



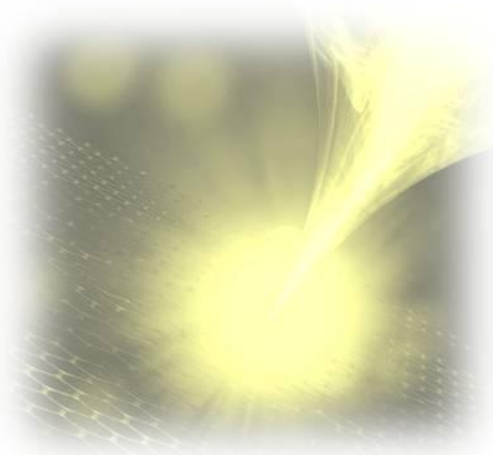
Université Bordeaux 1
Ecole doctorale des Sciences Chimiques

Thèse
Présentée par
Samar NAJJAR

Couplage AFM/Raman et spectroscopie Raman exaltée
par effet de pointe de nanostructures

Soutenue publiquement le 23-09-2013
devant la commission d'examen :

Président du jury : Pr. Bernard Humbert (Université de Nantes)
Rapporteur : Pr. Jean-Christophe VALMALETTE (Université du Sud Toulon Var)
Rapporteur : Pr. Marc LAMY De La CHAPELLE (Université Paris 13)
Directeur de thèse : Pr. Vincent RODRIGUEZ (Université Bordeaux 1)
Co-directeur de thèse : Dr. Sébastien BONHOMMEAU (Université Bordeaux 1)
Invité : M. David TALAGA (Université Bordeaux 1)



Remerciements

A la fin de ma thèse, il me paraît difficile de quitter l'ISM où j'ai passé une expérience vraiment enrichissante dans ma vie scientifique. Je remercie toutes les personnes du groupe spectroscopie et tout particulièrement Dr. Vincent Rodriguez pour son accueil dans le laboratoire et ses conseils.

J'adresse toute ma gratitude à mon directeur de thèse Dr. Sébastien BONHOMMEAU pour m'avoir instruit et guidé soigneusement, ainsi que pour sa patience et son attention au cours de ma thèse. Toute ma reconnaissance pour la correction du mémoire.

J'ai obtenu les résultats TERS grâce à la présence perpétuelle de l'ingénieur David TALAGA et ses idées constructives. Je te remercie vivement d'avoir été là pendant toutes les expériences. Ton savoir faire est indispensable pour évoluer cette technique de spectroscopie.

Je tiens à remercier Colette BELIN pour les études KFM, les collègues et tous ceux et celles qui m'ont aidé pendant les trois ans : Tatiana, Enora, Coralie, Mathilde, Flavio, Aude, Elise, Léonard, Yenny ...

Toute ma reconnaissance va aussi à l'équipe NanoBioInterfaces de l'IRI et de l'IEMN à l'université Lille 1 où j'ai passé trois mois de préparation des échantillons ADN/GO : Yannick Coffinier, Rabah Boukherroub, Sabine Szunerits, Lionel, Mouna, Magali, Alex, Nazek, Nadia ...

J'exprime encore mon égard à M. Valmalette et M. Lamy de la Chapelle pour accepter d'être rapporteurs de ma thèse.

Enfin, je suis reconnaissante à ma mère et à toute ma famille qui m'ont toujours soutenu malgré les années d'absence.

A Georges Ibrahim Abdallah

Acronymes

- ADN : Acide DésoxyriboNucléique
- AFM : de l'anglais *Atomic Force Microscopy*
- DIC : de l'anglais *Differential interference contrast*
- EF : de l'anglais *Enhancement Factor*
- G : graphène
- GO : graphène oxydé
- GOr: graphène oxydé réduit
- HOMO : de l'anglais *Highest Occupied Molecular Orbital*.
- HEPES: acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique
- KFM : de l'anglais *Kelvin probe Force Microscope*
- LUMO : de l'anglais *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- PNES : poly[2,6-{ 1,5-bis(3-propoxysulfonicacidsodiumsalt)}naphtylene]ethynylene
- OTS : OctadécylTrichloroSilane
- SEEC : de l'anglais *Surface Enhanced Ellipsometric Contrast*
- SERS : de l'anglais *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*
- SDS: de l'anglais *Sodium dodecyl sulfate*
- SC : de l'anglais *Sodium Cholate*
- SWNT : de l'anglais *Single-Walled carbon NanoTubes*
- TERS : de l'anglais *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*
- TrisHCl : Tris(hydroxyméthyl)aminométhane

RESUME

Pour mieux comprendre leurs propriétés, diverses nanostructures individuelles ont été étudiées à l'aide d'une technique couplant microscopie à force atomique et spectroscopie Raman confocale. Sous excitation lumineuse polarisée, la composition chimique, la structure et la présence de défauts a pu être précisée dans des nanobâtonnets d'oxydes métalliques (ZnO et α -Fe₂O₃). Sous irradiation laser résonnante, les spectres de nanotubes de carbone monoparoi enrobés de polymères ont révélé notamment l'absence de transfert de charge polymère-nanotube et un effet de désolvatation. Finalement, des feuillets de graphène oxydé et des ADNs double-brin peignés ont pu être préparés et caractérisés par spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe en atteignant une résolution spatiale latérale voisine du rayon de courbure de l'apex de la pointe utilisée (~12 nm), bien plus faible que la limite de diffraction, ce qui ouvre la voie à de nouveaux travaux spectroscopiques à l'échelle nanométrique.

SUMMARY

To better understand their properties, various nanostructures have been studied using a technique combining atomic force microscopy and confocal Raman spectroscopy. Under polarized light excitation, the chemical composition, the structure and the presence of defects has been described in metal oxides nanorods (ZnO et α -Fe₂O₃). Under resonant laser excitation, Raman spectra of polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes have revealed the absence of polymer-nanotube charge transfer and an effect due to desolvation. Finally, graphene oxide sheets and combed double-stranded DNAs have been prepared and characterized using tip-enhanced Raman spectroscopy with a lateral spatial resolution down to the curvature radius of the apex of the used tip (~12 nm), well below the diffraction limit, which opens new opportunities for spectroscopic works at the nanometer scale.

Table des matières

Etat de l'art.....	1
1. Couplage AFM/Raman	3
1.1. Microscopie à Force Atomique.....	3
1.2. Diffusion Raman.....	7
2. Champ lointain et champ proche optiques	11
2.1. Champ lointain – Limite de diffraction	11
2.2. Techniques microscopiques en champ lointain	13
2.3. Microscopie en champ proche optique	14
3. Les plasmons	17
3.1. Modèle de Drude d'un métal	17
3.2. Plasmons et plasmons de volume.....	18
3.3. Les plasmons de surface localisés	19
4. Les Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe	22
4.1. Exaltations électromagnétique et chimique	22
4.1.1. Effet paratonnerre	23
4.1.2. Effet plasmonique	24
4.1.3. Effet chimique	25
4.1.3.1. Mécanisme de résonance Raman	26
4.1.3.2. Mécanisme de transfert de charge	26
4.1.3.3. Mécanisme chimique non-résonant	28
4.2. Exemples d'application en TERS	29
4.2.1. Les colorants	29
4.2.2. Echantillons d'intérêt biologique	30
4.2.3. Nanostructures carbonées	32
4.2.3.1. Le graphène	32
4.2.3.2. Les nanotubes de carbone mono-paroi	33
5. Conclusion	35

Chapitre 1 : Couplage AFM/Raman	43
1. Dispositif expérimental	44
2. Microscopie de contraste d'ellipsométrie exaltée de surface.....	46
3. Microscopie Raman polarisée	48
4. Mise en œuvre d'une mesure par couplage AFM/Raman.....	51
4.1. Alignement de la pointe AFM avec le spot laser	51
4.2. Modes d'acquisition des données	52
4.3. Exemples de nanofils de silicium	53
5. Conclusion	59
Chapitre 2 : Spectroscopie Raman polarisée de nanobâtonnets d'oxydes de métaux de transition ...	62
1. Détails expérimentaux	62
1.1. Préparation des échantillons	64
1.2. Mesures spectroscopiques	64
2. Etudes des nanobâtonnets de ZnO	66
2.1. Structure du ZnO et effets de polarisation	67
2.2. Etude en Raman polarisé des nanobâtonnets de ZnO	68
3. Etudes des nanobâtonnets de α -Fe ₂ O ₃	71
3.1. Structure du α -Fe ₂ O ₃ et effets de polarisation	72
3.2. Etude en Raman polarisé des nanobâtonnets du α -Fe ₂ O ₃	74
4. Conclusion	79
Chapitre 3 : Spectroscopie Raman de nanotubes de carbone mono-parois individuels entourés hélicoïdalement par un polymère semi-conducteur.....	82
1. Echantillons à base de nanotubes mono-parois	84
2. Couplage AFM/Raman de nanotubes uniques	86
3. Conclusion	91
Chapitre 4 : Etude du système Graphène Oxydé/ADN double brins λ -phage	101
1. Synthèse des échantillons	104
1.1. Le graphène oxydé (GO)	104
1.1.1. Synthèse du graphène	104
1.1.2. Oxydation du graphite	105

1.1.3.	Exfoliation du GO	107
1.1.4.	Réduction du GO	108
1.2.	ADN	112
1.2.1.	Le peignage d'ADNs de longueur micrométrique.....	112
1.2.2.	Microscopie à sonde de Kelvin.....	115
1.2.3.	Identification de marqueurs Raman de l'ADN	117
1.3.	Système GO + ADN	120
2.	Etude expérimentale	121
2.1.	TERS sur BCB	122
2.2.	GO	123
2.2.1.	Couplage AFM/Raman	124
2.2.1.1.	Couplage AFM/Raman sur GO et GO réduit	124
2.2.1.2.	Couplage sur des feuillets décorés de nanoparticules d'Au	125
2.2.1.3.	Effet chimique du GO (GERS) sur les ADNs.....	125
2.2.2.	TERS GO.....	126
2.2.2.1.	Mode 3 points.....	126
2.2.2.2.	Dégradation des feuillets	128
2.2.2.3.	Instabilité du spectre avec le temps	128
2.2.2.4.	Pollution des pointes	129
2.3.	ADN	130
3.	Conclusion.....	133
	Conclusion générale	138
	Annexes	140

Etat de l'art

De nos jours, les nanomatériaux (de taille comprise en 1 et quelques centaines de nanomètres typiquement) sont largement étudiés du fait de leurs multiples applications technologiques. Ils peuvent en effet être intégrés dans différents dispositifs, tels des détecteurs, des dispositifs électriques, des systèmes nano-biologiques (pour délivrer des médicaments, créer des liaisons, reconnaître une forme, ou former une couche protectrice ...) ou des systèmes de transfert d'énergie (photovoltaïque).^[1,2] Pour comprendre leur fonctionnement, il est crucial de caractériser leurs propriétés physiques à tous les stades de leur élaboration. La microscopie électronique haute résolution est couramment utilisée pour obtenir les images topographiques de ces objets mais l'échantillon doit subir plusieurs étapes de préparation : pour le microscope électronique en transmission, il faut d'abord amincir la grille en carbone puis déposer l'échantillon ce qui prend plusieurs heures. Par ailleurs, la microscopie électronique à balayage présente des limitations: une couche métallique doit notamment être déposée sur les échantillons isolants, sinon l'échantillon doit être étudié sous un vide poussé (10^{-3} - 10^{-7} mbars) et il doit donc être stable sous un tel vide.^[3]

La connaissance des nanostructures a avancé avec la microscopie à sonde locale (SPM : Scanning Probe Microscopy) permettant un grossissement de l'échantillon d'un facteur 10^6 .^[4] Les techniques SPM ont été initiées par la découverte de la microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy) inventée en 1981 par G. Binnig,^[5] H. Rohrer, Ch. Gerber, et E. Weiber (Prix Nobel de physique en 1986). Le STM est basé sur la mesure du courant résultant du passage d'électrons entre la pointe conductrice (la sonde) et la surface analysée (elle-même conductrice) par effet tunnel. Ce courant tunnel décroît exponentiellement avec la distance séparant la pointe de la surface. Ainsi, au cours du déplacement de la pointe au-dessus de l'échantillon d'intérêt, la hauteur de pointe est constamment ajustée, grâce à une boucle de rétroaction commandant un piézoélectrique, pour maintenir le courant tunnel et, par conséquent, la distance pointe-surface constante à moins d'un Angström. La pointe retrace ainsi le profil d'un échantillon conducteur point par point. Toutefois, comme elle est maintenue à une distance fixe de l'analyte, la pointe STM a tendance à se casser facilement sur les surfaces rugueuses. C'est pourquoi, G. Binnig, C.F. Quate et Ch. Gerber ont développé la microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) en 1985,^[6] dont le dispositif d'asservissement (une boucle de rétroaction) est associée à un moteur piézoélectrique à force constante. Comme le STM, une résolution axiale atomique peut être atteinte en AFM mais, cette technique est plus polyvalente puisqu'elle permet l'étude d'échantillons isolants. L'AFM a conduit par ailleurs à toute une série de nouvelles techniques SPM utilisant des forces autres que la force mécanique, à savoir la microscopie à

force magnétique (MFM), la microscopie à force électrostatique (EFM), la microscopie à force de cisaillement (SHFM)^a...

Les microscopes à sonde locale ne fournissent pas cependant de caractérisation chimique précise des objets analysés. Pour s'affranchir de cet inconvénient, il s'avère utile de les coupler avec des techniques de spectroscopie optique, et notamment la spectroscopie Raman. Ce chapitre débute donc par la description de la microscopie à force atomique et de la diffusion Raman, toutes deux fondamentales pour comprendre l'intérêt du couplage AFM/Raman qui sera largement utilisé dans ce manuscrit. Par la suite, des notions sur le champ lointain et le champ proche optique seront fournies, suivies par la présentation de microscopies en champ proche optique (SNOM : Scanning Near-field Optical Microscopy). Pour finir, un exemple de SNOM, à savoir la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS : Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) permettant une caractérisation chimique de nano-objets avec la résolution spatiale d'un microscope à sonde locale (AFM dans notre cas), sera présentée. En particulier, les différents phénomènes d'exaltation de la diffusion Raman en TERS ainsi que divers domaines d'application de cette technique seront décrits.

1. Couplage AFM/Raman

Tout dispositif de couplage AFM/Raman est constitué, comme son nom l'indique, d'un microscope à force atomique (AFM) et d'un spectromètre Raman. Dans cette partie, nous allons d'abord décrire les notions essentielles permettant de comprendre le fonctionnement d'un AFM et les informations importantes qu'il peut procurer dans le cadre de nos travaux. Dans un deuxième temps, nous allons décrire le phénomène de diffusion Raman, à la base de spectroscopie Raman. Les aspects plus techniques seront abordés dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

1.1. Microscopie à force atomique

^a Le SHFM se réfère aux effets de l'amortissement de surface sur la vibration de la sonde en forme de fourchette, la pointe y sera attachée.

Un AFM joue le même rôle qu'un profilomètre mais avec une résolution nanométrique, les images sont mille fois plus résolues : une pointe sonde ayant une courbure d'apex de quelques dizaines nanomètres (10-20 nm typiquement), peut interagir avec une surface isolante ou conductrice pour donner des profils 3D avec une résolution allant jusqu'au 2 Å verticalement et quelques nanomètres latéralement.^[6] L'AFM peut être sensible à des forces de l'ordre de 10^{-18} N si l'échantillon est sous vide et à 26°C, donc pour des forces beaucoup plus faibles que les liaisons ioniques (10^{-7} N), les forces de liaisons Van der Waals (10^{-11} N) ou les forces de reconstruction de surface (10^{-12} N).^[6] En général, il est toutefois utilisé à pression atmosphérique pour des raisons pratiques évidentes. Sa sensibilité est alors réduite et approche 10^{-11} N. Il mesure ainsi les forces d'adsorption physique créées entre les atomes de la surface et la pointe, comme les forces de Van der Waals, électrostatiques, de friction...^[7]

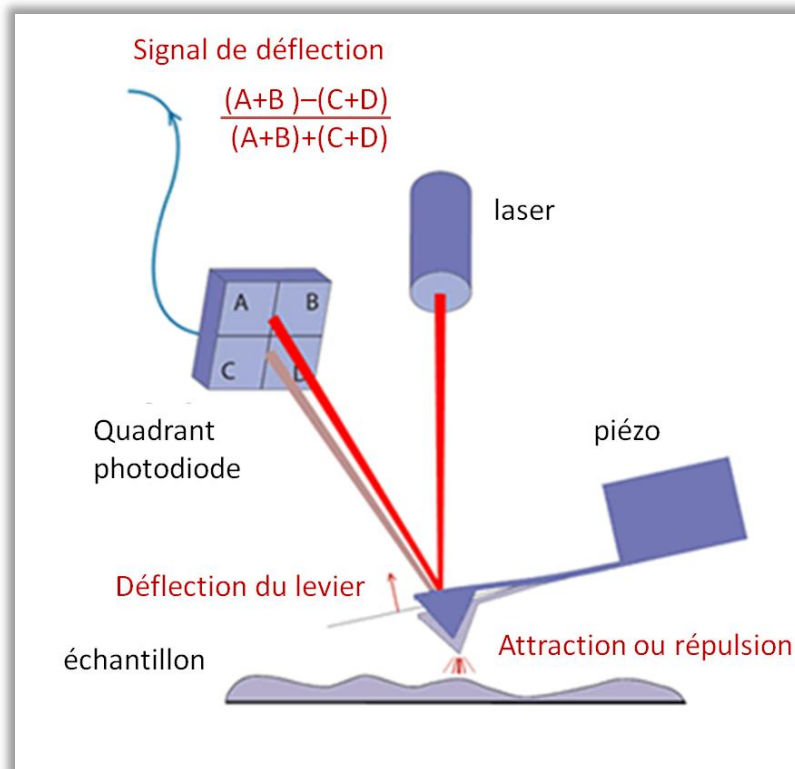


Figure 1 Schéma simplifié de l'AFM montrant l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique de la pointe et les atomes de surface d'un échantillon. Le détecteur suit les déflexions du levier. La résolution de l'image dépend de la taille de l'apex. Schéma pris du site JPK instruments^[8]

Un AFM est typiquement formé d'un levier qui porte une pointe très fine (angle au sommet de 10-20°), d'un laser et d'un système optique (*figure 1*). Le facteur de qualité mécanique (ou électrique) Q de l'oscillation d'un levier est défini comme la fréquence de résonance de l'oscillateur divisée par la largeur de la bande de résonance : $Q = \nu_0 / \Delta\nu$. Il est généralement avantageux de maximiser ce facteur de manière à assurer une plus grande stabilité et un rapport signal sur bruit plus important.^[9] Un faisceau du laser est réfléchi par ce levier vers un photo-détecteur constitué de 4 photodiodes (A, B, C et D). Les forces qui s'exercent entre la pointe et l'échantillon sont évaluées en déterminant la déflexion du levier. En calculant le signal de différence dans les quadrants de la photodiode, la quantité de déflexion verticale [(A+B)-(C+D)] peut être corrélée à la hauteur, donc à la topographie de l'échantillon. En revanche, la différence [(A+C)-(B+D)] renseigne sur la torsion latérale (qui ne sera pas étudiée dans la suite de ce manuscrit). La pointe balaye la surface de l'échantillon en suivant trame de points permettant de reconstituer son profil 2D (contrôle latéral en x-y). L'image 3D est alors reconstruite grâce à l'asservissement axial (en z) de la pointe AFM.

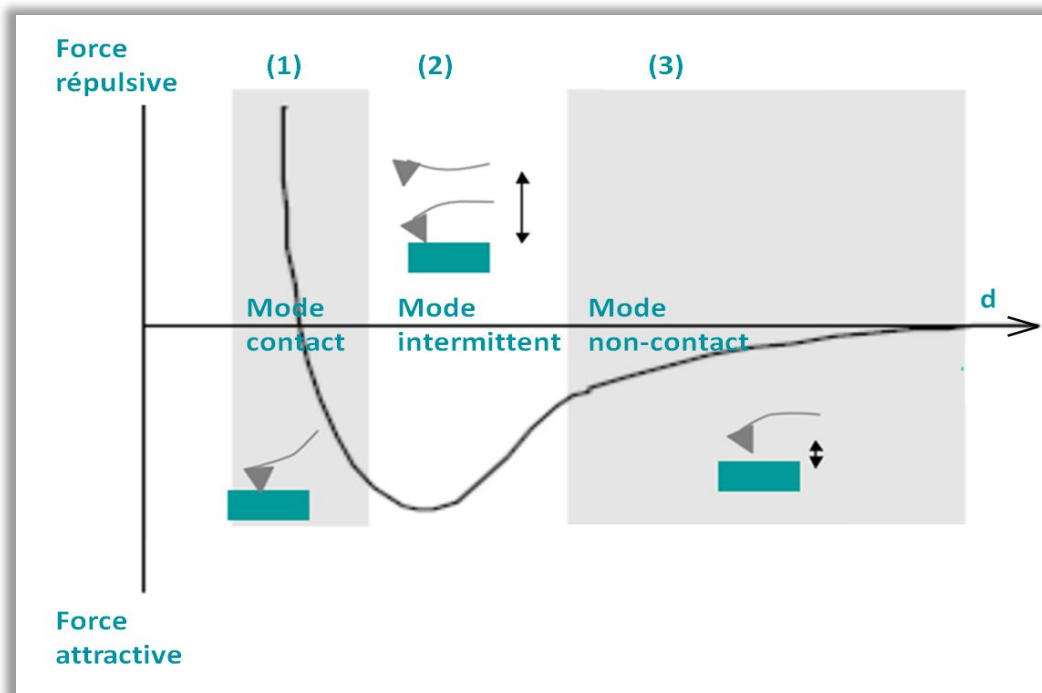


Figure 2 Représentation de la force entre le matériau et la pointe AFM en fonction de la distance entre eux (d), avec les 3 domaines définissant les modes de fonctionnement de l'AFM : (1) mode contact $d < 0.5\text{nm}$ (force répulsive), (2) mode intermittent $0.5 < d < 2\text{ nm}$ avec une amplitude d'oscillation allant de 20 à 100 nm, (3) mode non-contact $0.1 < d < 10\text{ nm}$ (force attractive)

Plusieurs modes de fonctionnement permettent de réaliser de l'imagerie AFM (*figure 2*) : ^[10]

- Le **mode contact** est un mode d'opération très commun en AFM. Il permet d'obtenir des informations topographiques de nanostructures et de surfaces. Comme son nom l'indique, la pointe et l'échantillon reste à proximité l'un de l'autre au cours du balayage. Lorsque la pointe se rapproche de la surface, les nuages électroniques des atomes au sommet de la pointe interagissent avec ceux des atomes situés en surface de la zone analysée : cette interaction crée une force répulsive. De telles forces répulsives s'expriment pour de très faibles distances interatomiques. Elles sont donc très sensibles aux variations de distance entre la pointe et l'échantillon. Ce sont les variations de ces forces qui sont exploitées en imagerie AFM. En conséquence, le contraste observé sur les images AFM rend compte de la densité électronique de la surface étudiée.
- Le **mode intermittent** (ou mode Tapping) est un mode opératoire où la pointe est en contact intermittent avec la surface. Pendant que la pointe balaie la surface, le levier vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (quelques centaines de kHz) avec une amplitude entre 20 et 100 nm. Comme le temps de contact ne représente qu'une petite fraction d'une période d'oscillation, les forces latérales sont dramatiquement réduites. Ce mode est donc particulièrement adapté pour imager des nanostructures faiblement adsorbées à la surface de leur substrat ou des échantillons mous (polymères, couches minces). Il permet aussi de limiter les frottements et l'usure de la pointe. Cette analyse topographique peut être complétée par deux autres types d'imagerie réalisable en mode intermittent, à savoir les *imageries d'amplitude et de phase*. En imagerie d'amplitude, la boucle de rétroaction ajuste le piézo-z pour que l'amplitude de l'oscillation du levier reste (quasiment) constante. Les tensions nécessaires pour garder cette amplitude constante sont compilées sous forme d'une image d'erreur d'amplitude. Ce mode d'imagerie fournit souvent un contraste élevé entre éléments distincts sur une surface. En imagerie de phase, le déphasage des oscillations du levier induit par la présence de l'échantillon, par rapport aux oscillations libres lorsque la pointe n'est pas en contact avec l'échantillon, est mesuré. L'image de phase résultante peut fournir des informations qualitatives sur les différences de composition chimique mais aussi des propriétés d'adhésion et de friction.

- Le **mode non-contact** est un mode où le levier oscille au dessus de la surface de l'échantillon à une distance telle qu'il ne se trouve plus dans un régime répulsif à aucun moment, mais dans le régime attractif de la courbe de force intermoléculaire (*figure 2*). La réalisation d'imagerie non-contact est assez difficile en conditions ambiantes de température et de pression à cause de la fine pellicule d'eau condensée sur la pointe et la surface, qui a tendance à provoquer un « saut en contact » par création d'un pont d'eau par capillarité au moment de l'approche. Il est donc préférable d'utiliser ce mode sous vide.

1.2. Diffusion Raman

Les techniques de spectroscopie optique permettent d'obtenir rapidement des informations chimiques, électroniques et structurales sur des systèmes à l'état solide, liquide ou gazeux. Parmi elles, la spectroscopie Raman est particulièrement développée de par son caractère non destructif et son applicabilité dans de nombreux domaines scientifiques tels la science des matériaux, la biologie, l'art et le patrimoine, mais aussi la pharmacologie. Elle est due au phénomène de diffusion inélastique de la lumière, dit **diffusion Raman**, découverte par Chandrashekhara Venkata Râman et Leonid Mandelstam en 1928. Le processus de diffusion s'interprète *classiquement* en considérant la variation de la polarisabilité électronique du matériau et, *quantiquement*, en termes de création et d'annihilation d'excitations élémentaires. Dans la suite, nous allons nous focaliser principalement sur l'interprétation *classique*.

Une molécule possédant un moment dipolaire « P (en Debye ou C.m) » à l'équilibre et animée d'un mouvement périodique (rotation, vibration) peut rayonner à la même fréquence que ce mouvement. De même, une molécule ne possédant pas de moment dipolaire au repos, mais susceptible d'acquérir un tel moment lors d'un mouvement périodique induit par une radiation lumineuse, pourra également émettre de l'énergie, généralement dans l'infrarouge. Inversement, lorsqu'un rayonnement infrarouge est susceptible d'induire une variation périodique du moment dipolaire oscillant de la molécule correspondant à un mode de vibration possible, il peut y avoir **absorption** de ce rayonnement.

En **diffusion Raman**, le champ électrique \vec{E} d'une radiation monochromatique de fréquence ν_i (pulsation ω_i) induit dans la molécule étudiée un moment dipolaire oscillant à

cette même fréquence. En présence d'un champ électrique extérieur, les électrons tendent à se déplacer dans le sens opposé au déplacement du noyau. De cette séparation des charges résulte un moment dipolaire induit \vec{p} dépendant de la polarisabilité de la molécule (figure 3) : ^[11]

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

où $\vec{\alpha}$ est le tenseur polarisabilité (de rang 2) qui peut être visualisée sous forme d'un ellipsoïde. Le moment induit s'écarte du vecteur champ électrique et tend à s'aligner dans la direction de plus grande polarisabilité de la molécule.

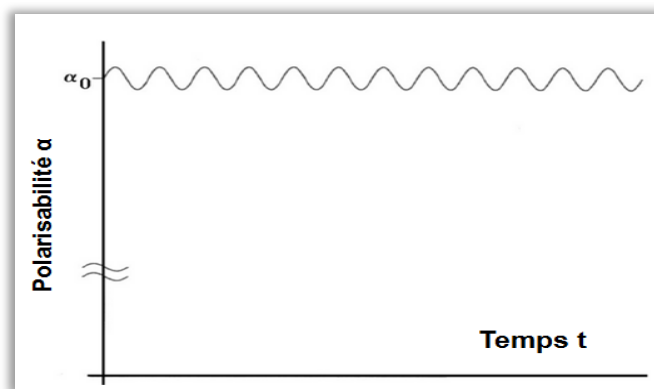


Figure 3 La variation de la polarisabilité en fonction du temps résultant d'une vibration périodique de la molécule ou du réseau suite à une absorption d'un photon.

L'onde incidente de pulsation ω_i est modulée par les fluctuations de $\vec{\chi}_e(\omega_i)$, appelé « tenseur de susceptibilité électrique », comme les déplacements atomiques (phonons), les fluctuations de charge électronique et d'aimantation (ondes de spin).^[12] La polarisation \vec{P} sous un champ électrique \vec{E}_i associé à une radiation de vecteur d'onde \vec{k}_i vérifie :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \vec{\chi}_e(\omega_i) \cdot \vec{E}_i \quad (2)$$

$$\text{avec } \vec{E}_i = E_i \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i \cdot t) \vec{e}_i \quad (3)$$

Dans le cadre de l'approximation adiabatique,^[b] cette perturbation est introduite en développant le tenseur de susceptibilité électrique en puissances des coordonnées normales

^b L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer consiste à considérer qu'il est possible de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons.

$Q_j(t)$ associées aux modes de vibration de pulsation Ω d'une molécule ou $Q_j(\vec{r}, t)$ associés aux modes de vibration de pulsation Ω et de vecteur d'onde \vec{q} d'un réseau cristallin :^[13]

$$\vec{\chi}_e(\omega_i, Q_j) = \vec{\chi}_e(\omega_i) + \sum_j \frac{\partial \vec{\chi}_e}{\partial Q_j}(\omega_i) \cdot Q_j + \sum_{j,k} \frac{\partial^2 \vec{\chi}_e}{\partial Q_j \partial Q_k}(\omega_i) \cdot Q_j Q_k + O(3) \quad (4)$$

$$\text{où } Q_j(\vec{r}, t) = Q_j(\vec{q}, \Omega) \cdot \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega \cdot t) \text{ pour un cristal,} \quad (5)$$

$$\text{et } Q_j(t) = Q_j(\Omega) \cdot \cos(\Omega \cdot t) \text{ pour une molécule.} \quad (6)$$

Dans la suite de cette section, nous allons traiter le cas plus général d'un solide cristallin.

Le premier terme du développement (4) correspond à la diffusion Rayleigh du faisceau incident. Le terme d'ordre 1 induit, quant à lui, la polarisation :

$$\vec{P} = \left(\sum_j \frac{\partial \vec{\chi}_e}{\partial Q_j}(\omega_i) \cdot Q_j(\vec{q}, \Omega) \right).$$

$$\vec{e}_i \cdot \vec{E}_i \cdot [\cos((\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega) \cdot t) + \cos((\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega) \cdot t)] \quad (7)$$

Il conduit aux conditions vérifiées par l'énergie et le vecteur d'onde du rayonnement diffusé :

$$\omega_d = \omega_i \pm \Omega \text{ et } \vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (8)$$

Le développement (4) du tenseur de susceptibilité électrique permet de définir les règles de sélection que toute diffusion Raman doit satisfaire. En fait, tous les modes de vibration participent à la diffusion Raman d'après l'équation (4). Toutefois, certains ne présentent, pour des raisons de symétrie, aucune variation de la susceptibilité électrique ; la dérivée du tenseur de susceptibilité électrique est alors nulle. Comme cette variation se manifeste localement par une modification de la polarisabilité des atomes formant la molécule ou le réseau cristallin considéré, un mode de vibration sera dit **Raman actif uniquement si la polarisabilité des atomes change au cours de la vibration.**

Les relations (8) traduisent respectivement la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Elles montrent notamment que, dans un cristal, la spectroscopie Raman ne permet d'observer que les modes optiques proches du centre de zone Brillouin ($\vec{q} \approx 0$). Le signe « + » correspond à la disparition d'un phonon et le signe « - » à son émission. Les expressions (7) et (8) témoignent ainsi de l'existence de deux processus distincts. Celui

correspondant à une perte d'énergie de l'onde électromagnétique diffusée par création de phonon est qualifié de *diffusion Raman Stokes* ; alors que l'autre correspondant à un gain d'énergie de cette onde par annihilation d'un phonon est appelé *diffusion Raman anti-Stokes* (figure 4B).

La quantité de lumière diffusée par le processus Stokes est beaucoup plus importante que par l'anti-Stokes la plupart du temps, comme attendu du fait du peuplement plus important des modes de vibration de plus basse énergie (figure 4A). En effet, en se plaçant dans le cas d'un solide en équilibre thermique avec le milieu extérieur, la valeur moyenne du nombre d'occupation $n(\Omega, T)$ du mode de pulsation Ω à la température T est donnée par le facteur de Bose-Einstein ^[14, 15] et il devient possible d'estimer le rapport d'intensités Raman Stokes et anti-Stokes à l'aide de l'équation :^[16]

$$I_S/I_{AS} = e^{\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right)} \quad (9)$$

Cette relation est satisfaite si $\Omega \ll \omega_i$, ce qui est toujours le cas pour la diffusion inélastique de la lumière visible ($\Omega \approx 10^{13}$ Hz et $\omega_i \approx 10^{16}$ Hz), et si la modification des propriétés optiques du solide et les effets de résonance sont négligeables.

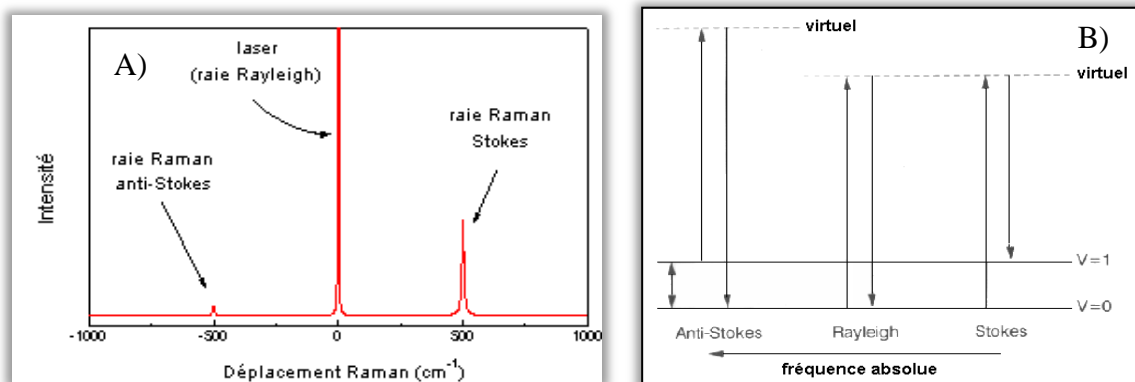


Figure 4 A) Raie Rayleigh centrée à 0 cm^{-1} et raies Raman Stokes à 500 cm^{-1} et Anti-stokes à -500 cm^{-1} . Le déplacement Raman vérifie $\Delta\sigma = \sigma_{\text{laser}} - \sigma_{\text{photon émis}}$ et correspond, par exemple, à la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels $v=0$ et $v=1$ dans le cas de la figure 4B. B) Transitions équivalentes à la diffusion Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes entre

les niveaux vibrationnels de la molécule et des niveaux vibrationnels virtuels, introduits pour décrire le phénomène de diffusion dans le cadre du formalisme quantique.

2. Champ lointain et champ proche optiques

2.1. Champ lointain - Limite de diffraction

En microscopie optique, la résolution spatiale constitue un des paramètres fondamentaux à prendre en compte. Elle peut être subdivisée en deux quantités, à savoir la résolution axiale le long de l'axe optique du faisceau lumineux source et la résolution latérale dans les deux directions orthogonales à cet axe. En particulier, cette dernière résolution peut être simplement définie à l'aide de la distance minimale « d » séparant deux points très proches pouvant être distingués sur l'image produite par un microscope (*figure 5b*). Deux points images seront dits distincts lorsque le maximum du profil d'intensité de l'un sera localisé au niveau du premier minimum nul de l'autre. Dans ce cas, on parle de critère de Rayleigh respecté.

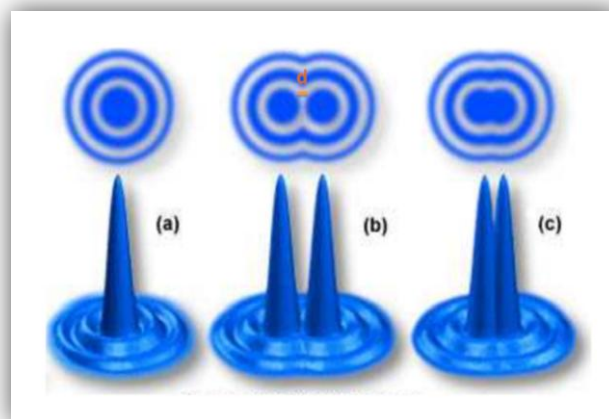


Figure 5 La tache d'Airy observée dans le plan image du microscope (ligne du haut) et intensité correspondante représentée en trois dimensions (ligne du bas). a) image d'un objet ponctuel. b) et c) image de deux objets ponctuels séparés respectivement d'une distance supérieure à la distance minimale « d » ne permettant plus de les distinguer (critère de

Rayleigh rempli), et d'une distance plus petite (critère de Rayleigh non rempli).schéma pris du site olympus ^[17]

La nature ondulatoire de la lumière impose une limite physique à cette résolution lorsqu'on travaille dans des conditions de microscopie optique en champ lointain, dans lesquelles un échantillon est étudié avec des dispositifs optiques à base de lentilles et miroirs à une distance grande comparativement à la taille de l'objet d'intérêt. L'image d'un point lumineux par un microscope est représentée par une tache encerclée par des couronnes appelée la tache d'Airy (*figure 5*). En effet, la lumière réfléchie, diffusée ou transmise (selon les dispositifs) par l'échantillon sera collectée au travers d'ouvertures de dimension finie - objectif de microscope, lentilles, diaphragmes; ces ouvertures sont responsables de la diffraction des ondes lumineuses (*figure 5*).^[18] Donc, indépendamment du capteur utilisé et des aberrations des lentilles, la résolution de tout microscope optique est fondamentalement limitée par cette diffraction de la lumière.

En microscopie optique classique, c'est la lumière issue du plan objet contenant l'échantillon qui formera une image au niveau du détecteur. En revanche, en microscopie Raman, l'obtention d'une image nécessite l'intégration d'un ou plusieurs pics du spectre associé à chaque point objet constituant le système à analyser. Le spectre d'un seul point ciblé est en réalité le spectre d'un disque diffusant de diamètre égal à celui du spot laser, tout en sachant que l'intensité du laser n'est pas uniforme, mais généralement répartie de façon gaussienne. Une imagerie couleur est donc réalisable jusqu'à la limite de diffraction^[19] qui est proportionnelle à la longueur d'onde incidente. Le diamètre d (exprimé en nm) de la tache de focalisation est défini comme suit pour un objectif circulaire :

$$d = 1,22 \lambda / (\text{O.N.}) \quad (10)$$

avec λ la longueur d'onde excitatrice (nm) et O.N. l'ouverture numérique de l'objectif (sans unité) qui est fonction de l'angle maximum de demi-ouverture α et de l'indice de réfraction du milieu n (O.N. = $n \sin\alpha$).

Par exemple, pour l'objectif à immersion dans l'eau (60×), l'ouverture numérique O.N.=1,2 et on trouve $d \approx \lambda/2$. Pour une source de lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda=514.5$

nm, $d \approx 250$ nm. Tout objet de taille plus petite que la moitié de la longueur d'onde utilisée sera flou sur le plan image donc à la caméra et en imagerie Raman.

2.2. Techniques microscopiques en champ lointain

Des signaux émanant de deux sources incohérentes séparées de quelques dizaines de nanomètres seulement ne peuvent pas être distinguées en champ lointain. Pour discerner de tels signaux à partir de techniques en champ lointain,^[20] les deux sources ne doivent pas toujours émettre simultanément avec les mêmes propriétés d'émission. Cette situation peut être réalisée soit par contrôle actif, par exemple, au moyen de déplétion par émission stimulée (STED = STimulated Emission Depletion),^[21] soit au moyen de mesures stochastiques basées sur des effets photophysiques et photochimiques de la source, tels le clignotement ('blinking'), le blanchiment ('bleaching') et la commutation photo-induits.

La microscopie STED utilise par exemple un laser vert (532nm) focalisé à 200nm pour exciter la fluorescence de l'échantillon ainsi qu'un laser rouge (660nm) dont un faisceau en forme d'anneau (polarisation radiale du faisceau laser) éteint la fluorescence sauf au centre de l'anneau. En contrôlant la forme du faisceau de déplétion, la résolution peut être améliorée par rapport aux méthodes conventionnelles et permet de voir des détails en dessous de 10nm. La taille du faisceau se réduit pour une puissance croissante du laser de déplétion.

Les autres techniques dépendant d'effets photophysiques et photochimiques sont nommées microscopie à localisation photo-activée (PALM : Photoactivated Localization Microscopy)^[22] et à reconstruction optique stochastique (STORM : STochastic Optical Reconstruction Microscopy).^[23] Les méthodes PALM et STORM reposent sur l'existence d'un rapport signal sur bruit élevé, qui est principalement déterminé par la sensibilité de détection et le rendement quantique de fluorescence (des marqueurs utilisés ou des molécules d'intérêt) qui doivent être suffisants pour discriminer le signal d'émetteurs uniques. Dans ce cas, la résolution spatiale est simplement liée à la précision de positionnement permettant de localiser un émetteur unique. Des techniques optimisées permettent d'atteindre une précision d'environ 1,5 nm pour des molécules uniques.^[24] Quand des marqueurs fluorescents sont utilisés pour visualiser la structure d'échantillons, la séparation spatiale des marqueurs doit s'étendre sur l'échelle de longueur de la résolution spatiale désirée pour l'échantillon (par exemple, elle peut nécessiter des concentrations élevées de 1 marqueur par nm^3). L'utilisation

de marqueurs empêche toutefois d'effectuer plusieurs images d'une même zone d'intérêt du fait de leur progressive photo-dégradation.

Un grand avantage des techniques de microscopie en champ lointain réside dans leur capacité à effectuer de l'imagerie tridimensionnelle, un prérequis pour des études intracellulaires. En revanche, ces techniques ne permettent pas d'exaltation du signal, ce qui les rend inapplicables pour le moment à des investigations par diffusion Raman du fait de la section efficace de diffusion extrêmement faible $\sim 10^{-30} \text{ cm}^2$.^[25]

2.3. Microscopie en champ proche optique

Depuis 1928, il est connu théoriquement, que la microscopie en « champ proche » optique permet de s'affranchir de la limite de diffraction,^[26] en tirant profit de la proximité extrême entre la sonde locale de « champ proche » et l'échantillon à analyser. Au niveau de cette sonde ou de l'échantillon à analyser (selon le type de montage considéré), des ondes évanescentes décroissant exponentiellement avec la distance à l'émetteur et contenant les hautes fréquences spatiales du champ excitateur sont produites. L'excitation étant spatialement confinée dans ces ondes, des détails fins de la matière à l'échelle nanométrique peuvent être obtenus.

Approcher une petite ouverture, ou un petit objet diffractant, à une distance très inférieure à la longueur d'onde utilisée d'un échantillon permet de venir directement convertir les ondes évanescentes à l'interface en ondes propagatives, ces dernières étant détectables facilement en champ lointain. Il existe deux types de microscopies en champ proche optique (SNOM) basées sur ce principe :^[25]

- les techniques **SNOM à ouverture** laissant passer la lumière incidente à travers sa pointe percée jusqu'à l'échantillon (*figure 6a*) mais s'avérant peu adaptées lorsqu'un signal inélastique (Raman notamment) de faible intensité doit être détecté ;
- les techniques **SNOM sans ouverture** (utilisant une technique SPM du type AFM, STM...) éclairées par l'extérieur et diffractant la lumière vers l'échantillon.^[27] Une des plus répandues est la microscopie en champ proche optique à pointe exaltée (TENOM : Tip-Enhanced Near-field Optical Microscopy) dont la microscopie TERS que je vais décrire en détail par la suite fait partie (*figure 6b*).

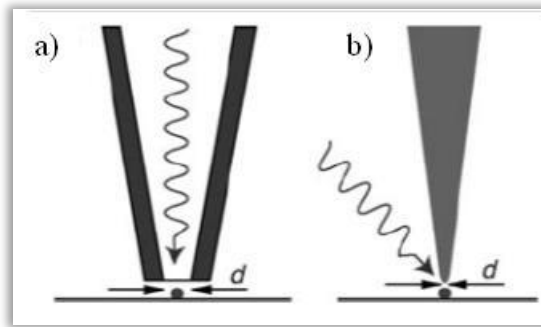


Figure 6 Deux concepts de focalisation : a) SNOM à ouverture ; b) Microscopie en champ proche optique à pointe exaltée.

C'est en 1981 que Fischer et al. ont mis en pratique l'idée de la « microscopie optique par contact ».^[28] Ils ont obtenu une image optique avec une résolution spatiale de 100 nm, où le **pouvoir de résolution dépendait de la distance entre l'objet et son image**, et non de la longueur d'onde. Trois ans plus tard, le microscope à balayage en champ proche optique voyait le jour (SNOM), fruit des travaux réalisés par Pohl et al..^[29] Cet appareil fut nommé « stéthoscope optique » pour l'analogie qui existe entre l'onde évanescente optique en champ proche et celle acoustique du stéthoscope d'un médecin. Dans les deux cas, la sonde est plus petite que la longueur d'onde et à distance très proche de la source de cette onde évanescente. Les premières pointes sondes ont été développées par Betzig^[30] et Lewis^[31], qui ont atteint des résolutions de 12 nm ($\approx \lambda/43$) bien qu'en pratique, la résolution spatiale soit plus généralement de l'ordre de 50 nm. Une des techniques TENOM les plus utilisées est formée d'un SHFM couplé à un microscope optique.^[32,33] Dans ce cas, les fibres optiques utilisées pour l'irradiation de la pointe possèdent une constante de raideur latérale très faible $\sim 0.1-300$ N/m, et une constante de raideur longitudinale supérieure, par opposition aux pointes AFM.^[34,35] C'est pour cela que les fibres sont plus sensibles aux forces de cisaillement. La puissance du laser émise est de l'ordre du nW, ce qui peut être suffisant pour réaliser de l'imagerie de fluorescence mais demeure trop faible pour exploiter la diffusion Raman.

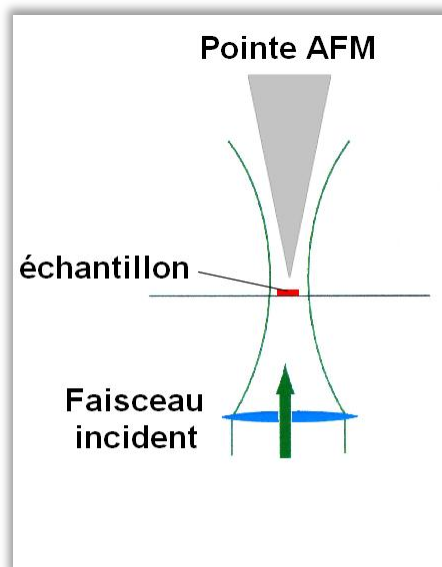


Figure 7 Principe de focalisation d'un TENGOM en illumination axiale.

Pour contourner ce problème, plusieurs configurations expérimentales peuvent être employées.^[36] Un des montages les plus populaires consiste à combiner un microscope à force atomique et un microscope optique inversé. L'échantillon est alors placé sur une lamelle optiquement transparente (verre borosilicate typiquement) entre le faisceau lumineux incident et la pointe AFM métallisée (*figure 7*). Notons que l'échantillon doit également peu absorber la longueur d'onde incidente pour que la pointe soit efficacement illuminée par le faisceau laser incident. Une telle géométrie expérimentale permet l'utilisation d'un objectif de microscope à large O.N. assurant une bonne focalisation, cruciale pour optimiser l'énergie au niveau de la pointe et abaisser le bruit de fond induit par le signal en champ lointain. Le signal Raman exalté est effectivement déduit en retranchant la contribution Raman en champ lointain (déterminée en mesurant le signal Raman lorsque la pointe est suffisamment éloignée de l'échantillon, c'est-à-dire à plus de 100nm à sa verticale) du signal en champ proche (obtenue en mesurant le signal Raman lorsque la pointe est à moins d'un nanomètre de la surface de l'échantillon). L'exaltation est assurée à travers plusieurs mécanismes qui seront décrits en partie 4. ; l'un d'entre eux est d'origine plasmonique, concept que je vais m'appliquer à décrire maintenant.

3. Les plasmons

3.1 Modèle de Drude d'un métal

Un métal peut être considéré comme étant composé d'ions positifs, lourds et immobiles, formant un réseau régulier et d'électrons de conduction se déplaçant librement à travers le réseau ionique. Pour rendre compte de la dynamique de ce gaz d'électrons libres, Drude a proposé en 1908 un modèle décrivant le mouvement d'un électron au moyen de l'équation (11) où m_e représente la masse effective de l'électron (prenant en compte la présence de charges positives dans le milieu environnant), v la vitesse de l'électron et e sa charge :

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} + m_e \Gamma \vec{v} = -e\vec{E} \quad (11)$$

Le second terme $m_e \Gamma \vec{v}$ est associé à une force de viscosité où Γ correspond à une constante d'amortissement. Il rend compte de différentes interactions telles les collisions inélastiques entre électrons ou le couplage électron-phonon. Le terme $-e\vec{E}$ correspond simplement à la force due au champ électrique extérieur appliqué sur le métal.

A partir de l'équation (11), la permittivité diélectrique du métal peut aisément être déduite en considérant un champ électrique de pulsation ω . Elle s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\Gamma^2 + \omega^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\Gamma^2 + \omega^2)} \quad (12)$$

$$\text{avec } \omega_p \approx \sqrt{ne^2 / \varepsilon_0 m_e} \quad (13)$$

où n est la densité d'électrons, ε_0 la permittivité diélectrique du vide et ε_r la permittivité relative du milieu. La pulsation ω_p est appelé *pulsation plasma* (ou plus communément *fréquence plasma*) du métal. Pour les fréquences de la gamme du visible, $\omega \gg \Gamma$ et les parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la permittivité diélectrique peuvent s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_1(\omega) \approx \varepsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma \quad (14)$$

3.2 Plasmons et plasmons de volume

La densité du gaz d'électrons du métal peut osciller en réponse à un champ électromagnétique excitateur. Si la densité d'électrons est réduite localement, le réseau d'ions positifs n'est plus écrané par les charges électroniques négatives, produisant ainsi une force attractive sur les électrons voisins. La répulsion coulombienne entre les électrons produit alors un mouvement dans l'autre direction. Ce processus se poursuit, générant ainsi des oscillations transversales du gaz d'électrons c'est-à-dire des oscillations « plasma » associées à une quasi-particule appelée **plasmon** (figure 8). Sous certaines conditions (exposées plus bas), ces oscillations peuvent entrer en résonance avec une onde électromagnétique extérieure : on parle alors de **résonance plasmon**.

On peut noter que la description des propriétés optiques d'un métal à partir du modèle de Drude (voir paragraphe 3.1), c'est-à-dire ne faisant intervenir que la réponse des électrons libres, n'est pas valable en toute rigueur pour les métaux nobles où les électrons de valence jouent aussi un rôle. Ces électrons sont en effet susceptibles d'être excités sous irradiation lumineuse via des transitions interbandes jusqu'à la bande de conduction, ce qui empêche d'exciter des plasmons de l'or et de l'argent au dessus d'un seuil de ~2 eV et ~4 eV, respectivement.^[37]

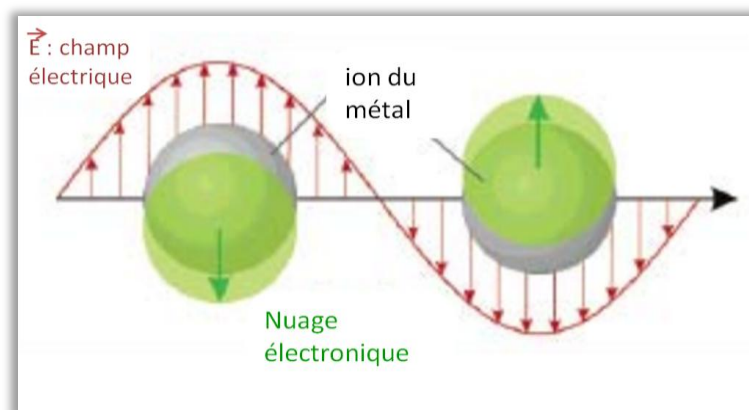


Figure 8 Schéma de l'oscillation plasma d'une nanoparticule métallique, montrant le déplacement du nuage électronique (flèches en vert) par rapport au centre de la nanoparticule sous l'effet d'un champ électromagnétique excitateur (flèches en rouge).^[24]

Les **plasmons de volume** sont des oscillations de plasma quantifiées dans le volume d'un métal. Ces oscillations sont dues à l'existence de fluctuations spatiales et temporelles de la densité moyenne des charges dans le métal. Le quantum d'énergie associé à une oscillation élémentaire constituant un plasmon de volume est donné par l'équation :

$$\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{ne^2}{m_e\epsilon_0}} \quad (15)$$

où ω_p est la fréquence plasma définie précédemment. De tels plasmons peuvent être excités lorsqu'un électron traverse ou se réfléchit sur une couche mince métallique. En revanche, ils ne peuvent pas se coupler avec la lumière.

3.3 Les plasmons de surface localisés

Les **plasmons de surface** ont été découverts par Ritchie et al. en 1957.^[38] Ils tirent leur origine de l'oscillation transversale de la densité de charge due au mouvement collectif des électrons situés à la surface du métal, c'est-à-dire à l'interface métal/diélectrique. Contrairement aux plasmons de volume, les plasmons de surface peuvent être créés localement par couplage à la lumière, et notamment par l'intermédiaire d'un défaut topologique en surface, tel une protrusion ou un trou de dimension inférieure à la longueur d'onde lumineuse incidente.^[39,40] Ces quasi-particules sont appelées **plasmons de surface localisés**. Ils sont confinés à l'échelle d'une nanostructure métallique, c'est-à-dire sur des distances nanométriques.

Sur une surface métallique nanostructurée, quand une nanoparticule sphérique (*figure 8*) est petite par rapport à la longueur d'onde incidente (rayon a de 5 nm ou moins pour la lumière visible), la polarisabilité α de la particule peut s'écrire :^[41]

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \quad (16)$$

où ϵ_m et ϵ_d sont les permittivités relatives du métal et du diélectrique environnant, respectivement. Comme la permittivité relative (c'est-à-dire l'indice de réfraction n) d'un métal varie avec la fréquence, donc avec la longueur d'onde, la réponse optique d'une nanoparticule est accrue lorsque le dénominateur tend vers zéro, pour $\epsilon_m = -2\epsilon_d$. Cette relation constitue la condition de ***résonance de plasmons de surface localisés*** (LSPR = Localized Surface Plasmon Resonance). Notons que la réponse plasmonique d'une particule métallique est sensible à l'environnement local, puisqu'un changement de ϵ_d altère la valeur ϵ_m à laquelle la résonance se produit.

Pour des nanoparticules métalliques plus larges ($a > 5\text{nm}$), leurs dimensions et leur forme permettent également de modifier les conditions de LSPR.^[41] En effet, quand la taille des particules augmente, il y a un accroissement de la diffusion et de l'absorption, ces deux facteurs contribuant à l'extinction optique d'une particule métallique. Toutefois, quand la taille augmente, le phénomène de diffusion devient la contribution dominante à l'extinction,^[42] ce qui provoque un changement de la position et de la largeur de la LSPR. Par exemple, augmenter la taille d'une nanoparticule sphérique de 10 à 90 nm conduit à un décalage spectral du pic de résonance vers le rouge, de 400 nm à 800 nm.^[41] En ce qui concerne la forme des nanostructures, des particules de type cœur/écorce,^[43] anguleuses comme des nanoprismes,^[44] nanocubes^[45] ou des étoiles^[46] conduisent à différentes propriétés optiques. Mock et al.^[47] ont collecté les spectres de nanoparticules individuelles de diverses tailles et formes par illumination en champ sombre. La *figure 9* montre des effets similaires sur des nanostructures fabriquées par lithographie électronique. Par ailleurs, la longueur d'onde de LSPR dépend évidemment de la nature du métal. Dans le cas de nanoparticules sphériques de 20 nm de diamètre, elle se situe vers 410 nm si ces nanostructures sont en Ag,^[48,49] alors qu'elle est centrée autour de 520 nm si elles sont en Au.^[50]

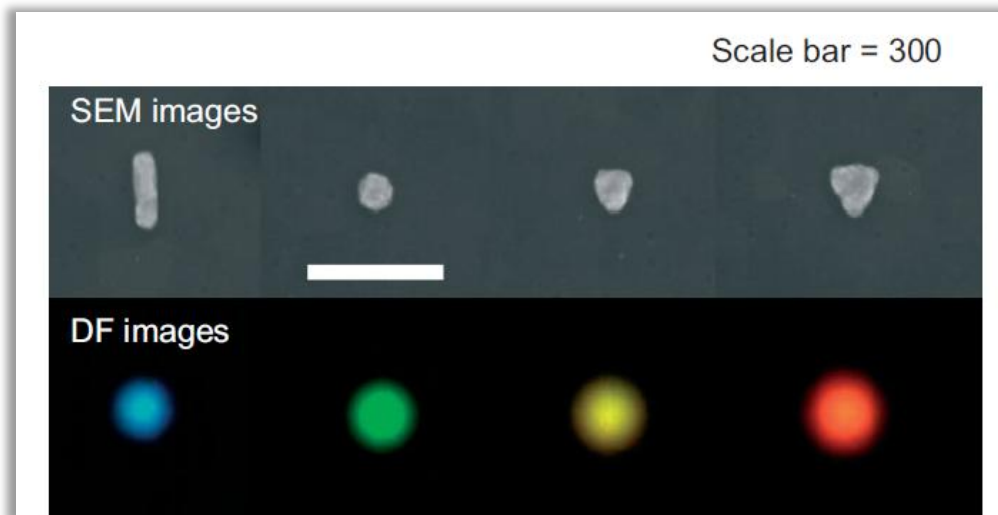


Figure 9 Images MEB (Microscopie Electronique à Balayage, haut) et images en champ sombre (bas) de plusieurs nanoparticules métalliques produites par lithographie électronique. De gauche à droite, un bâtonnet, un disque et deux triangles dont celui de droite est le plus grand.^[41]

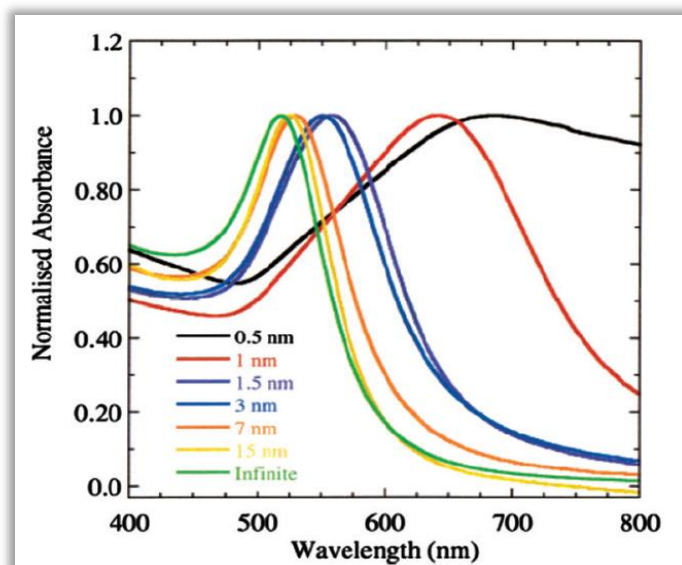


Figure 10 Influence de la distance entre nanoparticules sur la longueur d'onde de la LSPR.^[51]

La distance entre nanostructures peut également influencer la longueur d'onde maximale d'absorption de la bande attribuée à la LSPR. Ainsi, en réduisant l'épaisseur de la coquille diélectrique de nanoparticules Au/SiO₂ de type cœur/écorce, Ung et al. ont observé par exemple un décalage progressif vers le rouge de la LSPR du fait d'un couplage accru entre les nanoparticules (figure 10).^[51] Notons au passage que ce couplage peut induire une exaltation

locale du champ électromagnétique donnant naissance à des « points chauds », qui peuvent être utilisés pour exalter de faibles signaux comme la diffusion inélastique de molécules.^[52]

4. Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe

Bien que la spectroscopie Raman se soit imposée comme un outil de caractérisation quasiment incontournable dans nombre d'études en chimie analytique, l'intensité Raman diffusée par des objets nanométriques est parfois difficilement détectable du fait de la faible quantité de matière irradiée, de la faible section efficace de diffusion et/ou de la sensibilité de l'échantillon à l'irradiation. L'augmentation de cette intensité diffusée est toutefois possible en disposant l'échantillon d'intérêt à proximité immédiate d'une surface métallique nanostructurée ou simplement rugueuse: on parle alors de *spectroscopie Raman exaltée de surface* (SERS en anglais). Cet effet a été mis en évidence en 1974 par Fleischmann, Van Duyne, Creighton et leurs collègues qui ont découvert que des molécules adsorbées sur des surfaces rugueuses en Ag étaient susceptibles de produire des raies Raman environ 10^6 fois plus intenses que pour des surfaces d'Ag planes.^[53] Des facteurs d'exaltation atteignant 10^7 ont été estimés dans certains cas,^[54] rendant ainsi possible la détection de molécules individuelles. Des valeurs plus modestes autour de 10^4 sont toutefois plus fréquemment observées.

Une seconde approche consiste à utiliser une technique de microscopie en champ proche optique, à savoir la *spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe* (TERS en anglais). Dans ce cas, l'exaltation du signal est assurée par le métal recouvrant la pointe alors que l'amélioration de résolution spatiale latérale est réalisée est liée aux dimensions de l'apex de la pointe AFM. C'est de cette technique que je vais discuter maintenant.

4.1. Exaltations électromagnétique et chimique

L'exaltation de la diffusion Raman par effet de pointe présente trois origines principales: l'effet paratonnerre,^[55] l'effet plasmonique^[56] et l'effet chimique.^[57] Les deux premiers effets

dominant souvent le dernier.^[58] Ils induisent également un confinement du champ électrique dans des volumes bien plus faibles que le cube de la longueur d'onde d'excitation. Pour ces deux contributions, le facteur d'exaltation FE peut s'écrire comme le produit des facteurs d'exaltation des champs incident et diffusé :

$$FE = \frac{|E_{loc}(\omega_{exc})|^2}{|E_0(\omega_{exc})|^2} \frac{|E_{loc}(\omega_{RS})|^2}{|E_0(\omega_{RS})|^2} \approx \left| \frac{E_{loc}(\omega_{exc})}{E_0(\omega_{exc})} \right|^4 \quad (17)$$

où E_{loc} est le champ électrique induit par les plasmons de surface, E_0 le champ électrique incident, ω_{exc} la fréquence de l'excitation lumineuse et ω_{RS} celle associée au champ électrique produit par diffusion Raman Stokes.^[58] Cette démultiplication du champ électrique (élevé à la puissance 4) explique la dominance attendue de l'effet électromagnétique par rapport à l'effet chimique.

4.1.1. Effet paratonnerre

L'effet paratonnerre tire son nom de l'analogie avec le processus physique mis en jeu dans le paratonnerre créé par Benjamin Franklin en 1752. D'un point de vue électrostatique, cet effet est défini comme l'accumulation de charges sur une zone très réduite, par exemple une pointe AFM métallisée. Ce phénomène est un processus purement géométrique présent quel que soit le matériau mais son intensité dépend du pouvoir de délocalisation des porteurs de charges et s'observe donc plus facilement avec les métaux.^[59] Le faible rayon de courbure de la pointe confine et exalte le champ électrique. Un moyen efficace d'amplifier cet effet est d'orienter le vecteur champ électrique parallèlement à l'axe de la pointe. C'est la raison pour laquelle un faisceau de lumière polarisé radialement permettant de créer une forte composante longitudinale du champ électrique le long du grand axe de la pointe métallisée est souvent utilisé pour accroître cet effet lorsque la géométrie expérimentale est telle que l'axe de la pointe et le faisceau laser excitateur sont alignés.^[60]

4.1.2. Effet plasmonique

En TERS, l'apex de la pointe AFM métallisée joue le rôle de structure plasmonique. C'est donc l'excitation résonnante du plasmon de surface localisé en bout de pointe qui est susceptible d'induire une exaltation électromagnétique du signal Raman et son confinement. Même si aucune étude systématique corrélant efficacité d'exaltation et longueur d'onde

d'excitation n'a été réalisée en TERS (du fait de la difficulté pour déterminer la bande plasmon associée à une pointe métallisée unique), par analogie avec les études en SERS sur des nanoparticules à grand rapport de forme (par exemple les nanofils métalliques^[61]), il est possible de déduire que l'exaltation pourrait être maximale lorsque le maximum d'extinction λ_{LSPR} est égal à la longueur d'onde Raman Stokes λ_{RS} du mode de vibration étudié. Ces nanoparticules semblent jouer le rôle de nanoantennes.^[37] Notons que cela diffère notablement ce qui est observé pour des plots métalliques (à faible rapport de forme) puisque le maximum d'exaltation de la diffusion Raman est alors obtenu pour une résonance plasmon vérifiant :^[52]

$$\lambda_{LSPR} = \frac{\lambda_{RS} + \lambda_{exc}}{2} \quad (18)$$

où λ_{exc} et λ_{RS} sont les longueurs d'onde d'excitation et Raman Stokes, respectivement. Dans ce cas, la longueur d'onde plasmon devrait donc se situer idéalement entre la raie excitatrice et le mode Raman Stokes d'intérêt.

Dans la section 3.3, il a déjà été précisé que l'environnement diélectrique d'une nanostructure métallique affectait sa LSPR. Tirant profit de ce constat, le groupe de Zenobi a notamment étudié l'effet de couches diélectriques d'indice de réfraction différent déposées sur des pointes AFM avant qu'elles ne soient métallisées à l'argent de manière à évaluer l'activité TERS de ces pointes.^[56,62] En particulier, il a démontré que l'exaltation Raman observée, sous irradiation à 488 nm, en utilisant des pointes $\text{SiO}_2(n=1,5)/\text{Ag}$, $\text{SiN}(n=2,05)/\text{SiO}_x(n=1,5-2,05)/\text{Ag}$ et $\text{SiN}/\text{AlF}_3(n=1,4)/\text{Ag}$ surpassait celles obtenues dans des études antérieures au moyen de pointes SiN/Ag ou $\text{Si}(n=4,4)/\text{Ag}$.^[56] Cette tendance est en bon accord qualitatif avec les réponses spectrales calculées de l'exaltation du champ électrique montrant un décalage progressif vers le bleu du maximum d'exaltation lorsque l'indice de réfraction de la couche diélectrique intercalée entre la pointe AFM et le dépôt métallique diminue (*figure 11*).^[62]

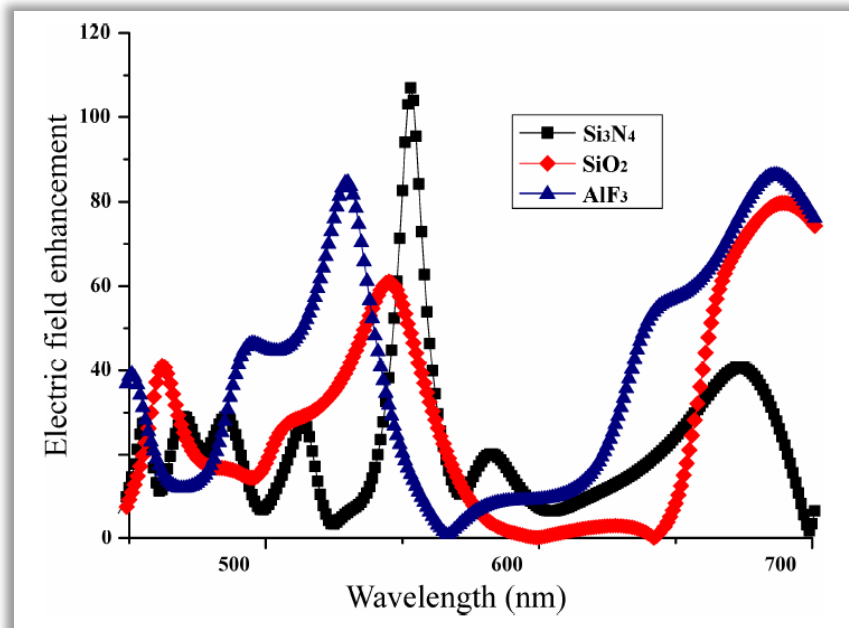


Figure 11 Réponses spectrales de l'exaltation du champ électrique pour une pointe en Si_3N_4 , SiO_2 et AlF_3 .^[62]

Notons également la possibilité d'accroître le signal Raman détecté lorsque l'analyte est déposé entre une surface^[63,64] ou une nanostructure^[65] métallique et la pointe métallisée. L'excitation de la molécule dans cette cavité électromagnétique produit effectivement une exaltation supplémentaire d'un facteur 10^2 - 10^4 par rapport au cas utilisant uniquement la pointe. Néanmoins elle est susceptible d'affecter également les conditions de LSPR.

4.1.3. Effet chimique

Cet effet est lié à l'existence de chimisorption entre une molécule et des atomes ou agrégats métalliques sur lesquels elle est adsorbée. Le mécanisme d'exaltation chimique est souvent qualifié de mécanisme électronique à courte portée car il n'affecte que la première couche moléculaire directement en contact avec le métal. Il a été suggéré comme la cause des effets SERS observés pour des métaux non-plasmoniques^[66] ou des surfaces métalliques planes^[67] où les effets électromagnétiques doivent être faibles.

Le mécanisme chimique peut être décomposé en trois contributions :^[58]

- ◆ un mécanisme de résonance moléculaire semblable à celui des molécules libres sauf que la présence de la nanostructure métallique modifie les exaltations observées. Il contribue aux exaltations d'un facteur 10^3 - 10^6 .

- ◆ un mécanisme de transfert de charge^[68] dans lequel le champ appliqué entre en résonance soit avec une transition métal-molécule soit avec une transition molécule-métal, et fournit typiquement une exaltation de 10^4 . Certains auteurs ont suggéré qu'il pouvait atteindre 10^7 dans certaines situations, à partir de travaux expérimentaux récents.^[69]
- ◆ un mécanisme chimique non-résonnant, qui provient simplement de l'interaction de l'état fondamental de la molécule avec le métal. Il conduit à la plus faible contribution de l'exaltation, à savoir ~ 10 -100.

4.1.3.1. Mécanisme de résonance Raman

La diffusion de résonance Raman n'est pas techniquement un phénomène de surface mais il est important de noter qu'il est susceptible d'être affecté par la proximité du métal. A l'aide d'un modèle à deux niveaux négligeant les couplages vibroniques, la section efficace Raman σ résonnante (c'est-à-dire lorsque l'énergie du laser $\hbar\omega$ est égale à celle de la transition excitée $\hbar\omega_e$) est proportionnelle à la dérivée partielle de la polarisabilité α par rapport au mode normal Q considéré, ce qui conduit à :

$$I = \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \propto \frac{\mu^2}{\Gamma^4} \left(\frac{\partial \omega_e}{\partial Q} \right)^2 \quad (19)$$

où μ est le moment dipolaire de transition et Γ le taux de relaxation de l'état excité, tous deux susceptibles d'être affectés par la présence du métal. Comme le métal peut accroître le moment dipolaire de transition μ et le taux de relaxation Γ , une exaltation Raman (en SERS ou TERS) nécessite une amplitude d'augmentation de μ^2 plus grande que Γ^4 . En fonction du métal et de la molécule, les interactions peuvent conduire à une exaltation Raman résonnante plus ou moins forte.

4.1.3.2. Mécanisme de transfert de charge

Comme la diffusion Raman résonnante, le mécanisme de transfert de charge est un effet de résonance entre un état électronique moléculaire et du métal. Il ne peut donc se produire que si la molécule est suffisamment proche du métal pour que les fonctions d'onde des deux systèmes se recouvrent. Le mécanisme de transfert de charge est sans nul doute l'effet d'exaltation Raman le moins bien compris, du fait de la difficulté pour l'évaluer expérimentalement et théoriquement.^[58]

Bien que Pettinger^[70] a suggéré l'intervention de l'excitation d'un plasmon de surface, par absorption d'un photon par le métal, transférant son énergie à la molécule dans le mécanisme de transfert de charge, Arenas et al. ont montré que ce mécanisme n'était pas nécessaire.^[71] Lombardi et al.^[72] ont notamment développé un modèle basé sur la ressemblance entre transfert de charge et diffusion Raman résonnante dans le cadre défini par Albrecht.^[73] Albrecht avait estimé la diffusion Raman résonnante comme la somme de deux termes, un déterminé par le recouvrement Franck-Condon entre de l'état fondamental et excité et le second déterminé par le couplage Herzberg-Teller. Lombardi et al. ont ainsi rendu compte à la fois du transfert de charge métal-molécule et molécule-métal, pour lequel le facteur d'exaltation Raman a été trouvé proportionnel à $1/\Gamma^4$, comme pour la diffusion Raman résonnante.

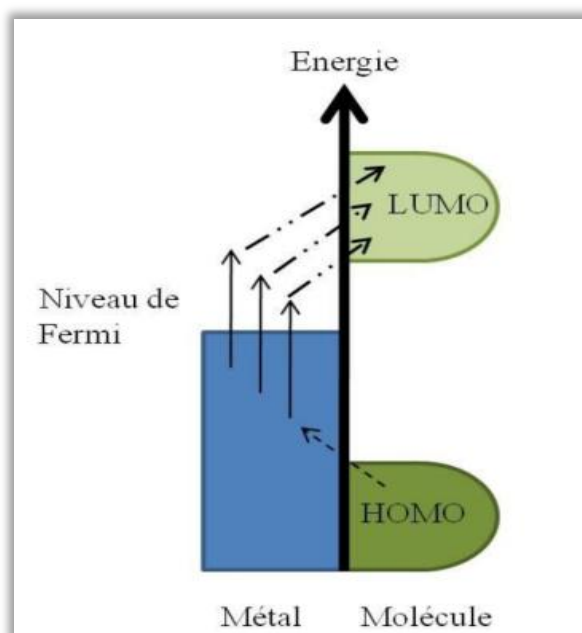


Figure 12 Schématisation du mécanisme de transfert de charge entre un métal et les orbitales HOMO et LUMO d'une molécule adsorbée.

En bref, une molécule possède généralement sa plus basse énergie de transition électronique dans le domaine UV et est donc transparente faisant d'elle un faible diffuseur Raman. Cependant, lorsqu'elle est directement en contact avec une surface métallique, le niveau de Fermi (E_F) de cette dernière tend à descendre entre le niveau de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et celui de la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) de la molécule. Le transfert de charges est alors rendu possible dans les deux sens (E_F vers LUMO ou HOMO vers E_F) requérant seulement la moitié de l'énergie d'excitation

nécessaire dans le cas d'une molécule isolée. En d'autres termes, l'exaltation se produit grâce à l'apparition de nouveaux états électroniques résultant de l'interaction entre la molécule et la surface métallique. Ces nouveaux états intermédiaires sont alors résonants en diffusion Raman. Cela est schématisé sur la *figure 12*.

4.1.3.3. Mécanisme chimique non-résonnant

Ce mécanisme est très difficile à détecter expérimentalement, mais de nombreuses études théoriques ont été réalisées en modélisant l'environnement autour de la molécule par de petits agrégats métalliques. Bien que ce mécanisme non-résonnant doit provenir de l'interaction entre un adsorbat et le métal, les caractéristiques spécifiques du complexe métal-molécule à l'origine de l'exaltation ne sont pas si claires dans la littérature. Wu et al.^[74] ont, par exemple, démontré que l'interaction liante entre métal et molécule pouvait induire un couplage des modes vibrationnels et leur décalage en fréquence, rendant difficile toute comparaison avec les spectres Raman non-exaltés. Saikin et al.^[75] ont aussi prouvé que cet effet chimique était sensible à l'orientation de la molécule sur l'agrégat métallique et à la symétrie du système agrégat-molécule. De manière prévisible, ils ont indiqué qu'un mode impliquant des atomes proche du métal serait plus affecté que les autres modes vibrationnels.

Par ailleurs, Morton et Jensen^[76] ont montré théoriquement que cet effet chimique non-résonnant n'était pas directement lié à la variation de polarisabilité statique, à l'énergie de liaison, au transfert de charge statique et à la longueur de liaison métal-adsorbat. Ils ont trouvé en revanche qu'il était lié au rapport de la plus faible énergie d'excitation (HOMO-LUMO) de la molécule libre ($\hbar\omega_x$) et de la plus faible énergie d'excitation de transfert de charge du complexe métal-molécule ($\hbar\omega_e$) :

$$FE_{\text{int}} = A \frac{\omega_x^4}{\omega_e^4} \quad (20)$$

où FE_{int} est le facteur d'exaltation intégré sur tous les modes vibrationnels pour éliminer la spécificité moléculaire et pour pouvoir comparer des molécules différentes et A est un paramètre d'ajustement. Cette relation a permis de savoir que les molécules pour lesquelles la LUMO est significativement stabilisée par adsorption, comme celles associées à une forte π -rétro-donation, présenteront les exaltations chimiques non-résonnantes les plus fortes.

Notons que Kawata et ses collaborateurs ont mis en évidence, à l'aide de calculs de chimie quantique considérant plusieurs isomères argent-molécule, l'importance de cet effet non-résonnant pour expliquer les exaltations d'intensité Raman et les décalages spectraux de divers modes observés lors d'expériences TERS sur un nanocristal de molécules d'adénine.^[57]

Les décalages calculés étaient de l'ordre de $10\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ et les exaltations maximales de l'ordre $10^2\text{-}10^3$ pour la plupart des modes impliquant des atomes Ag et N. Toutefois, un décalage étonnamment élevé, compris entre 100 et 1000 cm^{-1} , a été estimée pour le mode de déformation hors du plan des NH_2 .

4.2. Exemples d'application en TERS

De par la haute résolution spatiale et le signal Raman exalté obtenus en TERS, cette technique a été utilisée pour caractériser de nombreux systèmes, tels des monocouches moléculaires, des microcristaux et des nano-objets, dont certains vont être décrits dans la suite.

4.2.1. Les colorants

Historiquement, les molécules de colorant sont les systèmes privilégiés pour quantifier les exaltations de signaux Raman car elles présentent des sections efficaces de diffusion Raman élevées et/ou la particularité de pouvoir être excitées de manière résonnante. Elles ont donc été naturellement les premières molécules utilisées comme sonde en TERS et sont généralement sélectionnées pour tester l'efficacité TERS d'une nouvelle configuration d'un montage expérimental. Quatre d'entre elles ont été particulièrement employées : le Bleu de Crésyl Brillant (BCB), le Bleu du Nil (BN), le Vert de Malachite (VM) et la Rhodamine 6G (R6G) (*figure 13*).

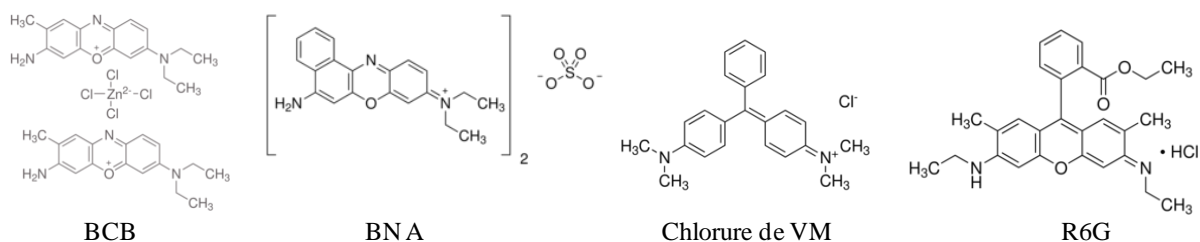


Figure 13 Formules chimiques des quatre colorants usuels en TERS : le BCB, le BN, la MG et la R6G (Extrait du site web de Sigma Aldrich).

Le BCB présente deux pics Raman caractéristiques centrés à 580 et 1667 cm^{-1} alors que les marqueurs spectraux du BN A sont situés à 590 et 1643 cm^{-1} .^[63] En déposant à l'aide d'une tournette quelques microlitres d'une solution de BCB et de NB diluée dans du méthanol

sur un même substrat, il est alors possible de distinguer par TERS des signatures spectrales distinctes en fonction de la concentration relative de molécules de BCB et NB dans des amas de 2-3 nm d'épaisseur, et même d'imager le substrat avec une résolution nanométrique (*figure 14*). Dans la mesure où les sections efficaces Raman sont similaires pour ces deux molécules, une analyse quantitative est facilitée. Dans ce cas, un facteur d'exaltation de $9 \cdot 10^6$ a été évalué.^[63]

De manière comparable, il peut suffire que cinq molécules de VM se trouvent dans le champ proche optique issu d'une pointe métallique TERS-active pour obtenir un signal Raman mesurable du fait de facteur d'exaltation de 10^6 - 10^7 .^[77] L'efficacité est même accrue si des molécules de R6G sont excitées. La détection d'une molécule unique peut alors être réalisée du fait d'un facteur d'exaltation de 10^{13} avec une contribution purement électromagnétique de 10^6 et une contribution Raman résonnante de 10^7 .^[78]

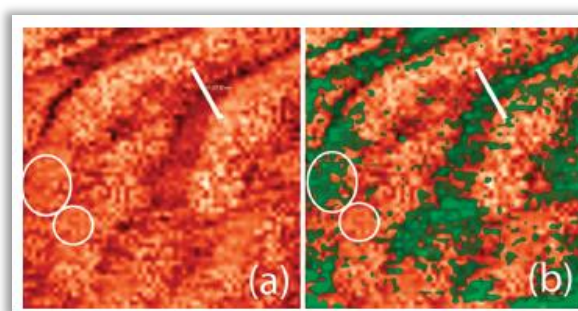


Figure 14 Carte TERS d'une zone de 128×128 nm d'un échantillon de $10 \mu\text{L}$ de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L de BCB et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de NB. (a) Image obtenue par microscopie à sonde locale (STM ici). (b) Image Raman (en vert) obtenue par intégration des pics entre 580 et 600 cm^{-1} et superposée sur l'image topographique. Les cercles blancs indiquent des zones de hauteur comparable avec des signaux Raman différents.^[63]

4.2.2. Echantillons d'intérêt biologique

Le TERS est aussi utilisé en biologie pour l'analyse chimique d'organismes vivants comme les bactéries, les cellules ou encore des protéines telles que le cytochrome c mais aussi pour l'étude des biopolymères et biosurfaces. Le cytochrome c par exemple est constitué d'un centre hème (ferro-porphyrine) et d'acides aminés. Une fois cette protéine déposée sur un substrat SERS, ses deux composants moléculaires peuvent se retrouver en contact direct avec les nanostructures métalliques (*figure 15*). Toutefois, seules les bandes de l'hème sont exaltées de manière résonnante.

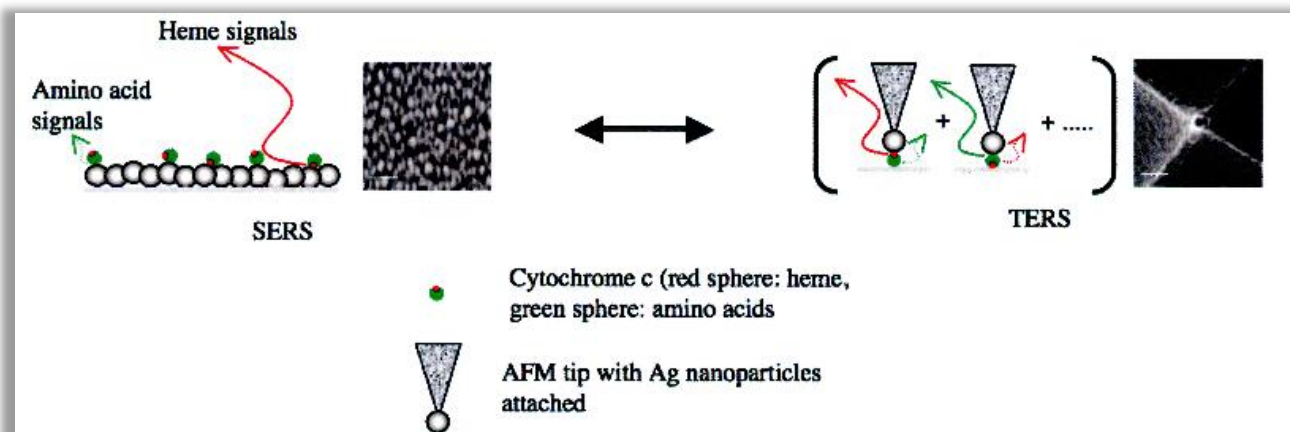


Figure 15 Schéma représentatif de l'origine des différents signaux issus de molécules de cytochrome C par SERS et TERS.^[79]

Le TERS permet de s'affranchir de ce problème car le diamètre de l'apex de la pointe est assez petit pour exalter une zone confinée sur quelques dizaines de nanomètres (voire quelques nanomètres) où seul le signal de l'un ou l'autre des deux constituants est obtenu (figure 16).^[79] Cela permet de décrire bien plus précisément de telles biomolécules et, par extension, permet de sonder leur orientation sur des surfaces.

Des mesures TERS d'un homopolymère de cytosine (ARN synthétique) ont également été effectuées par Bailo et Deckert.^[32] Ils ont mesuré les spectres Raman exaltés en différentes positions le long de ce brin d'ARN (figure 15). Des variations d'intensité et de fréquence des bandes ont été observées. Elles ont été attribuées à différentes orientations des bases cytosine par rapport à la pointe métallique. Ceci a donc suggéré la possibilité de séquencer l'ADN ou l'ARN par TERS. Toutefois, des obstacles majeurs doivent être surpassés pour atteindre cet objectif. Deux nucléobases successives dans un brin d'ADN droit sont séparées par 0,34 nm. Si la pointe mène à une résolution spatiale de 10 nm, le signal Raman associé à ~30 bases est enregistré pour chaque spectre. En principe ce spectre pourrait être déconvolué en déplaçant la pointe par pas inférieurs à 0,34 nm le long du brin dans la mesure où le signal perdu après déplacement pourrait être attribué à la nucléobase qui vient de quitter la région de 10nm exaltée. Cette approche nécessiterait une très grande qualité de spectre et stabilité de la pointe. En outre, pour la généraliser à des hétéropolymères, il faudrait tenir compte précisément des différentes sections efficaces de diffusion des diverses bases. Il est en effet connu en SERS que l'intensité Raman exaltée des modes de respiration de cycles est plus forte pour la poly-adénine que pour la poly-cytosine, présentant elle-même une intensité beaucoup plus forte que la poly-guanine et la poly-thymine.^[63]

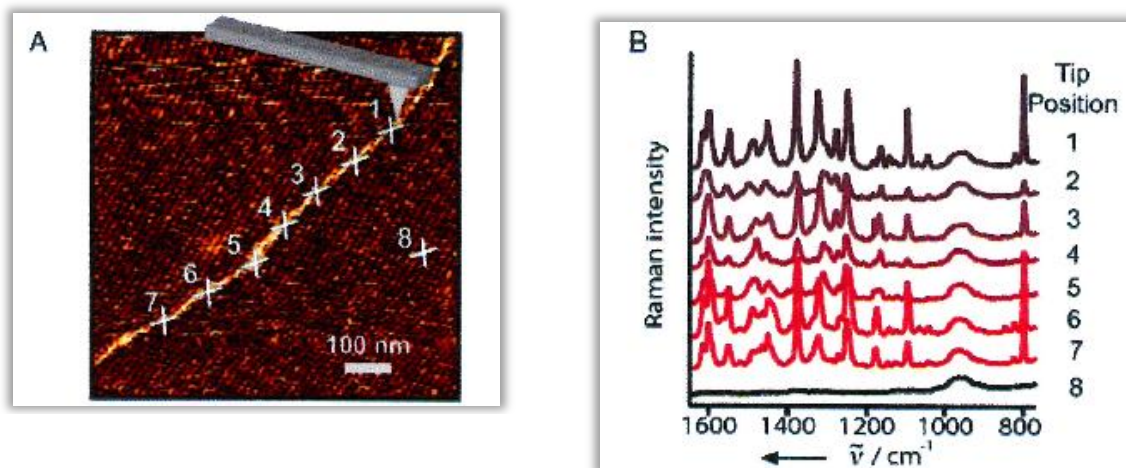


Figure 16 Expérience TERS le long d'un brin de poly-cytosine. A) Image topographique montrant 7 positions de mesures TERS et une mesure de référence (8). B) Spectre Raman correspondant à chaque position représentée en A).^[80]

4.2.3. Nanostructures carbonées

De nombreuses nanostructures carbonées ont été investiguées par TERS, à savoir des molécules de Buckminsterfullerène (C_{60}), des feuillets de graphène, des nanotubes de carbone mono- et multi-parois... Dans la suite, nous allons nous focaliser sur le graphène et les nanotubes de carbone mono-paroi.

4.2.3.1. Le graphène

Un feuillet de graphite est constitué d'un empilement d'une multitude de mono-feuillets de graphène ($\sim 1\text{\AA}$ d'épaisseur mais plusieurs microns de longueur). Le graphène est prometteur pour la réalisation de nano-transistors, de circuits imprimés, de photo-détecteurs ultra-rapides ... Il est particulièrement pertinent d'examiner les propriétés de ce nanomatériau par TERS car cette nanostructure carbonée est connue pour donner des spectres Raman bien identifiables. Les trois bandes Raman principales sont la bande D de désordre émergeant à $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, la bande G d'origine graphitique à $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ et l'harmonique du second-ordre de la bande D (nommée bande 2D ou G') à $2630\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$. La caractérisation chimique par TERS a ainsi permis de mettre en évidence et de localiser (avec une résolution spatiale inférieure à 12 nm) des zones correspondant à du graphène immaculé mais aussi à des feuillets de graphène comportant de multiples défauts (identifiés grâce à l'apparition d'une bande D intense), des atomes de carbones hydrogénés issus des bords de feuillets ou de contaminants (identifiés grâce aux modes d'élongation et de déformation des bandes CH) et du carbone amorphe (figure 17).^[33]

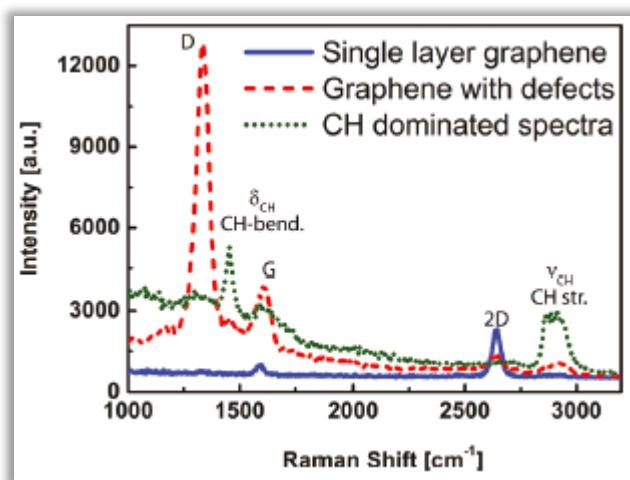


Figure 17 Spectres TERS associés à un mono-feuillet de graphène (ligne continue bleue), à du graphène avec défauts (ligne tiretée rouge) et à du graphène hydrogéné ou contaminé (ligne pointillée verte).^[81]

4.2.3.2. Les nanotubes de carbone mono-paroi

Les nanotubes de carbone mono-paroi (SWNT) possèdent de nombreuses propriétés mécaniques, optiques, électriques, magnétiques et thermiques qui ouvrent la voie à l'élaboration d'une large gamme d'applications et de matériaux prometteurs.^[82] Malgré leur ressemblance structurale avec un mono-feuillet de graphène, qui est un semi-conducteur à bande interdite nulle (c'est-à-dire un semi-métal), les SWNTs peuvent être soit semi-conducteurs soit métalliques, en fonction de la direction selon laquelle le feuillet est enroulé pour lui conférer sa forme tubulaire. Cette direction est décrite par un couple d'entiers (n,m) caractérisant le type du nanotube. Un SWNT peut alors être de type « chaise » ($n=m$), « zig-zag » ($n=0$ ou $m=0$) ou « chiral » (tout autre n et m). Tous les SWNTs chaise se comportent comme des métaux ; ceux tels que $n-m=3k$ (où k est un entier non nul) sont des semi-conducteurs avec une bande interdite étroite ; et tous les autres sont des semi-conducteurs avec une bande interdite qui varie avec l'inverse du diamètre du nanotube.^[83]

Les spectres Raman obtenus par excitation de SWNTs présentent des bandes D, G et G' situées à des fréquences comparables à celle observées pour le graphène. Néanmoins, un autre mode de vibration, le mode de respiration radial (RBM) émerge à basse fréquence, typiquement entre 100 et 400 cm^{-1} . Sa fréquence étant inversement proportionnelle au diamètre du SWNT (à une constante près), son étude permet la détermination des types de nanotubes. Pour synthétiser des SWNTs, plusieurs techniques de croissance peuvent être employées, telles le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la préparation dans du

monoxyde de carbone à haute pression (procédé HiPco), conduisant à des diamètres de nanotubes dans les gammes 1-2 nm et 0,5-1,5nm, respectivement.

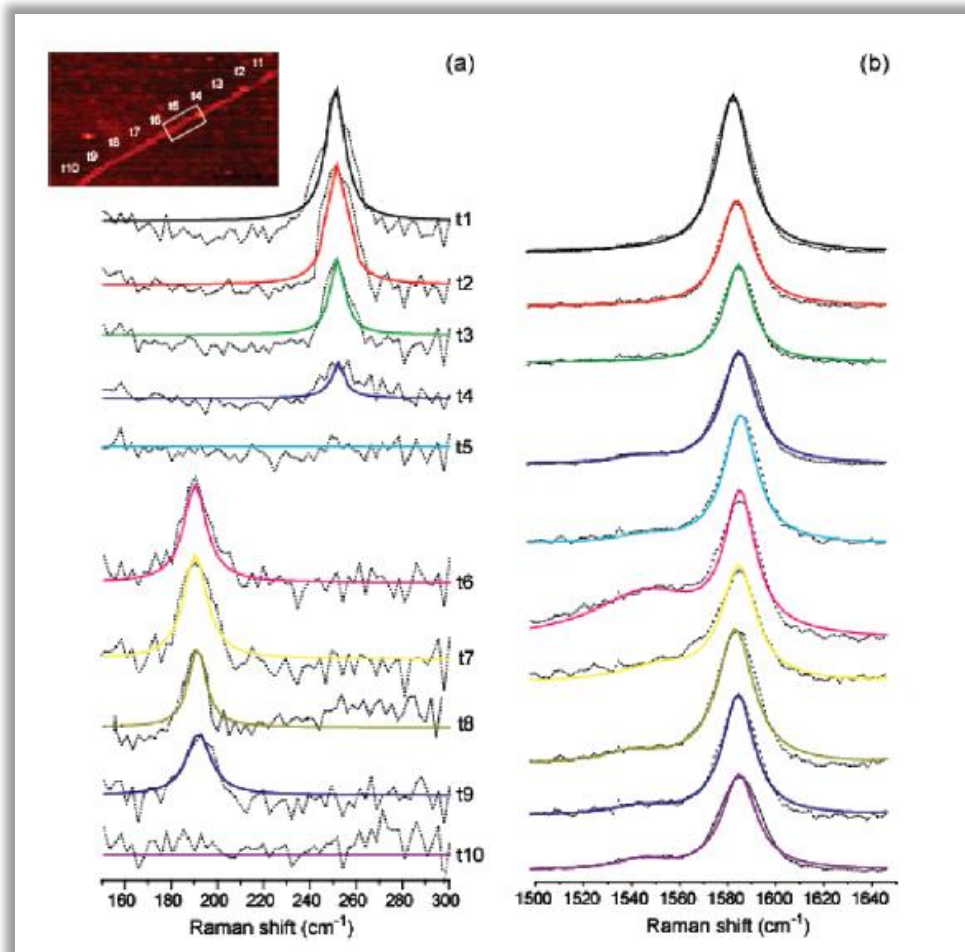


Figure 18 Spectres TERS mesurés le long du SWNT unique dont l'image topographique est fournie en encart : (a) bandes RBM et (b) bandes G.^[84]

L'intérêt d'étudier des SWNTs par TERS est double. Tout d'abord, de par leur structure électronique, nombre de nanotubes présentent des bandes d'absorption dans le visible de telle sorte qu'une excitation laser résonnante dans ces bandes induit une exaltation significative du signal Raman détecté, même en l'absence de toute exaltation d'origine plasmonique. Cela fait de ces nano-objets des systèmes de choix pour tester de nouveaux montages TERS ou l'efficacité de pointes métalliques d'architecture spécifique. Par ailleurs, du fait de leur fort potentiel technologique, il est crucial de pouvoir localiser et caractériser leurs zones riches en défauts susceptibles d'altérer leurs propriétés. En suivant par TERS la variation de fréquence du mode RBM le long d'un SWNT unique isolé, un nœud au niveau

duquel se produit un changement de diamètre, c'est-à-dire une modification d'indice (n,m), peut être identifié. L'exemple présenté sur la *figure 18* a été attribué à une transition d'une portion semi-conductrice à une portion métallique sur le même nanotube.^[34] Au niveau de la jonction, l'augmentation de l'intensité de la bande D a aussi révélé l'existence d'un nombre de défauts accru, même si leur nature précise n'a pas été dévoilée. Notons qu'une jonction métal-métal a également été rapportée.^[34] Des mesures en champ proche optique avec une résolution spatiale de 15nm ont également démontré, en suivant l'évolution de l'intensité de la bande D par rapport à celle de la bande G, que le nombre de défauts le long d'un nanotube préparé par décharge d'arc était nettement plus important que celui d'un nanotube produit par CVD.^[85] Bien qu'elle doive être confirmée par une étude systématique sur un grand nombre de SWNTs, cette découverte présente tout de même un intérêt applicatif évident.

5. Conclusion

Dans cette introduction, j'ai présenté les différentes notions sur l'AFM, la diffusion Raman, le champ lointain et le champ proche optique et la microscopie TERS. Le chapitre 1 qui suit va présenter en détail le dispositif de couplage AFM/Raman qui a été utilisé et illustrer son utilisation au moyen de l'étude de nanofils de silicium. Tous les autres chapitres exposeront différentes applications de cette technique. Dans le chapitre 2, je vais décrire une étude sur des nanobâtonnets de ZnO et de α -Fe₂O₃ effectuée par AFM et spectroscopie micro-Raman polarisée. Dans le chapitre 3, des nanotubes de carbone enrobés par des brins de polymère seront investigués par couplage AFM/Raman. Enfin, dans le chapitre 4, j'expliquerai une synthèse impliquant la préparation de feuillet d'oxyde de graphène et le peignage de filaments d'ADN et décrirai, par la suite, des études de couplage AFM/Raman et TERS sur ces systèmes. Je finirai par une conclusion générale.

¹ B. Sun, H. Sirringhaus, « Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles » *Nano. Lett.* **5**, 2408–2413 (2005)

-
- ² O. Salata, W. Dunn, « Applications of nanoparticles in biology and medicine » *J. Nanobiotechnology* **2**, 3 (2004)
- ³ M. Lucas, E. Riedo, « Reflection-mode, confocal, tip-enhanced Raman spectroscopy system for scanning chemical microscopy of surfaces » *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 061101 (2012)
- ⁴ J.W. Hsu, A. McDaniel, « A shear force feedback control system for near-field scanning optical microscopes without lock-in detection » *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 8, 3093-3095 (1997)
- ⁵ G. Binnig, H.Rohrer, Ch. Gerber, E. Weiber « Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy » *A.P.S.* **49**, 1 (1982)
- ⁶ G. Binnig, C .F. Quate, Ch. Gerber, « Atomic Force Microscope » *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986)
- ⁷ A. Alessandrini, P. Facci, « AFM: a versatile tool in biophysics » *Meas. Sci. Technol.* **16**, R65–R92 (2005)
- ⁸ <http://www.jpk.com/what-is-atomic-force-microscopy.432.en.html>
- ⁹ J. Lubbe, L. Troger, « Achieving high effective Q-factors in ultra-high vacuum dynamic force microscopy » *Meas. Sci. Technol.* **21**, 125501 (2010)
- ¹⁰ Veeco, BioScope™ Instruction Manual, Version 5.12
- ¹¹ R.Poiblan, F.Crasnier, « Spectroscopies infrarouge et Raman », EDP Sciences (Ed.), (2005)
- ¹² E. Manousakis, « The Spin-1/2-Heisenberg-antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides », *Rev. Mod. Phys.* **63**, 1-62 (1991)
- [ref3] = note de bas de page
- ¹³ M. Born, K. Huang, « Dynamical theory of crystals lattices » , université d'Oxford, (1954)
- ¹⁴ S.N. Bose, « Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese», *Z. Phys.* **26**, 178 (1924)
- ¹⁵ A. Einstein, « Quantentheorie des einatomigen idealen Gases », *Sitzungsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.*, 261 (1924)
- ¹⁶ R. Alben, D. Weaire, J.E. Smith, M.H. Brodsky, « Vibrational properties of amorphous Si and Ge », *Phys. Rev. B* **11**, 2271-2296 (1975)
- ¹⁷ <http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/numaperture.html>
- ¹⁸ Y. Sonnefraud, « Développement et applications de sondes actives en microscopie en champ proche optique », *thèse de doctorat, univ. Joseph Fourier - Grenoble 1* (2007)
- ¹⁹ M. Séguin, J. Descheneau, B. Tardif, « Ondes et physique moderne », *Physique XXI Tome C*, De Boeck (Ed.), Bruxelles (2010)

-
- ²⁰ S. Hell, « Far-field optical nanoscopy », *Science* **316**, 1153-1158 (2007)
- ²¹ M. Dyba, S. Hell, « Focal spots of size $\lambda/23$ open up far-field fluorescence microscopy at 33nm axial resolution », *Phys. Rev. Lett.* **88**, 163901 (2002)
- ²² E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O.W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M.W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H. F. Hess, « Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution », *Science* **313**, 1642 – 1645 (2006)
- ²³ M.J. Rust, M. Bates, X. Zhuang, « Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM)», *Nat. Methods* **3**, 793-796 (2006)
- ²⁴ A. Yildiz, M. Tomishige, R.D. Vale, P.R. Selvin, « Kinesin walks hand-over-hand», *Science* **303**, 676-678 (2004)
- ²⁵ A. Hartschuh, « Tip-enhanced near-field optical microscopy», *Angew. Chem.. Int. Ed.* **47**, 8178-8191 (2008)
- ²⁶ E.H. Synge, « A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region », *Phil. Mag.* **6**, 356–358 (1928)
- ²⁷ Y. Sonnefraud, « Développement et applications de sondes actives en microscopie en champ proche optique », *Thèse de doctorat, univ. Joseph Fourier- Grenoble 1* (2007)
- ²⁸ U. Fischer, H. Zingsheim, « Submicroscopic contact imaging with visible light by energy transfer », *Applied Physics Letters*, **40**, no. 3, 195–197 (1982).
- ²⁹ DW. Pohl, W. Denk, M. Lanz, « Optical steroscopy : image recording with resolution $\lambda/20$ », *Appl. Phys. Lett.* **44** 651-653 (1984)
- ³⁰ E. Betzig, JK. Trautmann, TD. Harris, JS. Weiner, RL. Kostalek, « Breaking the diffraction barrier: optical microscopy on a nanometric scale », *Science* **251**, 1468-1470 (1991)
- ³¹ A. Harootunian, E. Betzig, M. Isaacson, A. Lewis, « Superresolution fluorescence near-field scanning microscopy », *Appl. Phys. Lett.* **49**, 11, 674-676 (1986)
- ³² S. Kirstein, « Scanning near-field optical microscopy », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4**, 256-264 (1999)

-
- ³³ C. Durkan, I. V. Shvets, « Study of shear force as a distance regulation mechanism for scanning near-field optical microscopy », *J. Appl. Phys.* **79**, 3, 1 (1996)
- ³⁴ M.A. Paesler, P.J. Moyer, « Near-field optics: Theory, instrumentation and applications ». Wiley-Interscience (Ed.), New York (1996)
- ³⁵ J.P. Fillard, « Near field optics and nanoscopy », World Scientific (Ed.), Singapore (1996)
- ³⁵ K. Kelly, E. Coronado, L. Zhao, and G. Schatz, « The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment », *J. Phys. Chem. B* **107**, 668-677 (2003)
- ³⁶ T. Schmid, S.S. Yeo, W. Zhang, R. Zenobi, « Use of tip-enhanced vibrational spectroscopy for analytical applications in chemistry, biology, and materials science », dans *Tip Enhancement: Advances in Nano-Optics and Nano-Photonics*, S. Kawata and V.M. Shalaev (Eds.), Elsevier, 115-155 (2007)
- ³⁷ M. Lopes, « Etude de nanoantennes optiques : applications aux diffusions Raman exaltées de surface et par pointe », Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes (2008)
- ³⁸ R. H. Ritchie, « Plasma losses by fast electrons in thin films », *Phys. Rev. E* **106**, 874-881 (1957)
- ³⁹ B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, D.W. Pohl, « Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons », *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1889-1892 (1996)
- ⁴⁰ H. Ditlbacher, J.R. Krenn, N. Felidj, B. Lamprecht, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner, F.R. Aussenegg, « Fluorescence imaging of surface plasmon fields », *Appl. Phys. Lett.* **80**, 404-406 (2002)
- ⁴¹ W.A. Murray, W.L. Barnes, « Plasmonic materials », *Adv. Mater.* **19**, 3771-3782 (2007)
- ⁴² V. Jacobsen, P. Stoller, C. Brunner, V. Vogel, V. Sandoghdar, « Interferometric optical detection and tracking of very small gold nanoparticles at a water-glass interface », *Opt. Express* **14**, 405-414 (2006)
- ⁴³ E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas, P. Nordlander, « A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures », *Science* **302**, 419-422 (2003).

-
- ⁴⁴ T.R. Jensen, M.D. Malinsky, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, « Nanosphere lithography : Tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles », *J. Phys. Chem. B* **104**, 10549-10556 (2000)
- ⁴⁵ L.J. Sherry, S.-H. Chang, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, « Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes », *Nano Lett.* **5**, 2034-2038 (2005).
- ⁴⁶ C.L. Nehl, H. Liao, J.H. Hafner, « Optical properties of star-shaped gold nanoparticles », *Nano Lett.* **6**, 683-688 (2006)
- ⁴⁷ J.J. Mock, M. Barbic, D.A. Schultz, S. Schultz, « Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles », *J. Chem. Phys.* **116**, 6755-6759 (2002).
- ⁴⁸ A. Taleb, C. Petit, M.P. Pileni, « Optical Properties of Self-Assembled 2D and 3D Superlattices of Silver Nanoparticles », *J. Phys. Chem. B* **102**, 2214 (1998)
- ⁴⁹ M.A. Young, J.A. Dieringer, R.P. Van Duyne, « Plasmonic materials for surface-enhanced and tip-enhanced Raman spectroscopy », dans *Tip Enhancement: Advances in Nano-Optics and Nano-Photonics*, S. Kawata and V.M. Shalaev (Eds.), Elsevier, 1-39 (2007)
- ⁵⁰ L. M. Liz-Marzán, « Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles », *Langmuir* **22**, 32-41 (2006)
- ⁵¹ T. Ung, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, « Optical properties of thin films of Au@SiO₂ particles », *J. Phys Chem. B* **105**, 3441-3452 (2001)
- ⁵² N. Felidj, J. Aubard, G. Levi, J.R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg, « Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays », *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3095-3097 (2003)
- ⁵³ B. Yeo, J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, W. Zhang, « Tip-enhanced Raman Spectroscopy – Its status, challenges and future directions », *Chem. Phys. Lett.* **472**, 1-13 (2009)
- ⁵⁴ E. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. Etchegoin « Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study », *J. Phys. Chem. C.* **111**, 13794–13803 (2007)

-
- ⁵⁵ M. Asghari-Khiavi, B.R. Wood, P. Hojati-Talemi, A. Downes, D. McNaughton, A. Mechler, « Exploring the origin of tip-enhanced Raman scattering; preparation of efficient TERS probes with high yield », *J. Raman Spectrosc.* **43**, 173-180 (2012)
- ⁵⁶ B.-S. Yeo, T. Schmid, W. Zhang, R. Zenobi, « Towards rapid nanoscale chemical analysis using tip-enhanced Raman spectroscopy with Ag-coated dielectric tips », *Anal. Bioanal. Chem.* **387**, 2655-2662 (2007)
- ⁵⁷ N. Hayazawa, H. Watanabe, Y. Saito, S. Kawata, « Towards atomic site-selective sensitivity in tip-enhanced Raman spectroscopy », *J. Chem. Phys.* **125**, 244706 (2006)
- ⁵⁸ S.M. Morton, D.W. Silverstein, L. Jensen, « Theoretical studies of plasmonics using electronic structure methods », *Chem. Rev.* **111**, 3962-3994 (2011)
- ⁵⁹ Y.C. Martin, H.F. Hamann, H.K. Wickramasinghe, « Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy », *J. Appl. Phys.* **89**, 5774-5778 (2001)
- ⁶⁰ B.-S. Yeo, J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, W. Zhang, « Tip-enhanced Raman spectroscopy - its status, challenges and future directions », *Chem. Phys. Lett.* **472**, 1-13 (2009)
- ⁶¹ J. Grand, M.L. de la Chapelle, J.L. Bijeon, P.M. Adam, A. Vial, P. Royer, « Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays », *Phys. Rev. B* **72**, 033407 (2005)
- ⁶² X. Cui, W. Zhang, B.-S. Yeo, R. Zenobi, C. Hafner, D. Erni, « Tuning the resonance frequency of Ag-coated dielectric tips », *Opt. Express* **15**, 8309-8316 (2007).
- ⁶³ J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, « Nanoscale chemical imaging using top-illumination tip-enhanced Raman spectroscopy », *Nano Lett.* **10**, 4514-4520 (2010)
- ⁶⁴ G. Picardi, M. Chaigneau, R. Ossikovski, C. Licitra, G. Delapierre, « Tip enhanced Raman spectroscopy on azobenzene thiol self-assembled monolayers on Au(111) », *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1407-1412 (2009)
- ⁶⁵ T. Deckert-Gaudig, V. Deckert, « Ultraflat transparent gold nanoplates – Ideal substrates for tip-enhanced Raman scattering experiments », *Small* **5**, 432-436 (2009)
- ⁶⁶ X.D. Jiang, A. Campion, « Chemical effects in surface-enhanced Raman scattering – pyridine chemisorbed on silver adatoms on Rh(100) », *Chem. Phys. Lett.* **140**, 95-100 (1987)
- ⁶⁷ M. Udagawa, C.-C. Chou, J.C. Hemminger, S. Ushioda, « Raman-scattering cross-section of adsorbed pyridine molecules on a smooth silver surface », *Phys. Rev. B* **23**, 6843 (1981)

-
- ⁶⁸ A. Otto, M. Futamata, « Electronic Mechanics of SERS », dans *Surface-Enhanced Raman Scattering-Physics and Applications, Topics in Applied Physics*, K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp (Eds.), Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, Germany, **103**, 147-184 (2006)
- ⁶⁹ D.P. Fromm, A. Sundaramurthy, A. Kinkhabwala, P.J. Schock, G.S. Kino, W.E. Moerne, « Exploring the chemical enhancement for surface-enhanced Raman scattering with Au bowtie nanoantennas », *J. Chem. Phys.* **124**, 061101 (2006)
- ⁷⁰ B. Pettinger, « Light-scattering by adsorbates at Ag particles – Quantum mechanical approach for energy transfer induced interfacial optical processes involving surface-plasmons, multipoles and electron-hole pairs », *J. Chem. Phys.* **85**, 7442-7451 (1986)
- ⁷¹ J.F. Arenas, M.S. Wooley, I. Lopez-Tocon, J.C. Otero, « Complete analysis of the surface-enhanced Raman scattering of pyrazine on the silver electrode on the basis of a resonant charge transfer mechanism involving three states », *J. Chem. Phys.* **112**, 7669-7683 (2000).
- ⁷² J.R. Lombardi, R.L. Birke, T. Lu, J. Xu, « Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg–Teller contributions », *J. Chem. Phys.* **84**, 4174-4180 (1986)
- ⁷³ A.C. Albrecht, « Forbidden character in allowed electronic transitions », *J. Chem. Phys.* **33**, 156-169 (1960)
- ⁷⁴ D.-Y. Wu, B. Ren, Y.-X. Jiang, X. Xu, Z.-Q. Tian, « Theoretical differential Raman scattering cross-sections of totally-symmetric vibrational modes of free pyridine and pyridine-metal cluster complexes », *Spectrochim. Acta A* **60**, 137 (2004)
- ⁷⁵ S.K. Saikin, R. Olivares-Amaya, D. Rappoport, M. Stopa, A. Aspuru-Guzik, « On the chemical bonding effects in the Raman response: Benzenethiol adsorbed on silver clusters », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 9401 (2009)
- ⁷⁶ S.M. Morton, L. Jensen, « Understanding the molecule-surface chemical coupling in SERS », *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4090 (2009)
- ⁷⁷ K.F. Domke, D. Zhang, B. Pettinger, « Toward Raman fingerprints of single dye molecules at atomically smooth Au(111) », *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14721-14727 (2006)
- ⁷⁸ M.D. Sonntag, J.M. Klingsporn, L.K. Garibay, J.M. Roberts, J.A. Dieringer, T. Seideman, K.A. Scheidt, L. Jensen, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, « Single-molecule tip-enhanced Raman spectroscopy », *J. Phys. Chem. C* **116**, 478-483 (2012)
- ⁷⁹ B.S. Yeo, S. Mädler, T. Schmid, Z. Weihua, R. Zenobi, « Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Can See More: The Case of Cytochrome C », *J. Phys. Chem. C.* **112**, 4867-4873 (2008)

-
- ⁸⁰ E. Bailo, V. Deckert, « Tip-Enhanced Raman Spectroscopy of Single RNA Strands: Towards a Novel Direct-Sequencing Method » *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 1658-1661 (2008)
- ⁸¹ J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, « Nanoscale chemical imaging of single layer graphene » *ACS Nano* **10**, 8442-8448 (2011)
- ⁸² S. Bonhommeau, P. Deria, M.G. Glesner, D. Talaga, S. Najjar, C. Belin, L. Auneau, S. Trainini, M.J. Therien, V. Rodriguez, « Raman spectroscopic investigation of individual single-walled carbon nanotubes helically wrapped by ionic, semiconducting polymers », *J. Phys. Chem. C*, **DOI:** 10.1021/jp4037606 (2013)
- ⁸³ R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, « Carbon nanotubes – The route toward applications », *Science* **297**, 787-792 (2002)
- ⁸⁴ N. Anderson, A. Hartschuh, L. Novotny, « Chirality Changes in Carbon Nanotubes Studied with Near-Field Raman Spectroscopy » *Nano Lett.* **7**, 577-582 (2007)
- ⁸⁵ N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin, L. Novotny, « Nanoscale vibrational analysis of single-walled carbon nanotubes », *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2533-2537 (2005)

Chapitre 1

Couplage AFM/Raman

Dans cette partie, je vais décrire en premier lieu l'appareillage couplant AFM et spectroscopie Raman qui sera utilisé dans tout le reste de ce manuscrit. Un développement réalisé dans le cadre ma thèse pour améliorer le contraste optique sera notamment décrit. Par la suite, la méthode permettant de réaliser des mesures micro-Raman polarisée sera exposée. Enfin, je présenterai les différentes fonctionnalités du montage AFM/Raman à travers l'étude de nanofils de silicium, déjà bien connus dans la littérature. ^[1]

1. Dispositif expérimental

La *figure 1* présente un schéma du dispositif expérimental de couplage AFM/Raman qui sera utilisé dans tout le reste de ce manuscrit. Un AFM Bioscope II (Société Veeco) est couplé à un microscope optique inversé (Olympus IX 71) et à un spectromètre Raman de haute résolution (Labram HR 800 de la compagnie Horiba Jobin-Yvon) muni d'une focale de sortie de 800 mm. Notons qu'une description précise des divers composants du spectromètre HR 800 représentés sur la *figure 1*, à savoir le filtre interférentiel, le filtre Notch, le trou confocal (ajustable de 0 à 1000 μ m), la fente d'entrée du monochromateur (réglable de 0 à 1000 μ m) et le réseau, est fournie en Annexe 1. Le signal diffusé est détecté au moyen d'un détecteur CCD (Symphony, 1024 pixels, Horiba Jobin-Yvon refroidi à l'azote liquide). L'AFM est équipé d'une platine porte-échantillon piézoélectrique se déplaçant dans les directions x et z (plan horizontal). La pointe AFM est commandée au moyen d'un cristal piézo-électrique contrôlant le déplacement dans la direction y (direction verticale). Ce montage AFM / Raman a été conçu pour fonctionner en mode de transmission excluant ainsi les substrats ou les surfaces qui ne sont pas optiquement transparents ou induiraient trop d'aberrations optiques. Les mesures AFM/Raman couplées nécessitent l'utilisation d'un objectif à immersion à eau (Olympus UPLSAPO 60XW) ou à huile (Olympus PLAPON 60XO), avec des distances de travail courtes (0,28 et 0,15 mm, respectivement) et de grandes ouvertures numériques (1,2 et 1,42 respectivement) pour maximiser la collection de photons. L'objectif à eau permet de corriger l'épaisseur de la lamelle de verre (150 μ m) afin d'éviter les aberrations sphériques, pourvu qu'elle reste comprise entre 130 et 210 μ m. L'objectif à huile ne le permet pas mais il est conçu pour compenser des aberrations de lames de 170 μ m d'épaisseur ce qui reste très proche de l'épaisseur de nos lamelles.

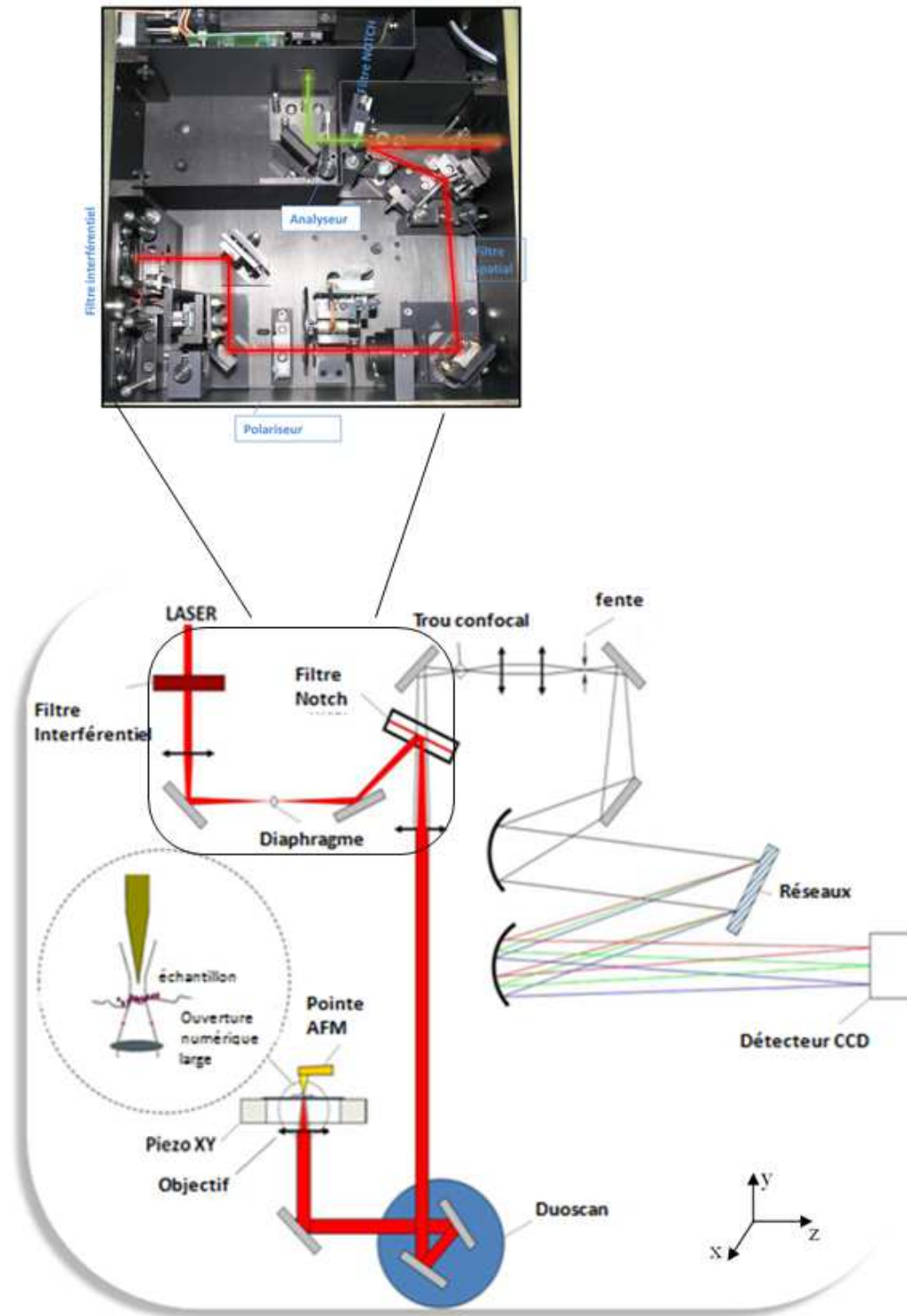


Figure 1 En haut : photographie prise à l'intérieur du spectromètre. Une lame demi-onde et un analyseur sont ajoutés sur le trajet du faisceau laser pour les études en polarisation. En bas : schéma détaillé du spectromètre Raman indiquant le trajet optique du faisceau laser passant par les différents composants optiques.

Un laser à gaz Ar⁺/Kr⁺ (refroidi à l'eau) permet d'effectuer des excitations dans toute une gamme de longueurs d'onde visibles, à savoir 458 nm (Ar⁺), 488 nm (Ar⁺), 514 nm (Ar⁺), 568 nm (Kr⁺), 647 nm (Kr⁺) et 752 nm (Kr⁺) notamment. D'autres longueurs d'ondes d'excitation dans l'UV (325 nm émise par un laser He/Cd) et l'IR (1064 nm émise par un laser Nd-YAG) sont disponibles au niveau du Groupe de Spectroscopie Moléculaire pour effectuer des mesures par spectroscopie Raman confocale mais pas en couplage AFM/Raman. L'imagerie confocale peut alors être effectuée de deux manières différentes, soit en déplaçant l'échantillon dans le plan orthogonal à l'axe de l'objectif grâce à une platine piézoélectrique (modèle PI 540,3 CL), tandis que le spot laser reste immobile, soit en balayant le faisceau laser à l'aide d'un système constitués de deux miroirs galvanométriques (appelé « DuoScan ») tandis que l'échantillon reste immobile (*figure 1*).

2. Microscopie de contraste d'ellipsométrie exalté de surface

Cette technique microscopique, dite microscopie SEEC (Surface Enhanced Ellipsometry Contrast), consiste à combiner l'amplification de contraste due à l'utilisation de supports antiréfléchissants et la visualisation par microscopie de réflexion en lumière polarisée (*figure 2*). En d'autres termes, elle est basée sur l'association de la technique DIC (Differential Interference Contrast, c'est-à-dire contraste d'interférence différentielle) et de lamelles porte-échantillons antiréfléchissantes nommées T-Surfs. ^[2]

Pour visualiser optiquement des objets qui n'absorbent pas (ou peu) la lumière tels des nano-objets, il est nécessaire de convertir des différences de phase en différence d'intensité. La technique DIC utilise ce principe. D'un point de vue instrumental, un rayon lumineux est polarisé linéairement par un polariseur puis séparé par un prisme de Wollaston en deux rayons de même longueur d'onde, mais polarisés orthogonalement et séparés spatialement d'une distance très courte (< 1 μm). Ces deux rayons subissent un déphasage différent lorsqu'ils traversent des points différents de l'échantillon à imager. Après réflexion, ces deux faisceaux sont recombinaés par le même prisme de Wollaston puis le faisceau émergent traverse un analyseur perpendiculaire au polariseur. L'onde recombinaée par le second prisme est polarisée rectilignement et bloquée par l'analyseur si les faisceaux n'ont pas subi de déphasage. En

revanche, elle est polarisée elliptiquement et une partie du faisceau est transmise par l'analyseur s'ils ont subi un déphasage. Ainsi, l'image en un point résulte de l'interférence produite par deux points proches d'un même objet. La technique DIC agit donc comme un filtre passe-haut, qui amplifie les bords et permet de révéler les différences locales ou gradient d'épaisseur optique d'un échantillon.

Les surfaces antiréfléchissantes, appelées T-Surfs (Société Nanolane), sont formées d'un empilement de couches (oxydes, ...) d'indice bien choisi et présentent ainsi des propriétés optiques calculées pour optimiser le contraste en éclairage convergent à une ouverture numérique donnée et pour une observation entre polariseur et analyseur croisés. Ainsi les T-Surfs ne modifient pas la polarisation de la lumière après réflexion, même si l'ouverture numérique de la source incidente est importante. Autrement dit, un T-Surf n'introduit aucun retard de phase entre les composantes parallèle et perpendiculaire du faisceau incident. Cette propriété est modifiée lorsqu'un échantillon est présent sur la surface du T-Surf, une composante non nulle de lumière réfléchie est alors détectée après passage par l'analyseur rendant ainsi visible l'échantillon. Un T-Surf présente par exemple un pouvoir amplificateur de contraste 200 fois supérieur à celui d'un support de silicium, si l'échantillon est un film de 1 nm d'épaisseur.

La microscopie SEEC a été utilisée pour permettre de localiser plus facilement les nano-objets déposés sur lamelle de verre que nous étudions. En effet, comme la plupart des nanosystèmes ne peuvent pas être déposés de manière homogène sur une lamelle, il s'est avéré obligatoire de choisir soigneusement la zone à étudier. Une caméra à haute résolution (IDS UI-2250-C) a donc été utilisée pour observer l'image de l'échantillon sous lumière blanche (éclairage par réflexion) en tirant profit du contraste amélioré par DIC, chaque fois que nécessaire. Notons que les deux objectifs à immersion utilisés en couplage AFM/Raman sont prévus pour permettre une bonne ou très bonne visualisation des échantillons au moyen de la technique DIC.

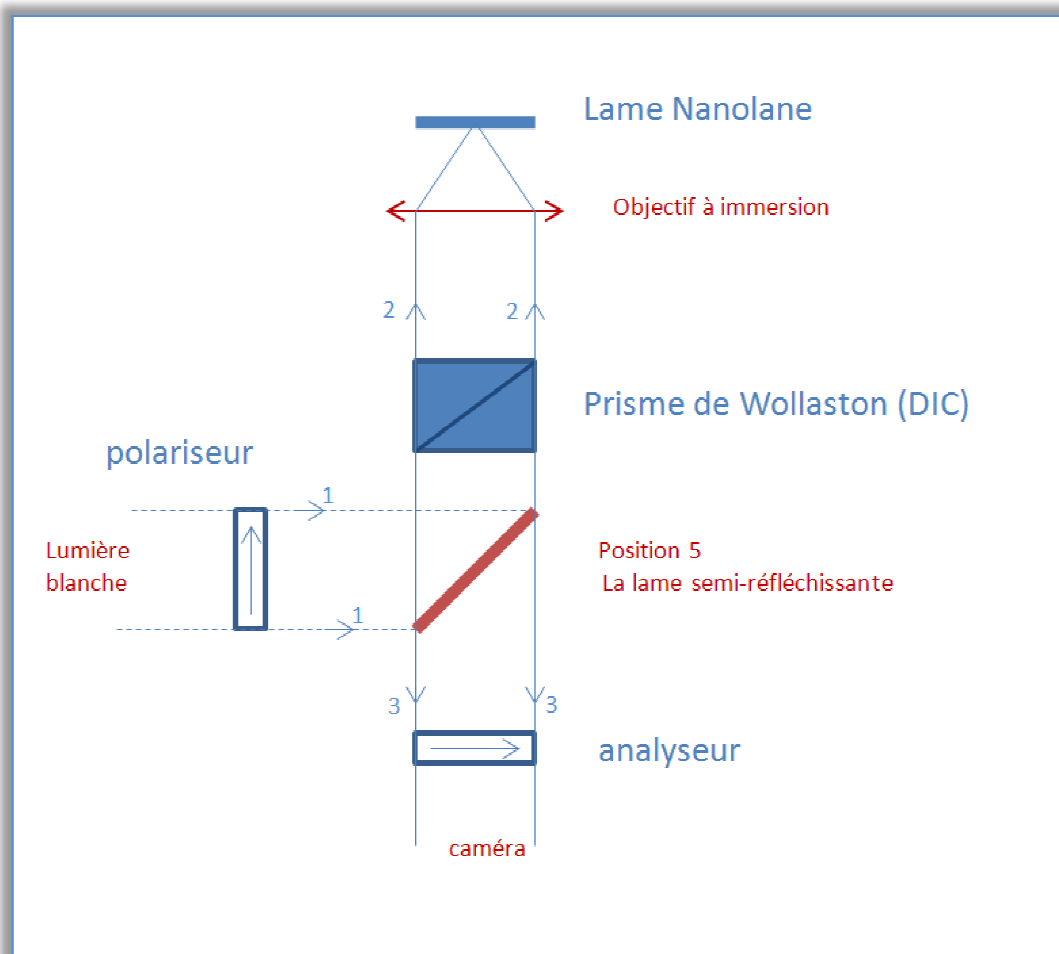


Figure 2 Schéma du montage DIC introduit dans notre microscope inversé, incluant un polariseur, un analyseur, un prisme de Wollaston et une lame antiréfléchissante Nanolane de type T-surf (140mmx140mm ; substrat/multicouches/SiO₂). Les chiffres et les flèches sur les rayons lumineux indiquent le chemin suivi par le faisceau lumineux.

3. Microscopie Raman polarisée

En règle générale, un monocristal de silicium (Si) est choisi comme échantillon de référence pour calibrer les positions spectrales avant toute mesure sur un système spécifique dont le spectre Raman est a priori inconnu. En effet, le silicium présente un pic intense (et non dispersif, c'est-à-dire dont le nombre d'onde ne change pas avec la longueur d'onde d'excitation laser) associé à un phonon optique autour de 521 cm⁻¹. S'assurer de la bonne position (et l'ajuster si nécessaire en modifiant le zéro du réseau) constitue une calibration spectrale indispensable du spectromètre. Par ailleurs, l'alignement du faisceau par rapport à

l'axe optique du montage peut également être contrôlé en suivant aisément (acquisitions en temps réel de 1s) la variation d'intensité du pic à 521 cm^{-1} . Pour cela, il suffit de vérifier que le rapport d'intensités obtenues avec un objectif $100\times$ à air et un trou confocal de $200\text{ }\mu\text{m}$ et de $700\text{ }\mu\text{m}$ de large soit $I_{\text{Si } 200} / I_{\text{Si } 700} = 70\%$. Dans ce cas, le faisceau diffusé passe exactement au centre du trou confocal.

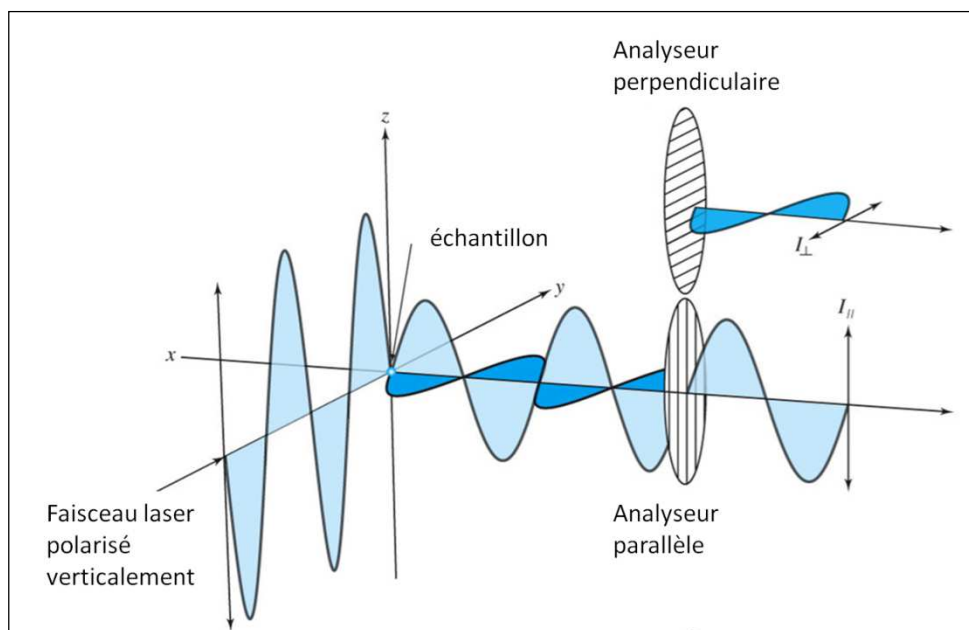


Figure 3 Le faisceau laser incident est polarisé verticalement. L'analyseur est placé en sortie de l'échantillon, avant le détecteur. Il peut être placé soit verticalement soit horizontalement.

D'un point de vue expérimental, une étude en polarisation nécessite l'ajout d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) sur le trajet du faisceau incident et d'un analyseur sur le trajet du faisceau diffusé (figure 3). Pour trouver les deux angles propres de l'analyseur correspondant aux deux polarisations orthogonales à la direction de propagation de la lumière incidente, le spectre Raman du tétrachlorométhane (CCl_4), appartenant au groupe ponctuel T_d , a été mesuré en utilisant un objectif $10\times$. Pour cette molécule le rapport de dépolarisation $\rho = I_{//} / I_{\perp}$, où $I_{//}$ (respectivement I_{\perp}) est l'intensité du faisceau diffusé polarisé parallèlement (respectivement perpendiculairement) à la polarisation du faisceau incident, est théoriquement nul pour les modes polarisés comme la raie à 459 cm^{-1} de symétrie A_1 (associée à l'élongation C-Cl ν_1)^[3], mais égal à $3/4$ pour une raie non polarisée, comme le mode E_2 à 314 cm^{-1} (associé à la déformation C-Cl₂ ν_4)^[3].

Dans le cadre de mesures Raman en rétrodiffusion, la *figure 4* récapitule les signaux observés dans différentes configurations de polarisation, à savoir $y(xx)\bar{y}$, $y(xz)\bar{y}$, $y(zx)\bar{y}$ et $y(zz)\bar{y}$, où y et \bar{y} désignent les directions de propagation de la lumière incidente et diffusée respectivement alors que les lettres (x ou z) indiquent les directions de polarisation associées. La direction z correspond à la polarisation naturelle du faisceau laser. Comme attendu, les intensités Raman du mode A_1 en configuration croisée $y(xz)\bar{y}$ ou $y(zx)\bar{y}$ sont très faibles par rapport aux intensités en configuration $y(xx)\bar{y}$ et $y(zz)\bar{y}$, de sorte que ρ est quasiment nul ($\sim 10^{-3}$) [4]. Au niveau du mode E_2 , un rapport ρ proche de 3/4 est également trouvé. Notons que, sur la *figure 4*, les configurations $y(xx)\bar{y}$ et $y(zz)\bar{y}$ conduisent à des intensités différentes du mode A_1 et, de même, les configurations $y(xz)\bar{y}$ et $y(zx)\bar{y}$ conduisent à des intensités différentes du mode E_2 . Cela est dû au fait qu'aucune correction tenant compte de la différente réponse du réseau du spectromètre en fonction de la polarisation du signal diffusé n'a été considérée pour le tracé des spectres de la *figure 4*. La présence de légères fuites de polarisation est également possible.

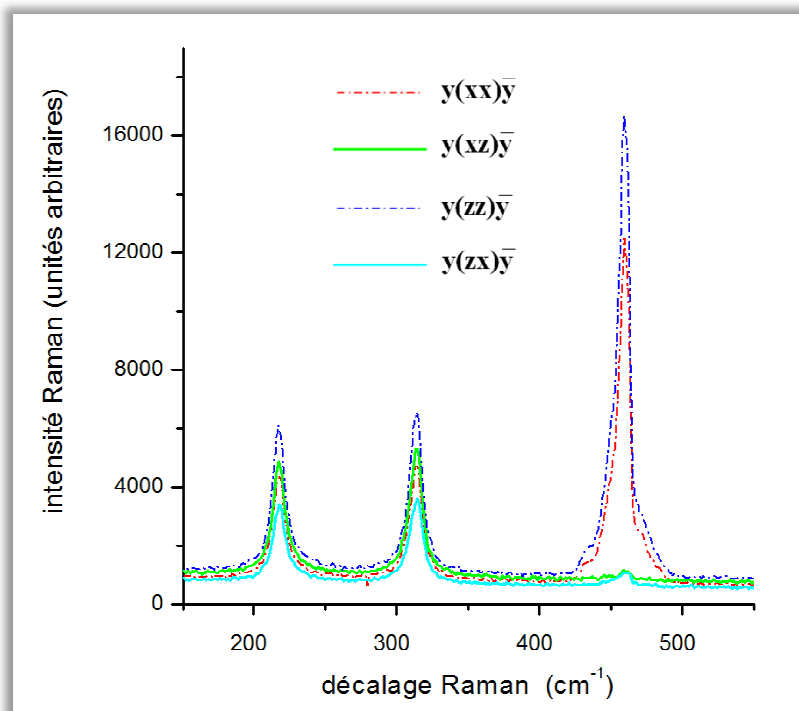


Figure 4 Spectre du CCl_4 dans différentes géométries de polarisation, à savoir $y(xx)\bar{y}$ (rouge), $y(xz)\bar{y}$ (vert), $y(zx)\bar{y}$ (cyan) et $y(zz)\bar{y}$ (bleu). Les bandes centrées à 459, 314 et 218 cm^{-1} correspondent aux modes ν_1 (élongation C-Cl), ν_4 (déformation C-Cl₂) et ν_2 (déformation C-Cl₂) du CCl_4 .^[3]

Une fois les directions associées aux polarisations dites verticales (selon l'axe z) et horizontales (selon l'axe x) bien définies, il est possible d'effectuer une étude en polarisation sur des échantillons inconnus (cristaux par exemple), de manière à déterminer leur orientation. Cela sera effectué dans le chapitre 2 qui suit.

4. Mise en œuvre d'une mesure par couplage AFM/Raman

4.1. Alignement de la pointe AFM avec le spot laser

L'alignement de la pointe AFM et du spot laser est une étape préliminaire cruciale pour effectuer de bonnes mesures en couplage AFM/Raman. Pour le réaliser, le système *Duoscan* (figure 1) commandé par le logiciel LabSpec 5.25 est employé. Il permet d'imager la zone où se situe la pointe AFM à 50 nm près quand celle-ci est engagée sur une surface. Le maximum d'intensité du pic du Si (pour une pointe AFM en Si) à 521 cm^{-1} indique alors la position de l'apex de la pointe.

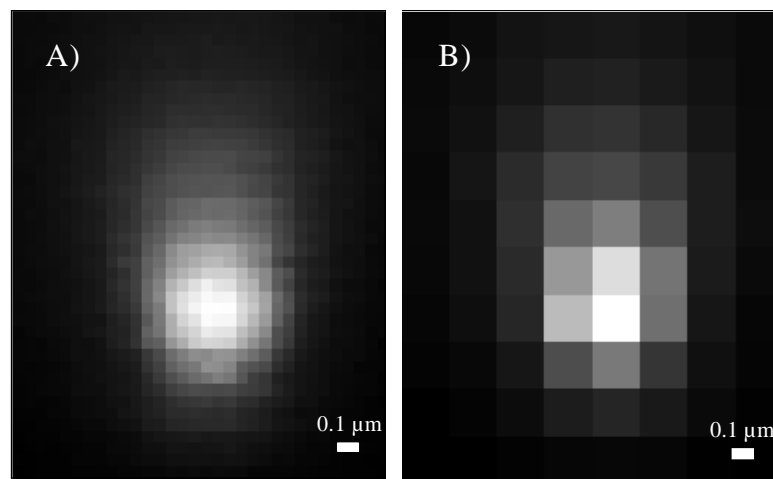


Figure 5 Deux cartes Raman d'une pointe AFM en Si obtenus à $\lambda_{\text{incidente}} = 514\text{ nm}$ en déplaçant le faisceau laser par pas de 50 nm pour l'image A et 200 nm pour B. Les pas du laser sont effectués en utilisant le système DuoScan.

La *figure 5* représente deux cartographies Raman d'une pointe AFM en Si, obtenues en déplaçant le laser de 50 nm (*figure 5A*) et 200 nm (*figure 5B*), pas à pas. L'image n'a pas été lissée pour souligner la zone présentant le signal Raman maximal (couleur blanche). La carte 5B suggère un signal optimal dans le centre de la zone blanche alors que le maximum réel se révèle être à la droite de cette région (*figure 5A*). Cela prouve que notre dispositif expérimental rend possible un très bon alignement entre le spot laser et la pointe de l'AFM avec une précision proche de la taille typique des sommets pointe, ce qui est une condition nécessaire pour effectuer une bonne mesure couplant AFM et Raman.

4.2. Modes d'acquisition des données

Un logiciel de communication (Veeco Open Architecture Labview routine, HJY TCP-IP protocol) a permis la communication entre les microscopes AFM et Raman via un contrôle automatisé impliquant plusieurs modes d'acquisition. L'utilisation de ces divers modes suppose tout de même que la pointe AFM et le spot laser ont été préalablement alignés.

1- Le « mode AFM » permet de choisir un point précis sur l'image AFM tout en conservant son alignement avec le spot laser. Une caractérisation Raman (en temps réel ou en mode d'accumulation) en ce point est alors possible. Ce mode est particulièrement utile pour localiser rapidement les échantillons fournissant le signal le plus fort.

2- Le « mode AFM / Raman » permet une imagerie couplée AFM / Raman, c'est-à-dire topographique et chimique, de points isolés, de profils 1D et de cartes 2D d'un échantillon. Le spot laser et la pointe AFM restent alignés quand l'échantillon se déplace en X et/ou en Z.

3- Le « mode trois points » est un mode de balayage AFM / Raman effectuant automatiquement et successivement les mesures de spectres Raman lorsque la pointe AFM est en contact avec l'échantillon et relevée (distance modifiable pointe-échantillon pouvant atteindre plusieurs microns). Son nom provient de la détermination supplémentaire du spectre de différence entre les spectres Raman enregistrés pour une pointe engagée et retirée.

4.3. Exemple des nanofils de Silicium

Pour effectuer cette étude, le trou confocal a été fixé à $150\ \mu\text{m}$ et une longueur d'onde incidente laser de $514\ \text{nm}$ avec une intensité de $100\ \text{mW}$ a été choisie. Les cartes Raman ont été réalisées à l'aide d'acquisitions de $1\ \text{s}$ par point. Les pointes de l'AFM élaborée pour être utilisées en mode intermittent étaient du type *Nanosensors Advanced TEC-NC* (fréquence de résonance du levier $f = 335\ \text{kHz}$, constante de force $F = 45\ \text{N/m}$, angle d'inclinaison de la pointe à 120°).

La *figure 6* montre deux cartes Raman de nanofils de Si lorsque la pointe est retirée de la surface (*figure 6A*) ou engagée à la surface (*figure 6B*) en utilisant le système *DuoScan*. Lorsque la pointe est loin de la surface de l'échantillon (*figure 6A*), une bonne cartographie peut être réalisée en suivant le pic Raman du Si à $521\ \text{cm}^{-1}$ associé aux nanofils. Toutefois, lorsque la pointe est proche de l'échantillon (*figure 6B*), le signal Raman du nanofil en silicium recouvre le signal de la pointe qui est également en silicium. Ceci empêche d'obtenir une carte Raman exploitable. Pendant l'acquisition des images Raman point par point, le spot laser balaye une zone commandée par le *Duoscan* alors que la pointe de l'AFM reste fixe. L'alignement pointe-laser pendant l'imagerie n'est donc pas réalisé à cette petite échelle d'où l'importance du logiciel Veeco pour garantir cet alignement en couplage AFM/Raman.

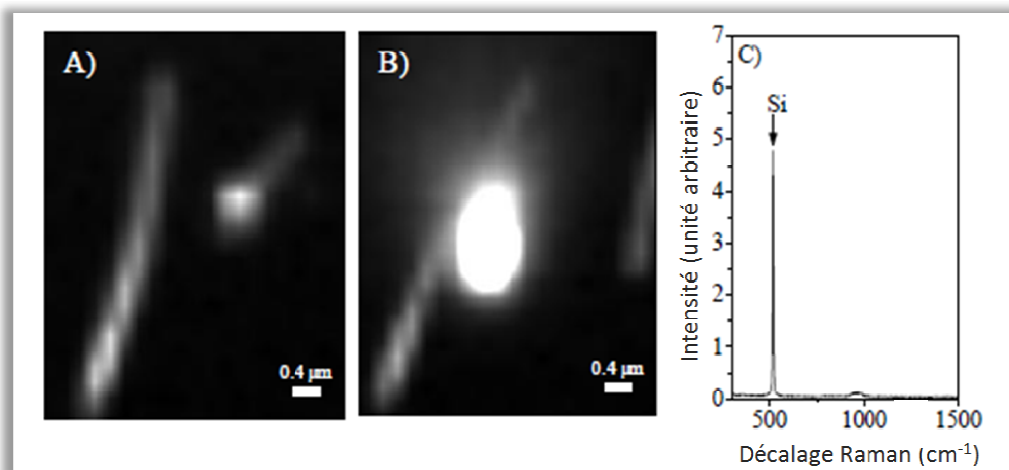


Figure 6 Cartes Raman des nanofils de Si obtenues en intégrant le pic à $521\ \text{cm}^{-1}$. Le balayage de l'irradiation laser à $514.5\ \text{nm}$ est assuré par un système *Duoscan* » A) carte quand la pointe en Si est à $100\ \mu\text{m}$ de la surface d'un nanofil, B) carte Raman lorsque la pointe est engagée à la surface d'un nanofil C) spectre Raman d'un nanofil et la pointe AFM.

Chaque cartographie Raman a duré 15 min et a impliqué des acquisitions de 1s par point, chaque point étant espacé de 200 nm.

La *figure 7* montre des images issues du couplage AFM / Raman, un alignement permanent entre la pointe et le laser étant maintenue. Dans ce cas, seule la lamelle de verre, où les nanofils ont été déposés, se déplace dans les directions x et z pour effectuer l'imagerie de l'échantillon alors que la pointe maintient sa rétroaction le long de la direction y. En dépit de leur élargissement du fait d'une limitation par diffraction de la résolution spatiale latérale, les images optiques Raman (*figures 7B et C*) reproduisent très bien l'image AFM. Pour le mode *Engage* (*figure 7B*), un pic Raman très intense du Si est détecté à partir de la mesure du nanofil et de la pointe en Si. Mais, lorsque le nanofil passe entre la pointe et le spot laser, le signal du Si diminue de façon drastique. A partir de nos résultats expérimentaux, le facteur de réduction en intensité peut être évalué à 1,4, ce qui peut être difficilement prédictible par des calculs théoriques du fait de la géométrie de pointe inconnue et de l'utilisation du mode AFM intermittent impliquant l'oscillation de la pointe sur quelques dizaines de nanomètres. Néanmoins, nous pouvons proposer deux arguments pour expliquer cette observation. D'une part, la profondeur de pénétration du laser à 514.5 nm dans le silicium est 762 nm,^[5] ce qui est comparable à la profondeur de focalisation de notre objectif à immersion. L'intercalation d'un nanofil de Si peut ainsi réduire la quantité de Si irradiée. D'autre part, l'orientation différente du nanofil de Si et de la pointe AFM oscillante en Si par rapport à la polarisation du champ laser doit moduler leurs contributions au signal Raman résultant à cause des sections efficaces de diffusion Raman distinctes mises en jeu. En conséquence, l'image AFM / Raman couplés montre en quelque sorte l'ombre du nanofil de Si imagé. En revanche, dans le mode *False-Engage* (*figure 7C*), la pointe est rétractée et située à environ 100 μm au-dessus du nanofil, ce qui signifie bien au-delà du plan focal laser. Dans ce cas, la contribution du pic Raman de Si provenant de la pointe est minuscule et une image lumineuse de nanofils de Si est obtenue sur un fond sombre comme observé en mode AFM seul (*figure 7A*). Le mode *False-Engage* a l'avantage supplémentaire de permettre une reprise immédiate de l'alignement entre la pointe et le spot laser lors du passage au mode *Engage*. A partir des images optiques (*figures 7B et C*), la largeur des nanofils peut être estimée à 400 nm, ce qui est plus grand que la largeur de 180 nm révélée par l'image AFM (*figure 7A*).

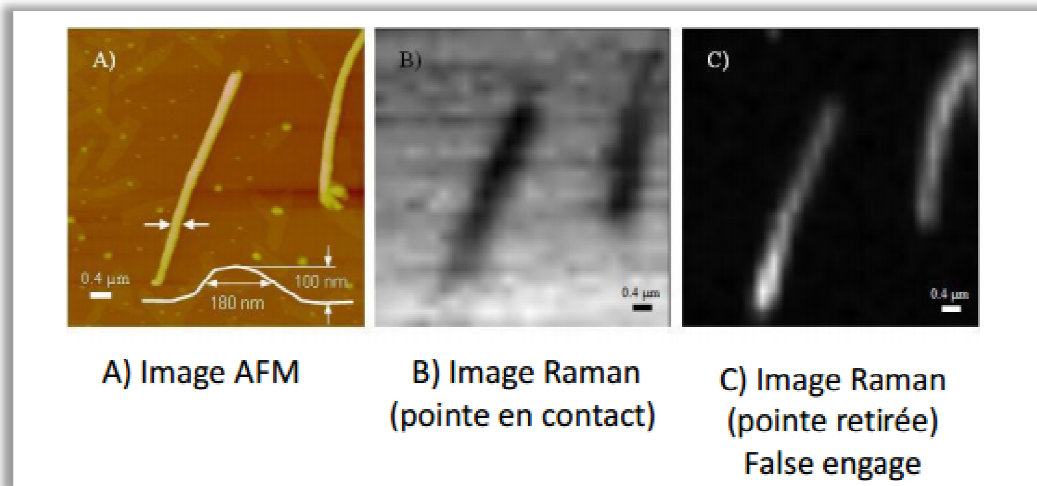


Figure 7 Couplage AFM/Raman utilisant une pointe en Si et une excitation laser 514.5 nm. A) image AFM, B) carte Raman obtenue par intégration du pic à 521 cm^{-1} quand la pointe est en mode Engage, C) carte Raman obtenue en intégrant le même pic quand la pointe est en mode False-Engage.

Même si un couplage AFM / Raman de nanofils de Si peut être obtenu en utilisant une pointe de Si, il est souvent préférable d'utiliser une pointe et un nanosystème faits de matériaux différents afin d'augmenter le contraste optique. Pour étudier les nanofils de Si, nous avons choisi une pointe de diamant qui présentait un pic Raman unique centré à 1331 cm^{-1} (figure 8F). Quand un nanofil passe entre la pointe et le spot laser, les pics Raman du Si et du diamant apparaissent (figure 8E). L'image AFM obtenue en utilisant une telle pointe en diamant ressemble beaucoup à l'image vidéo un peu floue (figure 8A et B). L'image AFM / Raman couplée résultant de l'intégration du pic de diamant est plus contrastée à cause de la réduction du volume de diamant sondé lorsque la pointe passe au dessus du nanofil de Si (figure 8D). Nous estimons que le facteur de réduction de la diffusion Raman du diamant varie entre 1,2 et 2,2 selon l'épaisseur des nanofils entre la pointe et le faisceau laser. Comme attendu, l'ombre du nanofil semble plus marquée quand il est plus épais à l'image AFM, soit en bas de la figure 8A. Il est toutefois surprenant d'observer un signal Raman de Si très intense au sommet du nanofil (figure 8C). Ceci doit résulter d'une diffusion Raman exaltée localement par effet de surface (SERS) en raison de la présence d'une couche mince d'or résiduelle sur le nanofil. La longueur d'onde laser de 647,1 nm est en effet capable d'exciter par résonance les plasmons de surface qui sont à l'origine de l'effet SERS dans l'or ^[6,7]. Comme la profondeur de pénétration de la lumière à 647,1 nm dans l'or est d'environ 30 nm ^[8], soit beaucoup plus petite que la valeur de 3273 nm dans le Si cristallin ^[5], l'absence d'effet notable de cette couche sur le signal du diamant, recueilli à travers le nanofil, suggère

qu'elle devrait faire quelques nanomètres d'épaisseur. L'observation d'un tel effet SERS n'est pas forcément surprenant. De l'or est effectivement utilisé lors de la préparation de nanofils de silicium. ^[9, 10] Cette observation démontre la capacité de notre configuration couplée AFM / Raman à détecter la présence de métaux efficaces en plasmonique sur des nanosystèmes, même s'ils ne fournissent pas eux-mêmes de spectres Raman.

Notons que la *figure 7B* montre aussi que le signal Raman du Si s'intensifie au cours du processus de cartographie. La couleur de la carte, allant du gris clair (au niveau du premier point en haut à gauche) au blanc (au niveau du dernier point en bas à droite), indique que la pointe de Si est mieux alignée avec le point laser à la fin de la cartographie. Parfois, l'inverse se produit (*figures 8A et C*). Ceci suggère que lors des longues analyses cartographiques d'environ une heure ou plus, la pointe reste difficilement alignée de façon exacte avec le point laser quand le support de l'échantillon se déplace par rapport à la pointe. Néanmoins, ce décalage progressif est très limité. De manière à l'estimer, nous avons mesuré le décalage du spot laser par rapport à la pointe AFM en Si d'une part (*figure 8A*) et celui de la pointe AFM par rapport au nanofil de Si d'autre part (*figure 8B*) le long des directions x et z de déplacement de la platine porte-échantillon. Le désalignement du spot laser et de la pointe AFM du spot laser et de la pointe AFM a été évalué en effectuant une imagerie par pas de 200nm au voisinage de la pointe AFM en utilisant le système *Duoscan*. Ceci a permis de suivre le déplacement de la zone de 200nm × 200nm où le signal Raman du Si était maximal. Dans les deux directions, la déviation n'excède jamais 400 nm pour des expériences durant 2 heures. Le désalignement du nanofil et de la pointe a été estimé en comparant la position d'un nanofil sélectionné sur plusieurs images AFM accumulées successivement. Dans ce cas, la dérive augmente linéairement pendant 83 min avant de stabiliser à environ 100 nm dans la direction x et 300 nm dans la direction z de la position initiale. Nous pensons que la longue durée avant d'atteindre un état stable doit être due à quelque perturbation thermique de la pointe AFM irradiée par les lasers sondes émettant à 647.1 nm et 514.5 nm.

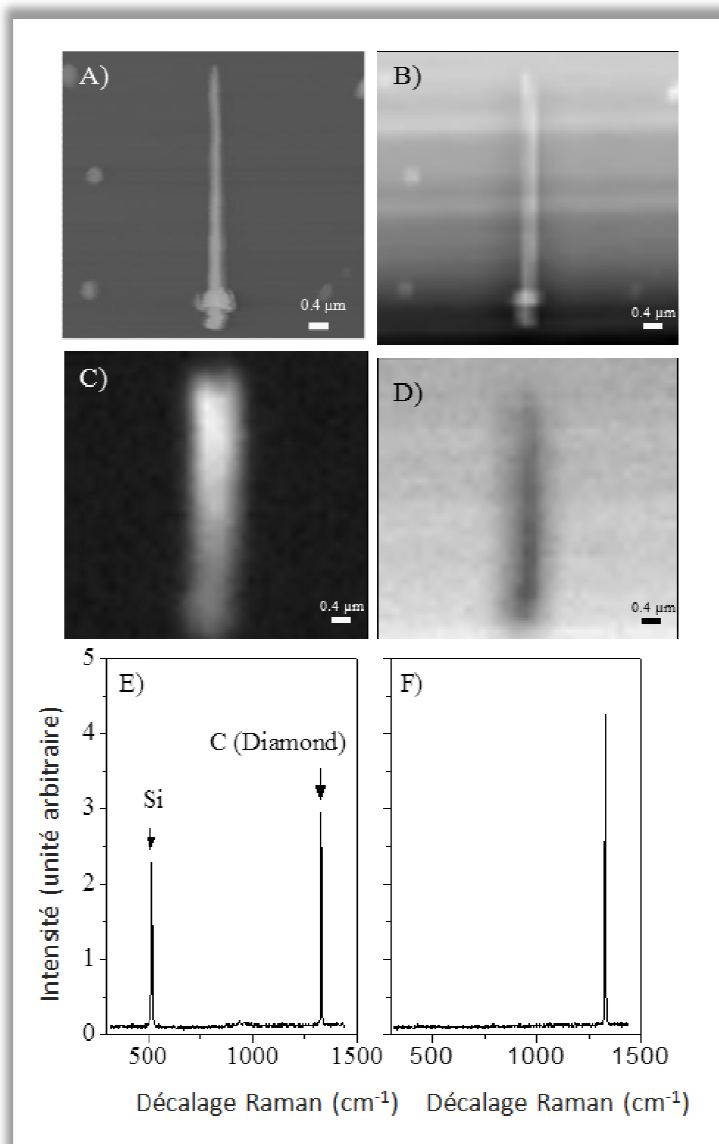


Figure 8 Couplage AFM / Raman pour imager un seul nanofil de Si en utilisant une pointe en diamant et une excitation laser à 647,1 nm ; A) image AFM, B) image vidéo, C) carte Raman obtenue en intégrant la bande de Si à 520 cm^{-1} , D) carte Raman obtenue en intégrant la bande C du diamant à 1331 cm^{-1} , E) spectre Raman enregistré sur le nanofil de Si, F) spectre Raman enregistré loin du nanofil de Si.

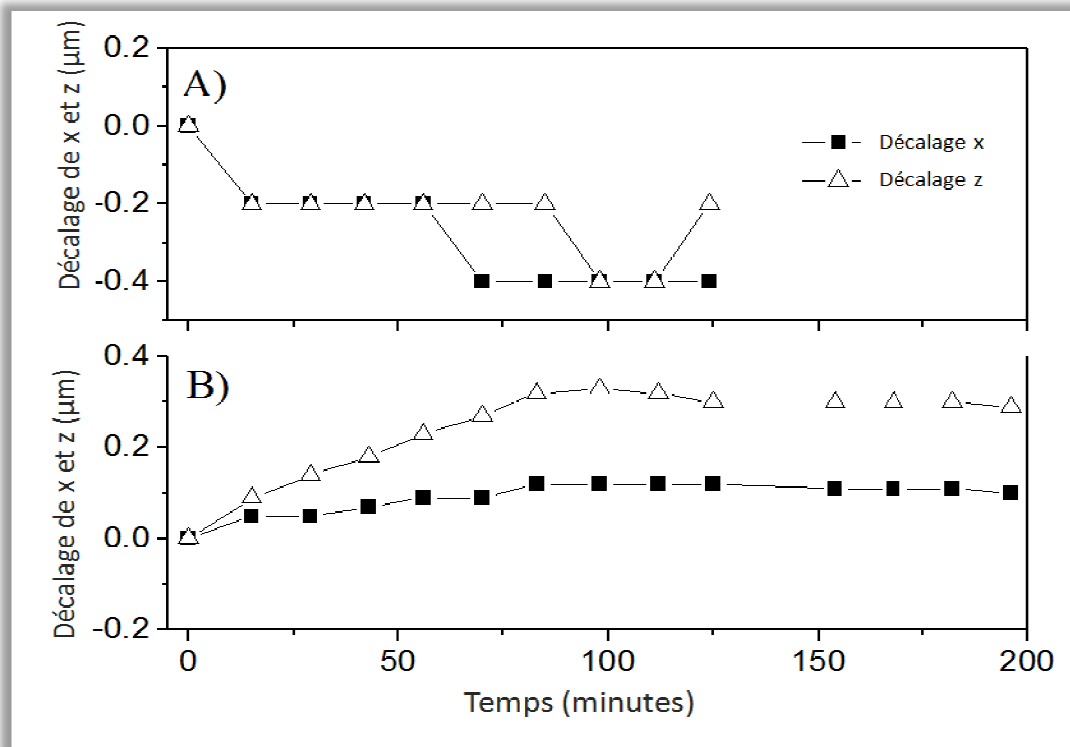


Figure 9 A) Dérives en x et z de la pointe AFM en Si par rapport au spot laser. B) Dérives en x et z de la pointe AFM en Si par rapport au nanofil de Si.

Dans la perspective de la réalisation des mesures TERS, la conservation de l'alignement est cruciale puisque tout écart mineur entre la pointe et le laser peut induire des modifications dans les domaines focaux et réduire la sensibilité du champ électrique.^[11] Ceci pourrait être réalisé en effectuant des mesures ponctuelles ou de courtes cartographies avec des intensités laser plus faibles après le positionnement précis de la pointe au centre exact faisceau laser. Les conditions optimales en TERS et les modifications expérimentales réalisées pour atteindre cet objectif seront expliquées dans la partie II de ce mémoire.

La *figure 10* montre trois image en couplage AFM / Raman obtenus à partir du mode "Trois Points". Ce mode d'acquisition a été spécialement conçu pour le TERS. Dans ce contexte, la carte Raman de *Contact* (*figure 10A*) représente la somme des contributions Raman en champ proche et lointain tandis que les cartes de *Non-Contact* (*figure 10B*) et de *Différence* (*figure 10C*) sont obtenues par mesure des contributions du champ lointain et du champ proche respectivement. Afin d'illustrer l'efficacité prometteuse de ce mode, nous avons choisi une pointe en Si puisque la plupart des pointes AFM pour le TERS revêtues de métal noble (or et argent la plupart du temps) sont en silicium. Dans les deux cas, l'évolution de la

bande intégrée Si à 521 cm^{-1} est suivie. En mode *Contact* (figure 10A), le nanofil de Si apparaît comme une zone sombre à l'intérieur d'un arrière-plan lumineux en raison de la plus grande quantité de Si sondée lorsque le spot laser irradie directement la pointe. En mode *Non-Contact* (figure 10B), la pointe est maintenant située à $5\text{ }\mu\text{m}$ au-dessus du plan focal de l'image de l'objectif et il n'y a que le nanofil de Si qui contribue au signal Raman enregistré. Un nanofil en Si en blanc est alors observé. On peut noter que la hauteur de retrait de $5\text{ }\mu\text{m}$ est un paramètre libre qui aurait pu être choisi supérieur ou inférieur. La carte de *Différence* (figure 10C) améliore quelque peu le contraste de l'image, mais l'effet reste très subtil. Toutefois dans le cadre du TERS, elle élimine la composante de champ lointain du signal et améliore fortement la résolution spatiale latérale^[12].

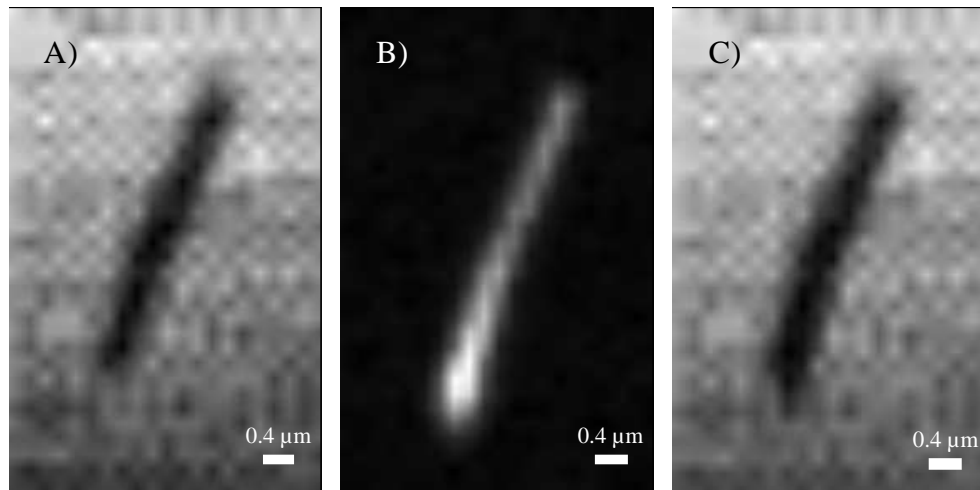


Figure 10 Image couplée AFM / Raman d'un unique nanofil de Si en mode « Trois Points » ($\lambda_{\text{inc}} = 514,5\text{ nm}$; AFM réalisé avec une pointe en Si) A) Carte Raman de *Contact* obtenue en intégrant la bande à 521 cm^{-1} Si, B) Carte Raman de *Non-Contact* ($5\text{ }\mu\text{m}$ au-dessus du nanofil), et C) Carte Raman de *Différence*.

5. Conclusion

Notre configuration couplée AFM / Raman permet une imagerie topographique et spectroscopique de nanosystèmes avec une résolution spatiale latérale proche de la limite de diffraction. Ceci implique que tous les objets avec des dimensions supérieures ou proches de cette limite (soit environ plus de 200 nm), tels que des nanofils de silicium peuvent être

entièrement caractérisés. Afin de localiser les systèmes plus petits, l'imagerie AFM doit être employée, mais, dans ce cas, l'image Raman apparaît élargie. C'est la raison pour laquelle la TERS est développé pour obtenir une meilleure résolution spatiale latérale.

Nous pouvons ajouter que les études en polarisation des nanosystèmes serait également possible et donneraient des informations sur leur phase cristalline et leur direction de croissance notamment, comme cela a été observé pour des nanofils de GaN^[13]. Le chapitre 2 qui suit fournit un exemple détaillé d'étude Raman en polarisation sur des nanobâtonnets d'oxydes métalliques.

¹ V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gosele, «Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties», *Adv. Mater.* **21**, 2681-2702 (2009).

² N. Medard, M.-P. Valignat, «Microscopie SEEC: la microscopie optique comme outil de caractérisation nanométrique », NM 7 500.

³ L. Hecht, «On the nonzero depolarization ratio in totally symmetrical modes of molecules with cubic point group symmetry», *J. Raman Spectrosc.* **22**, 473-475 (1991).

⁴ D.D. Bahnick, W.B. Person, «Raman Intensity Studies on CCl₄ in Various Systems», *J. Chem. Phys.* **48**, 1251-1261 (1968).

⁵ I. De Wolf, J. Jiménez, J.P. Landesman, C. Frigeri, P. Braun, E. Da Silva, E. Calvet, « New developments in optical spectroscopy for the characterization of semiconductor devices », in *Catalogue of optical and physical parameters, "Nostradamus" project, SMT4-CT-95-2024* (European commission, Belgium, 1998).

⁶ W.A. Murray, W. L. Barnes, « Plasmonic Materials » *Adv. Mater.* **19**, 3771-3782 (2007).

⁷ N. Marquestaut, A. Martin, D. Talaga, L. Servant, S. Ravaine, S. Reculosa, D.M. Bassani, E. Gillies, F. Lagugné-Labarhet, « Raman Enhancement of Azobenzene Monolayers on Substrates Prepared by Langmuir-Blodgett Deposition and Electron-Beam Lithography Techniques ». *Langmuir* **24**, 11313-11321 (2008).

⁸ B. Hecht, P. Mühlischlegel, J.N. Farahani, H.-J. Eisler, D.W. Pohl, «Resonant optical antennas and single emitters », *Tip Enhancement*, S. Kawata and V.M. Shalaev, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 2007), 1ère édition., Chap. 9, pp. 275-307, Fig. 8.

⁹ A.I. Hochbaum, R. Fan, R. He, P. Yang, «Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration», *Nano Lett.* **5**, 457-460 (2005).

¹⁰ J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, R. M. Tromp, «The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires», *Nature* **440**, 69 (2006).

¹¹ M. A. Lieb, A. J. Meixner, « A high numerical aperture parabolic mirror as imaging device for confocal microscopy », *Optics Express* **8**, 458–474 (2001)

¹² N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin, L. Novotny, « Nanoscale Vibrational Analysis of Single-Walled Carbon Nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2533 (2005)

¹³ P.J. Pauzauskie, D. Talaga, K. Seo, P. Yang, F. Lagugné-Labarthe, « Polarized Raman Confocal Microscopy of Single Gallium Nitride Nanowires» *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17146 (2005)

Chapitre 2

Spectroscopie Raman polarisée de nanobâtonnets d'oxydes de métaux de transition^[a]

^a S. Najjar, D. Talaga, Y. Coffinier, S. Szunerits, R. Boukherroub, L. Servant, M. Couzi, S. Bonhommeau, «Characterization of single transition metal oxide nanorods by combining atomic force microscopy and polarized micro-Raman spectroscopy», *Chem. Phys. Lett.* **514**, 128-133 (2011).

La synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux ont récemment attiré beaucoup d'intérêt ^[1,2,3]. En particulier, les semi-conducteurs d'oxydes de métal de transition, tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et l'hématite (α -Fe₂O₃), constituent une catégorie précieuse parmi les matériaux, notamment pour la conception de nanosystèmes efficaces ^[4]. Le ZnO a été largement étudié en raison de son intérêt technologique élevé pour élaborer des applications en électronique, optoélectronique et détection, parmi lesquels on peut citer les transistors à effet de champ, les fonctions logiques, les diodes électroluminescentes (DEL), les émetteurs et les photo-détecteurs dans l'ultraviolet, des cellules solaires photovoltaïques, mais aussi les détecteurs de pH et de gaz ^[5]. L'hématite peut être également utilisée pour produire plusieurs types de dispositifs. En outre, elle peut être utilisée comme catalyseur pour de nombreuses réactions de synthèse dans l'industrie chimique ^[6].

Différentes formes et dimensions des nanostructures à base de ZnO et d'hématite sont actuellement disponibles, tels des nanofils, nano-bâtonnets, nano-aiguilles et nanofleurs ^[7]. Dans ce chapitre, nous allons examiner successivement des nanobâtonnets de ZnO et de α -Fe₂O₃ en utilisant un dispositif expérimental combinant microscopie à force atomique (AFM) et spectroscopie micro-Raman polarisée. L'AFM permettra de topographier la surface de l'échantillon avec une résolution spatiale latérale élevée seulement limitée par la courbure de l'apex de la pointe susceptible d'atteindre 10-20 nm.

En revanche, la spectroscopie micro-Raman est particulièrement adaptée pour fournir une caractérisation chimique précise et, sous différentes polarisations de la lumière laser incidente. Elle permet la détermination de la structure cristalline, la direction de croissance, et le niveau de dopage des nanostructures cristallines. Par exemple, la phase cristalline, la direction de croissance et de l'orientation probable des axes radiaux cristallographiques ont été découvertes dans les nanofils de nitrure de gallium au moyen de cette technique avec une résolution spatiale seulement limitée par diffraction à la moitié de la longueur d'onde d'excitation ^[8]. Le couplage AFM / Raman fournit ainsi un outil puissant pour corrélérer des informations morphologiques, chimiques et structurales à l'échelle nanométrique, ce qui est très important pour une meilleure compréhension des propriétés des nanostructures simples dans la perspective de leur intégration dans des dispositifs nouveaux.

1. Détails expérimentaux

1.1. Préparation des échantillons

Afin de préparer les nanobâtonnets de ZnO, une feuille de zinc (99,9 % de pureté, 0,25 mm d'épaisseur) a été dégraissée et nettoyée par traitement ultrasonique successivement dans de l'éthanol, du propanol et de l'eau avant utilisation. La feuille de zinc nettoyée a été immergée dans une solution aqueuse à 5% de diméthylformamide (DMF) et chauffée jusqu'à 95 °C dans un bain marie à l'huile^[b] pendant 24 heures, lavée avec de l'eau et enfin séchée dans un four à 130 °C pendant 1h ^[9,10,11]. Le DMF a été acheté chez Aldrich et utilisé sans purification supplémentaire. Cette première étape de préparation a été réalisée à Lille par le groupe de R. Boukherroub. Le substrat de zinc oxydé recouvert d'innombrables nanobâtonnets de ZnO a été plongé dans du méthanol et soniqué pendant 1h pour l'exfolier. 20 µl de cette solution de méthanol contenant des nanobâtonnets de ZnO a été déposé sur une lamelle de verre préalablement rincée avec l'acétone, l'éthanol et l'eau Milli-Q. La lame de verre a été finalement séchée à l'air comprimé.

Les nanobâtonnets d'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (pureté 99%, diamètre de l'ordre de 40-130 nm et une longueur comprise entre 250 et 600 nm) ont été achetés chez NanoAmor Inc sous forme de poudre. 10 µg de nanobâtonnets ont été dispersés dans 10 ml d'éthanol puis soniqués pendant 1 heure. Une goutte de 20 µl de cette solution d'éthanol a été déposée (*drop-casting*) sur une lamelle de verre préalablement rincée à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau Milli-Q puis laissée sécher à l'air.

1.2. Mesures spectroscopiques

Les mesures en spectroscopie Raman confocale et en AFM/Raman ont été réalisées au moyen des dispositifs décrits dans le chapitre 1 précédent. Les études en polarisation ont nécessité de placer une lame demi-onde et un analyseur respectivement sur le trajet optique du faisceau laser entrant et de la lumière diffusée par effet Raman (c'est-à-dire le faisceau sortant). Quatre géométries de diffusion ont été étudiées, à savoir $y(xx+xz)\bar{y}$, $y(xx)\bar{y}$, $y(xz)\bar{y}$ et $y(zz)\bar{y}$, où y et \bar{y} représentent la direction du faisceau laser et la lumière diffusée

^b L'huile est un caloporteur thermostable à 95°C et remplace donc l'eau car il ne s'évapore pas pendant les 24h, le temps nécessaire pour la réaction entre le DMF et le Zinc.

respectivement, et les lettres (x ou z) entre parenthèses indiquent les directions de polarisation correspondantes. L'imagerie AFM a été réalisée en mode *intermittent* à l'aide des pointes commerciales (pointe en silicium Nanosensors Advanced TEC-NC, fréquence de 335 kHz, constante de force de 45 N / m, angle d'inclinaison de 120 °).

Pour les échantillons contenant des nanobâtonnets de ZnO, nous avons travaillé avec une puissance de laser sur l'échantillon de 10 mW sans dégrader l'échantillon. Un objectif 100×, d'ouverture numérique (O.N.) 0,9 et avec une distance de travail courte (0,21 mm), a été choisi pour l'étude Raman. En conséquence, les études AFM et Raman n'étaient pas couplées dans ce cas. Cette contrainte s'est avérée nécessaire du fait du faible signal diffusé collecté en mode de couplage AFM / Raman. En revanche, les échantillons d'hématite placés sur une lame de verre transparente ont pu être imagés par AFM et caractérisés successivement par microscopie Raman en géométrie de rétrodiffusion. Lors de l'exécution de ce couplage AFM / Raman, les photons diffusés ont été recueillis par un objectif 60× à immersion (dans l'eau) et à courte distance de travail (0,28 mm). Cet objectif (O.N.=1,2) est doté d'une bague de correction permettant d'éviter les aberrations sphériques et de focaliser la lumière incidente proprement à travers la lamelle porte-échantillon de 150 µm d'épaisseur.

Comme la largeur de la bande interdite du ZnO est de $E_g = 3,36 \text{ eV}$ ^[11] et celle de l'hématite est de $E_g = 2,2 \text{ eV}$ ^[12], les nanostructures étudiées étaient essentiellement transparentes à leurs longueurs d'onde d'excitation, à savoir $\lambda = 514 \text{ nm}$ (2,41 eV) pour le ZnO et 647 nm (1,92 eV) pour l'hématite. Par conséquent, il a été possible de sonder l'ensemble du volume de ces spécimens.

2. Etudes des nanobâtonnets de ZnO

La *figure 1* montre les spectres Raman d'un seul nanobâtonnet de ZnO pour les différentes polarisations du laser incident et de la lumière diffusée à température ambiante. La plupart des bandes observées correspondent aux modes phonons actifs en Raman et prévus pour la structure *wurtzite* du ZnO appartenant au groupe d'espace C_{6v}^4 . L'existence de phonons optiques de symétries $A_1 \oplus 2B_1 \oplus E_1 \oplus 2E_2$ est prédite par la théorie des groupes. Les modes B_1 sont silencieux, c'est-à-dire interdits par excitations Raman et infrarouge (IR). Les modes phonons non-polaires avec une symétrie E_2 sont seulement actifs en Raman et présentent une composante de fréquence supérieure E_2^{high} associée à des atomes d'oxygène et une autre de faible fréquence E_2^{low} associée au sous-réseau des atomes de Zn^[13]. En revanche, les modes polaires A_1 et E_1 présentent des nombres d'ondes différents pour les phonons transverse-optique (TO) et longitudinal-optique (LO) et sont tous deux Raman et IR actifs. Ces différents modes de vibration ont été largement étudiés pour les amas de ZnO^[14,15,16]. En particulier, le premier et le second ordre des spectres Raman d'un monocristal de ZnO ont été récemment rapportés pour une série de géométries de diffusion^[17].

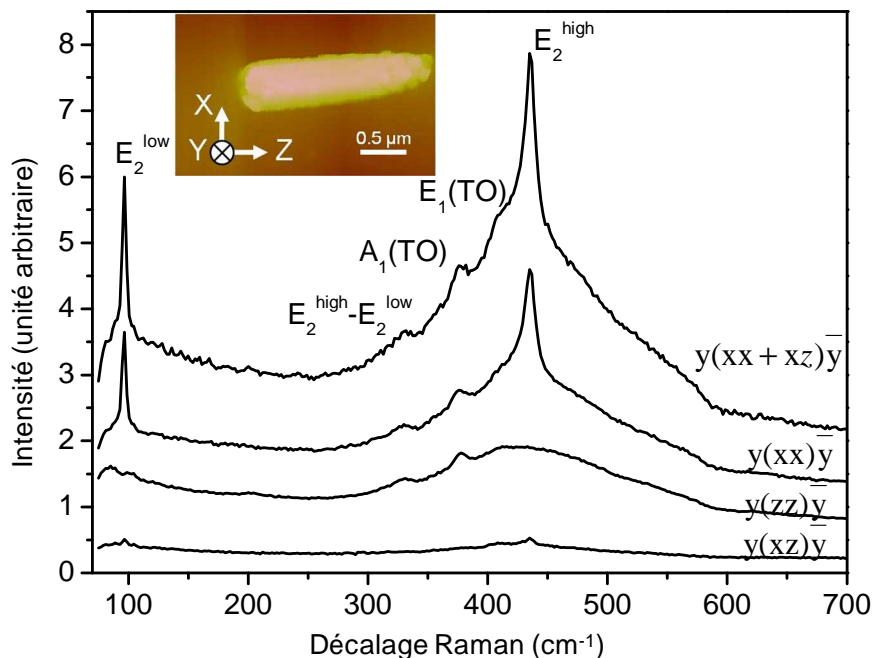


Figure 1 Spectre Raman d'un nanobâtonnet de ZnO enregistré pour différentes polarisations de la lumière incidente et diffusée. L'image AFM du nanobâtonnet de ZnO étudié est introduite. Le repère (xyz) sert à préciser les orientations du nanobâtonnet par rapport aux différentes polarisations.

2.1. Structure du ZnO et effets de polarisation

L'origine des divers modes Raman-actifs observés sur les spectres de la *figure 1* peut être déterminée à partir des représentations irréductibles A_1 , E_1 et E_2 associées à la structure *wurtzite* attendue. L'axe z est alors considéré comme axe principal de symétrie et les lettres entre parenthèses (x , y ou z) décrivant les représentations indiquent l'orientation du moment dipolaire. Cinq représentations distinctes sont envisageables :

$$A_1(z) : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; E_1(x) : \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}; E_1(y) : \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}$$

$$E_2(1) : \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; E_2(2) : \begin{pmatrix} 0 & -d & 0 \\ -d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ où } a \neq b \neq c \neq d \neq 0.$$

- **Pour la configuration $y(xx)\bar{y}$** , les modes actifs en Raman appartiennent aux représentations irréductibles A_1 et E_2 puisque ce sont les seules présentant des composantes XX non nulles. Le moment dipolaire associé à la représentation A_1 est orienté suivant l'axe z et il est donc orthogonal à la propagation de la lumière (selon l'axe y). Le mode A_1 est actif en IR et en Raman. Le mode E_2 n'est pas actif en IR mais il est actif en Raman. En conclusion, des modes $A_1(\text{TO})$ et E_2 conduisant à des pics Raman d'intensité différente (car les éléments des tenseurs ci-dessus sont a pour A_1 et d pour E_2) doivent être observés dans les spectres Raman mesurés si la structure est bien de type *wurtzite*.
- **Pour la configuration $y(zz)\bar{y}$** , le seul mode actif en Raman prévu par la théorie appartient à la représentation irréductible A_1 puisque c'est la seule présentant une composante ZZ non nulle. Comme précédemment, le moment dipolaire associé au mode A_1 est orienté suivant z et il est donc orthogonal à la propagation. Donc seul le mode $A_1(\text{TO})$ Raman et IR-actif, et d'intensité a priori différente de celle observée en

configuration $y(xx)\bar{y}$ (du fait de la valeur b de l'élément de tenseur A_1) doit apparaître.

- **Pour la configuration $y(xz)\bar{y}$** , le seul mode Raman-actif appartient à la représentation irréductible E_1 puisque c'est la seule présentant une composante XZ non nulle. Le moment dipolaire lié au mode E_1 est orienté suivant x et il est donc orthogonal à la propagation. Donc une seule bande Raman correspondant au mode $E_1(\text{TO})$ Raman et IR-actif doit apparaître. Notons que l'intensité de cette bande est à priori différente des autres bandes attendues dans les autres configurations (du fait de la valeur c de l'élément de tenseur E_1).
- **Pour la configuration $y(xx + xz)\bar{y}$** , des modes E_2 , $A_1(\text{TO})$ et $E_1(\text{TO})$ sont attendus par simple addition des modes émergeant en configuration $y(xx)\bar{y}$ et $y(xz)\bar{y}$.

2.2. Etude en Raman polarisé des nanobâtonnets de ZnO

D'après les tenseurs Raman,^[17] tous les modes actifs en Raman devraient être identifiés dans la configuration de rétrodiffusion que nous avons utilisée sauf le mode E_1 (LO), pour lequel seules les composantes de la polarisabilité impliquant Z et la direction de polarisation des phonons changent au cours de la vibration. Cependant, dans les géométries de diffusion sélectionnées (*figure 1*), ni le mode $A_1(\text{LO})$, ni le mode $E_1(\text{LO})$ ne peuvent être excités puisque leurs directions respectives z et x de la polarisation des phonons sont orthogonaux à la direction y du faisceau laser coïncidant avec la direction de la propagation des phonons.

L'image AFM dans la *figure 1* illustre l'orientation de la nanostructure par rapport à la direction y du faisceau laser. Dans la configuration $y(xx + xz)\bar{y}$ les bandes les plus intenses sont attribués à E_2^{high} à 435 cm^{-1} et E_2^{low} à 97 cm^{-1} . Les autres bandes sont attribuées au second ordre $E_2^{high} - E_2^{low}$ situé à 331 cm^{-1} , le mode $A_1(\text{TO})$ à 377 cm^{-1} et le mode $E_1(\text{TO})$ à 412 cm^{-1} . Toutes ces fréquences sont très proches des valeurs déterminées pour des monocristaux de haute qualité ^[17]. Pour la configuration $y(xx)\bar{y}$, les modes E_2^{high} , E_2^{low} , $E_2^{high} - E_2^{low}$, et $A_1(\text{TO})$ restent à la même fréquence mais le mode $E_1(\text{TO})$ n'apparaît pas. Pour la géométrie $y(zz)\bar{y}$, seuls les modes $A_1(\text{TO})$ et $E_2^{high} - E_2^{low}$ sont excités. Le mode

$E_2^{high} - E_2^{low}$ du second ordre peut contenir les symétries $A_1 \oplus A_2 \oplus E_2$, ce qui explique l'apparition du mode $A_1(TO)$ et $E_2^{high} - E_2^{low}$ dans les géométries de diffusion $y(xx)\bar{y}$ et $y(zz)\bar{y}$. En effet, pour la configuration $y(xx)\bar{y}$, les représentations E_2 et A_1 contribuent, alors que pour la configuration $y(zz)\bar{y}$, seule la représentation A_1 contribue. Les modes A_2 sont inactifs en Raman. En géométrie $y(xz)\bar{y}$, deux faibles modes $E_1(TO)$ et $E_2^{high} - E_2^{low}$ apparaissent à 412 et 331 cm^{-1} , respectivement, accompagnés d'une faible contribution des modes E_2^{high} et E_2^{low} probablement due à une fuite de polarisation. La présence du mode $E_2^{high} - E_2^{low}$ résulte en partie d'une composante E_1 . Bien que la symétrie de ce mode soit essentiellement A_1 avec une plus petite composante E_2 , une composante E_1 encore plus faible peut être observée du fait de combinaisons acousto-optiques impliquant des modes en dehors du centre de la zone de Brillouin ^[17].

L'activation des modes E_2 et A_1 en géométrie $y(xx)\bar{y}$, des modes A_1 seulement en géométrie $y(zz)\bar{y}$ et des modes E_1 principalement en géométrie $y(xz)\bar{y}$ prouve que le nanobâtonnet cristallin croît le long de l'axe de symétrie C_6 (axe z sur la *figure 1*) de la structure du type *wurtzite*. Ceci est en accord avec les mesures Raman et de diffraction des rayons X (DRX) effectuées précédemment sur un amas de nanobâtonnets ^[10] et avec l'imagerie par microscopie électronique en transmission (MET) d'un unique nanobâtonnet de ZnO ^[11]. Néanmoins, il est à noter que, contrairement aux techniques DRX et MET, le couplage AFM / Raman présente le double avantage de fournir une caractérisation spectrale fine des nanostructures isolés et d'étudier des matières premières sans préparation spécifique de l'échantillon.

En comparant aux amas de ZnO ^[10], les nanostructures individuelles présentent une large bande qui s'étend de 300 à 600 cm^{-1} . Cela ne peut pas être attribué à une contribution de la lamelle de verre sur laquelle les nanobâtonnets sont déposés puisqu'une observation similaire a été signalée sans un tel substrat ^[10]. Il a été proposé dans une étude précédente que cet élargissement de bande puisse provenir d'une rupture de la symétrie cristalline de translation par des défauts et des impuretés ^[10], bien que des effets de surface ne puissent pas être exclus non plus. En particulier, la présence d'un niveau de dopage élevé susceptible d'induire un désordre structurel est confirmé par l'observation d'un pic E_2^{high} élargi avec une largeur totale à mi-hauteur (LTMH) de 11 cm^{-1} , beaucoup plus grande que les 6-7 cm^{-1}

habituellement observés dans les substrats de ZnO non dopé ^[18]. Des atomes d'hydrogène, qu'ils soient interstitiels ou situés sur les sites d'oxygène, ont été identifiés comme étant les impuretés les plus probables responsables d'un tel désordre induit par dopage ^[10,19]. Nous pouvons ajouter que la combinaison des modes interdits $E_1(\text{LO})$ et $A_1(\text{LO})$ à 590 et 574 cm^{-1} peut également composer le côté haute-fréquence de la bande large mentionnée ci-dessus ^[17].

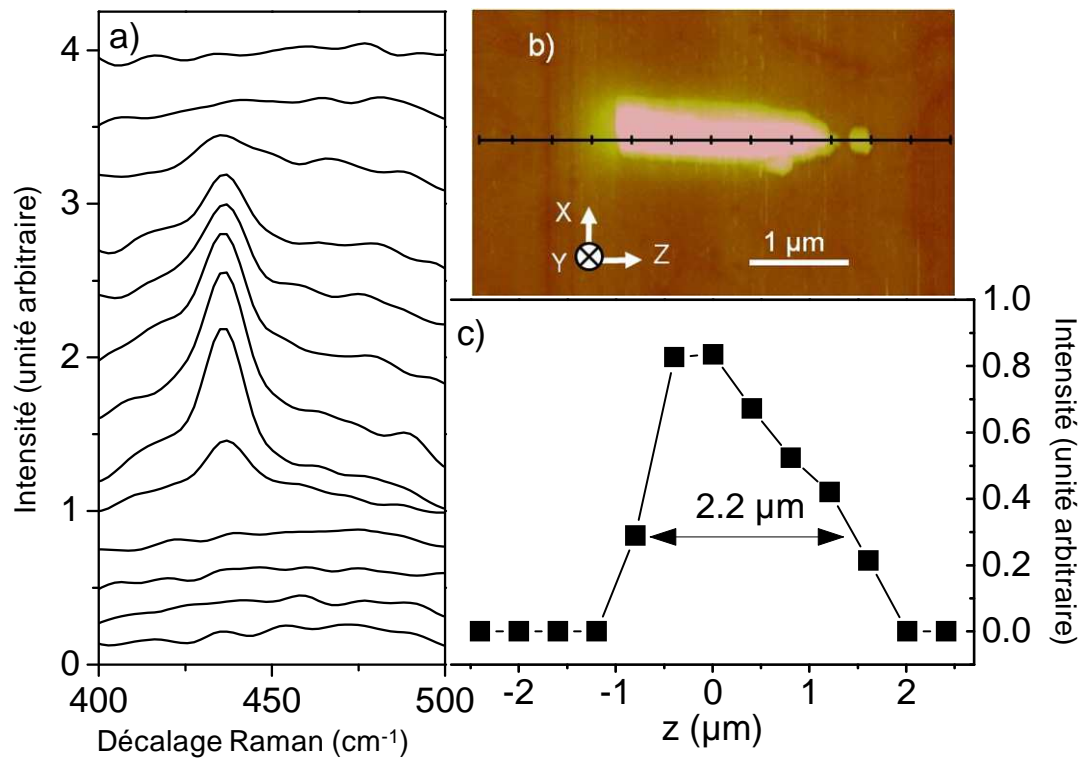


Figure 2 a) Spectres Raman montrant l'évolution du mode E_2^{high} tout au long d'un nanobâtonnet isolé de ZnO. Le spectre le plus bas correspond au point de l'extrémité gauche de l'image AFM alors que le spectre le plus haut est associé au point à l'extrémité droite. La géométrie de diffusion choisie est $y(\mathbf{xx})\bar{y}$. b) image AFM du nanobâtonnet isolé de ZnO dont l'orientation est définie par rapport au repère (xyz) indiqué. Les positions du centre du spot laser sont indiquées par la ligne noire pointillée traversant le nanobâtonnet. c) Profil Raman en z obtenu en intégrant le pic Raman E_2^{high} représenté dans la figure a).

La figure 2c présente un profil Raman le long de la direction z d'un seul nanobâtonnet de ZnO en géométrie de diffusion $y(\mathbf{xx})\bar{y}$, comme représenté sur la figure 2b. Il a été déduit en intégrant la bande E_2^{high} à l'aide d'une ligne de base appropriée (figure 2a). En $z = -2 \mu\text{m}$, la bande E_2^{high} n'apparaît pas, ce qui révèle que le spot laser n'irradie pas le nanobâtonnet de

ZnO. Au contraire, à $z = -0,4 \mu\text{m}$, une bande E_2^{high} intense est observée en raison de l'irradiation du ZnO. Le profil en z résultant correspond parfaitement à la longueur de $2 \mu\text{m}$ des nanobâtonnets typiquement étudiés. Etant donné que le diamètre du faisceau laser focalisé est toujours inférieur à 500 nm pour une longueur d'onde incidente sélectionnée à 514 nm , ce profil Raman en z en lumière polarisée permet de sonder l'homogénéité structurale et chimique de l'ensemble nanobâtonnet avec une résolution spatiale limitée par diffraction. Comme les mêmes spectres Raman sont obtenus le long de la nanostructure, bien que d'intensité plus faible à son extrémité du fait de la moindre quantité de matière irradiée, l'échantillon doit posséder un niveau de dopage similaire tout au long de sa direction de croissance et être monocristallin. Cette dernière caractéristique confirme les récentes études détaillées en MET réalisées sur le même genre de nanobâtonnets de ZnO [11]. Cependant, l'absence de tout décalage de fréquence de la bande E_2^{high} en fonction de la polarisation de lumière incidente, mais aussi les élargissements comparables de cette bande le long de la nanostructure, semblent exclure la présence des contraintes dans ces nanostructures tandis que la technique MET à haute résolution a dévoilé la présence de défauts structuraux tels que des dislocations et des défauts d'empilement [11].

3. Etudes des nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Contrairement aux nanostructures de ZnO, les nanobâtonnets d'hématite présentent typiquement des dimensions inférieures à la limite de diffraction, ce qui nous empêche d'utiliser la microscopie optique pour localiser un objet unique dans une orientation particulière par rapport à la polarisation de la lumière laser. La *figure 3* montre les spectres Raman de trois nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alignés et collés les uns aux autres. Les spectres sont enregistrés pour les différentes polarisations du faisceau laser incident et de la lumière Raman diffusée à température ambiante. La présence de trois nanobâtonnets est confirmée par la coupe transversale à travers l'échantillon qui se caractérise par une LTMH de $0,3 \mu\text{m}$ (*figure 3*), beaucoup plus large que la taille prévue pour un nanobâtonnet unique, comprise entre 40 et 130 nm . Néanmoins, cela ne perturbe pas l'étude en fonction de la polarisation puisque les nanobâtonnets semblent être alignés dans la même direction. (Cela sera confirmé par l'étude qui va suivre.)

Dans la *figure 3*, la plupart des bandes correspondent aux modes actifs en Raman et associés à la structure rhomboédrique de type *corindon* appartenant au groupe d'espace D_{3d}^6 .

La théorie des groupes prévoit en effet l'existence de 18 phonons optiques distincts au centre de la zone de Brillouin (Γ) dans l'hématite avec les symétries $2A_{1g} \oplus 2A_{1u} \oplus 3A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 5E_g \oplus 4E_u$ [20]. Les modes A_{1u} et A_{2g} à une dimension sont silencieux. Les modes A_{2u} à une dimension et E_u à deux dimensions sont des phonons acoustiques actifs en IR. Seuls les 2 modes à une dimension et les 5 modes E_g à deux dimensions sont actifs en Raman. Notons que ces modes A_{1g} et E_g sont non-polaires donc inactifs en IR. L'attribution des bandes peut être facilement accomplie par comparaison avec les données de la littérature sur les échantillons d'oxyde sous forme de poudre. [21, 22]

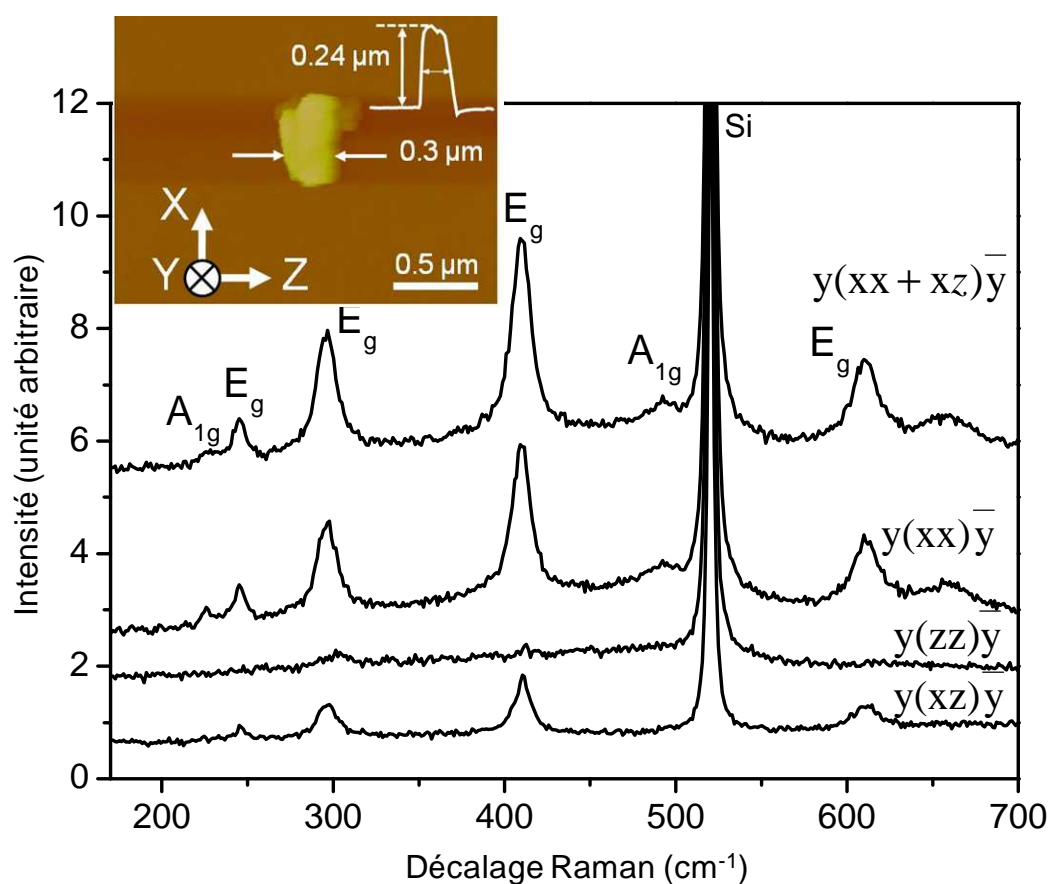


Figure 3 Spectres Raman de trois nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ collés l'un sur l'autre enregistrés pour les différentes polarisations du laser incident et de la lumière diffusée. L'insert fournit l'image AFM des nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ étudiés dont l'orientation est indiquée au moyen du repère (xyz) .

3.1. Structure du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et effets de polarisation

L'origine des divers modes Raman-actifs observés sur les spectres de la *figure 3* peut être déterminée à partir des représentations irréductibles A_{1g} et E_g associées à la structure rhomboédrique attendue. L'axe z est alors considéré comme axe principal de symétrie. Trois représentations distinctes sont envisageables :

$$A_{1g} : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; E_{g,1} : \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}; E_{g,2} : \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

où $a \neq b \neq c \neq d \neq 0$.

- **Pour la configuration $y(xx)\bar{y}$** , les modes actifs en Raman appartiennent aux représentations irréductibles A_{1g} et $E_{g,1}$ puisque ce sont les seules présentant des composantes XX non nulles. Des modes Raman-actifs (mais IR-inactifs) A_{1g} et $E_{g,1}$ conduisant à des pics d'intensité différente (car les éléments des tenseurs ci-dessus sont a pour A_{1g} et c pour $E_{g,1}$) doivent être observés dans les spectres Raman mesurés si la structure est bien rhomboédrique.
- **Pour la configuration $y(zz)\bar{y}$** , le seul mode actif en Raman prévu par la théorie appartient à la représentation irréductible A_{1g} puisque c'est la seule présentant une composante ZZ non nulle. Seul le mode A_{1g} d'intensité a priori différente de celle observée en configuration $y(xx)\bar{y}$ (du fait de la valeur b de l'élément de tenseur A_{1g}) doit apparaître dans le spectre Raman.
- **Pour la configuration $(xz)\bar{y}$** , le seul mode Raman-actif appartient à la représentation irréductible $E_{g,2}$ puisque c'est la seule présentant une composante XZ non nulle. Une seule bande Raman correspondant au mode $E_{g,2}$ doit apparaître. Notons que l'intensité de cette bande est a priori différente des autres bandes attendues dans les autres configurations (du fait de la valeur $-d$ de l'élément de tenseur $E_{g,2}$).
- **Pour la configuration $y(xx + xz)\bar{y}$** , des modes A_{1g} , $E_{g,1}$ et $E_{g,2}$ sont attendus par simple addition des modes émergeant en configuration $y(xx)\bar{y}$ et $y(xz)\bar{y}$.

3.2. Etude en Raman polarisé des nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Dans la géométrie de diffusion $y(xx + xz)\bar{y}$ c'est-à-dire avec une lumière diffusée non polarisée, six bandes associées à des modes de vibration sont identifiées dans le spectre Raman (*figure 3*), à savoir deux modes A_{1g} à 229 cm^{-1} et 492 cm^{-1} et quatre modes E_g à 245 , 296 , 410 et 611 cm^{-1} . Il est intéressant de noter que la bande large à 296 cm^{-1} avec une LTMH de 14 cm^{-1} devrait contenir la contribution de deux modes E_g séparés de $5\text{-}7\text{ cm}^{-1}$ l'un de l'autre ^[21,22]. Ces deux pics qui se recouvrent sont cependant observés lors de l'irradiation d'un amas de nanobâtonnets d'hématite (*figure 4b*) sous forme d'une bande intense située à 292 cm^{-1} avec un épaulement à 297 cm^{-1} . Cette attribution est rendue possible grâce à la différence d'intensité marquée dans le cas des amas, alors que les intensités Raman s'avèrent être quasiment identiques pour les nanobâtonnets isolés de la *figure 3*. Cette étude souligne l'importance d'étudier des nanostructures individuelles plutôt que des amas.

En géométrie $y(xx)\bar{y}$, les modes E_g et A_{1g} sont observés aux mêmes fréquences que dans la configuration précédente $y(xx + xz)\bar{y}$. En géométrie $y(zz)\bar{y}$, aucun mode de vibration ne peut être clairement distingué. Une contribution résiduelle de symétrie E_g apparaît, mais elle est probablement liée à une fuite de polarisation. En géométrie $(xz)\bar{y}$, seuls les modes E_g émergent, mais avec une intensité plus faible que leurs homologues de la géométrie $y(xx)\bar{y}$.

Selon les tenseurs Raman en symétrie D_{3d}^6 ^[23], cette étude en polarisation suggère que l'axe de symétrie C_3 se trouve selon la direction z et ne correspond pas à la direction apparente de croissance x des nanobâtonnets (*figure 3*). L'absence de modes A_{1g} et E_g visibles dans les géométries de diffusion $y(zz)\bar{y}$ et $y(xz)\bar{y}$, respectivement, peut être liée à l'existence de polarisabilités zz et xz plus petite que la polarisabilité xx . En effet, la théorie des groupes prévoit l'apparition de valeurs différentes pour ces polarisabilités (voir section 3.1), et donc pour les intensités Raman correspondantes, bien que leur valeur absolue reste inconnue et doit dépendre du matériau. Cette hypothèse est en partie confirmée par l'apparition d'un pic A_{1g} intense à 229 cm^{-1} lors de l'irradiation d'un amas de nanobâtonnets (*figure 4b*). Ce pic provient nécessairement de l'illumination de nombreux nanobâtonnets alignés dans la direction z , puisque dans ce cas, seuls les modes A_{1g} peuvent être excités.

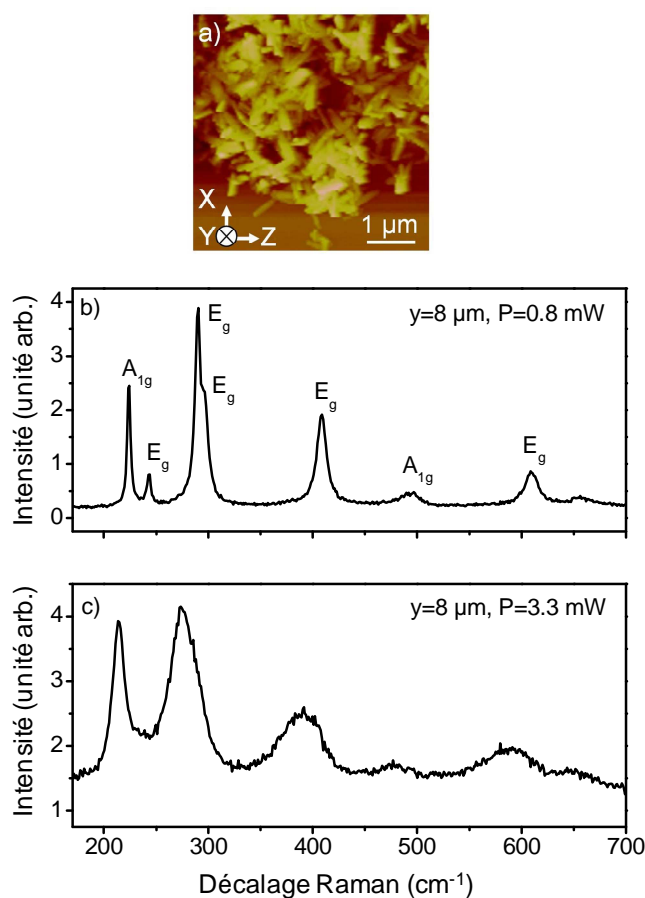


Figure 4 a) Image AFM (d'un amas de nanobâtonnet de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Spectres Raman obtenus en irradiant cet amas avec une focalisation à une hauteur $y=8 \mu\text{m}$ et une puissance b) $P=0.8 \text{ mW}$ et c) $P=3.3 \text{ mW}$.

Deux autres bandes Raman sont observées dans la *figure 3*. La bande très intense à 520 cm^{-1} est attribuée au silicium de la pointe AFM. Cette forte contribution est prévue puisque nous avons effectué notre expérience de couplage AFM / Raman avec la pointe à proximité de la surface de l'échantillon. Une autre large bande Raman est observée à 658 cm^{-1} ; elle ne peut pas être attribuée à un mode de phonon actif en Raman dans l'hématite vu que les 7 modes Raman-actifs prévus par la théorie des groupes ont déjà été identifiés. Une telle bande a été déjà signalée pour des échantillons d'oxyde de fer produit par une technique sol-gel. Elle a été attribuée à l'activation, induite par du désordre, de modes A_{2u} et/ou E_u actifs en IR et localisés à la même fréquence, et elle a été supposée être en rapport avec le procédé de cristallisation ^[20,24]. La stœchiométrie non-parfaite et la substitution du fer par d'autres ions métalliques pourrait expliquer l'apparition de cette bande à 658 cm^{-1} , comme cela a été remarqué dans une série de composés $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, avec x variant de 0 à 0,2. ^[25] La survenue

d'un tel désordre structurel est confirmée par l'élargissement remarquable des bandes Raman d'un monocristal d'hématite^[26], comme il a déjà été mentionné pour les modes E_g situés autour de 296 cm^{-1} . Notons que la disparition de la bande à 658 cm^{-1} en polarisation croisée xz pourrait faire allusion à une symétrie A_{1g} pour ce mode malgré son absence dans la polarisation zz en raison d'une faible polarisabilité zz . Une contamination avec de la magnétite, Fe_3O_4 , qui présente un mode de vibration A_{1g} vers 670 cm^{-1} pourrait alors être à l'origine de cet élargissement^[27]. Cependant, c'est peu probable dans notre cas parce que les modes T_{2g} et E_g spécifiques de la magnétite ne sont pas identifiés dans le spectre Raman en lumière diffusée non-polarisée. Comme nous avons irradié une très petite quantité de matière (seulement trois nanobâtonnets) provenant d'une poudre commerciale avec une pureté de 99 %, nous pourrions nous attendre à une diffusion beaucoup plus forte des modes de magnétite si ce matériau était présent.

Les études précédentes à l'échelle d'un nanobâtonnet donnent l'orientation, la cristallisation et la composition des nanobâtonnets uniques de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bien que l'homogénéité en composition des nanobâtonnets puisse difficilement être vérifiée à l'aide de notre dispositif expérimental en raison des dimensions de ces nanostructures proche de la taille du spot laser focalisé. Cependant, elles soulèvent la question de leur pertinence lors de l'examen d'un échantillon massif macroscopique contenant une multitude de nanobâtonnets.

La *figure 4a* montre une image AFM d'un empilement de nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tandis que les *figures 4b et c* affichent les spectres Raman obtenus pour le même échantillon avec deux puissances laser différentes, à savoir 0,8 et 3,3 mW. La largeur de $8\mu\text{m}$ du profil en intensité selon l'axe y et centré à la position $y=8\mu\text{m}$ (*figure 5c*) suggère que le faisceau laser est focalisé au milieu de l'amas. Des changements radicaux dans les spectres Raman ont été observés en augmentant la puissance du laser. En particulier, un élargissement symétrique important de toutes les bandes Raman apparaît en comparant les *figures 4b et c*. Toutefois, les modifications induites peuvent être effacées si la puissance du laser est ramenée à sa valeur inférieure (0,8 mW). Cette réversibilité exclut l'hypothèse d'une dégradation de l'échantillon. En outre, au vu des modifications significatives au niveau du spectre Raman à 3,3 mW, la perturbation induite par le laser doit affecter tous les nanobâtonnets quelle que soit leur orientation. Rappelons en effet que, dans la *figure 4b*, l'importance du pic A_{1g} à 229 cm^{-1} suggère la présence de nombreux nanobâtonnets horizontaux dans la région irradiée de

l'échantillon alors que l'apparition de modes E_g à 0,8mW implique l'existence des échantillons verticaux et inclinés qui contribuent aux élargissements des bandes à 3,3 mW (*figure 4c*).

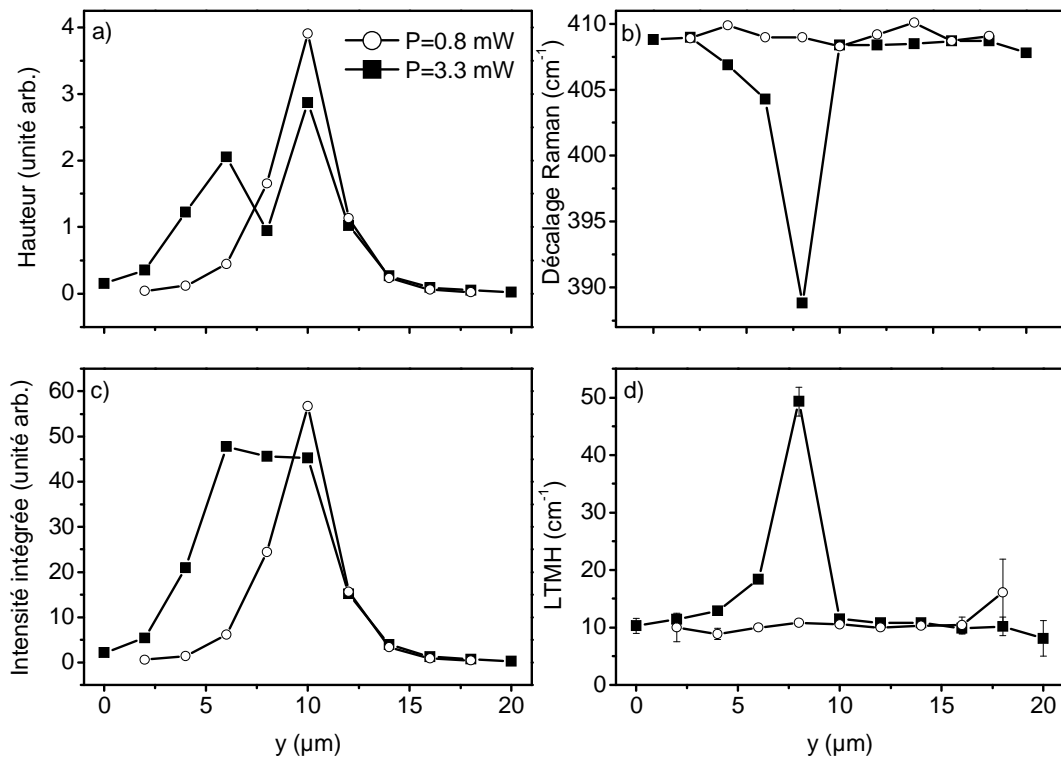


Figure 5 Profil en y du même amas de nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que pour la figure 4, déterminé par l'intégration de la bande Raman correspondante au mode E_g à 410 cm^{-1} de l'hématite pour deux puissances laser différentes sur l'échantillon, à savoir 0,8 et 3,3 mW. La géométrie de diffusion $\mathbf{y}(\mathbf{x}\mathbf{x} + \mathbf{x}\mathbf{z})\bar{\mathbf{y}}$ a été choisie. Les quatre schémas représentent a) la hauteur, b) le décalage Raman, c) l'intensité intégrée, d) la LTMH de la bande Raman pendant la focalisation du faisceau laser à l'intérieur de l'échantillon.

Afin de mieux comprendre les effets en jeu, les variations en profondeur de l'échantillon (selon la hauteur y), le changement d'intensité intégrée, la LTMH et le décalage Raman de la bande E_g à 410 cm^{-1} ont été reproduits en *figure 5*. Notons que le faisceau laser a été focalisé à différentes profondeurs dans l'échantillon et irradiait à chaque fois un entrelacs de nanobâtonnets. Pour une puissance laser de 0,8 mW, tous les spectres Raman enregistrés présentent les mêmes bandes caractéristiques avec les mêmes LTMH mais différentes intensités quand le point focal laser s'éloigne du milieu de l'amas des nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En revanche, pour une puissance laser de 3,3 mW, à la fois la hauteur et l'intensité intégrée de la bande E_g sélectionnée sont fortement affectées. En particulier, la baisse de la

hauteur du pic se produisant pour une position $y = 8 \mu\text{m}$ du spot laser (*figure 5a*) est compensée par un net élargissement de bande (*figure 5d*), ce qui conduit finalement à une intensité intégrée constante entre $y=6$ et $10 \mu\text{m}$ (*figure 5c*). A cette profondeur précise de $8 \mu\text{m}$, un décalage énorme de 20 cm^{-1} vers les faibles nombres d'onde du mode E_g se produit également (*figure 5b*). Un tel décalage fréquentiel est observé pour tous les modes de vibration, mais il est un peu plus grand pour les nombres d'onde élevés et dépend apparemment de la symétrie des modes de vibration. Les modes A_{1g} à 229 cm^{-1} et 492 cm^{-1} sont décalés vers les plus faibles nombres d'onde de 10 et 12 cm^{-1} , respectivement, tandis que les modes E_g de $292/297$, 410 et 611 cm^{-1} sont déplacés de 18 , 20 et 21 cm^{-1} . La bande de désordre à 658 cm^{-1} est décalée vers les plus faibles énergies de 3 cm^{-1} seulement et elle est donc à peine affectée par le changement de puissance laser.

Les décalages vers le rouge des pics de phonons dans les spectres Raman de nos nanostructures peuvent provenir de trois mécanismes distincts. Le premier est le confinement spatial dans le nanobâtonnet. Cependant, ce phénomène peut être exclu car il devrait conduire à des bandes asymétriquement élargie et ne devrait pas être très efficace dans nos nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ relativement grands.^[13] Deuxièmement, la localisation de phonons par des défauts peut également générer un décalage des bandes Raman vers le rouge, mais un tel effet serait difficilement réversible lors de la réduction de la puissance du laser. Enfin, l'élargissement symétrique de bande, le grand décalage vers le rouge dépendant de la symétrie du mode de vibration et le comportement réversible du mécanisme mis en jeu sont compatibles avec la présence d'un chauffage induit par le laser. En particulier, le décalage vers le rouge peut s'expliquer par une conductivité thermique réduite des nanobâtonnets à l'intérieur d'un amas, en raison d'une grande quantité d'air dans les interstices entre les nanostructures, conduisant à un chauffage local sous irradiation laser.^[13] Notons que, dans la mesure où l'hématite est la phase de l'oxyde de fer stable à haute température^[27], l'hypothèse d'une transition de phase induite sous excitation laser peut être exclue. Nous pouvons mentionner également que seuls les modes de certains nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ subissent des modifications frappantes dans l'élargissement de bande et de la fréquence. De nombreux amas de nanostructures ont été en effet irradiés avec un laser de puissance $3,3 \text{ mW}$ et plus de la moitié n'ont montré aucune modification. En outre, presque les mêmes spectres Raman ont été obtenus à $y = 10 \mu\text{m}$ pour les deux puissances laser (*figure 5*). Cette plus grande sensibilité de certains nanobâtonnets à l'irradiation laser quelle que soit leur orientation confirme l'utilité

de l'étude d'un seul nano-objet pour déterminer ses propriétés physiques dans le but de les intégrer dans des nouveaux dispositifs.

4. Conclusion

Coupler AFM et spectroscopie micro-Raman polarisée a permis la détermination de l'orientation, de la direction de croissance et de la composition chimique d'un seul nanobâtonnet de ZnO et de α -Fe₂O₃. En particulier, la présence d'un désordre structural dû à quelque déviation par rapport à la stœchiométrie idéale ou à la substitution par des ions métalliques dans l'hématite et la présence d'un haut niveau de dopage en provenance d'une inclusion possible d'hydrogène dans le ZnO ont été déduites à partir des spectres Raman. Grâce à la résolution spatiale élevée de l'AFM, nous avons pu sélectionner un nanobâtonnet monocristallin dans l'orientation souhaitée. En outre, dans le cadre des mesures Raman, le réglage de la longueur d'onde par rapport à la bande interdite du matériau d'oxyde a rendu possible l'étude de tout le volume de l'échantillon, même si des épaisseurs plus minces auraient pu être étudiées également pour être plus sensibles aux effets de surface.

Ces études comportent l'avantage de recueillir des informations spécifiques sur l'objet sélectionné alors que des études macroscopiques impliquant une moyenne sur une multitude de spécimens peuvent cacher des propriétés particulières, telles que les différents effets induits sous excitation laser observés en éclairant un amas de nanobâtonnets de α -Fe₂O₃. Néanmoins, le principal inconvénient du dispositif expérimental utilisé dans cette section réside dans la diffraction qui limite sa résolution spatiale latérale, ce qui empêche de réaliser une cartographie à l'échelle nanométrique. Pour résoudre ce problème, nous avons développé un dispositif de spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (*TERS*), qui permettrait une caractérisation structurale fine avec une résolution spatiale uniquement limitée par le diamètre de l'apex de la pointe métallisée. Cette technique a récemment été utilisée pour identifier les domaines ferroélectriques intrinsèques des nanocristaux individuels de BaTiO₃ et devrait certainement assurer la découverte de nouvelles caractéristiques originales des oxydes de métaux de transition, telles que la localisation des régions fortement dopées et de minuscules défauts structuraux.^[28]

-
- ¹ A. Nel, T. Xia, L. Madler, N. Li, « Toxic potential of materials at the nanolevel », *Science* **311**, 622-627 (2006)
- ² A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, « Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices », *Nature Mater.* **4**, 366-377 (2005)
- ³ S.G. Zhang, « Fabrication of novel biomaterials through molecular self assembly », *Nat. Biotech.* **21**, 1171-1178 (2003)
- ⁴ J. Mannhart, D.G. Schlom, « Oxide Interfaces - An Opportunity for Electronics », *Science* **327**, 1607 – 1611 (2010)
- ⁵ U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005)
- ⁶ W. Weiss, W. Ranke, « Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers », *Prog. Surf. Sci.* **70**, 1-151 (2002)
- ⁷ X.H. Sun, S. Lam, « Synthesis and Synchrotron Light-Induced Luminescence of ZnO Nanostructures: Nanowires, Nanoneedles, Nanoflowers, and Tubular Whiskers », *J. Phys. Chem. B* **109**, 3120 - 3125 (2005)
- ⁸ P.J. Pauzauskie, D. Talaga, K. Seo, P. Yang, F. Lagugné-Labarhet, « Polarized Raman Confocal Microscopy of Single Gallium Nitride Nanowires », *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17146 - 17147 (2005)
- ⁹ H. Liu, G. Piret, B. Sieber, J. Laureyns, W. Xu, R. Boukherroub, S. Szunerits, « Electrochemical impedance spectroscopy of ZnO nanostructures », *Electrochem. Commun.* **11**, 945 - 949 (2009)
- ¹⁰ B. Sieber, H.Q. Liu, G. Piret, J. Laureyns, P. Roussel, B. Gelloz, S. Szunerits, R. Boukherroub, « Synthesis and Luminescence Properties of (N-Doped) ZnO Nanostructures from a Dimethylformamide Aqueous Solution », *J. Phys. Chem.C* **113**, 13643 (2009)
- ¹¹ B. Sieber, A. Addad, S. Szunerits, R. Boukherroub, « Stacking faults-induced quenching of the UV luminescence in ZnO », *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3033- 3038 (2010)
- ¹² B. Gilbert, C. Frandsen, E.R. Maxey, D.M. Sherman, « Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy » *Phys. Rev. B* **79**, 035108 (2009)
- ¹³ K.A. Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa, A.A. Balandin, « Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals » *J. Appl. Phys.* **97**, 124313 (2005)

-
- ¹⁴ T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, « Raman effect in zinc oxide » *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966)
- ¹⁵ C. Arguello, D. Rousseau, S.P. Porto, « First Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals » *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969)
- ¹⁶ J.M. Calleja, M. Cardona, « Resonant Raman scattering in ZnO » *Phys. Rev. B* **16**, 3753 (1977)
- ¹⁷ R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan, « Temperature dependence of Raman scattering in ZnO » *Phys. Rev. B* **75** 165202 (2007)
- ¹⁸ A. Kaschner, U. Haboeck, Martin Strassburg, Matthias Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H.R. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer « Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N », *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1909 (2002)
- ¹⁹ C.F. Windisch, G.J. Exarhos, C. Yao, L.-Q. Wang, « Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO », *J. Appl. Phys.* **101**, 123711(2007)
- ²⁰ S. Onari, T. Arai, K. Kudo, « Infrared lattice vibrations and dielectric dispersion in α -Fe₂O₃ », *Phys. Rev. B* **16**, 1717-1721 (1977)
- ²¹ D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, M.T. de Oliveira, « Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides », *J. Raman Spectrosc.* **28**, 873-878 (1997)
- ²² D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, « Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses », *J. Raman Spectrosc.* **30**, 355-360 (1999).
- ²³ H. Poulet, J.-P. Mathieu, « Spectres de vibrations et symétrie des cristaux », *Gordon & Breach, Paris, Londres, NewYork*, (1970)
- ²⁴ I.V. Chernyshova, M.F. Hochella Jr, A.S. Madden, « Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1736–1750 (2007)
- ²⁵ A. Zoppi, C. Lofrumento, E.M. Castellucci, Ph. Sciau, « Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe₂O₃ », *J. Raman Spectrosc.* **39**, 40-46 (2008)
- ²⁶ M.J. Massey, U. Baier, R. Merlin, W.H. Weber, « Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of α -Fe₂O₃: identification of two-magnon scattering », *Phys. Rev. B* **41**, 7822-7827 (1990)
- ²⁷ O.N. Shebanova, P. Lazor, « Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation », *J. Raman Spectrosc.* **34**, 845-852 (2003)

²⁸ S. Berweger, C.C. Neacsu, Y. Mao, H. Zhou, S.S. Wong, M.B. Raschke, « Optical nanocrystallography with tip-enhanced phonon Raman spectroscopy », *Nat. Nano* **4**, 496 (2009).

Chapitre 3

Spectroscopie Raman de nanotubes de carbone mono-parois individuels entourés hélicoïdalement par un polymère semi-conducteur [a]

^a S. Bonhommeau, P. Deria, M.G. Glesner, D. Talaga, S. Najjar, C. Belin, L. Auneau, S. Trainini, M.J. Therien, V. Rodriguez, «Raman spectroscopic investigation of individual single-walled carbon nanotubes helically wrapped by ionic, semiconducting polymers», *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/jp4037606 (2013).

Les nanotubes de carbone mono-parois ^[1,2] (abrégés par SWNTs en référence à la traduction anglaise à savoir Single-Walled carbon NanoTubes) possèdent de nombreuses propriétés mécaniques, ^[3,4,5,6,7] optiques ^[8,9,10,11] électriques, ^[12,13,14,15,16] magnétiques ^[17,18,19] et thermiques ^[20,21] atypiques qui ouvrent la voie à l'élaboration d'une large gamme de matériaux et d'applications prometteurs. Les fortes interactions de Van der Waals entre nanotubes empêchent cependant d'interroger des SWNTs individualisés. ^[16] Différentes stratégies de solubilisation non-covalente, exploitant une grande variété de surfactants, petites molécules et polymères, sont couramment employées pour diminuer l'étendue des interactions associatives non-covalentes entre nanotubes. ^[22,23] Parmi ces agents dispersifs, les polymères conjugués ont suscité beaucoup d'intérêt ^[24,25,26,27,28,29,30,31] car ils offrent l'avantage supplémentaire de permettre la conception de nouveaux types de fonctionnalités électro-optiques à base de SWNTs. ^[32,33,34,35,36] En particulier, le polymère semiconducteur hautement chargé *poly[2,6-{1,5-bis(3-propoxysulfonicacidsodiumsalt)}naphtylene]ethynylene* (PNES) permet de disperser par interaction non-covalente des SWNTs ; ce polymère enrobe alors hélicoïdalement la surface du nanotube avec une morphologie périodique et constante. ^[24-27]

La caractérisation spectrale d'hybrides polymère-SWNT a été réalisée au moyen d'une pléthore de techniques incluant les spectroscopies vibrationnelles, électroniques d'absorption et d'émission. ^[24-27, 30,31, 35,36, 37,38] Ces techniques ont été utilisées pour suivre les changements d'énergies de transition, de largeurs spectrales et de forces d'oscillateur ^[8,39,40] associés à l'interaction polymère-SWNT, ainsi que l'aptitude du polymère à empêcher la formation de fagots de SWNTs. En outre, ces méthodes ont été utilisées pour distinguer les nanotubes métalliques et semiconducteurs, et les signatures associées à des chiralités spécifiques de SWNTs. La spectroscopie Raman, en particulier, constitue une technique très puissante pour examiner en détail le transfert de charge entre le squelette carboné du SWNT et les molécules environnantes, et la nature des distorsions du SWNT par rapport à une structure idéale. ^[35,37,38,41]

Pour obtenir un signal suffisamment intense, la spectroscopie Raman nécessite l'excitation lumineuse résonnante des SWNTs. Dans ce chapitre, nous allons donc nous focaliser sur l'étude d'une chiralité unique de SWNTs, à savoir la (6,5). Dans la suite de tels nanotubes enrobés de PNES seront notés PNES-[(6,5) SWNTs].

1. Echantillons à base de nanotubes mono-parois

Les SWNTs présentent des densités d'états électroniques caractérisées par la présence de singularités de Van Hove dans les bandes de conduction et de valence de toutes les chiralités (n,m) de nanotubes, où les indices n et m sont des entiers positifs ou nuls.^[40] Les transitions interbandes entre ces singularités rendent possible l'absorption de la lumière visible et l'émission dans le proche infrarouge (IR).^[8,9]

La *figure 1* montre les spectres d'absorption électronique de solutions aqueuses et de films haute-densité sur lamelle de verre borosilicate de PNES-[(6,5) SWNTs] et de SC-[(6,5) SWNTs]. Ces derniers nanotubes correspondent à des SWNTs (6,5) dilués dans une solution aqueuse de cholate de sodium (SC), qui est un tensioactif utilisé pour assurer une individualisation des nanotubes. Notons que les échantillons étudiés dans cette section ont été synthétisés par le groupe de M.J. Therien de l'Université de Duke (Etats-Unis). En conséquence, je ne m'étendrai pas sur les détails de synthèse qui peuvent être retrouvés dans la littérature.^[42] Les SC-[(6,5) SWNTs] sont pris comme références expérimentales dans cette étude car il est communément accepté que les tensioactifs ioniques empêchent l'agrégation de nanotubes et que les propriétés électroniques et les profils spectraux Raman des SWNTs restent largement inaltérés quel que soit le tensioactif.^[43]

Les mesures d'absorption électronique en solution aqueuse ont été réalisées avec un spectromètre UV-visible double-faisceau (SAFAS Monaco 190 DES) dans le domaine spectral de 250-750 nm (résolution spectrale de 2 nm). Les mesures de micro-absorption visible-IR ont été effectuées dans le domaine 400-950 nm sur des films haute-densité préparés en déposant 10 μ L de solution de PNES-[(6,5) SWNTs] ou de SC-[(6,5) SWNTs] sur une lamelle de verre (technique dite de *drop-casting*). Elles ont nécessité l'utilisation d'un montage optique^[44] conçu par D. Talaga et équipé d'une source lumineuse (deutérium, tungstène, halogène) fibrée. Typiquement, la lumière est guidée par une fibre optique ayant un diamètre de cœur de 100 μ m, collimatée par un objectif 10 \times , et finalement focalisée sur l'échantillon à étudier par un objectif 20 \times . La taille du spot lumineux est de 50 μ m au niveau de l'échantillon. La lumière transmise est collectée par un objectif 10 \times et analysée par un spectromètre confocal Horiba Jobin Yvon HR800. Ce spectromètre, doté d'un réseau de 150 traits/mm et d'un détecteur Symphony, conduit à une résolution spectrale de 2 nm. L'absorbance A est simplement déduite de la relation $A = \log(I_0/I)$, où I et I_0 sont

respectivement les intensités transmises à travers une zone couverte de nanotubes ou non de la lamelle de verre.

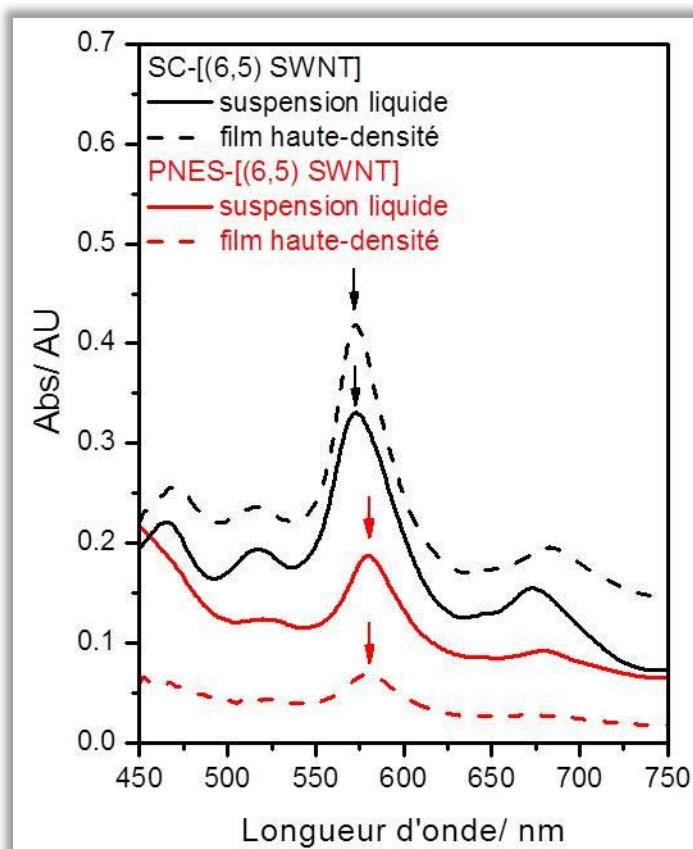


Figure 1 Spectres d'absorption électronique de suspensions liquides et films haute-densité de PNES-[(6, 5) SWNTs] et SC-[(6, 5) SWNTs]. Les spectres ont été traduits verticalement les uns par rapport aux autres pour faciliter leur comparaison. Les flèches indiquent l'absorbance maximale attribuée aux PNES-[(6, 5) SWNTs] et SC-[(6, 5) SWNTs].

Sur la *figure 1*, une bande d'absorption intense est observée à 573 nm pour les SC-[(6,5) SWNTs] et à 580 nm pour les PNES-[(6, 5) SWNTs], quel que soit l'état (solide ou liquide) de l'échantillon. Ceci démontre que l'état physique de l'échantillon ne semble pas avoir d'effet significatif sur les propriétés électroniques des SWNTs (6,5). Par ailleurs, ces longueurs d'onde de transition sont très proches de la valeur d'énergie de transition E_{22} mesurée pour des nanotubes (6,5) dispersés dans une solution aqueuse dodecylsulfate de sodium (SDS), un autre célèbre tensioactif, à savoir 567 nm.^[8] Cette conclusion suggère qu'une excitation lumineuse à 568,2 nm (une longueur d'onde caractéristique d'un laser Kr^+)

devrait exciter de façon résonnante les SWNTs (6,5) et permettre d'obtenir des spectres Raman résonnants. Notons que l'absorbance semble bien plus faible pour les échantillons de PNES-[(6,5) SWNTs] que pour les SC-[(6,5) SWNTs]. Cela provient du fait que la concentration en SC-[(6,5) SWNTs] ($\sim 85 \mu\text{g/mL}$) est 2,4 fois plus grande que celle des PNES-[(6,5) SWNTs] ($\sim 35 \mu\text{g/mL}$) après synthèse et que les solutions synthétisées ont été utilisées sans dilution supplémentaire.

2. Couplage AFM/Raman de nanotubes uniques

Les *figures 2A et 2E* présentent les spectres Raman obtenus pour une solution de PNES-[(6,5) SWNTs] excitée à 568,2 nm (spectres du haut). Cette longueur d'onde excite les nanotubes (6,5) près de la résonance,^[8] et les bandes spectrales caractéristiques de ces SWNTs sont facilement reconnaissables. Les modes de respiration radiale (abrégiés par RBMs en référence à la traduction anglaise à savoir Radial Breathing Modes) émergent à 309 cm^{-1} pour les SWNTs (6,5) et à 336 cm^{-1} pour les SWNTs (6,4) (*figure 2A*), en accord avec la littérature.^[8] Les contributions spectrales des nanotubes (9,1), (7,5) et (7,6) sont absentes car les SWNTs avec ces chiralités possèdent des transitions E_{22} qui ne sont pas résonnantes avec la longueur d'onde d'excitation.^[8] La bande G provenant d'un mode tangentiel planaire de type graphitique est localisé à 1587 cm^{-1} . Cette bande se compose habituellement de deux composantes principales, à savoir les bandes G^- et G^+ , associées respectivement aux vibrations dirigées axialement et radialement.^[40] Pour nos SWNTs chiraux, la région de la bande G peut être décomposée en une somme de trois Lorentziennes : la bande G^- à la plus basse fréquence,^[45] la bande G^+ à la plus haute fréquence, et un mode Raman-actif intermédiaire probablement de symétrie E_2 ^[46] (*figure 2A*). Ces bandes émergent à 1526, 1587 et 1546 cm^{-1} respectivement pour une suspension liquide. La bande D induite par désordre est observée à 1311 cm^{-1} , alors que son harmonique du second ordre (la bande G') est centrée à 2630 cm^{-1} (*figure 2E*). Pour des échantillons liquides, la bande Raman de l'eau apparaît également autour de 3200 cm^{-1} (non montré sur la *figure 2*).

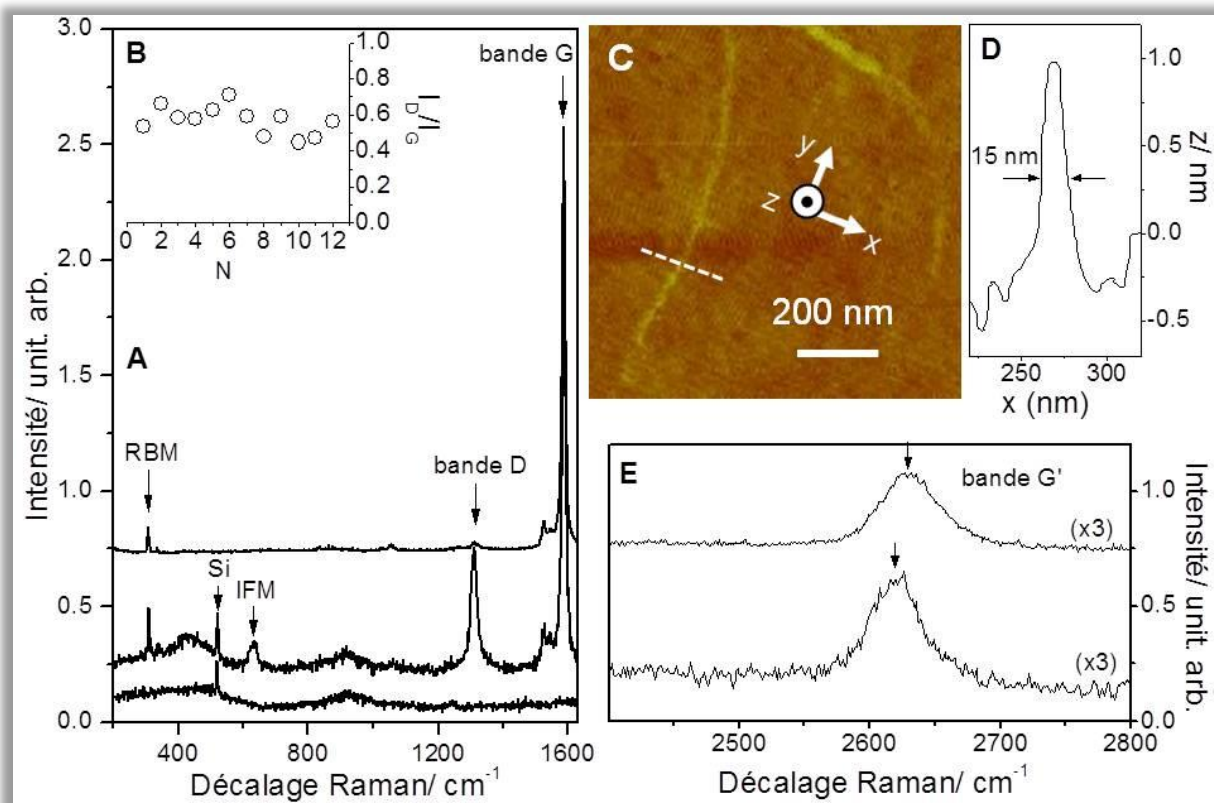


Figure 2 (A) Spectres Raman de PNES-[(6,5) SWNTs] en solution aqueuse (haut), d'un PNES-[(6,5) SWNT] individuel isolé (milieu) et du substrat de verre sous-jacent dans une région sans PNES-[(6,5) SWNTs] (bas), obtenus sous irradiation à 568,2 nm. Les deux spectres du haut sont normalisés l'un par rapport à l'autre, en fonction de l'intensité de la bande G. (B) Rapport I_D/I_G pour $N=12$ nanotubes différents, où I_D et I_G sont les intensités intégrées des bandes D et G^+ respectivement. (C) Image AFM topographique typique d'un PNES-[(6,5) SWNT] individuel isolé, mesurée en mode intermittent. (D) Coupe du PNES-[(6,5) SWNT] reporté en figure 2C le long de la ligne blanche tiretée indiquée. Les directions x , y et z correspondent au référentiel dessiné en figure 2C. (E) Région de la bande G' des spectres Raman expérimentaux associés à la suspension liquide de PNES-[(6,5) SWNTs] (haut) et à un PNES-[(6,5) SWNT] individuel isolé (bas). Les flèches signalent les maxima des bandes G' .

Des mesures AFM/Raman à 568,2 nm ont été aussi réalisées sur 12 PNES-[(6,5) SWNTs] individuels isolés sur des films basse-densité (monocouches) dans diverses orientations par rapport à la polarisation verticale de la lumière (penchée de 23° par rapport à l'axe y représenté sur la figure 2C. L'appareillage utilisé a été décrit précédemment (voir

chapitre 1 de cette partie). Tous les spectres Raman ont montré un pic de phonon optique du silicium de la pointe AFM à 521 cm^{-1} , ainsi que de larges bandes caractéristiques du substrat de verre autour de 433 et 925 cm^{-1} (*figure 2A*). En outre, aucune bande Raman associée à des SWNTs ne peut être distinguée quand le laser illumine une région sans SWNT, ce qui démontre que l'alignement entre le laser, la pointe et l'échantillon est préservé et optimisé. Les bandes caractéristiques D, G⁻, E₂, G⁺ et G' sont centrées à 1311 , 1525 , 1544 , 1587 et 2620 cm^{-1} , respectivement (*figures 2A et 2E*). Notons que la bande localisée à 632 cm^{-1} est liée au squelette carboné du SWNT puisque son intensité croît parallèlement aux bandes D et G et disparaît par irradiation d'une zone du substrat de verre sans SWNT (*figure 2A*). Nous attribuons ce pic à un mode de fréquence intermédiaire (abrégé par IFM en référence à la traduction anglaise Intermediate Frequency Mode), connu pour apparaître entre 600 et 1100 cm^{-1} ; on considère que ces IFMs sont des modes de combinaison provenant de processus de double-résonance.^[47] Notons également que les bandes RBM peuvent être discernées à environ 311 cm^{-1} pour ces SWNTs (6,5) isolés, proche de la valeur observée pour des PNES-[(6,5) SWNTs] en solution (*figure 2A*). La coupe d'un nanotube individuel isolé le long de la ligne tiretée dessinée (*figure 2C*) montre que le nanotube fait $1,3\text{ nm}$ de hauteur (*figure 2D*). Comme le diamètre d'un SWNT (6,5) nu (c'est-à-dire sans polymère l'enrobant) doit être $0,76\text{ nm}$,^[8] cette hauteur reflète convenablement le diamètre de $1,3\text{ nm}$ d'un nanotube (6,5) enrobé par des filaments de PNES.^[24] La largeur latérale de 15 nm résulte quant à elle de la largeur du SWNT convoluée par le rayon de courbure de l'apex de la pointe AFM ($10\text{-}20\text{ nm}$).

Deux différences principales entre les spectres Raman associés aux PNES-[(6,5) SWNTs] individuels isolés et aux échantillons liquides correspondant peuvent être identifiées, à savoir l'exaltation des intensités des bandes IFM, D et G' pour des nanostructures isolées, et le décalage vers les bas du nombre d'onde de la bande G'. Notons que le rapport I_D/I_G mesuré pour 12 nanotubes, où I_D et I_G sont les intensités intégrées des bandes D et G⁺ respectivement, souligne la reproductibilité de nos observations au niveau de la bande D (*figure 2B*). Une augmentation de l'intensité de la bande D est généralement attribuée à un désordre sp^2 accru. Pour des SWNTs nus, le désordre sp^2 peut être lié à la présence de défauts tels que des atomes manquants (défauts lacunaires), cycles carbonés non-hexagonaux (défauts topologiques ou de Stone-Wales) ou des liaisons sp^3 à la place des liaisons sp^2 usuelles (défauts de réhybridisation).^[48] Les défauts lacunaires peuvent apparaître dans les nanotubes pendant la purification ou comme résultat d'une irradiation électronique ou ionique.^[48,49] Les défauts

topologiques peuvent être créés pendant la croissance de SWNTs à haute température ($> 1\ 000\ \text{K}$).^[50,51] Les défauts de réhybridation peuvent être produits par conversion d'un carbone sp^2 en carbone sp^3 à la surface d'un nanotube pendant la formation d'une liaison par fonctionnalisation avec une molécule.^[52] Par conséquent, de tels défauts ne peuvent pas se former par simple dépôt sur une lamelle de verre et sont incapables d'expliquer l'exaltation de l'intensité de la bande D. La déformation des nanotubes, bien qu'inévitable, peut également être exclue comme cause possible, puisqu'elle doit être accompagnée par un décalage vers les bas nombres d'onde de la bande G^+ ,^[53] attribué à l'élongation des liaisons C-C dans la région déformée, et doit modifier la bande interdite (c'est-à-dire les propriétés électroniques) dans les nanotubes semiconducteurs.^[54] Dans notre cas, ces effets ne sont pas observés. En fait, comme les bandes IFM, D et G' sont des pics résultant d'un processus de double-résonance,^[47] nous supposons que leurs intensités exaltées est liée à un effet de double-résonance exalté par la singularité (6,5) de van Hove. En particulier, l'intensité de la bande D peut montrer un maximum abrupt quand une telle singularité coïncide avec l'énergie apportée par la lumière incidente ou diffusée.^[55] Un tel mécanisme d'exaltation spécifique impliquerait au moins une faible perturbation électronique des PNES-[(6,5) SWNTs] après désolvation, puisqu'il ne se produit pas pour des suspensions liquides de PNES-[(6,5) SWNTs] (*figure 2A*). La présence d'une faible perturbation électronique est corroborée par les spectres électroniques apparemment similaires pour des films et des solutions (*figure 1*), mais l'intensité légèrement modifiée pour des PNES-[(6,5) SWNTs] isolés sur une lamelle de verre (*figure 2A*) et le décalage vers le bas du nombre d'onde de la bande G' après désolvation (*figure 2E*). La bande G' est en effet connue pour être extrêmement sensible à la structure électronique π du SWNT.

Les spectres Raman associés aux PNES-[(6,5) SWNTs] et aux SC-[(6,5) SWNTs] présentent des bandes RBM avec des largeurs totales à mi-hauteur (LTMH, déduites par ajustement Lorentzien) de $\sim 4\text{-}6\ \text{cm}^{-1}$ indépendamment de l'état physique de l'échantillon, à savoir solution liquide, film haute ou basse-densité (*figure 3A*). Cette valeur est en bon accord avec la largeur de raie de $\sim 3\ \text{cm}^{-1}$ pour les RBMs associés à des SWNTs nus qui ont crû sur des substrats de Si/SiO₂ par dépôt chimique en phase vapeur (abrégé par CVD en référence à la traduction anglaise Chemical Vapour Deposition).^[37,56] Le léger élargissement peut dériver de l'imparfaite excitation laser résonante.^[56] Comme pour les RBMs, la LTMH de la bande G^+ demeure la même pour les suspensions liquides et les films basse-densité de PNES-[(6,5) SWNTs] et de SC-[(6,5) SWNTs]. Elle est effectivement $\sim 10\ \text{cm}^{-1}$ (*figure 3B*), ce qui est

proche de la largeur naturelle estimée à $\sim 5\text{cm}^{-1}$ déduite de la bande G^+ associée à des SWNTs nus qui ont crû sur des substrats de Si/SiO₂ par CVD.^[37,56] Ce léger élargissement de la bande G^+ par rapport à la largeur naturelle ne peut pas s'expliquer par la formation de fagots de nanotubes puisqu'elle est également observée lorsqu'un nanotube unique est étudié par couplage AFM/Raman (*figure 3B*). En outre, la présence de fagots de nanotubes devrait affecter significativement la transition électronique E_{22} dont la bande d'absorption caractéristique devrait être élargie et dont l'énergie devrait être décalée de plusieurs dizaines de nanomètres vers le rouge,^[9,57] du fait des fortes interactions intertubes de Van der Waals. Un tel effet devrait entraîner un déplacement de la longueur d'onde d'excitation laser hors de la résonance avec les PNES-[(6,5) SWNTs] et les SC-[(6,5) SWNTs], et diminuer fortement par conséquent l'intensité des bandes RBM correspondantes. Ceci n'a pas été observé.

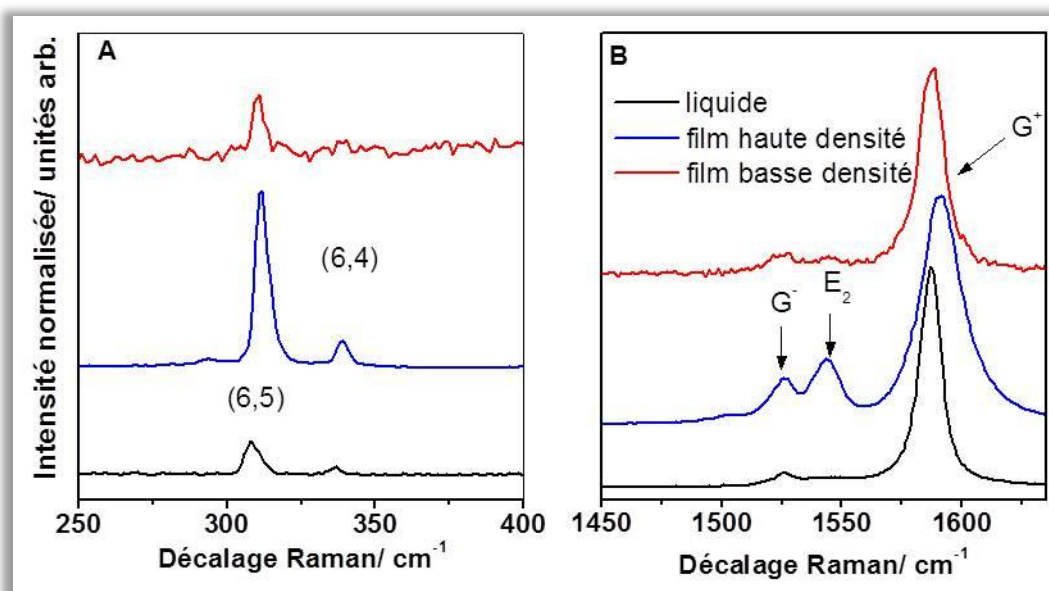


Figure 3 Zoom des régions spectrales montrant les bandes RBM (A) et G (B) associées à des PNES-[(6,5) SWNTs] en solution aqueuse (noir) et déposé sous forme de film haute densité (bleu) et basse densité (rouge) sur une lamelle de verre, sous irradiation à la longueur d'onde de 568.2 nm. Les spectres sont normalisés par rapport à la hauteur de la bande G.

En pratique, une analyse des décalages énergétiques de la bande G devrait permettre d'évaluer l'étendue du transfert de charge au sein des nano-hybrides de type PNES-[(6,5) SWNT]. Il est connu que les transferts de charge peuvent provoquer des décalages de la bande G de plusieurs dizaines de cm^{-1} ,^[58] dans les SWNTs dopés avec des accepteurs d'électrons (la bande G se déplace alors vers les hauts nombres d'onde) ou un donneur d'électrons comme la

polyéthylèneimine (la bande G se déplace alors vers les faibles nombre d'onde).^[37] Notons qu'un décalage vers le bas de la bande G est compatible avec l'expansion de la longueur des liaisons C-C planaires attendue par injection d'électrons dans la structure carbonée du SWNT.^[37] Un décalage vers le haut de la bande G correspond alors à une contraction de la longueur des liaisons C-C planaires par expulsion d'électrons du squelette du SWNT. Dans nos échantillons cependant, aucun décalage de la bande G n'est perceptible (avec notre résolution expérimentale) en comparant les échantillons de PNES-[(6,5) SWNTs] et de SC-[(6,5) SWNTs] pris comme référence. Ceci indique l'absence d'un transfert de charge significatif entre le polymère PNES et le squelette carboné. Notons que les nombres d'onde des RBMs associés aux PNES-[(6,5) SWNTs] affichent de faibles décalages spectraux de 1-4 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde, par rapport aux RBMs des SC-[(6,5) SWNTs]. En présence d'effets d'intercalation entre des SWNTs nus, par dopage avec des métaux alcalins ou des halogènes par exemple, des décalages spectraux des RBMs peuvent apparaître.^[58] Cependant, pour nos nanotubes individualisés, les nombres d'onde des RBMs peuvent être constants puisque on ne s'attend pas nécessairement à ce que l'injection de charge change les modes vibrationnels non-planaires. Les décalages spectraux de RBMs que nous observons peuvent être associés à de subtiles changements électroniques dans l'environnement.^[37]

3. Conclusions

Dans ce chapitre, des nanotubes enrobés d'un polymère (PNES) ont été étudiés et comparés à des nanotubes nus mélangés dans un tensioactif (cholate de sodium). Il a été clairement mis en évidence que, du fait de l'interaction non-covalente entre le squelette carboné du SWNT et le polymère choisi, les propriétés électroniques du SWNT n'étaient pas affectées significativement même si de légères perturbations ont pu être identifiées pour les films après désolvatation. En particulier, aucun transfert de charge n'a pu être mis en évidence. Du fait de l'excitation laser résonnante de la chiralité (6,5) sélectionnée, les modes caractéristiques de la structure carbonée des SWNTs ont été exaltés mais les modes associés au polymère PNES n'ont pas été observés. Pour résoudre ce problème, une excitation à une longueur d'onde différente devra être effectuée. Par ailleurs, il serait particulièrement intéressant d'étudier de tels systèmes nanométriques par TERS, de manière à obtenir des

informations avec une meilleure résolution spatiale. Ces derniers travaux ont fait l'objet du stage de Master 2 de Léonard Schué.

¹ S. Iijima, T. Ichihashi, «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter», *Nature* **363**, 603-605 (1993).

² D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, «Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls», *Nature* **363**, 605-607 (1993).

³ P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, «Aligned carbon nanotube arrayx formed by cutting a polymer resin-nanotube composite», *Science* **265**, 1212-1214 (1994).

⁴ R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, «Carbon nanotube actuators», *Science* **284**, 1340-1344 (1999).

⁵ P. Kim, C.M. Lieber, «Nanotube nanotweezers», *Science* **286**, 2148-2150 (1999).

⁶ M.-F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff, «Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties», *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5552-5555 (2000).

⁷ T.W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H.J. Dai, L. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang, S.-Y. Wu, «Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation», *Nature* **405**, 769-772 (2000).

⁸ S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, «Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes», *Science* **2002**, 298, 2361-2366.

⁹ M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley, «Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes», *Science* **297**, 593-596 (2002).

¹⁰ J.A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J.C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, «Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET», *Science* **300**, 783-786 (2003).

¹¹ F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, T.F. Heinz, «The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons», *Science* **308**, 838-841 (2005).

¹² H. Dai, E.W. Wong, C.M. Lieber, «Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes», *Science* **272**, 523-526 (1996).

¹³ M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smalley, «Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes», *Science* **275**, 1922-1925 (1997).

¹⁴ S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, «Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube», *Nature* **393**, 49-52 (1998).

¹⁵ W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkham, H. Park, «Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide», *Nature* **411**, 665-669 (2001).

¹⁶ R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, «Carbon nanotubes - the route toward applications», *Science* **297**, 787-792 (2002).

¹⁷ D.A. Walters, M.J. Casavant, X.C. Qin, C.B. Huffman, P.J. Boul, L.M. Ericson, E.H. Haroz, M.J. O'Connell, K. Smith, D.T. Colbert, R.E. Smalley, «In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes», *Chem. Phys. Lett.* **338**, 14-20 (2001).

¹⁸ S. Zaric, G.N. Ostojic, J. Kono, J. Shaver, V.C. Moore, R.H. Hauge, R.E. Smalley, X. Wei, «Estimation of magnetic susceptibility anisotropy of carbon nanotubes using magnetophotoluminescence», *Nano Lett.* **4**, 2219-2221 (2004).

¹⁹ H.T. Man, A.F. Morpurgo, «Sample-specific and ensemble-averaged magnetoconductance of individual single-wall carbon nanotubes», *Phys. Rev. Lett.* **95**, 026801 (2005).

²⁰ J. Hone, M.C. Llaguno, M.J. Biercuk, A.T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J.E. Fischer, «Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials», *Appl. Phys. A* **74**, 339-343 (2002).

²¹ E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, «Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature», *Nano Lett.* **6**, 96-100 (2006).

²² J. Bartelmess, B. Ballesteros, G. de la Torre, D. Kiessling, S. Campidelli, M. Prato, T. Torres, D.M. Guldi, «Phthalocyanine-Pyrene Conjugates: A Powerful Approach toward Carbon Nanotube Solar Cells», *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16202-16211 (2010).

²³ D.A. Britz, A.N. Khlobystov, «Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes», *Chem. Soc. Rev.* **35**, 637-659 (2006).

²⁴ P. Deria, L.E. Sinks, T.-H. Park, D.M. Tomczko, M.J. Brukman, D.A. Bonnell, M.J. Therien, «Phase Transfer Catalysts Drive Diverse Organic Solvent Solubility of Single-Walled Carbon Nanotubes Helically Wrapped by Ionic, Semiconducting Polymers», *Nano Lett.* **10**, 4192-4199 (2010).

²⁵ J. Park, P. Deria, M.J. Therien, «Dynamics and Transient Absorption Spectral Signatures of the Single-Wall Carbon Nanotube Electronically Excited Triplet State», *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17156–17159 (2011).

²⁶ B.A. Larsen, P. Deria, J.M. Holt, I.N. Stanton, M.J. Heben, M.J. Therien, J.L. Blackburn, «Effect of Solvent Polarity and Electrophilicity on Quantum Yields and Solvatochromic Shifts of Single-Walled Carbon Nanotube Photoluminescence», *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12485–12491 (2012).

²⁷ M.R. Rosario-Canales, P. Deria, M.J. Therien, J.J. Santiago-Avilés, «Composite Electronic Materials Based on Poly(3,4-propylenedioxythiophene) and Highly Charged Poly(aryleneethynylene)-Wrapped Carbon Nanotubes for Supercapacitors», *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 102–109 (2012).

²⁸ N.A. Rice, K. Soper, N. Zhou, E. Merschrod, Y. Zhao, «Dispersing as-prepared single-walled carbon nanotube powders with linear conjugated polymers», *Chem. Commun.* 4937-4939 (2006).

-
- ²⁹ A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R.J. Nicholas, «Highly selective dispersion of singlewalled carbon nanotubes using aromatic polymers», *Nat. Nanotechnol.* **2**, 640-646 (2007).
- ³⁰ J.-Y. Hwang, A. Nish, J. Doig, S. Douven, C.-W. Chen, L.-C. Chen, R.J. Nicholas, «Polymer structure and solvent effects on the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes», *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3543-3553 (2008).
- ³¹ Y.K. Kang, O.-S. Lee, P. Deria, S.H. Kim, T.-H. Park, D.A. Bonnell, J.G. Saven, M.J. Therien, «Helical Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by Water Soluble Poly(p-phenyleneethynylene)», *Nano Lett.* **9**, 1414-1418 (2009).
- ³² E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, «Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices», *Appl. Phys. Lett.* **80**, 112-114 (2002).
- ³³ S.-H. Hur, D.-Y. Khang, C. Kocabas, J.A. Rogers, «Nanotransfer printing by use of noncovalent surface forces: Applications to thin-film transistors that use single-walled carbon nanotube networks and semiconducting polymers», *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5730-5732 (2004).
- ³⁴ J. Geng, J. Zeng, «Influence of single-walled carbon nanotubes induced crystallinity enhancement and morphology change on polymer photovoltaic devices», *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16827-16833 (2006).
- ³⁵ J. Geng, B.-S. Kong, S.B. Yang, S.C. Youn, S. Park, T. Joo, H.-T. Jung, «Effect of SWNT Defects on the Electron Transfer Properties in P3HT/SWNT Hybrid Materials», *Adv. Func. Mater.* **18**, 2659-2665 (2008).

³⁶ T. Schuettfort, A. Nish, R.J. Nicholas, «Observation of a Type II Heterojunction in a Highly Ordered Polymer-Carbon Nanotube Nanohybrid Structure», *Nano Lett.* **9**, 3871-3876 (2009).

³⁷ M. Shim, T. Ozel, A. Gaur, C. Wang, «Insights on charge transfer doping and intrinsic phonon line shape of carbon nanotubes by simple polymer adsorption», *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7522-7530 (2006).

³⁸ G.M. do Nascimento, T.B. Silva, P. Corio, M.S. Dresselhaus, «Charge-transfer behavior of polyaniline single wall carbon nanotubes nanocomposites monitored by resonance Raman spectroscopy», *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1587-1593 (2010).

³⁹ M.S. Strano, S.K. Doorn, E.K. Haroz, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, «Assignment of (n, m) Raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes», *Nano Lett.* **3**, 1091-1096 (2003).

⁴⁰ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, «Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes», *Carbon* **40**, 2043-2061 (2002).

⁴¹ Z. Liu, J. Zhang, B. Gao, «Raman spectroscopy of strained single-walled carbon nanotubes», *Chem. Commun.* 6902-6918 (2009).

⁴² S. Bonhommeau, P. Deria, M.G. Glesner, D. Talaga, S. Najjar, C. Belin, L. Auneau, S. Trainini, M.J. Therien, V. Rodriguez, «Raman spectroscopic investigation of individual

single-walled carbon nanotubes helically wrapped by ionic, semiconducting polymers», *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/jp4037606 (2013).

⁴³ V.C. Moore, M.S. Strano, E.-H. Haroz, R.-H. Hauge, R.E. Smalley, «Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants», *Nano Lett.* **3**, 1379-1382 (2003).

⁴⁴ S. Bonhommeau, P.G. Lacroix, D. Talaga, A. Bousseksou, M. Seredyuk, I.O. Fritsky, V. Rodriguez, «Magnetism and Molecular Nonlinear Optical Second-Order Response Meet in a Spin Crossover Complex», *J. Phys. Chem. C* **116**, 11251-11255 (2012).

⁴⁵ A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, M.A. Pimenta, J.H. Hafner, C.M. Lieber, R. Saito, «G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes», *Phys. Rev. B* **65**, 155412 (2002).

⁴⁶ M. Paillet, S. Langlois, J.-L. Sauvajol, L. Marty, Iaia, C. Naud, V. Bouchiat, A.M. Bonnot, «Raman spectroscopy of free-standing individual semiconducting single-wall carbon nanotubes», *J. Phys. Chem. B* **110**, 164-169 (2006).

⁴⁷ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, «Raman spectroscopy of carbon nanotubes», *Phys. Rep.* **409**, 47-99 (2005).

⁴⁸ D.D.T. Kulathunga, K.K. Ang, J.N. Reddy, «Molecular dynamics analysis on buckling of defective carbon nanotubes», *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 345301 (2010).

⁴⁹ M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kaski, «Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects», *Phys. Rev. B* **70**, 245416 (2004).

⁵⁰ K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita, S. Iijima, «Imaging active topological defects in carbon nanotubes», *Nat. Nanotechnol.* **2**, 358-360 (2007).

⁵¹ M. Yudasaka, H. Kataura, T. Ichihashi, L.C. Qin, S. Kar, S. Iijima, «Diameter enlargement of HiPco single-wall carbon nanotubes by heat treatment», *Nano. Lett.* **9**, 487-489 (2001).

⁵² M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, R.E. Smalley, «Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization», *Science* **301**, 1519-1522 (2003).

⁵³ H. Ko, Y. Pikus, C. Jiang, A. Jauss, O. Hollricher, V.V. Tsukruk, «High-resolution Raman microscopy of curled carbon nanotubes», *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2598-2600 (2004).

⁵⁴ E.D. Minot, Y. Yaish, V. Sazanova, J.-Y. Park, M. Brink, P.L. McEuen, «Tuning carbon nanotube band gaps with strain», *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156401 (2003).

⁵⁵ J. Kürti, V. Zólyomi, A. Grüneis, H. Kuzmany, «Double resonant Raman phenomena enhanced by van Hove singularities in single-wall carbon nanotubes», *Phys. Rev. B* **65**, 165433 (2002).

⁵⁶ A. Jorio, C. Fantini, M.S.S. Dantas, M.A. Pimenta, A.G. Souza, Ge.G. Samsonidze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, R. Saito,

«Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes», *Phys. Rev. B* **66**, 115411 (2002).

⁵⁷ M.J. O'Connell, S. Sivaram, S.K. Doorn, «Near-infrared resonance Raman excitation profile studies of single-walled carbon nanotube intertube interactions: A direct comparison of bundled and individually dispersed HiPco nanotubes», *Phys. Rev. B* **69**, 235415 (2004).

⁵⁸ A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, «Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering», *Nature* **388**, 257-259 (1997).

Chapitre 4

Etude du système

Graphène Oxydé/ADN double brins λ - phage

Le graphène est un matériau découvert en 2004 par A. Geim et K. Novoselov qui ont d'ailleurs obtenu le prix Nobel de physique 2010 pour leurs travaux précurseurs.^[1] Il se présente sous la forme d'un monofeuillet fait d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone à deux dimensions (2D) et d'épaisseur monoatomique (0.335nm). Le graphite, matériau naturel connu depuis des centaines d'années, correspond à un empilement de monofeuillets de graphène produisant ainsi une structure tridimensionnelle (3D). En plus d'avoir une résistance mécanique importante, le graphène est transparent et conducteur électriquement ($200\ 000\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[2] et thermiquement ($\sim 5\ 000\ \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).^[3] Il se comporte comme un semi-métal (bande interdite $E_g = 0\ \text{eV}$ et bande de conduction non peuplée). Ses applications pratiques sont multiples. On peut citer notamment la création d'écrans tactiles plus légers et souples^[4] et de fenêtres transparentes pour les cellules photovoltaïques. Sous sa forme oxydée, il peut jouer le rôle d'accepteur d'électrons dans les cellules photovoltaïques à hétérojonction.^[5] Les transistors à base de graphène sont par ailleurs plus rapides que ceux à base de silicium et de taille nanométrique.^[6] Enfin, la masse et le volume d'un ordinateur portable étant essentiellement imposées par la batterie associée, l'utilisation de tels transistors à base de graphène, moins gourmands en énergie, devrait permettre la fabrication de batteries plus petites et contribuer ainsi à favoriser la miniaturisation de ces ordinateurs.

L'Acide DésoxyriboNucléique (ADN) est une séquence de monomères, des «nucléotides», séparés de 0,34 nm les uns des autres (*figure 1*). Ils se trouvent à l'intérieur du noyau de chaque cellule et forment le code génétique propre à tout être vivant. La découverte de la structure moléculaire des acides nucléiques a rapporté le prix Nobel de physiologie et de médecine à F. Crick, J. Watson et M. Wilkins en 1962. Comme l'indique son nom, tout filament d'ADN est constitué de groupements acide phosphorique (PO_4^-) et d'un sucre cyclique « ribose » ($C_5H_{10}O_4$) ayant perdu un atome d'oxygène. Ces deux groupes se trouvent sur le squelette de l'ADN (*figure 1*). Chaque nucléotide contient trois groupes d'atomes liés entre eux (*figure 1*) : le groupe phosphate forme une liaison covalente phosphodiester avec le désoxyribose qui est lui-même lié à une « base azotée ». Les bases azotées peuvent être soit une purine caractérisée par un double cycle azoté comme l'adénine (A) ou la guanine (G), soit une pyrimidine formée d'un seul cycle azoté comme la thymine (T) ou la cytosine (C). Ce brin d'ADN peut adsorber un brin complémentaire, présentant des nucléotides T, C, A, G en lieu et place des A, G, T, C du monobrins associé, pour former des filaments hélicoïdaux d'ADN à double brin. Des liaisons hydrogène entre les bases azotées A et T d'une part, et G et C d'autre part, assurent la cohésion de la macromolécule d'ADN.

Dans ce chapitre je vais décrire la synthèse d'un système constitué de graphène et d'ADN qui sera étudié ensuite par couplage AFM/Raman et TERS. L'ADN présente en effet une section efficace de diffusion Raman faible qui ne permet pas de distinguer tous les nucléotides qui la constituent. En revanche, il peut être aisément détecté en SERS par exaltation du signal Raman dans le champ proche optique de nanostructures métalliques.^[7,8] En outre, le graphène et l'oxyde de graphène peuvent également jouer le rôle de plateforme SERS.^[9,10] Combiner effet SERS du graphène et effet TERS d'une pointe métallisée devrait permettre une étude spectrale d'un filament d'ADN choisi avec une haute résolution spatiale.

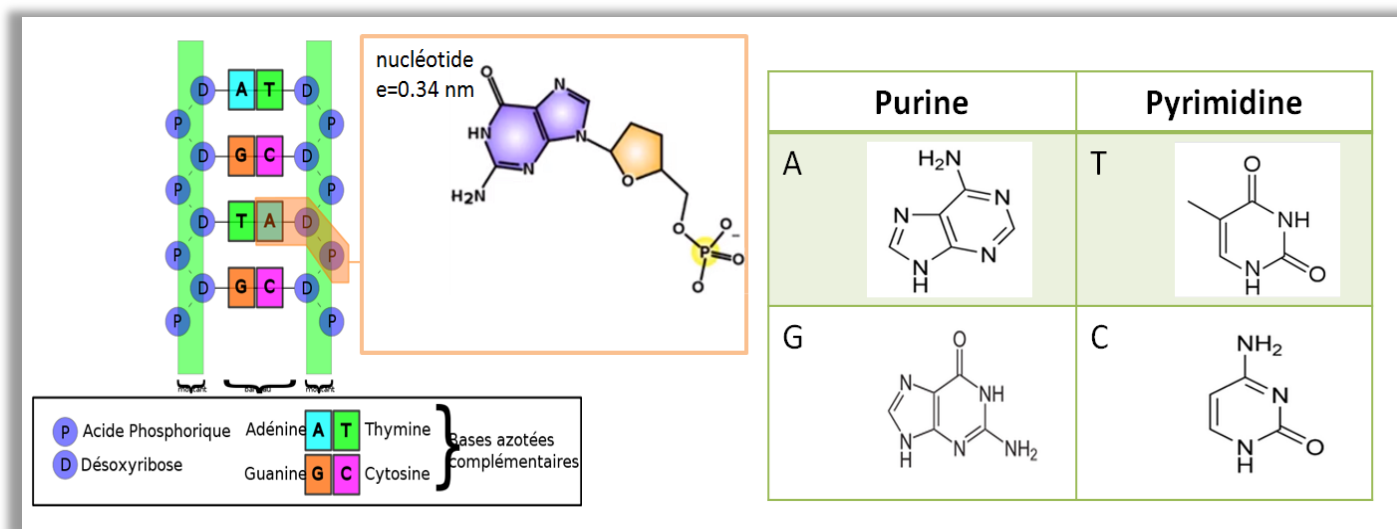


Figure 1 Un nucléotide est formé d'un groupement phosphate (P) lié à un sucre (D) qui à son tour est lié à une base azotée soit une purine à double cycle azoté comme l'adénine (A) ou la guanine (G), soit une pyrimidine formée d'un seul cycle azoté comme la thymine (T) ou la cytosine (C). Les distances d_{P-P} et d_{D-D} sont de l'ordre de 0,34 nm.

1. Synthèse des échantillons

1.1 Le graphène oxydé (GO)

1.1.1 Synthèse du graphène

Il existe plusieurs méthodes pour la synthèse du graphène à partir du graphite:

- 1- **L'épitaxie** : en faisant croître une couche de carbone sur un substrat de carbure de silicium (SiC) en le chauffant sous vide à des températures entre 1200 °C et 1800 °C où le Si sublime.^[11]
- 2- **L'exfoliation mécanique du graphite**, au moyen d'un ruban adhésif.
- 3- **Le dépôt chimique en phase vapeur** ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*)

Lorsqu'elles sont bien maîtrisées, ces trois méthodes conduisent à des feuillets de taille micrométrique et sans impureté.^[12] Toutefois, l'exaltation des spectres Raman de molécules adsorbées à la surface d'un monofeuillet de graphène est d'origine chimique : on parle parfois d'effet GERS (*Graphene Enhanced Raman Spectroscopy*). Cette adsorption (et par conséquent l'exaltation du signal Raman) est optimale lorsque les feuillets sont oxydés^[13] du fait de la possible formation de liaisons entre les molécules et les atomes d'oxygène des groupements époxyde (-O-) et hydroxyle (-OH) à l'intérieur des feuillets (*figure 2*), mais aussi carbonyle (-C=O) et carboxyle (-COOH) sur les bords de feuillets.^[14] Je me suis donc plutôt focalisée sur une quatrième méthode, la **voie chimique** qui consiste à oxyder le graphite (3D), de manière à dilater l'espace inter-feuillet et faciliter ainsi l'exfoliation. Notons qu'une fois exfolié, le graphite peut être partiellement réduit pour éliminer des atomes d'oxygène mais cela n'est pas sans conséquence sur la structure des feuillets comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre.

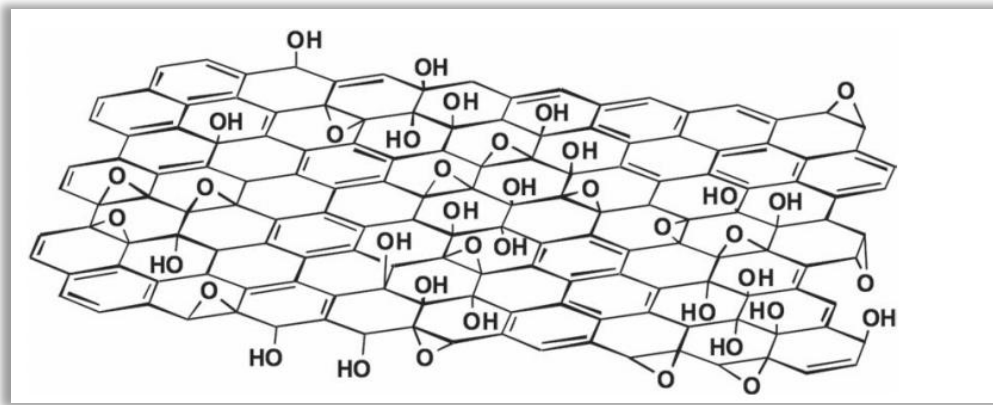


Figure 2 Schéma d'un monofeuillet de graphène oxydé.^[15]

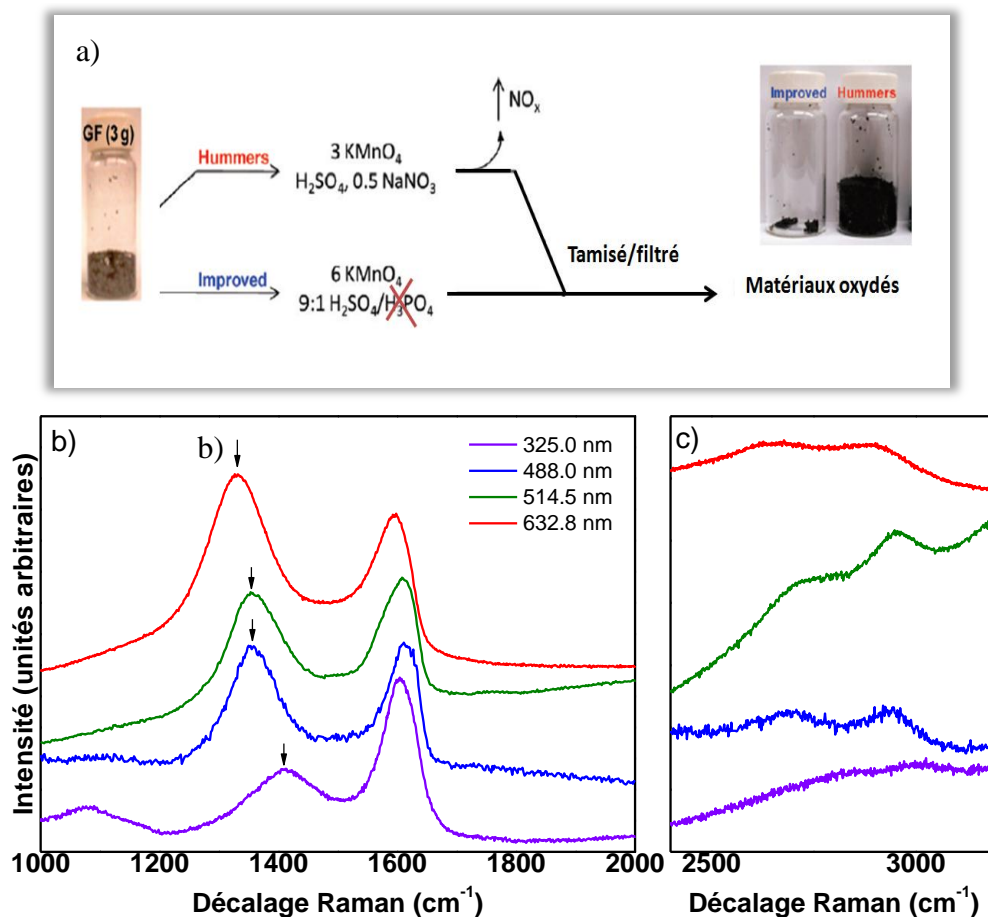


Figure 3 a) Schéma résumant les différentes étapes de la méthode de Hummers originale et améliorée (Improved). b-c) Spectres Raman obtenus, entre 1000 et 2000 cm^{-1} (b) et entre 2400 et 3200 cm^{-1} (c), par irradiation à différentes longueurs d'onde incidentes (325, 488, 514 et 633 nm) d'une solution contenant des feuillets de GO produits au moyen de la méthode de Hummers améliorée. L'intensité des spectres Raman tracés en c) a été multipliée par 2.

1.1.2 Oxydation du Graphite

En 1958, Hummers et Offeman^[16] ont réussi à oxyder le graphite au moyen de nitrate de sodium (NaNO_3), d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de permanganate de potassium (KMnO_4), comme le montre la *figure 3a*. La suspension obtenue était alors purifiée avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) puis par passage dans des résines d'échanges cationiques pour obtenir du GO dans l'eau avec 2% de cendre.

Dans notre cas, l'oxydation du graphite a été réalisée en utilisant seulement du H_2SO_4 et du KMnO_4 en se basant sur la méthode améliorée de Hummers^[17] conduisant à une structure du graphène moins altérée et évitant la formation de gaz toxiques (NO_x) comme sous-produits réactionnels (*figure 3a*). Cette préparation fournissant une solution contenant des monofeuillets et des bifeuillets de GO (1 mg/mL) a été réalisée par Wang QI, doctorante dans le groupe de R. Boukherroub (IRI, Lille). Pour ma part, j'ai soniqué cette solution pendant 3 h à 37 kHz à une puissance ultra-sonore égale à 50% de la puissance maximale accessible (sonicateur Fisherbrand FB11201) pour exfolier les échantillons multi-couches sans déchirer les feuillets. Il suffit alors de diluer 1000 fois la solution résultante, de déposer une goutte de 8 μL de cette solution de concentration 0,1 $\mu\text{g/mL}$ sur une lame de verre et de la laisser sécher pour l'étudier en microscopie Raman à différentes longueurs d'onde, à savoir 325 nm, 488 nm, 514 nm et 633 nm (*figure 3b*). Les spectres Raman du GO présentent deux bandes larges ($\text{LTMH} = 50 \text{ cm}^{-1}$) : la bande D dispersive (1378 cm^{-1} pour 325 nm, 1354 cm^{-1} pour 488 nm, 1350 cm^{-1} pour 514 nm, 1330 pour 633 nm) attribuée aux défauts et la bande G ($\nu_{\text{C-C}}$) à 1610 cm^{-1} . Notons que l'intensité de la bande D est comparable à celle de la bande G à 514 et 488 nm mais décroît sous irradiation à 325 nm et croît sous irradiation à 633 nm, ce qui est en bon accord avec les données de la littérature.^[18,19] La présence nette de bandes 2D autour de 2700 cm^{-1} confirme par ailleurs la présence de GO et non de GO réduit, pour lequel l'intensité de ces bandes est fortement réduite.^[20]

1.1.3 Exfoliation du GO

Après oxydation du graphène, l'épaisseur des feuillets carbonés augmente typiquement de 0,335 nm à 0,8 nm mais peut même atteindre 1,4 nm, ce qui facilite la séparation de tels feuillets de GO. Cette séparation peut être effectuée de diverses manières :

- 1- au moyen d'**ultrasons**^[21]: cette méthode est plus rapide que les autres méthodes (~1 h typiquement, voir ci-dessous) mais risque de déchirer les feuillets.
- 2- par **irradiation micro-onde**^[22]: cette méthode a cependant tendance à produire un enroulement des bords feuillets, ce qui est à éviter.
- 3- par **agitation magnétique**^[23]: cette méthode nécessite 24 h d'agitation magnétique à 400 tour/minutes et à 70°C dans un bain d'huile. Elle est donc beaucoup plus longue que la séparation par ultrasons mais conduit à des résultats comparables.

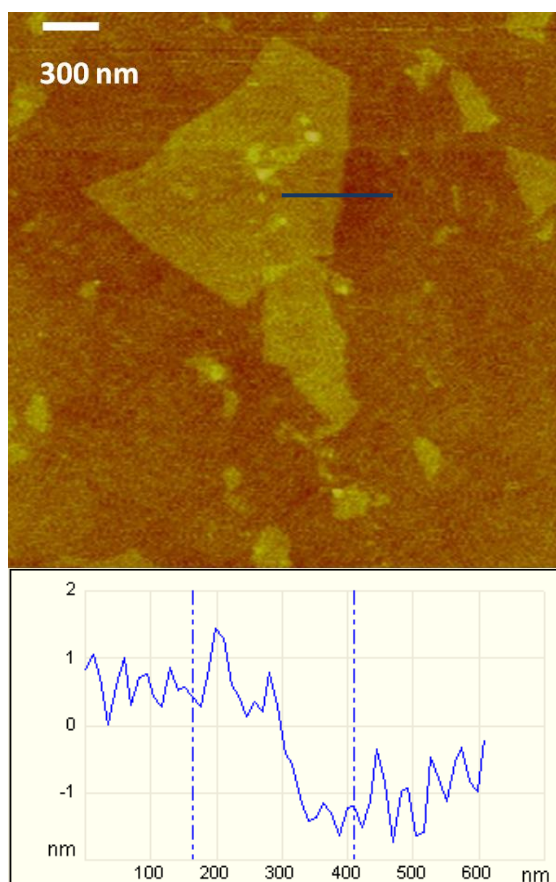


Figure 4 Image AFM d'un feuillet de GO obtenue en mode intermittent. La ligne bleue horizontale sur l'image AFM indique la direction de la coupe perpendiculaire au plan de l'image dont le profil est représenté en bas de la figure. Le feuillet de GO apparaît ainsi avoir une épaisseur de $\sim 1,6$ nm et une longueur maximale de $\sim 1,5$ μm .

Avec la première et la troisième méthode, des feuillets de GO de 2 nm d'épaisseur en moyenne, c'est-à-dire constitués de deux monocouches atomiques, ont été produits. Une image AFM typique d'un feuillet de GO produit avec la méthode 1 est présentée en *figure 4*. La taille

($\sim 1,5 \mu\text{m}$) et l'épaisseur (1,6 nm) du feuillet étant compatibles avec un bi-feuillet de GO, l'exfoliation par ultrasons, rapide et efficace, a été adoptée pour toute la suite de l'étude.

1.1.4 Réduction du GO

Même si mon objectif initial était de produire des feuillets de GO réactifs pour une future adsorption de molécules, je me suis tout de même intéressé à la possibilité d'obtenir du graphène à partir du GO. Alors que le GO présente un rapport C/O de 4:1 voire 2:1, sa réduction peut conduire à un rapport de 12:1.^[24] Le GO réduit (GOr) ainsi formé ne présente toutefois pas les mêmes propriétés structurales que le graphène. En effet, les défauts créés par insertion d'atomes d'oxygène perdurent après réduction, de telle sorte que l'intensité de la bande D observée pour le GO et le GOr par spectroscopie Raman sont sensiblement identiques. Ce GOr peut être produit en suivant plusieurs méthodes :

1- la **méthode thermique** consiste simplement à chauffer le GO à des températures élevées (entre 500 et 1000 °C).^[23]

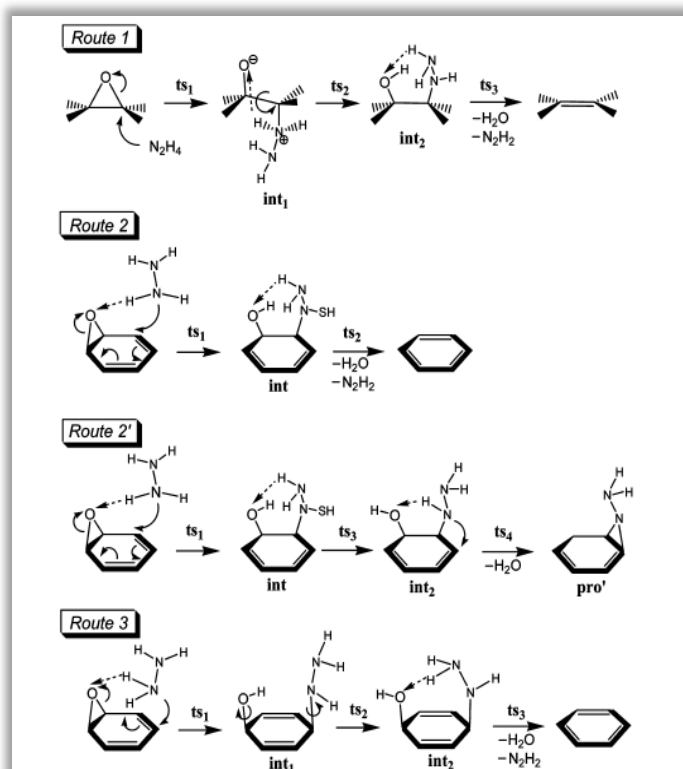


Figure 5 L'époxyde est réduit par effet chimique en présence de l'hydrazine suivant les chemins réactionnels 1-3 signalés par la terminologie anglaise « Route 1-3 ». ^[14]

2- la **méthode chimique** est typiquement basée sur l'utilisation d'hydrazine (N_2H_4) permettant de détruire les cycles époxyde suivant trois chemins réactionnels concomitants (*figure 5*). Dans le chemin 1, la dé-époxydation se déroule en trois étapes (*ts*). A *ts1*, l'hydrazine attaque le carbone de l'époxyde, le cycle époxyde s'ouvre et forme l'intermédiaire réactionnel 1 (*int1*). A *ts2*, une rotation de la liaison C-C de *int1* se produit et un atome d'hydrogène (H) de l'hydrazine est transféré vers le groupe époxyde qui forme ainsi un hydrazino-alcool (*int2*). A *ts3*, un autre H est transféré de l'hydrazine vers le groupe hydroxyl (-OH) donnant une molécule d'eau et de cis-diazène (cis- N_2H_2) et le GO déoxygené localement. Dans le chemin 2, la réaction se déroule en deux étapes. Au cours de la première (*ts1*), l'hydrazine attaque la liaison C-C sp^2 la plus proche du groupe époxyde. Un H est alors transféré de l'hydrazine vers l'époxyde (*int*). La deuxième étape *ts2* ressemble à *ts3* du chemin réactionnel 1. Le chemin 3 est composé de trois étapes. A *ts1*, l'hydrazine attaque un autre carbone sp^2 de l'époxyde, ce qui conduit à la formation de *int1*. A *ts2*, les groupes -OH et -HNNH₂ de *int1* tourne sur eux-mêmes et s'oriente de façon à donner *int2*. La dernière étape *ts3* ressemble à son homologue du chemin réactionnel 1. Une réduction complémentaire peut être réalisée par effet thermique pour éliminer les autres groupes (hydroxyles, carbonyles, carboxyles).

3- l'**irradiation UV** consiste à irradier le GO à 312 nm pendant 6 heures en présence des nanofils de Si comme catalyseur.^[25,26] L'effet de cette méthode de réduction a déjà été étudié par spectroscopie d'absorption UV-visible (*figure 6*).^[27] Une réduction optimale dans les conditions expérimentales choisies se manifeste alors par un déplacement bathochrome de 30 nm, le maximum d'absorbance passant de 230 à 260 nm (spectres noir et rouge de la *figure 6b*).

J'ai personnellement effectué une réduction du GO avec la méthode 2, en ajoutant 50 μ L d'hydrazine (C= 32.1 mM) à 5mL d'une solution aqueuse de GO (0.1mg/mL) contenue dans un flacon en quartz, le tout étant plongé dans un bain à huile à 100°C. Une colonne Vigreux refroidie à l'eau a été montée au bout du flacon pour permettre la condensation du solvant pendant ce processus de chauffage durant 24h.^[28,29] J'ai alors déterminé les spectres d'absorption UV-visible associés au produit final. Le maximum d'absorbance du GOr est décalé de 10 nm vers le rouge par rapport au maximum observé pour des solutions aqueuses et éthanoliques de GO (*figure 6c*), ce qui reflète une réduction chimique partielle. La réduction semble donc plus efficace sous irradiation UV à 312 nm que par voie chimique. Elle est en outre moins susceptible d'induire des contaminations et apparaît donc mieux adaptée à la préparation de GOr pour de futures études de spectroscopie Raman exaltée.

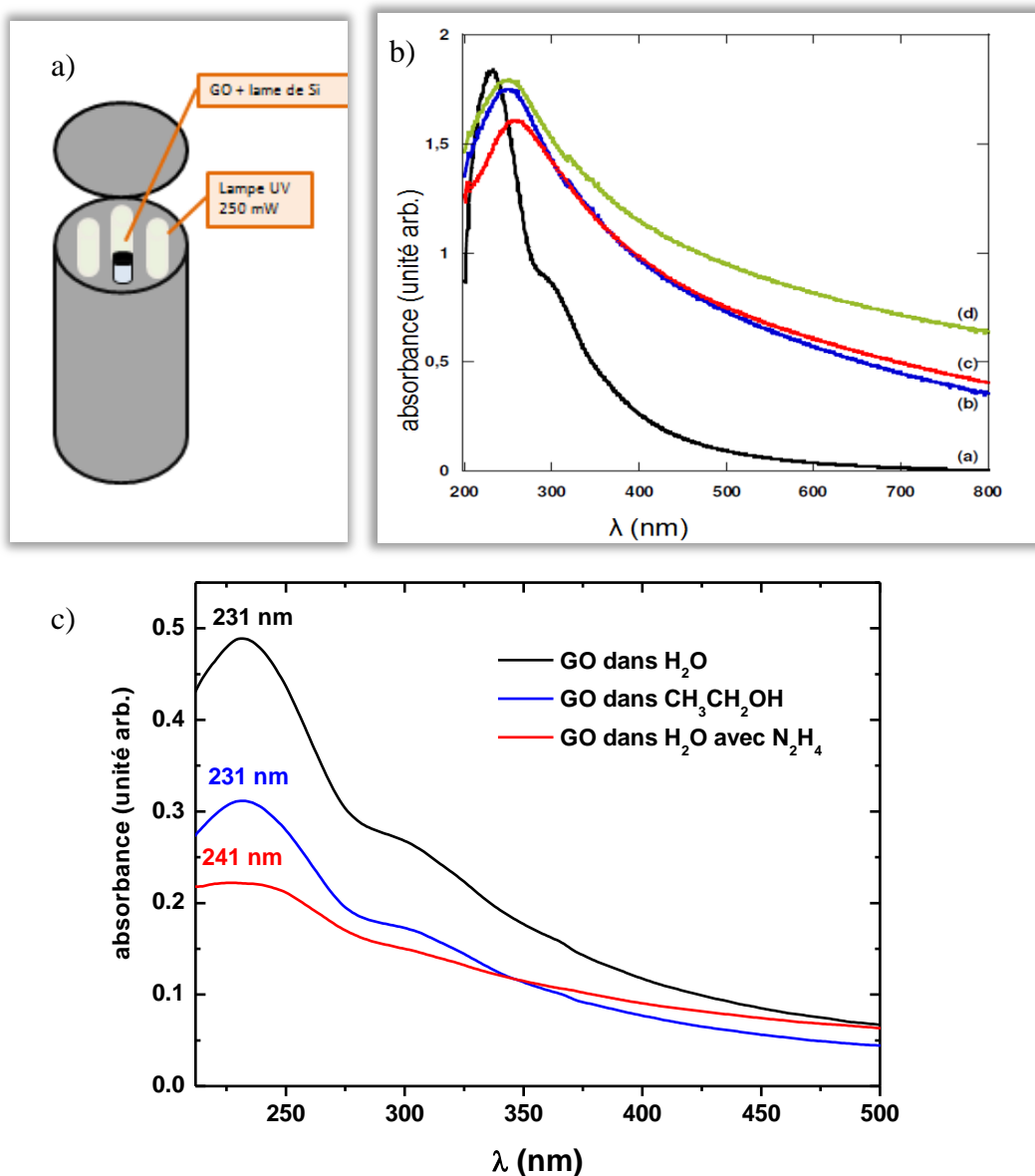


Figure 6 a) Schéma du réacteur à 8 lampes UV (250mW chacune, émission maximale à 312 nm) dans lequel le flacon en quartz contenant la solution de GO est disposé. b) Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de GO (noir) et GOr (bleu) après irradiation UV à 312 nm pendant 6h en l'absence de nanofils de Si, mais aussi en présence de ces nanofils de Si (rouge) et en présence de nanofils de Si et de particules de Cu (vert). c) Spectres d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse (bleu) et éthanolique (violet) de GO et de GO mélangé à de l'hydrazine (rouge).

1.2 ADN

Pour l'étude qui suit, l'ADN du virus λ -phage qui infecte la bactérie *Escherichia Coli* (acheté chez Sigma-Aldrich) a été sélectionné. Cet ADN double-brin est de longueur micrométrique (48 kbp soit 48 000 paires de bases azotées). Chaque brin contient 12335 bases d'adénine, 11990 bases de thymine, 11364 de cytosine (C), 12822 de guanine (G).^[30] Aux deux extrémités de l'ADN, 12 nucléotides à simple brin se trouvent attachés au carbone numéro (5') du dernier sucre désoxyribose; ils contribuent aux extrémités cohésives de l'ADN.

1.2.1 Le Peignage d'ADNs de longueur micrométrique

Des lames de verre borosilicate de 150 μm d'épaisseur ont été choisies car ces substrats conviennent pour le peignage des ADNs et pour nos expériences TERS. Ces lamelles ont été successivement nettoyées avec de l'acétone, de l'isopropanol (iPrOH) et de l'eau MilliQ dans des bains à ultrasons de 5 min chacun. Après séchage à l'air, elles sont irradiées par un rayonnement UV émis par une lampe UV/ozone (PSD pro series – Digital UV Ozone system, NOVASCAN, $\lambda_{\text{max}} = 254$ et 185 nm) pendant 30 min. Ceci génère des liaisons Si-OH à la surface du verre, le rendant ainsi plus hydrophile. Il est à noter qu'un traitement par une solution piranha, comprenant du H_2SO_4 et du H_2O_2 comme agents oxydants, n'a pas été utilisé pour réaliser cette fonctionnalisation du verre car il endommage fortement la surface. Les images AFM de la *figure 7* révèlent en effet la présence de sillons de plusieurs dizaines de nanomètres de profondeur dans le verre.

Les lamelles de verre sont ensuite immergées dans 50 μL d'OctadécylTrichloroSilane (OTS) dilué dans 25 mL d'hexane pendant 12 h, sous atmosphère inerte d'azote dans une boîte à gants pour éviter l'agrégation moléculaire induite par l'humidité et obtenir des films homogènes d'OTS. Pour nettoyer la lamelle silanisée, elle est soniquée successivement dans un bain d'hexane et trois bains de chloroforme pendant 2 min à chaque fois. Le chloroforme permet d'enlever tout agrégat nanométrique formé. Les lamelles sont ensuite rincées à l'eau ultra-pure (MilliQ) et séchées à l'azote. Les mesures AFM en mode intermittent montrent que la rugosité d'une lamelle de verre recouverte d'OTS est inférieure à 1 nm. Sachant que la molécule d'OTS mesure environ 1,3 nm et s'accroche à la surface via son groupement silane en faisant un angle de 20° avec la normale à la surface du verre, une telle épaisseur de 1 nm reflète la formation d'une monocouche d'OTS.

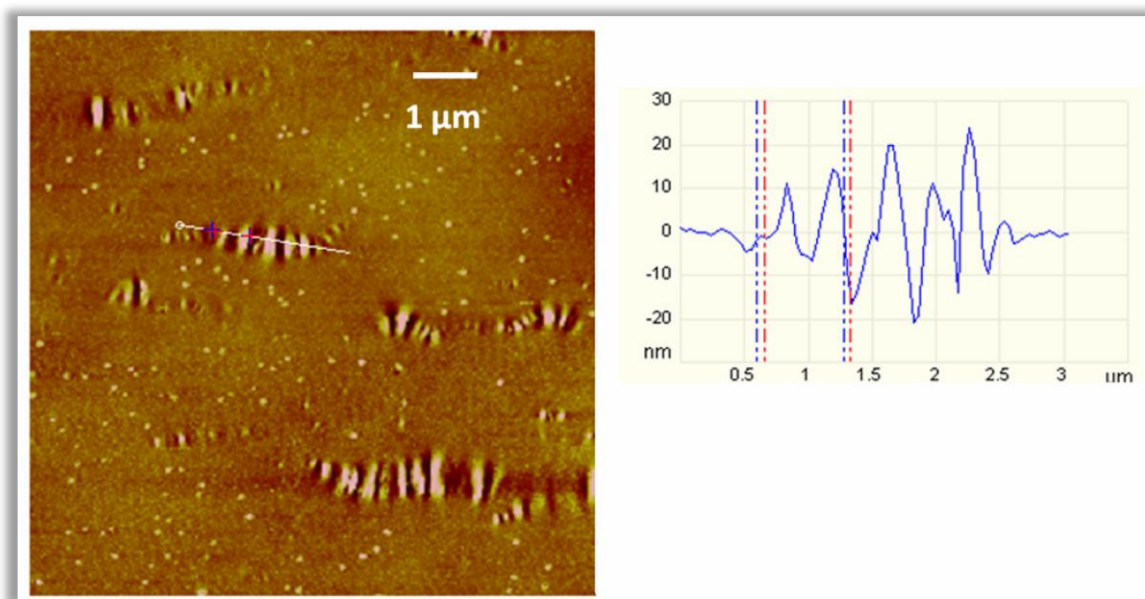


Figure 7 Image AFM en mode intermittent montrant une rugosité de quelques dizaines de nm après un traitement piranha. L'encart de droite indique une coupe perpendiculaire au plan de l'image AFM le long de la ligne blanche signalée sur cette même image.

Pour réussir le peignage des ADN, l'utilisation d'une couche intermédiaire auto-assemblée d'OTS est cruciale car l'hydrophobicité du substrat est nécessaire.^[32] Le caractère hydrophobe est évalué par l'angle de contact entre la surface de verre et la tangente à une goutte d'eau de 4μL déposée par dessus (figure 8). L'angle a été mesuré au moyen d'un goniomètre (DIGIDROP de GBX) et analysé avec le logiciel « Windrop ». Sans OTS, la goutte aplatie forme un angle de 16° après traitement UV/ozone, tandis qu'une valeur supérieure à 90° (à savoir 105°) a été atteinte avec OTS, reflétant une hydrophobicité significative du substrat fonctionnalisé.

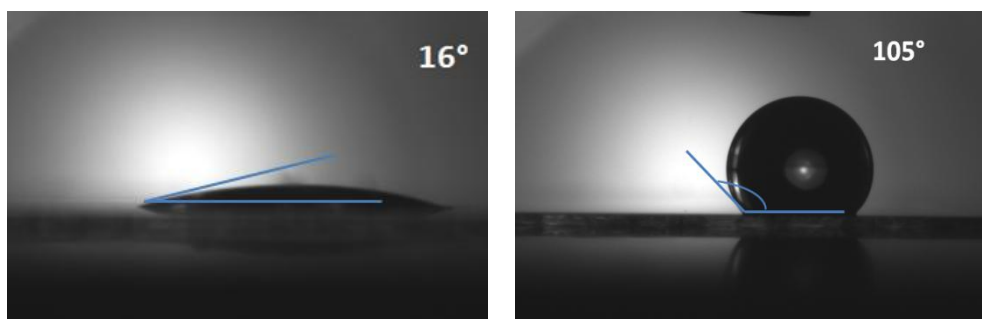


Figure 8 Angle de contact de 16° après traitement UV/ozone et de 105° après traitement OTS d'une lamelle de verre.

Les brins d'ADN du virus λ -phage fournis par Sigma-Aldrich baignent dans une solution tampon (pH=8) de Tris-HCl (Tris(hydroxyméthyl)aminométhane, $C_4H_{11}NO_3$) et en présence d'EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique), agent utilisé pendant la purification des ADN. Comme le peignage des brins d'ADN peut dépendre du pH, j'ai préparé trois solutions tampon (de 10 mM dans 50 mL) à des pH différents.

La solution tampon **1** est une solution nommée Tris-HCl produite en dissolvant 60,55 mg de Tris-HCl (121,1 g/mol) dans 15 mL d'eau milliQ, titrant le mélange obtenu avec du HCl (1M) avant de compléter le volume à 50 mL avec de l'eau milliQ. Le pH final est égal à 8.

La solution tampon **2** contient de l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES). Cette solution est préparée par dissolution de 119,15 mg de HEPES (238 g/mol) dans 15 mL d'eau milliQ, titrée avec du NaOH (1M) avant de compléter le volume à 50 mL avec de l'eau milliQ. Le pH final est égal à 7.

La solution tampon **3** est une solution tampon d'acétate obtenue par dissolution de 4,6 mg d'acide acétique (60,05 g/mol) et 34,7 mg d'acétate de sodium anhydre (82,03 g/mol) dans 50 mL d'eau milliQ, le mélange étant titré avec du HCl (1 M). Le pH final est égal à 5,5.

J'ai ajouté 10 μ L de la solution mère d'ADN (364 μ g/mL) dans trois flacons contenant 190 μ L de solution tampon distincte afin de produire trois solutions d'ADN (18,2 μ g / mL) à pH = 8, 7 et 5,5 respectivement. Celles-ci ont subi un choc thermique consistant à les chauffer pendant 10 min à 70 °C dans un bain d'eau, puis à les refroidir à 4 °C dans un bain de glace. Cette méthode permet de maintenir les brins d'ADN isolés et d'éviter leur agrégation.

Après avoir déposé une goutte de 8 μ L de ces solutions sur les lamelles silanisées et l'avoir laissée reposer pendant 10 min pour s'assurer une bonne adsorption de l'ADN, une simple inclinaison de la lamelle permet le peignage des brins d'ADN fixé sous l'effet du glissement du ménisque de solvant ^[31]. Des études AFM ont montré que le meilleur peignage moléculaire est réalisé avec la solution tampon **3** à pH = 5,5, comme prévu dans la littérature.^[32] Pour les autres pH, les brins d'ADN forment parfois des pelotes sphériques.

1.2.2 Microscopie à sonde de Kelvin

Dans l'objectif de mieux décrire les ADN étudiés, des mesures de microscopie à sonde de Kelvin (KFM pour Kelvin Force Microscopy en anglais) ont été réalisées. Cette technique est une variante de l'AFM en mode non-contact, inventée en 1991 par M. Nonnenmacher.^[33] Elle permet d'obtenir non seulement des images topographiques mais également du potentiel de surface à l'échelle atomique. Ce potentiel est obtenu en détectant la déflexion du levier causé par une force électrostatique entre la pointe et l'échantillon. Son existence implique l'apparition d'une différence de potentiel de contact entre la pointe et l'échantillon, c'est-à-dire d'une différence de travail de sortie. Cette technique permet donc de déterminer le travail de sortie de surfaces (en eV), c'est-à-dire l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron d'un solide et l'envoyer en un point de sa surface immédiate, en d'autres termes l'énergie requise pour déplacer un électron du niveau de Fermi vers le niveau du vide. La carte KFM fournit ainsi des informations sur la composition et l'état électronique de la structure locale de la surface solide considérée.

Pour l'étude de l'ADN λ -phage, les mesures KFM ont été effectuées au moyen d'un AFM *Agilent 5100* en mode KFM-FM (Fréquence Modulable). Pour le besoin de cette expérience, la fréquence de vibration du levier (30 kHz) de la pointe conductrice (en Pt/Ir) utilisée est alors largement réduite par rapport à sa fréquence de résonance de 72 kHz. La *figure 9* compare une image KFM avec l'image de phase correspondante (préférée ici à l'image topographique bien que globalement équivalente). Une section sur une corde d'ADN de 11 nm de diamètre révèle un potentiel maximal de +200 mV par rapport à la surface du substrat (c'est-à-dire un travail de sortie de 200 meV). Cette valeur est tout à fait comparable à celle de +300 mV rapportée pour un ADN λ -phage de 2 nm de diamètre.^[34] La ressemblance frappante entre les images KFM et de phase révèle une excellente corrélation entre le potentiel de surface mesuré et la localisation des cordes d'ADN peignées. Notons tout de même que ce potentiel n'est pas exactement proportionnel à la hauteur des filaments d'ADN dans la mesure où il est davantage relié à la nature de l'échantillon qu'à la quantité de matière sondée. Ceci est visible en particulier au milieu de l'image KFM où des potentiels de surface similaires sont mesurés pour des zones épaisses et extrêmement fines. Cette étude témoigne donc d'une grande homogénéité apparente des ADN, du moins pour une résolution spatiale de 10-20 nm garantie par la sonde (pointe AFM) utilisée. Par ailleurs, elle confirme le succès de la procédure de peignage à pH=5,5.

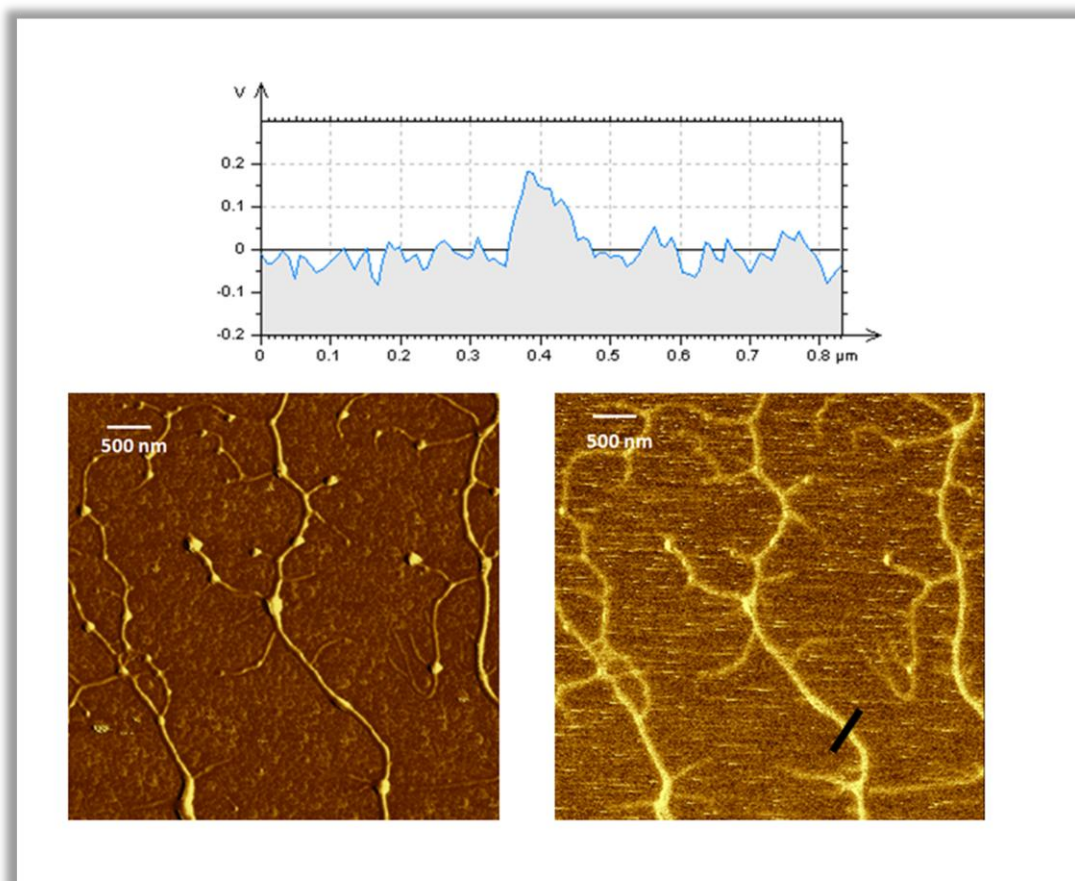


Figure 9 Image de phase (à gauche) et image KFM (à droite) de cordes d'ADN peignées, c'est-à-dire déposées sur une lamelle de verre fonctionnalisée à l'OTS. Le profil donné en haut est associé à la section d'ADN indiquée par un trait noir sur l'image KFM.

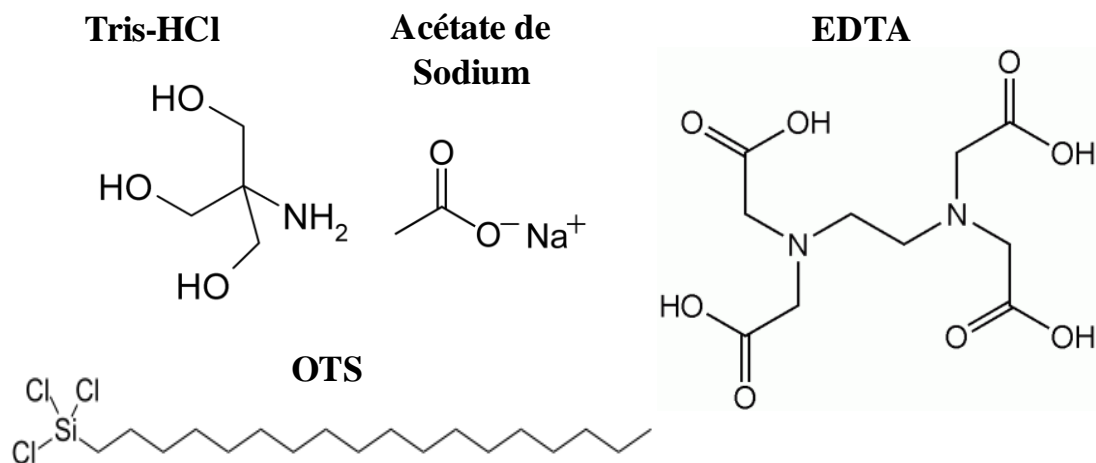


Figure 10 Formules chimiques du Tris-HCl, de l'acétate de sodium, de l'EDTA et de l'OTS.

1.2.3 Identification de marqueurs Raman de l'ADN

La solution mère d'ADN fournie par Sigma-Aldrich contient préalablement du Tris-HCl et de l'EDTA. Par ailleurs, le peignage de l'ADN nécessite de fonctionnaliser les lamelles de verre avec de l'OTS et d'utiliser une solution tampon d'acétate de sodium. Pour déterminer des marqueurs Raman de la macromolécule d'ADN étudiée, il est donc nécessaire de déterminer en premier lieu les spectres Raman du Tris-HCl, de l'EDTA, de l'acétate de sodium et de l'OTS. Les formules chimiques de ces molécules sont données dans la *figure 10*.

La *figure 11* présente le spectre Raman de la solution mère d'ADN λ -phage (noir), du Tris-HCl (vert), de l'EDTA (rouge), de l'acétate de sodium (bleu) et de l'OTS (orange). Le *tableau 1* récapitule les différents modes de vibration observés pour chacune de ces molécules. L'attribution a été réalisée en se basant sur des tables de données Raman^[35,36,37,38] et IR^[39]. La solution d'ADN contenant de l'EDTA et du Tris-HCl présente un grand nombre de modes de vibrations qui peuvent être associés à ces deux dernières molécules, à savoir les élongations -OH, -CH, CC, CN, C=O mais aussi les déformations CH₂ et CC. Toutefois, alors que les élongations NH₂ sont très intenses pour le Tris-HCl, elles n'apparaissent pas sur le spectre de la solution d'ADN. Cela suggère une contribution beaucoup plus faible du Tris-HCl que de l'EDTA dans le spectre de cette solution. Or, un pic d'intensité moyenne associé à des déformations du groupement -NH₂ (« wagging ») apparaît à 767 cm⁻¹ pour la solution d'ADN. En outre, un pic à 418 cm⁻¹, toujours d'intensité moyenne et sans équivalent apparent dans l'EDTA et le Tris-HCl, émerge également. Il est attribué aux élongations phosphodiester de la molécule d'ADN. Ces deux modes à 767 et 418 cm⁻¹ peuvent donc servir de marqueurs de la molécule d'ADN, puisqu'ils n'ont par ailleurs aucun équivalent dans l'OTS et l'acétate de sodium. Notons que le mode à 1064 cm⁻¹ peut être associé aux élongations O = P - P⁻, spécifiques à la macromolécule d'ADN également.^[40] Néanmoins, comme il se situe dans la région spectrale des élongations CC et CN, riche en pics de nombres d'onde voisins, et que l'OTS présente un pic à la même fréquence, il ne constitue pas un marqueur pertinent de l'ADN.

Dans la suite, les 2 modes les plus pertinents pour étudier l'effet d'exaltation éventuel de vibrations de l'ADN déposés sur un feuillet de GO seront donc ceux centrés à 767 et 418 cm⁻¹. Ceci est d'autant plus justifié que le GO ne dispose pas de pics caractéristiques à ces nombres d'onde.

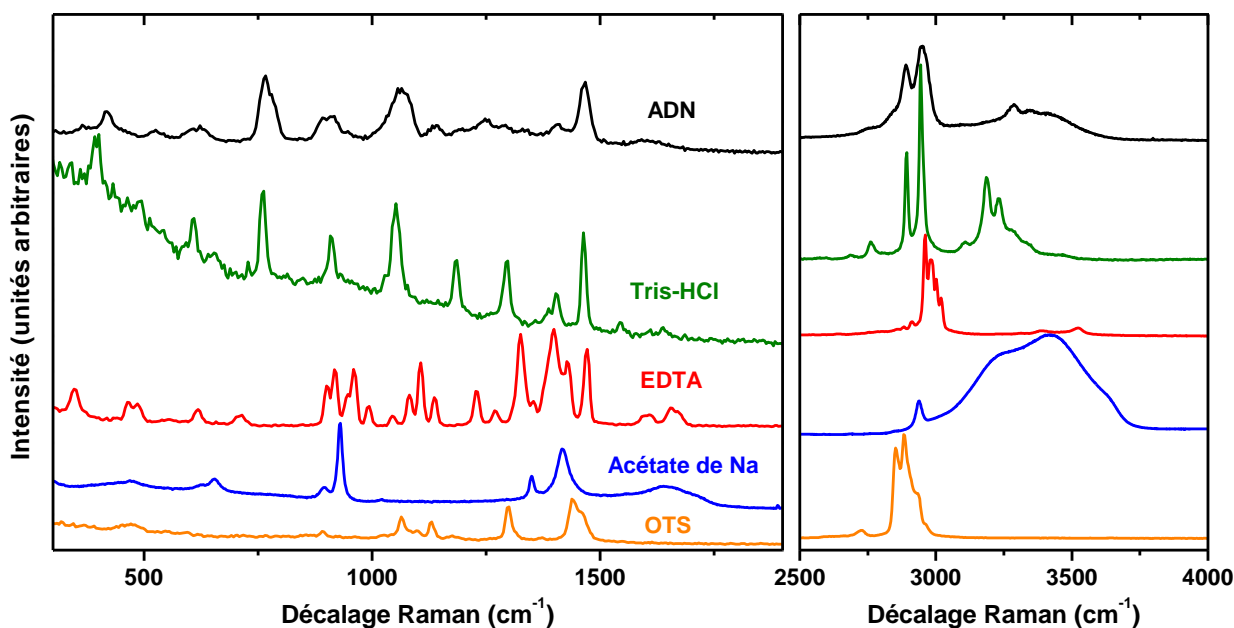


Figure 11 Spectres Raman de l'OTS (orange), de l'acétate de sodium (bleu), de l'EDTA (rouge) du Tris-HCl (vert) et d'une solution mère d'ADN λ -phage ($C=364\mu\text{g/mL}$, 10 mM Tris-HCl, pH 8.0, 1 mM EDTA). Toutes les solutions ont été déposées sur lamelle de verre borosilicate et laissées sécher à l'air. Pour éviter une trop forte contribution du verre lors de la mesure de la solution d'ADN, un dépôt de 60 nm d'argent avait été préalablement effectué sur la lame de verre par pulvérisation cathodique. Tous les spectres ont été mesurés à 514,5 nm avec une puissance lumineuse $P_{\text{laser}} = 0,7 \text{ mW}$ à l'échantillon, un objectif 100 \times à air (O.N.=0,9) et un réseau à 600 traits/mm. L'échelle en intensité de la fenêtre spectrale entre 2500 et 4000 cm^{-1} a été multipliée d'un facteur 3,4 par rapport à la fenêtre des basses fréquences en dessous de 1900 cm^{-1} .

Tableau 1 Modes de vibration d'une solution d'ADN λ -phage, du Tris-HCl, de l'EDTA, de l'OTS et de l'acétate de Na. Les lettres vs, s, m, w et vw indiquent des intensités Raman très fortes (« very strong »), fortes (« strong »), moyennes (« medium »), faibles (« weak ») et très faibles (« very weak ») respectivement.

Modes de vibration	ADN	Tris-HCl	EDTA	OTS	Acétate de Na
δ_{NCCN}	-	-	138s, 161m	-	-
δ_{CNC}	-	-	347m	-	-
ν_{PO4C2}	418m	-	-	-	-
$\delta_{\text{C-C}}$	524vw	396w	465w, 485w	470w	467w

δ_{OH}	613w	607w	617w	-	-
δ_{COO}	-	-	710w	-	654w
w_{NH2}	767m	760m	-	-	-
δ_{SiCH}	-	-	-	894w	-
ν_{C-C}	899m	911m, 1052m,	901m, 918s,	1064m,	895w, 929s
ν_{C-N}	1064m,	1183m, 1295m	947m, 959s,	1098vw,	
δ_{cycle}	1138w,		992m, 1045w,	1129m,	
	1189vw,		1081m, 1107s,	1174vw	
	1249w,		1136m,		
	1287vw		1229m, 1270w		
δ_{SiCH}	-	-	-	1298m	-
δ_{CH3}	-	-	-	1369vw	1350m
ν_{C-O}	1332vw	-	1325s, 1354w	-	1417m
δ_{CH2}	1403w	1404w, 1463m	1398s, 1428m,	1457m,	-
δ_{NH2}	1466m		1471s	1439m	
$\nu_{C=O}$	1604w	-	1603w, 1656m	-	-
ν_{CH}	2759w,	2761m,	2883w,	2727m,	2937s
	2834w,	2892vs,	2911m,	2852vs,	
	2890vs,	2945vs	2960vs,	2884vs,	
	2949vs		2982vs, 3001s,	2931s,	
			3019s	2962m	
ν_{NH2}	-	3109w, 3186s,	-	-	-
		3232s			
ν_{OH}	3286s,	3285m, 3332w	3390w, 3522m	-	3238vs,
	3344s,				3419vs
	3409s				

1.3 Système GO + ADN

Pour préparer les échantillons GO+ADN recherchés, j'ai déposé par drop-casting une goutte de 8 μL de solution aqueuse de GO sur une lamelle de verre silanisée (fonctionnalisée avec une monocouche d'OTS) chauffée à 50 °C. Une goutte de solution d'ADN (pH = 5,5) est alors déposée. Toutefois, en raison du caractère hydrophile du GO, l'angle de contact entre la goutte de la solution d'ADN et la surface atteint 90°, c'est-à-dire la limite d'hydrophobicité, et non les 105° mentionnés précédemment (*figure 8*). Dans ce cas, un léger souffle d'azote (ou d'air comprimé) a été exercé sur la goutte pour la faire glisser doucement et permettre un peignage moléculaire convenable. Les images AFM du produit final (*figure 12*) montre la présence de feuillets de graphène dont certains sont reliés par des filaments d'ADN et d'autres en sont partiellement recouverts. Ceci est en accord avec la littérature suggérant une liaison préférentielle des peptides aux bords et sur les plans de graphène.^[41]

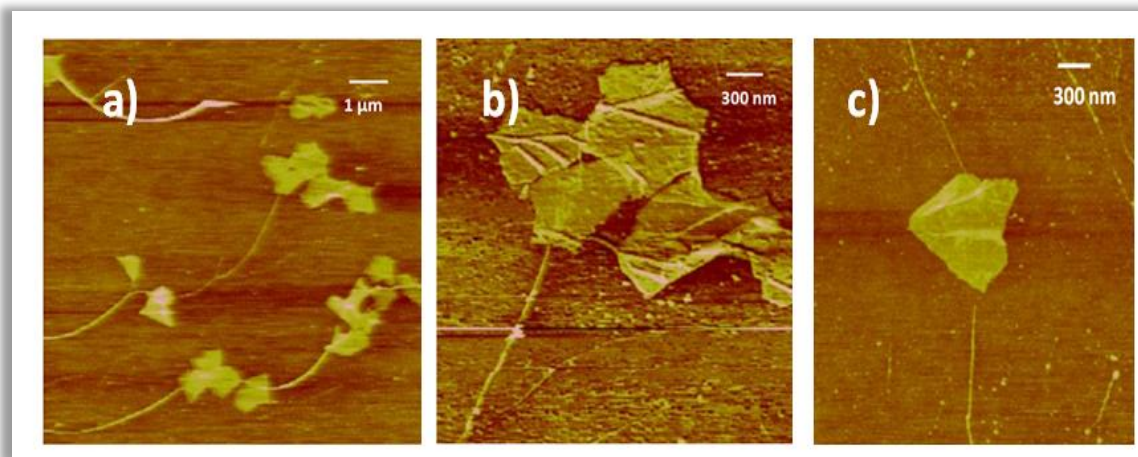


Figure 12 Images AFM représentant des feuillets de GO et des filaments d'ADN déposés sur une lamelle de verre silanisée. Selon les régions observées, un réseau d'ADNs entre les feuillets de GO (a), des ADNs adsorbés sur les plans des feuillets de GO (b) ou aux bords des feuillets (c) peuvent être observés.

2. Etude expérimentale par couplage AFM/Raman et TERS

Les études TERS présentées dans cette partie ont été effectuées majoritairement avec des pointes AFM en Si métallisée à l'Ag (notées Si/Ag) sous irradiation à 488 nm ou des pointes préalablement chauffée à 800-1000°C (notées SiO_xN_y/Ag) sous irradiation à 568 nm et 514 nm. Du fait de sa forte efficacité d'exaltation l'argent s'est imposé naturellement. Toutefois, sa propension à s'oxyder rapidement (en moins de 4 heures) a imposé la réalisation de métallisations fraîches de pointes AFM à chaque demi-journée de mesures TERS. J'ai utilisé 33 pointes au total, recouvertes de différentes épaisseurs d'Ag et irradiées sous diverses conditions d'excitation (488, 514, 568 et 647 nm).

Dans un premier temps, je vais mettre en évidence la survenue d'un effet d'exaltation Raman par TERS dans le cas de l'étude d'un échantillon de référence, un colorant. Je passerai ensuite successivement aux études par couplage AFM/Raman et TERS des feuillets de GO, des brins d'ADN et du système GO/ADN.

2.1 TERS sur BCB

Le colorant choisi pour démontrer l'apparition d'effet d'exaltation Raman par effet de pointe est le bleu de crésyl brillant (BCB). Ses bandes de vibration les plus intenses à 580 cm⁻¹ et 1650 cm⁻¹ ont été attribués aux déformations C-C et aux élongations des C=C aromatiques, respectivement.^[42] Pour éviter toute émission par fluorescence de cette molécule, la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) a été choisie loin de la zone de d'absorption maximale $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$. Pour l'objectif à huile d'O.N.=1,42 utilisé, le diamètre du spot laser est alors égal à $d = 1.22 \lambda / \text{O.N.} \approx 420 \text{ nm}$.

La *figure 13a* présente les spectres Raman mesurés lorsque la pointe est surélevée de 5 μm par rapport à l'échantillon (champ lointain, en bleu), lorsqu'elle est en contact avec l'échantillon (champ proche + champ lointain, en rouge) ainsi que le signal de différence donnant la contribution du champ proche (en noir). La *figure 13b* fournit la formule chimique du BCB et la *figure 13c* correspond à un agrandissement de la zone autour de 1650 cm⁻¹. Dans la *figure 13a*, l'exaltation du signal Raman des deux pics caractéristiques est claire. Notons que le pic à 520 cm⁻¹ associé à l'élongation Si-Si du matériau de la pointe est simplement diminué en champ lointain du fait de l'éloignement de la pointe du point focal laser. Le rapport de l'intensité

intégrée du pic à 1650 cm^{-1} (figure 13c) lorsque la pointe est proche (champ proche \equiv CP) et éloignée (champ lointain \equiv CL) de la surface de l'échantillon permet de calculer le contraste $C = \frac{I_{\text{CL+CP}}}{I_{\text{CL}}} \approx 1,3$. En revanche, il est difficile de calculer le facteur d'exaltation du fait de l'incertitude sur le nombre de molécules sondées.

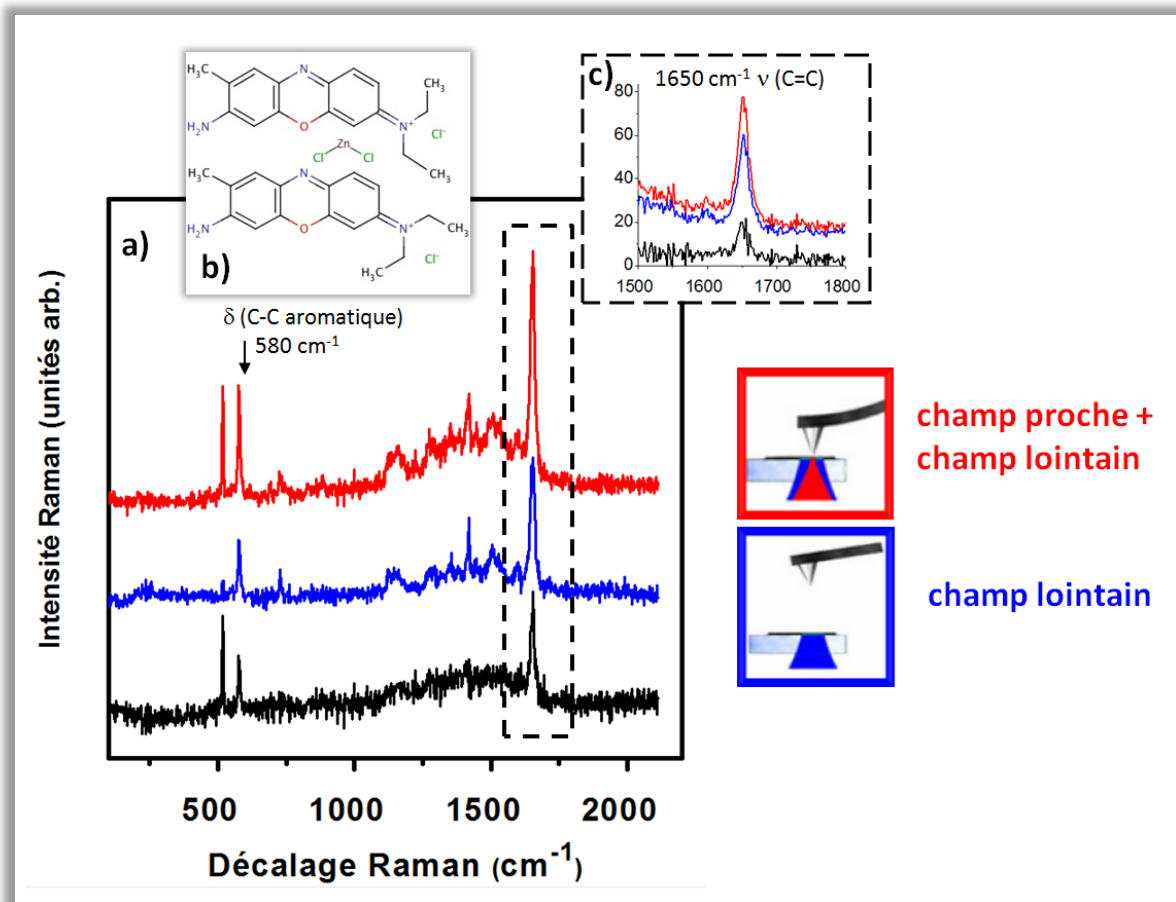


Figure 13 a) Les spectres Raman du BCB : en rouge, la pointe est en contact avec l'échantillon; en bleu la pointe est retirée de $5\mu\text{m}$ de sa surface ; en noir c'est le spectre dit « champ proche » calculé par différence des deux premiers. b) La molécule du BCB : $\text{ZnC}_{34}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2$. c) un agrandissement du spectre dans la région du pic à 1650 cm^{-1} où le contraste $C \approx 1,3$ (Pointe PPPN-CST + 30 nm Ag , $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{ nm}$, $10\mu\text{W}$, $O.N.=1,42$, mode laser Gaussien, acquisition de 1s/pt .)

2.2 GO

Le choix d'étude du graphène oxydé est directement lié à ses propriétés d'exaltation chimique des molécules adsorbées à sa surface (connue sous le nom GERS : *Graphene Enhanced Raman Scattering*).^[43] Combiner cette aptitude à l'exaltation induite par l'excitation d'une pointe métallisée pourrait permettre de faciliter l'étude par TERS des molécules adsorbées grâce à la formation d'une cavité entre le feuillet de GO et la pointe où le signal Raman serait exalté davantage qu'en l'absence de GO. Il s'agirait d'une sorte de « gap-mode TERS ». ^[44]

2.2.1 Couplage AFM/Raman

2.2.1.1 Etude du GO et GO réduit

Pour évaluer le contraste en TERS, il faut trouver un échantillon permettant d'obtenir une intensité Raman non nulle en champ lointain. Le graphène oxydé est un bon candidat puisqu'un feuillet de 3 nm d'épaisseur conduit à des spectres Raman mesurables à différentes longueurs d'onde (par exemple à 488 nm dans la *figure 14a*). Les spectres Raman du GO présente deux bandes larges vers 1350 et 1610 cm^{-1} , associées respectivement à la bande D des défauts et à la bande G des liaisons carbonées sp^2 , ainsi que trois autres bandes, à savoir les bandes G' , $\text{D}+\text{D}'$ et $2\text{D}'$ centrées à 2705 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} et 3226 cm^{-1} respectivement. La *figure 14c* donne les profils AFM et Raman (ce dernier étant déterminé en intégrant l'intensité de la bande G) le long de la ligne verte (par pas de 60 nm) indiquée sur l'image AFM en *figure 14b*. A environ 500 nm du bord du feuillet le spectre du GO disparaît complètement, ce qui reflète la taille assez large ($\sim\lambda$) du spot laser. Notons qu'un feuillet de GO réduit pendant 8h ou 37h à l'hydrazine ou 6h à l'UV (à 312 nm) présente le même spectre du GO, c'est-à-dire que le rapport d'intensité des bandes D et G reste autour de 1.

Le couplage AFM/Raman d'un feuillet de GO sur une surface de OTS/verre donne exactement les mêmes spectres qu'en l'absence d'OTS (*figure 14*). Cette molécule doit donc avoir une section efficace de diffusion Raman très faible par rapport à celle du GO.

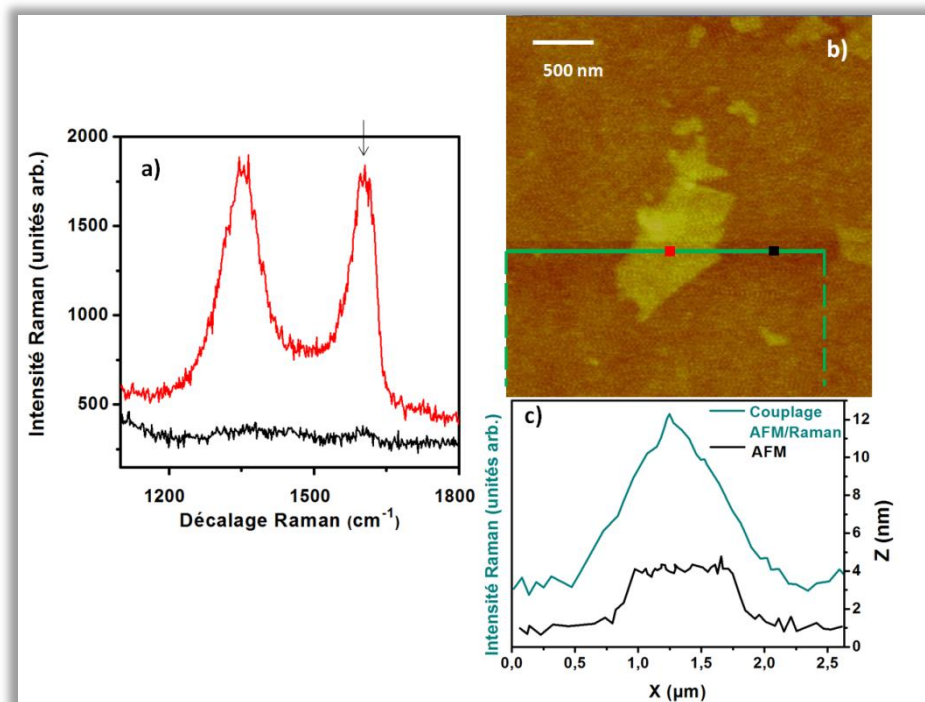


Figure 14 Couplage AFM/Raman d'un feuillet de GO. a) Deux spectres Raman correspondant aux deux points (rouge et noir) indiqués sur la figure 14b. b) Image AFM d'un feuillet de GO. La ligne verte indique la ligne le long de laquelle le profil Raman donné en figure 14c est déterminé. c) Comparaison du profil AFM (noir) et Raman (bleu) obtenu en intégrant l'intensité de la bande G du GO (pointe PPP-NCL, $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$, 0.55 mW , $O.N. = 1.42$, mode laser Gaussien, acquisition de 10 s/pt , $pas = 60 \text{ nm}$)

2.2.1.2 Etude de feuillets de GO décorés de nanoparticules d'or

Un effet d'exaltation d'origine électromagnétique du signal Raman associé à des nanotubes de carbone a été observé par Scolari *et al.* lorsque ces nanostructures étaient décorées avec une particule unique d'or de taille entre 65 et 90 nm irradiée à 568 nm.^[45] Cette observation a été confirmée par l'étude de Li *et al.* sur des nanotubes de carbone multi-paroi décorés de nanoparticules d'or.^[46] Nous avons personnellement tenté d'effectuer le même genre de mesures sur des feuillets de GO décorés de nanoparticules d'or produits par le groupe de R. Boukherroub (figure 15). Pour cela, deux zones distinctes ont été choisies (figure 15b): la zone 1 à l'intersection de deux nanoparticules (rouge) et la zone 2 correspondant à une nanoparticule unique (noir). Le spectre Raman résultant (figure 15c) semble un peu plus fort à l'intersection de deux nanoparticules, ce qui pourrait suggérer l'existence d'un point chaud où le champ

électromagnétique serait exalté. Toutefois, la différence reste faible et pourrait tout aussi bien provenir d'une plus grande quantité de GO irradiée ou de la contribution d'autres nanoparticules excitées en même temps du fait de l'extension spatiale du spot laser.

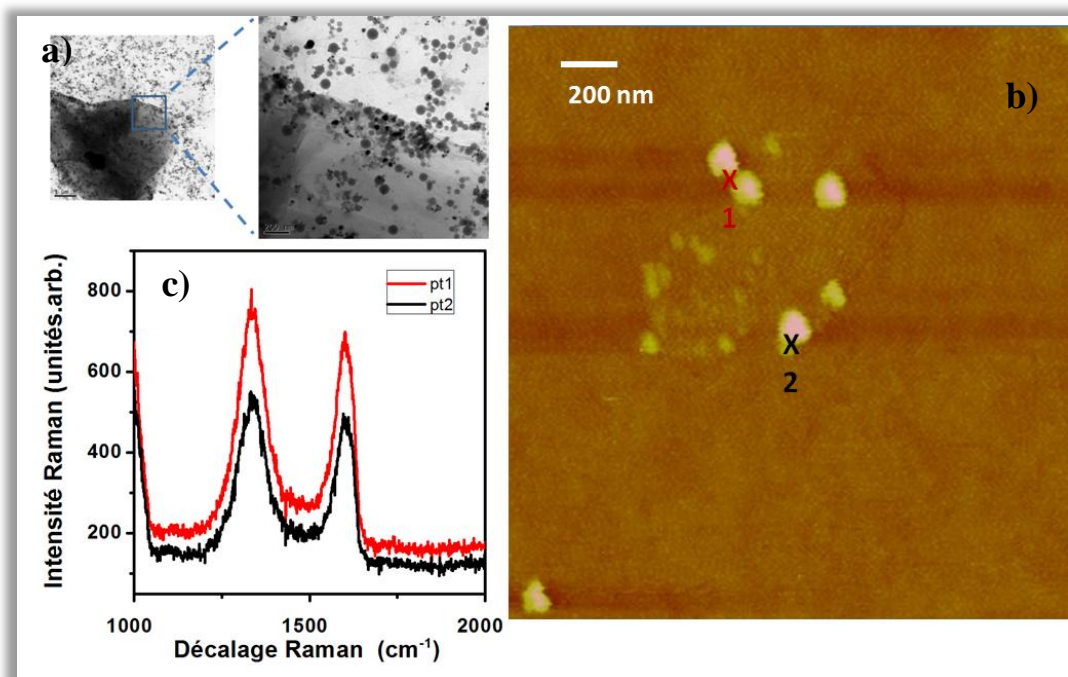


Figure 15 a) Imagerie par microscopie électronique à transmission (MET) b) image AFM d'un feuillet de GO décoré par des nanoparticules d'or (diamètre de 70 nm) c) Spectre Raman du GO exalté à $\lambda=568$ nm, $17\mu W$ et une acquisition de 30s/pt.

2.2.1.3 Effet chimique du GO (GERS) sur les ADNs

Yu ^[10] et Ling ^[9] ont montré des résultats d'exaltation par effet du graphène ou du graphène oxydé sur des molécules différentes. Nous avons essayé de reproduire ces expériences avec du graphène oxydé et ses différentes réductions par hydrazine ou UV, mais nous n'avons pas réussi à observer ces effets par couplage AFM/Raman, ni en prenant des macromolécules ADNs (pic d'absorption 260 nm) comme molécule sonde ni avec de la Rhodamine B (pic d'absorption à 560 nm). Seul le spectre du GO en champ lointain apparaît. Ceci peut provenir de l'interaction entre le substrat et le feuillet de GO. En effet, le substrat possède des terminaisons alkyles pour le peignage des ADNs, ce qui peut rendre la surface supérieure du feuillet de graphène moins active chimiquement pour l'adsorption de molécules.^[47] D'autre part, la majorité des feuillets obtenus après exfoliations sont formés d'un empilement de 2 à 3 feuillets mais l'effet d'exaltation chimique décroît quand le nombre de feuillets augmente.

2.2.2 TERS

2.2.2.1 Etude en mode 3 points

Pour cette étude une longueur d'onde de 488 nm a été choisie pour exciter des pointes AFM (PPP-NCST, *soft tapping*) sur lesquelles 30 nm d'argent a été déposé par pulvérisation cathodique. Une description de la procédure de dépôt est fournie en annexe 2. Plusieurs modes laser ont été testés : le mode gaussien et le mode radial (dit mode « doughnut »). En mode gaussien, une dégradation des feuillets de GO est observée pour des puissances laser supérieures à 50 μW , alors qu'en mode radial une dégradation peut apparaître déjà à 5 μW (*figure 16*). Ceci peut provenir de l'exaltation accrue du champ électromagnétique local en mode radial, mais de plus amples études de ce phénomène seraient nécessaires pour tirer des conclusions définitives. En effet, il est tout fait possible que la pointe testée en mode radial ait été particulièrement TERS-active, en tout cas beaucoup plus que les pointes utilisées pour les mesures en mode gaussien, car le processus de dépôt ne conduit pas à des pointes strictement équivalentes au niveau de l'apex. Les valeurs de puissance indiquées doivent donc être considérées avec précaution. Pour des raisons pratiques, toutes les études qui suivent sur le GO ont donc été réalisées en mode gaussien.

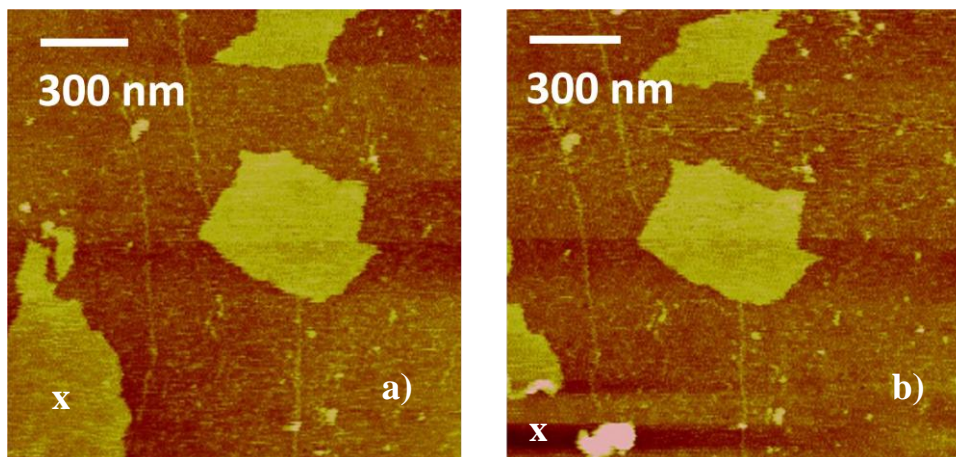


Figure 16 Deux images AFM a) avant et b) après irradiation par un laser un mode radial à la puissance de 5 μW . Le feuillet du GO marqué d'un x en bas à gauche de l'image a clairement été détruit par l'excitation du laser.

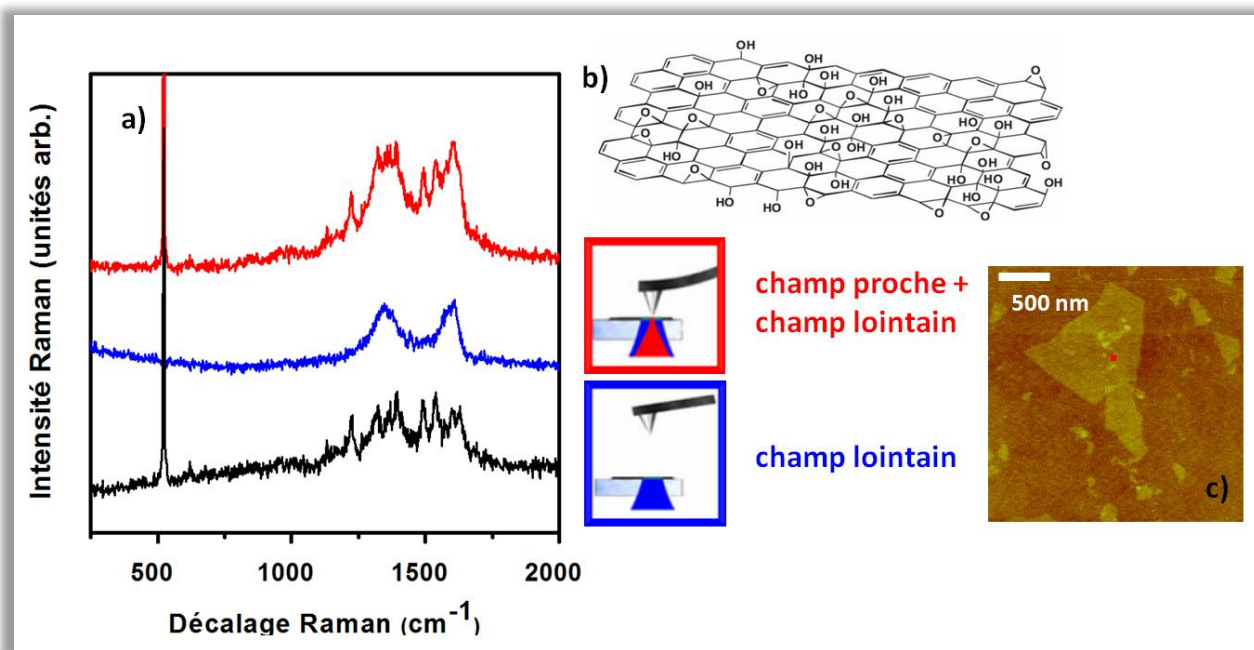


Figure 17 a) Les spectres Raman du GO : en rouge, la pointe est en contact avec l'échantillon; en bleu la pointe est surélevée de $5\mu\text{m}$ par rapport à sa surface ; en noir le spectre « champ proche » est calculé par différence des deux premiers. b) Schéma typique d'un feuillet de GO.^[15] c) Image AFM en mode intermittent (Pointe PPPN-CST + 30 nm Ag ; $\lambda_{exc} = 488\text{ nm}$, $10\mu\text{W}$, $O.N. = 1,42$, mode laser Gaussien, acquisition de 30s/pt)

Notons dans un premier temps que l'approche de la pointe métallisée a pour effet d'augmenter le fond continu du spectre, ce qui provient, au moins en partie, de la réflexion de la lumière par la pointe. Je ne vais donc pas m'intéresser plus longuement à cet effet qui ne peut pas être simplement relié à la présence de TERS. La *figure 17a* présente les spectres obtenus lorsque la pointe est en contact avec le feuillet de GO (spectre rouge) ou surélevée de $5\mu\text{m}$ (spectre bleu). Le spectre noir est obtenu par différence des deux spectres précédents. Cette mesure a été effectuée en utilisant le mode 3 points décrits dans le chapitre 1 et en excitant le centre d'un feuillet de GO (point rouge sur la *figure 17c*). Il apparaît que l'intensité des bandes D et G du GO ne semble pas exaltée. Pourtant, des pics fins émergent dans le signal de différence qui suggèrent que la pointe est effectivement TERS-active. Ces pics peuvent être associés à des liaisons caractéristiques des feuillets de GO (*figure 17b*), à savoir :

- 1670-1820 $\nu(\text{C}=\text{O})$ des carbonyles.
- 1600-1700 : $\nu(\text{C}=\text{C})$ des alcènes
- 1350-1480 : $\delta(\text{C}-\text{H})$ des alcanes
- 1200-1450 : $\delta(\text{O}-\text{H})$

- 1000-1300 : $\delta(\text{C-O})$ (ether ou ester).

Malgré ces observations encourageantes, il faut préciser que les pics précédents ont pu être observés également (sous irradiation à 2, 4 et 10 μW) sur une zone dépourvue de feuillets de GO, ce qui suggère une contamination de la pointe. Celle-ci doit se produire probablement au moment du balayage de la pointe sur la surface pour obtenir l'image AFM indispensable pour localiser le feuillet (*figure 17c* par exemple). Comme les modes exaltés mentionnés plus haut sont caractéristiques de la matière organique en général, des résidus issus de la préparation des échantillons ou déposés en surface au cours de cette préparation pourraient conduire aux pics observés. Notons en effet que les spectres Raman de diverses pointes AFM (métallisées ou pas) révèlent que, dans leur grande majorité, elles ne sont pas contaminées avant de toucher la surface de l'échantillon si elles ont seulement subi une métallisation avec 30 nm d'Ag. En revanche, une contamination quasi-systématique a été observée lorsqu'un traitement UV/ozone a été réalisé après la métallisation. Cette pratique ayant initialement pour but de nettoyer la pointe, elle a été abandonnée pour l'étude du GO mais pour celle de l'ADN qui suit.

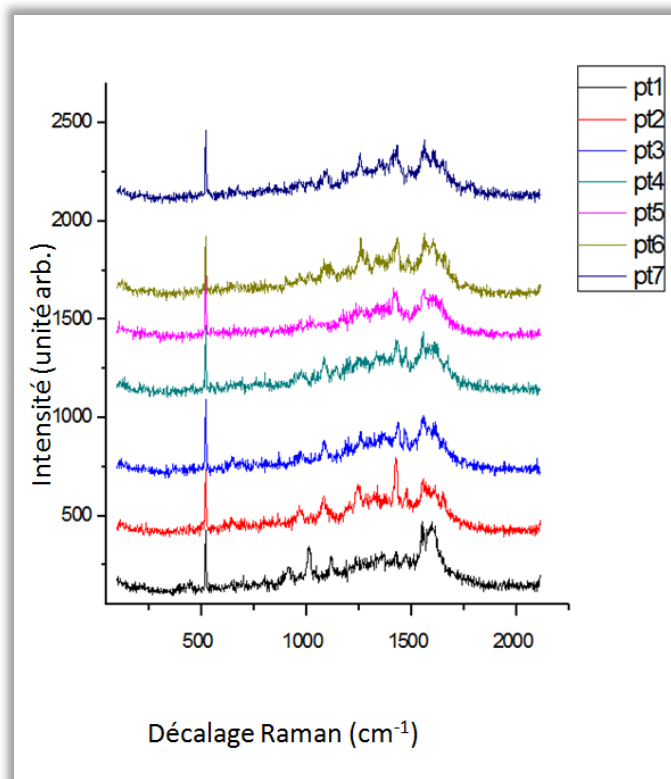


Figure 18 Spectres exaltés collectés toutes les 10s, pt1 correspondant à la première mesure et pt7 à la dernière. (acquisition de 10s/pt, $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$, $5\mu\text{W}$)

Sous irradiation continue, le spectre Raman exalté a aussi tendance à changer avec le temps. La *figure 18* présente les spectres obtenus toutes les 10 s sur un même point illuminé. Le point 1 correspond au spectre initial et le point 7 au spectre final mesuré au bout de 60 s. Cela pourrait provenir de modifications chimiques (une dégradation ou un simple effet photochimique) au niveau du feuillet de GO étudié.

2.3 ADN

En couplage AFM/Raman, la signature Raman de l'ADN n'est pas détectée car la section efficace de diffusion des constituants de cette macromolécule est très faible. Seules des études en TERS peuvent permettre de déterminer le spectre de l'ADN. Toutefois, comme la distance moyenne entre deux bases d'ADN est de 0,34 nm, c'est-à-dire beaucoup plus petite que la meilleure résolution spatiale latérale attendue en TERS qui atteint 4 nm,^[48] des dizaines de bases sont excitées systématiquement. Tenant compte par ailleurs de la grande différence de section efficace de diffusion des différentes bases (voir *section 4.2.2 de l'introduction générale*), tout séquençage de l'ADN au moyen de cette technique reste donc hautement spéculatif à l'heure actuelle.

Treffer *et al.*^[36] ont récemment réussi à obtenir la signature spectrale d'ADNs naturelles (pour lesquelles les bases sont arbitrairement ordonnées) et à distinguer les différentes bases les constituant, même si l'attribution de chaque pic à un groupement spécifique reste un défi étant donné la diversité des spectres rapportés dans la littérature pour les ADNs. Toutefois, la résolution spatiale latérale n'était pas précisée dans cette étude. J'ai personnellement effectué des mesures TERS sur les ADNs λ -phage peignées dont j'ai parlé précédemment (voir *section 1.2 de ce chapitre*). La *figure 19a* présente deux spectres obtenus le long de la ligne verte indiquée en *figure 19b*. Alors qu'aucune signature spectrale spécifique n'apparaît sur le spectre rouge, des pics fins émergent sur le spectre noir. Pour vérifier la survenue d'un effet TERS, l'intensité de la bande à 1452 cm^{-1} a été intégrée tout le long de la ligne verte de 140 nm représentée en *figure 19b*. Le profil résultant est représenté en vert en *figure 19c*. Pour comparaison, le profil AFM en mode intermittent est également donné (profil noir). Il y a une excellente corrélation entre la position de la corde d'ADN observée en AFM et celle du signal Raman exalté. De plus, la LTMH du profil Raman atteint 12 nm alors que celle du profil AFM est de l'ordre de 24 nm. En d'autres termes, la résolution spatiale latérale obtenue en Raman est deux fois plus faible que celle de l'AFM correspondant au diamètre de l'apex de la pointe. Au moyen de cette étude

TERS, des filaments ADN ont donc pu être caractérisés avec une résolution de l'ordre du rayon de courbure de l'apex de la pointe utilisée comme sonde.

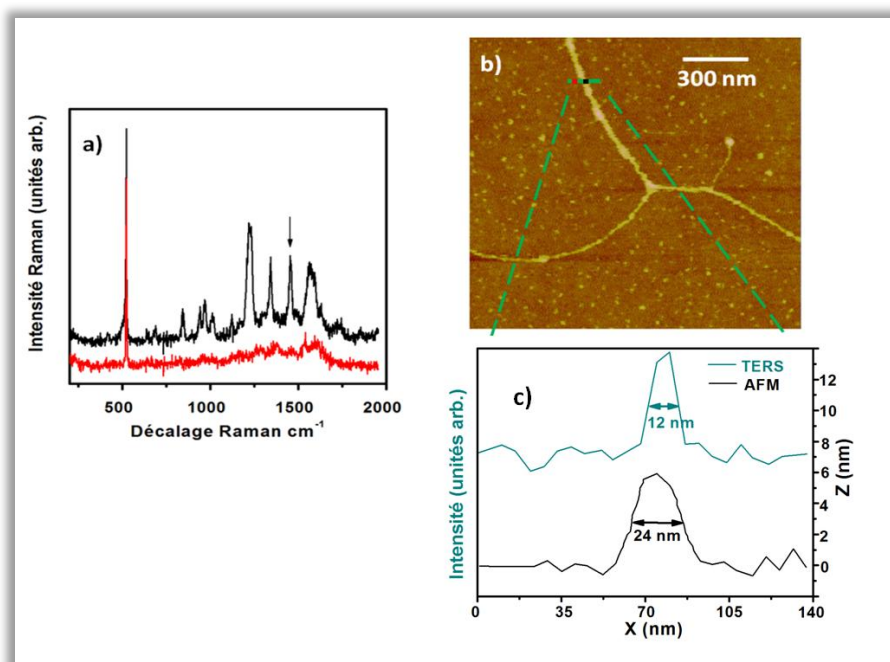


Figure 19 a) Spectres Raman correspondant aux points rouge et noir indiqués sur la figure 19b et mesurés lorsqu'une pointe métallisée se trouve en contact avec la surface de l'échantillon sur lequel des cordes d'ADN λ -phage sont peignées. b) Image AFM en mode intermittent. La ligne verte indique la ligne le long de laquelle un spectre est mesuré tous les 4 nm. c) Profil AFM (noir) et profil TERS (vert) obtenu en collectant un point tous les 4 nm le long de la ligne verte indiquée en figure 19b. Le profil Raman a été déterminé en intégrant l'intensité du pic centré à 1452 cm^{-1} . (Pointe SD-FM-SiN (SiN+ 15 nm Ag), $\lambda_{exc} = 514,5\text{ nm}$, $10\mu\text{W}$, O.N.=1,4, mode laser radial, acquisition de 10s/pt)

Le tableau 2 fournit une comparaison des modes de vibration de l'ADN λ -phage observés en Raman confocal classique et en TERS. Pour la pointe 1, un certain nombre de modes présentent des nombres d'onde décalés de plusieurs dizaines de cm^{-1} par rapport au spectre collecté en microscopie Raman usuelle. En revanche, pour la pointe 2, bon nombre de modes sont retrouvés à des valeurs très proches de celles relevées en microscopie Raman non exaltée. C'est le cas des modes centrés à 764, 895, 1061, 1186, 1243 et 1332 cm^{-1} . En particulier, le mode à 764 cm^{-1} est très proche du marqueur de l'ADN situé à 767 cm^{-1} qui est attribué à une déformation NH_2 (voir section 1.2.3 de ce chapitre). Cela suggère que l'exaltation n'a probablement pas la même origine dans ces deux cas. Alors qu'elle doit être largement due à un

effet d'origine électromagnétique (plasmonique ou paratonnerre) dans le cas de la pointe 2, une forte exaltation chimique doit être présente pour la pointe 1. En effet, il est connu qu'une exaltation de type chimique est susceptible d'affecter fortement l'intensité et le nombre d'onde des modes de vibration Raman. En particulier, des décalages spectraux de plusieurs dizaines de cm^{-1} ont été observés en réalisant des expériences TERS sur des cristaux d'adénine.^[49] Cette observation implique que la formation d'isomères Ag-ADN doit être facilitée par rapport à celle d'isomères Au-ADN. Toutefois, de plus amples études à ce sujet sont certainement nécessaires pour conclure de façon certaine.

Tableau 2 Comparaison des modes de vibration observés en TERS et des modes de vibration observée en microscopie Raman classique (voir tableau 1 en section 1.2.3 de ce chapitre) pour deux pointes PPP-NCST recouvertes de 15 nm d'Ag (pte 1) et 20 nm d'Ag et 5 nm d'Au (pte 2), respectivement. Notons que des épaisseurs d'argent de 10 nm sur d'autres pointes ont également permis d'observer des exaltations du signal Raman. L'étude a été effectuée sous irradiation à $\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$ à la puissance de $5 \mu\text{W}$ pour un mode laser radial.

Modes de vibration	Raman	TERS pte 1	TERS pte 2
$\nu_{\text{PO}_4\text{C}_2}$	418		
$\delta_{\text{C-C}}$	524		587
δ_{OH}	613		
Respiration Guanine	-		660
ν_{NH_2}	767		764
phosphodiester	-	844	840
$\nu_{\text{C-C}}$	899		895
$\nu_{\text{C-N}}$	1064	970	1061
	1138	1010	1090
	1189	1222	1186
	1249		1243
	1287		
$\nu_{\text{C-O}}$	1332	1341	1332

δ_{CH_2}	1403		
δ_{NH_2}	1466	1452	1483
$\nu_{\text{C=O}}$	1604	1560	1560

3. Conclusion

La synthèse d'un système composé d'ADNs de longueur micrométrique adsorbés sur des feuillets de GO a été présentée. La caractérisation des produits intermédiaires a été réalisée par spectroscopie Raman, d'absorption UV-visible, par AFM et KFM. Dans un second temps, les feuillets de GO et des cordes d'ADN ont été caractérisées par couplage AFM/Raman et TERS. Bien que les résultats TERS paraissent insatisfaisants en ce qui concerne l'étude du GO, une exaltation Raman par effet de pointe a clairement été mise en évidence lors de l'étude de l'ADN. Une résolution spatiale latérale de l'ordre du rayon de courbure de l'apex de la pointe métallisée a pu être atteinte. Notre objectif initial était d'étudier l'effet d'exaltation additionnel induit par le GO sur l'ADN mais nos études sur ce sujet n'ont pas permis d'en observer. Notons qu'il aurait pu être à priori intéressant d'étudier également un système à base de GO et d'ADN. Toutefois, la préparation est alors plus délicate car le GO est insoluble en milieu aqueux, ce qui implique sa précipitation et agrégation au moment de la réduction du GO dans l'eau et rend difficile l'obtention de feuillets bien plats. L'accroche potentielle des ADNs sur les feuillets est alors rendue plus aléatoire. En outre, la difficulté pour obtenir des spectres TERS fiables pour le GO nous a incités à travailler plutôt sur l'ADN que sur le GO.

¹ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, « Electric field effect in atomically thin carbon films », *Science* **306**, 666-669 (2004)

² K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.* **146**, 351–355 (2008)

³ A.A. Balandin, S. Ghosh, W.Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, « Superior thermal conductivity of single-layer graphene », *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008)

-
- ⁴ G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, « Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material », *Nat. Nanotechnol.* **3**, 270-274 (2008)
- ⁵ F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari, « Graphene photonics and optoelectronics », *Nat. Photon.* **4**, 611-622, (2010)
- ⁶ Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, « 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene », *Science* **327**, 662 (2010)
- ⁷ L. Fabris, M. Dante, G. Braun, S.J. Lee, N.O. Reich, M. Moskovits, T.Q. Nguyen, G.C. Bazan, « A heterogeneous PNA-based SERS method for DNA detection », *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6086 (2007)
- ⁸ A. Barhoumi, D. Zhang, F. Tam, N.J. Halas, « Surface-enhanced Raman spectroscopy of DNA », *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5523-5529 (2008)
- ⁹ X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M.S. Dresselhaus, J. Zhang, Z. Liu, « Can Graphene be used as a Substrate for Raman Enhancement? », *Nano Lett.* **10**, 553-561 (2010).
- ¹⁰ X. Yu, H. Cai, W. Zhang, X. Li, N. Pan, Y. Luo, X. Wang, J.G. Hou, « Tuning chemical enhancement of SERS by controlling the chemical reduction of graphene oxide nanosheets », *ACS Nano* **5**, 952-958 (2011)
- ¹¹ P.N. First, W.A. de Heer, T. Seyller, C. Berger, J.A. Stroscio, J.S. Moon, « Epitaxial graphenes on silicon carbide », *MRS Bulletin* **35**, 296-305 (2010)
- ¹² K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, « Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes », *Nature* **457**, 706-710 (2009)
- ¹³ S. Huh, J. Park, Y.S. Kim, K.S. Kim, B.H. Hong, J.M. Nam, « UV/Ozone-oxidized large-scale graphene platform with large chemical enhancement in surface-enhanced Raman scattering », *ACS Nano* **5**, 9799- 9806 (2011)

-
- ¹⁴ X.F. Gao, J. Jang, S. Nagase, « Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design » *J. Phys. Chem. C* **114**, 832-842 (2010)
- ¹⁵ H.Y. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, « A new structural model for graphite oxide », *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53–56 (1998)
- ¹⁶ W.S. Hummers, R.E. Offeman, « Preparation of graphitic oxide » , *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958)
- ¹⁷ D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z.Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, « Improved Synthesis of Graphene Oxide », *ACS Nano* **4**, 4806-4814 (2010)
- ¹⁸ M.J. Matthews, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M. Endo, « Origin of dispersive effects of the Raman *D* band in carbon materials », *Phys. Rev. B* **59**, 6585-6588 (1999).
- ¹⁹ A.C. Ferrari, J. Robertson, « Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon », *Phys. Rev. B* **64**, 075414 (2001)
- ²⁰ D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr., R.S. Ruoff, « Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy», *Carbon* **47**, 145–152 (2009)
- ²¹ D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, « Preparation and characterization of graphene oxide paper » *Nature* **448**, 457-460 (2007).
- ²² Y.W. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, A. Velamakanni, R.D. Piner, R.S. Ruoff, « Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors » *Carbon* **48**, 2118–2122 (2010)
- ²³ T.Y. Zhang, D. Zhang « Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication » *Bull. Mater. Sci.* **34**, 25–28 (2011)

-
- ²⁴ S. Pei, H.-M. Cheng, « The reduction of graphene oxide », *Carbon* **50**, 3210-3228 (2012).
- ²⁵ O. Fellahi, M.R. Das, Y. Coffinier, S. Szunerits, T. Hadjersi, M. Maamache, R. Boukherroub, « Silicon nanowire arrays-induced graphene oxide reduction under UV irradiation » *Nanoscale* **3**, 4662-4669 (2011)
- ²⁶ N. Megouda, Y. Coffinier, S. Szunerits, T. Hadjersi, O. ElKechai, R. Boukherroub, « Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation », *Chem. Commun.* **47**, 991-993 (2011)
- ²⁷ D.Y. Lee, Z. Khatun, J.H. Lee, Y.K. Lee, I. In, « Blood compatible graphene/heparin conjugate through noncovalent chemistry » *Biomacromolecules* **12**, 336–341 (2011)
- ²⁸ S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, « Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide », *Carbon* **45**, 1558–1565 (2007)
- ²⁹ S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, « Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide » *Carbon* **49**, 3019 – 3023 (2011)
- ³⁰ F. Sanger, A.R. Coulson, G.F. Hong, D.F. Hill, G.B. Petersen, « Nucleotide sequence of bacteriophage λ DNA », *J. Mol. Biol.* **162**, 729-773 (1982)
- ³¹ T. Heim, « Transport électronique dans l'ADN » *Université des sciences et techniques Lille 1*, (2002)
- ³² J.-F. Allemand, D. Bensimon, L. Jullien, A. Bensimon, and V. Croquette « pH-Dependent Specific Binding and Combing of DNA » *Biophysical Journal* **73**, 2064-2070 (1997)
- ³³ M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe, « Kelvin probe force microscopy », *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921-2923 (1991)

-
- ³⁴ K.J. Kwak, S. Yoda, M. Fujihira, « Observation of stretched single DNA molecules by Kelvin probe force microscopy », *Appl. Surf. Sci.* **210**, 73–78 (2003)
- ³⁵ R.L. Frost., J.T. Klopogge, « Raman spectroscopy of the acetates of sodium, potassium and magnesium at liquid nitrogen temperature », *J. Mol. Struct.* **526**, 131–141 (2000)
- ³⁶ D. Serban, J.M. Benevides, G.J. Thomas, « DNA Secondary Structure and Raman Markers of Supercoiling in Escherichia coli Plasmid pUC19 », *Biochemistry* **41**, 847-853 (2002)
- ³⁷ R. Treffer, X.M. Lin, E. Bailo, T. Deckert-Gaudig, V. Deckert, « Distinction of nucleobases – a tip enhanced Raman approach », *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 628-637 (2011)
- ³⁸ E. Faulques, D.L. Perry, S. Lott, J.D. Zubkowski, E.J. Valente, *Spectrochimica Acta Part A* **54**, 869-878 (1998).
- ³⁹ J. Coates, “Interpretation of infrared spectra, a practical approach”, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 10815-10837 (2000)
- ⁴⁰ T.J. Thamann, R.C. Lord, A.H.J. Wang, A. Rich, « The high salt form of poly(dG-dC).poly(dG-dC) is left-handed Z-DNA: Raman spectra of crystals and solutions », *Nucleic Acids Res.* **9**, 5443–5457 (1981)
- ⁴¹ S.N. Kim, Z.F. Kuang, J.M. Slocik, S.E. Jones, Y. Cui, B.L. Farmer, M.C. McAlpine, R.R. Naik, « Preferential Binding of Peptides to Graphene Edges and Planes », *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14480-14883 (2011)
- ⁴² C. Vannier, B.S. Yeo, J. Melanson, R. Zenobi, « Multifunctional microscope for far-field and tip-enhanced Raman spectroscopy » *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 023104 (2006)
- ⁴³ S.J. He, K.K. Liv, S. Su, J. Yan, X.H. Mao, D.F. Wang, Y.He, L.J. Li, S.P.Song, C.H. Fan, «Graphene-Based High-Efficiency Surface-Enhanced Raman Scattering-Active Platform for Sensitive and Multiplex DNA Detection », *Anal. Chem.* **84**, 4622-4627 (2012)

-
- ⁴⁴ J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, « Nanoscale chemical imaging using top-illumination tip-enhanced Raman spectroscopy », *Nano Letters* **10**, 4514-4520 (2010)
- ⁴⁵ M. Scolari, A. Mews, N. Fu, A. Myalitsin, T. Assmus, K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, « Surface enhanced Raman scattering of carbon nanotubes decorated by individual fluorescent gold particles ». *J. Phys. Chem. C* **112**, 391-396 (2008)
- ⁴⁶ S.W. Li, X.L. Yu, G.J. Zhang, Y. Ma, J.N. Yao, B. Keita, N. Louis, H. Zhao, « Green chemical decoration of multiwalled carbon nanotubes with polyoxometalate-encapsulated gold nanoparticles: visible light photocatalytic activities », *J. Mater. Chem.* **21**, 2282-2287 (2011).
- ⁴⁷ Q.H. Wang, Z. Jin, K.K. Kim, A.J. Hilmer, G.L.C Paulus, C.J. Shih, M.H. Ham, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, M.S. Strano, « Understanding and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography », *Nat. Chem.* **4**, 724-732 (2012)
- ⁴⁸ T. Yano, P. Verma, Y. Saito, T. Ichimura, S. Kawata, « Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometres », *Nat. Photon.* **3**, 473-477 (2009)
- ⁴⁹ N. Hayazawa, H. Watanabe, Y. Saito, S. Kawata, « Towards atomic site-selective sensitivity in tip-enhanced Raman spectroscopy », *J. Chem. Phys.* **125**, 244706 (2006)

Conclusion Générale

Mon travail s'est axé sur la caractérisation de diverses nanostructures par couplage AFM/Raman et spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS). L'utilisation du couplage AFM/Raman sous lumière polarisée a permis de déterminer l'orientation, la direction de croissance et la composition chimique d'un seul nanobâtonnet de ZnO et de α -Fe₂O₃. En particulier, la présence de désordre structural dans les nanobâtonnets de ZnO a été mise en évidence. Sous excitation laser résonnante, il a été possible également d'imager des nanotubes de carbone monoparoi enrobés de polymères semiconducteurs et de démontrer l'absence de transfert de charge significatif entre le polymère et le squelette carboné du nanotube, la présence de subtils effets électroniques suite à la désolvation de ces nanohybrides et l'absence de fagots de nanotubes nuisibles pour toute interprétation spectroscopique fine. Du fait de la faible résolution spatiale latérale limitée par diffraction de la spectroscopie Raman usuelle, une étude plus poussée des nanotubes de carbone aurait gagné à être effectuée en TERS. Cela a été récemment réalisé dans le cadre du stage de Master 2 de Léonard Schué mais des travaux complémentaires sont toujours en cours.

Pour ma part, j'ai effectué des mesures en TERS sur des feuillets de graphène oxydé et des cordes d'ADN λ -phage peignées par mes soins. L'optimisation de la préparation de feuillets de graphène oxydé a été menée à bien grâce à toute une série de mesures d'absorption électronique, de diffusion Raman, AFM et KFM. Les résultats TERS suggèrent la présence de groupements (carbonyle, alcool, éther...) caractéristiques du graphène oxydé et invisibles en Raman confocal classique. Toutefois, comme ces fonctions semblent disposées aléatoirement sur les feuillets, il est difficile de conclure sur leur origine d'autant plus que ces groupements peuvent aussi être liés à la présence de contaminants organiques. En revanche, il a été possible de caractériser des cordes d'ADN avec une résolution spatiale latérale de l'ordre du rayon de courbure de l'apex de la pointe AFM métallisée. La signature spectrale TERS était effectivement spatialement corrélée à l'image AFM et des marqueurs spectraux de l'ADN ont pu être identifiés malgré la variation des modes exaltés en fonction du type de pointe choisi, peut-être du fait de l'intervention d'un mécanisme chimique dans le processus d'exaltation Raman.

Les travaux en TERS présentés dans ce manuscrit de thèse font parti des premiers à avoir été obtenus au sein du groupe de spectroscopie moléculaire. De nombreuses études complémentaires sont probablement nécessaires pour extraire des informations spectrales plus reproductibles et atteindre une description nanométrique fine d'objets originaux. En particulier, modifier les caractéristiques du dépôt métallique (nature, épaisseur, granulométrie) et de la couche diélectrique intercalée, éventuellement, entre la pointe AFM et la couche métallique doit permettre de modifier la position de la résonance plasmon résultante et d'optimiser, par voie de conséquence, l'effet d'exaltation Raman. Tout un champ d'investigation s'ouvre désormais. Un des objectifs principaux de cette thèse était d'arriver à obtenir la preuve de la survenue d'un effet TERS via l'observation d'une exaltation Raman et d'une amélioration significative de la résolution spatiale latérale optique. En ce sens, il a été atteint puisque plus de 60% de nos pointes métallisées ont présenté un effet d'exaltation même s'il demeurait assez variable et parfois inutilisable à cause de pollutions de pointe.

Malgré l'intérêt indéniable de la technique TERS pour l'étude de nanostructures, il est bon de rappeler que cette technique assure, par essence, une analyse surfacique sur une profondeur de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, pour l'étude de nanosystèmes de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur, des mesures par couplage AFM/Raman sondant le massif peuvent s'avérer fort salutaires, de manière à distinguer les propriétés de volume des propriétés de surface. Couplage AFM/Raman et TERS sont donc deux techniques complémentaires qui devraient montrer tout leur intérêt pour la caractérisation de nanostructures dans les années à venir.

Annexes

Annexe 1 : Eléments optiques du spectromètre HR 800

Plusieurs types de filtres sont utilisés. Les **filtres densité** permettent de réduire la puissance laser au niveau de l'échantillon irradié afin d'éviter toute dégradation. L'intensité I_{Dn} en sortie d'un filtre densité D_n vérifie la loi $I_{Dn} = I_{source} / 10^n$, où I_{source} est l'intensité en sortie du laser. Notre spectromètre dispose des filtres tels que $n = 0, 0,3, 0,6, 1, 2, 3, 4$. Le **filtre interférentiel** est un filtre obtenu par dépôt sous vide de couches minces de divers matériaux (oxydes notamment) sur une lame de verre. Ces couches produisent des interférences constructives (laissent passer la lumière) pour certaines longueurs d'onde excitatrices et destructives (bloquent la lumière) pour d'autres. Dans notre cas, ce filtre est choisi en fonction de la longueur d'onde laser d'excitation, de telle sorte que sa bande passante soit suffisamment réduite pour éliminer les raies parasites comme les raies plasma du laser. Le **filtre Notch** (ou filtre coupe-bande) réfléchit la diffusion Rayleigh intense tout en transmettant le signal Raman diffusé par l'échantillon. Du fait de l'extension spectrale de la raie Rayleigh résiduelle et de la bande de coupure du filtre, les raies Raman situées en dessous de 100 cm^{-1} ne sont cependant pas observables. Notons que des filtres *Edge* (passe-haut) conduisant à une coupure spectrale abrupte peuvent également être utilisés à la place des filtres *Notch*.

Le **trou confocal** est un diaphragme de taille réglable (0 à $1000\mu\text{m}$) placé entre le filtre *Notch* et le monochromateur. Sur la *figure A1*, deux faisceaux lumineux sont représentés. Le faisceau orange est associé au signal diffusé par la partie de l'échantillon située dans le plan focal objet de l'objectif alors que le faisceau bleu provient d'une zone plus profonde. Au niveau du trou confocal, il est clair par construction que le faisceau orange passe alors que le faisceau bleu est bloqué. Cette élimination des faisceaux émergeant hors du plan focal permet d'améliorer la résolution axiale (selon l'axe optique z de l'objectif) d'ordre micrométrique. Notons que le déplacement de l'échantillon dans le plan focal objet du microscope permet ainsi d'effectuer son étude en profondeur.

Le monochromateur est composé de deux éléments clés, à savoir un réseau en réflexion et une fente d'entrée. Le **réseau en réflexion** permet la décomposition du faisceau lumineux diffusé à analyser suivant la loi :

$$n \sin(r) + n \sin(i) = m \lambda/a,$$

où n est l'indice de réfraction du milieu de propagation de l'onde incidente frappant le réseau, i est l'angle d'incidence, r est l'angle de réflexion pour lequel se produit une interférence constructive, λ la longueur d'onde incidente, a le pas du réseau et m un nombre entier. Nous avons utilisé trois réseaux contenant 1800 traits/mm, 600 traits/mm et 150 traits/mm. Plus le réseau contient de traits par millimètre, plus son pas sera faible et plus la résolution spectrale sera accrue et l'intensité du signal collecté au niveau du détecteur réduite (proportionnellement au nombre de traits/mm). Notons que le spectromètre est optimisé pour travailler avec une **fente d'entrée** de 100 μm pour laquelle il n'y a pas de perte de photons.

En plus du laser excitateur Ar^+/Kr^+ , le spectromètre est équipé également d'une diode laser continue [classe 3B] émettant dans le rouge et permettant de vérifier son alignement interne.

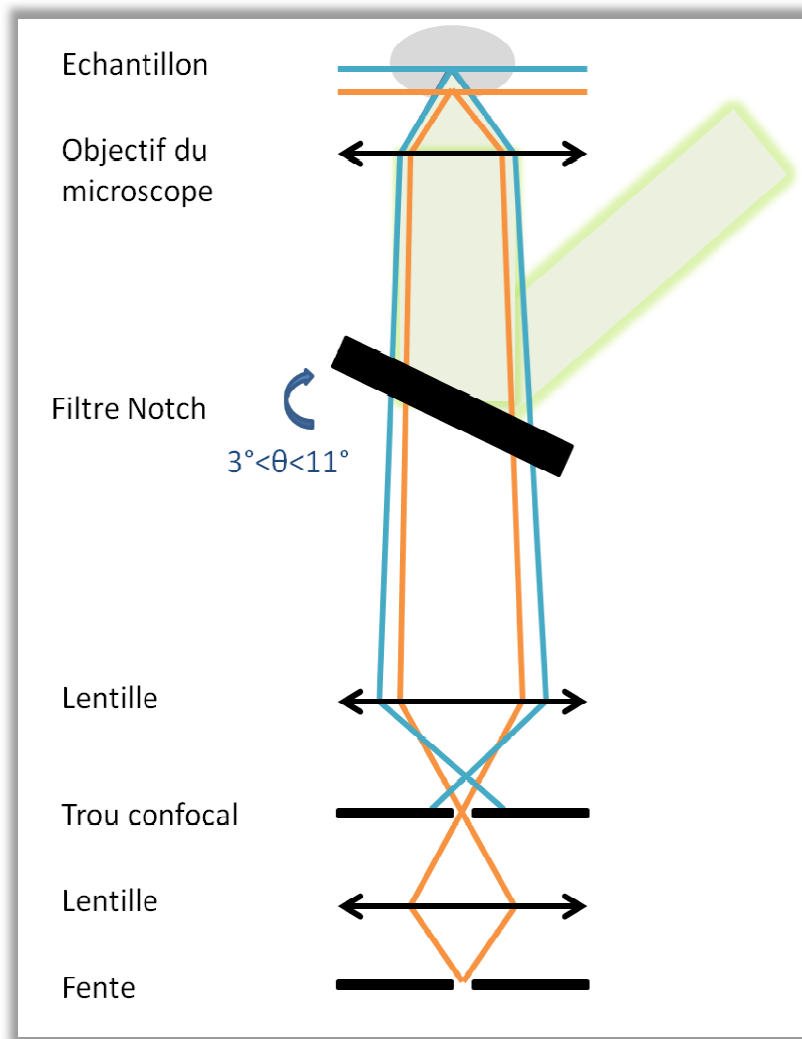


Figure A1 Schéma de principe du rôle du trou confocal où les deux faisceaux diffusés (bleu et orange) correspondent à deux plans focaux différents de l'échantillon.

Annexe 2 : Pulvérisation cathodique

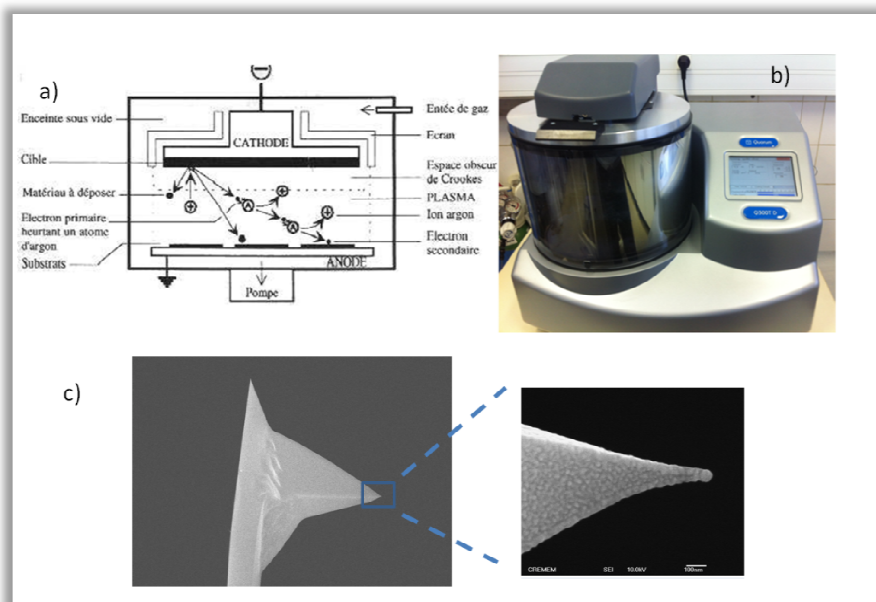


Figure A2 a) un schéma explicatif du principe de la pulvérisation cathodique b) Le pulvérisateur Quorum (Q300T D) c) images MEB d'une pointe PPP-NCST + 50 nm d'Ag

Une fois le vide poussé est créé dans l'enceinte du métalliseur ($< 10^{-5}$ mbar), l'argon sera injecté automatiquement. La pression est maintenue à 10^{-2} mbar et soumise à une différence de potentiel importante (> 600 V). Le choc d'un électron sur un atome d'argon ionise le gaz avec une production d'un électron. Etant donné la faible mobilité des ions par rapport aux électrons, une grande partie du potentiel électrique appliqué entre l'anode et la cathode est consommée dans l'espace obscur de Crookes au voisinage de la cathode. L'épaisseur de celui-ci varie de 1 à 4 cm selon la pression et la densité de courant. Par conséquent, un champ électrique important règne dans cette région de telle sorte que les ions allant du plasma vers la cathode s'y trouvent fortement accélérés et vont arracher mécaniquement les atomes de la cible métallique. La distance anode/cathode doit être suffisamment grande par rapport au libre parcours moyen des électrons. Les atomes de la cible concernée (or ou argent) se déposeront sur le substrat (lamelle de verre ou pointe AFM). Pour une épaisseur de 30 nm d'Ag on voit que le dépôt métallique devient homogène (figure A2 c).

Le TF (*Tooling Factor*) est un paramètre qui dépend de la taille de l'enceinte, du courant imposé. On peut le modifier jusqu'à obtenir une épaisseur du métal mesurée égale à l'épaisseur attendue. Pour la cible en argent on a trouvé le $TF=2,73$; pour la cible en or $TF=2,18$.