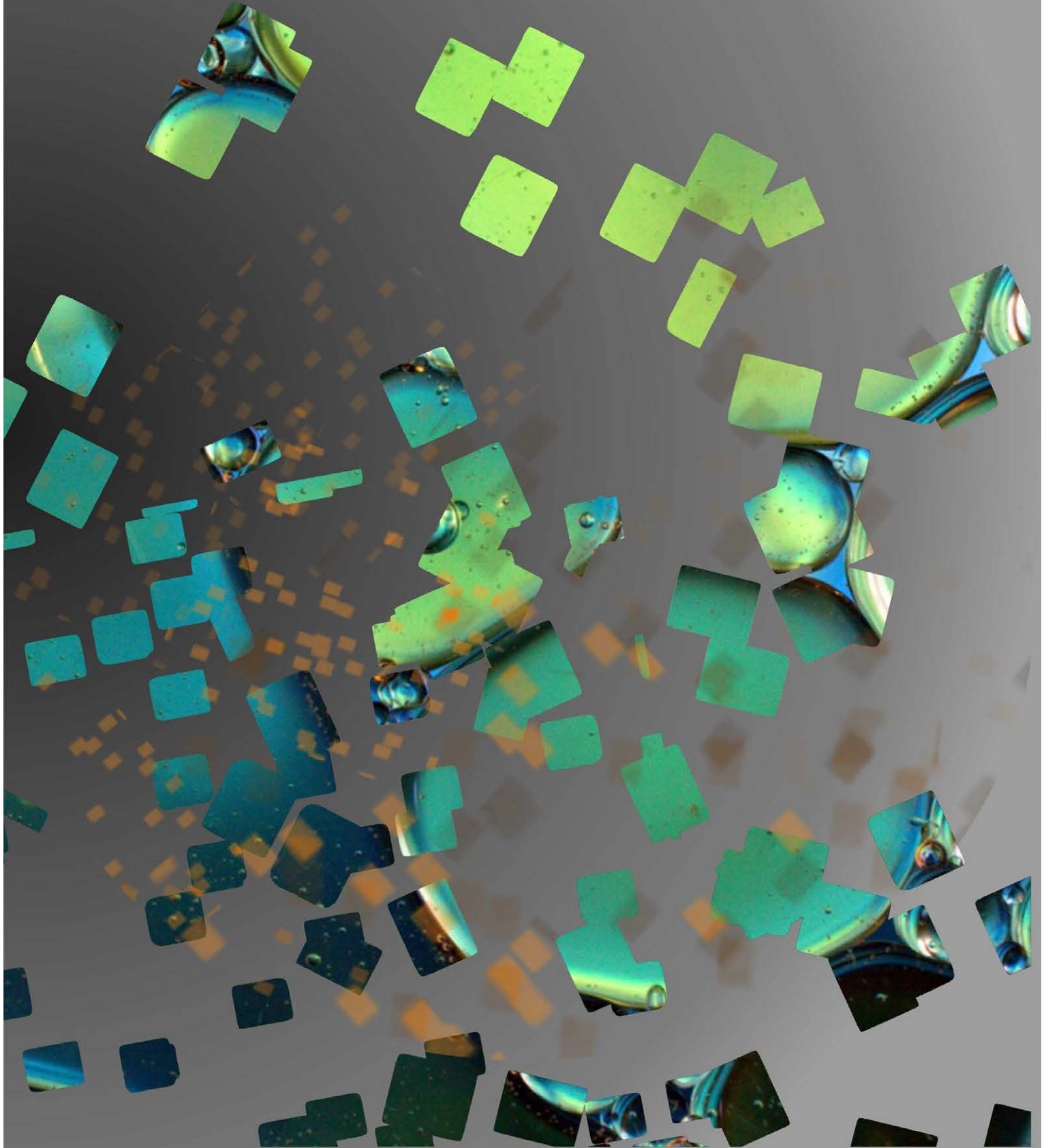


Systèmes et Structures Nanométriques :
Propriétés Optiques, Electroniques et Magnétiques – S2N



Systèmes et Structures Nanométriques : Propriétés Optiques, Electroniques et Magnétiques – S2N

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s) : H. Kachkachi (PR UPVD)

Permanents : N. Barros (MCF UPVD), R. Bastardis (MCF UPVD), F. Vernay (MCF UPVD), D. Schmool (PR UPVD), J. L. Déjardin (PR Emérite UPVD).

Non permanents :

Doctorants :

(1) thèses soutenues : Z. Sabsabi (date soutenance : 13/12/2013)

(2) thèses en cours : E. Nadal (date début : 01/10/2014).

Mots clés

Nanostructures, nanomagnétisme, électrodynamique, phénomènes de transport, conversion de l'énergie

Les thèmes

Interaction lumière – matière nanostructurée, rôle du magnétisme

Phénomènes de transport, conversion et transfert d'énergie

Les collaborations

Nationales

- J. Laverdant (ILM, Lyon), M. Respaud (LPCNO, INSA, Toulouse), I. Lisiecki (MONARIS, UPMC, Paris), Ph. Ben-Abdallah (Lab. Charles Fabry, Institut d'Optique, Paris), N. Guihéry (LCPS, Toulouse), G. de Loubens (IRAMIS, CEA, Saclay), S. Bégin-Colin, B. Pichon (IPCMS, Strasbourg), Ph. Cristol, Y. Cuminal (IES, Montpellier), N. Keller (GEMAC, Univ. de Versailles).

Internationales

- D. Garanin (Lehman College, New York, USA), G. Singh (Dept. Materials Science and Engineering, NTNU, Trondheim, Norvège), Th. Deveraux (SIMES, Stanford, USA), H. Crespo (Dept. de Physique, Univ. Porto, Portugal), R. Stamps (School of Physics and Astronomy, Glasgow, Ecosse), A. Garcia-Martin (Instituto de Microelectrónica de Madrid, CSIC, Madrid, Espagne), O. Chubykalo-Fesenko (ICMM, CSIC, Madrid, Espagne), K. Trohidou (Institute of Materials Science, NCSR, Athènes, Grèce), O. Iglesias (Institut de Nanociencia i Nanotecnologia (I2N), Univ. Barcelone, Espagne), R. Cuadrado Del Burgo (Institut Catal de Nanociencia i Nanotecnologia, Barcelone, Espagne), J. Garitaonandia (Université du Pays Basque, Bilbao, Espagne)

Contrats

- MARVEL (ANR JC), fin novembre 2014, coordonné par G. de Loubens (CEA/Saclay)
- PTI2014 (PEPS CNRS), en collaboration avec M. Respaud (LPCNO, Toulouse)
- InPhyniti (PEPS CNRS), en collaboration avec J. Laverdant (ILM, Lyon)

Références

11, 24, 37, 40, 68, 99, 121, 126, 150, 202, 203, 204, 205, 211, 235, 236, 237, 259, 260, 271.

Rapport scientifique

INTRODUCTION

Contexte national et international

Pour pouvoir contribuer efficacement au développement des nanosciences et des nanotechnologies, il faut bien définir ses objectifs scientifiques en fonction de ses compétences et de sa capacité d'exécution, en les complétant par des collaborations au sein de la communauté nationale et internationale. C'est dans cet esprit que notre équipe a construit son projet de recherche. L'équipe possède une expérience de plusieurs années et une expertise reconnue au niveau national et international dans le domaine de la dynamique des systèmes magnétiques, en particulier de taille nanométrique. Notre démarche générale procède par l'étude des différentes excitations élémentaires intervenant au niveau atomique et leurs interactions afin d'en déduire les propriétés macroscopiques observables par l'expérience. Cela nous permet d'étudier d'autres phénomènes physiques liés au confinement spatial des nanostructures, en particulier, l'interaction de la lumière avec la matière nanostructurée et ses applications, notamment dans le domaine de la conversion de l'énergie électromagnétique. Nous pensons pouvoir apporter une contribution significative dans l'étude du rôle du magnétisme dans l'optimisation des propriétés optiques des nanostructures hybrides.

Grâce à ses compétences et à ses objectifs scientifiques bien identifiés, l'équipe occupe une place reconnue par la communauté internationale. Elle a été ainsi amenée à participer et/ou à coordonner plusieurs projets de recherche collaboratifs nationaux et internationaux.

Enjeux et défis

Les nanostructures suscitent un intérêt grandissant et présentent d'énormes enjeux et défis à la fois pour la recherche fondamentale et pour les applications pratiques. La raison principale de cet engouement réside dans les propriétés originales liées à la petite taille des éléments conduisant à l'exaltation de toutes les propriétés physiques. En effet, la réduction de l'échelle de l'espace et par là celle du temps, confère à ces systèmes des propriétés extraordinaires en électronique, en magnétisme, en optique et en thermique, avec des possibilités d'applications qui se concrétisent dans divers domaines, comme la médecine, le stockage de l'information et l'imagerie magnétique, la conversion et le transfert de l'énergie, la catalyse, etc.

Dans le domaine du stockage de l'information, l'utilisation des nanostructures a pour avantage une grande capacité de stockage et des processus ultra-rapides de lecture/écriture. D'un autre côté, la petite taille constitue une difficulté majeure puisque la barrière d'énergie séparant les différents bits d'informations se réduit avec la taille, ce qui nuit à la stabilité thermique et donc la stabilité temporelle de l'information stockée, notamment à température ambiante. Pour utiliser des particules de très petites tailles tout en maintenant des barrières d'énergie élevées et des champs de retournement faibles, plusieurs voies sont explorées comme le retournement assisté par une impulsion laser ou par un champ micro-ondes, ou encore par des instabilités intrinsèques.

Dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire, la technologie des cellules photovoltaïques fabriquées aujourd'hui à base de silicium cristallin, appelle de nouveaux défis pour surmonter les verrous liés d'une part au coût de production des cellules et, d'autre part, à la faible absorption des couches minces. Dans ce contexte, les nanostructures offrent une voie alternative très prometteuse. En effet, la nanostructuration des couches permet d'augmenter l'énergie électromagnétique absorbée par le milieu actif, ainsi que le chemin optique à l'intérieur de ce milieu. En outre, il a été montré que l'inclusion de nanoparticules peut permettre, grâce à la *down-* ou la *up-conversion*, d'élargir le spectre absorbé afin de convertir au mieux le rayonnement solaire. Par ailleurs, les nanostructures hybrides à base de métaux nobles (Au, Ag) offrent des améliorations très prometteuses grâce à leur fort pouvoir d'absorption dans le domaine du visible par l'intermédiaire des excitations plasmoniques résonantes. De plus, ces excitations se couplent à diverses particules (ou excitations), ce qui fournit divers canaux de conversion de l'énergie électromagnétique absorbée en une autre forme d'énergie (électrique, thermique, chimique). Ceci a ouvert la voie à de nouvelles recherches fondamentales et d'applications des phénomènes de transport et de transfert d'énergie à l'échelle nanométrique, ou à l'interface entre une structure nanométrique et son environnement.

Objectifs scientifiques

L'équipe S2N étudie des systèmes de nanoparticules déposées sur un substrat, noyées dans une matrice, ou suspendues dans un fluide. En particulier, nous étudions les propriétés magnétiques et optiques, et leurs influences mutuelles, dans des nanostructures hybrides (magnétiques et/ou métalliques), sous forme de nanoparticules (cœur-coquille) ou de couches minces superposées. Notre travail est focalisé sur les phénomènes suivants :

- couplage magnéto-plasmonique dans des nanostructures hybrides : magnéto-optique, diffusion inélastique de la lumière, résonance ferromagnétique,
- compétition entre les effets intrinsèques et collectifs dans une assemblée de nanoparticules magnétiques et/ou plasmoniques,
- mécanismes de conversion et de transfert d'énergie par des assemblées de nanoparticules dans leurs environnements : hyperthermie magnétique, photocatalyse plasmonique, couplage plasmons-excitons.

Nos objectifs principaux sont définis comme suit :

- Propriétés optiques et rôle du magnétisme : **proposer des théories, accompagnées de mesures expérimentales, permettant de comprendre au niveau microscopique l'influence du magnétisme sur les propriétés optiques des nanostructures.** En particulier, cela requiert une proposition vérifiable par l'expérience du **mécanisme de couplage entre la composante magnétique et la composante métallique** de la nanostructure (hybride).
- Conversion de l'énergie électromagnétique : **quantifier, par la théorie et l'expérience, le transfert d'énergie (électromagnétique → thermique, électromagnétique → électronique) à travers l'interface nanostructure / environnement.**

Nos activités de recherche s'inscrivent dans l'un des axes thématiques prioritaires du laboratoire PROMES, à savoir le « Développement de surfaces à propriétés optiques contrôlées », et l'axe de recherche de l'Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), «Energies renouvelables, Procédés, Matériaux associés ».

Sommaire

1. Interaction lumière – matière nanostructurée, rôle du magnétisme

1.1. Propriétés magnétiques des nanostructures

1.1.1. Propriétés de résonance ferromagnétiques : effets de forme et de couplage

1.1.2. Effets de surface dans les nanoparticules magnétiques

1.2. Interaction lumière – nanostructures : effet du couplage magnéto-plasmonique

1.2.1. Etudes expérimentales et applications

1.2.2. Développements théoriques : interaction magnons - plasmons

2. Phénomènes de transport, conversion et transfert d'énergie

2.1. Photocatalyse par les nanoparticules plasmoniques

2.2. Conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique

2.2.1. Conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique

2.2.2. Effet des interactions dipolaires en hyperthermie magnétique

1. INTERACTION LUMIERE – MATIERE NANOSTRUCTUREE, ROLE DU MAGNETISME

1.1. Propriétés magnétiques des nanostructures

Dans l'objectif de comprendre l'influence mutuelle des propriétés optiques et magnétiques, il est nécessaire de bien caractériser les propriétés magnétiques en tenant compte de la forme et de l'environnement des nano-objets. Pour cela, des travaux sont menés sur les aspects purement magnétiques.

1.1.1. Propriétés de résonance ferromagnétiques : effets de forme et de couplage

Pour caractériser ces milieux, nous faisons l'étude de la résonance ferromagnétique d'un dimère magnétique couplé par des interactions dipolaires. Nous développons un formalisme général sur ce dimère formé de deux éléments magnétiques (en configuration horizontale ou verticale) en tenant compte de leurs tailles finies et du rapport d'aspect. Ainsi, nous étudions l'effet, dans diverses configurations, sur la fréquence de résonance (le champ de résonance) du champ magnétique appliqué (en amplitude et en direction), du couplage entre les éléments et de l'anisotropie uniaxiale. Différents régimes du couplage entre les couches magnétiques sont obtenus et exprimés pour la fréquence de résonance sous forme analytique. L'évolution du champ de résonance est établie de façon numérique pour chacun de ces régimes. Ces résultats théoriques fournissent un moyen utile de comparaison avec l'expérience de résonance ferromagnétique. Des données expérimentales de séparation de fréquence obtenues dans la littérature sur des nano-disques de FeV couplés ont permis d'aboutir au même comportement du paramètre caractérisant le couplage dipolaire.

Afin de traiter le problème des assemblées de nanoparticules, nous avons abordé l'étude de la résonance ferromagnétique d'un dimère magnétique composé de deux chaînes parallèles décalées (ou non) de nanoparticules de fer couplées par des interactions dipolaires. La physique utilisée va au-delà de la simple approximation du dipôle ponctuel en prenant en compte la taille finie et la forme quelconque des nano-éléments ainsi que leur séparation (couplage dipolaire). Des calculs analytiques et numériques conduisent aux variations de la fréquence de résonance en fonction du champ magnétique appliqué ainsi que celles du champ de résonance en fonction de la direction du champ magnétique, à la fois dans le plan des chaînes et perpendiculairement à celles-ci.

Le travail en cours concerne le calcul de la fréquence de résonance d'une assemblée 2D de particules magnétiques avec une anisotropie uniaxiale et un champ magnétique transverse en évaluant les sommes par paires sur le dimère horizontal, dans le cas d'interactions dipolaires faibles. Nous avons déjà pu établir une expression analytique approchée de la correction à apporter à la fréquence de résonance au second ordre du paramètre d'interaction dipolaire. Il est ainsi possible d'estimer la correction obtenue (de quelques centaines de MHz) et de comparer le résultat avec une assemblée sans interactions.

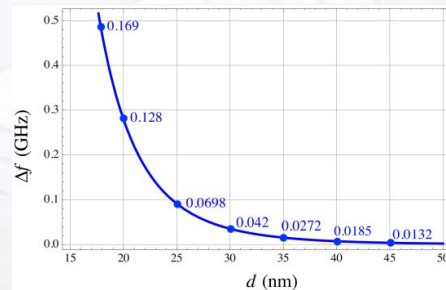


Figure 1 : variations de la correction de la fréquence de résonance en fonction de la distance entre axes de symétrie de 2 particules voisines.

1.1.2. Effets de surface dans les nanoparticules magnétiques

L'objectif de cette étude est de comprendre le rôle des interactions élémentaires (couplage magnétique, paramètres d'anisotropie), et tout particulièrement les effets de surface, intervenant dans la dynamique de l'aimantation d'une nanoparticule magnétique. Pour cela, nous adoptons une méthode multi-spins prenant en compte les effets de surface et du cœur.

Spectre d'excitations magnétiques d'une nanoparticule isolée

Dans un premier travail, nous avons étudié les effets de l'anisotropie de surface (anisotropie de Néel) sur le spectre d'excitation des ondes de spin pour une nanoparticule magnétique de forme cubique, sur un réseau cubique simple. Pour cela, nous avons développé un programme permettant de différencier les contributions des spins de surface et de cœur du spectre d'excitations magnétiques. Les valeurs propres (énergie des différents modes d'excitation) et les vecteurs propres obtenus permettent de calculer les poids statistiques relatifs des différentes contributions (cœur, surface) dans les fonctions d'onde correspondant aux modes du spectre d'excitations.

Sur la Figure 2 ci-contre, nous montrons la puissance absorbée en fonction des énergies des différents modes pour un champ AC appliqué suivant l'axe X et pour deux valeurs de l'anisotropie de surface de Néel (les spins de cœur ayant une anisotropie uniaxiale suivant l'axe Z) avec $D_s / J = 0, 1$.

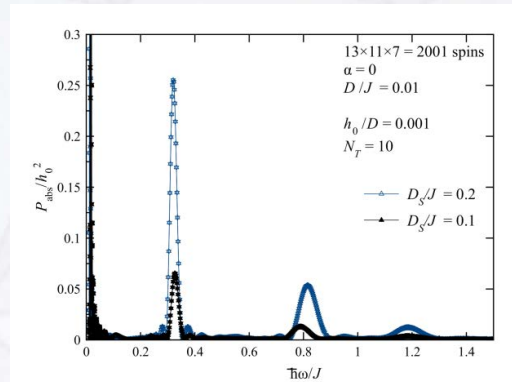


Figure 2 : puissance absorbée en fonction de l'énergie des modes d'ondes de spin pour un champ AC suivant l'axe X pour deux valeurs de l'anisotropie de surface.

Les résultats obtenus pour la composante X sont proportionnels à la puissance absorbée. Il est donc possible d'attribuer à chaque pic le poids relatif des différents spins. Nous remarquons que pour les modes de basses fréquences la contribution des spins de surface est prépondérante (à part le mode uniforme qui fait intervenir tous les spins de manière équiprobable). Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR Marvel en collaboration avec G. de Loubens (CEA/Saclay) et D. Garanin (Lehman College, New York).

Retournement de l'aimantation d'une nanoparticule

Dans un travail en cours, nous examinons les effets de surface d'une nanoparticule sur le retournement de l'aimantation, en présence d'un champ magnétique AC, en tenant compte de la taille, de la forme, des conditions aux bords et du réseau. Par résolution de l'équation de Landau-Lifshitz, nous calculons les diagrammes de phase des valeurs critiques du champ AC en fonction de la fréquence ω_{ac} , conduisant au retournement de l'aimantation. Les résultats des calculs en fonction de la polarisation montrent qu'un champ polarisé linéairement et appliqué perpendiculairement à l'axe facile de l'aimantation est le plus favorable au retournement (Figure 3). Par ailleurs, l'effet de la taille est significatif lorsque le nombre de spins de surface est prépondérant par rapport au cœur (taille de $5 \times 5 \times 7$). Dans le cas contraire, la phase du retournement de l'aimantation devient constante. Nous avons aussi montré que l'anisotropie de Néel, comparée à une anisotropie uniaxiale (suivant z), permet d'avoir un retournement de l'aimantation pour des fréquences et des amplitudes du champ AC plus faibles, mais le domaine de retournement se réduit considérablement par rapport à celui d'une anisotropie uniaxiale.

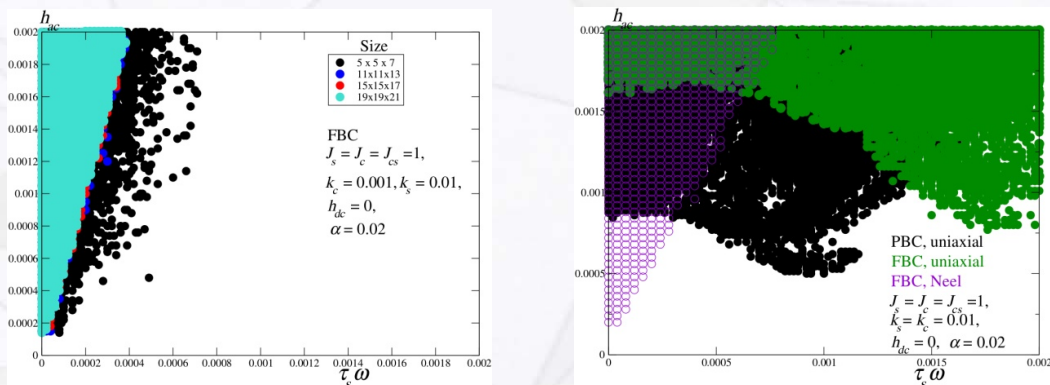


Figure 3 : diagrammes de phases des valeurs critiques du champ AC pour un retournement de l'aimantation. A gauche le retournement de l'aimantation est en fonction de la taille du système et à droite montre le retournement pour différentes conditions d'anisotropie et des conditions aux bords.

1.2. Interaction lumière – nanostructures : effet du couplage magnéto-plasmonique

Comme il a été souligné dans les axes de recherche de l'équipe, l'effet du magnétisme sur les propriétés optiques des nanostructures et son utilisation pour les optimiser occupe une place particulière dans nos activités. En effet, dans une structure hybride, cœur magnétique/coquille métallique, ou couche magnétique en contact avec une couche métallique, la composante magnétique peut être utilisée pour piloter/ajuster les propriétés optiques et magnéto-optiques de la nanostructure en l'excitant par un champ magnétique externe. En effet, il a déjà été démontré par plusieurs chercheurs que l'activité optique de diverses nanostructures dépend fortement du champ magnétique appliqué ou de la composante magnétique sous-jacente. A ce jour, ces résultats sont interprétés à l'aide de modèles macroscopiques basés sur la résolution des équations de Maxwell. Cependant, cela ne permet pas de comprendre les mécanismes de couplage entre les excitations magnétiques et plasmoniques, d'autant plus que les échelles d'énergies de ces deux types d'excitations ne seraient pas compatibles. Il est donc indispensable de développer des théories microscopiques et de proposer des pistes quant aux mécanismes microscopiques de couplage et de transport. Cela permettrait, entre autres, de mieux cibler les matériaux et d'optimiser leurs propriétés d'absorption et de transfert d'énergie.

Dans cette perspective, nous menons plusieurs études, théoriques et expérimentales, sur des structures hybrides, fabriquées par notre équipe ou par des collaborateurs. Les modèles que nous développons sont à la fois macroscopiques et microscopiques. Les premiers emploient des approches numériques capables de traiter une assemblée de nano-objets déposés sur un substrat ou noyés dans une matrice. Le deuxième type de modèle emploie des approches microscopiques de la matière condensée et fait appel à des hamiltoniens de couplage entre électrons, magnons et phonons.

Pour soutenir ces efforts, nous avons participé ou coordonné le montage de plusieurs projets nationaux (PEPS, ANR) et internationaux (projets de réseau ANR PRCI), en collaboration avec plusieurs équipes spécialistes du domaine.

1.2.1. Etudes expérimentales et applications

En 2013, l'équipe a entamé le développement d'un volet expérimental en mettant en place des moyens de fabrication, de caractérisation et surtout de mesures (optiques et magnétiques) de nanostructures à base de nanoparticules bien adaptées. Comme il a été souligné précédemment, ce projet est bien ancré dans les axes thématiques prioritaires à la fois du laboratoire PROMES et de l'université UPVD. Il a reçu le soutien à la fois du laboratoire à travers une Action Incitative et celui de l'UPVD à travers un projet PEPS et deux BQR.

Ces financements nous ont permis de réaliser ce qui suit :

- des montages expérimentaux, qui sont opérationnels aujourd'hui, permettant la fabrication et la caractérisation optique de couches minces nanocomposites comprenant des nanoparticules d'or ou d'argent dans du PMMA,
- la caractérisation magnéto-optique (effet Faraday), optique sous champ et des mesures de spectroscopie sous champ magnétique, nécessaire à l'étude de l'interdépendance entre les propriétés optiques et magnétiques de nanostructures hybrides. Une source de lumière blanche très stable en puissance et émettant de l'UV à l'IR vient compléter l'étude,
- mesures de spectroscopie (absorption, réflexion), en l'absence de champ magnétique, sont aussi réalisées (en collaboration avec l'équipe PPCM à l'aide d'un réflectomètre).

Fabrication et caractérisation d'assemblées de nanoparticules métalliques

L'originalité de la fabrication d'assemblées de nanoparticules que nous proposons réside dans l'utilisation de polymères photosensibles, qui ont la possibilité de migrer spontanément de manière à former des réseaux à relief de surface (SRG : *Surface Relief Gratings*) lorsqu'ils sont illuminés par une lumière cohérente appropriée. Cela permet, entre autres, d'organiser et d'orienter des nanoparticules, métalliques (Au, Ag) et/ou magnétiques, dans des films minces de polymère, ce qui leur confère des propriétés optiques très originales. En particulier, cela permet de mieux contrôler les propriétés plasmoniques (et/ou magnéto-plasmoniques) des nanostructures pour optimiser l'absorption de l'énergie solaire. La thèse d'Elie Nadal (bourse MESR de l'école doctorale E2) fait partie de ce projet.

Après plusieurs études, effectuées en collaboration avec des collègues chimistes de l'UPVD et physiciens du laboratoire LPCNO (INSA-Toulouse), un ajustement de la méthode de fabrication s'est avéré nécessaire. A cet effet nous préparons une solution contenant le polymère et un précurseur métallique sous forme ionique. Nous fabriquons ensuite une couche mince de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur de ce polymère dopé par la méthode du spin-coating. Enfin, les nanoparticules sont formées *in-situ* à partir des précurseurs grâce à une séquence d'irradiation et de recuit. Les nanocomposites obtenus sont caractérisés du point de vue des propriétés optique et structurales.

Les dispositifs expérimentaux suivants ont été réalisés :

- Mise en place du *spin-coater* : dépôt de couches minces,
- Montage d'interférométrie laser pour effectuer les irradiations,
- Montage de spectroscopie : mesures d'absorbance et transmittance,
- Développement d'un mode de mesure AFM spécifique appelé AFAM (*Acoustic Atomic Force Microscopy*), pour visualiser les nanoparticules en surface mais aussi dans le volume de la couche.

Etude du couplage magnéto-plasmonique dans des structures hybrides

Il s'agit ici d'étudier des nanoparticules hybrides qui présentent une partie métallique et une partie magnétique. Ces nanoparticules qui sont des nano-bâtonnets de cobalt greffés ou non de nanosphères d'or à leurs extrémités sont fabriquées par nos collègues du LPCNO. Des nanocomposites à base de telles nanoparticules insérées dans une matrice de polymère transparente sont de bons candidats pour un matériau possédant des propriétés magnéto-optiques originales. En effet, la rotation Faraday (*i.e.* la rotation du plan de polarisation de la lumière sous champ magnétique) de ces matériaux pourrait présenter une résonance (amplification du phénomène à une longueur d'onde donnée) induite par la présence des nanosphères d'or et de leur activité plasmonique.

Montage expérimental : l'échantillon (polymère solide ou liquide contenant les nano-bâtonnets de Cobalt) est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant. On mesure ensuite la dépendance en longueur d'onde de la rotation de la polarisation d'un faisceau de lumière ayant traversé cet échantillon en présence d'un champ magnétique. On compare l'amplitude de cette rotation pour des nano-bâtonnets avec ou sans nanoparticules d'or greffées.

Etude par analyseur de réseau du couplage magnéto-plasmonique

Dans un projet ANR (MagPlas, soumis en 2015) collaboratif avec Taiwan, nous visons une étude approfondie de l'interdépendance des propriétés magnétiques et optiques dans des nanostructures hybrides (métallique/magnétique) bien caractérisées. En particulier, nous voulons réaliser des mesures optiques et magnétiques à travers des résonances plasmoniques et ferromagnétiques pour sonder l'influence des excitations optiques sur les résonances ferromagnétiques, et vice versa. Les mesures de résonance ferromagnétique seront effectuées grâce à la technique de l'analyseur de réseau vectoriel à fréquence et champ variables, qui permet l'observation des résonances ferromagnétique sur une ligne de transmission permettant ainsi d'illuminer l'échantillon pendant les mesures optiques d'absorption (ou de dispersion). Des échantillons nanostructurés de Co/Ag seront élaborés par lithographie à l'Université Nationale Chung Hsing de Taiwan. Les mesures expérimentales d'absorption et de résonance ferromagnétique seront effectuées au Laboratoire PROMES. En parallèle, une étude théorique sera menée aussi au Laboratoire PROMES pour accompagner ce travail expérimental.

Cellules solaires : chaînes de nanoparticules d'or à la place des grilles de contact

L'objectif est d'utiliser des nanoparticules afin d'améliorer l'absorption optique de cellules solaires. L'idée principale consiste à remplacer les grilles de contact de la cellule par des chaînes de nanoparticules d'or. Ainsi, l'absorption peut être augmentée en excitant des plasmons dans les nanoparticules et en éliminant l'ombre qui est habituellement provoquée par les contacts électriques. Cela est possible à l'aide d'un couplage de champ proche entre les nanoparticules et le semi-conducteur, où les nanoparticules agissent comme des nano-antennes. La fabrication des chaînes de nanoparticules d'or est à la charge du laboratoire IPCMS (Strasbourg), celle des cellules incombe à l'IES (Montpellier) et les mesures optiques et les calculs théoriques à PROMES (Perpignan).

Pour tous les aspects magnétiques des différents projets, une caractérisation magnétique supplémentaire est réalisée par résonance ferromagnétique à l'université du pays Basque (Bilbao) et à l'université de Glasgow où l'on dispose d'un matériel sophistiqué, notamment un analyseur de réseau, permettant des études de la résonance ferromagnétique à fréquence et champ magnétique DC variables. De plus, grâce à une collaboration avec l'université de Porto, il est possible de disposer d'un montage optique pour des mesures de la dynamique magnétique ultra-rapide dans des couches minces ferromagnétiques. Ce système est unique de par sa résolution temporelle de moins de 8 femto-secondes. Le spectromètre pompe-sonde a été caractérisé en utilisant une nouvelle méthode (appelée d-scan) optique qui peut reconstruire la forme (amplitude et phase) de la lumière incidente. Cette technique pompe-sonde a été employée pour étudier une couche mince ferromagnétique (GdFeCo).

1.2.2. Développements théoriques : interaction magnons – plasmons

Dans un souci de compréhension des phénomènes physiques fondamentaux liés au confinement spatial et mis en évidence par l'interaction entre la lumière et la matière à l'échelle nanométrique, nous pensons qu'il est indispensable de développer des modèles adéquats, prenant en compte les divers aspects de ces systèmes nanométriques, comme la taille, la forme, les interactions (intra- et inter-objets) et l'environnement. Notre priorité est donnée aux modèles microscopiques capables d'expliquer les interactions élémentaires et les mécanismes par lesquels une nanostructure peut absorber de l'énergie, la convertir et la transférer à son environnement.

1.2.2.1. Approches macroscopiques

Avant de commencer à développer nos propres modèles microscopiques, nous avons consacré un certain temps à l'étude des différentes méthodes existantes pour le traitement des propriétés optiques de nanomatériaux purement métalliques ou hybrides. Le stage de master M2 d'Elie Nadal pendant 2014 a été consacré à cette tâche avec l'objectif d'identifier les méthodes capables de traiter des problèmes d'assemblées de nanoparticules. Nous avons ainsi étudié l'effet de séparation spatiale et d'orientation sur l'absorption de nanoparticules allongées. Aujourd'hui, nous menons un travail théorique à la fois analytique et numérique pour construire des modèles capables d'interpréter nos résultats expérimentaux dans une approche macroscopique.

Cela comprend les calculs suivants :

- Etude analytique du couplage entre la polarisation de la composante métallique et l'aimantation de la composante magnétique. Cela concerne le cas particulier de nano-bâtonnets de cobalt avec des extrémités en or. Le but est d'obtenir l'expression de l'angle de rotation de Faraday en fonction de l'aimantation, en prenant en compte l'effet des plasmons excités dans les nanoparticules d'or.
- Etude numérique du couplage plasmonique entre particules d'or anisotropes (ellipsoïdes) à partir de deux méthodes : Boundary Element Method (BEM) et Discrete Dipole Approximation (DDA). Ici, il s'agit d'étudier soit une assemblée de nanoparticules déposées sur une couche magnétique ou une couche métallique (or, argent) sur une autre couche magnétique.

De manière plus générale, cette dernière étude vise à comprendre le couplage des dipôles magnétiques et électriques et son effet sur les propriétés de diffusion et d'absorption d'ondes électromagnétiques. La méthode DDA consiste à subdiviser le système en de multiples dipôles électriques et magnétiques couplés, sur un réseau périodique, et à calculer la diffusion et l'absorption d'ondes électromagnétiques par le système.

1.2.2.2. Approches microscopiques

Contrôle de la résonance plasmon par les nanostructures (PEPS CNRS, InPhyniti)

Dans ce contexte, les nanostructures métalliques offrent la possibilité, grâce aux plasmons de surface, de contrôler localement les champs électromagnétiques. Si les résonances plasmons sont comprises individuellement, ce n'est que récemment que les propriétés collectives ont été étudiées dans des assemblées, souvent à l'échelle macroscopique. En collaboration avec l'Institut Lumière Matière de Lyon, nous travaillons, via une approche de théorie du solide, à une modélisation à l'échelle atomique pour étudier les effets collectifs en vue d'un contrôle de ces résonances. De nos jours, de nombreuses applications potentielles concernant la conversion d'énergie électromagnétique font appel à la résonance plasmon de surface et aux nanostructures. L'intérêt pour l'utilisation de ces dernières réside dans le fait que les propriétés plasmoniques des matériaux peuvent être ainsi contrôlées, voire exaltées.

Considérons un super-réseau carré 2D composé de nano-objets en métal noble (par exemple argent) et essayons de déterminer le rôle de la nanostructure sur la résonance plasmon. Prise individuellement, la résonance plasmon associée à un de ces nano-objets unique et isolé peut être calculée et il est bien connu que les propriétés plasmoniques dépendent alors de la taille et également de la forme de l'objet considéré. Dans le cas de géométries simples (disques, sphères, ...), le calcul est analytique, mais on doit recourir à des résolutions numériques pour des géométries quelconques. Pour le cas de géométries simples; il s'agit alors d'analyser la modification des propriétés plasmoniques lorsque les nano-objets sont organisés en super-réseau et de comprendre comment les propriétés à l'échelle individuelle sont affectées par les interactions dans l'assemblée. Nous travaillons à une approche microscopique, décrivant les excitations électroniques par des techniques de calculs à N-corps, et une étude de systématique de l'effet de l'assemblée sur des réseaux bidimensionnels simples. Les propriétés électroniques que nous analysons sont essentiellement liées à la fonction de réponse densité-densité décrivant la réponse du système à un potentiel extérieur variable dont la présence induit une

variation de la densité d'électrons ; ceci est lié à la fonction diélectrique $\epsilon(q, \omega)$. A titre d'exemple, pour un gaz d'électrons libres. Le calcul de la fonction diélectrique de la nanostructure ou le spectre d'excitations électroniques permet de simuler les spectres optiques de réflectivité et Raman attendus pour ce type de système. Pour le cas spécifique de la diffusion inélastique de la lumière, il peut être montré que la section efficace est donnée par $d^2 \sigma / (d\omega d\Omega) \propto \Im(-1/\epsilon(q, \omega))$. L'effet des interactions est alors identifié en prenant les paramètres de maille du super-réseau comme paramètres ajustables, en plus de la taille et de la forme des objets.

Contrôle de la résonance plasmon par le magnétisme

Les plasmons sont considérés comme une des voies possibles pour contribuer à l'amélioration de l'absorption dans les cellules solaires. Cependant, pour exploiter une part plus importante du spectre solaire, il est nécessaire d'avoir un moyen de contrôler finement la résonance plasmon. L'un de ces moyens peut éventuellement passer par le magnétisme : cela a été montré dans la gamme THz lorsque le graphène est soumis à un champ magnétique extérieur. Pour les longueurs d'ondes visibles, afin d'améliorer l'absorption des cellules solaires, il faut plutôt se tourner vers les métaux nobles. Cependant, les échelles d'énergies typiques des plasmons dans ces métaux (de 1.5 eV à 2.5 eV) font qu'il est très difficile d'avoir un couplage avec le magnétisme car les excitations magnétiques ont des énergies beaucoup plus basses. Une façon de contrôler la résonance plasmon doit donc passer par l'utilisation de matériaux aux propriétés magnétiques particulières.

Nous travaillons à l'étude de matériaux bi-couches or/ oxyde de métal de transition (TMO) dans ce cadre. L'idée principale est la suivante : le TMO est un matériau antiferromagnétique isolant dont les excitations de basse énergie (magnons) sont de l'ordre de quelques centaines de meV, le couplage magnon-plasmon demeure donc *a priori* problématique. Toutefois, une excitation magnétique dans ce type de matériau doit passer par la transition vers un état virtuel pour lequel une énergie de transfert de charge U d'environ 2eV intervient. La connexion entre l'échelle d'énergie basse des magnons et l'échelle d'énergie haute des plasmons est donc assurée par l'énergie de transfert de charge comme schématisé sur la Figure 4 ci-dessous.

Nous venons de commencer notre activité sur ce sujet et débutons les calculs visant à démontrer l'existence du couplage magnon-plasmon via le transfert de charge.

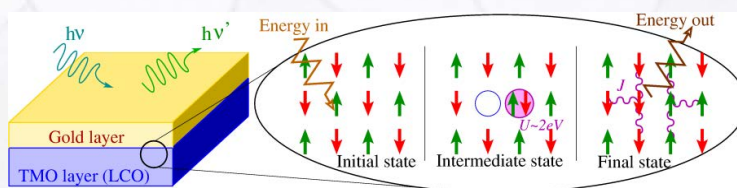


Figure 4 : Schéma d'une excitation magnétique passant par une transition vers un état virtuel avec une énergie de transfert de charge U d'environ 2eV.

Réponse de la charge et du spin à la lumière dans une nanostructure hybride

Une autre configuration permettant d'étudier, de manière relativement simple, le couplage entre les degrés de liberté de charge et de spin, consiste en une assemblée de nanoparticules métalliques (Au, Ag) déposées sur un substrat bien choisi, à savoir un semi-conducteur ferromagnétique (FMS). L'idée ici est d'étudier la possibilité d'ajuster les propriétés optiques de la structure entière en agissant sur les degrés de liberté de spin qui sont couplés aux porteurs de charge (tous les deux appartenant au FMS). Ces porteurs sont à leur tour couplés aux plasmons des nanoparticules métalliques. Par une action d'un champ magnétique externe sur les degrés de liberté de spin, il serait possible d'ajuster les propriétés optiques. Cette voie a pour avantage de palier le problème de différence d'échelle d'énergie entre les magnons et les plasmons. De plus, il est plus facile de mettre en évidence ces mécanismes par la technique très courante et simple d'utilisation qu'est la résonance ferromagnétique à champ magnétique et fréquence variable. En effet, si l'effet des plasmons est ressenti au niveau des excitations magnétiques, la modification du spectre de ces derniers devrait être détectée par cette technique.

2. PHENOMENES DE TRANSPORT, CONVERSION ET TRANSFERT D'ENERGIE

2.1. Photocatalyse par les nanoparticules plasmoniques

Dans le domaine du traitement de l'eau, un cadre réglementaire européen mis en place depuis une dizaine d'années indique de manière qualitative et quantitative les critères à respecter au niveau de la qualité de l'eau. Ces directives insistent sur la nécessité de développer de nouveaux traitements pour prévenir les risques environnementaux liés à la présence de micro-polluants organiques dans les eaux résiduaires industrielles ou urbaines. C'est dans ce contexte que les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont étudiés et développés. Leur principe de fonctionnement repose sur la production d'espèces radicalaires fortement oxydantes qui assurent, via l'attaque des liaisons chimiques, la minéralisation des polluants organiques.

Parmi les POAs, l'un des plus étudiés est la photocatalyse par des nanoparticules semi-conductrices. Sous l'effet d'un rayonnement d'énergie adaptée, des paires électron-trou sont générées et réagissent avec l'eau ou le dioxygène dissout pour former les espèces radicalaires réactives. Cependant, ce procédé nécessite l'utilisation de rayonnements ultraviolets de haute énergie. Pour une meilleure efficacité photocatalytique, il est donc nécessaire de concevoir des photocatalyseurs permettant d'utiliser le rayonnement visible.

Pour cela, nous proposons l'emploi de nanoparticules métalliques qui possèdent la propriété d'absorber des rayonnements lumineux de façon résonante pour générer des plasmons de surface localisés. Ces plasmons peuvent ensuite relaxer en générant des électrons excités, appelés « électrons chauds », qui migrent à la surface des nanoparticules et peuvent réagir avec des molécules adsorbées. Ainsi, il a été montré récemment que de petites nanoparticules d'or ou d'argent, supportées sur des surfaces d'oxyde inertes, peuvent être utilisées comme photocatalyseurs pour la dégradation en milieu aqueux de plusieurs polluants organiques. Cependant, les mécanismes régissant la photocatalyse sont complexes et peu étudiés.

L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes régissant la photocatalyse afin de concevoir et fabriquer des systèmes composites incluant des nanoparticules métalliques, pouvant photocatalyser la dégradation de micro-polluants par irradiation visible. Ce projet comporte un volet théorique et un volet expérimental, qui est effectué en collaboration avec l'équipe SHPE du laboratoire PROMES.

Partie théorique

a) Génération d'électrons chauds

Afin de pouvoir être transférées à des molécules adsorbées, les électrons chauds générés doivent avoir une énergie élevée (supérieure à 2 eV) et être proches de la surface de la nanoparticule. Le premier objectif de notre étude théorique est donc de calculer, pour une nanoparticule de forme et de taille donnée, dans une matrice donnée, le profil énergétique des électrons chauds générés (taux de génération et localisation en fonction de l'énergie). Ceci peut être effectué à l'aide d'un modèle semi-classique basé sur la règle d'or de Fermi, qui nécessite deux ingrédients : (i) les fonctions d'onde et énergies de la nanoparticule au repos et (ii) le potentiel électrostatique induits à l'intérieur et au voisinage de la nanoparticule par la résonance plasmon. Dans un premier temps, nous avons calculé ce profil pour des nanoparticules sphériques, pour lesquelles les fonctions d'onde et le potentiel peuvent être calculés de façon semi-analytique. Ce calcul sera ensuite étendu à des nanoparticules de forme quelconque, pour lesquelles les fonctions d'onde et/ou le potentiel doivent être calculés numériquement. Nous utiliserons pour cela le logiciel de chimie quantique OCTOPUS, ainsi que le logiciel de simulation de nanoparticules métalliques MNPBEM. Cela nous permettra de déterminer le matériau nanostructuré idéal (forme et taille des nanoparticules, matrice) conduisant à une génération optimale d'électrons chauds.

b) Transfert aux molécules adsorbées

Pour déterminer la possibilité d'un transfert d'électrons chauds à des molécules adsorbées, il est nécessaire de calculer les surfaces d'énergie potentielles de molécules adsorbées à la surface d'une nanoparticule. Pour cela, nous simulerons la nanoparticule par une surface métallique infinie et utiliserons un logiciel de DFT périodique du type GPAW. Nous nous intéressons à plusieurs molécules cibles, qui peuvent intervenir dans le mécanisme : l'eau, le dioxygène dissout, ainsi qu'à des molécules-cibles comme le phénol ou l'azobenzène. Nous en déduisons les énergies nécessaires au transfert des électrons chauds et la possibilité d'une dissociation.

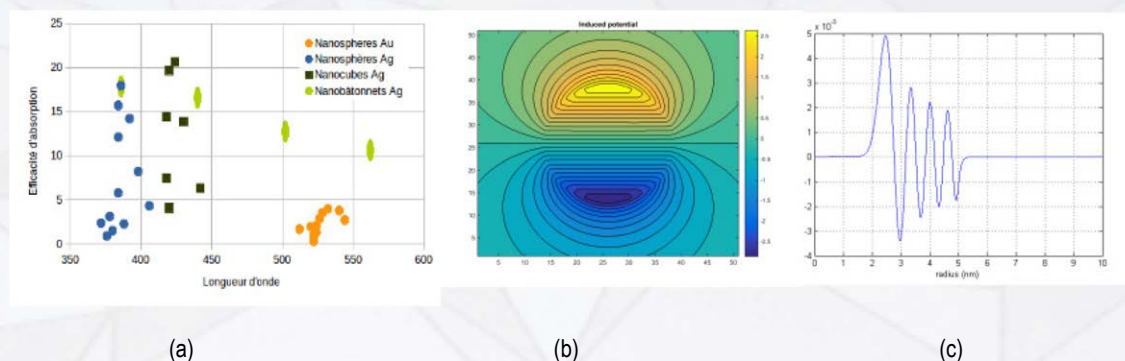


Figure 5 : Exemples de résultats théoriques obtenus dans le cadre du projet :
 (a) Efficacité d'absorption pour diverses NPs dans l'eau
 (b) Potentiel plasmon induit par une excitation à 360 nm pour une NP sphérique d'argent de 10 nm
 (c) Fonction d'onde pour une NP sphérique d'argent de 10 nm

Partie expérimentale

a) Préparation des films

Dans le cadre du projet, l'objectif est de synthétiser des films nanostructurés ayant une forte absorption dans le visible, qui pourrait conduire à une génération d'électrons chauds d'énergie élevée requis pour la photocatalyse. Nous avons donc opté pour la préparation de films de polymères incluant des nanoparticules d'or ou d'argent, selon une méthode étudiée dans le cadre de la thèse d'E. Nadal. Les films obtenus sont ensuite caractérisés par microscopie à force atomique (AFM), et leurs propriétés d'absorption déterminées par des mesures spectroscopiques. Cette méthode, très versatile, permet d'obtenir des films incluant des nanoparticules à des concentrations élevées, de différentes tailles et de différentes formes. En étudiant l'effet des différents paramètres, nous cherchons à nous rapprocher du matériau nanostructuré idéal obtenu théoriquement.

b) Tests de photocatalyse

Après obtention de films nanostructurés présentant les propriétés requises, des tests de photocatalyse seront effectués. Les échantillons seront introduits dans des solutions comportant différents composés organiques colorés (méthylorange, sulforhodamine B), et irradiés par une lampe solaire ou un laser visible. La dégradation des composés organiques sera étudiée par spectroscopie UV-visible. En fonction des résultats obtenus, des études cinétiques et mécanistiques pourront être envisagées dans l'objectif final de comprendre les mécanismes impliqués et de transférer le procédé à plus grande échelle. Cette étude sera effectuée en collaboration avec l'équipe SHPE du laboratoire.

2.2. Conversion de l'énergie électromagnétique

Nous nous intéressons ici aux possibilités de convertir l'énergie électromagnétique injectée dans le système par l'intermédiaire d'un champ dépendant du temps afin de comprendre les mécanismes et le taux de conversion d'un point de vue microscopique, en fonction des paramètres du système et des conditions externes.

2.2.1. Conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique

Dans un projet ANR, faisant suite au projet PEPS PTI2014, coordonné par le laboratoire LPCNO (INSA-Toulouse), nous avons proposé une étude expérimentale et théorique, de la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique à l'aide de nanoparticules magnétiques.

Hydrogéner le CO ou le CO₂ permet de combiner stockage d'énergies intermittentes et production verte d'hydrocarbures. Une méthode a été brevetée sur la possibilité de catalyser ces réactions à l'aide de nanoparticules (NPs) chauffées par induction. Ce procédé présente de nombreux avantages, tant en terme de rendement que de temps de réponse aux variations de production énergétique. Néanmoins, le lien entre propriétés intrinsèques des NPs, température et activité catalytique n'est à ce jour pas compris. La température de surface des NPs y joue un rôle particulier. Notre projet vise à répondre aux questions fondamentales liées à ce nouveau procédé, en combinant approche expérimentale et théorique. Cette meilleure compréhension de base nous permettra de synthétiser des nanoparticules optimisant ce procédé.

Le travail théorique proposé par notre équipe dans le cadre de ce projet, concerne, dans un premier temps, une nanoparticule magnétique isolée représentée comme un système de spins atomiques sur un réseau cristallin. Cette approche fait intervenir les magnons comme excitations du spin atomique et leurs interactions avec les phonons, comme excitations du réseau sous-jacent. Si cela est bien connu pour les massifs, l'application à l'échelle nanométrique reste à développer. Ce travail a donc comme objectifs principaux de :

- comprendre et décrire (microscopiquement) les mécanismes par lesquels une excitation magnétique provoquée par un champ magnétique dépendant du temps induit une élévation de température,
- estimer les taux de ce transfert d'énergie et l'élévation de température correspondante, en fonction du champ alternatif et des propriétés de la nanoparticule (taille, forme, matériau sous-jacent).

2.2.2. Rôle des interactions dipolaires en hyperthermie magnétique

L'hyperthermie magnétique apparaît peu à peu dans le traitement de certains cancers, elle demeure toutefois un traitement en cours de validation car nombre de ses aspects sont encore à l'étude tant du point de vue de la physiologie que du point de vue de la physique. Essentiellement, l'hyperthermie consiste à injecter une solution contenant des nanoparticules magnétiques (NP) dans des tumeurs et à les soumettre à un champ magnétique extérieur AC. L'excitation magnétique qui en résulte est alors transformée en élévation de température de quelques degrés, ce qui permet la destruction des cellules ciblées. Il a été montré que le débit d'absorption spécifique (DAS), qui permet de mesurer l'efficacité du processus, est proportionnel à l'aire du cycle d'hystérésis de l'échantillon magnétique. Aussi, ce cycle dépend de différents paramètres intrinsèques et extrinsèques : composé utilisé, taille et forme des nanoparticules, forme de l'échantillon, densité de NP. Il est donc essentiel de comprendre le rôle de chacun de ces paramètres en vue d'une optimisation du procédé.

Nos recherches sur ce sujet se placent dans ce contexte général et visent une compréhension fondamentale de la physique mise en jeu. Les propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'une nanoparticule magnétique isolée sont souvent étudiées grâce à des modèles représentant la particule par un seul moment magnétique global qui prend en compte des paramètres physiques intrinsèques à la nanoparticule comme, par exemple, l'anisotropie magnétique. Pour autant, on peut montrer que pour des particules très petites (de 2 à 10nm), les modèles à un seul moment magnétique ne sont pas adaptés. En effet, l'aspect multi-spins au sein d'une même nanoparticule, qui est lié à la prépondérance des effets de surface, doit être pris en considération. On utilise alors un modèle à un spin où les effets de surface se traduisent par la présence d'une anisotropie effective qui est calculable. De plus, les résultats expérimentaux étant obtenus sur des particules en assemblées, les interactions dipolaires entre les nanoparticules jouent un rôle important.

La prise en compte des interactions dipolaires est donc essentielle, au même titre que les effets de surface. Nous avons montré que les deux effets peuvent parfois rentrer en compétition et s'écranter mutuellement, ce qui peut être vu sur des observables statiques telles que les courbes d'aimantation. Les propriétés dynamiques, comme la susceptibilité AC, peuvent quant à elles être obtenues dans le formalisme de Debye, grâce auquel il devient possible, avec notre modèle, de donner un sens microscopique à des paramètres phénoménologiques comme la température de Vogel-Fulcher. De la même façon, le DAS peut être obtenu grâce à l'expression de la susceptibilité AC, et il est ainsi possible de déterminer analytiquement l'effet d'un champ magnétique statique et de la concentration sur le DAS comme indiqué sur la Figure 6 ci-contre.

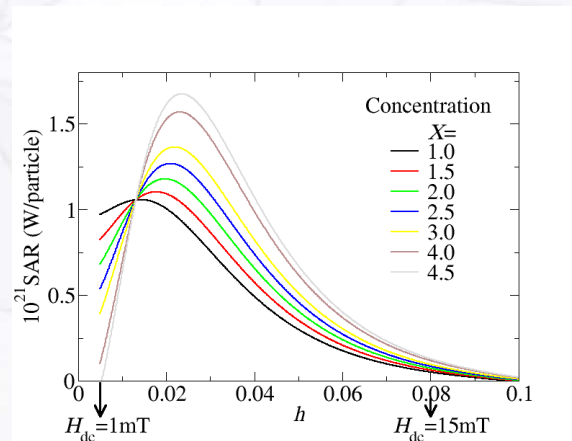


Figure 6 : débit d'absorption spécifique en fonction du champ DC pour différentes concentrations de l'assemblée