

## Les métamatériaux auto-assemblés

### Le concept de métamatériau

Les métamatériaux, ces matériaux aux propriétés étranges, sont issus d'une proposition théorique d'un physicien soviétique, Victor Veselago, datant des années 1960 [1]. Les premières réalisations expérimentales, obtenues à l'orée du XXI<sup>e</sup> siècle, ont ensuite lancé un domaine de recherche fécond. Mais que sont ces métamatériaux ? Ce sont des matériaux dont on attend des propriétés « au-delà » de l'éventail des possibilités observées dans la nature, par exemple un indice de réfraction optique de signe négatif ou des effets de magnétisme artificiel, la déviation d'ondes autour d'un objet pour le camoufler (ce qui a été évoqué très exagérément comme « la cape d'invisibilité d'Harry Potter » dans les médias grand public), ou encore l'obtention de lentilles ultra-plates ou hyper-résolues (capables de dépasser la limite de diffraction, réputée infranchissable en optique classique). Ces idées se généralisent à d'autres types d'ondes, acoustiques, sismiques, thermiques... Dans un matériau naturel, les propriétés optiques émanent des atomes et molécules du milieu, ainsi que de leur arrangement cristallin. Le secret des métamatériaux est de remplir le milieu de « méta-atomes », c'est-à-dire de nano-objets spécifiquement conçus pour interagir de manière originale avec la lumière incidente. Pour que la lumière perçoive en s'y propageant un milieu homogène (processus dit « d'homogénéisation » du matériau), il faut que ces nano-objets soient bien plus petits que la longueur d'onde, et donc ne dépassent pas quelques dizaines de nanomètres de taille pour opérer dans le domaine du visible.

### Les métamatériaux auto-assemblés

Deux approches sont alors possibles pour relever ce défi, inaccessible il y a encore trente ans. La première, dite « top-down », implique l'utilisation de techniques comme la lithographie nanométrique, ou la nanogravure par faisceau d'électrons ou d'ions, pour sculpter les méta-atomes et leur structure interne à l'échelle requise. Ces techniques très performantes ont permis d'obtenir de rapides et retentissants succès de recherche [2], mais nécessitent des installations coûteuses (machines et salles blanches) ne permettant pas une fabrication à grande échelle. De plus, elles ne permettent pas aisément d'assembler des structures tridimensionnelles. La seconde approche pour la fabrication de métamatériaux, dite « bottom-up », sera plus familière à nos lecteurs, car elle fait appel à des techniques de chimie colloïdale et d'auto-assemblage [3,4]. Cette fois, les méta-atomes sont formés par des nanoparticules de structure plus ou moins complexe, synthétisées en solution. Pour obtenir des effets aussi marqués que possible, on recourt souvent à des particules plasmoniques, c'est-à-dire comprenant des inclusions métalliques d'or ou d'argent, dont les électrons libres peuvent entrer en forte résonance avec le champ électromagnétique de la lumière. On peut aussi mettre à profit des résonances de Mie, qui sont elles obtenues préférentiellement avec des matériaux diélectriques de grande constante diélectrique dans le domaine visible, comme le silicium. Les nano-objets ainsi fabriqués sont de nature et de structures variées, selon la fonction désirée : nanoparticules cœur-écorce, « framboises plasmoniques », dodécapodes, clusters denses, etc. Une fois synthétisés, ces « méta-atomes » peuvent être ensuite organisés en trois dimensions dans une matrice-hôte par des méthodes d'auto-assemblage pour obtenir le métamatériau lui-même. L'auto-assemblage désigne la propension de nombreux systèmes physico-chimiques (tensioactifs, cristaux liquides, copolymères à blocs...) à s'organiser spontanément sous l'effet de forces d'interactions internes, en cherchant à minimiser leur

énergie libre. On peut aussi avoir recours à des méthodes semi-dirigées, dans lesquelles un champ, ou une contrainte hydrodynamique, peuvent forcer l'arrangement du système. D'ailleurs, un agencement ordonné n'est pas systématiquement nécessaire, l'expérience montrant que dans un certain nombre de cas, les propriétés attendues émergent même si la structure finale est désordonnée. C'est cette voie « bottom-up » d'obtention de métamatériaux auto-assemblés qui est explorée au Centre de recherche Paul Pascal (UMR 5031, CNRS/Université de Bordeaux) depuis un certain nombre d'années, en étroite collaboration avec plusieurs laboratoires bordelais (LOF, ICMCB, I2M...) et internationaux. Sur ces sujets, comme souvent en recherche, une vaste palette de compétences complémentaires est nécessaire pour mener les études à bien : design par théorie électromagnétique et simulations numériques, expertise en synthèse chimique, maîtrise de la physico-chimie des auto-assemblages, techniques de caractérisation diverses, mesures des propriétés optiques, etc.

### Métamatériaux optiques

Nous présentons deux réalisations intéressantes de métamatériaux électromagnétiques opérant dans le domaine de l'optique. Dans le premier exemple (figure 1a), des nanoparticules en forme de « framboises plasmoniques » [5] ont été synthétisées en solution en agrégeant des nanoparticules « satellites » d'argent de 25 nm autour d'une grosse particule centrale de silice à l'aide d'interactions électrostatiques contrôlées (en adsorbant un polyélectrolyte positif sur la silice et des ligands négatifs sur les nanoparticules). Puis ces framboises ont été concentrées et assemblées en un « cake » dense tridimensionnel par une méthode d'accumulation progressive dans

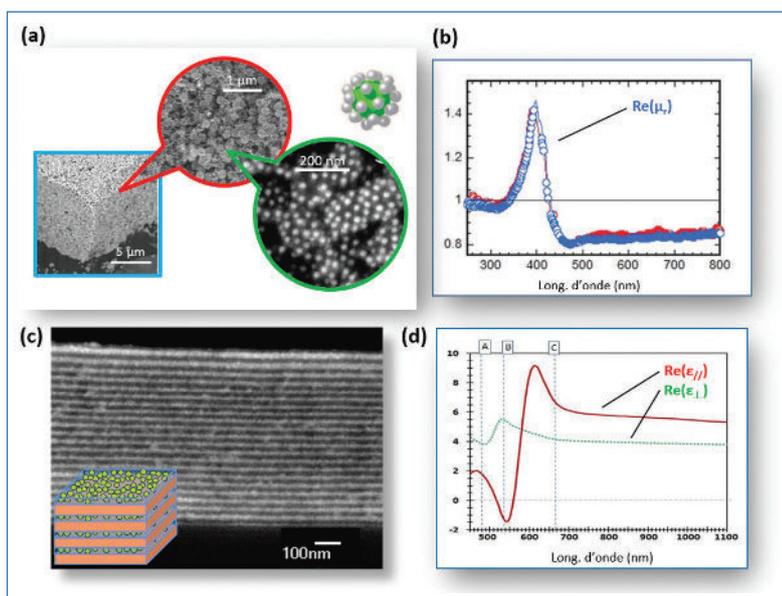


Figure 1 - Exemples de métamatériaux optiques. (a) Métamatériau formé par empilement dense de « framboises plasmoniques », imagé en microscopie électronique à plusieurs grossissements [5]. (b) Mesures de la perméabilité magnétique relative  $\mu_r$ , différant de l'unité dans la gamme visible (démonstration de magnétisme artificiel) [5]. (c) Métamatériau par empilement lamellaire de copolymères diblocs dont une phase est chargée en nanosphères d'or [6] : schéma de principe et réalisation expérimentale imagée en microscopie électronique (les lamelles claires contiennent les nanoparticules). (d) Mesure par ellipsométrie des permittivités électriques relatives, parallèlement ( $\epsilon_{||}$ ) et perpendiculairement ( $\epsilon_{\perp}$ ) aux lamelles du matériau [6]. Autour de 550 nm (repère B), on constate que ces permittivités ont des signes opposés, avec  $\text{Re}(\epsilon_{||}) < 0$  et  $\text{Re}(\epsilon_{\perp}) > 0$  (propriété d'hyperbolicité).

une puce microfluidique permettant une évaporation contrôlée, un peu comme les particules de café qui s'accumulent au bord d'une tache de café qui sèche. Ce cake a ensuite été analysé par une technique d'ellipsométrie spectroscopique, qui analyse les variations de la polarisation de la lumière lorsqu'elle se réfléchit à la surface du matériau. Il a été alors mesuré que ce matériau inédit exhibait du magnétisme artificiel, c'est-à-dire une perméabilité magnétique différente de l'unité (figure 1b), cela alors qu'aucun des composants du matériau n'est individuellement magnétique (le magnétisme naturel aux fréquences optiques n'existant pas). Cet effet original provient ici des couplages entre les satellites des framboises, qui créent des nano-boucles de courant lorsqu'elles sont excitées par la lumière, et donc une réponse de type magnétique.

Une autre réalisation originale est celle de « matériaux hyperboliques », obtenus par l'auto-assemblage de copolymères diblocs de polystyrène (PS) et poly-2-vinylpyridine (P2VP) en phase lamellaire sur une surface de silicium [6] : la phase P2VP est enrichie en sels d'or, que l'on réduit en or métal. Des nanoparticules d'or plasmoniques poussent alors *in situ* au sein des lamelles de P2VP, sans altération de la structure lamellaire. On obtient au final une sorte de mille-feuilles hybride (figure 1c) aux propriétés tout à fait inédites : dans le plan des lamelles, le matériau possède une permittivité négative (métallique), tandis que dans la direction perpendiculaire, la permittivité est positive (diélectrique, figure 1d). Du point de vue ondulatoire, un tel matériau (dit hyperbolique en raison de la forme de sa fonction de dispersion) possède la capacité remarquable de propager certains modes électromagnétiques qui sont habituellement évanescents car situés au-delà de la limite de diffraction. Or les modes ainsi préservés sont porteurs des détails les plus fins d'une image : en intercalant une lamelle d'un matériau hyperbolique entre un microscope optique usuel et un objet à imager, il a été démontré qu'on parvient à obtenir de cet objet des images de résolution supérieure aux dispositifs optiques classiques [7].

## Métamatériaux acoustiques

Les mêmes idées générales peuvent être appliquées pour produire des métamatériaux opérant dans le domaine des ondes acoustiques. Les recherches menées à Bordeaux ont été centrées sur les fréquences ultrasonores (utilisées en échographie, en contrôle non-destructif, en technologie sonar...). Les échelles de taille associées étant plus grandes qu'en optique, on utilise ici des résonateurs de Mie de quelques centaines de microns. Afin de se placer dans les conditions requises pour l'homogénéisation, les matériaux formant les résonateurs doivent avoir une vitesse du son aussi faible que possible : les matériaux poreux, en particulier les mousses solides de type polyHIPE (pour *polymerized High Internal Phase Emulsion*), sont d'excellents candidats. Par exemple, une première émulsion inverse concentrée de gouttelettes d'eau dans une huile silicone est formée [8] ; puis cette émulsion, dont la phase continue est hydrophobe, est elle-même mélangée à un fluide porteur comme le glycérol (hydrophile), ce qui forme une double émulsion (eau/silicone/glycérol) de grosses gouttes d'huile silicone (contenant toujours les petites gouttelettes d'eau précédentes) dispersées dans le glycérol. La partie silicone est ensuite réticulée en PDMS (poly-diméthylsiloxane) par passage sous UV, afin de rigidifier l'intérieur des gouttes de silicone. Enfin, la phase aqueuse interne est progressivement extraite et remplacée par de l'air, par exemple par un procédé super-critique pour éviter que les contraintes mécaniques dues à la capillarité n'effondrent la structure. On obtient *in fine* une dispersion de sphères de PDMS présentant une forte porosité interne (figure 2a), dont les propriétés de résonance engendrent un métamatériau acoustique ultrasonore d'indice acoustique négatif (figure 2b) [9].

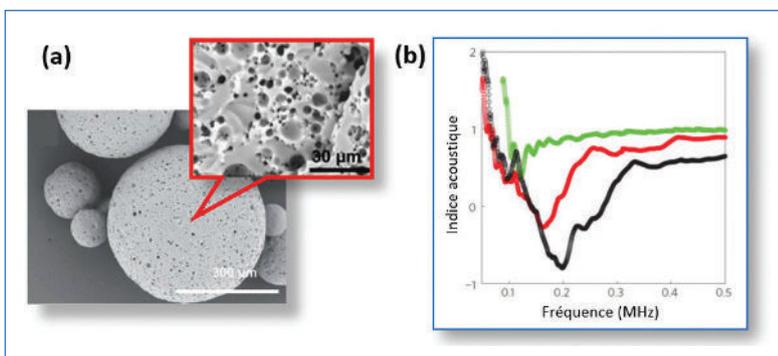


Figure 2 - Exemple de métamatériau acoustique. (a) Clichés de microscopie électronique de résonateurs acoustiques, sous forme de sphères de PDMS de quelques centaines de microns dont la structure interne est micro-poreuse (pores de quelques microns) [8]. (b) Mesure de l'indice acoustique du métamatériau en fonction de la fréquence. Les courbes rouge et noire (structures concentrées en résonateurs poreux, avec des fractions volumiques respectives d'environ 15 % et 20 %) présentent des remarquables bandes spectrales d'indice négatif, tandis que la courbe verte (structure très diluée en résonateurs, avec une fraction volumique d'environ 0,2 %) garde un indice positif usuel sur l'ensemble du spectre [9].

Par cette méthode ou d'autres apparentées, les équipes bordelaises ont aussi pu produire des lentilles acoustiques plates (dont l'épaisseur est égale à une fraction de la longueur d'onde) [10], ou encore des isolants acoustiques ultrasonores bien plus absorbants que les matériaux phoniques habituels [8].

## Au-delà des métamatériaux... les métasurfaces !

Nous concluons en mentionnant qu'outre l'exploration des métamatériaux tridimensionnels, un autre volet de recherche tout aussi actif est celui des métasurfaces auto-assemblées. Dans ce cas, on ne cherche plus à obtenir des matériaux modifiant de manière inhabituelle des ondes se propageant dans leur volume ; on souhaite au contraire être capable d'agir sur une onde de manière quasi-discontinue lorsqu'elle traverse, ou se réfléchit sur, une simple surface décorée par des résonateurs spécialement conçus. Ceci ouvre des perspectives inédites de dispositifs optiques ou acoustiques ultra-fins (c'est-à-dire fortement sub-longueur d'onde), facilement miniaturisables.

Les métamatériaux et métasurfaces sont la preuve que l'optique et l'acoustique, parfois considérées comme des sciences vieillissantes, font en réalité preuve d'une surprenante vitalité au contact des avancées récentes des nanosciences et des matériaux composites !

- [1] V. Veselago, The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of  $\epsilon$  and  $\mu$ , *Sov. Phys. Uspekhi*, **1968**, *10*, p. 509-514.
- [2] C.M. Soukoulis, M. Wegener, Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials, *Nature Photonics*, **2011**, *5*, p. 523-530.
- [3] A. Baron *et al.*, Bottom-up nanocolloidal metamaterials and metasurfaces at optical frequencies, *C. R. Physique*, **2020**, *21*, p. 443-465.
- [4] A. Aradian *et al.*, The bottom-up approach toward artificial optical magnetism in metastructures, in *Hybrid Flatland Structures* (dir. R. Caputo, G.E. Lio), AIP Publishing, **2021**.
- [5] S. Gomez-Graña *et al.*, Hierarchical self-assembly of a bulk metamaterial enables isotropic magnetic permeability at optical frequencies, *Mater. Horiz.*, **2016**, *3*, p. 596-601.
- [6] X. Wang *et al.*, Hyperbolic-by-design self-assembled metamaterial based on block copolymers lamellar phases, *Opt. Laser Tech.*, **2017**, *88*, p. 85-95.
- [7] Z. Liu *et al.*, Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects, *Science*, **2007**, *315*, p. 1686.
- [8] R. Poupart *et al.*, Elaboration of soft porous ultrasound insulators, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, p. 41946-53.
- [9] T. Brunet *et al.*, Soft 3D acoustic metamaterial with negative index, *Nature Mater.*, **2015**, *14*, p. 384-388.
- [10] Y. Jin *et al.*, Flat acoustics with soft gradient-index metasurfaces, *Nature Comm.*, **2019**, *10*, art. 143.

Cette fiche a été préparée par **Ashod ARADIAN** (ashod.aradian@crpp.cnrs.fr), chercheur CNRS au sein de l'équipe Méta-atomes, métamatériaux, métasurfaces du Centre de recherche Paul Pascal, UMR 5031, CNRS/Université de Bordeaux.

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).