A. C. et Basko, D. M. (2013), *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. *Nature Nanotechnology*, **8** (4) : 235–246, DOI : [10.1038/NNANO.2013.46](#).
- [36] De Juan, F., Politano, A., Chiarello, G. et Fertig, H. A. (2015), *Symmetries and selection rules in the measurement of the phonon spectrum of graphene and related materials*. *Carbon*, **85** : 225–232, DOI : [10.1016/j.carbon.2014.12.105](#).
- [37] Maultzsch, J., Reich, S., Thomsen, C., Requardt, H. et Ordejón, P. (2004), *Phonon Dispersion in Graphite*. *Physical Review Letters*, **92** (7) : 075 501 1–4, DOI : [10.1103/PhysRevLett.92.075501](#).

- [38] Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S. et Casiraghi, C. (2012), *Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy*. Nano Letters, **12** (8) : 3925–3930, DOI : [10.1021/nl300901a](https://doi.org/10.1021/nl300901a).
- [39] Cançado, L., Jorio, A., Ismach, A., Joselevich, E., Hartschuh, A. et Novotny, L. (2008), *Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite*. Physical review B, **77** (24) : 245 408 1–9, DOI : [10.1103/PhysRevB.77.245408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.245408).
- [40] Haugstad, G. (éditeur) (2012), *Atomic force microscopy : understanding basic modes and advanced applications*. John Wiley & Sons, ISBN: [978-0-470-63882-8](https://doi.org/10.1002/9780470638828).
- [41] Gan, Y. (2009), *Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy*. Surface Science Reports, **64** (3) : 99–121, DOI : [10.1016/j.surfrep.2008.12.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.12.001).
- [42] Ruiter, A., van der Werf, K., Veerman, J., Garcia-Parajo, M., Rensen, W. et van Hulst, N. (1998), *Tuning fork shear-force feedback*. Ultramicroscopy, **71** (2) : 149–157, DOI : [10.1016/S0304-3991\(97\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(97)00111-3).
- [43] Gould, S. A. C., Burke, K. et Hansma, P. K. (1989), *Simple theory for the atomic-force microscope with a comparison of theoretical and experimental images of graphite*. Physical Review B, **40** (8) : 5363–5366, DOI : [10.1103/PhysRevB.40.5363](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.5363).
- [44] Zitzler, L., Herminghaus, S. et Mugele, F. (2002), *Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy*. Physical Review B, **66** (15) : 155 436 1–8, DOI : [10.1103/PhysRevB.66.155436](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155436).
- [45] Giessibl, F. J. (2000), *Atomic resolution on Si (111)-(7× 7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork*. Applied Physics Letters, **76** (1) : 1470–1472, DOI : [10.1063/1.126067](https://doi.org/10.1063/1.126067).
- [46] Varenberg, M., Etsion, I. et Halperin, G. (2003), *Crosstalk problems in scanning-by-probe atomic force microscopy*. Review of scientific instruments, **74** (7) : 3569–3571, DOI : [10.1063/1.1581357](https://doi.org/10.1063/1.1581357).
- [47] Tsai, D. P. et Lu, Y. Y. (1998), *Tapping-mode tuning fork force sensing for near-field scanning optical microscopy*. Applied physics letters, **73** (19) : 2724–2726, DOI : [10.1063/1.122558](https://doi.org/10.1063/1.122558).
- [48] Ruiter, A., Veerman, J., Van Der Werf, K. et Van Hulst, N. (1997), *Dynamic behavior of tuning fork shear-force feedback*. Applied physics letters, **71** (1) : 28–30, DOI : [10.1063/1.119482](https://doi.org/10.1063/1.119482).
- [49] Yu, J., Saito, Y., Ichimura, T., Kawata, S. et Verma, P. (2013), *Far-field free tapping-mode tip-enhanced Raman microscopy*. Applied Physics Letters, **102** (12) : 123 110 1–4, DOI : [10.1063/1.4799496](https://doi.org/10.1063/1.4799496).

- [50] Bailo, E. et Deckert, V. (2008), *Tip-enhanced Raman scattering*. Chemical Society Reviews, **37** (51) : 921–930, DOI : [10.1039/B705967C](https://doi.org/10.1039/B705967C).
- [51] Nicklaus, M., Nauenheim, C., Krayev, A., Gavriluk, V., Belyaev, A. et Ruediger, A. (2012), *Note : Tip enhanced Raman spectroscopy with objective scanner on opaque samples*. Review of Scientific Instruments, **83** (6) : 066 120 1–3, DOI : [10.1063/1.4725528](https://doi.org/10.1063/1.4725528).
- [52] Grober, R. D., Acimovic, J., Schuck, J., Hessman, D., Kindlemann, P. J., Hespanha, J., Morse, A. S. et al. (2000), *Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks*. Review of Scientific Instruments, **71** (7) : 2776–2780, DOI : [10.1063/1.1150691](https://doi.org/10.1063/1.1150691).
- [53] Le Ru, E. et Etchefoing, P. (2008), *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Elsevier, ISBN: [978-0-444-52779-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52779-0).
- [54] Fricker, H. (1989), *Why does charge concentrate on points ?* Physics Education, **24** (3) : 157–161, DOI : [10.1088/0031-9120/24/3/309](https://doi.org/10.1088/0031-9120/24/3/309).
- [55] Yang, Z., Aizpurua, J. et Xu, H. (2009), *Electromagnetic field enhancement in TERS configurations*. Journal of Raman Spectroscopy, **40** (10) : 1343–1348, DOI : [10.1002/jrs.2429](https://doi.org/10.1002/jrs.2429).
- [56] Thomas, S., Wachter, G., Lemell, C., Burgdörfer, J. et Hommelhoff, P. (2015), *Large optical field enhancement for nanotips with large opening angles*. New Journal of Physics, **17** (6) : 063 010 1–17, DOI : [10.1088/1367-2630/17/6/063010](https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/6/063010).
- [57] Downes, A., Salter, D. et Elfick, A. (2006), *Simulations of atomic resolution tip-enhanced optical microscopy*. Optics Express, **14** (23) : 11 324–11 329, DOI : [10.1364/OE.14.011324](https://doi.org/10.1364/OE.14.011324).
- [58] Issa, N. A. et Guckenberger, R. (2006), *Optical Nanofocusing on Tapered Metallic Waveguides*. Plasmonics, **2** (1) : 31–37, DOI : [10.1007/s11468-006-9022-7](https://doi.org/10.1007/s11468-006-9022-7).
- [59] Angulo, A. M., Noguez, C. et Schatz, G. C. (2011), *Electromagnetic Field Enhancement for Wedge-Shaped Metal Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry Letters, **2** (16) : 1978–1983, DOI : [10.1021/jz200825g](https://doi.org/10.1021/jz200825g).
- [60] Knoll, W. (1998), *Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves*. Annual Review of Physical Chemistry, **49** (1) : 569–638, DOI : [10.1146/annurev.physchem.49.1.569](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.49.1.569).
- [61] Dab, C., Kolhatkar, G., Plathier, J., Thomas, R. et Ruediger, A. (2016), *Dependence of Apertureless Scanning Near-Field Spectroscopy on Nanoscale Refractive Index Changes*. Plasmonics, **En ligne** : 1–8, DOI : [10.1007/s11468-016-0488-7](https://doi.org/10.1007/s11468-016-0488-7).
- [62] Gunnarsson, L., Rindzevicius, T., Prikulis, J., Kasemo, B., Käll, M., Zou, S. et Schatz, G. C. (2005), *Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs : experimental observations of strong interparticle interactions*. The Journal of Physical Chemistry B, **109** (3) : 1079–1087, DOI : [10.1021/jp049084e](https://doi.org/10.1021/jp049084e).

- [63] Le Ru, E., Etchegoin, P. et Meyer, M. (2006), *Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection*. The Journal of chemical physics, **125** (20) : 204 701, DOI : [10.1063/1.2390694](https://doi.org/10.1063/1.2390694).
- [64] Draine, B. T. et Flatau, P. J. (1994), *Discrete-dipole approximation for scattering calculations*. Journal of the Optical Society of America A, **11** (4) : 1491–1499, DOI : [10.1364/JOSAA.11.001491](https://doi.org/10.1364/JOSAA.11.001491).
- [65] Draine, B. T. et Flatau, P. J. (2008), *Discrete-dipole approximation for periodic targets : theory and tests*. Journal of the Optical Society of America A, **25** (11) : 2693–2703, DOI : [10.1364/JOSAA.25.002693](https://doi.org/10.1364/JOSAA.25.002693).
- [66] Flatau, P. et Draine, B. (2012), *Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids*. Optics express, **20** (2) : 1247–1252, DOI : [10.1364/OE.20.001247](https://doi.org/10.1364/OE.20.001247).
- [67] Jeans, J. H. (2009), *The mathematical theory of electricity and magnetism*. Cambridge University Press, ISBN: [978-1-108-00561-6](https://doi.org/10.1017/9781108005616).
- [68] Lombardi, J. R., Birke, R. L., Lu, T. et Xu, J. (1986), *Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy : Herzberg–Teller contributions*. The Journal of Chemical Physics, **84** (8) : 4174–4180, DOI : [10.1063/1.450037](https://doi.org/10.1063/1.450037).
- [69] Zheng, J., Zhou, C., Yu, M. et Liu, J. (2012), *Different sized luminescent gold nanoparticles*. Nanoscale, **4** (14) : 4073–4083, DOI : [10.1039/C2NR31192E](https://doi.org/10.1039/C2NR31192E).
- [70] Zheng, J., Ding, Y., Tian, B., Wang, Z. L. et Zhuang, X. (2008), *Luminescent and Raman active silver nanoparticles with polycrystalline structure*. Journal of the American Chemical Society, **130** (32) : 10 472–10 473, DOI : [10.1021/ja803302p](https://doi.org/10.1021/ja803302p).
- [71] Boyd, G., Yu, Z. et Shen, Y. (1986), *Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces*. Physical Review B, **33** (12) : 7923–7936, DOI : [10.1103/PhysRevB.33.7923](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7923).
- [72] Blum, C., Opilik, L., Atkin, J. M., Braun, K., Kämmer, S. B., Kravtsov, V., Kumar, N. et al. (2014), *Tip-enhanced Raman spectroscopy – an interlaboratory reproducibility and comparison study*. Journal of Raman Spectroscopy, **45** (1) : 22–31, DOI : [10.1002/jrs.4423](https://doi.org/10.1002/jrs.4423).
- [73] Cançado, L. G., Reina, A., Kong, J. et Dresselhaus, M. S. (2009), *Mechanism of near-field Raman enhancement in one-dimensional systems*. Physical review letters, **103** (18) : 186 101 1–4, DOI : [10.1103/PhysRevLett.103.186101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.186101).
- [74] Hartschuh, A. (2008), *Tip-enhanced near-field optical microscopy*. Angewandte Chemie International Edition, **47** (43) : 8178–8191, DOI : [10.1002/anie.200801605](https://doi.org/10.1002/anie.200801605).

- [75] Poborchii, V., Tada, T., Kanayama, T. et Geshev, P. (2009), *Optimization of tip material and shape for near-UV TERS in Si structures*. Journal of Raman Spectroscopy, **40** (10) : 1377–1385, DOI : [10.1002/jrs.2417](https://doi.org/10.1002/jrs.2417).
- [76] Taguchi, A., Hayazawa, N., Furusawa, K., Ishitobi, H. et Kawata, S. (2009), *Deep-UV tip-enhanced Raman scattering*. Journal of Raman Spectroscopy, **40** (9) : 1324–1330, DOI : [10.1002/jrs.2287](https://doi.org/10.1002/jrs.2287).
- [77] Kumar, N., Spencer, S. J., Imbraguglio, D., Rossi, A. M., Wain, A. J., Weckhuysen, B. M. et Roy, D. (2016), *Extending the plasmonic lifetime of tip-enhanced Raman spectroscopy probes*. Physical Chemistry Chemical Physics, **18** (19) : 13 710–13 716, DOI : [10.1039/c6cp01641c](https://doi.org/10.1039/c6cp01641c).
- [78] Xue, L., Li, W., Hoffmann, G. G., Goossens, J. G. P., Loos, J. et de With, G. (2011), *High-Resolution Chemical Identification of Polymer Blend Thin Films Using Tip-Enhanced Raman Mapping*. Macromolecules, **44** (8) : 2852–2858, DOI : [10.1021/ma101651r](https://doi.org/10.1021/ma101651r).
- [79] Stadler, J., Schmid, T., Opilik, L., Kuhn, P., Dittrich, P. S. et Zenobi, R. (2011), *Tip-enhanced Raman spectroscopic imaging of patterned thiol monolayers*. Beilstein Journal of Nanotechnology, **2** : 509–515, DOI : [10.3762/bjnano.2.55](https://doi.org/10.3762/bjnano.2.55).
- [80] Babar, S. et Weaver, J. H. (2015), *Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited*. Applied Optics, **54** (3) : 477–481, DOI : [10.1364/AO.54.000477](https://doi.org/10.1364/AO.54.000477).
- [81] Palik, E. D. (éditeur) (1985), *Handbook of Optical Constants of Solids*, volume I. Academic Press, ISBN: [978-0-125-44420-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-125-44420-0).
- [82] Wang, H., Tian, T., Zhang, Y., Pan, Z., Wang, Y. et Xiao, Z. (2008), *Sequential Electrochemical Oxidation and Site-Selective Growth of Nanoparticles onto AFM Probes*. Langmuir, **24** (16) : 8918–8922, DOI : [10.1021/la800380p](https://doi.org/10.1021/la800380p).
- [83] Umakoshi, T., aki Yano, T., Saito, Y. et Verma, P. (2012), *Fabrication of Near-Field Plasmonic Tip by Photoreduction for Strong Enhancement in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. Applied Physics Express, **5** (5) : 052 001 1–3, DOI : [10.1143/APEX.5.052001](https://doi.org/10.1143/APEX.5.052001).
- [84] Vakarelski, I. U., et Higashitani, K. (2006), *Single-Nanoparticle-Terminated Tips for Scanning Probe Microscopy*. Langmuir, **22** (7) : 2931–2934, DOI : [10.1021/la0528145](https://doi.org/10.1021/la0528145).
- [85] Deckert, V., Deckert-Gaudig, T., Diegel, M., Gotz, I., Langeluddecke, L., Schneidewind, H., Sharma, G. et al. (2015), *Spatial resolution in Raman spectroscopy*. Faraday Discussions, **177** (0) : 9–20, DOI : [10.1039/c5fd90014j](https://doi.org/10.1039/c5fd90014j).
- [86] Asghari-Khiavi, M., Wood, B. R., Hojati-Talemi, P., Downes, A., McNaughton, D. et Mechler, A. (2012), *Exploring the origin of tip-enhanced Raman scattering; preparation of efficient*

- TERS probes with high yield*. Journal of Raman Spectroscopy, **43** (2) : 173–180, DOI : [10.1002/jrs.3021](https://doi.org/10.1002/jrs.3021).
- [87] Kharintsev, S. S., Hoffmann, G. G., Fishman, A. I. et Salakhov, M. K. (2013), *Plasmonic optical antenna design for performing tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy*. Journal of Physics D : Applied Physics, **46** (14) : 145 501 1–9, DOI : [10.1088/0022-3727/46/14/145501](https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/14/145501).
- [88] Umakoshi, T., Saito, Y. et Verma, P. (2016), *Highly efficient plasmonic tip design for plasmon nanofocusing in near-field optical microscopy*. Nanoscale, **8** (10) : 5634–5640, DOI : [10.1039/c5nr08548a](https://doi.org/10.1039/c5nr08548a).
- [89] Bao, W., Borys, N. J., Ko, C., Suh, J., Fan, W., Thron, A., Zhang, Y. et al. (2015), *Visualizing nanoscale excitonic relaxation properties of disordered edges and grain boundaries in monolayer molybdenum disulfide*. Nature Communications, **6** (7993) : 1–25, DOI : [10.1038/ncomms8993](https://doi.org/10.1038/ncomms8993).
- [90] De Angelis, F., Das, G., Candeloro, P., Patrini, M., Galli, M., Bek, A., Lazzarino, M. et al. (2010), *Nanoscale chemical mapping using three-dimensional adiabatic compression of surface plasmon polaritons*. Nature Nanotechnology, **5** (1) : 67–72, DOI : [10.1038/NNANO.2009.348](https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.348).
- [91] Farahani, J. N., Pohl, D. W., Eisler, H.-J. et Hecht, B. (2005), *Single Quantum Dot Coupled to a Scanning Optical Antenna : A Tunable Superemitter*. Physical Review Letters, **95** : 017 402 1–4, DOI : [10.1103/PhysRevLett.95.017402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.017402).
- [92] Weber-Bargioni, A., Schwartzberg, A., Cornaglia, M., Ismach, A., Urban, J. J., Pang, Y., Gordon, R. et al. (2011), *Hyperspectral Nanoscale Imaging on Dielectric Substrates with Coaxial Optical Antenna Scan Probes*. Nano Letters, **11** (3) : 1201–1207, DOI : [10.1021/nl104163m](https://doi.org/10.1021/nl104163m).
- [93] Meng, L., Huang, T., Wang, X., Chen, S., Yang, Z. et Ren, B. (2015), *Gold-coated AFM tips for tip-enhanced Raman spectroscopy : theoretical calculation and experimental demonstration*. Optics Express, **23** (11) : 13 804–13 813, DOI : [10.1364/OE.23.013804](https://doi.org/10.1364/OE.23.013804).
- [94] Demming, A. L., Festy, F. et Richards, D. (2005), *Plasmon resonances on metal tips : Understanding tip-enhanced Raman scattering*. The Journal of Chemical Physics, **122** (18) : 184 716 1–7, DOI : [10.1063/1.1896356](https://doi.org/10.1063/1.1896356).
- [95] Wang, Y., Plouraboue, F. et Chang, H.-C. (2013), *Broadband converging plasmon resonance at a conical nanotip*. Optics Express, **21** (5) : 6609–6617, DOI : [10.1364/OE.21.006609](https://doi.org/10.1364/OE.21.006609).
- [96] Fleischmann, M., Hendra, P. et McQuillan, A. (1974), *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chemical Physics Letters, **26** (2) : 163–166, DOI : [10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).

- [97] Tsang, J. C., Kirtley, J. R. et Bradley, J. A. (1979), *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Surface Plasmons*. Physical Review Letters, **43** (11) : 772–775, DOI : [10.1103/PhysRevLett.43.772](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.772).
- [98] Awada, C., Plathier, J., Dab, C., Charra, F., Douillard, L. et Ruediger, A. (2016), *High resolution scanning near field mapping of enhancement on SERS substrates : comparison with photoemission electron microscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, **18** (14) : 9405–9411, DOI : [10.1039/c5cp08015k](https://doi.org/10.1039/c5cp08015k).
- [99] Kolhatkar, G., Plathier, J., Pignolet, A. et Ruediger, A. (2017), *Effect of the gold crystallinity on the enhanced luminescence signal of scanning probe tips in apertureless near-field optical microscopy*. Optics Express, **25** (21) : 25 929–25 937, DOI : [10.1364/OE.25.025929](https://doi.org/10.1364/OE.25.025929).
- [100] Vasconcelos, T. L., Archanjo, B. S., Fragneaud, B., Oliveira, B. S., Riikonen, J., Li, C., Ribeiro, D. S. et al. (2015), *Tuning Localized Surface Plasmon Resonance in Scanning Near-Field Optical Microscopy Probes*. ACS Nano, **9** (6) : 6297–6304, DOI : [10.1021/acsnano.5b01794](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01794).
- [101] Williams, C. et Roy, D. (2008), *Fabrication of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B, **26** (5) : 1761–1764, DOI : [10.1116/1.2981078](https://doi.org/10.1116/1.2981078).
- [102] Lingane, J. J. (1962), *Standard potentials of half-reactions involving + 1 and + 3 gold in chloride medium*. Journal of Electroanalytical Chemistry, **4** (6) : 332–342, DOI : [10.1016/0022-0728\(62\)80079-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(62)80079-5).
- [103] Jobbins, M. M., Raigoza, A. F. et Kandel, S. A. (2012), *Note : Circuit design for direct current and alternating current electrochemical etching of scanning probe microscopy tips*. Review of Scientific Instruments, **83** (3) : 036 105 1–4, DOI : [10.1063/1.3695001](https://doi.org/10.1063/1.3695001).
- [104] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. et Jorio, A. (2005), *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics reports, **409** (2) : 47–99, DOI : [10.1016/j.physrep.2004.10.006](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006).
- [105] Maruyama, S., *Kataura plot by S. Maruyama*. URL <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>, Internet Archive : <http://web.archive.org>. Consulté le 21 sept. 2016.
- [106] Kawashima, Y. et Katagiri, G. (1999), *Observation of the out-of-plane mode in the Raman scattering from the graphite edge plane*. Physical Review B, **59** (1) : 62–64, DOI : [10.1103/PhysRevB.59.62](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.62).
- [107] Cole, R. W., Jinadasa, T. et Brown, C. M. (2001), *Measuring and interpreting point spread functions to determine confocal microscope resolution and ensure quality control*. Nature protocols, **6** (12) : 1929–1941, DOI : [10.1038/nprot.2011.407](https://doi.org/10.1038/nprot.2011.407).

- [108] Nasse, M. J. et Woehl, J. C. (2010), *Realistic modeling of the illumination point spread function in confocal scanning optical microscopy*. Journal of the Optical Society of America A, **27** (2) : 295–302, DOI : [10.1364/JOSAA.27.000295](https://doi.org/10.1364/JOSAA.27.000295).
- [109] Dequivre, T., Al Alam, E., Plathier, J., Ruediger, A., Brisard, G. et Charlebois, S. (2015), *Electrografted P4VP as Dielectric in High Aspect Ratio TSV : Surface Preparation and Thermomechanical Consideration*. ECS Transactions, **69** (6) : 91–97, DOI : [10.1149/06906.0091ecst](https://doi.org/10.1149/06906.0091ecst).
- [110] Corbellini, L., Plathier, J., Lacroix, C., Harnagea, C., Ménard, D. et Pignolet, A. (2016), *Hysteresis loops revisited : An efficient method to analyze ferroic materials*. Journal of Applied Physics, **120** (12) : 124 101 1–8, DOI : [10.1063/1.4963756](https://doi.org/10.1063/1.4963756).
- [111] Eilers, P. H. (2003), *A perfect smoother*. Analytical chemistry, **75** (14) : 3631–3636, DOI : [10.1021/ac034173t](https://doi.org/10.1021/ac034173t).
- [112] Merlen, A., Plathier, J. et Ruediger, A. (2015), *A near field optical image of a gold surface : a luminescence study*. Physical Chemistry Chemical Physics, **17** (33) : 21 176–21 181, DOI : [10.1039/C4CP05000B](https://doi.org/10.1039/C4CP05000B).
- [113] Pezzotti, G., Matsutani, A. et Zhu, W. (2010), *Spectroscopic Assessments of Domain Texture in Barium Titanate : I. Confocal Raman Polarization Analysis*. Journal of the American Ceramic Society, **93** (1) : 256–264, DOI : [10.1111/j.1551-2916.2009.03340.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03340.x).
- [114] Pezzotti, G., Okai, K. et Zhu, W. (2012), *Stress tensor dependence of the polarized Raman spectrum of tetragonal barium titanate*. Journal of Applied Physics, **111** (1) : 013 504 1–17, DOI : [10.1063/1.3672833](https://doi.org/10.1063/1.3672833).
- [115] Berglund, C. et Braun, H. (1967), *Optical absorption in single-domain ferroelectric barium titanate*. Physical Review, **162** (2) : 790, DOI : [10.1103/PhysRev.164.790](https://doi.org/10.1103/PhysRev.164.790).
- [116] Plathier, J., Merlen, A., Pignolet, A. et Ruediger, A. (2017), *Relation between plasmonic tip emission and electromagnetic enhancement evidenced in Tip Enhanced Raman Spectroscopy*. Journal of Raman spectroscopy, **En ligne** : 1–8, DOI : [10.1002/jrs.5260](https://doi.org/10.1002/jrs.5260).
- [117] O'Shea, J., S., Atta, R. M. et E., W. M. (1995), *Characterization of tips for conducting atomic force microscopy*. Review of Scientific Instruments, **66** (3) : 2508–2512, DOI : [10.1063/1.1145649](https://doi.org/10.1063/1.1145649).
- [118] Apell, P., Monreal, R. et Lundqvist, S. (1988), *Photoluminescence of noble metals*. Physica Scripta, **38** (2) : 174, DOI : [10.1088/0031-8949/38/2/012](https://doi.org/10.1088/0031-8949/38/2/012).
- [119] Kresse, G. et Hafner, J. (1993), *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, **47** (1) : 558–561, DOI : [10.1103/PhysRevB.47.558](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558).

- [120] Kresse, G. et Hafner, J. (1994), *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium*. Physical Review B, **49** (20) : 14 251 1–21, DOI : [10.1103/PhysRevB.49.14251](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251).
- [121] Kresse, G. et Furthmüller, J. (1996), *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational Materials Science, **6** (1) : 15–50, DOI : [10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [122] Kresse, G. et Furthmüller, J. (1996), *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical review B, **54** (16) : 11 169 1–18, DOI : [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169).
- [123] Perdew, J. P. et Zunger, A. (1981), *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical review B, **23** (10) : 5048 1–32, DOI : [10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048).
- [124] Scaffardi, L. B. et Tocho, J. O. (2006), *Size dependence of refractive index of gold nanoparticles*. Nanotechnology, **17** (5) : 1309–1315, DOI : [10.1088/0957-4484/17/5/024](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/024).
- [125] Asano, S. et Yamamoto, G. (1975), *Light scattering by a spheroidal particle*. Applied optics, **14** (1) : 29–49, DOI : [10.1364/AO.14.000029](https://doi.org/10.1364/AO.14.000029).
- [126] Kuwata, H., Tamaru, H., Esumi, K. et Miyano, K. (2003), *Resonant light scattering from metal nanoparticles : Practical analysis beyond Rayleigh approximation*. Applied physics letters, **83** (22) : 4625–4627, DOI : [10.1063/1.1630351](https://doi.org/10.1063/1.1630351).
- [127] Johnson, P. B. et Christy, R. W. (1972), *Optical constants of the noble metals*. Physical review B, **6** (12) : 4370–4379, DOI : [10.1103/PhysRevB.6.4370](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370).
- [128] Inouye, H., Tanaka, K., Tanahashi, I. et Hirao, K. (1998), *Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system*. Physical Review B, **57** (18) : 11 334 1–7, DOI : [10.1103/PhysRevB.57.11334](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.11334).
- [129] Mendoza Herrera, L. J., Arboleda, D. M., Schinca, D. C. et Scaffardi, L. B. (2014), *Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles*. Journal of Applied Physics, **116** (23) : 233 105 1–9, DOI : [10.1063/1.4904349](https://doi.org/10.1063/1.4904349).
- [130] Christensen, N. E. et Seraphin, B. (1971), *Relativistic band calculation and the optical properties of gold*. Physical Review B, **4** (10) : 3321–3344, DOI : [10.1103/PhysRevB.4.3321](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.3321).
- [131] Lin, I.-B., Sheu, T. W.-H. et Li, J.-H. (2014), *Effects of exchange correlation functional on optical permittivity of gold and electromagnetic responses*. Optics express, **22** (25) : 30 725–30 734, DOI : [10.1364/OE.22.030725](https://doi.org/10.1364/OE.22.030725).

- [132] Homola, J., Yee, S. S. et Gauglitz, G. (1999), *Surface plasmon resonance sensors*. Sensors and Actuators B : Chemical, **54** (1) : 3–15, DOI : [10.1016/S0925-4005\(98\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00321-9).
- [133] Plathier, J., Krayev, A., Gavriluk, V., Pignolet, A. et Ruediger, A. (2017), *Permittivity imaged at the nanoscale using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. Nanoscale Horizons, **2** (6) : 365–369, DOI : [10.1039/c7nh00075h](https://doi.org/10.1039/c7nh00075h).
- [134] Kolhatkar, G., Boucherif, A., Dab, C., Fafard, S., Aimez, V., Arès, R. et Ruediger, A. (2016), *Composition variation in Al-based dilute nitride alloys using apertureless scanning near-field optical microscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, **18** (44) : 30 546–30 553, DOI : [10.1039/C6CP05063H](https://doi.org/10.1039/C6CP05063H).
- [135] Pettinger, B., Domke, K. F., Zhang, D., Picardi, G. et Schuster, R. (2009), *Tip-enhanced Raman scattering : influence of the tip-surface geometry on optical resonance and enhancement*. Surface Science, **603** (10) : 1335–1341, DOI : [10.1016/j.susc.2008.08.033](https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.08.033).
- [136] Jain, P. K., Huang, W. et El-Sayed, M. A. (2007), *On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs : a plasmon ruler equation*. Nano Letters, **7** (7) : 2080–2088, DOI : [10.1021/nl071008a](https://doi.org/10.1021/nl071008a).
- [137] Rubin, M. (1985), *Optical properties of soda lime silica glasses*. Solar energy materials, **12** (4) : 275–288, DOI : [10.1016/0165-1633\(85\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0165-1633(85)90052-8).
- [138] Jung, I., Vaupel, M., Pelton, M., Piner, R., Dikin, D. A., Stankovich, S., An, J. et Ruoff, R. S. (2008), *Characterization of thermally reduced graphene oxide by imaging ellipsometry*. The Journal of Physical Chemistry C, **112** (23) : 8499–8506, DOI : [10.1021/jp802173m](https://doi.org/10.1021/jp802173m).
- [139] Burger, S., Zschiedrich, L., Schmidt, F., Köhle, R., Henkel, T., Kuchler, B. et Nölscher, C. (2007), *3D simulations of electromagnetic fields in nanostructures using the time-harmonic finite-element method*. ArXiv, pages 1–11, DOI : [10.1117/12.726236](https://doi.org/10.1117/12.726236), URL <http://www.jcmwave.com>, ArXiv: [0705.2292](https://arxiv.org/abs/0705.2292).
- [140] Crut, A., Maioli, P., Del Fatti, N. et Vallée, F. (2014), *Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects*. Chemical Society Reviews, **43** (11) : 3921–3956, DOI : [10.1039/C3CS60367A](https://doi.org/10.1039/C3CS60367A).
- [141] Roy, D., Wang, J. et Williams, C. (2009), *Novel methodology for estimating the enhancement factor for tip-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, **105** (1) : 013 530 1–6, DOI : [10.1063/1.3056155](https://doi.org/10.1063/1.3056155).
- [142] Di Rocco, H. O. (2055), *The exact expression of the Voigt profile function*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **92** (2) : 231–237, DOI : [10.1016/j.jqsrt.2004.08.002](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2004.08.002).

ANNEXE I :

CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES

I.1 Publications

- [1] Plathier, J., Merlen, A., Pignolet, A. et Ruediger, A. (2017), *Relation between plasmonic tip emission and electromagnetic enhancement evidenced in Tip Enhanced Raman Spectroscopy*. Journal of Raman spectroscopy, **En ligne** : 1–8, DOI : [10.1002/jrs.5260](https://doi.org/10.1002/jrs.5260)
- [2] Kolhatkar, G., Plathier, J., Pignolet, A. et Ruediger, A. (2017), *Effect of the gold crystallinity on the enhanced luminescence signal of scanning probe tips in apertureless near-field optical microscopy*. Optics Express, **25** (21) : 25 929–25 937, DOI : [10.1364/OE.25.025929](https://doi.org/10.1364/OE.25.025929)
- [3] Plathier, J., Krayev, A., Gavriluk, V., Pignolet, A. et Ruediger, A. (2017), *Permittivity imaged at the nanoscale using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. Nanoscale Horizons, **2** (6) : 365–369, DOI : [10.1039/c7nh00075h](https://doi.org/10.1039/c7nh00075h)
- [4] Dab, C., Kolhatkar, G., Plathier, J., Thomas, R. et Ruediger, A. (2016), *Dependence of Apertureless Scanning Near-Field Spectroscopy on Nanoscale Refractive Index Changes*. Plasmonics, **En ligne** : 1–8, DOI : [10.1007/s11468-016-0488-7](https://doi.org/10.1007/s11468-016-0488-7)
- [5] Corbellini, L., Plathier, J., Lacroix, C., Harnagea, C., Ménard, D. et Pignolet, A. (2016), *Hysteresis loops revisited : An efficient method to analyze ferroic materials*. Journal of Applied Physics, **120** (12) : 124 101 1–8, DOI : [10.1063/1.4963756](https://doi.org/10.1063/1.4963756)
- [6] Awada, C., Plathier, J., Dab, C., Charra, F., Douillard, L. et Ruediger, A. (2016), *High resolution scanning near field mapping of enhancement on SERS substrates : comparison with photoemission electron microscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, **18** (14) : 9405–9411, DOI : [10.1039/c5cp08015k](https://doi.org/10.1039/c5cp08015k)
- [7] Merlen, A., Plathier, J. et Ruediger, A. (2015), *A near field optical image of a gold surface : a luminescence study*. Physical Chemistry Chemical Physics, **17** (33) : 21 176–21 181, DOI : [10.1039/C4CP05000B](https://doi.org/10.1039/C4CP05000B)
- [8] Dequivre, T., Al Alam, E., Plathier, J., Ruediger, A., Brisard, G. et Charlebois, S. (2015), *Electrografted P4VP as Dielectric in High Aspect Ratio TSV : Surface Preparation and Thermomechanical Consideration*. ECS Transactions, **69** (6) : 91–97, DOI : [10.1149/06906.0091ecst](https://doi.org/10.1149/06906.0091ecst)

I.2 Conférences

- [1] Julien Plathier, Vasili Gavriluk, Chahinez Dab, Alain Pignolet et Andreas Ruediger. *Negative image contrast in tip-enhanced Raman imaging due to plasmon resonance frequency shift*. Présentation orale à la *5th International Conference on Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*, 29-30 octobre 2015, Osaka, Japon. (**Prix du meilleur résumé**)
- [2] Chawki Awada, Julien Plathier, Ludovic Douillard et Andreas Ruediger. *Near-field optical mapping based on functionalized tip - surface enhanced Raman spectroscopy (FT- SERS)*. Présentation orale à la *5th Annual World Congress of Nano Science and Technology*, 24-25 septembre 2015, Xi'an, Chine.
- [3] Thomas Dequivre, Serge Charlebois, Julien Plathier, Andreas Ruediger et Gessie Brisard. *Polymer Layer on the Thermomechanical Behavior of High Aspect Ratio TSVs*. Présentation orale à la *17th Canadian Semiconductor Science and Technology Conference*, 16-21 août 2015, Sherbrooke, Québec, Canada.
- [4] Ivan Velasco-Davalos, Fabian Ambriz Vargas, Julien Plathier, Reji Thomas et Andreas Ruediger. *Functional properties of hydrothermally synthesized perovskite nanostructures for energy conversion*. Présentation orale au *24th international materials research congress*, 16-20 août 2015, Cancun, Mexique.
- [5] Andreas Ruediger, Mischa Nicklaus, Julien Plathier, Chahinez Dab, Chawki Awada, Gitanjali Kolhatkar, Alexandre Merlen et Jean-Pierre Cloarec. *Deconvolution of tip-enhanced Raman spectra and plasmon resonances*. Présentation orale à la *98th Canadian Chemistry Conference and Exhibition*, 13-17 juin 2015, Ottawa, Canada.
- [6] Chahinez Dab, Gitanjali Kolhatkar, Julien Plathier et Andreas Ruediger. *Modeling of electromagnetic near field interactions with anisotropic material in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. Présentation d'affiche au Colloque Plasma Québec, 04-06 juin 2015, Montréal, Québec, Canada.
- [7] Andreas Ruediger, Mischa Nicklaus et Julien Plathier. *Refractive Index Monitoring at the Nanoscale*. Présentation orale à la *Pittsburgh Conference & Exposition*, 8-12 mars 2015, Nouvelle Orléan, USA.
- [8] David Roy-Guay, Andreas Ruediger, Julien Plathier, Denis Morris et Michel Pioro-Ladrière. *Nitrogen vacancy centers for nanoscale magnetic field mapping of micromagnets*. Présentation orale au *American Physical Society meeting*, 02-06 mars 2015, San Antonio, Texas, USA.
- [9] Mischa Nicklaus, Julien Plathier, Andreas Buescher et Andreas Ruediger. *Tip-enhanced Raman Spectroscopy for chemical characterization of nanostructures*. Présentation d'affiche à la *4th International Conference on Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*, 08-09 septembre 2014, Rio de Janeiro, Brésil.

- [10] Andreas Ruediger, Misha Nicklaus et Julien Plathier. *Optical spectroscopy at the nanoscale : Size-induced phase transition in single particles*. Présentation orale au *23rd international materials research congress*, 17-21 août 2014, Cancun, Mexique.
- [11] Andreas Ruediger, Misha Nicklaus et Julien Plathier. *Optical spectroscopy at the nanoscale : Size-induced phase transition in single particles*. Présentation orale au *6th International Symposium on Functional Materials*, 04-07 August 2014, Singapour, Singapour.
- [12] Luca Corbellini, Christian Lacroix, Julien Plathier, David Ménard et Alain Pignolet. *Epsilon ferrite : a new multiferroic material ?* Présentation orale à la *Electroceramics XIV*, 16-20 juin 2014, Bucarest , Roumanie.
- [13] Luca Corbellini, Christian Lacroix, Julien Plathier, David Ménard et Alain Pignolet. *Epsilon ferrite : a new multiferroic material ?* Présentation d'affiche au Colloque Plasma Québec, 04-06 juin 2014, Montréal, Québec, Canada.
- [14] Luca Corbellini, Christian Lacroix, Julien Plathier, David Ménard et Alain Pignolet. *Epsilon ferrite : a new multiferroic material ?* Présentation orale au *Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/IWATMD/PFM)*, 12-16 mai 2014, Penn State University in State College, Pennsylvanie, USA.
- [15] Luca Corbellini, Julien Plathier, David Ménard et Alain Pignolet. *Magnetoelectric material with large magnetic anisotropy at room temperature : Epitaxial $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ thin films grown by Pulsed Laser Deposition*. Présentation orale à la *Material Science & Technology conference*, 27-31 octobre 2013, Montréal, Québec, Canada.
- [16] Julien Plathier, Catalin Harnagea, Andreas Ruediger et Alain Pignolet. *Electromechanical properties of nanocrystalline cellulose studied by local probe microscopy*. Présentation d'affiche à la *Material Science & Technology conference*, 27-31 octobre 2013, Montréal, Québec, Canada.
- [17] Luca Corbellini, Julien Plathier, David Ménard et Alain Pignolet. *Magnetoelectric material with large magnetic anisotropy at room temperature : Epitaxial $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ thin films grown by Pulsed Laser Deposition*. Présentation d'affiche au congrès de l'Association Canadienne des physiciens et physiciennes, 27-31 mai 2013, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada.
- [18] Mischa Nicklaus, Julien Plathier, Andreas Buescher et Andreas Ruediger. *Tip-enhanced Raman Spectroscopy for chemical characterization of nanostructures*. Présentation d'affiche à la *96th Canadian Chemistry Conference and Exhibition*, 26-30 mai 2013, Québec, Québec, Canada. (**Prix de la meilleure affiche**)
- [19] Julien Plathier, Catalin Harnagea, Andreas Ruediger et Alain Pignolet. *Piezoelectric properties of cellulose nanocrystals*. Présentation d'affiche au congrès de l'Association Canadienne

des physiciens et physiciennes, 27-31 mai 2013, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada.

- [20] Luca Corbellini, Julien Plathier, David Ménard et Alain Pignolet. *Magnetoelectric material with large magnetic anisotropy at room temperature : Epitaxial $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ thin films grown by Pulsed Laser Deposition*. Présentation d'affiche au Colloque Plasma Québec, 22-24 mai 2013, Montréal, Québec, Canada.

ANNEXE II :

MODÈLES UTILISÉS POUR LES RÉGRESSIONS NON LINÉAIRES

Cette annexe décrit les modèles mathématiques utilisés pour ajuster les données expérimentales en utilisant un algorithme de régression non-linéaire.

II.1 Distribution de Lorentz

La distribution de Lorentz est utilisée pour l'ajustement des pics de premier ordre de la diffusion Raman et les raies d'émission des lampes de calibration. Sa formulation est la suivante :

$$L(x, x_0, a_L) = \frac{1}{\pi a_L \left(1 + \left(\frac{x - x_0}{a_L} \right)^2 \right)} \quad (\text{II.1})$$

Où : x_0 est le paramètre de position ;

a_L est le paramètre d'échelle.

Cette fonction a été reformulée afin de dépendre de paramètres plus adaptés à l'analyse :

$$L(x, x_0, A, W_L) = \frac{A}{1 + 4 \left(\frac{x - x_0}{W_L} \right)^2} \quad (\text{II.2})$$

Où : x_0 est le centre de la distribution ;

A est le maximum de la distribution ;

W_L est la **FWHM** de la distribution.

II.2 Distribution de Gauss

La distribution de Gauss est le résultat de la somme d'un grand nombre de variables aléatoires identiquement distribuées (théorème central limite). Sa formulation est la suivante :

$$G(x, x_0, a_G) = \frac{1}{a_G \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x - x_0}{a_G} \right)^2} \quad (\text{II.3})$$

Où : x_0 est l'espérance ;
 a_L est l'écart type.

Cette fonction a été reformulée afin de dépendre de paramètres plus adaptés à l'analyse :

$$G(x, x_0, A, W_G) = Ae^{-4\ln(2)\left(\frac{x-x_0}{W_G}\right)^2} \quad (\text{II.4})$$

Où : x_0 est le centre de la distribution ;
 A est le maximum de la distribution ;
 W_G est la **FWHM** de la distribution.

II.3 Distribution de Voigt

La distribution de Voigt est la convolution des distributions de Lorentz et de Gauss. Elle est utilisée dans les cas où la contribution instrumentale aux spectres Raman est significative, où la zone mesurée est soumise à un gradient de stress ou encore pour modéliser la distribution spatiale d'intensité au travers des nanotubes de carbone [141]. Sa formulation est la suivante :

$$V(x, x_0, a_L, a_G) = L(x, x_0, a_L) \otimes G(x, x_0, a_G) \quad (\text{II.5})$$

Cette distribution ne possède pas de forme analytique simple. Une approximation souvent utilisée consiste en une combinaison linéaire des distributions de Lorentz et de Gauss. Cependant, Di Rocco [142] a dérivé une forme analytique exacte utilisable numériquement :

$$V(x, x_0, A, u_n) = \frac{A}{\left(1 + \frac{u_1^2 - 2u_0 u_2}{u_0 u_1} (x - x_0)^2\right)^{\frac{u_1^2}{2u_0^2 u_2^2 - u_1^2}}} \quad (\text{II.6})$$

avec :

$$a = \sqrt{\ln(2)} \frac{W_L}{W_G} \quad v_0 = e^{a^2} \operatorname{erfc}(a)$$

$$v_1 = (2a^2 + 1)v_0 - \frac{2a}{\pi} \quad v_2 = \frac{4a^4 + 12a^2 + 3}{6}v_0 - \frac{2a^3 + 5a}{3\sqrt{\pi}} \quad u_n = \left(\frac{\sqrt{\ln(2)}}{W_G}\right)^{2n} v_n$$

Où : x_0 est le centre de la distribution ;

A est le maximum de la distribution ;

W_G est la **FWHM** de la distribution de Gauss ;

W_L est la **FWHM** de la distribution de Lorentz ;

$erfc(x)$ est la fonction d'erreur complémentaire.

La **FWHM** de cette expression de la distribution de Voigt (W_V) s'exprime comme suit :

$$W_V = \sqrt{u_0 u_1 \frac{2 \frac{u_0 u_2}{u_1^2} - 1}{u_1^2 - 2u_0 u_2}} \quad (II.7)$$

II.4 Profil d'un nanotube mesuré par SFM

Le profil d'un nanotube mesuré par **SFM** est la trajectoire de la pointe lorsque celle-ci survole le nanotube. Cette trajectoire peut être déterminée simplement en approximant le nanotube par un cylindre et la pointe par une sphère. La trajectoire de la pointe est alors un arc de cercle. Sa formulation est :

$$T(x, x_0, R, D) = \begin{cases} r - R\sqrt{(R+r+D)^2 - (x-x_0)^2}, & \text{si } |x-x_0| \leq \sqrt{(R+r+D)^2 - (R-r)^2} \\ D, & \text{sinon} \end{cases} \quad (II.8)$$

Où : x_0 est le centre du nanotube ;

r est le rayon du nanotube ;

R est le rayon de courbure de la pointe ;

D est la distance entre la pointe et l'échantillon.

La **FWHM** (W_T) de la trajectoire est :

$$W_T = 2\sqrt{(R+r+D)^2 - \left(R + \frac{D}{2}\right)^2} \quad (II.9)$$

II.5 Modèle de l'intensité du champ proche pour systèmes unidimensionnels

Ce modèle de l'intensité du champ proche pour systèmes unidimensionnels est issu des travaux de Cançado *et al.* [73]. Pour obtenir ce résultat, l'apex de la pointe est considéré comme sphérique, la contribution du champ électrique incident au champ électrique total est négligée et la polarisabilité de la pointe doit être la plus grande le long son axe. La formulation de l'intensité du champ proche est alors :

$$I_{NF}(\vec{r}_0, \omega_s) \propto \frac{\rho_{tip}^{12} |f_e(\omega)f_e(\omega_s)|^2 \left| \vec{E}_0(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{e}_y \right|^2 \left| \alpha_{\perp,q}^R(\omega_s, \omega) d_{\perp}(\omega, \rho_{tube}) + \frac{15}{41} \alpha_{\parallel,q}^R(\omega_s, \omega) \right|^2}{(\Delta + \rho_{tip})^{10}} \quad (II.10)$$

Où : \vec{r}_0 est la position du détecteur ;

\vec{r} est la position du centre de l'apex de la pointe ;

ω est la fréquence du champ électrique incident ;

ω_s est la fréquence du champ électrique diffusé ;

ρ_{tip} est le rayon de courbure de la pointe ;

ρ_{tube} est le rayon du nanotube ;

Δ est la distance entre la pointe et l'échantillon ;

f_e est le facteur (complexe) d'amplification du champ électrique ;

\vec{E}_0 est le champ électrique incident ;

\vec{e}_y est le vecteur unitaire de l'axe de la pointe ;

d est la matrice de dépolarisation du nanotube ;

α_q^R est le tenseur de polarisabilité Raman du nanotube du mode de phonon q ;

ϵ_0 est la permittivité du vide.

Cette fonction a été reformulée afin de dépendre de paramètres plus adaptés à l'analyse de la décroissance de l'intensité du signal Raman amplifié en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon :

$$I_{amp}(x, R, N, I_0) = I_{NF} + I_0 = \left(\frac{N}{x + R} \right)^{10} + I_0 \quad (II.11)$$

Où : R est le rayon de courbure de la pointe ;

N^{10} est le numérateur de l'expression de I_{NF} ;

I_0 est l'intensité du signal Raman non amplifié.