



Développement de nanoémetteurs polarisés pour leur application comme sondes d'orientation

Elodie Chaudan

► To cite this version:

Elodie Chaudan. Développement de nanoémetteurs polarisés pour leur application comme sondes d'orientation. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLX063 . tel-01917562

HAL Id: tel-01917562

<https://pastel.hal.science/tel-01917562>

Submitted on 9 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Développement de nanoémetteurs polarisés pour leur application comme sondes d'orientation

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Ecole polytechnique

École doctorale n°573 - Interfaces : approches interdisciplinaires,
fondements, applications et innovation
Spécialité de doctorat : Physique

Soutenance présentée et soutenue à Palaiseau le 12/10/2018, par

Elodie Chaudan

En présence du jury composé de

Christophe Dujardin Professeur, Institut Lumière Matière	Président
Yong Chen Directeur de recherche, ENS Paris - PSL	Rapporteur
Luisa Bausa Professeur, Universidad autónoma de Madrid	Rapporteur
Philippe Goldner Directeur de recherche, Institut de recherche Chimie ParisTech - PSL	Examineur
François Treussart Professeur, ENS Paris - Saclay	Examineur
Thierry Gacoin Directeur de recherche, Ecole polytechnique Paris-Saclay	Directeur de thèse
Jacques Peretti Directeur de recherche, Ecole polytechnique Paris-Saclay	Directeur de thèse
Jong-wook Kim Maître de conférences, Ecole polytechnique Paris-Saclay	Encadrant

Remerciements

J'aimerais avant tout autre chose remercier les membres du jury qui ont accepté de s'immerger dans ce travail de thèse, c'est un véritable exercice que de prendre connaissance et de s'approprier un travail qui n'est pas le sien. Je remercie donc Christophe Dujardin d'avoir présidé ce jury, Luisa Bausa et Yong Chen d'en avoir été les rapporteurs, et François Treussart et Philippe Goldner d'en avoir été examinateurs. Je les remercie tous pour leurs retours sur mon manuscrit et pour les discussions qui ont suivi.

J'en viens maintenant aux remerciements liés au travail en lui-même, je commence par mes encadrants. Un grand merci à Jong-wook Kim, Jacques Peretti et Thierry Gacoin pour m'avoir accompagnée et guidée pendant ces trois années. J'ai apprécié travailler avec vous trois, vos connaissances et compétences complémentaires ont permis le bon déroulement de ce projet. Merci à Jong pour ton expertise, ta rigueur et ta volonté d'éviter les réunionites aiguës ; merci à Jacques pour ta disponibilité et ton humeur égale, même quand je te posais des questions tard le soir alors que tu voulais partir ; et merci à Thierry, je pense que le 'pourquoi tu fais ça ? Qu'est-ce que tu cherches à montrer avec cette manip ?' restera gravé et me servira, j'en suis certaine, dans ma vie professionnelle future.

Je tiens également à remercier nos collaborateurs, toutes ces personnes extérieures au laboratoire qui ont contribué de près ou de plus loin au projet. Je remercie ainsi Charles Baroud, Sébastien Michelin, Gabriel Amselem et Caroline Frot du Laboratoire d'hydrodynamique de l'Ecole polytechnique (LadHyx), qui nous ont accompagnés tout au long des problématiques liées aux expériences microfluidiques. Je remercie également Philippe Goldner et Patrick Aschehoug pour m'avoir accueillie avec grande gentillesse dans leur équipe Matériaux pour la Photonique et l'OptoElectronique (MPOE) de l'Institut de Recherche de ChimieParis (IRCP), pour des mesures de spectroscopie que je ne pouvais réaliser dans mon laboratoire. Merci aussi à Oscar L. Malta et Luis D. Carlos (respectivement chercheurs à l'Université de Pernambuco et à l'Université d'Aveiro) pour leur accueil très chaleureux à Recife et ces « cours » sur la spectroscopie des ions lanthanides lors de mon passage au Brésil pour la conférence ICL 2017. Je remercie également Pierre-Luc Piveteau, étudiant polytechnicien de la promotion 2015, qui m'a beaucoup aidée dans la programmation des calculs de luminescence lors de son projet de 3A au laboratoire. Enfin, je tenais à remercier Ileana Florea et Jean-Luc Maurice, tous deux membres du LPICM de l'Ecole polytechnique, pour nous avoir accompagné dans une expérience de MET in-situ qui ouvre de nouvelles perspectives pour ce projet.

J'ai eu l'occasion au cours de ces trois années de travailler avec bon nombre de chercheurs, ingénieurs et étudiants au sein même du laboratoire PMC. Parmi ces personnes, je tire mon chapeau à Lucio Martinelli, qui a été d'une patience sans limite avec moi quand j'avais complètement désaligné les miroirs du laser Ti-Sa ou quand je venais l'embêter pour des questions d'optique. Merci pour ta disponibilité Lucio, j'ai beaucoup appris à tes côtés. Je remercie également Eric Larquet, qui m'a formée à la microscopie électronique à transmission et qui m'a soutenue quand j'ai dû commencer mes enseignements de MET. Je remercie aussi Sandrine Tusseau-Nenez et Fouad Maroun pour leurs contributions à mes expériences de

diffraction des rayons-X ainsi que d'anciens membres du laboratoire, comme Godefroy Leménager qui m'a beaucoup apporté sur l'expérimentation en optique et sur l'utilisation du microscope confocal, Brendan Huitorel pour m'avoir aidé à utiliser le fluorimètre et la platine contrôlée de température et avoir toujours été prêt à donner un coup de main, et enfin Aurélien Quittet qui m'a transmis ce qu'il savait sur l'utilisation de l'appareil de blade-coating et de la synthèse des nanobâtonnets.

Je souhaite également remercier toutes les personnes du groupe de Chimie du Solide et Electrons-Photons-Surfaces pour leur participation à mes travaux, à travers les réunions de groupe et les nombreuses discussions. En particulier, merci à Sébastien Maron pour les expériences de RMN et de RPE au LSI et pour les synthèses par voie solide, merci à Isabelle Maurin, toujours disponible pour aider, merci à Rabei Mohammadi pour son travail de l'ombre en pièce de chimie, à Mélanie Poggi pour m'avoir formée au MEB, à Sylvain Chevalier et Alexy Freitas pour m'avoir dépannée sur des manip à l'occasion. Merci également à Sandrine Perruchas et Jean-Pierre Boilot qui m'ont encadrée à mon arrivée au laboratoire. Un petit mot pour Jeongmo Kim, avec qui j'ai eu l'occasion de faire pas mal d'expériences en fin de thèse. Je te souhaite le meilleur pour la suite de ta thèse, je n'ai aucun doute sur le fait que tu vas cartonner (et tu seras tranquille pour l'utilisation du laser !). Du côté du groupe EPS, je tenais à remercier également Yves Lessailly et Fausto Sirotti, avec lesquels j'ai pu discuter de mon sujet à plusieurs reprises, et Georges Lampel pour le déjeuner avec Jacques et Thierry où nous avons pu discuter de nouvelles manip.

Je n'oublie pas les membres de la direction du laboratoire, et plus particulièrement Mathis Plapp et Anne Chantal Gouget, pour les discussions avec les thésards au cours de leur parcours, qui m'ont apporté du recul et de la confiance dans mon parcours. D'une manière générale, je remercie tous les membres du laboratoire PMC et en particulier les ITA scientifiques et non-scientifiques du laboratoire, qui réalisent un travail de fourmis en continu.

Je voudrais également ici dire merci aux personnes que j'ai pu côtoyées pendant mes enseignements durant ces trois années, à savoir Mathias Kobylko, Kees Van der Beck et Remy Brossard. Ils ont contribué à développer ma culture scientifique et m'ont permis de me ressourcer quand j'en ai eu besoin. J'ai aussi eu l'occasion de participer à des ateliers et manifestations de vulgarisation scientifique, à travers les journées de « Fête de la Science », la visite de lycéens au laboratoire ou encore la mise en place de la vitrine au laboratoire. J'aimerais remercier pour ces opportunités Anne-Marie Dujardin ainsi qu'Isabelle, Lucio, Sandrine, Eric, Alistair et les étudiants et post-docs avec lesquels j'ai participé à ces événements. C'est extrêmement rafraîchissant d'essayer d'expliquer la diffraction ou la polarisation à des enfants.

Un mot également pour remercier tous les doctorants, stagiaires et post-doctorants que j'ai croisés pendant cette thèse. Il est important de s'entraider entre « jeunes », parce qu'une thèse peut paraître très longue par moment et qu'on fait finalement tous face aux mêmes difficultés. J'adresse des remerciements particulièrement à ceux avec lesquels j'ai beaucoup discuté, merci d'avoir été là, Adeline, Marine, Anaël, Mickaël, Godefroy, Tim, Brendan, Sylvain, Yann, Alexy, Yannis, Jeongmo. De même, je tiens à citer aussi mes co-bureaux, Hervé, Marine, Mickaël, Aurélien et Jacques. Je pense qu'on a été dans le meilleur bureau du laboratoire, malgré nos désaccords à propos du chauffage. En vrac, merci aussi à Julien pour les sorties jap' ; à Fouad pour les nombreuses discussions sur la place/les horaires des thésards (entre autres) et pour les

soirées jeux ; Isabelle pour toutes les discussions sur la montagne et les châtaignes ; Sébastien, Eric, Jacques, Hervé, tous ceux qui ont trainé en salle café pour des discussions sur à peu près tout ; Marcel pour les discussions rugby ; Yves pour être passé me faire coucou à la clinique ou encore Philippe pour les conseils pour récupérer mon genou !

Enfin, je terminerais en remerciant toute ma famille, mes amis venus le jour de ma soutenance pour m'accompagner et me soutenir dans cette dernière étape. Merci à mes parents, mon frère (je suis sûre qu'il a pensé à moi depuis la Bulgarie), mon oncle, ma tante et mon cousin, mon grand-père venu de Savoie pour l'occasion, Pascale, mes amis du rugby, les anciens doctorants du laboratoire qui ont posé une journée de congés pour venir, mes amis de prépa et ceux de l'ESPCI dont ma colocataire (elle n'avait pas le choix de toute façon) et un de mes amis venu de Belgique. Je remercie aussi tous ceux qui n'ont pas pu venir mais qui ont eu une pensée pour moi à l'occasion de ma soutenance, et qui m'accompagnent depuis longtemps pour certains, mention spéciale à mes camarades de l'ESPCI et à la promotion 130. Et bien sûr, merci à Sylvain de m'accompagner dans tous les aspects de ma vie.

Si je devais résumer le travail de thèse tel que je l'ai perçu, je m'appuierai sur une devise hautement intellectuelle, parce que le travail de recherche c'est avant tout une épreuve d'endurance où la persévérance est indispensable,

« Ce n'est qu'en essayant continuellement, que l'on finit par réussir. Ou, en d'autres termes : plus ça rate, plus on a de chance que ça marche ... »

Les Shadocks

Sommaire

Introduction générale.....	10
I. « Nanoparticules émettrices de lumière : état de l’art et problématiques de l’étude »	12
1.1. <i>Description de l’état de l’art sur les nanoparticules émettrices de lumière et leurs applications pour l’imagerie</i>	<i>14</i>
1.1.1. Nanoparticules émettrices de lumières	14
1.1.2. Utilisation des nanoparticules lumineuses comme sondes en bioimagerie	17
1.1.3. Nanoparticules émettrices de lumière polarisée	20
1.1.4. Nanoparticules à forme anisotrope	24
1.2. <i>Bilan de l’état de l’art et problématique de l’étude</i>	<i>26</i>
1.3. <i>Objectifs et démarche de l’étude</i>	<i>28</i>
II. « Elaboration et caractérisation de nanobâtonnets de LaPO₄ dopés Eu³⁺, émetteurs de lumière polarisée »	30
2.1. <i>Choix du matériau</i>	<i>32</i>
2.2. <i>Synthèse de nanobâtonnets de LaPO₄:Eu</i>	<i>34</i>
2.2.1. Description du procédé.....	34
2.2.2. Caractérisations des nanoparticules.....	35
2.3. <i>Observation de la luminescence des nanobâtonnets de LaPO₄:Eu.....</i>	<i>40</i>
2.3.1. Description de la luminescence de l’ion Eu ³⁺ dans une matrice cristalline.....	40
2.3.2. Observation du spectre d’excitation des nanobâtonnets de LaPO ₄ :Eu.....	41
2.3.3. Observation de la photoluminescence de nanobâtonnets de LaPO ₄ :Eu.....	42
2.4. <i>Contrôle de l’orientation des nanobâtonnets de LaPO₄</i>	<i>45</i>
2.4.1. Choix de la méthode d’orientation	45
2.4.2. Dépôts de films de nanobâtonnets orientés par blade-coating.....	46
2.4.3. Vérification de l’orientation effective des films.....	47
2.5. <i>Observation de la luminescence polarisée d’un film de nanobâtonnets de LaPO₄</i>	<i>51</i>
2.6. <i>Conclusions</i>	<i>54</i>
III. « Etude des paramètres contrôlant la luminescence et la polarisation de films orientés de nanobâtonnets de LaPO₄:Eu »	56
3.1. <i>Etude du changement de phase cristalline dans des films orientés de nanobâtonnets de LaPO₄:Eu</i>	<i>58</i>
3.1.1. Description des phases cristallines de la matrice LaPO ₄ dans la littérature	58
3.1.2. Suivi du changement de phase	59

3.1.3.	Etude du changement de phase sous microscopie électronique in-situ	64
3.1.4.	Conclusions	67
3.2.	<i>Discussion sur l'origine des spectres des nanobâtonnets des deux polymorphes de LaPO₄</i>	68
3.2.1.	Description des règles de sélections pour les transitions 4f-4f	68
3.2.2.	Comparaison entre spectres attendus et spectres mesurés	71
3.2.3.	Investigation des origines des sous-transitions supplémentaires dans les nanobâtonnets de LaPO ₄	72
3.2.4.	Conclusions	83
3.3.	<i>Etude des spectres polarisés des deux polymorphes de LaPO₄:Eu</i>	86
3.3.1.	Interprétation des spectres de polarisation des deux polymorphes	86
3.3.2.	Mise en évidence de l'influence de l'environnement diélectrique des nanobâtonnets sur leur polarisation	92
3.3.3.	Conclusions	101
3.4.	<i>Conclusions</i>	103
IV.	« Cartographie de champs d'écoulements microfluidiques par des mesures de luminescence polarisée de suspensions de nanobâtonnets de LaPO₄:Eu »	106
4.1.	<i>Principe de la détermination de l'orientation de nanobâtonnets de LaPO₄:Eu à partir de leur luminescence polarisée</i>	108
4.1.1.	Contexte de l'étude	108
4.1.2.	Détermination de l'orientation de nanobâtonnets	110
4.2.	<i>Réalisation de cartographies du paramètre d'ordre</i>	122
4.2.1.	Identification des méthodes adaptées aux nanobâtonnets de LaPO ₄ :Eu	122
4.2.2.	Développement du montage expérimental	123
4.2.3.	Cartographie du paramètre d'ordre dans un canal microfluidique	132
4.3.	<i>Application à la cartographie du taux de cisaillement autour d'un obstacle d'un canal microfluidique</i>	139
4.3.1.	Motivation du projet	139
4.3.2.	Description du lien entre paramètre d'ordre et taux de cisaillement d'un écoulement	140
4.3.3.	Réalisation de la courbe de calibration $S=f(\gamma)$	141
4.3.4.	Cartographie du taux de cisaillement autour d'un obstacle	144
4.3.5.	Comparaison aux résultats précédents et discussion	145
4.4.	<i>Interprétation hydrodynamique des cartographies d'écoulements</i>	147
4.4.1.	Mise en évidence des différences entre cartographie expérimentale et taux de cisaillement attendu dans l'écoulement	147
4.4.2.	Caractérisations expérimentales de l'écoulement	148
4.4.3.	Identification de l'origine de l'asymétrie	151
4.4.4.	Confirmation de l'origine de la dissymétrie par la simulation	155
4.4.5.	Confrontation aux expériences	156
4.4.6.	Conclusions	158
4.5.	<i>Conclusions</i>	159

Conclusions et perspectives	162
Références	166
Annexes	178

Introduction générale

Le domaine des nanoparticules émettrices de lumière a particulièrement intéressé la communauté scientifique des matériaux depuis l'avènement d'outils permettant leur observation et leur caractérisation. La réduction des dimensions à l'échelle nanométrique fait également apparaître de nouvelles propriétés optiques ou modifie celles connues pour les matériaux massifs. Ces propriétés sont à la base d'applications originales, par exemple dans des systèmes d'éclairage ou d'affichage, ainsi que pour l'imagerie dans des systèmes biologiques où, greffés à des biomolécules, ces nanoémetteurs permettent d'en suivre le mouvement et d'en spécifier la fonction dans les organismes.

Plusieurs systèmes de nanomatériaux sont connus pour leurs propriétés optiques, comme les quantum-dots, les nanoparticules dopées par des terres rares, les nanomatériaux ferroélectriques ou encore les particules de pérovskites ou de diamant à centres NV. Si les origines physiques de l'émission de ces particules sont différentes, elles suscitent le même intérêt des chercheurs pour optimiser leur rendement quantique, affiner les raies d'émission ou encore contrôler la longueur d'onde émise, pour satisfaire des objectifs d'intensité et de couleurs pour les applications. La plupart de ces nanoparticules émettent une lumière isotrope. Certaines nanoparticules présentent elles une émission anisotrope, c'est-à-dire dont les spectres varient lorsqu'un analyseur est placé devant la détection, la lumière est dite polarisée. Cette propriété d'émission polarisée peut apporter une information sur l'orientation des nanocristaux sondés, ce qui ouvre des perspectives d'applications de mesure d'orientation pour le suivi à trois dimensions du mouvement rotationnel d'objets.

Ce travail s'inscrit dans l'étude de la compréhension et l'exploitation des propriétés de luminescence polarisée de nanoparticules luminescentes à base de terres rares. Les objectifs sont d'identifier les origines structurales de la luminescence polarisée de nanoparticules anisotropes, pour ensuite les utiliser comme sondes d'orientation, notamment dans des systèmes microfluidiques.

Cette étude a été réalisée au laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Ecole polytechnique et partagée sur deux groupes de recherche, le groupe « chimie du solide », qui a des compétences en synthèse et caractérisation structurale de nanomatériaux ; et le groupe « électrons, photons, surface », qui a des compétences dans la caractérisation optique des matériaux.

Dans un premier temps, l'état de l'art sur les nanoparticules utilisées en bioimagerie et sur les nanoparticules anisotropes à émission polarisée est décrit. A l'issue du bilan de la littérature existante, la problématique et la démarche de cette étude sont présentées.

Dans une seconde partie, le choix de travailler avec des nanobâtonnets de phosphate de lanthane dopés par des ions europium trivalents ($\text{LaPO}_4\text{:Eu}$) est discuté. Leur synthèse et leur caractérisation structurale sont présentées, ainsi que l'élaboration de films de nanobâtonnets orientés. La luminescence et la luminescence polarisée de ces films sont présentées et comparées à ce qui est attendu par la théorie de la spectroscopie.

Dans une troisième partie, l'origine des spectres de luminescence et de la polarisation des films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ est étudiée. Pour cela, une transition de phase entre la structure hexagonale et la structure monoclinique de la matrice LaPO_4 est induite sur les films, et la luminescence est caractérisée pour chaque phase. La polarisation est aussi observée et discutée pour les deux polymorphes. L'effet du milieu diélectrique sur la polarisation des spectres est également sondé.

Enfin, dans une quatrième partie, nous montrons comment la polarisation des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ peut être mise à profit pour mesurer leur orientation spatiale. Pour cela, les spectres de luminescence de nanobâtonnets sont enregistrés dans différentes directions de polarisation, ce qui permet de quantifier le degré d'alignement des nanobâtonnets contenus dans un fluide qui s'écoule dans un canal microfluidique. Nous pouvons ainsi en déduire le taux de cisaillement de l'écoulement, montrant l'intérêt des bâtonnets pour la caractérisation d'écoulements et la compréhension de divers phénomènes associés. Nous décrirons les résultats obtenus sur un cas concret, et nous discuterons les limites expérimentales de la méthode de mesure locale de taux de cisaillement, ainsi que des pistes possibles d'amélioration.

I. « Nanoparticules émettrices de lumière : état de l’art et problématiques de l’étude »

Sommaire

1.1. Description de l’état de l’art sur les nanoparticules émettrices de lumière et leurs applications pour l’imagerie	14
1.1.1. Nanoparticules émettrices de lumières	14
1.1.2. Utilisation des nanoparticules lumineuses comme sondes en bio-imagerie.....	17
1.1.3. Nanoparticules émettrices de lumière polarisée	20
1.1.4. Nanoparticules à forme anisotrope	24
1.2. Bilan de l’état de l’art et problématique de l’étude	26
1.3. Objectifs et démarche de l’étude	28

Depuis l'avènement de techniques de mesures et d'observations permettant d'atteindre l'échelle atomique et la mise en évidence de propriétés physiques inattendues lorsque les dimensions de certains matériaux atteignent des échelles nanométriques, la communauté scientifique des matériaux a fortement développé la fabrication de nanoparticules aux propriétés nouvelles et ajustables. Les nanoparticules luminescentes ont fait l'objet de nombreux travaux en particulier pour leur utilisation dans des applications innovantes à l'échelle nanométrique, comme l'imagerie biomédicale, les systèmes optiques aux propriétés ajustables (écrans, capteurs lumineux) etc.

Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps l'état de l'art sur les nanoparticules émettrices de lumières, leurs propriétés et leurs applications, puis nous ferons un bilan de ces travaux de la littérature pour mettre en évidence les problématiques de ce travail de thèse. Enfin, nous décrirons la démarche choisie dans ce travail pour résoudre les problématiques énoncées.

1.1. Description de l'état de l'art sur les nanoparticules émettrices de lumière et leurs applications pour l'imagerie

L'idée a été dans un premier temps de décrire les différents types de nanoparticules émettrices de lumière et de se concentrer sur leurs applications en bioimagerie. La description est ensuite dirigée plus particulièrement autour des nanoparticules à forme anisotrope qui présentent des propriétés d'émission anisotrope et qui ont fait l'objet de peu d'études comparées aux nanoparticules isotropes.

1.1.1. Nanoparticules émettrices de lumières

Le développement à l'échelle nanométrique de certains cristaux « massifs » a montré de nouvelles propriétés, en particulier des propriétés optiques, comme les nanoparticules de semi-conducteurs. Ces dernières, ainsi que les nanoparticules de matrices dopées par des ions lanthanides ou encore les nanoparticules d'oxydes ferroélectriques cristallisent la majeure partie des recherches du domaine des nanomatériaux, principalement pour leurs applications en bioimagerie (lesquelles sont développées dans la partie 1.1.2.).

Lorsqu'au moins une des dimensions des matériaux semi-conducteurs passe sous la longueur caractéristique de délocalisation des électrons du matériau « massif » (typiquement de la dizaine de nanomètres), les propriétés physiques du nanocristal diffèrent de celles du matériau « massif ». L'augmentation de la proportion d'atomes en surface par rapport au nombre d'atomes dans le volume modifie les propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs nanométriques [1] et des effets de confinement quantique des porteurs de charge sont à l'origine de variations de propriétés électriques et optiques du nanomatériau par rapport à son état « massif » [2]. Ces nanoparticules

de semi-conducteurs sujets au confinement quantique des électrons sont appelées Quantum Dots (QDs), et présentent la propriété remarquable d'émettre de la lumière dont l'énergie dépend de leur taille, comme rapporté dans l'exemple de QDs de CdS [3]. Depuis, le développement de ces QDs a explosé et de nombreuses morphologies et compositions chimiques, reposant sur les groupes IV (Si, Ge), II/VI (CdSe, ZnS, ...) et III/V (InP, InAs ...) du tableau périodique, sont aujourd'hui étudiées. L'émission des QDs repose sur un mécanisme de fluorescence, qui consiste en une absorption par le matériau d'un photon d'énergie permettant à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. A la suite de cette absorption, un nouveau photon d'énergie moins élevée que celle du photon absorbé est émis, lorsque l'électron excité se recombine avec un trou. La luminescence des QDs est caractérisée principalement par une bande d'excitation large (~50 nm), une raie d'émission relativement étroite (~30 nm) dont l'énergie est ajustable avec la taille du QD [4] [Figure I-1], et des rendements quantiques de luminescence, définis par le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, élevés [2] [5] [6].

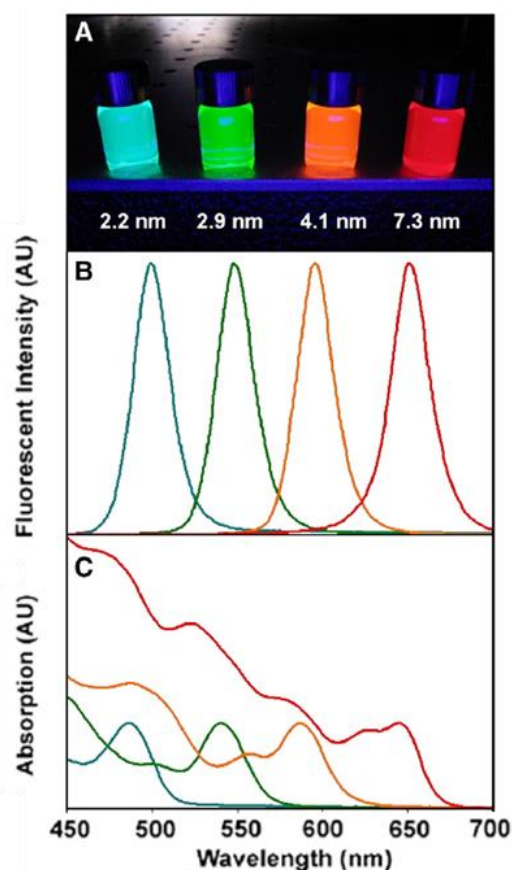


Figure I-1. (a) Solutions de QD de CdSe dispersés dans du chloroforme, de tailles variables entre 2,2 et 7,3 nm. Excitation UV (b) Spectres d'émission des solutions (a), avec des largeurs de bandes d'émission ~ 25 nm. (c) Spectres d'absorption des solutions (a), largeurs bandes d'excitation > 50 nm. *Figure extraite de [4].*

L'émission de lumière des ions lanthanides (Ln^{3+}) lorsqu'ils sont insérés dans une matrice cristalline résulte aussi d'un phénomène de fluorescence. Dans ce cas, ce sont les électrons f des ions Ln^{3+} qui absorbent des photons et sont excités vers d'autres états f de plus haute énergie. La luminescence est le résultat de l'émission d'un photon lorsque les électrons relaxent ensuite du

niveau excité vers le niveau d'énergie fondamental de l'ion. Lorsque l'ion est inséré dans une matrice cristalline, ses niveaux d'énergie se décomposent en plusieurs sous-niveaux d'énergies différentes. On parle de levée de dégénérescence par le champ cristallin [7]. Ainsi, chaque ion Ln^{3+} dans un cristal voit ses niveaux d'énergies, et donc ses raies d'émissions lumineuses, dépendre de la matrice cristalline dans laquelle il est inséré. Ce phénomène de fluorescence entraîne une émission de lumière de plus faible énergie que celle de la lumière excitatrice, c'est un mécanisme de « down-conversion ». Les transitions f-f des ions lanthanides se caractérisent par des largeurs de raies d'émission et d'absorption très étroites (quelques nm) et sont sensibles à la symétrie des sites cristallographiques dans lesquels sont insérés les ions lanthanides émetteurs [7]. Les rendements quantiques sont par contre plus faibles que ceux des QDs [8] [9]. En changeant les compositions des matrices cristallines et les ions Ln^{3+} insérés, il est possible d'obtenir une émission de plus haute énergie que la lumière excitatrice, on parle cette fois de mécanisme d' « up-conversion » [Figure I-2] [10] [11]. Plusieurs processus non-linéaires électroniques peuvent conduire à de l'up-conversion, le plus efficace et le plus étudié étant le transfert entre niveaux électroniques de deux ions Ln^{3+} . Le premier ion, généralement Yb^{3+} absorbe et transfère l'énergie de l'excitation à un autre ion comme Er^{3+} , Tm^{3+} et Ho^{3+} , dont les différences d'énergies entre niveaux 4f correspondent aux différences d'énergies entre les niveaux fondamental et excité de l'ion Yb^{3+} . Ainsi, les matrices dopées par des ions (Yb^{3+} , Er^{3+}) ou (Yb^{3+} , Tm^{3+}) ou (Yb^{3+} , Ho^{3+}) absorbent des photons dans l'infrarouge à 980 nm et réémettent une lumière dans le domaine du visible [11] [12].

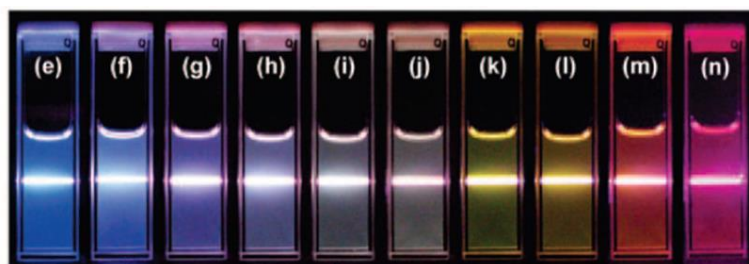


Figure I-2. Spectres d'émission de nanocristaux de NaYF_4 dopés à des taux variables par des ions (e) Yb/Tm (20/0,2 mol%), (f-j) Yb/Er/Tm (20/0,2/0,2-1,5 mol%) ou (k-n) Yb/Er (18-60/2 mol%). Figure extraite de [11].

Un tout autre type d'émission non-linéaire a été étudié dans des nanoparticules. Il s'agit de la génération de seconde harmonique (SHG). Cette émission n'est permise que dans les matériaux dont la structure cristalline ne possède pas de centre de symétrie [13] et se retrouve donc dans les oxydes ferroélectriques qui sont des matériaux non-centrosymétriques. Dans ce processus, deux photons de même énergie interagissent simultanément avec le matériau qui réémet un photon d'énergie égale strictement au double de l'énergie du photon incident [Figure I-3]. Il n'y a pas d'absorption de photons sur de réels niveaux d'énergie comme dans les mécanismes de fluorescence décrits précédemment, ce qui requiert des densités d'énergie d'excitation plus fortes que pour de la fluorescence [14]. Ce mécanisme de SHG est utilisé par exemple dans les dispositifs doubleurs de fréquence [15].

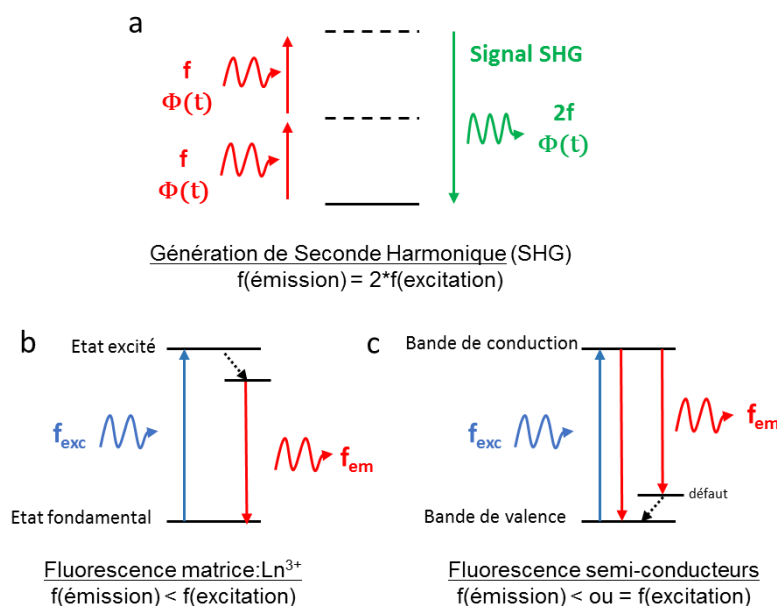


Figure I-3. Mécanismes d'émission de lumière par (a) SHG et (b) et (c) par fluorescence, par les ions lanthanides et les semi-conducteurs.

Enfin, quelques autres types de nanoparticules ont aussi été étudiés pour leurs propriétés d'émission de lumière, comme les particules de silice contenant des fluorophores organiques [16] [17], les nanoparticules de diamant comportant des centres NV [18] [19] [20] [21] [22], les particules de pérovskites [23] [24] [25] ou encore des particules mono-éléments comme des nanoparticules composées de silicium [26] [27] [28].

Les efforts de la communauté scientifique dans le domaine des nanomatériaux émetteurs de lumière se sont globalement concentrés sur l'étude des intensités d'émission des nanoparticules et l'augmentation des efficacités des mécanismes d'émission, en variant les compositions chimiques [29] [30], les tailles et formes des nanoparticules [31] ou en tentant de réduire les défauts cristallins [32]. Le contrôle de l'énergie d'émission a aussi concentré les recherches, par exemple pour des applications dans le domaine de l'éclairage [33] et des dispositifs optiques [34] pour obtenir une émission de lumière dans le visible de couleur plus « pure », c'est-à-dire avec des raies d'émission les plus fines possibles. Un autre grand domaine d'applications de ces nanoparticules émettrices est celui de la bioimagerie, pour suivre les mouvements d'objets biologiques ou sonder des tissus.

1.1.2. Utilisation des nanoparticules lumineuses comme sondes en bioimagerie

Une des applications « phare » des nanoparticules luminescentes est l'imagerie biomédicale. En effet, les fluorophores utilisés principalement en bioimagerie, comme les protéines fluorescentes (comme la protéine à fluorescence verte, GFP) ou les colorants organiques présentent des inconvénients dans leur utilisation, comme une certaine dépendance au pH, un photoblanchiment,

une stabilité chimique dans l'eau parfois faible ou une intensité de fluorescence de l'ordre de grandeur de la fluorescence propre des tissus, ce qui réduit la qualité des images [35].

L'apport des nanoparticules dans ce domaine a donc un grand potentiel, et fait l'objet de nombreuses études pour optimiser les propriétés optiques et chimiques des nanoobjets et dépasser les limites des précédentes sondes. Chacun des types de nanomatériaux décrits précédemment développe des avantages et des inconvénients à son utilisation comme sondes en milieu biologique.

Comme déjà mentionné plus haut, le contrôle de la taille des QD permet d'en ajuster précisément la longueur d'onde d'émission [2], leur luminescence est plus intense et résiste mieux au photoblanchiment que celle des protéines fluorescentes [36]. Ainsi, leur luminescence peut être adaptée au type de tissus ou d'objets à observer. Une fois fonctionnalisés et rendus stables en milieu aqueux, par exemple en entourant les QDs d'une coque de silice [37], ils peuvent être utilisés pour suivre le déplacement de protéines dans des cellules « in vitro », en greffant les protéines d'intérêt en surface des QDs [36] ou en les greffant à des noyaux cellulaires [37]. En revanche, leur luminescence est sujette à un phénomène d'intermittence, qui peut gêner les observations de particules uniques [38]. De plus, une toxicité possible provenant des éléments chimiques qui les composent (sélénium, cadmium, etc) [39] ainsi que des dommages sur les objets biologiques sondés, comme dans le cas de la dégradation de molécules d'ADN par des particules CdSe/ZnS suite à des réactions avec l'oxygène [40] sont des freins à leur utilisation, en particulier in vivo. Certaines recherches tendent à gommer les inconvénients mentionnés ci-dessus, et à assurer la stabilité des propriétés chimiques et optiques des particules lorsqu'elles sont en contact avec les milieux biologiques [41] [42].

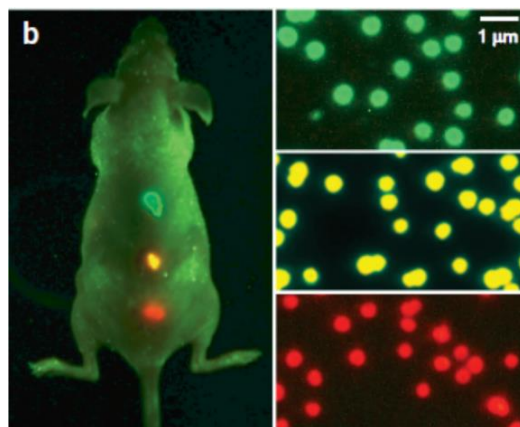


Figure I-4. Images de micro-billes de polymères dopées par des QD cœur-coquille CdSe-ZnS injectées dans une souris *in-vivo*, pour le repérage de cellules cancéreuses. Les trois couleurs correspondent à des dopages par des QD de tailles variables pour des émissions qui balayent le domaine visible. *Figure extraite de [42].*

Il est possible de varier la formulation chimique des nanocristaux dopés par des ions lanthanides (matrices oxydes, phosphates, fluorures, etc), il est donc relativement facile de trouver des sondes non toxiques [43]. Les énergies d'émission peuvent être ajustées grâce à la large gamme d'ions dopants lanthanides et de matrices disponibles, et atteignent des temps de vie longs (jusqu'à la dizaine de millisecondes) [7]. Les émissions par « down-conversion » peuvent être utilisées pour

de l'imagerie en milieu biologique [44], mais ce sont les nanocristaux émetteurs par « up-conversion » qui font l'objet d'investigations poussées pour des applications biomédicales. En effet, des couples émetteurs comme (Yb^{3+} , Er^{3+}) ou (Yb^{3+} , Tm^{3+}) sont excitable dans le proche IR, ce qui permet de traverser la plupart des tissus biologiques [45] et leur émission ressort dans le visible, ce qui n'endommage pas les tissus sondés [46] [47] [48] [49]. Les nanocristaux dopés Ln^{3+} font aussi de remarquables sondes multimodales, pour une utilisation combinée en fluorescence et IRM par exemple, en dopant les matrices avec des ions lanthanides luminescents Eu^{3+} et à spin non nul Gd^{3+} [50] [51]. Cependant, la faible abondance sur Terre des ions lanthanides et les lourds traitements pour les extraire en font des matières premières plutôt coûteuses.

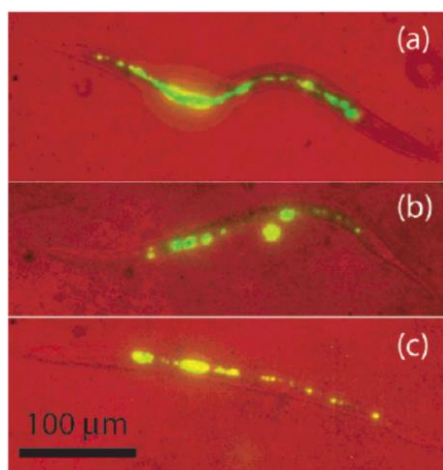


Figure I-5. Images en fausses couleurs de vers, *C. elegans*, montrant la luminescence par up-conversion de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}/\text{Er}$ excités à 980 nm. Figure extraite de [47].

La gamme des nanoparticules génératrices de seconde harmonique utilisée pour la bioimagerie est la moins développée actuellement, probablement car leur excitation requiert une forte densité de puissance, qui a pu faire craindre des endommagements de certains tissus biologiques. En revanche, le contrôle de l'énergie de l'émission se fait simplement en imposant celle de l'excitation, ce qui permet d'utiliser la même sonde pour observer tout type de milieux [52]. Leur émission n'est pas intermittente [53] [54], et les nanoparticules ne se dégradent pas [14] [54]. A l'exception des nanoparticules de ZnO [29], les particules de SHG étudiées jusqu'à présent se sont révélées non-toxiques pour les organismes vivants. Elles ont été utilisées par exemple pour suivre le développement d'embryons de poissons-zèbres [54] [55].

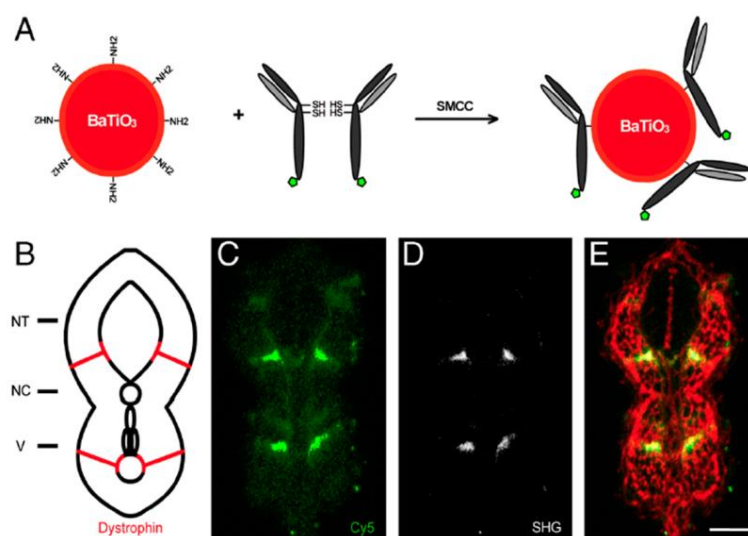


Figure I-6. Utilisation de nanoparticules de BaTiO_3 dont la surface est fonctionnalisée d'anticorps spécifiques de la dystrophine pour la localisation de la dystrophine dans des poissons zèbres (figures A et B). La figure (D) est l'image SHG des nanoparticules, la figure (C) est l'image de luminescence de fluorophores organiques (vert, Cy5), les fluorophores et les particules de BaTiO_3 étant fonctionnalisés avec les mêmes anticorps spécifiques de la dystrophine. La figure (E) est l'image d'un fluorophore organique (phalloïdine, rouge) non spécifique permettant de voir toutes les cellules. *Figure extraite de [54].*

Le fort développement de l'ensemble de ces nanoparticules luminescentes a mis en évidence leur apport pour l'imagerie en milieu biologique, que ce soit pour décrire des mécanismes intracellulaires [56] [57], pour suivre des molécules ou protéines ciblées [58] [59] ou même pour la délivrance de médicaments [60]. Leur utilisation permet aussi la visualisation in vivo de tissus [61] [62] [47] [63] [54] [64] [65] [66] et en particulier de cellules cancéreuses [67] [42] [52]. La visualisation dynamique d'écoulements in-vivo, dans des vaisseaux sanguins par exemple, est aussi rendue possible [68] [62] [69].

La quasi-totalité des utilisations des nanoparticules luminescentes pour la médecine et la bioimagerie repose sur les propriétés d'émission isotrope des particules. Dans ces domaines, la propriété d'émettre de la lumière polarisée de certaines nanoparticules à structure anisotrope a peu fait l'objet d'études et d'applications. Seul contre-exemple, une étude fait mention de l'utilisation de luminescence polarisée de quantum dots pour la détermination de l'angle de rotation de molécules de myosine lorsqu'elles se déplacent sur des filaments d'actine [70].

1.1.3. Nanoparticules émettrices de lumière polarisée

Certains matériaux et nanomatériaux sont sensibles à la polarisation de la lumière excitatrice et/ou peuvent eux-mêmes émettre une lumière polarisée.

La lumière est une onde électromagnétique qui se décompose en deux vecteurs orthogonaux $\vec{E}$ et $\vec{B}$, respectivement les champs électriques et magnétiques, qui forment un trièdre direct avec le

vecteur propagation $\vec{k}$ (selon l'axe z sur la Figure I-7). Une lumière est dite polarisée lorsque la projection du vecteur $\vec{E}$ dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation (plan xy de la figure) n'est pas isotrope mais décrit une forme précise. Si la projection est une ligne, la lumière est polarisée linéairement, si c'est un cercle, on parle de lumière polarisée circulairement, et si la projection est une ellipse, la polarisation de la lumière est elliptique [Figure I-7].

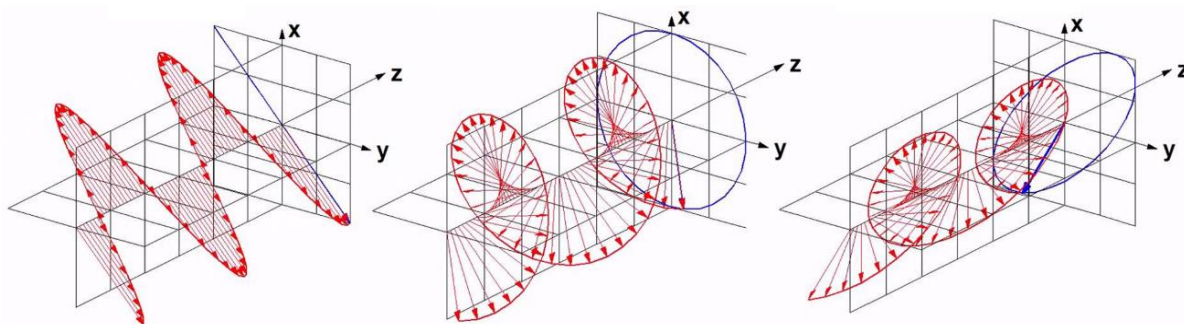


Figure I-7. De g. à d. Schémas de polarisation linéaire, circulaire (droite) et elliptique (droite). La propagation de la lumière se fait selon l'axe z . Figure extraite de la vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=Q0qrU4nprB0>.

La lumière naturelle n'est pas polarisée, mais certaines sources, comme les sources LASER émettent une lumière polarisée. Ainsi, l'émission de lumière de matériaux peut être polarisée, linéairement, circulairement ou elliptiquement. La polarisation d'une lumière se mesure en introduisant un analyseur devant le détecteur (photomultiplicateur, spectromètre ...) qui ne filtre la lumière que sur une ligne du plan perpendiculaire à la propagation, le plan (xy). Le vecteur $\vec{E}$ est projeté suivant cet axe. Si la lumière émise est polarisée linéairement perpendiculairement à l'axe de l'analyseur, aucune lumière ne sera détectée ; alors que l'intensité mesurée sera maximale si la ligne suivant laquelle oscille la polarisation du champ électrique est parallèle à l'axe de l'analyseur.

L'émission de lumière polarisée a d'abord été étudiée dans des cristaux « massifs » avant de l'être à l'échelle nanométrique. Pour les matériaux dopés par des ions lanthanides, la polarisation de la lumière est linéaire, et est définie par rapport aux axes cristallins du matériau [71]. On parle de polarisation π le long de l'axe cristallin principal du cristal, et de polarisation σ dans la direction perpendiculaire. Cette caractéristique d'émission linéaire a été étudiée pour des monocristaux de compositions et d'ions lanthanides différents [72] [73] [74]. La dépendance de la luminescence polarisée avec les axes cristallins a permis de décrire avec précision la structure cristalline de cristaux massifs et d'assigner avec précision la luminescence observée aux niveaux d'énergie des ions émetteurs [75] [76] [77].

Les trois types de nanomatériaux décrits précédemment, QDs, matrices cristallines dopées Ln^{3+} et oxydes ferroélectriques peuvent émettre de la lumière polarisée, pour des raisons physiques différentes.

La lumière émise par SHG par les oxydes ferroélectriques est polarisée à cause de l'absence du centre de symétrie dans les cristaux. C'est le cas par exemple de nanocristaux de KTiOPO_4 (KTP dans la suite) [78], de nanoparticules de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ [79], de nanoparticules de ferroélectriques

comme BaTiO_3 [80] [81], la famille des niobates (KNbO_3 , LiNbO_3 , NaNbO_3) [82] [83], ou encore des multiferroïques comme BiFeO_3 [84], ou YMnO_3 [85]. ZnO and GaN , bien que semi-conducteurs, peuvent aussi émettre de la SHG polarisée [80] [86].

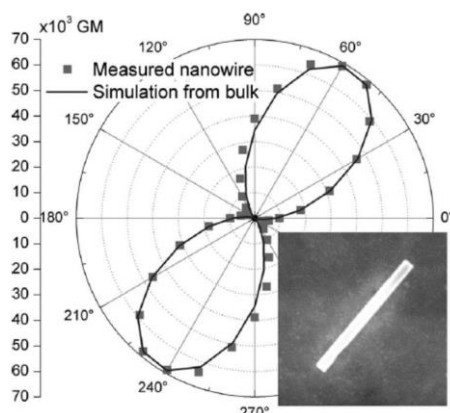


Figure I-8. Emission SHG polarisée d'un nanobâtonnet individuel de LiNbO_3 . Encart : image MEB du nanobâtonnet, dimensions 700*50 nm. Figure extraite de [83].

Les nanomatériaux semi-conducteurs sont aussi bien connus pour émettre de la lumière polarisée linéaire [87] [88] [89]. Une polarisation linéaire de l'émission a été mise en évidence dans des nanofils d' InP [88], InAs [90], nanofils de CdSe [89] [91] et ZnO [92], ou encore dans nanobâtonnets cœur-coquille de CdSe/CdS [93]. La polarisation dans les nanomatériaux de semi-conducteurs provient d'effets de confinements quantiques [88] et de discontinuités des constantes diélectriques autour des nanoparticules [88] [94] [95] [96]. Elle est aussi influencée par le rapport d'aspect des nanomatériaux [89] [97] et par les symétries du cristal et des bandes de valence [96].

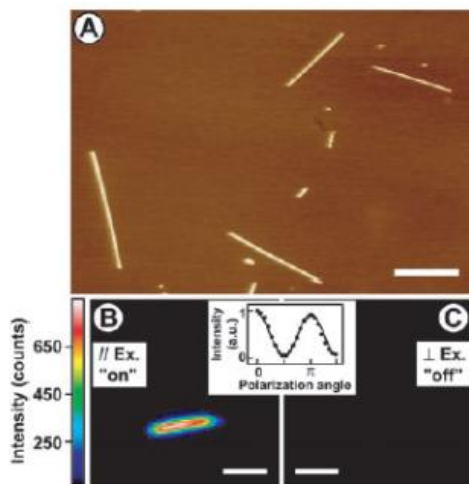


Figure I-9. (a) Image AFM de nanobâtonnets d' InP et (b) et (c) luminescence d'un nanobâtonnet de 20 nm en fonction de la direction de l'excitation. Figure extraite de [88].

Quant aux matrices cristallines dopées avec des ions lanthanides, elles peuvent aussi émettre de la luminescence polarisée, mais dont les caractéristiques dépendent avant tout des symétries du cristal. Cette polarisation a été observée dans des nanodisques hexagonaux de $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ [98],

des nanobâtonnets de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [99] ou $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [100] [101]. Si les études s'accordent à dire que la polarisation trouve son origine dans les symétries des sites cristallins des ions Ln^{3+} comme pour les cristaux massifs [100], les paramètres qui l'influencent ne sont pas clairement identifiés. Dans les travaux de Dong [101], la morphologie a un fort impact sur la polarisation de la luminescence alors qu'elle n'en a aucun dans les travaux de Zhou [100]. Comme dans les nanocristaux de semi-conducteurs, le milieu diélectrique environnant pourrait aussi avoir des effets sur les mesures polarisées [101].

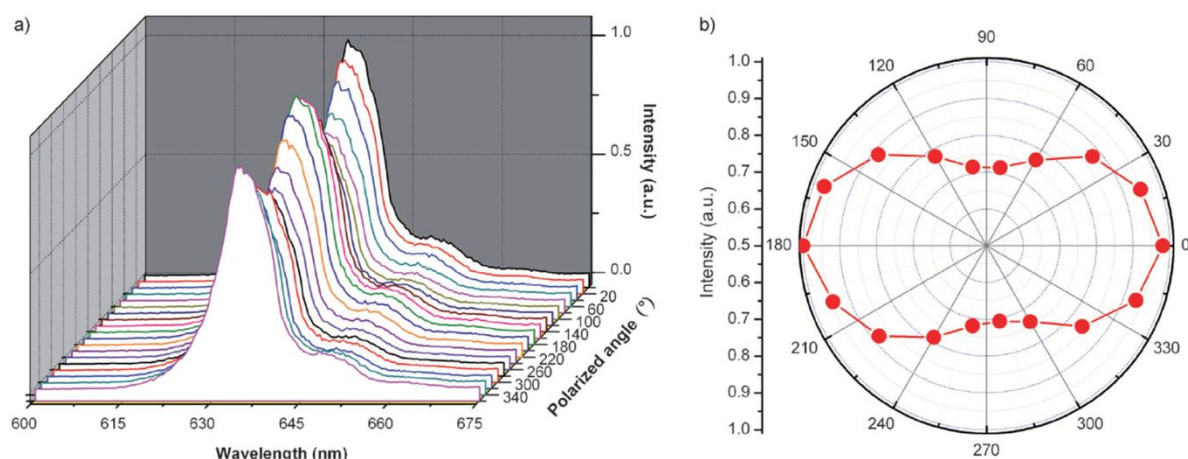


Figure I-10. (a) Spectres d'émission polarisée et (b) diagramme polaire de la transition à 640 nm de nanobâtonnets de NaYF_4 dopés Yb/Tm. Figures extraites de [101].

Le point commun entre ces trois types de matériaux qui émettent de la lumière polarisée réside dans l'anisotropie de leur structure cristalline ou de leurs sites émetteurs. Cette anisotropie structurale entraîne une anisotropie des propriétés physiques, donc ici de l'émission de lumière polarisée. Cette anisotropie d'émission a trouvé des utilités dans la compréhension fondamentale de structures cristallines comme la détermination de la direction de croissance de nanofils de LiNbO_3 [102] ou les descriptions des dipôles émetteurs par rapport aux axes cristallins dans des nanoparticules anisotropes de CdSe [103] [91]. Cette polarisation a aussi des applications plus concrètes comme l'élaboration de LED à émission polarisée [84]. Enfin, le fort lien entre émission polarisée et orientation des nanoparticules a permis à diverses études de mesurer des orientations de nanocristaux [53] [104], par exemple dans des pièges optiques afin d'en caractériser l'efficacité et d'en comprendre le fonctionnement [83] [99].

Les propriétés de polarisation des nanoparticules émettrices de lumières dépendent de leurs axes cristallins, il faut donc pouvoir en contrôler l'orientation pour sonder la polarisation. Pour cela, une méthode consiste à s'intéresser à des particules qui ont une morphologie très anisotrope, comme des nanofils ou des nanobâtonnets. Des particules à forme anisotrope pourront s'aligner facilement sous champ électrique, mécanique ou magnétique, et les directions de croissance privilégiée de ce type de particules correspondent souvent aux axes cristallins, ce qui permet de sonder l'émission le long de ces axes. La forme anisotrope représente donc un atout pour le contrôle de l'orientation de nanoparticules émettrices de lumière polarisée.

1.1.4. Nanoparticules à forme anisotrope

Les structures cristallines anisotropes induisent souvent des croissances elles-mêmes anisotropes, car l'anisotropie de la structure entraîne des énergies de surface différentes selon les facettes, qui croissent à des vitesses différentes les unes par rapport aux autres. Dans la plupart des exemples cités précédemment, des morphologies anisotropes des particules existent, comme des nanofils de ZnO ou CdSe, des nanobâtonnets de NaYF₄ dopés avec des ions Ln³⁺ ou encore des nanoparticules de KTiOPO₄ en forme de polygones. Ces nanoparticules à forme anisotrope peuvent être fabriquées de plusieurs façons, que l'on peut diviser en deux grandes familles : les procédés par voie « chimique » en solution, par opposition à ceux réalisés par voie « physique », sans solvant.

La synthèse par voie solvothermale est par exemple couramment utilisée pour faire croître des nanoparticules de morphologies anisotropes. Les précurseurs sont mis à réagir en milieu clos dans un solvant sous pression et sous chauffage, ce qui permet d'augmenter la solubilité et la réactivité des précurseurs solides [105]. Il est ainsi possible de synthétiser des nanobâtonnets de NaYF₄ : Yb/Er [98] ou des nanofils de XNbO₃ (X est un alcalin) [82]. La méthode historique de préparation des QDs consiste en une injection à chaud des précurseurs d'intérêt dans un solvant organique et permet d'obtenir des nanoparticules très monodisperses (variations tailles inférieures à 5 %) [106] [107], ce qui a conduit la communauté à adapter ce procédé pour la synthèse de QDs en cœur-coquille [108] ou pour fabriquer des nanoparticules de fluorures dopés Ln³⁺ [109]. Des synthèses en solvant organique en absence d'oxygène reposant sur la décomposition thermique de précurseurs organiques (oléate, trifluoroacétate de lanthanides) permettent également de synthétiser des nanoparticules anisotropes [110]. Des synthèses hydrothermales assistées par micro-ondes se sont aussi développées, car elles permettent de réduire les temps de synthèse (quelques minutes au lieu de plusieurs heures) [99]. Certains nanomatériaux anisotropes sont aussi obtenus à partir de réactions de coprécipitation en solution, souvent suivies de recuit à haute température pour améliorer la cristallinité des nanoparticules obtenues. Les dispersions en tailles obtenues sont plus larges que dans les synthèses précédentes, mais la coprécipitation est simple à mettre en œuvre car elle ne fait pas intervenir de mélanges à chaud ni ne requiert d'équipement spécifique, contrairement aux synthèses solvothermales qui se font dans des récipients adaptés résistant à la pression (autoclaves). Une partie des nanoparticules anisotropes émettrices en SHG sont fabriquées par coprécipitation [79] [78].

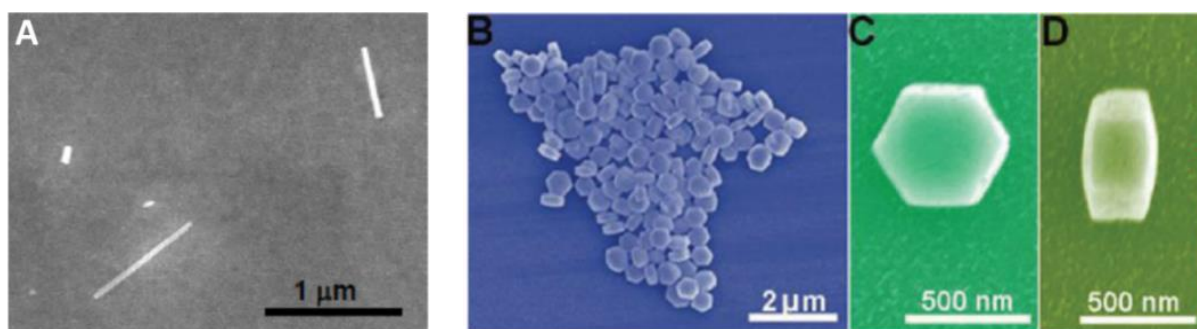


Figure I-11. Images MEB (A) de nanobâtonnets de LiNbO₃ et (B-D) de nanohehexagones de NaYF₄:Er, tous obtenus par synthèses hydrothermales. *Figure (A) extraite de [102] et figures (B-D) extraites de [98].*

Un avantage de ces synthèses est que les nanoparticules peuvent être obtenues directement sous forme de suspension en fin de procédé, ce qui permet ensuite, à condition de contrôler leur stabilité, de les utiliser pour des applications qui nécessitent leur dispersion dans un solvant.

Des procédés « physiques » permettent aussi la croissance de nanoparticules anisotropes à luminescence polarisée, sans solvant. Les plus répandus sont les procédés de déposition vapeur-liquide-solide comme les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) ou physiques en phase vapeur (PVD) de nanofils de ZnO ou GaN sur substrat [111] [112] [86] ainsi que les procédés par ablation laser, comme pour les nanofils de silicium [94]. A l'issue de ces dépôts, les nanofils doivent être décrochés des substrats et redispersés en solution, ce qui représente un effort supplémentaire par rapport aux nanoparticules obtenues après les synthèses en solution. En revanche, ces procédés permettent de contrôler facilement les tailles de nanofils obtenus par le contrôle des conditions du dépôt.

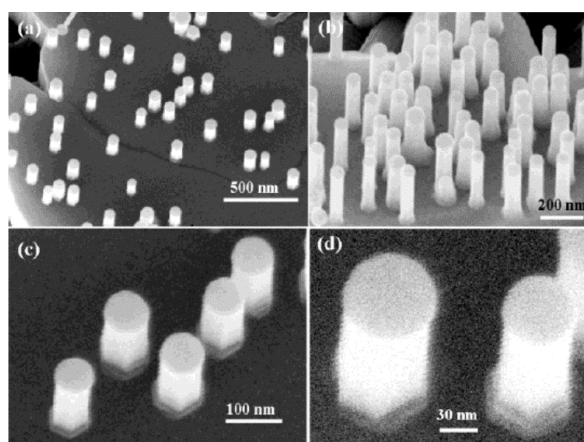


Figure I-12. Images MEB de nanofils de ZnO obtenus par croissance CVD sur substrat de silicium. Images extraites de [112] .

De nombreux procédés de synthèse et dépôts ont été développés pour la synthèse de nanoparticules à forme anisotrope. Les tailles et les rapports d'aspect (rapport grande dimension sur petite dimension) obtenus sont très variables selon le type de synthèse et le matériau. La méthode de synthèse peut être adaptée en fonction des nanomatériaux à synthétiser et des objectifs souhaités en termes de tailles, de pureté ou de cristallinité.

1.2. Bilan de l'état de l'art et problématique de l'étude

En l'état actuel des travaux sur l'utilisation de nanoparticules luminescentes pour la bioimagerie, l'utilisation du caractère polarisé de la lumière est encore assez peu répandue, la majeure partie des applications reposant sur l'observation de luminescence isotrope. Quelques travaux cependant commencent à exploiter la propriété de luminescence polarisée, par exemple pour l'imagerie de systèmes biologiques.

Plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de la luminescence polarisée pour de la détermination 3D d'objets individuels. Par exemple, le lien entre mesures de luminescence polarisée et orientation 3D de particules a été fait par Le Xuan et al. pour des nanoparticules de KTiOPO_4 (KTP) [53]. Les auteurs ont mesuré par microscopie optique la lumière émise par SHG par des nanoparticules uniques de KTP déposées sur un substrat de verre, en enregistrant le diagramme polaire de la SHG et une image délocalisée de l'émission. Ces mesures leur ont permis de mettre en évidence la signature polarisée d'un unique nanocristal de KTP ainsi que de déterminer les trois angles qui décrivent l'orientation dans l'espace de la nanoparticule émettrice. Cependant, ce travail ne s'est pas intéressé à l'origine de la polarisation ni à la possibilité de prédire les directions de polarisations par rapport aux axes cristallins des nanocristaux.

On retrouve cette idée d'orientation à partir de mesure de polarisation dans les travaux de thèse de Kim [104]. Après avoir synthétisé des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, l'auteur a étudié la luminescence polarisée de nanobâtonnets individuels et d'ensembles de nanobâtonnets alignés sous champ électrique dans des cellules électro-optiques. L'auteur a adapté une méthode pour déterminer l'orientation d'un bâtonnet unique et pour calculer le paramètre d'ordre de solutions de nanobâtonnets partiellement orientés à partir de mesures de luminescence polarisée. Ce travail a permis de mettre en évidence la luminescence polarisée de ces nanobâtonnets mais surtout de décrire une méthode pour connaître l'orientation d'un nanobâtonnet individuel ou d'un ensemble de nanobâtonnets partiellement alignés. Ce travail ne s'intéresse cependant pas aux origines de la luminescence polarisée ni aux paramètres dont elle dépend.

Rodriguez-Sevilla et co-auteurs [99] ont eux aussi regardé le lien orientation - polarisation, avec des nanobâtonnets de NaYF_4 dopés Er^{3+} et Yb^{3+} . Ils ont d'abord synthétisé les nanocristaux, puis les ont piégés entre deux fibres optiques en milieu liquide pour figer leur orientation. Les auteurs ont ensuite mesuré la luminescence polarisée de ces nanobâtonnets piégés. Les mesures spectroscopiques polarisées leur ont permis de déterminer l'orientation des nano-objets dans leur piège, et de comprendre comment les fibres optiques figeaient les nanobâtonnets. Toutefois cette détermination est limitée à une mesure d'orientation d'une particule unique dans le piège, et ne peut pas se généraliser à une mesure d'orientation absolue de la particule. De plus, ce travail ne s'est pas intéressé aux origines de la polarisation observée, et n'apporte donc pas d'outils pour modifier les propriétés de polarisation observées.

Le groupe d'Ohmachi et al. [70] a lui mis en application ces étroits liens luminescence polarisée – orientation pour suivre les mouvements rotatoires de la molécule de myosine sur les filaments d'actine dans les cellules. Pour cela, ils ont greffé un nanobâtonnet cœur-coquille de CdSe/CdS sur une molécule de myosine. Ils mesurent la luminescence polarisée du QD lorsque la myosine se déplace sur l'actine, et montrent que ce mouvement s'effectue par des rotations de pas de 90° . Ils

ont démontré une application concrète de la mesure d'orientation par luminescence polarisée. Toutefois, ce travail se limite au suivi d'un seul nanobâtonnet à la fois, greffé sur un objet cible, et ne fait pas état de mesures similaires sur des ensembles de nanoparticules luminescentes polarisées.

L'ensemble des études sur les nanoparticules émettrices de lumière a montré que la synthèse d'objets anisotropes de taille nanométrique à émission de lumière polarisée était réalisable pour plusieurs types de matériaux (matrices cristallines dopées Ln^{3+} , oxydes ferroélectriques ou QDs) et qu'une étude spectroscopique de la polarisation permettait de déterminer l'orientation 3D de ces nano-objets, lorsqu'ils sont posés sur des substrats ou piégés entre fibres optiques. Toutefois, les mécanismes à l'origine de l'émission de lumière polarisée et les facteurs l'influençant ne sont pas décrits, ce qui ne permet pas à l'heure actuelle de pouvoir en contrôler les caractéristiques pour des applications. De plus, ces liens entre orientation et mesures de luminescence n'ont été étudiés que pour des particules uniques ou des ensembles figés, ne permettant pas de conclure quant à la possibilité de mesurer l'orientation d'émetteurs polarisés en mouvement. Les études réalisées sur l'utilisation de nanoparticules émettrices comme sondes dans des milieux biologiques ont montré que de nombreux nanomatériaux pouvaient être utilisés pour suivre les mouvements d'objets par des mesures de luminescence. Cependant, la majeure partie des travaux se limite à des études de mouvement en translation, et ne permettent pas de suivre des mouvements de rotation. Le cas de suivi du mouvement rotationnel a été démontré pour un nanocristal unique, et n'est pas étendu à des ensembles de nanocristaux, en écoulement par exemple.

1.3. Objectifs et démarche de l'étude

C'est dans ce contexte que ce travail de doctorat s'inscrit. Il consiste à identifier un système de nanoparticules à luminescence polarisée qui puisse être un outil de suivi d'orientation d'objets uniques ou d'ensemble d'objets, tout en s'intéressant aux origines fondamentales de l'émission polarisée de ce système. Améliorer la compréhension fondamentale permet de contrôler les caractéristiques de l'émission pour le développement de ces nanoobjets comme sondes d'orientation.

Les objectifs de ce doctorat ont ainsi été de s'intéresser aux origines fondamentales de l'émission polarisée de nanoparticules anisotropes et d'appliquer cette propriété de luminescence polarisée à des mesures d'orientation.

La démarche a consisté dans un premier temps à élaborer des nanoparticules à formes anisotropes émettrices de lumière polarisée. Pour cela, l'idée a tout d'abord été de réaliser la synthèse de nanomatériaux luminescents stables en solution colloïdale et à structure anisotrope sachant que la structure anisotrope (symétries des sites émetteurs et/ou structure cristalline) est indispensable à l'observation de luminescence polarisée. Pour cela, il a fallu choisir un matériau qui pouvait croître à l'échelle nanométrique et dont les nanocristaux pouvaient être stables et dispersés en solution. Il faut de plus des nanocristaux avec une morphologie à grand rapport d'aspect (longueur/largeur $\gg 1$) pour pouvoir en contrôler l'orientation puisque la luminescence polarisée dépend des axes des nanocristaux. Une fois ces nanomatériaux synthétisés, le but a été de caractériser leur luminescence et de la comparer à celle attendue. L'idée a ensuite été de contrôler l'orientation des nanobâtonnets afin de pouvoir dans la suite étudier leur luminescence polarisée. Pour cela nous avons choisi d'aligner tous les nanobâtonnets dans la même direction sous forme de films, plutôt que de sonder des nanobâtonnets uniques afin d'observer des intensités élevées de luminescence. Il a ensuite été nécessaire de vérifier l'orientation effective de ces films, par des techniques de microscopie à balayage (MEB) et de diffraction des rayons-X (DRX). Enfin, une fois l'alignement des films vérifié, l'objectif a été de caractériser la luminescence polarisée dans les différentes directions du film. (Chapitre II)

Dans un second temps, l'étude a consisté à identifier les paramètres influençant la luminescence de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$. L'idée a tout d'abord été d'étudier l'effet d'un changement de phase cristalline de la matrice LaPO_4 sur la luminescence des ions Eu^{3+} , sachant que la luminescence dépend de la symétrie des sites cristallographiques où sont insérés les ions Eu^{3+} . Pour cela, un traitement thermique a été réalisé pour induire la transition de phase et suivre le changement de phase cristalline par DRX, MEB et luminescence. Une fois la luminescence des deux polymorphes de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ enregistrée, le but a été de déterminer quels mécanismes en étaient à l'origine. Dans cette optique, nous avons d'abord comparé les spectres obtenus avec la prédiction des règles de sélection sur la luminescence de l'ion Eu^{3+} . Les différences observées entre les spectres expérimentaux et ceux attendus sont discutées à l'aide d'hypothèses et de tests

expérimentaux. Enfin, nous avons caractérisé la polarisation de la luminescence des deux polymorphes. Les spectres polarisés ont tout d'abord été comparés, grâce à la définition du degré de polarisation, rapport de la différence sur la somme de deux intensités de directions de polarisation orthogonales. Puis il a fallu confronter les directions de polarisations mesurées avec celles prédites par la théorie des groupes et émettre des hypothèses quant aux origines des différentes observées. Enfin, l'influence du milieu diélectrique environnant des nanobâtonnets sur leur polarisation a été étudiée. (Chapitre III)

Dans une dernière partie, nous avons voulu utiliser la luminescence polarisée des nanobâtonnets de LaPO_4 pour déterminer leur orientation lorsqu'ils sont injectés en suspension dans un écoulement microfluidique. La première étape a consisté à décrire la méthode calculatoire qui permet de déterminer le paramètre d'ordre d'un ensemble de nanobâtonnets à partir de leur luminescence polarisée. Ce paramètre d'ordre quantifie l'alignement des nanobâtonnets autour d'une même direction. L'objectif a ensuite été de développer le montage expérimental nécessaire pour enregistrer la luminescence polarisée des nanobâtonnets dans des écoulements, sachant que la qualité des mesures expérimentales est déterminante dans cette méthode. Une fois le montage expérimental réalisé, le but a été d'utiliser la luminescence polarisée pour cartographier le paramètre d'ordre des nanobâtonnets dans des écoulements puis d'en déduire le taux de cisaillement local dans les écoulements. Enfin, nous avons voulu vérifier que les cartographies de taux de cisaillement obtenues à partir de la luminescence polarisée correspondaient aux taux de cisaillement attendus dans les écoulements sondés. Nous avons ainsi d'abord comparé les cartographies expérimentales à celles attendues puis nous avons identifié les phénomènes physiques contrôlant la dynamique d'orientation des nanobâtonnets. (Chapitre IV)

II. « Elaboration et caractérisation de nanobâtonnets de LaPO_4 dopés Eu^{3+} , émetteurs de lumière polarisée »

Sommaire

2.1. Choix du matériau	32
2.2. Synthèse de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$.....	34
2.2.1. Description du procédé	34
2.2.2. Caractérisations des nanoparticules	35
2.3. Observation de la luminescence des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$	40
2.3.1. Description de la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans une matrice cristalline.....	40
2.3.2. Absorption des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$	41
2.3.3. Observation de la photoluminescence de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$	42
2.4. Contrôle de l'orientation des nanobâtonnets de LaPO_4.....	45
2.4.1. Choix de la méthode d'orientation	45
2.4.2. Dépôts de films de nanobâtonnets orientés par blade-coating	46
2.4.3. Vérification de l'orientation effective des films	47
2.5. Observation de la luminescence polarisée d'un film de nanobâtonnets de LaPO_4...	51
2.6. Conclusions	54

Dans ce chapitre l'élaboration et la caractérisation de nanoparticules anisotropes émettrices de lumière polarisée sont décrites. L'idée a tout d'abord été de s'appuyer sur la littérature pour guider le choix d'un nanomatériau luminescent à structure anisotrope et stable en solution, puis pour en réaliser la synthèse. Une fois ces nanomatériaux synthétisés, le but a été de caractériser leur structure puis d'observer leur luminescence. Enfin, il a fallu contrôler leur orientation afin de pouvoir étudier leur luminescence polarisée.

2.1. Choix du matériau

La littérature fait état de nombreux nanomatériaux pouvant émettre de la lumière polarisée, de compositions, tailles, rapports d'aspects très variés. Le choix du matériau devait répondre à un certain nombre de critères que nous nous étions fixés.

Le cahier des charges auquel doit répondre le matériau pour cette étude repose principalement sur l'émission de lumière polarisée, donc sur une symétrie locale anisotrope autour des émetteurs. De plus, une forme fortement anisotrope du nanocristal est souhaitée, pour que l'orientation des nanomatériaux puisse être contrôlée. En effet, comme rappelé précédemment, la polarisation de la lumière émise par les matériaux dépend de l'orientation des particules, en lien avec ses axes cristallins.

Dans la littérature, le contrôle de l'orientation des nanoparticules dans les études optiques se fait avant tout via des études de particules individuelles, qui peuvent être déposées sur un substrat [79] [91] ou piégées, optiquement [113] [99] ou par application d'un champ électrique [114] [83]. Il est aussi possible d'étudier l'émission d'un ensemble de nanoparticules alignées dans les mêmes directions cristallines, ces assemblages orientés pouvant se faire, selon les propriétés, par application d'un champ électrique [115] [104] ou magnétique [116]. L'application d'un cisaillement mécanique permet aussi d'aligner des nanofils [117] [118].

Dans les deux cas, le contrôle de l'orientation est facilité par une valeur élevée ($\gg 1$) du rapport d'aspect des nanomatériaux (rapport de la plus grande dimension sur la plus petite dimension) [113]. Ainsi les matériaux les plus adaptés à ce travail sont ceux qui forment des nanobâtonnets ou nanofils. Les nanoparticules de KTiOPO_4 par exemple, émettent une lumière fortement anisotrope mais les synthèses proposées dans la littérature aboutissent à des morphologies de nanoparticules dont les rapports d'aspects sont de l'ordre de quelques unités seulement [78]. En revanche, d'autres types de matériaux à structure et forme anisotropes ont pu être synthétisés dans la littérature, comme décrits dans le chapitre précédent.

Un dernier critère important est celui de la stabilité colloïdale des nanoparticules en suspension. En effet, pour pouvoir manipuler et orienter les particules en solution (cellules électro-optiques ou magnétiques), ces dernières ne doivent pas s'agréger. Il n'est pas rare de devoir greffer des ligands en surface de nanoparticules pour les stabiliser en solution, que ce soient des ligands organiques [119] [120] [121] ou inorganiques [122]. Certains nanomatériaux présentent l'avantage d'être dispersables en solution sans modification de leur surface, comme par exemple les nanoparticules de KTiOPO_4 qui se repoussent entre elles grâce à leur forte charge de surface lorsqu'elles sont dans l'eau [78]. S'il est possible chimiquement de modifier les états de surface

des particules, cela représente tout de même un travail supplémentaire par rapport à des procédés de synthèses qui conduisent directement à des nanoparticules stables en solution.

Parmi tous les nanomatériaux à émission polarisée étudiés et à rapport d'aspect $\gg 1$, les plus prometteurs semblent être les nanoparticules ferroélectriques et des nanoparticules dopées Ln^{3+} qui peuvent être orientées par application d'un champ électrique, comme LiNbO_3 [102] et NaYF_4 , LaPO_4 [123] [115]; et des multiferroïques, qui présentent un caractère ferromagnétique en plus du caractère ferroélectrique, comme BiFeO_3 [84]. Ces particules pourraient donc à priori être alignées à la fois sous champ électrique et magnétique.

Plusieurs synthèses parmi ces matériaux ont été réalisées à partir d'articles issus de la littérature, comme des synthèses de nanofils de BiFeO_3 [66] [124] et de TbMn_2O_5 [125], qui doivent aboutir à la fabrication de nanofils de rapports d'aspects respectifs de 15 et 100. Cependant, après plusieurs tentatives vaines pour obtenir ces nanofils, il a fallu conclure que les protocoles de synthèses n'étaient pas décrits avec suffisamment de précision pour être reproduits avec succès.

Au laboratoire, un matériau dont la synthèse est connue répond aux critères, y compris à celui de la stabilité colloïdale en solution. Il s'agit des nanobâtonnets de phosphate de lanthane dopés par des ions Eu^{3+} ($\text{LaPO}_4\text{:Eu}$). Des travaux précédents ont montré qu'une synthèse par voie hydrothermale permet d'obtenir des nanobâtonnets de rapports d'aspects autour de 20 et stables et dispersés dans l'eau et l'éthylène glycol [123]. Ces travaux ont également mis en évidence la luminescence polarisée de ces nanobâtonnets en les alignant sous forme de film. Ce travail n'a cependant pas fait l'objet d'études approfondies pour comprendre l'origine des spectres observés et déterminer les paramètres influençant ses caractéristiques. L'ensemble de ces points rendent le phosphate de lanthane particulièrement intéressant pour notre étude.

L'étude qui suit se concentre donc sur des nanobâtonnets de LaPO_4 dopés par des ions Eu^{3+} . Dans un premier temps, l'idée a été de synthétiser les nanobâtonnets, de caractériser leur structure et leur luminescence, puis de contrôler leur orientation pour vérifier qu'ils émettent bien de la luminescence polarisée.

2.2. Synthèse de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$

Plusieurs types de synthèses de nanofils de LaPO_4 sont disponibles dans la littérature, par voie hydrothermale classique [126] [127], voie hydrothermale assistée par micro-ondes [128] [129] ou par coprécipitation [130] [131]. Parmi toutes ces méthodes de synthèse, celle qui a été choisie permet d'obtenir des nanobâtonnets de rapport d'aspect supérieur à 10 et dispersés et stables dans l'éthylène glycol.

2.2.1. Description du procédé

Le procédé de synthèse utilisé a été développé précédemment dans le groupe [104] [123]. Il repose sur une synthèse par voie hydrothermale, qui permet la croissance de nanobâtonnets en solution dans l'eau. A l'issue de la synthèse, une étape de transfert de solvant est nécessaire pour concentrer les nanobâtonnets tout en conservant leur dispersion. Le protocole détaillé de l'ensemble de la synthèse est décrit en annexe (p. 185).

- Etape 1 : Synthèse hydrothermale

Des précurseurs de nitrate de lanthane et de nitrate d'euporium, en proportion variable pour des taux de dopage différents, ainsi que du phosphate de diammonium sont dissouts chacun dans de l'eau doublement déionisée et conservés à 4 °C pour une nuit. Le lendemain, ils sont placés dans un bain de glace à 0 °C, puis mélangés, ce qui forme un précipité blanc, marqueur de la création de germes de LaPO_4 diffusant la lumière. Refroidir les solutions de précurseurs au préalable permet de minimiser l'aggrégation des germes. La solution de germes est ensuite versée dans un tube en verre, qui est scellé puis chauffé (3 h à 170 °C). En sortie de chauffage, la solution est séparée en deux phases, un surnageant translucide et un sous-nageant laiteux. Cet aspect diffusant indique que les bâtonnets formés ont floculé. La solution est centrifugée pour éliminer les contre-ions des précurseurs (nitrates et ammonium), et les culots récupérés sont dispersés dans une solution aqueuse à pH=2. Cette solution est mise à dialyser deux jours dans un bain d'eau à pH=2 ce qui permet de retirer les derniers ions et impuretés présents. A l'issue de cette étape, les nanobâtonnets sont dispersés dans l'eau à pH=2, à des fractions volumiques en nanobâtonnets de l'ordre de 0,5 %.

- Etape 2 : Transfert de solvant

Pour concentrer les nanobâtonnets sans qu'ils ne s'agrégent les uns avec les autres, un transfert de solvant est réalisé, de l'eau vers l'éthylène glycol. Les nanobâtonnets sont en effet dispersés plus efficacement dans l'éthylène glycol que dans l'eau acide (pH = 2), car en plus des interactions électrostatiques présentes dans l'eau, les groupements OH des molécules d'éthylène glycol viennent complexer les groupes PO_4^{3-} à la surface des particules de LaPO_4 . Ces molécules d'éthylène glycol créent ainsi des « coquilles » autour des nanobâtonnets qui augmentent la gêne

stérique et stabilisent la dispersion des nanobâtonnets [123]. Ainsi, les nanobâtonnets ont tendance à s'agréger au bout de plusieurs semaines dans l'eau acide, alors que ce n'est pas le cas dans l'éthylène glycol.

A la fin du transfert de solvant, les nanobâtonnets sont dispersés dans quelques mL d'éthylène glycol, selon les fractions volumiques souhaitées. Elles peuvent atteindre 7 % sans aggrégation. Pour éliminer les dernières molécules d'eau ou d'impuretés de la solution, la solution est de nouveau mise en dialyse dans de l'éthylène glycol pur, pendant deux semaines.

Les études de l'effet de la concentration initiale, du pH, de la température ont été réalisées dans des travaux précédents [104], et le protocole de synthèse décrit ci-dessus n'a pas fait l'objet d'étude supplémentaire, puisque les caractéristiques des nanobâtonnets rapportées dans ces travaux étaient suffisantes pour la suite de l'étude (stabilité, rapport d'aspect). A la fin de la synthèse, il est nécessaire de caractériser le matériau obtenu.

2.2.2. Caractérisations des nanoparticules

Les analyses de Diffraction à Rayons X (DRX) permettent de caractériser la structure cristalline des nanobâtonnets. Le diagramme de diffraction obtenu en conformation Bragg-Brentano à partir d'une poudre séchée de nanobâtonnets montre que ces derniers cristallisent dans une phase de structure « rhabdophane », qui est la structure observée pour des poudres de cristaux de LaPO_4 , CePO_4 et NdPO_4 [132] [Figure II-1(a)].

Cette structure se définit par un système cristallin hexagonal et un groupe d'espace P6_222 (n°180) où les atomes de lanthane sont situés au centre de huit atomes d'oxygène formant une bipyramide à base carrée déformée. Les atomes de phosphore sont dans des sites tétraédriques d'oxygène. La structure cristalline est anisotrope, d'axe principal l'axe c, de symétrie 6. La structure peut être vue comme un ensemble de colonnes le long de l'axe c, composées d'enchaînements d'atomes de lanthane et de phosphore séparés par des atomes d'oxygène [Figure II-2]. La phase rhabdophane est une phase hydratée, où des molécules d'eau sont insérées entre les colonnes d'atomes de lanthane et de phosphores. Cette phase est commune aux ions lanthanides « légers » ($\text{La} \rightarrow \text{Dy}$), le nombre de molécules d'eau variant selon l'ion. Pour LaPO_4 , la structure déterminée comporte ~ 0,5 molécule d'eau pour un ion lanthane, soit $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [132] [133] [134]. Les paramètres de maille expérimentaux sont obtenus après ajustement du diagramme par le logiciel MAUD (annexe p. 180). Les valeurs tirées du diagramme expérimental donnent $a = b = 7,01 \text{ \AA}$ et $c = 6,52 \text{ \AA}$, qui sont proches des valeurs tabulées $a = b = 7,0810 \text{ \AA}$ et $c = 6,4680 \text{ \AA}$. La substitution des ions lanthane par des ions europium devrait entraîner une réduction des paramètres de maille car le rayon ionique de l'ion Eu^{3+} , 106,6 pm en coordination 8 est plus petit que celui de La^{3+} , 112,0 pm dans la même coordination [135]. La valeur obtenue pour le paramètre c est bien plus petite, mais pas celle pour les paramètres a et b, ce qui suggère la présence de déformations structurales liées à des défauts sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre III.

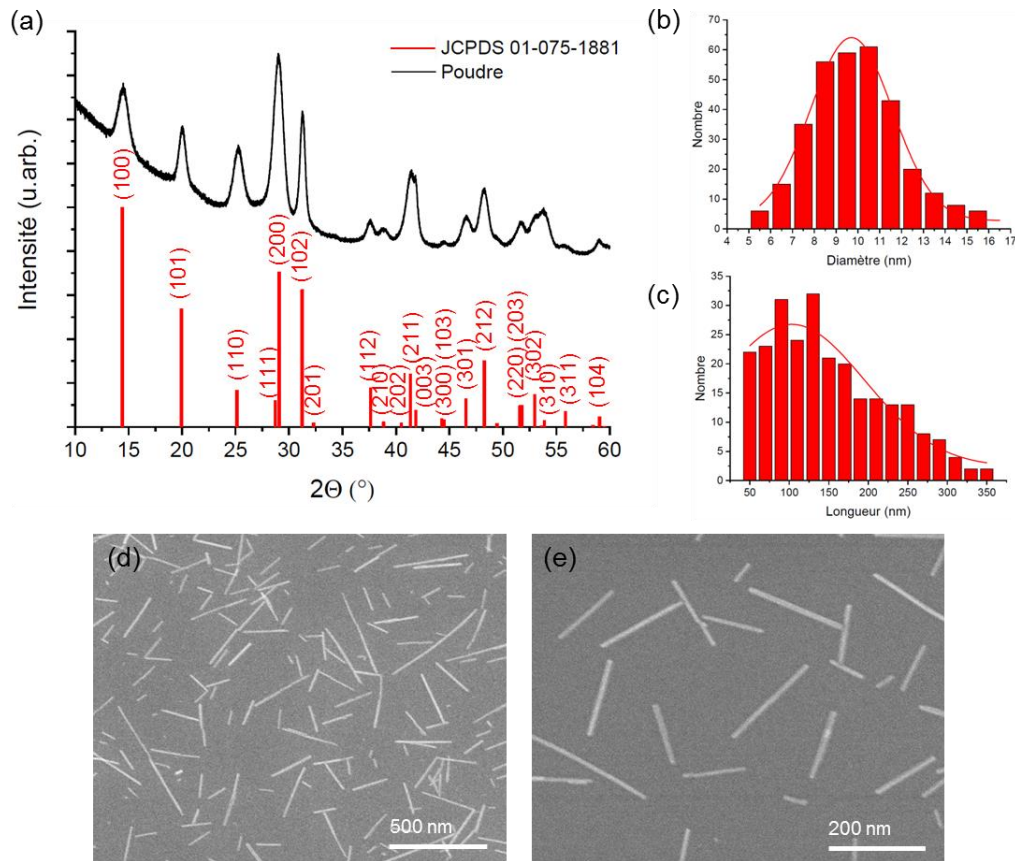


Figure II-1 (a) Diagramme RX d'une poudre de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%). (d) et (d) Images MEB de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) déposés sur silicium. (b) et (c) Distributions des diamètres et des longueurs mesurés sur 255 nanobâtonnets par MEB.

L'étude de la morphologie des nanoobjets est effectuée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [Figure II-1(d)-(e)]. L'imagerie d'une goutte de solution de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) de fraction volumique 2,6 % dans l'éthylène glycol diluée 1000 fois, montre que les nanomatériaux obtenus sont bien de forme anisotrope, avec un diamètre moyen de 10 nm $\pm$ 2 nm; et des longueurs de 150 nm $\pm$ 73 nm soit un rapport d'aspect longueur sur diamètre de 15 environ [Figure II-1(b)-(c)]. Sur les images de MEB les nanobâtonnets sont peu agrégés ce qui montre qu'ils sont dispersés dans l'éthylène glycol.

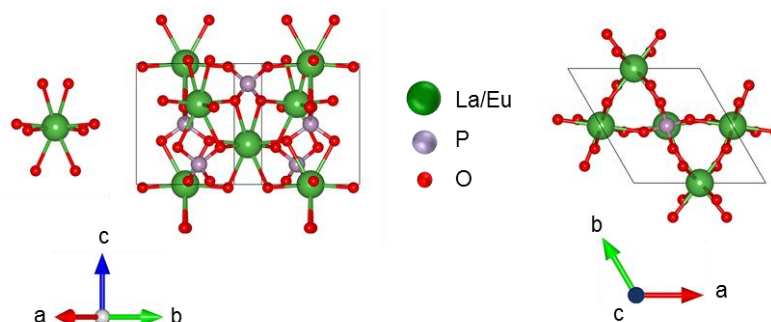


Figure II-2. Représentations d'une maille cristalline de la phase hexagonale de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (Vesta). En vert les atomes de Ln, en rouge les O et en violet les P.

Les précédents travaux sur les synthèses de nanofils de LnPO_4 mettent en évidence la croissance préférentielle des nanoobjets le long de leur axe cristallin c [126] [136] [131] [137] [138] [130]. Cette croissance anisotrope naturelle dans la direction [001] est interprétée comme la combinaison d'une forte polarité des facettes (001) et (00 $\bar{1}$) qui facilite l'approche des ions précurseurs La^{3+} et PO_4^{3-} sur ces facettes mais aussi d'une caractéristique de la structure cristalline propre. Cette dernière est construite d'un enchainement linéaire d'ions La^{3+} et PO_4^{3-} par alternance dans la direction [001] [Figure II-2] ce qui rend la croissance dans cette direction thermodynamiquement favorable [126] [131].

La diffraction des rayons X peut aussi apporter des renseignements sur la cristallinité des particules synthétisées. Il est possible d'estimer les tailles des domaines cristallins à l'intérieur des nanocristaux en analysant les largeurs des raies diffractées. On appelle longueur de cohérence (L_c) dans la direction [hkl] la taille du domaine cristallisé sans défaut dans la direction [hkl]. Dans cette étude, l'intérêt est porté à la comparaison des tailles de domaines cristallins avec les tailles des particules mesurées sur les images MEB. Si ces valeurs coïncident, il pourra être avancé que les nanoparticules synthétisées sont monocristallines, c'est-à-dire composées d'un unique nanocristal, et non pas de plusieurs domaines cristallins séparés par des défauts. La formule de Scherrer [139] est utilisée pour estimer ces tailles de domaines cristallins dans les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$. Cette formule fait l'hypothèse que les élargissements observés sur les raies de diffraction sont uniquement dus aux tailles des domaines cristallins et néglige l'élargissement causé par les micro-contraintes dans le matériau. Le tracé des diagrammes de Williamson-Hall et d'Halder-Wagner valide cette hypothèse pour les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (annexe p. 191), ce qui permet d'appliquer la formule de Scherrer :

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta(\text{échan}) \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{II.1})$$

où K est un facteur de forme pris égal à 1; λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$ dans cette étude), θ est le demi-angle de la position angulaire de la raie sondée et $\beta(\text{échan})$ est la largeur à mi-hauteur de la raie sondée.

Pour retirer la contribution du diffractomètre dans l'élargissement des raies (un cristal de taille infinie sans défaut aurait une largeur non-nulle, due à la machine), le paramètre $\beta(\text{échan})$ est calculé à partir de la valeur expérimentale mesurée $\beta(\text{exp})$ et de la contribution de l'appareil $\beta(\text{app})$. La contribution instrumentale est évaluée à partir du digramme RX d'un matériau standard LaB_6 NIST (600b), enregistré dans les mêmes conditions de mesures que celles de l'échantillon d'étude. Toutes les raies de l'échantillon sont ajustées par des fonctions pseudo-voigt dans le logiciel Fullprof, et en fonction du caractère plutôt Gaussien ou Lorentzien de la raie (information fournie par Fullprof), la largeur à mi-hauteur de l'échantillon est:

- $\beta(\text{échan}) = \beta(\text{exp}) - \beta(\text{app})$ si la raie a un caractère Lorentzien,
- $\beta(\text{échan})^2 = \beta(\text{exp})^2 - \beta(\text{app})^2$ si la raie a un caractère Gaussien.

L'application de cette formule sur les raies correspondant aux plans (200), (110) et (003) donne les longueurs sur lesquelles les nanobâtonnets sont cristallins. Les plans (200) et (110) correspondent aux directions définies par les vecteurs cristallins $\vec{a}$ et $(\vec{a} + \vec{b})$, donc au

diamètre des nanobâtonnets. Le plan (003) correspond à la direction parallèle à l'axe c , donc à la longueur des nanobâtonnets. La raie (003) apparaissant sur le diagramme RX à un angle $2\theta = 41,8^\circ$ et la raie (211) à $2\theta = 41,4^\circ$; une étape supplémentaire de déconvolution des deux raies est nécessaire pour séparer les deux contributions. Cette déconvolution est également réalisée avec Fullprof [Figure II-3].

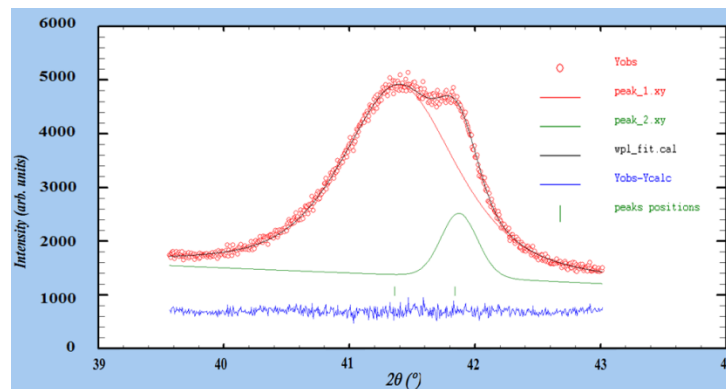


Figure II-3. Diagramme RX d'une poudre de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) zoomé autour des raies (211) et (003) et déconvolution des raies avec le logiciel Fullprof.

Les valeurs de longueurs de cohérence obtenues à partir de la formule de Scherrer pour les raies (100), (110) et (003) sont comparées aux mesures de tailles par MEB dans le Tableau II-1. Les L_c (100) et (110) sont bien du même ordre de grandeur que les mesures par MEB. En revanche, la L_c (003), de 37 nm, est inférieure de 5 fois en moyenne aux longueurs de nanobâtonnets mesurées, ce qui signifie que les nanobâtonnets ne sont pas parfaitement monocristallins. Cette différence, ainsi que la large distribution des longueurs mise en évidence par MEB [Figure II-1(b) et (c)], suggèrent la présence d'un processus d'agrégation pendant la synthèse. Il est en effet possible d'imaginer qu'une fois la croissance selon l'axe c enclenchée, plusieurs nanobâtonnets peuvent s'agréger le long de leur grand axe pour former des bâtonnets plus longs, comme ils ont une tendance naturelle à s'agréger tête-bêche [Figure II-1(d)]. Les longueurs de cohérence seraient du même ordre de grandeur que les longueurs observées par microscopie électronique si les nanobâtonnets se formaient par procédé de nucléation-croissance sans agrégation, chaque germe formant un unique nanobâtonnet.

Tableau II-1. Comparaison des longueurs de cohérence estimées par la formule de Scherrer Eq (1) et des tailles des nanobâtonnets mesurées par MEB (Figure II-1).

		Plan (200)	Plan (110)	Plan (003)
L_c calculées à partir de l'eq (1)	nm	7,5	7,8	37
Incertitudes	nm	1	1	3
		Diamètre		Longueur
Taille mesurée par MEB	nm	10		150
Largeurs de la distribution	nm	2,1		73

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) peut aussi contribuer à la distinction du caractère mono ou polycristallin des nanobâtonnets. Les images en champ clair et champ sombre

mettent en évidence des contrastes de diffraction sur certains bâtonnets, comme le nanobâtonnet au centre des images (a) et (b) de la

Figure II-4. Son contraste en champ sombre n'est pas homogène, ce qui traduit au moins deux orientations cristallines différentes le long du bâtonnet. De plus, les clichés Haute Résolution (HRTEM), qui permettent d'observer les plans atomiques des cristaux, mettent en évidence la présence de défauts structuraux à l'échelle atomique. Sur la

Figure II-4(d), un changement d'orientation est visible, probablement résultant d'une torsion du bâtonnet autour de son axe c. Ce type de torsion est visible sur $\sim 4\%$ des nanobâtonnets observés à haute résolution (5 bâtonnets sur 134). Ces observations confortent le processus de croissance par agrégation.

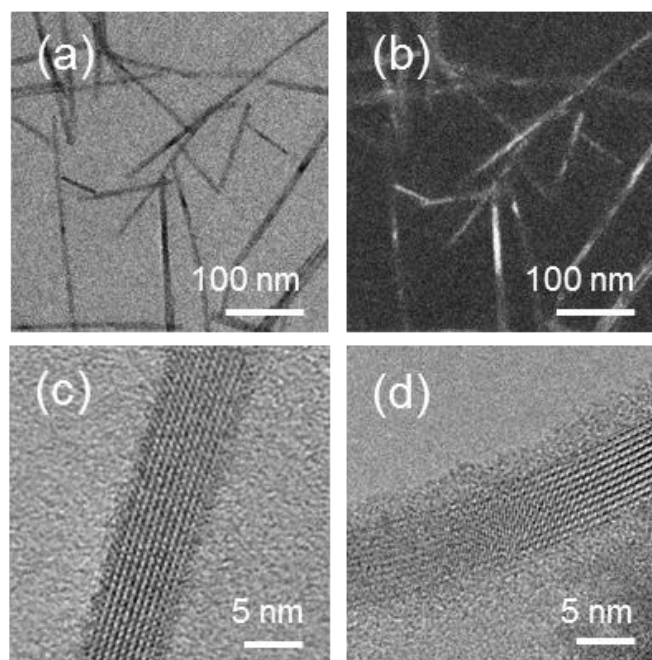


Figure II-4. Images MET en champ clair (a) et champ sombre (b) d'ensemble de nanobâtonnets (grandissement 40kx). Images MET Haute Résolution (HR) de nanobâtonnets uniques, l'un parfaitement monocristallin (c) et l'autre avec un défaut (d) (grandissement 400kx).

Ces caractérisations ont permis de montrer qu'à l'issue de la synthèse hydrothermale et après le transfert dans l'éthylène glycol, les nanoparticules obtenues sont bien anisotropes avec un rapport d'aspect de l'ordre de 15. Leur structure cristalline est aussi anisotrope, de symétrie hexagonale dont l'axe cristallin privilégié, l'axe c, correspond à l'axe préférentiel de croissance. Les nanobâtonnets semblent être constitués de plusieurs monocristaux, probablement à l'issue de l'agrégation de plusieurs nanobâtonnets le long de leur axe c au cours de l'étape hydrothermale, ce qui est à l'origine de défauts structuraux aux jonctions. Enfin, les images de microscopie électronique à balayage et à transmission montrent que les nanobâtonnets sont bien dispersés après leur transfert dans l'éthylène glycol.

2.3. Observation de la luminescence des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$

Après avoir synthétisé les nanobâtonnets, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés de luminescence.

2.3.1. Description de la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans une matrice cristalline

Avant de chercher à observer la luminescence des nanobâtonnets de LaPO_4 dopés Eu^{3+} ; il faut revenir aux mécanismes à l'origine de cette luminescence.

Les niveaux d'énergie des électrons des orbitales 4f des ions lanthanides libres (non insérés dans un cristal) sont initialement dégénérés ; puis, sous les effets de la répulsion électronique entre électrons f et de l'interaction spin orbite, les niveaux sont successivement scindés en plusieurs sous-niveaux. Pour les ions Eu^{3+} , le niveau fondamental est le niveau $^7\text{F}_0$, et fait partie d'un bloc de niveaux issus de la levée de dégénérescence par couplage spin-orbite, les niveaux $^7\text{F}_J$ avec $J=0-6$ [Figure II-5]. Un bloc de niveaux similaires, le bloc $^5\text{D}_J$, est situé à plus haute énergie. Lorsque les ions Eu^{3+} sont insérés dans un cristal, une nouvelle division de chaque niveau $^7\text{F}_J$ et $^5\text{D}_J$ apparaît ; le nombre de sous-niveaux obtenus dépendant de la matrice cristalline, et plus particulièrement des symétries du site dans lequel sont insérés les ions Eu^{3+} [140]. On parle de levée de dégénérescence par le champ cristallin [Figure II-5]. L'énergie de chaque niveau de l'ion Eu^{3+} par rapport au niveau fondamental $^7\text{F}_0$ est légèrement modifiée lorsque l'ion est dans une matrice cristalline par rapport à l'énergie des niveaux lorsque l'ion est libre (quelques nm en longueur d'onde).

Pour pouvoir observer cette luminescence, les niveaux d'énergie excités doivent être peuplés d'électrons, ce qui est possible en illuminant le matériau avec des photons d'énergie correspondant aux écarts d'énergie entre le niveau fondamental et les niveaux excités. La luminescence est ensuite émise lorsque les électrons des niveaux excités relaxent vers des niveaux de plus basse énergie. Pour les ions Eu^{3+} , l'émission dans le domaine du visible correspond aux transitions électroniques des niveaux $^5\text{D}_J$ vers les niveaux $^7\text{F}_J$. Les niveaux $^5\text{D}_J$ sont peuplés à la suite de relaxations non-radiatives depuis les niveaux supérieurs ($^5\text{L}_J$), via les phonons de la matrice cristalline [141].

Un spectre d'excitation permet de déterminer les énergies des photons permettant d'exciter les transitions électroniques et de produire la luminescence.

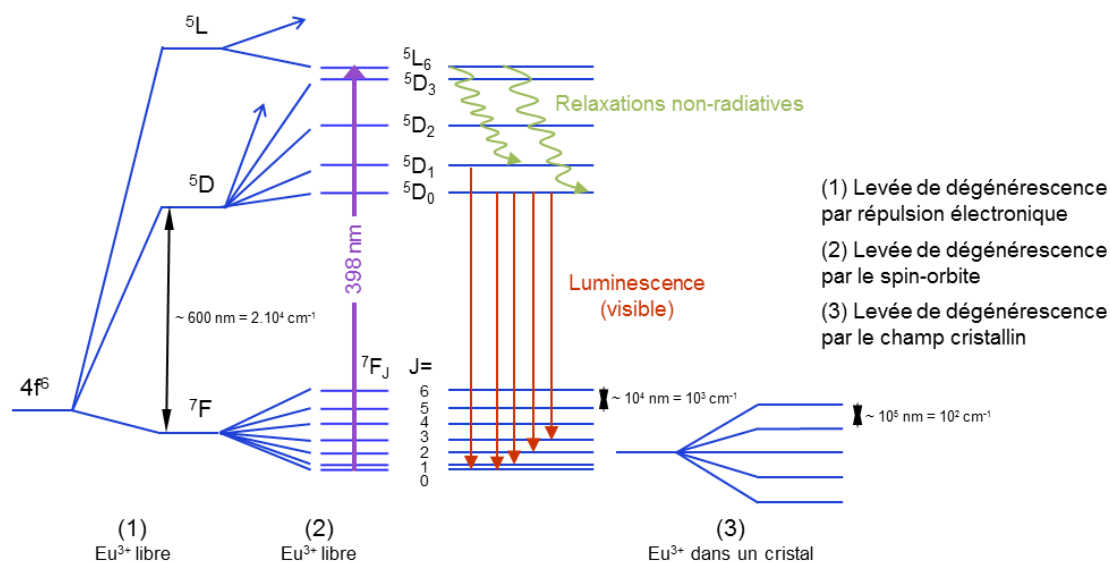


Figure II-5. Diagramme d'énergie de l'ion Eu^{3+} libre puis inséré dans une matrice cristalline. Figure adaptée de [142].

2.3.2. Observation du spectre d'excitation des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$

Le spectre d'excitation à la longueur d'onde d'émission 587,7 nm de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ en poudre montre une large bande très intense à basse longueur d'onde < 270 nm [Figure II-6]. Cette bande correspond à une absorption par transfert de charge (TC) des orbitales 2p des atomes O vers les niveaux 4f des ions Eu^{3+} [126]. D'autres transitions plus faibles sont visibles dans l'UV proche, elles coïncident à quelques nm près aux différentes énergies des transitions entre niveaux 4f de l'ion libre. Parmi ces transitions 4f-4f, la plus intense apparaît vers 394 nm, elle correspond à l'excitation des électrons du niveau fondamental 7F_0 au niveau excité 5L_6 (transition à 398 nm dans l'ion libre).

Dans la suite de l'étude, sauf indication contraire, l'excitation des électrons des ions Eu^{3+} se fera sur le niveau 5L_6 , avec une source excitatrice vers 394 nm.

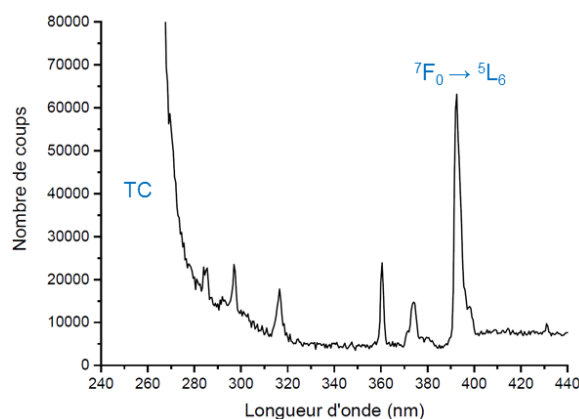


Figure II-6. Spectre d'excitation d'une poudre de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) ($\lambda_{\text{em}} = 587,7$ nm, température ambiante). Spectre enregistré avec le fluorimètre (voie annexe p. 183).

2.3.3. Observation de la photoluminescence de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$

Les premiers spectres enregistrés sous excitation de la transition $^5\text{L}_6$ sont ceux d'une goutte séchée de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) sur lame de verre. L'excitation se fait grâce à un laser impulsionnel accordable titane-saphir et la luminescence est enregistrée sur un spectromètre équipé d'une CCD refroidie à l'azote liquide [annexe p.182]. Le spectre obtenu avec un réseau de 150 l/mm [Figure II-7(a)] montre l'ensemble des raies d'émission dans le spectre visible. En changeant le réseau du spectromètre de 150 l/mm au réseau à 1200 l/mm la décomposition en sous-niveaux due au champ cristallin de chaque transition est résolue [Figure II-7(b)].

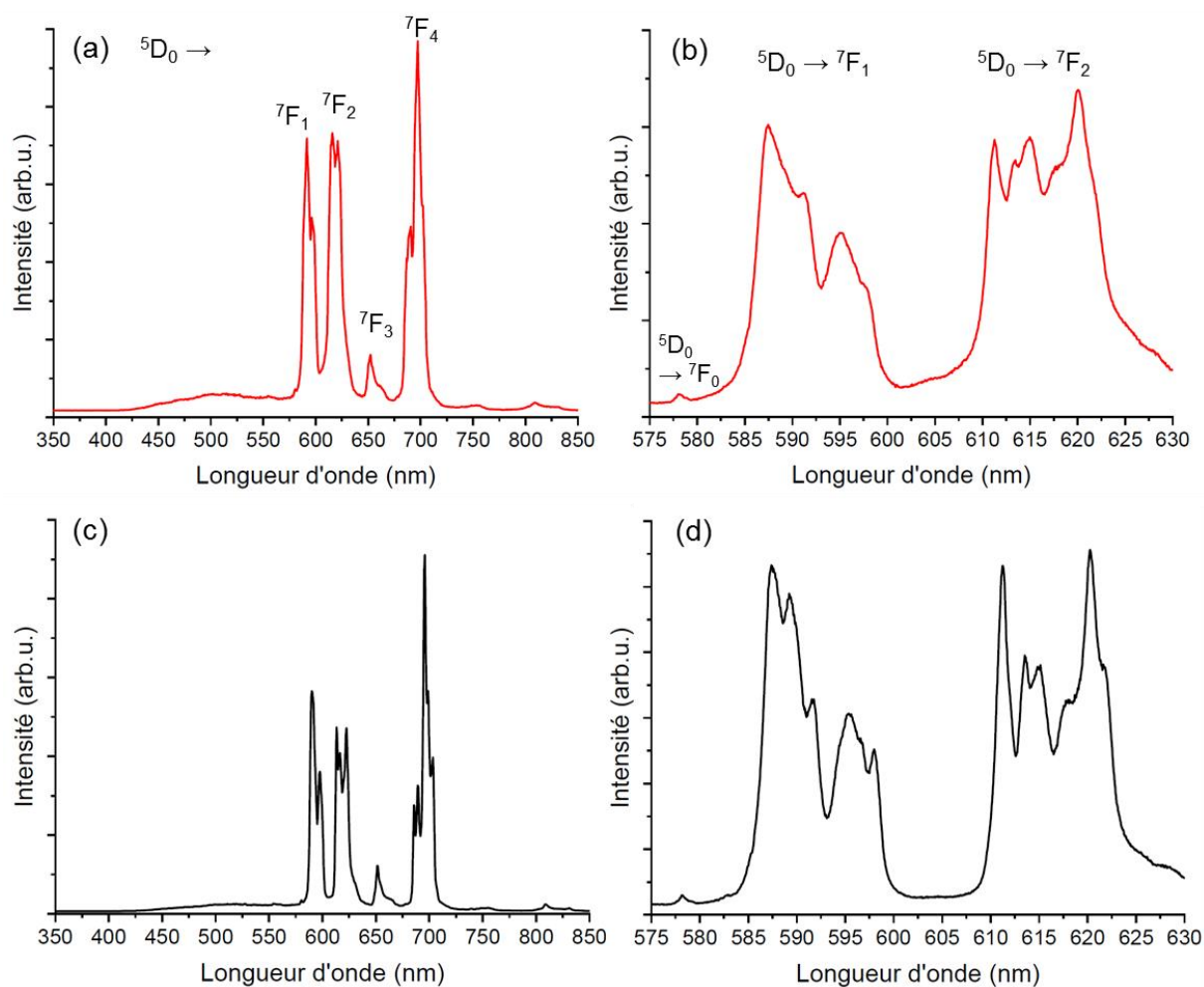


Figure II-7. Spectres d'émission d'une goutte de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) à $T=298\text{ K}$ avec (a) un réseau de 150 l/mm et (b) un réseau de 1200 l/mm et spectres à $T = 77\text{ K}$ avec (c) un réseau de 150 l/mm et (d) un réseau de 1200 l/mm ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5\text{ nm}$).

De nombreuses études ont observé la luminescence des ions Eu^{3+} dans la matrice LaPO_4 dans sa phase cristalline hexagonale [126] [137] [143] [144] [130]. Comme mentionné plus haut, la plupart des émissions des ions Eu^{3+} se font à partir des niveaux $^5\text{D}_J$. Pour des nanofils de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ en phase rhabdophane, il a même été montré que les émissions provenaient principalement d'un seul niveau, le niveau $^5\text{D}_0$ [126].

Il est donc possible d'attribuer les différentes transitions électroniques à l'origine de l'émission sur les spectres de la Figure II-7, en combinant la littérature et les énergies des transitions dans l' Eu^{3+} libre. Nous reviendrions en détails sur les règles de sélection et les mécanismes à l'origine de la luminescence dans le chapitre III, mais nous pouvons déjà décrire ici les principales transitions observées dans les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$.

- La raie de faible intensité à 578 nm correspond à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Strictement interdite par les règles de sélections de Laporte relatives aux transitions f-f, elle peut être visible et de faible intensité dans des cristaux, par un effet du champ cristallin [140].

- Ensuite, dans l'ordre croissant des longueurs d'onde, peuvent être observées les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ à $^7\text{F}_4$. Les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ sont trop faibles pour être visibles hors du bruit.

- Les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-6$) sont issues de l'interaction de l'ion Eu^{3+} avec un vecteur du champ électrique ou du champ magnétique via respectivement un dipôle électrique ou magnétique. On parle de transition dipolaire électrique (DE) ou dipolaire magnétique (DM). La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ est une transition dipolaire magnétique alors que toutes les autres sont des transitions dipolaires électriques, qualifiées de transitions « forcées ». En effet, les règles de Laporte interdisent strictement les transitions d'origine dipolaire électrique pour les transitions f-f dans une phase gaz, mais dans une matrice, ces transitions sont partiellement autorisées par des effets liés au champ cristallin (effets des phonons et de couplages entre les fonctions d'ondes des orbitales s et p ou d). Ainsi, des transitions dipolaires électriques interdites peuvent être « forcées » ou « induites » [140]. Elles ont alors des intensités plus faibles que si elles étaient autorisées, mais du même ordre que les transitions dipolaires magnétiques, qui sont autorisées entre transitions f-f. On retrouve ce phénomène sur les spectres de la Figure II-7, les intensités des transitions ED, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ et de la transition MD $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ sont similaires. La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ étant interdite, son intensité est plus faible [71] [140].

- La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est appelée transition 'hypersensible' car son intensité est plus influencée par la symétrie locale et les ligands voisins des ions lanthanides que les autres transitions ED. A contrario, la transition MD $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ est très peu dépendante de l'environnement de l'ion émetteur [140].

Un des atouts de l'euporium par rapport aux autres ions lanthanides est que le niveau $^5\text{D}_0$ d'où sont émises les transitions est non-dégénéré, même dans un champ cristallin. Ainsi, le nombre de raies dans chaque transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-6$) observées sur les spectres correspond directement au nombre de sous-transitions du niveau $^7\text{F}_J$.

Le nombre de sous-transitions observables dans chaque transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ peut être observé. Ainsi, 3 sous-transitions (et un épaulement) sont observées pour la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et 5 pour la $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ et $^7\text{F}_4$ sont peu résolues mais laissent apparaître aussi plusieurs sous-transitions.

Afin de connaître le nombre de sous-transitions prédit par les règles de sélection pour les massifs $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, il faut s'intéresser plus en profondeur à la structure cristalline de la matrice LaPO_4 , et en particulier, identifier la symétrie du /des site(s) dans le(s)quel(s) se trouvent les ions Eu^{3+} .

La structure cristalline de la matrice LaPO_4 est celle du groupe d'espace $P 6_222$ (n°180) dans lequel les ions La^{3+} (ou tout ion s'y substituant) sont dans un seul site de symétrie D_2 [annexe p. 201]. Dans cette symétrie, 3 raies sont attendues pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et 6 raies pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ [Figure II-8]. Les observations expérimentales ne coïncident donc pas avec les valeurs attendues [Figure II-7(d)].

Table 8
Number of crystal-field components for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) transitions in the luminescence spectra of the Eu^{3+} ion in sites of different point group symmetry.

Point group	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
C_1	1	3	5	7	9
C_s	1	3	5	7	9
C_2	1	3	5	7	9
C_{2v}	1	3	4	5	7
C_i	0	3	0	0	0
C_{2h}	0	3	0	0	0
D_2	0	3	3	6	6
D_{2h}	0	3	0	0	0
D_{2d}	0	2	2	3	3
D_3	0	2	2	4	4
C_3	1	2	3	5	6
C_{3v}	1	2	3	3	5

Figure II-8. Tableau fournissant le nombre de sous-transitions attendues pour chaque transition de l'euporium dans un site de symétrie donnée, pour des transitions du niveau 5D_0 vers les niveaux 7F_J . *Table extraite de [140].*

Afin d'améliorer la résolution spectrale et de déterminer le nombre réel de sous-niveaux dans les transitions, les mêmes spectres ont été enregistrés à plus basse température. L'échantillon de goutte séchée est placé dans une platine régulée en température, pouvant atteindre la température de l'azote liquide [annexe p. 182]. En refroidissant une matrice luminescente, la contribution des largeurs homogènes due aux phonons de la matrice va diminuer. Plus la température des nanobâtonnets est basse, plus la largeur observée est proche de la largeur intrinsèque de leur émission.

Les spectres enregistrés à 77 K sont présentés sur la Figure II-7 (c) et (d). Comme attendus, ils sont plus résolus que ceux enregistrés à température ambiante, y compris pour le réseau à 150 l/mm. L'épaule affleurant le massif de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ à 298 K est maintenant séparé des autres raies du massif. Il est intéressant de noter que le nombre de raies visibles sur les spectres à basse température est plus élevé qu'à température ambiante. Ces spectres sont plus proches de la signature spectrale du matériau massif que ceux enregistrés à température ambiante, ce qui signifie que les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ ne se comportent pas comme prédit par les règles de sélection. En particulier, au moins 5 sous-niveaux sont observés dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (au lieu de 3 attendus), et au moins 6 sous-niveaux dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (au lieu de 3). L'origine de ces raies inattendues peut être multiple, et fait l'objet de discussions dans le chapitre III.

Même si la luminescence observée n'est pas celle attendue, la question se pose toujours de savoir si elle est polarisée ou non. Pour pouvoir étudier la luminescence polarisée des nanobâtonnets, il faut pouvoir les orienter, puisque, comme mentionné dans le chapitre I, la polarisation dépend des directions cristallographiques.

2.4. Contrôle de l'orientation des nanobâtonnets de LaPO_4

La littérature a montré que la luminescence de nanofils ou nanobâtonnets dopés par des ions lanthanides présente une polarisation qui est liée à l'anisotropie de leur structure cristalline [100] [98] [99]. Les spectres de photoluminescence dépendent de la direction dans laquelle l'analyseur est orienté, parallèlement ou perpendiculairement aux axes cristallins des nanocristaux.

Afin de pouvoir observer cette polarisation, il faut s'assurer de l'orientation des nanobâtonnets. Pour cela, l'idée a été de choisir une méthode pour contrôler leur orientation, puis de la caractériser.

2.4.1. Choix de la méthode d'orientation

Deux approches sont possibles pour s'assurer d'une orientation des objets à étudier. La première repose sur une étude de l'objet à l'échelle individuelle, grâce à des techniques de MEB, MET ou de Microscopie par Force Atomique (AFM) qui permettent d'observer l'orientation absolue du nanocristal s'il est déposé sur un substrat [91] [78] [98]. Les études sur particule unique sont également possibles sur des objets individuels piégés à 3D, et non plus à 2D sur un substrat. Le piège peut reposer sur des pinces optiques [113] [99] ou sur l'application d'un champ électrique dans des cellules électro-optiques [83]. Si ces méthodes assurent un contrôle fin de l'orientation des particules uniques, leur inconvénient principal réside dans le faible rapport signal /bruit de la luminescence mesurée, puisque cette dernière n'est émise que d'une unique particule.

L'autre approche consiste à étudier la luminescence d'assemblages de nanocristaux avec la même orientation. Dans ce cas, le signal de luminescence mesuré sera bien plus intense, et le rapport signal/bruit plus élevé. En revanche, il faut s'assurer de l'alignement identique des nanobâtonnets. Plusieurs techniques permettent d'aligner des nanobâtonnets dans la même direction, par exemples testées sur des nanotubes de carbone [145] comme l'alignement en solution par l'application d'un champ électrique sur une goutte déposée entre deux électrodes [115], ou par dépôt de films séchés sous cisaillement [117] [118] [146].

Afin de s'assurer d'un rapport signal/bruit suffisant, l'étude d'un assemblage « d'un grand nombre » de nanobâtonnets plutôt que celle de nanobâtonnets unique a été préférée. Afin en plus de pouvoir agir sur l'assemblage (température, changement d'indice), c'est finalement un dépôt de film de nanobâtonnets alignés par une des techniques réalisables au laboratoire qui a été préféré à un alignement en cellule électro-optique.

L'idée a été d'utiliser la méthode la plus adaptée pour aligner parallèlement des nanobâtonnets sous forme de films compacts, parmi les trois techniques qu'il nous était possible de réaliser, à savoir le dip-coating, le spin-coating ou le blade-coating. Le dip-coating consiste à tremper un substrat dans une solution visqueuse de nanoparticules, ce qui induit un cisaillement lorsque le substrat est remonté hors de la solution et que le solvant sur le film s'évapore [147]. Le spin-coating consiste en un dépôt de goutte de solution sur un substrat tournant. Cette méthode cisaille également la solution mais l'alignement va se faire radialement par rapport à l'endroit où a été

déposée la goutte [148]. Le blade-coating lui consiste en l'application d'un champ de cisaillement sur une goutte de solution par une lame qui étale la solution, comme un couteau qui étalerait de la confiture sur du pain [149].

Des travaux précédents ont montré que le dip-coating permettait d'obtenir des alignements de nanofils sur des substrats, mais la densité et l'alignement de nanofils déposés ne sont pas parfaitement contrôlés, ces paramètres dépendants fortement de la concentration en nanofils, du solvant, des vitesses de remontée du substrat hors de la solution. Le dépôt final est le résultat d'une compétition entre les forces de cisaillement qui tendent à aligner les nanofils et le mouvement brownien des nanoobjets en solution [150] [151] [152]. Le spin coating a été utilisé pour déposer des films de nanobâtonnets de ZnO sur substrat de silicium, et a permis d'aligner parallèlement les nanobâtonnets sur des domaines de l'ordre de 100 nm [117]. De même, des techniques de doctor blade-coating ont été utilisées pour déposer des films alignés de nanofils ou nanobâtonnets [118] [146].

Parmi ces trois méthodes, c'est celle du doctor blade qui a été retenue, car cette technique permet de préparer des films plus denses et alignés que le dip-coating ; et que l'alignement est conservé sur de plus grandes dimensions que le spin-coating [117] [151] [118].

2.4.2. Dépôts de films de nanobâtonnets orientés par blade-coating

Un appareil de blade-coating a été développé dans le groupe afin d'adapter la technique aux solutions de nanobâtonnets de LaPO_4 dans l'éthylène glycol [146]. Il faut en effet évaporer l'éthylène glycol après le passage de la solution sous la lame pour éviter que les nanobâtonnets ne se désorganisent. Pour éviter cette désorganisation, un chauffage est installé. Cet appareil home-made, monté au cours du stage de Aurélien Quittet en apprentissage au laboratoire, permet de déposer le substrat avec la goutte de solution sur une platine motorisée qui fait avancer le substrat et la goutte sous une lame. La hauteur entre la lame et le substrat est ajustable, ce qui permet de modifier l'épaisseur du film final. Une fois le substrat passé sous la lame, une lampe IR assure un chauffage vers 200 °C pour évaporer l'éthylène glycol ($T_{\text{eb}} \sim 197$ °C). Un ventilateur aide à l'évaporation du solvant et refroidit le substrat après son passage sous la lampe [Figure II-9 et annexe p. 182].

Cette technique de dépôt repose sur le caractère thixotropique des suspensions colloïdales de nanobâtonnets de LaPO_4 [123]. Lorsque la force ionique des suspensions colloïdales de nanobâtonnets est suffisamment élevée pour écranter les charges autour des particules, ces dernières se rapprochent et forment un réseau percolant, qui gélifie les suspensions. Ces gels présentent des propriétés thixotropes, c'est-à-dire qu'ils se détruisent sous l'application de cisaillement et redeviennent liquides. Cette propriété est un atout pour le dépôt par blade-coating puisque lors du passage de la solution sous la lame, le cisaillement casse le gel qui devient liquide, ce qui permet aux nanobâtonnets de s'aligner sous l'effet du cisaillement. Juste après le passage sous la lame, les batonnets sont donc alignés dans la direction d'application du cisaillement, et c'est finalement l'évaporation du solvant qui permet de conserver cet alignement et d'obtenir un film compact.

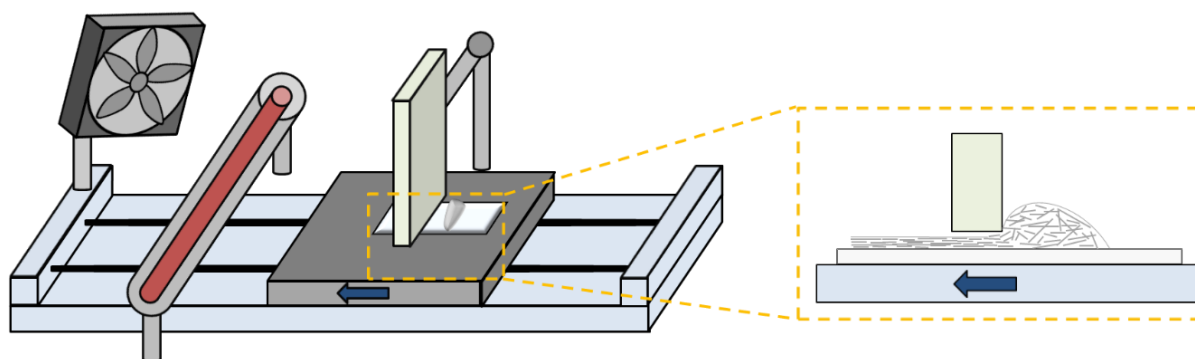


Figure II-9. Schéma de l'appareil de blade-coating fabriqué dans le groupe. Schéma adapté de [149] et [146].

Les caractéristiques finales du film, à savoir épaisseur et qualité de l'alignement sont fonctions de la vitesse du moteur, du volume et de la viscosité et qualité de la solution et de l'espacement entre la lame (gap) et le substrat. Aucune relation précise n'a été établie entre les paramètres expérimentaux et les caractéristiques des films obtenus, mais il est possible de contrôler qualitativement l'épaisseur des films en augmentant le gap ou en changeant la vitesse du moteur par exemple. Le substrat sur lequel est réalisé le dépôt peut être varié (verre, quartz, silicium etc.). Dans un dépôt typique, pour des solutions gélifiées de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ dans l'éthylène glycol, avec des fractions volumiques autour de 1 %, les conditions optimales pour le dépôt sont une vitesse de déplacement de platine entre 0,25 et 1 mm/s ; des volumes de solution entre 20 et 100 μL et un gap entre la lame et le substrat de 20 à 100 μm . Ces conditions sont aussi à ajuster en fonction de la dimension du substrat. L'utilisation de cette technique de dépôt est très empirique, et de nombreux essais en variant les paramètres sont nécessaires pour réussir à former une couche de nanobâtonnets alignés.

A l'issue des dépôts, il faut s'assurer de l'alignement des nanobâtonnets et évaluer la présence de défauts d'alignement sur la couche.

2.4.3. Vérification de l'orientation effective des films

La Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permettent de vérifier la qualité de l'alignement. Une mesure de diffraction « in-plane » permet de la quantifier.

Le film sondé est issu d'un dépôt par blade-coating d'une solution de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ dopés à 5% en Eu^{3+} , dispersés dans l'éthylène glycol après une dialyse de 15 jours. La fraction volumique en nanobâtonnets dans l'éthylène glycol est de 2,6 %, la solution a un aspect gel du aux interactions type cristal-liquide des nanobâtonnets dans l'éthylène glycol [123]. Le dépôt de 70 μL de solution sur un substrat de silicium cristallin a été réalisé avec une vitesse de lame de 0,5 mm/s, et une distance substrat-lame de $\sim 100 \mu\text{m}$. Le film obtenu mesure plusieurs centimètres de long et présente un aspect légèrement blanc, issu de la diffusion de la lumière sur les défauts du film. La face supérieure du film ainsi que sa section transverse (accessible après avoir clivé une partie du substrat de silicium pour obtenir une coupure nette du film) peuvent être observées par

MEB [Figure II-10(b) et (c)]. Ces mesures confirment que la technique de blade-coating permet d'orienter fortement les nanobâtonnets dans la direction d'étalement malgré quelques défauts d'alignement. Une observation en coupe permet d'estimer l'épaisseur du film, qui est l'ordre du micromètre.

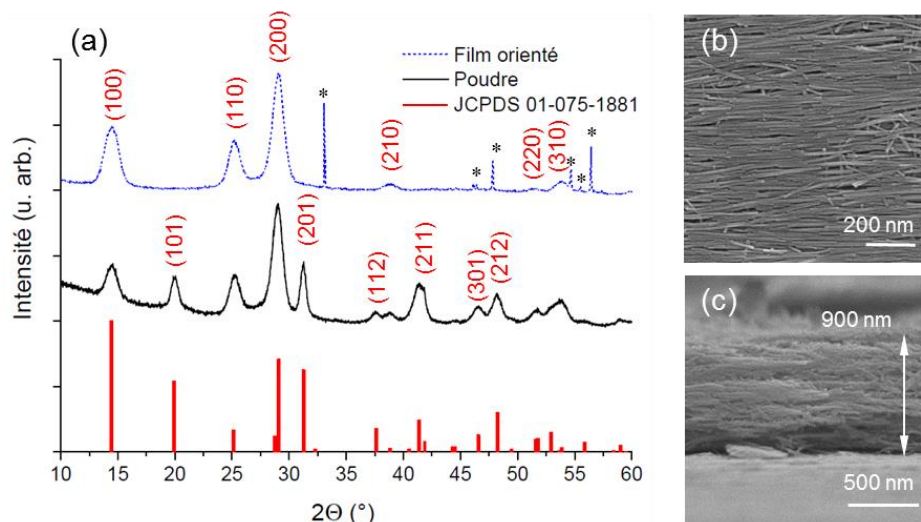


Figure II-10. (a) Diagrammes RX de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) en poudre (noir) et alignés en film (bleu), comparés au diagramme référence de la phase rhabdophane (histogramme rouge). Les (*) correspondent au substrat en silicium sur lequel sont déposés les nanobâtonnets. Images MEB (b) du dessus et (c) d'une section transverse d'un film $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%).

La DRX confirme l'alignement des nanobâtonnets le long de leur grand axe, qui est aussi l'axe cristallin c. En effet, la comparaison du diagramme d'un film déposé par blade-coating et des nanobâtonnets en poudre montre que les raies correspondant aux plans $(h,k,l \neq 0)$ n'apparaissent pas sur le diagramme du film [Figure II-10(a)]. Ces plans correspondent aux plans perpendiculaires à l'axe c, et leur absence sur le diagramme RX confirme que les nanobâtonnets sont alignés avec leur axe c parallèle au plan du substrat [Figure II-11(a)].

Pour quantifier la qualité de l'alignement, une expérience de DRX en montage « in-plane » est réalisée. Contrairement au montage Bragg-Brentano, le faisceau incident de photons X arrive rasant sur le dépôt et le détecteur est positionné sur le côté [Figure II-11(b)] à l'angle correspondant à la raie étudiée. Ici, comme les nanobâtonnets sont alignés selon leur axe c et que les plans (001) et (002) sont éteints à cause des symétries, le seul plan observable dans la direction [001] est le plan (003), qui diffracte à un angle $2\theta = 41,8^\circ$. En plaçant le détecteur à cet angle, puis en faisant tourner l'échantillon sur lui-même (rotation ϕ), il est possible d'obtenir la distribution angulaire des bâtonnets autour de la direction [001], via la largeur des raies [Figure II-12 et Figure II-11(b)].

La largeur de la raie (003) ainsi mesurée est de $11,8^\circ$, ce qui signifie que les nanobâtonnets sont tous orientés dans la même direction [001], avec une distribution angulaire de $\pm 5,9^\circ$. Un calcul du paramètre d'ordre du film permet de rendre compte de l'impact de cette mosaïcité sur l'alignement global du film. Le paramètre d'ordre S est défini tel qu'il rende compte de l'état d'un alignement. Ainsi, $S = 1$ lorsque l'alignement est parfait et $S = 0$ si l'orientation est aléatoire.

$$S = \frac{3 \cos(\theta)^2 - 1}{2} \quad (\text{II.2})$$

Avec $\theta = 5,9^\circ$, $S = 0,98$, avec $\theta = 11,8^\circ$, $S = 0,94$. Ces valeurs sont encore très proches de 1, et signifient que l'alignement, même avec ses défauts, est proche d'un alignement parfait des nanobâtonnets sur le film.

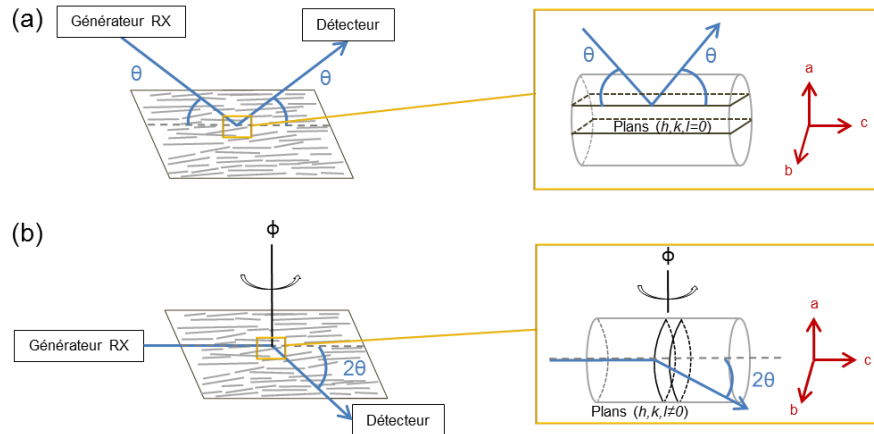


Figure II-11. Schémas des expériences de diffraction des rayons-X en montage Bragg-Brentano (a) et en montage In-plane (b). Le montage In-plane permet de sonder les directions $[h,k,l \neq 0]$, contrairement au montage Bragg-Brentano classique.

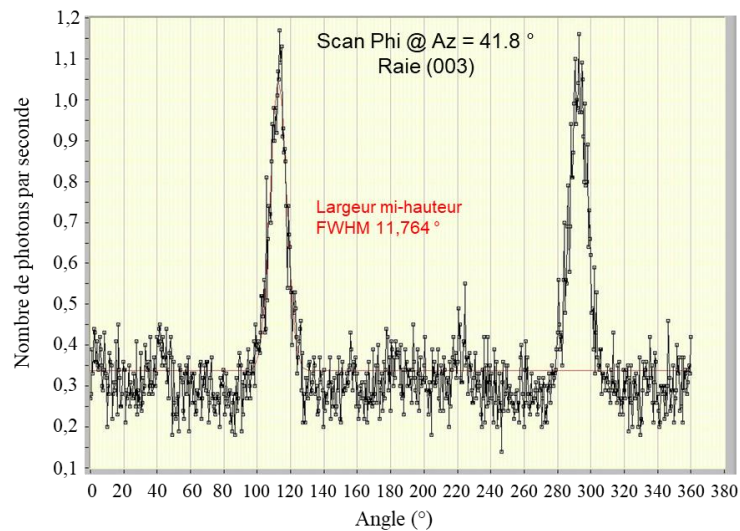


Figure II-12. Scan RX d'un film de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) en géométrie In-Plane. Scan à l'angle azimutal $41,8^\circ$, correspondant à la raie (003). Le film est tourné sur 360° (angle ϕ , en abscisse).

Ces observations ont permis de montrer que la technique de blade-coating était efficace pour fabriquer des films de nanobâtonnets alignés, d'épaisseur de l'ordre du micromètre. Même si des défauts existent dans les films, le paramètre d'ordre qui caractérise l'alignement est proche de 1 ce qui garantit de pouvoir effectuer une étude significative de la luminescence polarisée. Gardons tout de même en tête que le désalignement mesuré par DRX In-plane peut affecter les

caractéristiques de la luminescence polarisée des films par rapport à celle attendue d'une particule individuelle.

2.5. Observation de la luminescence polarisée d'un film de nanobâtonnets de LaPO_4

Pour mesurer la polarisation de la luminescence d'un film de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, un analyseur linéaire est placé dans la ligne de détection de la lumière émise. La notation « 0 degré » correspond à un alignement de l'axe de l'analyseur avec celui des nanobâtonnets ; la notation « 90 degré » correspond à l'arrangement où l'axe de l'analyseur est perpendiculaire à la direction d'alignement des nanobâtonnets. La lumière excitatrice n'est pas polarisée.

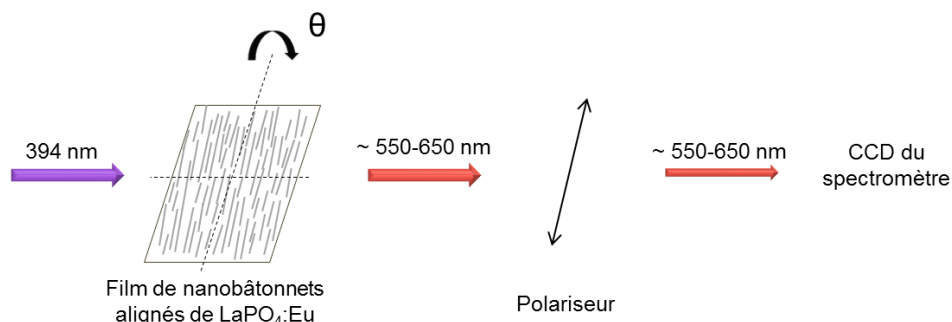


Figure II-13. Schéma simplifié du montage optique permettant les mesures de luminescence polarisée.

Une série de spectres est enregistrée en faisant varier l'angle θ entre l'axe de l'analyseur et l'axe de l'alignement principal du film de nanobâtonnets [Figure II-13]. Ces mesures de luminescence ont été réalisées à la température de l'azote liquide. Dans la suite, nous nous focaliserons sur les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$ parce qu'elles comportent moins de sous-transitions que la raie $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ce qui facilitera l'interprétation sur l'origine des raies et de leur polarisation. Le réseau 1200 l/mm permet de plus d'observer de façon résolue et simultanément ces deux transitions qui sont de nature différente (DE et DM), et répondent donc à des règles de sélection différentes, sur lesquelles nous reviendrons dans le chapitre III (paragraphe 3.3). Ce travail pourrait cependant aussi être réalisé sur la raie $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, d'intensité comparable.

Les spectres résolus et polarisés des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ du film aligné caractérisé dans la partie précédente 2.4.3 sont représentés Figure II-14. Le nombre de raies de luminescence dans chaque massif est le même que sur les spectres isotropes. Cependant, les intensités de chaque raie varient avec la direction d'observation. La raie $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, en plus d'être très peu intense, n'est pas polarisée. La diminution de la température met en évidence des raies qui ont le même comportement en polarisation, comme dans le massif de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, à 596 et 598 nm par exemple.

La quantification de l'effet de polarisation se définit usuellement par un paramètre, le degré de polarisation (DP), égal au rapport de la différence sur la somme des intensités maximales et minimales.

$$DP = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}) \quad (\text{II.3})$$

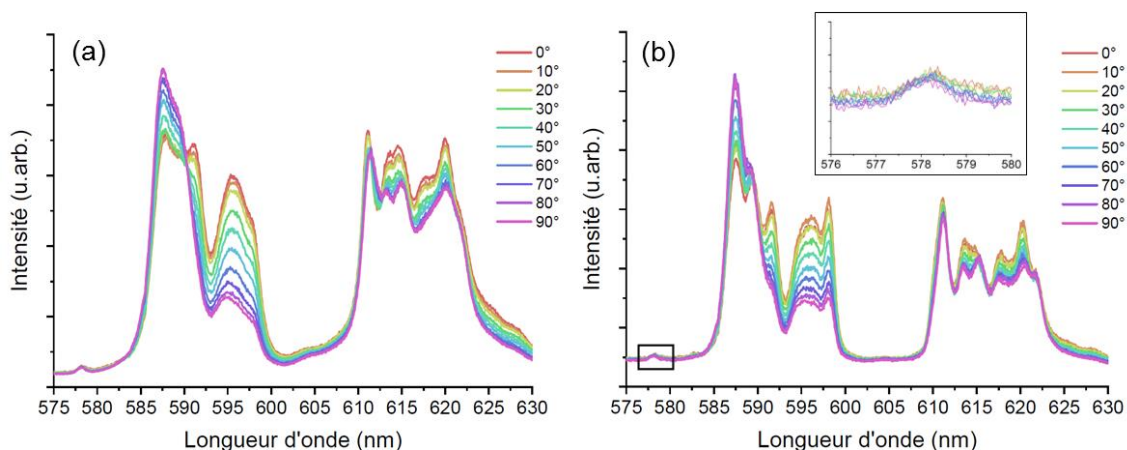


Figure II-14. Spectres d'émission polarisée d'un film de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) avec un réseau de 1200 l/mm à (a) 298 K et (b) 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5$ nm).

Un DP égal à +1 (resp. -1) caractérise une raie polarisée à 100 % dans la direction parallèle (resp. perpendiculaire) à l'axe d'alignement des nanobâtonnets, donc dont l'intensité est nulle dans la direction perpendiculaire (resp. parallèle). Un DP nul correspond à une émission non polarisée, et un DP intermédiaire positif (resp. négatif) indique une raie partiellement polarisée plutôt dans la direction parallèle, mais avec une composante perpendiculaire (resp. parallèle) non nulle (resp. parallèle).

Les DP des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de la Figure II-14 sont calculés [Tableau II-1]. Les trois premières sous-transitions du massif $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ sont déconvoluées pour calculer au mieux les variations de polarisation, qui sont plus importantes que celles de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ [Figure II-15]. Les détails sur la déconvolution sont décrits en annexe (p. 190).

Tableau II-2. Valeurs de DP calculées pour les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ à partir des spectres de la Figure II-14(b) à 77K.

Transition	Longueur d'onde	DP
	nm	%
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	587,5	- 17
	589,3	- 2,5
	591,6	+ 35
	596,0	+ 39
	598,1	+ 43
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	611,1	+ 7,2
	613,2	+ 9,9
	615,3	- 2,0
	617,7	+ 11
	620,3	+ 16
	621,6	- 2,9

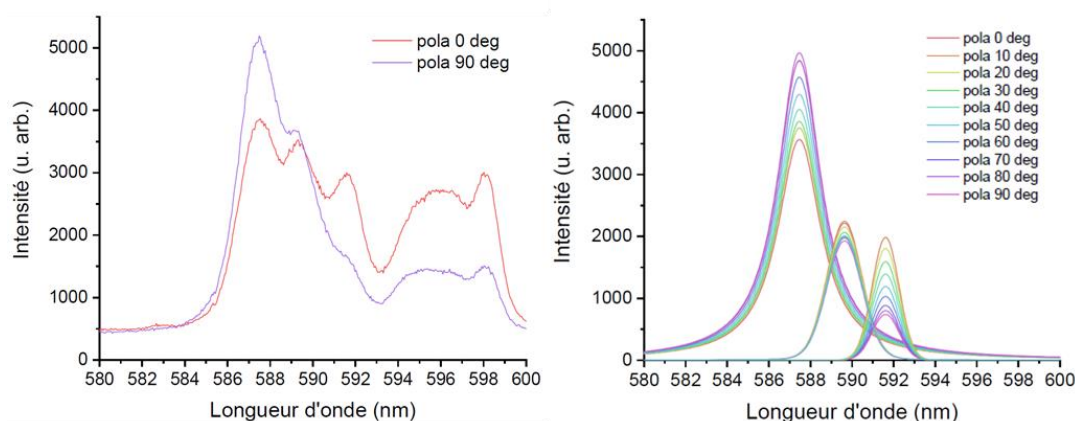


Figure II-15. Déconvolution d'une partie du massif de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ du spectre d'émission polarisée d'un film de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

Les spectres polarisés d'une poudre de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ 5% sont également enregistrés [Figure II-16], cette dernière étant obtenue après séchage d'une suspension de nanobâtonnets. Elle est composée d'un ensemble de nanobâtonnets orientés aléatoirement, soit $S \sim 0$. Les spectres ne varient effectivement que très peu avec l'angle de l'analyseur. Les variations observées, probablement dues à un alignement non parfait de l'analyseur dans la colonne optique ou à une légère orientation des nanobâtonnets dans la poudre permettent d'estimer l'erreur faite sur le calcul des degrés de polarisation, qui est de $\sim 3 \%$.

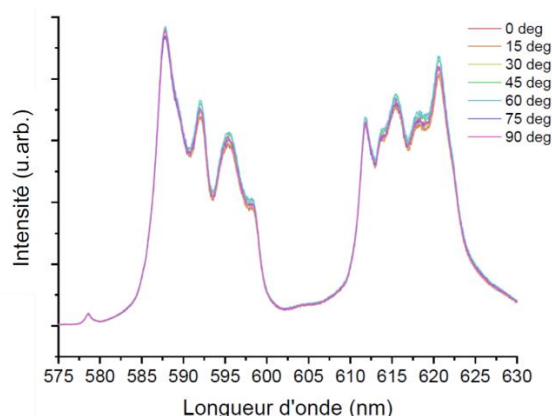


Figure II-16. Spectres polarisés d'une poudre de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) en phase rhabdophane ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, température ambiante).

L'allure des polarisations observées à température ambiante est bien similaire à celle des spectres enregistrés dans la littérature de films alignés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ [146]. Les spectres à 77 K mettent en évidence des variations d'intensité communes à plusieurs raies ce qui peut signifier que ces raies sont issues de sous-transitions liées. La question sur les origines de ces raies polarisées et des fortes variations des degrés de polarisation fait l'objet du chapitre suivant.

2.6. Conclusions

Dans ce chapitre, la matrice LaPO_4 dopée par des ions Eu^{3+} a été choisie comme matériau d'étude, puisqu'il existe des synthèses aboutissant à des nanobâtonnets qui émettent de la lumière polarisée et qui peuvent être dispersés et stables en suspension. Une synthèse par voie hydrothermale a permis d'obtenir des nanobâtonnets à fort rapport d'aspect ($\text{RA} \sim 15$) et stables dans l'éthylène glycol. Leurs spectres de luminescence ont été enregistrés, et la non-dégénérescence du niveau émetteur $^5\text{D}_0$ de l' Eu^{3+} permet de mettre en évidence que le nombre de raies observées ne correspond pas à celui prédit par les règles de sélection liées aux transitions f-f. L'alignement sous forme de film compact des nanobâtonnets a été réalisé par une technique de blade-coating, et les caractérisations par MEB et DRX confirment l'orientation des nanobâtonnets sur ce film. De plus, la luminescence de ces films est effectivement polarisée, avec des degrés de polarisation qui sont variables suivant les transitions.

Afin de réussir à moduler ces propriétés de luminescence polarisée, pour ensuite développer leur utilisation comme sondes d'orientation, il faut expliquer pourquoi la luminescence isotrope est différente de celle prédite mais également identifier les mécanismes qui contrôlent la luminescence polarisée. Ce sont ces questions assez fondamentales qui sont abordées dans le prochain chapitre.

III. « Etude des paramètres contrôlant la luminescence et la polarisation de films orientés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ »¹

Sommaire

3.1. Etude du changement de phase cristalline dans des films orientés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$	58
3.1.1. Description des phases cristallines de la matrice LaPO_4 dans la littérature	58
3.1.2. Suivi du changement de phase.....	59
3.1.3. Etude du changement de phase sous microscopie électronique in-situ	64
3.1.4. Conclusions	67
3.2. Discussion sur l'origine des spectres des nanobâtonnets des deux polymorphes de LaPO_4.....	68
3.2.1. Description des règles de sélections pour les transitions 4f-4f.....	68
3.2.2. Comparaison entre spectres attendus et spectres mesurés	71
3.2.3. Investigation des origines des sous-transitions supplémentaires dans les nanobâtonnets de LaPO_4	72
3.2.4. Conclusions	83
3.3. Etude des spectres polarisés des deux polymorphes de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$	86
3.3.1. Interprétation des spectres de polarisation des deux polymorphes.....	86
3.3.2. Mise en évidence de l'influence de l'environnement diélectrique des nanobâtonnets sur leur polarisation	92
3.3.3. Conclusions	101
3.4. Conclusions.....	103

¹ Une partie de chapitre a fait l'objet d'une publication

« Polarized luminescence of anisotropic $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ nanocrystal polymorphs », E. Chaudan, J. Kim, S. Tusseau-Nevez, P. Goldner, O. L. Malta, J. Peretti & T. Gacoin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140 (30), pp 9512–9517.

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence deux résultats concernant la luminescence d'un film orienté de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$. Premièrement, la luminescence est fortement polarisée, avec une direction de polarisation privilégiée (parallèle ou perpendiculaire à la direction d'alignement des nanobâtonnets) et un degré de polarisation propre à chaque sous-transition. Deuxièmement, une comparaison rapide des spectres isotropes (sans tenir compte de la polarisation) du système réel avec les prédictions des règles de sélection pour la structure hexagonale de la matrice LaPO_4 montre des raies inattendues dans le spectre réel. Les objectifs de ce chapitre ont donc été de déterminer pourquoi le spectre de luminescence diffère de celui prédit par les règles de sélection et d'identifier les mécanismes impliqués dans le caractère polarisé de la luminescence des films orientés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$.

Pour cela, l'idée a été d'induire un changement de phase cristalline de la matrice LaPO_4 , car la symétrie du site dans lequel se trouvent les ions Eu^{3+} détermine le nombre de sous-transitions du spectre de luminescence et leur polarisation. Le suivi du changement de phase est réalisé par DRX, par MEB et par luminescence. Une fois la luminescence de la phase monazite et de la phase rhabdophane de LaPO_4 caractérisées, les spectres mesurés sont comparés à ceux prédits par les règles de sélection. Des hypothèses quant aux origines des différences observées sont proposées et testées. Enfin, l'objectif a été de caractériser en détails la luminescence polarisée des deux polymorphes. Pour cela, l'effet de facteurs tels que le substrat ou l'indice du milieu optique environnant sur la polarisation des polymorphes, a été étudié.

3.1. Etude du changement de phase cristalline dans des films orientés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$

3.1.1. Description des phases cristallines de la matrice LaPO_4 dans la littérature

Le phosphate de lanthane existe sous deux formes cristallines. La phase rhabdophane présentée dans le chapitre II, de structure hexagonale, et une phase appelée monazite, qui cristallise dans un système monoclinique. Cette dernière phase, qui existe pour les éléments lanthanides $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Tb}$ [126] a été la plus étudiée car c'est une des structures dans laquelle cristallisent les minerais d'ions lanthanides à l'état naturel. De plus, la synthèse de monocristaux a pu être développée et sa structure très stable en fait un bon candidat pour le stockage d'éléments nucléaires [153, 154].

La phase monazite se caractérise par une structure monoclinique, donc possède moins d'éléments de symétrie que la phase hexagonale. Dans cet arrangement, les atomes La sont entourés de neuf atomes O (contre huit dans la phase hexagonale). Les atomes P sont toujours au centre de tétraèdres formés par les atomes O [Figure III-1]. Comme dans la phase hexagonale, les atomes La et P sont alternés et séparés par des atomes O le long de l'axe c, et forment comme un réseau de chaînes linéaires.

Contrairement à la phase rhabdophane, la phase monazite est une phase déshydratée. Elle est obtenue à haute température, ce qui explique l'absence d'eau dans sa structure. Des études

estiment que l'eau contenue à l'intérieur de la structure rhabdophane s'évapore lorsque le matériau est chauffé à une température comprise entre 200 et 300 °C [130, 154, 155]. La transition de phase a aussi fait l'objet d'études. Comme il n'existe pas de monocristal de phase hexagonale, ces études se sont concentrées sur la transition de phase de nanocristaux de LaPO_4 . L'ensemble de ces études montre qu'il est possible de changer la structure cristalline des nanoparticules de leur phase hexagonale vers leur phase monoclinique par traitement thermique, pour des températures variant entre 100 °C et 900 °C [138, 144, 154, 155]. Les conditions de synthèse influencent la température de transition. Par exemple, des synthèses par combustion et par coprécipitation aboutissent à des nanoparticules de LaPO_4 dont les températures de transition de phase sont autour de 100 °C et 490 °C respectivement [155].

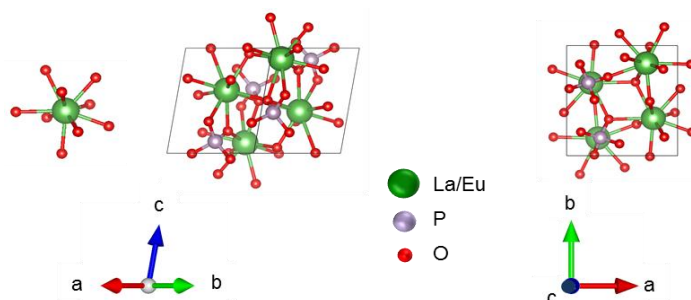


Figure III-1. Représentations d'une maille cristalline de la phase monoclinique de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (illustré avec le logiciel Vesta). En vert les atomes Ln, en rouge les O et en violet les P.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans LaPO_4 . Comme décrit rapidement dans le chapitre II, les caractéristiques des raies d'émission de luminescence sont le résultat de la levée de dégénérescence des niveaux spin-orbite par le champ cristallin. Nous reviendrons sur l'origine des transitions f-f dans ce chapitre. En particulier, la symétrie locale autour de l'émetteur régit le nombre de transitions autorisées et donc observables. Dans la phase monoclinique de LaPO_4 , les ions La^{3+} sont situés dans un seul site, de symétrie C_1 . Cette symétrie est différente de la symétrie D_2 des sites prévus pour la phase hexagonale, et le nombre de sous-transitions dans chaque massif $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ peuvent être différents, selon les règles de sélection propres à chaque symétrie. En regardant la luminescence de la phase monoclinique, nous verrons si le nombre de raies est respecté, ou si, comme dans la phase hexagonale, des raies supplémentaires sont visibles.

La gamme de températures de transition observées dans la littérature étant large, une expérience de mesures de luminescence sur des films alignés de nanobâtonnets de LaPO_4 chauffés à des paliers de température est réalisée.

3.1.2. Suivi du changement de phase

En pratique, un film aligné de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ sur silicium (pour supporter les températures du changement de phase) est découpé en plusieurs échantillons. 5 échantillons sont chauffés, à des températures respectives de 200, 400, 600, 800 et 1000 °C, et un échantillon est gardé sans traitement thermique [détails expérimentaux en annexe p. 183]. Chaque échantillon ainsi calciné est caractérisé par trois techniques. La morphologie des nanobâtonnets est suivie par MEB, la

phase cristalline est suivie par DRX (montage classique Bragg-Brentano), et enfin, un suivi par luminescence permet de voir les évolutions des spectres avec la température de calcination.

Le suivi de la transition de phase commence par une étude en diffraction des rayons-X [Figure III-2a)]. Le diagramme de l'échantillon non-traité est le même que celui présenté dans le chapitre précédent, où les raies ($h,k,l \neq 0$) ne sont pas visibles [Figure II-10]. Au fur et à mesure de l'augmentation de la température, des changements apparaissent. Les premiers deviennent visibles à 600 °C, où la raie correspondant au plan (200) de la phase monoclinique apparaît pour $2\theta = 27,9^\circ$. Mais les raies de la phase rhabdophane sont encore présentes. A 800 °C en revanche, il n'y a plus aucune raie caractérisant la phase rhabdophane, les seules raies visibles correspondent à la phase monoclinique pure de la matrice LaPO_4 [Figure III-2(a), fiche JCPDS 01-034-0600]. Les paramètres de maille expérimentaux correspondant à la phase monoclinique sont $a = 6,83 \text{ \AA}$, $b = 7,07 \text{ \AA}$, $c = 6,50 \text{ \AA}$ et $\beta = 103,3^\circ$, pour des paramètres attendus de $a = 6,8520 \text{ \AA}$, $b = 7,0570 \text{ \AA}$, $c = 6,4820 \text{ \AA}$ et $\beta = 103,2100^\circ$. On peut noter que les largeurs des raies à 800 °C de la phase monoclinique sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons traités à plus basse température, ce qui indique une préservation de la taille des domaines cristallins. Ce n'est pas le cas du diagramme à 1000 °C. La phase est toujours monoclinique pure, mais les raies deviennent nettement plus étroites, et traduisent une augmentation des tailles de domaines cristallins.

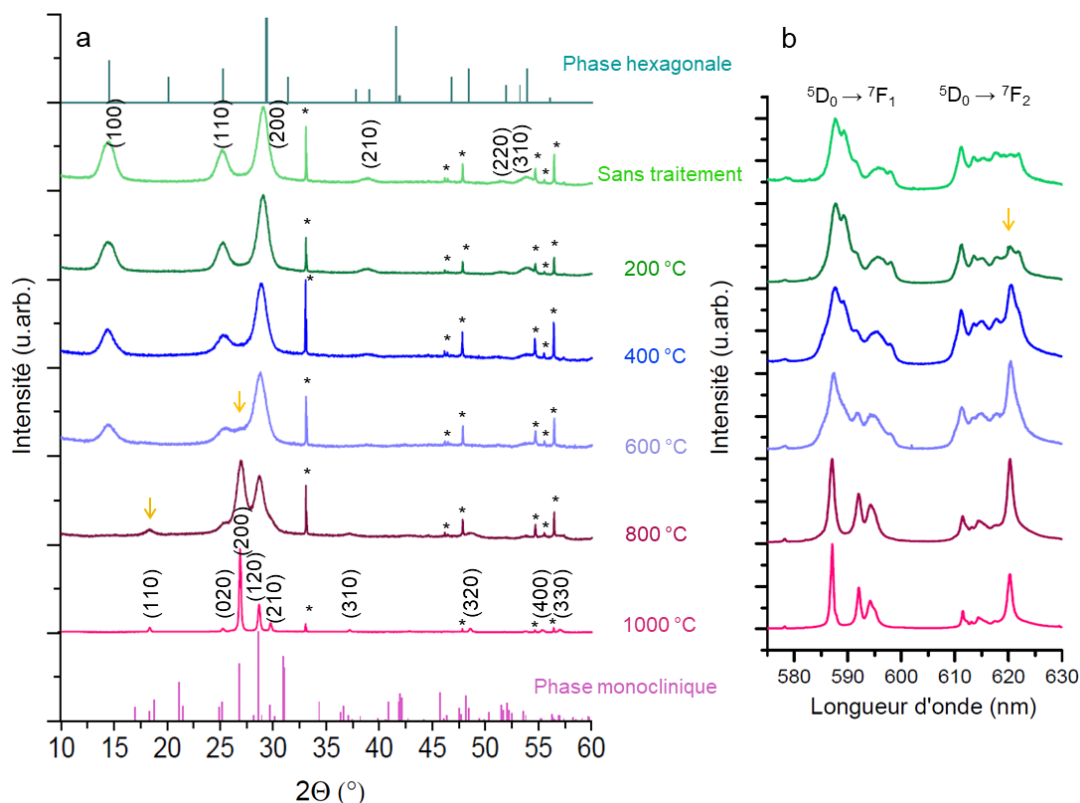


Figure III-2. Suivi de la transition de phase de films alignés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) par (a) diffraction des rayons-X, (b) luminescence ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$). Les (*) sur la figure (a) correspondent aux raies de diffraction du substrat (silicium cristallin orienté en (400)).

Comme dans le chapitre II, les longueurs de cohérences des directions cristallographiques peuvent être calculées par application de la formule de Scherrer (paragraphe 2.2.2, p. 35). Pour la phase monoclinique aussi la contribution des micro-contraintes dans l'élargissement des raies est négligeable devant la contribution des tailles des domaines cristallins (voir annexe p. 191). La formule de Scherrer est utilisée sur les raies (110) et (200) pour estimer les longueurs de cohérence dans les directions [110] et [200] des deux phases [Figure III-3 et Tableau III-1]. Jusqu'à 600 °C, les longueurs de cohérence dans ces deux directions sont constantes autour de 8 nm. A 800 °C, les L_c augmentent légèrement pour atteindre 10 nm. C'est pour l'échantillon recuit à 1000 °C que les valeurs de L_c augmentent fortement, jusqu'à ~ 68 nm, ce qui correspond à l'affinement des raies du diagramme [Figure III-2(a)].

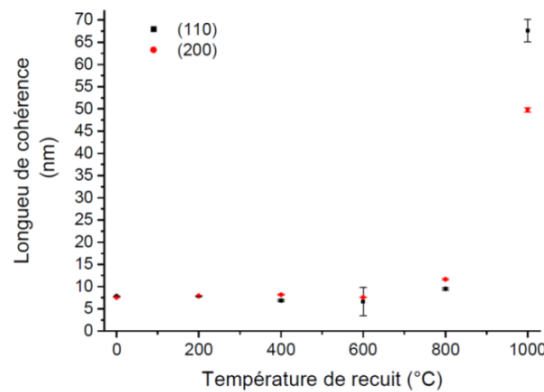


Figure III-3. Longueurs de cohérence des plans (110) et (200) calculées à partir de la formule de Scherrer et des diffractogrammes de la Figure III-2(a), en fonction de la température de recuit.

Tableau III-1. Calculs des longueurs de cohérence des plans (110) et (200) calculées à partir de la formule de Scherrer. Les barres d'erreurs proviennent de la différentiation de la formule de Scherrer.

	Lc (110) (nm)	Lc (200) (nm)
Sans traitement	7,8 +/- 0,1	7,5 +/- 0,1
200 °C	7,8 +/- 0,1	7,9 +/- 0,1
400 °C	6,9 +/- 0,3	8,2 +/- 0,1
600 °C	6,7 +/- 3,2	7,7 +/- 0,1
800 °C	9,5 +/- 0,3	11,6 +/- 0,2
1000 °C	67,6 +/- 2,5	49,8 +/- 0,5

Cette augmentation de taille cristalline est à rapprocher des images de morphologies des films, présentées sur la Figure III-4. Les nanobâtonnets alignés sur les films ont conservé la même morphologie jusqu'à 800 °C. A 1000 °C en revanche, un frittage entre les nanobâtonnets est visible et entraîne une augmentation de la taille des particules. Un diamètre moyen de ~ 50 nm peut être estimé sur l'image MEB du film recuit à 1000 °C, qui est du même de grandeur que les valeurs de L_c des plans des diamètres, qui sont de 68 et 50 nm [Tableau III-1].

Sur les images MEB, la texture alignée du film semble conservée, même à 1000 °C. Cette observation est confirmée par la DRX car, comme sur le diagramme de la phase rhabdophane pure (vert clair), les raies ($h,k,l \neq 0$) ne sont pas visibles sur les diagrammes en cours de transition, ni sur ceux de la phase monoclinique pure, à 800 °C et 1000 °C. Cette absence signifie que la texture initiale est conservée, à savoir que les nanobâtonnets ont leur axe c dans le plan du substrat. Il avait déjà été observé que lors d'un changement de phase hexagonale – monoclinique de nanofils

de LaPO_4 , les axes c des deux phases coïncidaient [138]. Cette observation est très importante pour la suite de l'étude, puisque l'assurance de la conservation de l'axe c va permettre d'observer la luminescence polarisée de ces films dans la suite (voir paragraphe 3.3 ci-après). Une étude de ces films par diffraction In-plane comme dans le chapitre II (paragraphe 2.4.3 p. 47) compléterait le suivi de la transition et permettrait de connaître l'évolution du paramètre d'ordre avec le changement de phase.

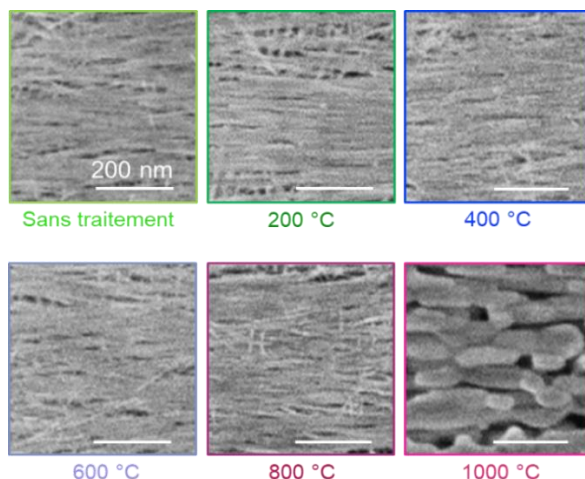


Figure III-4. Evolution de la morphologie de films alignés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) par MEB.

Alors que la diffraction des rayons X fournit des informations structurales globales sur la transition de phase, la luminescence, puisqu'elle est sensible à la symétrie des sites des ions dopants, apporte des précisions plus locales sur les changements structuraux dans les nanobâtonnets pendant la calcination.

Les premières modifications des spectres de luminescence sont visibles dès 200 °C [Figure III-2(b)]. L'intensité de la raie vers 620 nm commence à augmenter, puis continue à croître avec la température. Des changements sur le massif $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ n'apparaissent qu'à 600 °C, comme les premières modifications sur les diagrammes RX. Les spectres à 800 °C et 1000 °C correspondent aux spectres attendus pour la phase monazite de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ [153]. La raie vers 620 nm, très intense dans les spectres à 800 °C et 1000 °C, est spécifique à la phase monoclinique. Comme la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est « hypersensible » au champ cristallin, elle apparaît comme un marqueur du début de la transition. Il n'est pas encore possible ici de savoir si les modifications du spectre à 200 °C correspondent à la symétrie des sites de la phase monazite ou si elles sont liées au départ des molécules d'eau de la structure de la phase rhabdophane qui subit donc des déformations, la littérature nous indiquant que l'eau est éliminée de cette structure entre 150 et 250 °C [154, 156].

Dans la littérature, la luminescence de la phase monoclinique de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ est estimée 13 fois plus intense que celle de la phase hexagonale [137]. Cet écart d'intensité de la luminescence émise peut provenir de rendements quantiques différents pour les deux phases – par exemple si les absorptions ou les processus de relaxations électroniques n'ont pas la même efficacité ou encore si les molécules d'eau présentes dans la phase rhabdophane provoquent une extinction de la luminescence. Des spectres d'une même zone d'un film mince de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ ont été enregistrés dans des conditions expérimentales identiques, afin de quantifier les intensités relatives de la photoluminescence des bâtonnets dans les deux phases [Figure III-5]. Ces mesures

montrent que les raies de la phase monoclinique sont plus étroites et plus intenses d'un facteur 8 environ que celles de la phase rhabdophane. Ainsi, la raie de la phase monoclinique à 620 nm est visible à une température de 200 °C, alors que la DRX à la même température ne montre aucun changement. Il faut cependant noter ici que les spectres des deux phases ont été enregistrés pour la même longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$), alors que les maxima d'absorption autour de la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ des deux phases ne correspondent pas forcément à la même énergie. Ainsi, le véritable écart d'intensité entre les deux phases n'est probablement pas celui mesuré ici, mais pourrait être un peu plus faible ou un peu plus élevé, lorsque que les spectres seront enregistrés avec les longueurs d'ondes où l'absorption est maximale pour chaque phase.

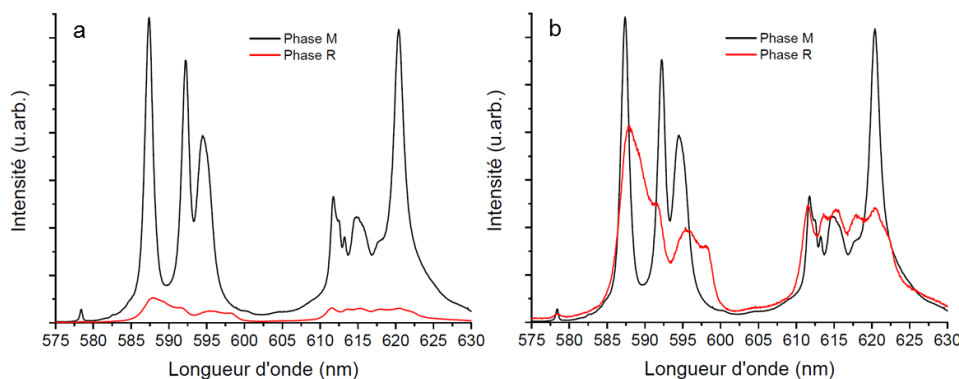


Figure III-5. (a) Spectres d'une zone identique sur un film orienté de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) non-recuit en phase rhabdophane (rouge) et recuit à 1000 °C en phase monazite (noir). Les aires des spectres de la figure (b) ont été égalisées, par un facteur 8 ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, température ambiante).

Des comparaisons entre les spectres enregistrés à 400 °C et 600 °C avec des spectres issus de la combinaison linéaire des spectres de la phase hexagonale (échantillon non traité) et de la phase monoclinique (échantillon 800 °C) ne permettent pas de connaître la proportion de chaque phase par les spectres de luminescence [Figure III-6]. Pour les deux températures de recuit, les spectres des massifs ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ne coïncident pas avec les mêmes combinaisons linéaires des spectres de chaque phase. Le spectre des massifs ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ à 400 °C correspond à un pourcentage de phase hexagonale entre 80 et 90 %, alors que celui de la ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ correspond à seulement 70% de la phase hexagonale [Figure III-6(a) et (b)]. Pour le spectre à 600 °C, le massif ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ correspond à 70-80 % de phase hexagonale alors que c'est plutôt 60 % pour le massif ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ [Figure III-6(c) et (d)]. Cette impossibilité à quantifier quelle proportion de chaque phase est présente à chaque température de recuit suggère que pendant la transition, les ions europium occupent un site « intermédiaire » entre le site D_2 de la phase rhabdophane et le site C_1 de la phase monazite.

La luminescence permet d'avoir un suivi local de la transition de phase des films de nanobâtonnets $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ car elle est sensible aux symétries des sites émetteurs, alors que des mesures de DRX ne suivent elles que la structure globale du matériau. La transition de phase apparaît comme continue de 200 °C à 800 °C, mais dont il est difficile de quantifier l'avancement simplement à partir des spectres, ce qui suggère que la transition n'est pas abrupte mais passe par un état intermédiaire entre les structures des deux polymorphes. Des expériences préliminaires de recuits de gouttes séchées montrent qu'à 800 °C les deux polymorphes coexistent, ce qui n'est pas le cas sur les films (mêmes conditions de traitement thermique). L'assemblage des nanobâtonnets

semble avoir une influence sur la transition de phase et le rôle du frittage dans la transition reste encore à déterminer.

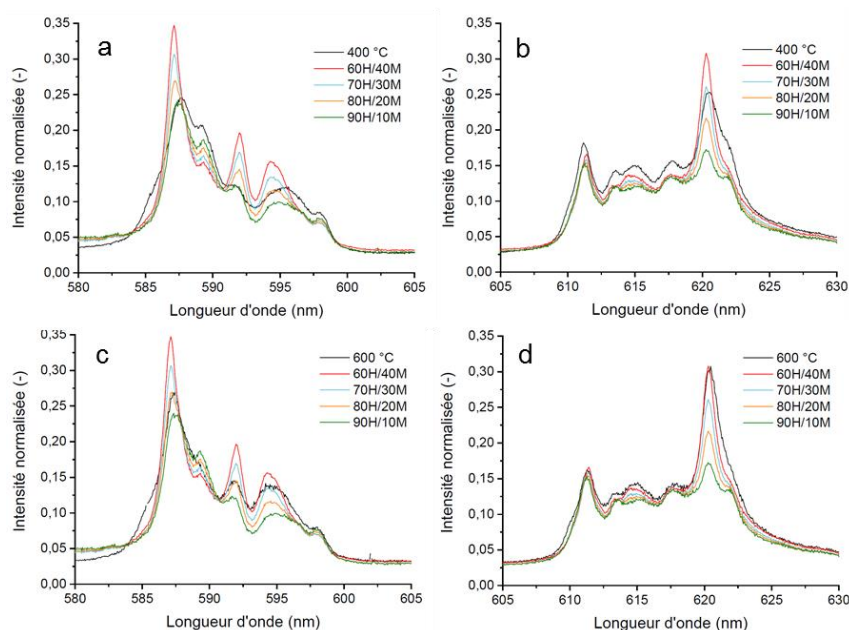


Figure III-6. Spectres de luminescence (a) et (b) à 400 °C et (c) et (d) à 600 °C comparés à des spectres issus de la combinaison linéaire des spectres des phases hexagonale et monoclinique, avec des rapports variables entre 60 % et 90 % en phase hexagonale ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

3.1.3. Etude du changement de phase sous microscopie électronique in-situ

Cette section a été réalisée en collaboration avec Jean-Luc Maurice et Ileana Florea du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'Ecole polytechnique. Les mesures ont été réalisées sur le microscope NanoMAX.

Les mécanismes impliqués dans la transition de phase ont été peu discutés dans la littérature, seule une conservation de l'axe c de la structure lors de la transition de la phase hexagonale à la phase monoclinique a été observée [138]. Des possibles effets de taille des particules, d'assemblages ou non des particules ou de frittage sur la température de transition n'ont pas été discutés.

Une étude du changement de phase par microscopie électronique à transmission *in-situ* a été réalisée afin de suivre l'évolution de la morphologie et de la phase de nanobâtonnets, via les images champ clair et les figures de diffraction pendant une élévation de température. Ces expériences de changements de phase in situ ont été réalisées sur un MET dernière génération équipé d'un porte-échantillon chauffant pouvant atteindre des températures jusqu'à 1200 °C (voir en annexe la description complète du microscope, du porte échantillon et de la caméra, p. 181).

Des nanobâtonnets uniques sont observés à 25 °C et les figures de diffraction sont similaires à celles observées dans la littérature [123] et caractéristiques de la croissance des bâtonnets dans de la direction [001] [Figure III-7]. Les points de diffraction sont étirés, ce qui marque la déformation du réseau cristallin. Des déformations de la surface du bâtonnet sont d'ailleurs visibles, probablement causées par l'irradiation électronique.

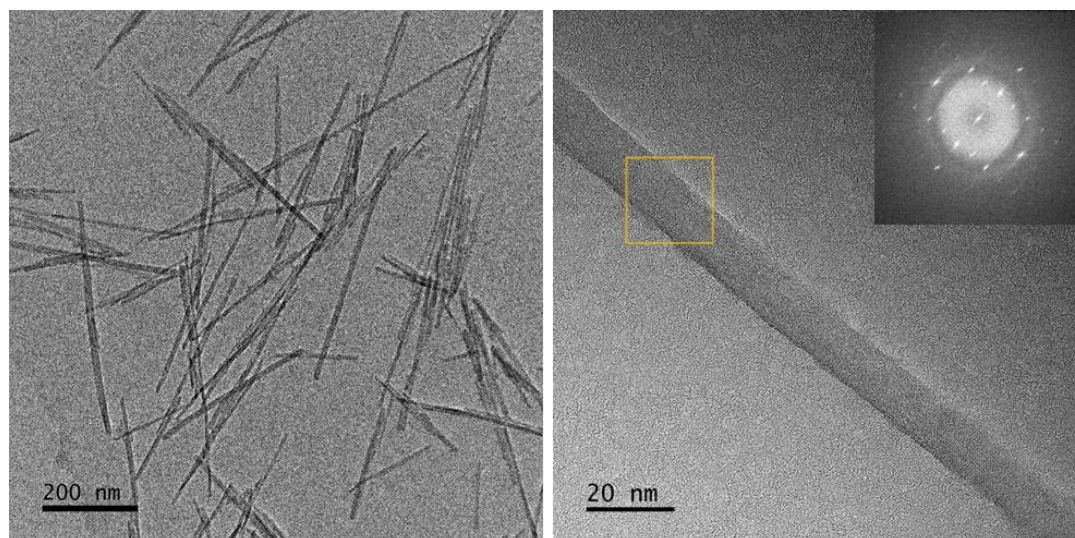


Figure III-7. Images MET d'un ensemble de nanobâtonnets et d'un nanobâtonnet unique et la figure de diffraction de la sélection encadrée en jaune, à 25 °C, sans chauffage (grandissements des images de gauche à droite 43x et 380 kx).

La température de l'échantillon est montée progressivement à 300, 400, 500 et 600 °C. Même à 600 °C, l'observation de nanobâtonnets uniques ne permet pas d'observer le changement de phase [Figure III-8(a-c)]. La figure de diffraction du nanobâtonnet est la même que celle des nanobâtonnets à 25 °C. Cette figure de diffraction se dégrade rapidement sous le faisceau, de même que la morphologie des nanobâtonnets sur les images champ clair. Des films enregistrés (à une cadence de 25 i/s), permettent de montrer qu'après une trentaine de secondes d'irradiation (~ 50 électrons/Å²), le nanobâtonnet se dégrade suite aux interactions avec le faisceau électronique [Figure III-8(a-c)]. Les points de la figure de diffraction disparaissent au fur et à mesure de l'irradiation, ce qui est caractéristique d'un endommagement des bâtonnets et non pas d'un changement de phase cristalline. Un changement de phase se traduit sur la figure de diffraction par un nombre et un arrangement de points différents.

Cette expérience montre que, même après un chauffage à 600 °C, la transition de phase n'a pas eu lieu sur les nanobâtonnets uniques (une dizaine de nanobâtonnets ont été observés sans évolution dans les figures de diffraction) et que le faisceau électronique dégrade les nanobâtonnets après une dizaine de secondes d'irradiation. Cela impose une contrainte sur l'observation des nanobâtonnets : il est difficile d'observer en direct les figures de diffraction des nanobâtonnets en suivant le changement thermique puisque les images de diffraction sont modifiées par le faisceau.

En revanche, après un chauffage à 600 °C, des images champ clair des zones où des nanobâtonnets étaient agrégés montrent des changements de morphologie [Figure III-8(d-f)]. En particulier, les zones de contact entre les nanobâtonnets se sont déformées, faisant apparaître des objets de formes plus isotropes que les nanobâtonnets initiaux. Les images HRTEM et les figures de diffraction mettent en évidence que ces nouvelles structures ont une structure cristalline différente de celle des nanobâtonnets initiaux. Le motif de diffraction n'est plus hexagonal [Figure III-8(a-c)] et correspond à ceux observés pour la phase monoclinique dans la littérature [137] [144]. Ces zones de nanobâtonnets en contact ont transité, alors qu'à la même température les nanobâtonnets uniques n'ont pas changé de phase.

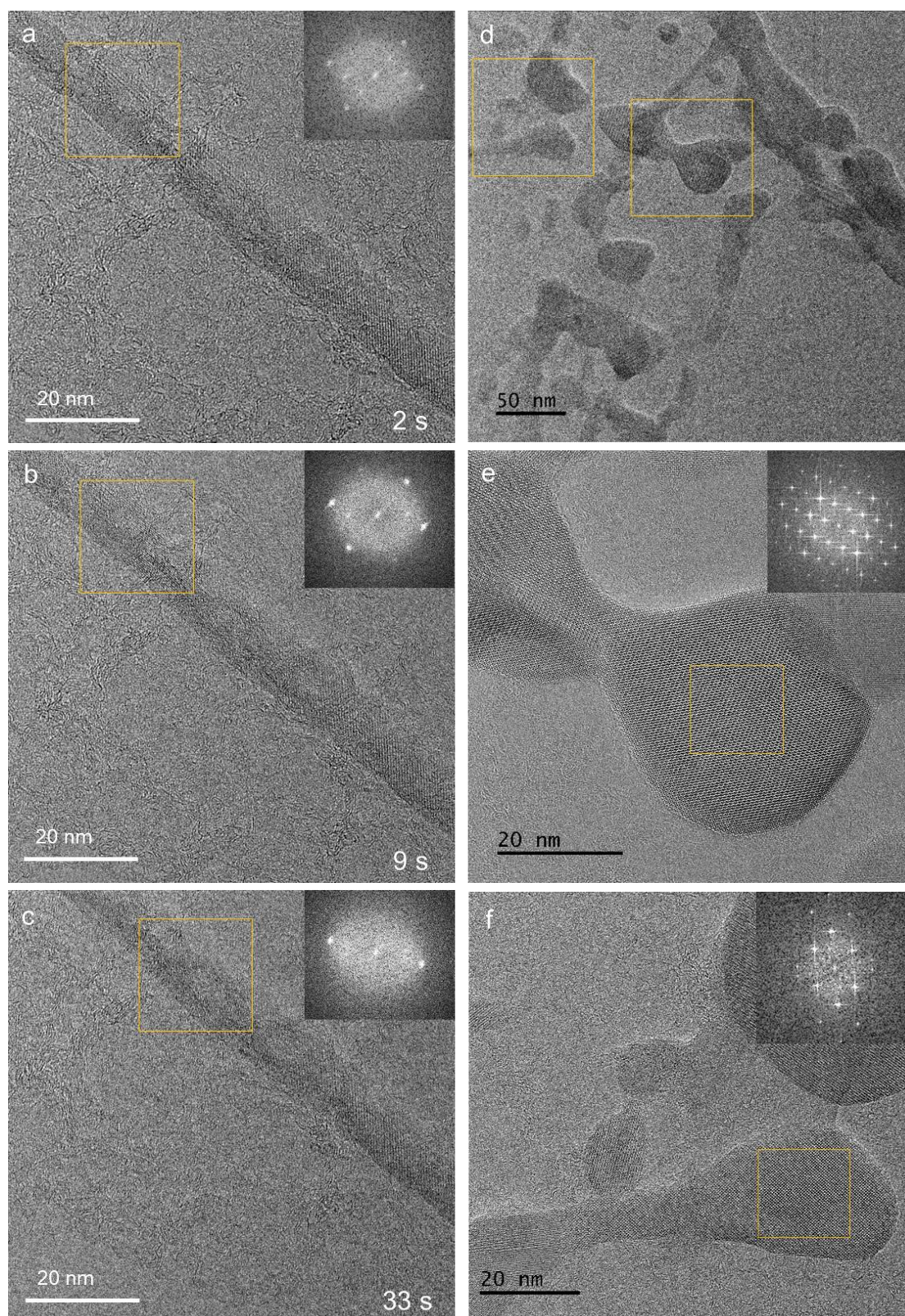


Figure III-8. (a-c) Images MET d'un nanobâtonnet individuel sous irradiation électronique continue, après chauffage 600 °C. La morphologie du bâtonnet et la figure de diffraction se dégradent avec le temps d'irradiation. Les figures de diffraction correspondent aux figures de la phase rhabdophane (grandissement 380 kx). (d-f) Images MET, après chauffage 600 °C, d'une zone où les nanobâtonnets étaient agglomérés et ont fritté. Les images haute-résolution et leurs figures de diffraction montrent un réseau cristallin différent du réseau hexagonal de la phase rhabdophane de LaPO_4 (grandissements, de d à f, 145 kx, 620 kx et 490 kx).

Cette expérience a montré que des nanobâtonnets qui ont subi le même traitement thermique ont des comportements différents selon s'ils étaient en contact ou non avec d'autres nanobâtonnets. Les nanobâtonnets isolés n'ont pas transité, alors que ceux en contact avec d'autres se sont réarrangés pour former une nouvelle phase cristalline, certainement la phase monazite des nanobâtonnets de LaPO_4 .

La température à laquelle la transition est achevée sous MET contraste avec les mesures par DRX et MEB [Figure III-2(b) et (c)] où le changement de phase était achevé à 800 °C mais pas à 600 °C. L'impact de la faible pression dans la chambre du MET (10^{-7} mbar) peut expliquer pourquoi la température nécessaire pour changer de phase est plus basse dans le MET qu'à l'atmosphère ambiante. En revanche, que ce soit sur le suivi des films par MEB/DRX ou de nanobâtonnets dispersés par MET, il est mis en évidence que le frittage et la transition de phase sont intimement liés, même s'il n'est pas encore clair si l'un implique l'autre ou s'ils sont concomitants.

Ces images n'ont pas permis de suivre en direct un changement de phase pendant le chauffage à cause de la sensibilité des nanobâtonnets au faisceau électronique. Cependant, elles ont mis en évidence que le changement de phase n'a lieu que sur les zones où les nanobâtonnets pouvaient fritter. Ces observations soulèvent le rôle de l'assemblage et du frittage sur la transition de phase, et amènent à se demander quel serait le comportement d'un nanobâtonnet unique chauffé à 800 °C ou 1000 °C à pression ambiante.

3.1.4. Conclusions

Un changement de phase des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ alignés sous forme de film est possible par chauffage thermique. Le suivi par DRX montre un début de changement de phase pour une température de 600 °C, alors que la luminescence indique un début de transition à 200 °C. La luminescence est plus sensible aux déformations locales que la DRX puisqu'elle est reliée à la symétrie autour des ions émetteurs Eu^{3+} quand la diffraction des rayons-X est une méthode macroscopique. La microscopie électronique à balayage met en évidence le frittage des nanobâtonnets à haute température.

Une expérience de MET in-situ sous chauffage a montré que la température à laquelle se déclenche le changement de phase est différente pour des nanobâtonnets uniques ou des nanobâtonnets assemblés, ce qui suggère que la croissance des grains favorise le changement de phase. Un suivi du changement de phase d'un nanobâtonnet unique à la fois par luminescence et par microscopie électronique permettrait de confirmer ces observations.

Enfin, il a été confirmé que l'alignement des nanobâtonnets le long de leur axe cristallin c était conservé avec le changement de phase, ce qui va nous permettre d'étudier la polarisation du film en phase monoclinique. Nous allons donc maintenant nous intéresser plus en détails aux spectres de luminescence des deux polymorphes, en particulier en comparant la forme des spectres aux prédictions des règles de sélection.

3.2. Discussion sur l'origine des spectres des nanobâtonnets des deux polymorphes de LaPO_4

3.2.1. Description des règles de sélections pour les transitions 4f-4f

Comme rapidement décrit dans le chapitre précédent, la luminescence des ions Eu^{3+} résulte de transitions entre les différents niveaux d'énergie occupés par les électrons 4f. Plusieurs mécanismes de désexcitation sont à l'origine de cette luminescence, chacun répondant à des règles spécifiques, énoncées par Laporte puis ajustées par Judd et Ofelt [157] [158]. A ces règles électroniques s'ajoutent des règles liées à la symétrie du site dans lequel se trouvent les ions émetteurs. Ainsi, pour qu'une transition soit observée, elle doit être autorisée à la fois par les règles de sélections des transitions f-f et par les règles de symétrie.

Description des règles de sélections pour les transitions f-f dans un cristal

- Règles de sélections des transitions f-f

Plusieurs mécanismes sont à l'origine des transitions f-f dans les lanthanides, les mécanismes dipolaire électrique induit (DE), dipolaire magnétique (DM) et quadripolaire électrique.

Les règles de Laporte interdisent les transitions dipolaires électriques (DE) entre niveaux de même symétrie (s-s, p-p, d-d et f-f). Comme décrit dans le chapitre II, les vibrations des matrices cristallines dans lesquelles sont insérés les ions lanthanides et des couplages entre les niveaux f et des niveaux de symétrie opposée (s, p ou d) des ions voisins permettent de partiellement lever cette interdiction ; on parle alors de transitions dipolaires électriques forcées ou induites. Ces transitions sont observées si la symétrie du site émetteur ne possède pas de centre d'inversion [157] [158]. Les règles de Judd-Ofelt imposent $|\Delta J| = 2, 4, 6$ si J ou $J' = 0$, où J est le nombre quantique issu de la levée de dégénérescence par l'interaction spin-orbite. Il est lu sur les termes spectroscopiques 7F_J , 5D_J ... L'intensité des transitions DE forcées est du même ordre de grandeur que celle des transitions DM [159]. Il est à noter que dans ce mécanisme, l'ion lanthanide subit, en plus du champ électrique incident externe, un champ électrique oscillant, issu de la polarisation électrique des ligands voisins par le champ incident. Ce champ électrique local dû aux ligands a un gradient d'autant plus fort que ces derniers sont proches de l'ion lanthanide. Ce couplage dynamique a été proposé par Jørgensen et Judd [160], en particulier pour expliquer les fortes intensités des transitions f-f « hypersensibles » [161].

Les règles de Laporte autorisent les transitions f-f dipolaires magnétiques (DM) qu'il y ait ou non un centre d'inversion dans la symétrie. Il y a cependant peu de transitions DM permises, car les règles de Laporte imposent $|\Delta J| = 0, 1$ mais une transition $J = 0 \rightarrow J' = 0$ est interdite. Les transitions DM autorisées dans l'euprium trivalent sont les transitions $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Les transitions au caractère quadripolaire électrique sont d'intensité négligeable devant les transitions DE et DM dans les ions lanthanides [162] [140], nous ne les considérerons donc pas dans la suite.

Les mécanismes finalement à l'origine des transitions f-f dans les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ sont principalement les mécanismes DE induits (et le couplage dynamique) et le mécanisme DM. Chacun des mécanismes est soumis à des règles sur les nombres quantiques J, décrites ci-dessus.

- Règles de symétrie

Les règles de sélections liées à la symétrie du site de l'ion émetteur sont tabulées, à partir des représentations irréductibles de chaque sous-niveau pour un J donné, dans une symétrie donnée. L'ensemble des règles de sélection par symétrie ainsi que les représentations irréductibles des 32 groupes de symétries ponctuelles sont par exemple disponibles dans le « Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths, vol. 23, Chap. 155 » [71].

a	D_2	b								
	J		ED				MD			
	Irreducible representations		Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
0	Γ_1	D_2								
1	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$									
2	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$									
3	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$									
4	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$	Γ_1	–	y	z	x	–	R_y	R_z	R_x
5	$2\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4$	Γ_2	y	–	x	z	R_y	–	R_x	R_z
6	$4\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4$	Γ_3	z	x	–	y	R_z	R_x	–	R_y
7	$3\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 4\Gamma_3 + 4\Gamma_4$	Γ_4	x	z	y	–	R_x	R_z	R_y	–
8	$5\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 4\Gamma_3 + 4\Gamma_4$									

Figure III-9. (a) Représentations irréductibles des niveaux J et (b) règles de sélections en symétrie D_2 . Tables extraites de [71].

Les Γ_i représentent les sous-niveaux issus de la levée de dégénérescence par le champ cristallin d'un site émetteur dans une symétrie donnée et un nombre quantique J donné [Figure III-9(a)]. Par exemple, un niveau $J=2$ en symétrie D_2 se décompose en 5 sous-niveaux : 2 niveaux Γ_1 et un niveau Γ_2, Γ_3 et Γ_4 . En connaissant la représentation irréductible de l'état initial et de l'état final, il est possible de prédire si une transition est autorisée par mécanisme DE ou DM [Figure III-9(b)]. Les transitions autorisées sont indiquées par une lettre, celles interdites par un signe "-". Les notations x, y, z et R_x, R_y et R_z correspondent à la polarisation des transitions, nous reviendrons sur ces règles dans la partie 3.3. Cette table de symétrie D_2 montre par exemple qu'une transition $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ est interdite mais qu'une transition $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_3$ est autorisée, pour les deux mécanismes DE et DM. Le couplage de ces deux tableaux permet de prédire combien de transitions sont autorisées par une symétrie pour des désexcitations depuis n'importe quel état initial ou final.

Application aux deux phases cristallines des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$.

Les règles de sélection de Laporte/Judd-Ofelt et les règles liées aux symétries des sites dans les deux phases cristallines de LaPO_4 des sites sont résumées dans le Tableau III-2. Les mêmes tables que celles présentées en Figure III-9 existent pour toutes les symétries (les représentations irréductibles et les règles de sélection de la symétrie C_1 sont présentées sur la Figure III-28).

Tableau III-2. Règles de selections des transitions depuis le niveau 5D_0 de l' Eu^{3+} en symétries D_2 et C_1 . Les règles portant sur la symétrie du site et les règles de Laporte/Judd-Ofelt doivent être prises en compte.

Règles sur la symétrie du site	Etat initial	Etat final				
		J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
		DE DM	DE DM	DE DM	DE DM	DE DM
D_2	Γ_1	Γ_1 - -	Γ_2 + + Γ_3 + + Γ_4 + +	$2\Gamma_1$ - - Γ_2 + + Γ_3 + + Γ_4 + +	Γ_1 - - $2\Gamma_2$ + + $2\Gamma_3$ + + $2\Gamma_4$ + +	$3\Gamma_1$ - - $2\Gamma_2$ + + $2\Gamma_3$ + + $2\Gamma_4$ + +
C_1	Γ_1	Γ_1 + +	$3\Gamma_1$ + +	$5\Gamma_1$ + +	$7\Gamma_1$ + +	$9\Gamma_1$ + +
<u>Règles de Laporte/Judd-Ofelt</u>		DE Interdit DM Interdit	DE Interdit DM Autorisé	DE Autorisé DM Interdit	DE Interdit DM Interdit	DE Autorisé DM Interdit

- En symétrie D_2

La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est interdite à la fois par la symétrie et par la règle de Laporte, pour mécanismes DE et DM. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est autorisée seulement avec un caractère DM, et le niveau final est alors divisé en trois sous-niveaux. 3 sous-transitions sont donc attendues dans le massif de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. De façon similaire, 3 sous-transitions sont attendues pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ avec cette fois un caractère DE, les transitions DM sont interdites. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ est interdite à la fois DE et DM. Enfin, 6 sous-transitions DE sont attendues pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. A noter ici que nous retrouvons bien le nombre de sous-niveaux du tableau présenté au chapitre II [Figure II-8].

- En symétrie C_1

La symétrie C_1 étant la plus basse existante, elle ne comporte aucun élément de symétrie, ce qui implique qu'aucune transition n'est interdite par la symétrie et que tous les niveaux J sont décomposés en $2J+1$ sous-niveaux [Tableau III-2]. Ce sont les règles de Laporte/Judd-Ofelt qui vont finalement contrôler le nombre de sous-transitions attendues. Comme précédemment, les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ sont interdites à la fois en DE et en DM. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ se décompose en 3 sous-niveaux issus de transitions DM et la $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en 5 sous-niveaux en transition DE et la $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ en 9 sous-niveaux DE.

3.2.2. Comparaison entre spectres attendus et spectres mesurés

Comparons maintenant le nombre de raies observées dans les spectres mesurés en phase hexagonale en symétrie D_2 ; et en phase monoclinique, en symétrie de site C_1 . Les spectres des deux films non-recuit et recuit à 1000 °C de la Figure III-2 sont représentés sur la Figure III-10.

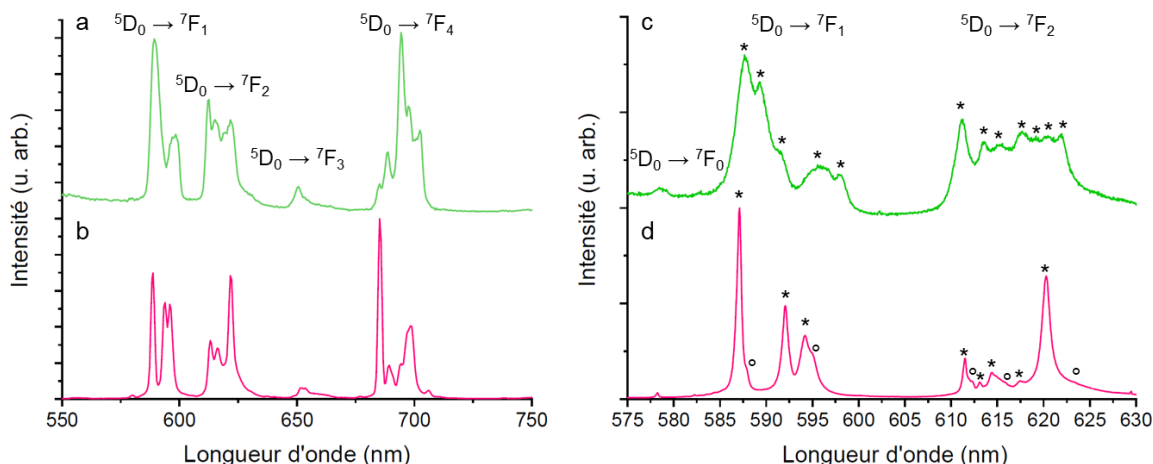


Figure III-10. Spectres de deux films orientés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) non-recuit en phase rhabdophane avec des réseaux de 150 l/mm (a) et de 1200 l/mm (c) et recuit à 1000 °C en phase monazite avec des réseaux de 150 l/mm (b) et de 1200 l/mm (d) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5$ nm, $T = 77$ K). Les * indiquent les raies principales et les ° les épaulements visibles.

Le film de la phase rhabdophane montre une luminescence composée d'au moins 5 sous-niveaux dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et 7 sous-niveaux dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, qui sont difficiles à identifier car non-séparées, même avec le réseau de 1200 l/mm [Figure III-10(c)]. Avec ce réseau et des fentes en entrée de spectromètre ouvertes de 100 μm , la résolution du spectromètre est de $\sim 0,2$ nm. Les sous-transitions de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sont donc séparées de moins de 0,2 nm. Quant au spectre de la phase monazite, il est composé de 3 raies principales et de 2 épaulements dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et d'au moins 5 raies et 3 épaulements dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [Figure III-10(d)].

Pour les deux phases, le nombre de sous-transitions observées est plus élevé que celui prédit par les règles de sélection des transitions entre niveaux f-f. De plus, les spectres enregistrés sur une plus grande plage de longueur d'onde montrent que l'interdiction de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ est partiellement levée, puisqu'elle est visible pour les deux phases [Figure III-10(a) et (b)]. Tous ces écarts aux règles de sélection suggèrent des imperfections dans la matrice cristalline et dans les sites des ions émetteurs ou une symétrie de site différente de celle prédite par la cristallographie.

3.2.3. Investigation des origines des sous-transitions supplémentaires dans les nanobâtonnets de LaPO_4

Plusieurs hypothèses sur les origines de ces raies non-attendues sont envisagées dans la littérature.

Les structures cristallines identifiées par diffraction des rayons X des deux structures de LaPO_4 ne comportent qu'un seul site où peuvent s'insérer les ions europium [132] [163] (voir en annexe p. 201 pour les fiches cristallographiques). Cependant, plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de sites supplémentaires, optiquement non-équivalents aux sites initiaux.

Des distorsions peuvent déformer les sites initiaux, le cristal est alors composé de plusieurs sites de symétries différentes. Les énergies des niveaux correspondant à ces sites varient légèrement de celles du site initial, ce qui entraîne de nouvelles transitions sur le spectre de luminescence. La présence de défauts locaux dans le cristal comme des ions interstitiels peut causer la déformation des sites [164], et la substitution d'un ion, ici La^{3+} , par un autre ion de rayon ionique différent comme Eu^{3+} pousse les sites à s'accommoder.

Un autre effet possiblement à l'origine de sites supplémentaires est lié à la structure nanométrique. Des travaux montrent que les symétries des sites des dopants situés en surface des nanomatériaux ne sont pas les mêmes que celles des symétries des sites dans le matériau massif [165]. Ainsi, plus le rapport surface/volume augmente, comme c'est le cas des cristaux nanométriques par rapport aux cristaux « massifs », plus le nombre de sites en surface par rapport au nombre de sites en volume augmente, et les sites de surface deviennent visibles sur les spectres.

Enfin, l'interprétation des spectres de luminescence du chapitre II et du début de ce chapitre repose sur l'hypothèse que les transitions observées sont toutes issues de désexcitation d'électrons depuis le niveau $^5\text{D}_0$ uniquement. Nous commencerons par vérifier cette assertion, avant de nous intéresser à la présence de différents défauts pouvant entraîner des déformations et une multiplicité de sites non équivalents.

Excitation sélective du niveau $^5\text{D}_0$

Cette section a été réalisée en collaboration avec Philippe Goldner et Patrick Aschehoug de l'équipe Matériaux pour la Photonique et l'OptoElectronique (MPOE) de l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech.

La littérature autour de la spectroscopie de l'ion europium suggère que la luminescence provient principalement du niveau $^5\text{D}_0$, les phonons des matrices hôtes permettant de faire relaxer tous les électrons sur ce niveau. C'est à priori aussi le cas dans les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ [126].

Cependant, l'étude fine du diagramme d'énergie de l'ion Eu^{3+} montre des transitions qui pourraient apparaître sur les spectres et se superposer aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$, à savoir les transitions $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ et $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$ [Figure III-11]. Ces transitions depuis le niveau $^5\text{D}_1$ pourraient expliquer les raies supplémentaires sur les spectres de notre étude.

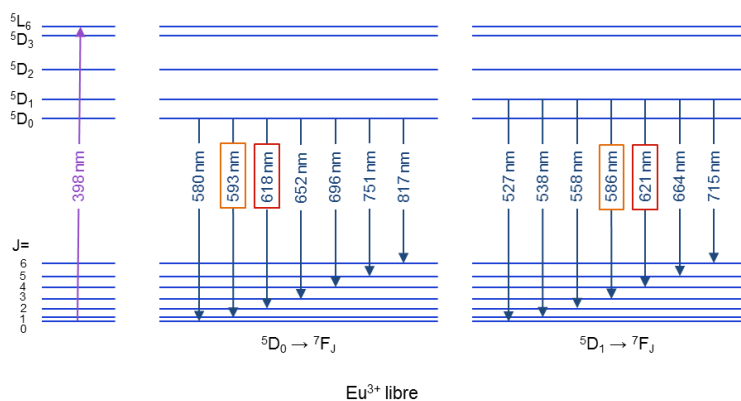


Figure III-11. Diagramme d'énergie et transitions électroniques depuis les niveaux 5D_0 et 5D_1 de l'ion Eu^{3+} libre.

Une excitation sélective du niveau 5D_0 permet de vérifier s'il y a des raies provenant de désexcitations d'électrons depuis le niveau 5D_1 . L'écart en énergie des niveaux 5D_1 et 5D_0 , de 216 meV dans l'ion libre est trop élevé pour que le niveau 5D_1 soit peuplé par des effets thermiques (0,2% d'électrons sur le niveau 5D_1 à température ambiante, statistique de boltzmann). La comparaison de spectres issus de l'excitation du niveau 5L_6 (394 nm) et du niveau 5D_0 (580 nm) permettra de voir s'il y a des différences dans les spectres de luminescence, qui indiqueraient que certaines raies proviennent de niveaux autres que le niveau 5D_0 .

Notre équipement ne permettant pas d'exciter sélectivement à 580 nm, l'expérience a été réalisée dans un laboratoire où le laser (YAG) était monté avec un OPO et un doubleur de fréquence, l'ensemble permettant de balayer une gamme d'excitation continue entre 350 nm et 1100 nm (détails expérimentaux en annexe p. 184).

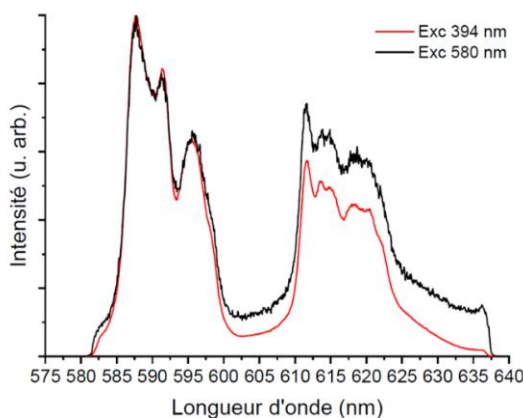


Figure III-12. Spectres d'une goutte de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (20 %) pour des excitations sélectives sur les niveaux 5L_6 (rouge) et 5D_0 (noir). Spectres enregistrés à température ambiante.

L'expérience réalisée en excitant à 394 nm le niveau 5L_6 et 580 nm le niveau 5D_0 ne montre aucune différence significative dans les spectres de luminescence issus de ces deux excitations, si ce n'est que le signal issu de l'excitation à 580 nm est plus bruité, l'absorption à cette longueur

d'onde par l'euporium étant plus faible que celle à 394 nm. Les spectres sont enregistrés à température ambiante, la même expérience à plus basse température donne les mêmes résultats (voir Figure III-19).

Cette expérience montre que toutes les raies observées proviennent du niveau $^5\text{D}_0$.

Etude de la multiplicité et de la distribution des sites émetteurs

Plusieurs sites de différentes symétries ou une distribution continue d'un site dont la symétrie est légèrement modifiée peuvent expliquer les raies supplémentaires. Des défauts locaux peuvent être à l'origine de multiplicité ou d'une distribution de sites.

- Sites émetteurs en surface ou en volume

Il a été montré que réduire la taille des matériaux jusqu'aux échelles nanométriques provoquait l'existence d'un nouveau type de défauts, liés à la surface des nanoparticules. Les sites émetteurs en surface sont déformés car les ions émetteurs ont moins de voisins. Le rapport entre sites de surface et sites de volume augmentant dans les nanoparticules par rapport aux matériaux « massifs », la contribution des sites de surface dans ces nanoparticules peut devenir visible sur les spectres, comme observé dans des nanoparticules de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ en phase monazite [165].

Ces auteurs ont caractérisé cette contribution des sites de surface en déposant une coquille non luminescente de LaPO_4 sur un cœur de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$. En faisant croître une coquille du même matériau, les sites qui étaient en surface des $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ deviennent des sites de volume. Ils mettent ainsi en évidence sur les spectres les contributions de chaque type de sites.

Dans nos expériences, nous avons pu vérifier l'influence des sites de surface pour la phase monazite sans greffer de coquille, puisque nous avons accès à des spectres de luminescence qui correspondent à des rapports surface/volume distincts. Les spectres de luminescence du film traité en température à 800 et 1000 °C correspondent à des morphologies de nanobâtonnets différentes. Les spectres de luminescence sont quasiment identiques, le spectre à 800 °C montrant des raies moins fines que celui à 1000 °C. Mais les deux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ont le même nombre de raies [Figure III-13(a) et (b)]. Les images MEB mettent en évidence le frittage et une augmentation des tailles des nanobâtonnets pour l'échantillon recuit à 1000 °C [Figure III-13(c) et (d)]. En considérant les bâtonnets comme des cylindres, leur rapport volume/surface est égal à la moitié du rayon du nanobâtonnet. Or, les nanobâtonnets à 800 °C ont des diamètres moyens de 10 nm et ceux chauffés à 1000 °C ont des diamètres moyens de 50 nm environ, d'après les images de MEB [Figure III-13]. Les nanobâtonnets à 1000 °C ont donc un rapport volume/surface 5 fois plus grand qu'à 800 °C, la contribution des sites de surface devrait être plus visible à 800 °C qu'à 1000 °C. Mais le nombre de raies et leurs amplitudes relatives observés sont identiques. Ce n'est donc pas la contribution des sites émetteurs en surface par rapport à ceux en volume qui est à l'origine du nombre de raies trop élevés des spectres de luminescence pour la phase monoclinique. En revanche, nous ne pouvons rien affirmer sur la phase rhabdophane.

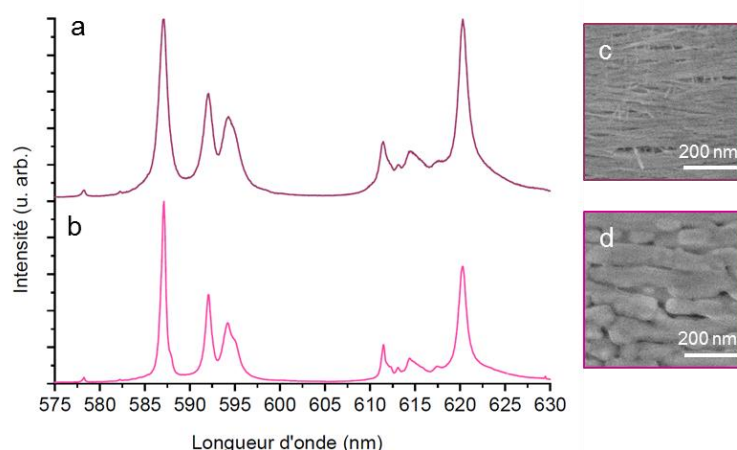


Figure III-13. Spectres de luminescence de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ recuits à 800 °C (a) et 1000 °C (b) et leur image MEB respective (c) et (d) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

- Agrégation des dopants liée au dopage

Une agglomération des dopants dans la matrice peut être à l'origine de défauts cristallins, car des paires Eu-Eu peuvent se former si des sites cationiques adjacents sont substitués par des ions Eu^{3+} . Le champ cristallin local est alors perturbé, car les sites se déforment pour accueillir deux ions voisins de rayons ioniques différents du cation hôte [166]. Ces effets sont d'autant plus forts que le taux d'ions dopants insérés dans la matrice est élevé ou que la répartition des ions dopants est inhomogène [167].

Des spectres pour différents taux de dopage entre 0,1 mol% et 20 mol% ont donc été mesurés, pour voir si des différences étaient visibles [Figure III-14]. Le nombre de raies sur les spectres enregistrés pour des taux de dopage de 0,1 mol%, 1 mol%, 5 mol% et 20 mol% est identique. Des différences sont visibles sur les intensités relatives des raies de luminescence en particulier pour le spectre à 20 %, mais le nombre de sous-transitions est le même dans chaque massif.

Le taux de dopage n'est pas la source des raies supplémentaires, mais les variations d'intensité visibles sur le spectre de l'échantillon dopé à 20 mol% d'ions Eu^{3+} suggèrent une variation de proportion de sites minoritaires et majoritaires dans le matériau. Il n'y a pas d'élargissement des raies avec le taux de dopage non plus, mais l'élargissement est peut-être contenu dans les largeurs de raies qui, à 77 K, sont encore assez larges. Des mesures à 10 K sont présentées dans la suite, où nous reviendrons sur l'effet du dopage.

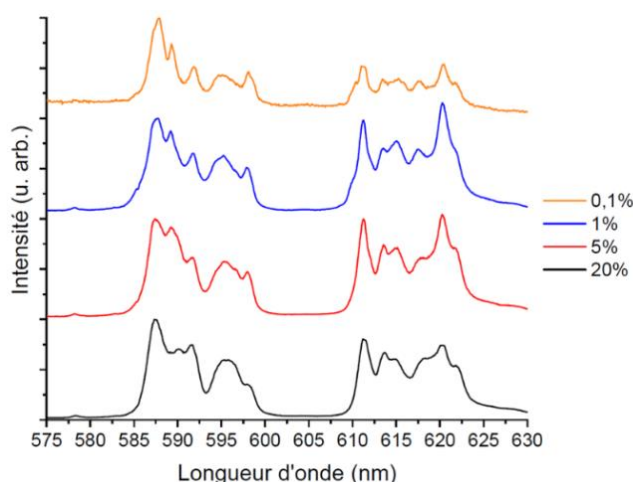


Figure III-14. Spectres d'une goutte de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ pour des taux de dopage en Eu^{3+} de 0.1 mol% (orange), 1 mol% (bleu), 5 mol% (rouge) et 20 mol% (noir) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

- Défauts structuraux ponctuels

D'autres phénomènes peuvent expliquer la présence de défauts locaux sur les sites émetteurs. Ainsi, la stœchiométrie a été vérifiée, car un défaut dans la stœchiométrie pourrait entraîner des lacunes. Le degré d'oxydation des ions europium dans les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ est également sondé car la présence d'ions Eu^{2+} au lieu de Eu^{3+} déformerait également les sites pour accommoder la charge.

- La stœchiométrie d'une suspension de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 5% en phase rhabdophane a été vérifiée par ICP-MS. Les résultats sur quatre échantillons donnent des rapports stœchiométriques moyens qui correspondent à la formule $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 5% [Tableau III-3]. La stœchiométrie globale des nanobâtonnets est bien proche de celle attendue, mais la stœchiométrie locale n'est pas garantie. Du fait de la méthode de synthèse par chimie douce, des liaisons P-OH pourraient se former par exemple, et s'insérer dans la structure cristalline. Ces liaisons pourraient créer des contraintes et des déformations locales non visibles par les mesures ICP-MS.

Tableau III-3. Rapports des quantités d'atomes de La, P et Eu sondés par ICP-MS dans une solution de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 5%.

	P/La	Eu/La
Rapports	1.038	0.052

- La présence d'ions europium au degré d'oxydation +II a été sondée. La luminescence de l' Eu^{2+} ne se superpose pas à celle des ions Eu^{3+} car elle se caractérise par une large bande d'émission vers 450 nm, provenant de la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ [168] [169]. En revanche, des ions europium divalents pourraient déformer les sites occupés par les ions trivalents.

Un spectre de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) d'une poudre de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 5% en phase hexagonale a été enregistré, pour s'assurer de l'absence d'ions Eu^{2+} dans les nanobâtonnets.

Les ions Eu^{2+} sont paramagnétiques $[\text{Xe}]4f^76s^0$ et présentent donc un signal en RPE, ce qui n'est pas le cas des ions Eu^{3+} , diamagnétiques $[\text{Xe}]4f^66s^0$.

Le signal RPE de la poudre de nanobâtonnets est identique à celui du tube sans poudre, et ne présente pas de contribution dans la gamme de champ caractéristique du signal de l'ion Eu^{2+} autour de 3500 G [170]. Cette mesure met en évidence l'absence d'ions europium à l'état divalent dans les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$.

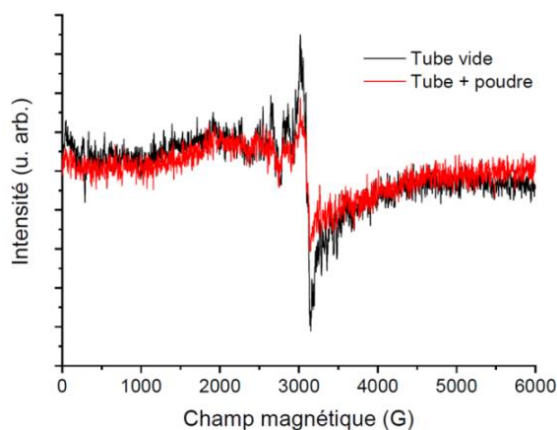


Figure III-15. Spectres RPE d'une poudre de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 5% en phase hexagonale (rouge) et du tube vide sans poudre (noir) (température ambiante).

- Un film aligné de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) chauffé à 1000 °C pour obtenir la phase monazite a été recuit à 1400 °C pendant 5 h, pour voir si des défauts pouvaient être réduits par un chauffage à haute température [Figure III-16]. Ce n'est pas le cas, puisque les spectres de luminescence enregistrés sont les mêmes avec et sans le recuit à 1400 °C.

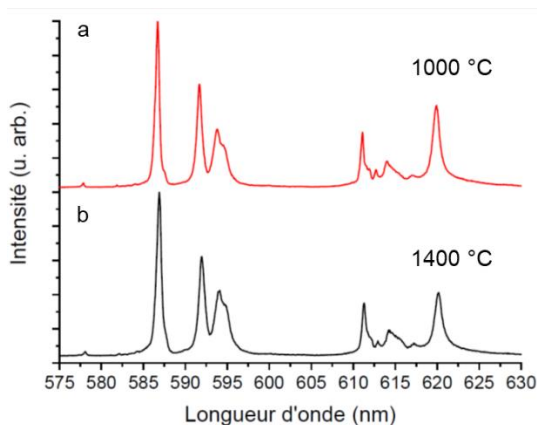


Figure III-16. Spectres d'un film recuit à (a) 1000 °C puis (b) 1400 °C ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

- Effet de l'échelle nanométrique

Pour continuer d'investiguer le rôle de l'échelle nanométrique dans la luminescence, nous avons synthétisé la matrice $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ par voie solide haute température, ce qui conduit à une poudre

« massive » composée de grains micrométriques en phase monoclinique [Figure III-17]. Deux synthèses ont été réalisées, dont une avec un excès de phosphore, afin de voir si la stœchiométrie pouvait influencer les spectres de luminescence. Ces synthèses s'appuient sur le protocole décrit dans la littérature [171].

Les diagrammes RX des poudres obtenues à l'issue de la synthèse par voie solide pour des rapports $\text{P/La} = 1$ et $\text{P/La} = 1,1$ sont identiques, et correspondent parfaitement à la fiche JCPDS de la phase monazite [Figure III-17]. Les raies sont plus fines que celles obtenues pour la poudre de nanobâtonnets en phase monazite, ce qui traduit des tailles de domaines cristallins, et de particules formées, plus élevées. Les largeurs de raies mesurées sur les échantillons obtenus par voie solide sont du même ordre que les largeurs instrumentales (mesurées à partir d'un standard de LaB_6), ce qui nous permet simplement de dire que les tailles de cristallites dépassent plusieurs centaines de nanomètres.

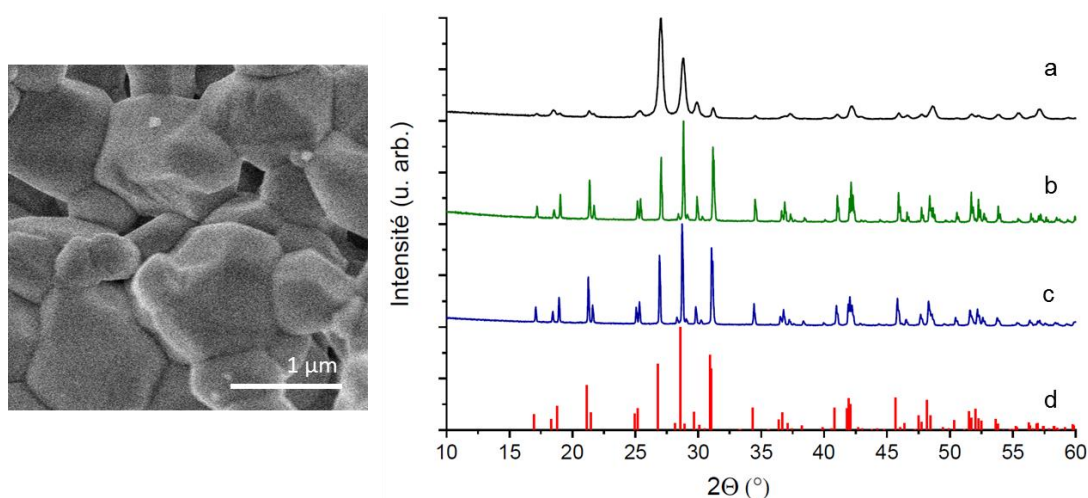


Figure III-17. (Gauche) Image MEB de la poudre obtenue après la synthèse par voie solide ($\text{P/La}=1.0$) et (Droite) diagrammes RX d'une poudre de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) après recuit à 1000 °C (a), d'une poudre de microparticules issues de la synthèse solide à 1550 °C avec un rapport $\text{P/La} = 1$ (c) et $\text{P/La} = 1,1$ (b). L'histogramme correspond à la phase monazite, JCPDS 01-084-0600 (d).

Les spectres de luminescence des poudres obtenues par synthèses voie solide sont également identiques au spectre de la poudre de nanobâtonnets en phase monazite, les mêmes épaulements se retrouvent [Figure III-18]. Seule la raie à 620 nm paraît plus intense relativement aux autres raies dans le cas de la poudre de nanobâtonnets, quand on la compare aux spectres des synthèses par voie solide. L'excès en atomes P n'a pas modifié la structure cristalline puisque les spectres de luminescence sont identiques.

Cette similarité des signaux de luminescence indique que les épaulements observés sont intrinsèques à la structure de la phase monazite et ne sont pas liés à la taille nanométrique des nanobâtonnets.

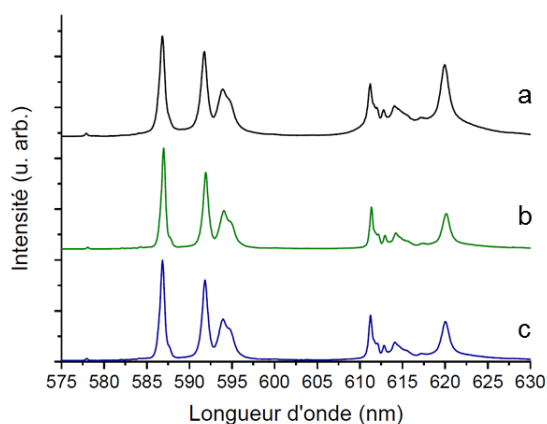


Figure III-18. Spectres de luminescence d'une poudre de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) après recuit à 1000 °C (a), d'une poudre de microparticules issues de la synthèse solide à 1550 °C avec un rapport P/La = 1,1 (b) et P/La = 1 (c). ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

- Déformations des sites liées à l'insertion des dopants

Les raies supplémentaires pourraient ainsi provenir de déformations liées à l'insertion des ions Eu^{3+} dans la matrice. Le rayon ionique de l' Eu^{3+} est de 106,6 pm en coordination 8 (phase hexagonale), et 112,0 pm en coordination 9 (phase monoclinique) ; il est donc plus petit que celui des ions La^{3+} , qui est de 116,0 pm en coordination 8, et de 121,6 pm en coordination 9 [135]. Des déformations liées à la substitution des ions La^{3+} par les ions Eu^{3+} sont donc possibles, les longueurs de liaisons Ln-O devant s'accommoder de la variation de rayon ionique.

Etude des spectres à basse température

Cette section a été réalisée en collaboration avec Philippe Goldner et Patrick Aschehoug de l'équipe Matériaux pour la Photonique et l'OptoElectronique (MPOE) de l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech.

La dernière étape a été d'explorer la luminescence des nanobâtonnets en phase rhabdophane et monazite à 10 K, pour voir si des informations pouvaient ressortir d'un affinement supplémentaire des raies de luminescence.

- Excitation des niveaux $^5\text{D}_0$ et $^5\text{L}_6$ à 10 K des deux polymorphes

Des expériences d'excitation sur les niveaux $^5\text{D}_0$ et $^5\text{L}_6$ ont été réalisées à 10 K et complètent les expériences présentées plus haut, faites à température ambiante (début du paragraphe III.2.3.). En plus de la phase hexagonale, la phase monoclinique a aussi été sondée. Les spectres résultant des excitations du niveau $^5\text{D}_0$, à 579,4 nm pour la phase hexagonale [Figure III-19] et 578,8 nm pour la phase monoclinique [Figure III-20] ne montrent pas de variations avec les spectres issus de l'excitation du niveau $^5\text{L}_6$. Ces similitudes entre spectres de luminescence issus de niveaux

d'excitation différents se retrouvent de plus pour des taux de dopage différents. La phase hexagonale a été testée avec des taux de dopage de 20 mol% et 5 mol%, l'échantillon dopé à 1 mol% émettant un signal de luminescence trop faible pour conclure sur les spectres [Figure III-19]. Quant à la phase monoclinique, des taux de dopage de 20 mol% et 1 mol% ont été étudiés [Figure III-20]. Les rapports signal/bruits sont moins élevés que ceux de la phase rhabdophane, les dépôts s'étant partiellement décollés du substrat avec le recuit. L'échantillon dopé à 5 mol% s'est complètement dégradé lors du transport jusqu'au lieu des expériences, ce qui ne permet pas d'observer sa luminescence. Le spectre à 1 mol% apparaît plus bruité que le signal de luminescence à 20 mol%, mais reste exploitable ; la phase monazite présentant une intensité globale de luminescence un ordre de grandeur plus élevé que celui de la phase hexagonale, comme discuté précédemment.

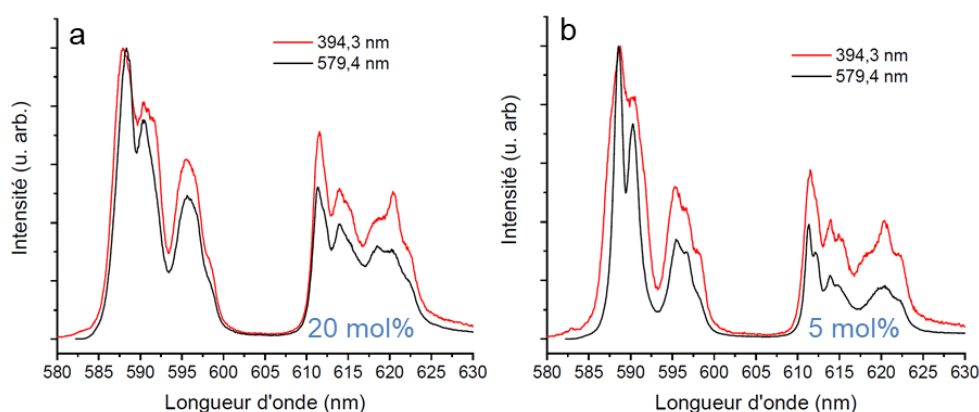


Figure III-19. Spectres d'une goutte de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 20 % (a) et 5% (b) en phase rhabdophane pour des excitations sélectives sur les niveaux $^5\text{L}_6$ (rouge) et $^5\text{D}_0$ (noir). $T = 10 \text{ K}$.

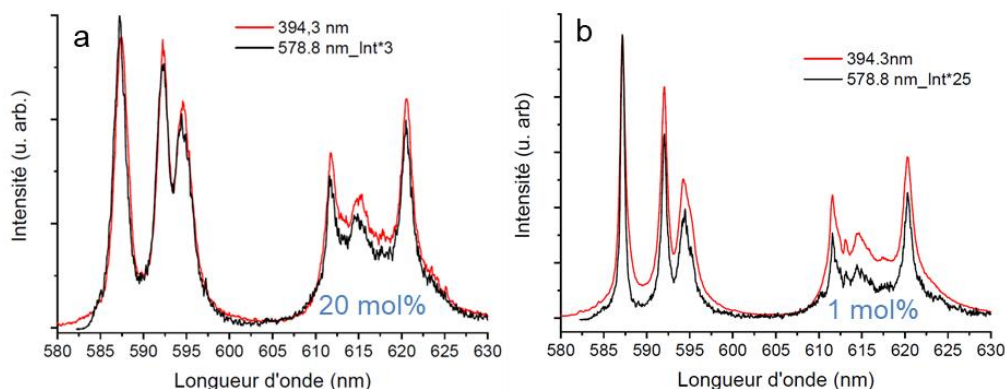


Figure III-20. Spectres d'une goutte de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 20 % (a) et 1 % (b) recuites à 1000°C en phase monazite pour des excitations sélectives sur les niveaux $^5\text{L}_6$ (rouge) et $^5\text{D}_0$ (noir). $T = 10 \text{ K}$.

Pour les deux phases, les raies s'affinent avec une diminution du taux de dopage, mais les allures restent les mêmes. L'élargissement des raies à fort taux de dopage peut être un marqueur de la présence de paires $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, comme observé précédemment [172].

Comme pour les mesures à 77 K , les raies de la phase monoclinique sont plus fines que celles de la phase rhabdophane sur les spectres enregistrés à 10 K . Cette observation traduit probablement

le fait que les raies de la phase rhabdophane se décomposent en plusieurs sous-raies, qui se superposent et élargissent les spectres.

- Spectres d'excitation autour du niveau $^5\text{D}_0$ à 10 K, dans les deux phases cristallines

Nous avons aussi voulu regarder l'allure des spectres de luminescence en excitant autour de la transition interdite $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$, pour repérer une distribution des sites émetteurs.

En effet, comme les niveaux $^5\text{D}_0$ et $^7\text{F}_0$ sont non-dégénérés et que, dans un cristal de monazite ou de rhabdophane parfait, il n'y a qu'un seul site pour les lanthanides, la raie d'absorption correspondant à la transition $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ doit être fine et symétrique, c'est-à-dire ne doit correspondre qu'à une seule symétrie de site. Une asymétrie de cette raie signifie une multiplicité de sites émetteurs, le plus souvent avec un site majoritaire et un ou plusieurs sites minoritaires ou alors une distribution continue de sites légèrement déformés, comme déjà observé dans la phase monazite de LaPO_4 [153, 164].

La luminescence a été enregistrée en faisant varier la longueur d'onde d'excitation autour de la transition $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ pour des échantillons de gouttes séchées de nanobâtonnets dans les deux phases cristallines et à des taux de dopage variables.

Les spectres de la luminescence de la phase hexagonale pour un taux de dopage de 20 mol% montrent un rapport signal / bruit suffisant pour observer les variations de spectres avec la longueur d'onde excitatrice [Figure III-21(a)]. Comme sur les spectres à température ambiante, le massif de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ semble divisé en deux sous-massifs : un premier, entre 585 et 593 nm, divisé en trois sous-transitions et un second, entre 593 et 600 nm, composé lui de deux transitions. Les variations du massif $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sont plus faibles. En traçant l'intensité d'une sous-transition donnée en fonction de la longueur d'onde d'excitation, on observe directement l'allure de la transition $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$, à condition de s'assurer de la simplicité de la sous-transition sondée. Dans notre cas, les variations tracées sont plus significatives pour la phase monoclinique que pour la phase hexagonale puisque nous pensons que dans cette dernière les raies observables sont en fait composées de plusieurs raies. Un travail de déconvolution des raies de la phase rhabdophane a été réalisé, mais sans connaissance exacte du nombre de sous-transitions présentes dans les massifs $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, il nous a été impossible de converger vers un spectre déconvolué.

Pour la phase rhabdophane, les allures des trois raies tracées pour le spectre de l'échantillon à 20 mol% ne semblent pas parfaitement symétriques [Figure III-21(b)]. Le même travail sur une goutte de nanobâtonnets dopés à 5 mol% montre cette fois une franche dissymétrie de la transition $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ [Figure III-23(a)]. Ces figures suggèrent une multiplicité de sites émetteurs.

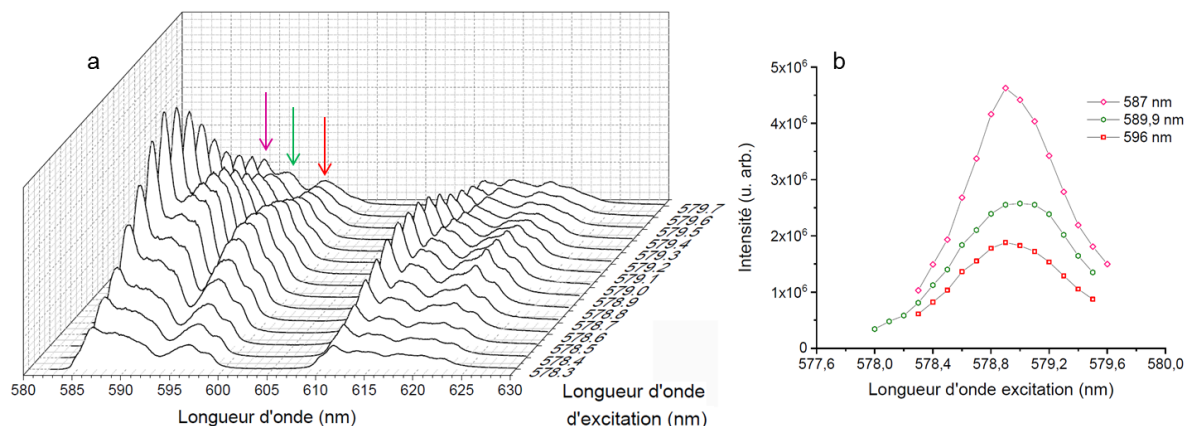


Figure III-21. (a) Spectres de luminescence de gouttes de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (20%) en phase rhabdophane par excitation de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($T = 10$ K). (b) Tracé des spectres d'excitation des raies identifiées par les flèches sur la figure (a).

Comme souligné plus haut, les raies de la phase monazite sont plus fines et paraissent composées que d'une seule raie chacune [Figure III-22(a)]. La comparaison entre des dopages 20 mol% et 1 mol% met en évidence un affinement de la raie $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ jusqu'à 0,3-0,4 nm [Figure III-22(b) et Figure III-23(b)]. Les transitions $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ de la phase monoclinique sont plus fines et plus symétriques que les raies de la phase hexagonale, ce qui peut laisser supposer que cette fois la transition $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ne correspond qu'à un seul site émetteur. Cependant, les largeurs à mi-hauteur de raies $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ des ions Eu^{3+} mesurées dans des cristaux à 77 K dans la littérature sont de quelques cm^{-1} seulement [173] [77], alors que les largeurs mesurées dans les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 20 % sont de 18 cm^{-1} pour la phase monazite [Figure III-22(b)] et même 30 cm^{-1} pour la phase rhabdophane [Figure III-21(b)]. On ne peut donc pas affirmer que la transition $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ de la phase monazite n'est bien composée que d'une seule raie.

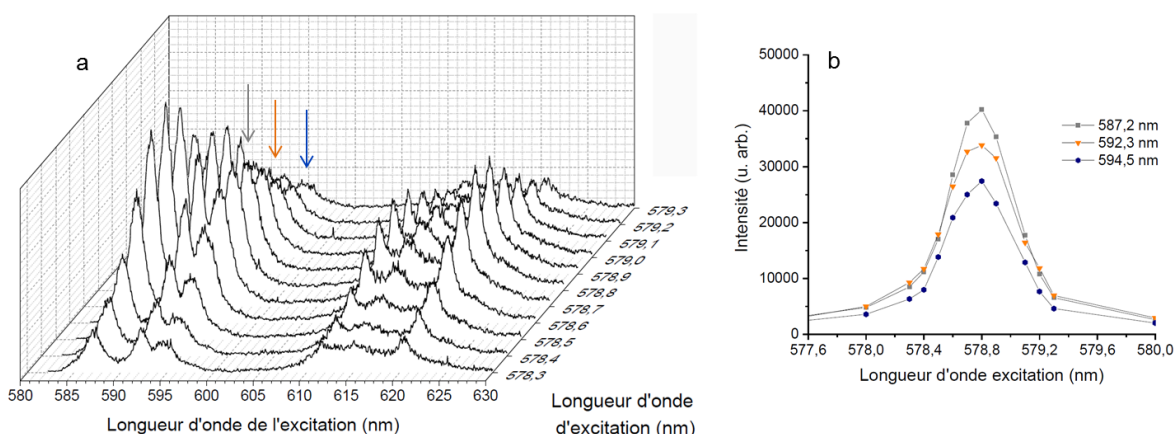


Figure III-22. (a) Spectres de luminescence de gouttes de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (20%) en phase monazite par excitation de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($T = 10$ K). (b) Tracé des spectres d'excitation des raies identifiées par les flèches sur la figure (a).

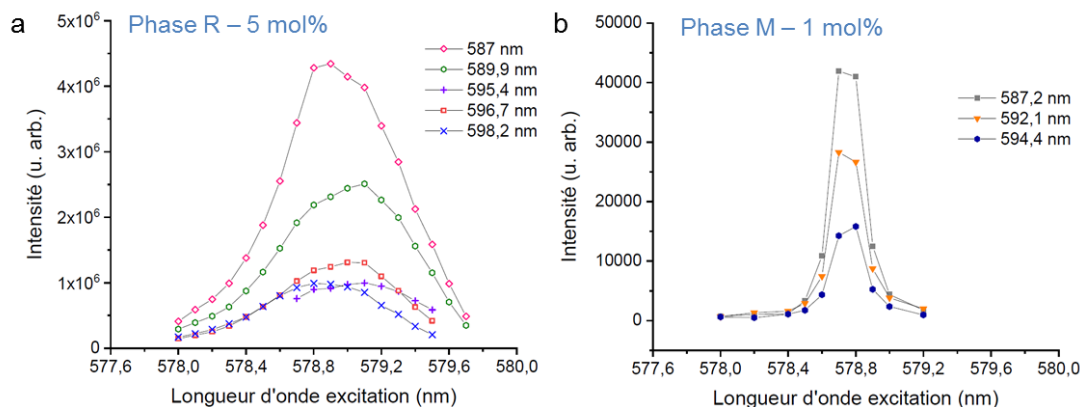


Figure III-23. (a) Tracé des spectres d'excitation des raies du massif $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pour les différentes longueurs d'onde d'excitation de la transition $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ($T = 10 \text{ K}$), d'une goutte de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) en phase rhabdophane (b) Tracé des spectres d'excitation des raies du massif $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pour les différentes longueurs d'onde d'excitation de la transition $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ($T = 10 \text{ K}$), d'une goutte de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (1%) en phase monazite.

3.2.4. Conclusions

1) Phase monoclinique

Les comparaisons des spectres des nanobâtonnets à ceux des micro-particules obtenues par voie solide en phase monazite et la similarité des spectres pour des particules de rapport d'aspect et de rapport volume/surface différents ont montré que les raies supplémentaires observées ne trouvent pas leur origine dans l'échelle nanométrique du matériau ni dans des sites de surface mais dans la structure de la matrice cristalline.

La comparaison des spectres issus de l'excitation sélective du niveau $^5\text{D}_0$ et du niveau $^5\text{L}_6$ montrent que ces transitions supplémentaires ne proviennent pas de niveaux autres que le niveau $^5\text{D}_0$. Les raies sont toutes issues d'une désexcitation électronique depuis le niveau $^5\text{D}_0$.

Les spectres de la phase monoclinique observés dans cette étude coïncident avec ceux enregistrés sur des poudres, mettant ainsi en évidence la présence de sites multiples [153]. L'origine de ces sites n'a en revanche pas été tranchée, mais des propositions sont suggérées pour expliquer la présence des sites non-optiquement équivalents :

- la présence d'autres ions lanthanides luminescents, présents comme impuretés dans les précurseurs,
- une distribution inhomogène des ions Eu^{3+} dans la matrice,
- la présence de défauts ou imperfections du cristal, comme par exemple des ions interstitiels,
- les transitions f-f d'origine vibronique.

Nos expériences ont permis de sonder partiellement ces hypothèses sur l'origine de la multiplicité de sites dans $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$.

- La pureté des précurseurs lanthanides utilisés dans la synthèse ne laisse pas la place à la présence d'ions lanthanides susceptibles d'émettre de la luminescence ou de déformer la structure (voir annexe p 185). De plus, des protocoles avec des précurseurs différents (synthèse hydrothermale et synthèse phase solide) mènent à des particules de luminescence identique.
- Les allures des spectres à 10 K ne changent pas avec des taux de dopage variables, à l'exception d'un élargissement des raies pour 20 mol% d'ions europium insérés. Comme suggéré dans la littérature [172], des transferts entre Eu^{3+} voisins peuvent être à l'origine de cet élargissement. En revanche, ce n'est pas une agrégation de dopants due au taux de dopage qui est à l'origine des raies supplémentaires. Il reste possible qu'une agrégation des dopants ait lieu pendant l'étape hydrothermale, et entraîne des couples Eu^{3+} - Eu^{3+} qui déforment la matrice cristalline. Une cartographie chimique par STEM et EELS (de la microscopie électronique à balayage en transmission associée à de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis) permettrait de mettre en évidence une inhomogénéité de répartition des ions Eu^{3+} dans la matrice LaPO_4 à l'issue du procédé de synthèse.
- Il est possible que des défauts et distorsions de la matrice soient à l'origine des épaulements observés sur les spectres de la phase monoclinique, comme des défauts liés à la présence d'ions interstitiels [164]. Ces distorsions peuvent par exemple provenir de l'insertion des ions Eu^{3+} à la place des ions La^{3+} .
- Enfin, il est également suggéré [153] que des transitions vibroniques peuvent être à l'origine des transitions supplémentaires des spectres de la phase monazite. Ces dernières sont issues du couplage des électrons de l'ion émetteur avec les phonons du cristal hôte [174], et peuvent épauler des raies d'origine purement électroniques sur les spectres des ions lanthanides dont l'ion europium trivalent [175]. Elles suivent les mêmes règles de sélection que les transitions DE hypersensibles, soit $\Delta J = 0$ ou ± 2 [174]. Ce ne sont donc pas elles qui expliquent les transitions supplémentaires de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, même si elles pourraient participer à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

2) Phase rhabdophane

La phase rhabdophane a fait l'objet de moins d'investigations que la phase haute température car elle n'existe que sous forme de nanocristaux. Sans les spectres de monocristaux massifs, il est plus difficile de conclure ici que l'échelle nanométrique n'a pas d'influence sur la luminescence. Une expérience de luminescence sur des particules uniques de tailles variables pourrait être un moyen de vérifier si la contribution des sites de surface intervient dans l'allure des spectres de luminescence.

La phase hexagonale a par ailleurs une plus grande probabilité d'avoir des défauts structuraux que la phase monoclinique, étant préparée dans des conditions plus douces. Ces défauts structuraux peuvent entraîner des déformations et être à l'origine d'une distribution de symétrie des sites.

Comme dans la phase monoclinique, les spectres d'excitation sur les niveaux $^5\text{D}_0$ et $^5\text{L}_6$ sont identiques, nous pouvons négliger les transitions depuis le niveau $^5\text{D}_1$. De même, le taux de

dopage a une influence sur les intensités relatives de certaines sous-transitions des spectres de luminescence mais pas sur le nombre de raies.

Une étude récente de diffraction des rayons X sur Synchrotron a remis en cause la structure même de la phase hexagonale de la matrice LnPO_4 et soutient que cette phase est en fait monoclinique, à cause de la présence des molécules d'eau qui déforment légèrement le réseau hexagonal [176]. Jusqu'à présent, il était couramment admis que la structure rhabdophane comprenait des molécules d'eau, mais sans avoir cherché à les incorporer dans le modèle de structure hexagonale. Dans cette nouvelle phase rhabdophane monoclinique (groupe d'espace C_2 , $n^\circ 5$), les ions lanthanides sont répartis dans deux sites de symétries C_1 . Si chacun des deux sites engendre 3 sous-transitions pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ par exemple, le chevauchement en énergie de ces deux blocs de sous-transitions entraînerait 6 raies dans le massif, ce qui se rapproche des 5 raies que nous observons sur le spectre de la phase rhabdophane. Des études de diffraction X sur grand instrument permettraient de vérifier cette hypothèse, mais nous pensons que cette nouvelle structure explique les raies de luminescence des nanobâtonnets en phase rhabdophane.

En conclusion, la luminescence de la phase monoclinique observée correspond à celle du matériau à l'état massif [153] et contient plusieurs sites dans lesquels sont insérés les ions Eu^{3+} . Des défauts dans la structure cristalline (distorsions, ions interstitiels) ainsi peut-être qu'une agglomération des dopants peuvent être à l'origine d'une multiplicité ou d'une distribution de sites. Une étude des propriétés de luminescence d'un monocristal massif de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ en phase monazite pourrait être intéressante par comparaison avec celles des nanomatériaux. De plus, la structure cristalline du monocristal massif pourrait être étudiée par diffraction sur grand instrument, pourquoi pas pour remettre en cause la structure cristalline tel que c'est le cas avec la phase rhabdophane. Quant à la phase rhabdophane justement, la présence d'eau dans le matériau est vraisemblablement à l'origine d'une structure cristallographique dans laquelle deux sites non-optiquement équivalents sont présents, ce qui pourrait justifier les raies inattendues.

Pour les deux phases, des mesures de temps de vie pourraient mettre en évidence le nombre de sites différents présents dans les nanocristaux car chaque site présenterait un temps de vie propre. De même, une simulation numérique des propriétés spectroscopiques attendues à partir de la connaissance de la structure cristallographique pourrait apporter des informations complémentaires sur la compréhension de la luminescence observée.

Toutes ces investigations pour caractériser les spectres de luminescence des nanobâtonnets permettent de se concentrer maintenant sur la luminescence polarisée, et de s'intéresser en particulier à la polarisation de la phase monazite.

3.3. Etude des spectres polarisés des deux polymorphes de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$

Le changement de phase discuté précédemment a permis d'obtenir des films alignés en phase rhabdophane et en phase monazite. La caractérisation de la polarisation de la phase monoclinique peut donc être réalisée, puisque le suivi par DRX a montré que l'alignement des bâtonnets suivant leur axe c était conservé.

3.3.1. Interprétation des spectres de polarisation des deux polymorphes

Comparaison des spectres de polarisations des deux polymorphes

Le spectre polarisé du film en phase monoclinique sur silicium, recuit à 1000 °C, est enregistré dans les mêmes conditions que le spectre du film non recuit (chapitre II.2.5.).

Les raies de luminescence de la phase monoclinique montrent de fortes variations d'intensité avec l'angle de la polarisation d'analyse [Figure III-24(b)]. En particulier, les raies du massif de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et la raie vers 620 nm de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sont fortement polarisées. Pour quantifier ces variations, les degrés de polarisation sont ici encore calculés à partir de la formule (III.1).

$$DP = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}) \quad (\text{III.1})$$

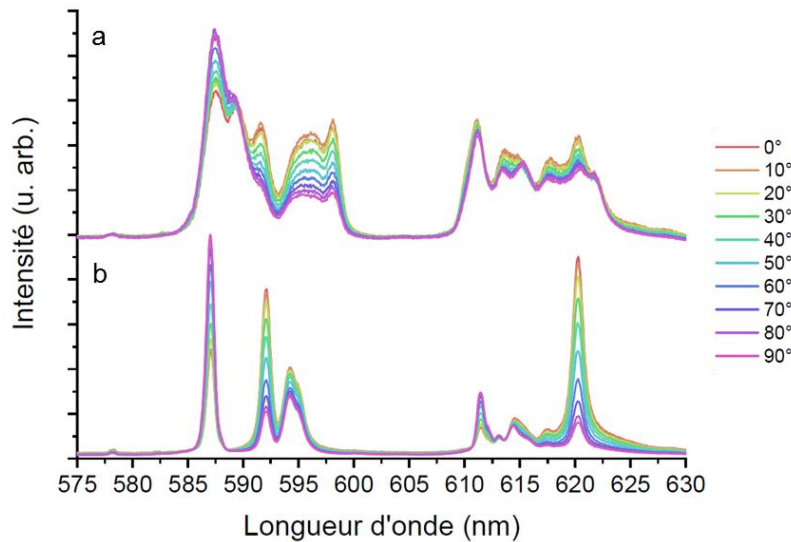


Figure III-24. Spectres d'émission polarisée de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) en phase rhabdophane (a) et en phase monazite (b) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

Les degrés de polarisation de la phase monazite atteignent + 56 % pour la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et + 69 % pour la raie à 620,2 nm de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. En comparaison, le maximum atteint pour la phase rhabdophane est + 43 % à 598,1 nm pour la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, et les degrés de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ne dépassent pas 16 %. Comme dans la phase rhabdophane, les polarisations de raies très proches en énergie varient de façon similaire. C'est le cas de la raie à 594,2 nm et de son épaulement à 595,0 nm : la direction et les variations de polarisation sont les mêmes, avec un DP de l'ordre de 20 %. Ces variations conjointes montrent que ces deux raies proviennent probablement des mêmes niveaux d'énergie mais de sites légèrement différents. Les DP pour les deux phases sont regroupés dans le tableau ci-dessous [Tableau III-4]. Le tracé de l'équation (III.1) sur l'ensemble de la gamme des longueurs d'onde sondées de la Figure III-24 permet de mettre en évidence l'écart de polarisation entre la phase monazite et la phase rhabdophane [Figure III-25].

Tableau III-4. Directions et degrés de polarisation des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ à partir des spectres des deux polymorphes des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ de la Figure III-24.

Phase cristalline	Transition	Longueur d'onde	DP	Direction de polarisation
		nm	%	
Rhabdophane D_2	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	587,5	- 17	σ
		589,3	- 2,5	$\sigma ?$
		591,6	+ 35	π
		596,0	+ 39	π
		598,1	+ 43	π
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	611,1	+ 7,2	π
		613,2	+ 9,9	π
		165,3	+ 2,0	$\pi ?$
		617,7	+ 11	π
		620,3	+ 16	π
		621,6	- 2,9	$\sigma ?$
Monazite C_1 / C_s	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	587,1	- 35	σ
		592,0	+ 56	π
		594,2	+ 19	π
		595,0	+ 21	
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	611,5	- 35	σ
		612,2	- 21	
		613,2	- 4,9	$\sigma ?$
		614,5	+ 13	π
		615,7	+ 17	
		617,4	+ 37	π
		620,2	+ 69	π

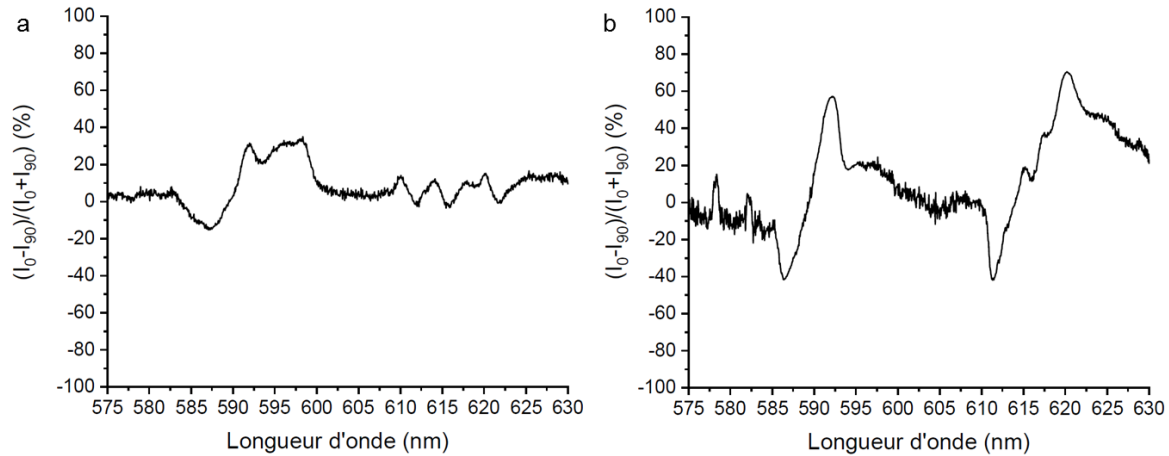


Figure III-25. Spectres de polarisation des phases (a) rhabdophane et (b) monazite, calculées à partir des spectres de la Figure III-24. ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

Description des règles régissant la direction de polarisation

En plus de régir les probabilités des transitions, les règles de sélections décrites dans la partie 3.2.1 de ce chapitre imposent leur direction de polarisation, c'est-à-dire que les transitions ne vont être autorisées que selon certaines directions relatives du cristal.

Les directions de polarisation sont définies par rapport aux directions d'oscillation des champs magnétiques et électriques par rapport à l'axe cristallographique principal (axe c dans la phase rhabdophane par exemple). On définit les spectres α , σ et π correspondant respectivement aux géométries telles que $E \perp c$ et $H \perp c$ (α) ; $E \perp c$ et $H \parallel c$ (σ) et $E \parallel c$ et $H \perp c$ (π) [71]. Pour les spectres σ et π , la lumière se propage perpendiculairement à l'axe cristallographique principal [Figure III-26]. Le champ électrique est perpendiculaire et le champ magnétique parallèle à l'axe c dans un spectre σ ; c'est l'inverse dans un spectre π . C'est dans ces deux configurations qu'ont été enregistrés les spectres de luminescence polarisée de films alignés de nanobâtonnets.

Les directions de polarisation autorisées sont données par les tables de règles de sélection pour chaque symétrie [Figure III-28]. Une transition DE observée dans la direction σ ou α correspond à une transition causée par les composantes (x,y) du champ électrique, alors qu'une transition π est reliée à la composante z . Pour une transition DM, le cheminement est inversé : le spectre σ est causé par l'opérateur R_z , alors que les spectres α et π sont dus aux opérateurs (R_x, R_y) . Pour une transition DE, les spectres σ ou α sont identiques et, pour les transitions DM, les spectres π ou α sont identiques [177]. Ces opérateurs sont retranscrits dans les tables de règles de sélection [Figure III-28], et indiquent donc si le champ électrique émis est parallèle ou perpendiculaire à l'axe cristallographique principal.

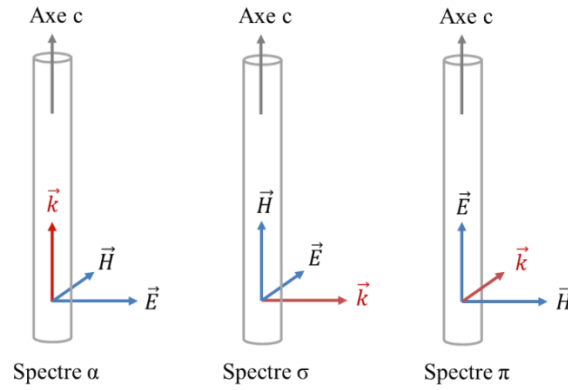


Figure III-26. Illustration des trois types de spectres, α , σ et π , par rapport à l'axe cristalllographique c des nanobâtonnets. $\vec{E}$ est le vecteur du champ électrique, $\vec{H}$ le vecteur du champ magnétique et $\vec{k}$ le vecteur de la propagation de la lumière.

Interprétation des spectres polarisés

Intéressons-nous maintenant aux spectres expérimentaux observés. Les spectres ont été enregistrés dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe principal des nanobâtonnets, ainsi que dans les positions intermédiaires. Le spectre dont le champ électrique émis est parallèle à l'axe cristalllographique principal (0°) est le spectre π ; et le spectre perpendiculaire à cet axe (90°) est le spectre σ [Figure III-27]. Pour les raies dont le DP est inférieur à 5 %, l'attribution π ou σ est incertaine, et est indiquée par un point d'interrogation.

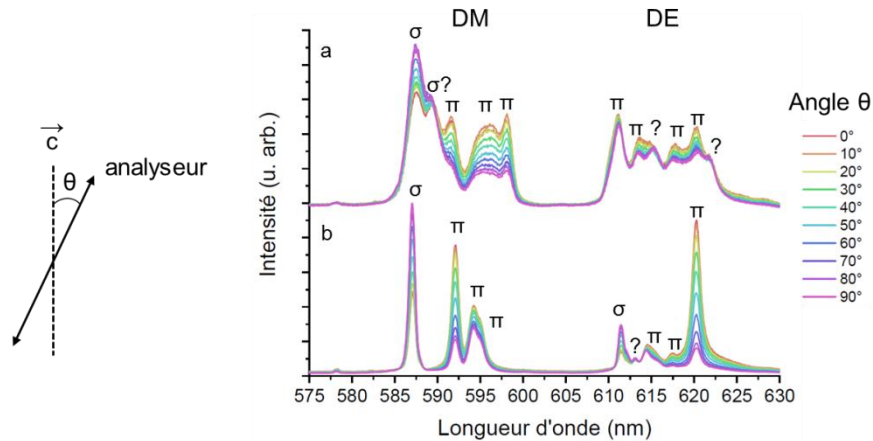


Figure III-27. Spectres d'émission polarisée de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) et leurs directions de polarisation en phase rhabdophane (a) et en phase monazite (b) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$). L'angle θ est l'angle entre la direction d'alignement des batonnets et l'axe de l'analyseur.

Chaque transition depuis le niveau $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} ayant un caractère purement DE ou DM à cause des règles de Laporte et de Judd-Ofelt, les directions de polarisation attendues se lisent directement sur les tables de règles de sélection [Figure III-28]. Dans la transition DM de la symétrie D_2 , par exemple, depuis le niveau $^5\text{D}_0$ de l'euporium (Γ_1), 3 sous-transitions sont attendues : deux polarisées π ($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ et $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$) et une polarisée σ ($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$). Le même

raisonnement sur la transition DE en symétrie D_2 conduit au tableau contenant les directions de polarisations attendues [Tableau III-5].

D_2									
J	Irreducible representations	ED				MD			
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
0	Γ_1								
1	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$								
2	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$								
3	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$								
4	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$								
5	$2\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4$								
6	$4\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4$								
7	$3\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 4\Gamma_3 + 4\Gamma_4$								
8	$5\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 4\Gamma_3 + 4\Gamma_4$								

C_1					
J	Irreducible representations				
0	Γ_1				
1	$3\Gamma_1$				
2	$5\Gamma_1$				
3	$7\Gamma_1$				
4	$9\Gamma_1$				
5	$11\Gamma_1$				
6	$13\Gamma_1$				
7	$15\Gamma_1$				
8	$17\Gamma_1$				

C_1	ED	MD
	Γ_1	Γ_1
Γ_1	x, y, z	R_x, R_y, R_z

Figure III-28. Règles de sélections des transitions f-f pour des symétries D_2 et C_1 . Les opérateurs R_x , R_y et z indiquent une polarisation σ et R_z , x et y une polarisation π .

La multiplicité des sites émetteurs observée et discutée dans la partie précédente complique l'interprétation des directions de polarisation pour la phase rhabdophane. Les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ devraient contenir 3 raies, respectivement 2 raies polarisées π et une raie polarisée σ , et 1 raie polarisée π et 2 raies polarisées σ . La transition vers le niveau 7F_1 correspond globalement aux polarisations attendues, en prenant en compte le fait que certaines raies sont probablement issues de sites proches en symétrie. En revanche, le massif $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ étant peu polarisé, il est difficile de trouver quelles raies proviennent de sites similaires, et donc d'assigner les polarisations attendues. Il est très incertain de dire que certaines transitions sont π ou σ , les DP étant proches de zéro. Il n'est finalement pas surprenant d'observer que les directions de polarisations observées expérimentalement ne correspondent pas à celles attendues pour une symétrie D_2 , puisque la remise en cause de la structure cristalline suggère des symétries C_1 et non pas D_2 pour les sites des ions Eu^{3+} dans la phase rhabdophane.

Tableau III-5. Récapitulatif du nombre de sous-transitions et de leur direction de polarisation prédits par les règles de sélection pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dans les symétries D_2 , C_1 , C_s et C_2 .

	$J = 1$ (DM)	$J = 2$ (DE)
D_2	3 transitions $2\pi + 1\sigma$	3 transitions $1\pi + 2\sigma$
C_1	3 transitions pas de polarisation spécifique	3 transitions pas de polarisation spécifique
C_s	3 transitions $2\pi + 1\sigma$	5 transitions $2\pi + 3\sigma$
C_2	3 transitions $2\pi + 1\sigma$	5 transitions $3\pi + 2\sigma$

La symétrie C_1 est trop basse pour que des directions σ ou π soient prédites par les règles de sélection. La luminescence d'ions europium trivalents peut donc être polarisée, mais sans

direction privilégiée par rapport aux axes cristallographiques [Figure III-28]. Or nos spectres en phase monoclinique sont les plus polarisés des deux phases, alors que les mêmes règles de sélection s'appliquent. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer pourquoi les transitions de la phase monazite sont plus polarisées que celles de la phase rhabdophane.

Les règles de sélection des symétries plus hautes que la symétrie C_1 , à savoir la symétrie C_s où un plan miroir est l'unique élément de symétrie et la symétrie C_2 où un axe de symétrie 2 est l'unique élément de symétrie, se rapprochent des observations expérimentales [Tableau III-5 et annexe p. 197 pour les tableaux des règles de sélections des symétries C_2 et C_s]. Le massif de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est bien composé d'une raie σ et de deux raies π (plus un épaulement π) ; et la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est composée de cinq sous-transitions, 2 σ et 3 π (plus des épaulements). Cette décomposition correspond parfaitement aux polarisations attendues pour une symétrie C_2 , c'est-à-dire un groupe avec comme seul élément de symétrie un axe de symétrie 2. Cependant, la présence de 9 oxygènes autour de l'ion émetteur empêche la présence de l'axe de symétrie 2, à moins de grosses déformations. En revanche, la géométrie du site est proche d'une symétrie C_s , un plan miroir apparaissant si le site est légèrement distordu, ce qui est possible par la présence de défauts discutés dans les parties précédentes [Figure III-29]. Une autre explication possible pour expliquer les directions de polarisations observées parallèlement et perpendiculairement à l'axe c repose sur la répétition dans le matériau des sites C_1 . Un site C_1 peut engendrer de la luminescence polarisée, mais sans lien avec les axes cristallographiques du cristal. Si la moyenne des polarisations de chaque site est non nulle sur l'ensemble du cristal, la luminescence globale du cristal pourra être polarisée selon une direction privilégiée.

La luminescence fortement polarisée de la phase monoclinique est probablement issue de ces deux phénomènes : les sites C_1 sont proches d'une symétrie C_s plus haute qui augmente la polarisation parallèlement et perpendiculairement à l'axe c par les règles de sélection ; et les différentes orientations des sites C_1 dans la maille de la phase monoclinique entraînent une moyenne non nulle des polarisations de chaque site et favorisent une luminescence polarisée à l'échelle du cristal.

Cependant, les règles de sélection ne permettent pas d'expliquer la large gamme de valeurs de DP mesurées au sein d'une même phase, ni pourquoi chaque sous-transition possède un DP qui lui est propre.

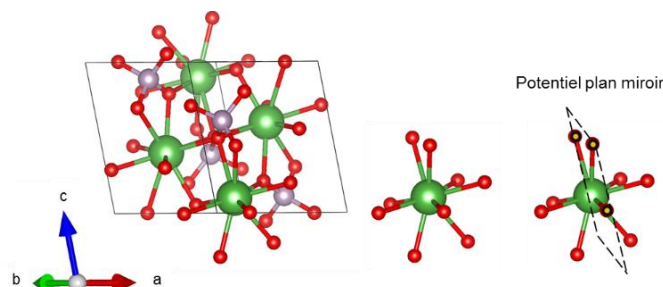


Figure III-29. Représentations d'une maille cristalline de la phase monoclinique de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (logiciel Vesta). En vert les atomes de Ln, en rouge les O et en violet les P. La figure de droite met en évidence un plan miroir qui déformerait la symétrie C_1 et symétrie C_s .

3.3.2. Mise en évidence de l'influence de l'environnement diélectrique des nanobâtonnets sur leur polarisation

L'idée a donc été de s'intéresser aux paramètres qui pouvaient avoir une influence sur les degrés de polarisation observés, autres que la symétrie des sites des ions émetteurs.

Par exemple, il est aisé de comprendre que plus l'alignement des nanobâtonnets présente des défauts, plus les DP seront faibles, pour finalement s'annuler dans le cas d'un échantillon de nanobâtonnets orientés totalement aléatoirement. Les spectres d'une poudre de nanobâtonnets montrent l'absence de polarisation comparés aux spectres des films alignés [Figure III-30]. Les films de cette étude déposés sur silicium ne sont pas parfaits, mais présentent malgré tout un paramètre d'ordre de $\sim 0,94$ (chapitre II, paragraphe 2.4.3, p. 47). Ces imperfections pourraient entraîner une baisse globale de tous les DP mais pas des variations différentes selon chaque raie. Elles n'expliquent pas non plus les degrés de polarisations quasi nuls observés sur certaines raies.

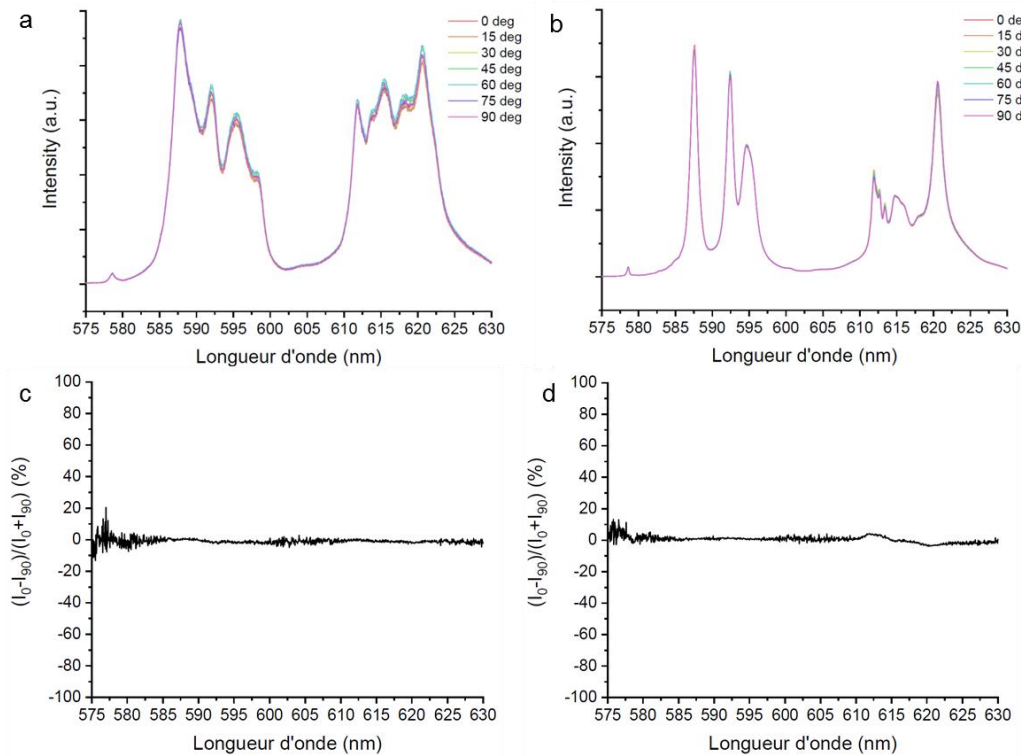


Figure III-30. Spectres polarisés et spectres de polarisation des poudres de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) (a) et (c) en phase rhabdophane et (b) et (d) en phase monazite ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5$ nm, $T = 77$ K). La figure (d) montre une légère orientation des nanocristaux dans la poudre en phase monazite, probablement due au frittage.

Nous nous sommes intéressés à l'influence du milieu diélectrique environnant sur la polarisation, car les probabilités de transitions et les temps de vie de luminescence sont sensibles aux environnements diélectriques. Dans les semi-conducteurs, le contraste d'indice diélectrique entre les nanofils et le milieu environnant est une des origines des taux de polarisation observés [88] [94] [95] [96]. En calculant le degré de polarisation attendu suite au contraste des indices optiques [88] [94] de la matrice LaPO_4 ($n_{\text{LaPO}_4} = 1,7$ à $1,8$ selon la phase cristalline) et de l'air qui l'entoure

($n_{\text{air}} = 1$), on obtient un taux de polarisation autour de 30 %, ce qui ne correspond pas aux observations. Comme déjà discuté pour des nanofils de $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Tm}$ [101], le contraste d'indices optiques n'explique pas les polarisations observées dans des nanocristaux dopés par des ions lanthanides, contrairement aux cas des semi-conducteurs.

En revanche, les indices de réfraction influençant les temps de vies et les probabilités de transitions, nous nous sommes demandé si ces indices optiques n'avaient pas un impact sur la polarisation. Pour cela, nous avons d'abord regardé l'effet d'un changement de substrat sur la polarisation des films, puis l'effet d'un changement d'indice de réfraction du milieu environnant, en recouvrant les films d'un milieu liquide, pour changer l'indice de réfraction autour des bâtonnets.

Etude de l'impact d'un changement de substrat sur la polarisation des phases rhabdophane et monazite

Les spectres observés jusqu'alors étaient ceux de nanobâtonnets alignés sur silicium. Pour observer la luminescence sur un autre substrat, nous avons choisi le verre pour la phase rhabdophane mais aussi un substrat de silice fondue, afin de pouvoir effectuer le changement de phase et d'observer la phase monazite

- Préparation des échantillons

Le même type de dépôt par blade-coating que sur silicium [paragraphe 2.4.2 p. 46] a été réalisé sur silice fondue et sur verre. Le film sur silice fondue étudié a été obtenu après le dépôt d'une goutte de 50 μL de la même solution de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) déposée sur silicium (distance de 120 μm entre le substrat et la lame, et vitesse du moteur de 0,5 mm/s). Le substrat de silice fondue avait été au préalable lavé à l'éthanol et à l'isopropanol, puis séché au diazote et chauffé à 50 °C pendant 15 min sous UV-ozone pour rendre la surface hydrophile. Malgré ce traitement identique à celui réalisé sur les substrats de silicium, la solution de nanobâtonnets n'a pas mouillé la surface, ce qui a entraîné des dépôts de moins bonne qualité que ceux sur silicium. Une évolution de la rhéologie de la solution avec le temps est peut-être à l'origine de cette difficulté de dépôt, les deux dépôts ayant été réalisés avec $\sim 1,5$ an d'écart. Un traitement thermique de 1 h à 1000 °C a ensuite été réalisé, pour observer les spectres de la phase monazite en plus de ceux de la phase rhabdophane sur silice fondue. Le film sur verre a été obtenu après le dépôt d'une goutte de 100 μL , toujours avec la même solution de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) (distance de 60 μm entre le substrat et la lame, et vitesse du moteur de 0,5 mm/s). Le substrat de verre a été nettoyé comme celui de silice fondue, mais ne présente pas de difficulté particulière au dépôt.

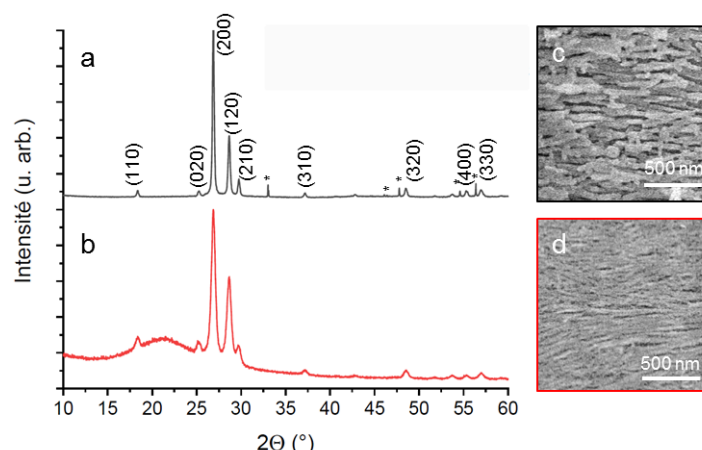


Figure III-31. Diagrammes RX de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ recuits à 1000 °C sur silicium (a) et sur silice fondue (b) et leur image MEB respective (c) et (d). Les (*) sur le diffractogramme (a) correspondent aux raies de diffraction du substrat (silicium cristallin orienté en (400)).

Un diagramme RX permet de vérifier la présence de la phase monoclinique pure après le recuit à 1000 °C [Figure III-31(a) et (b)], et les images MEB de l'échantillon sur silice fondue confirment que les domaines sur lesquels sont alignés les nanobâtonnets sont plus petits que ceux sur silicium et que les défauts sont plus nombreux. Les images MEB montrent également que les nanobâtonnets n'ont pas autant fritté sur le substrat de silice fondue que sur silicium, ce qui est également visible sur les diagrammes RX car les raies de diffraction sont plus larges. Cette différence dans l'état du frittage pourrait provenir d'un effet d'inertie du substrat, car les échantillons ont subi le même traitement thermique (rampe de 4 h et 1 h de plateau à 1000 °C).

- Comparaison de la luminescence polarisée sur silice fondue, verre et silicium

Les spectres obtenus pour la phase rhabdophane sur silice fondue et sur verre sont comparés à ceux sur silicium, présentés dans le chapitre précédent. Les mesures ont été faites à température ambiante².

Les spectres des films en phase rhabdophane ne sont pas sensibles substrat [Figure III-32(a) et (b) et Figure III-33(a)]. Les taux de polarisations sont moins élevés sur la silice fondue et sur verre que sur silicium. Cette diminution globale du DP est probablement le résultat d'une qualité de dépôt moins bonne sur silice fondue que sur silicium. Le changement de substrat n'a pas d'effet particulier sur la polarisation des spectres des nanobâtonnets en phase rhabdophane. Un léger décalage en énergie des sous-transitions entre le silicium, d'une part, et la silice fondue et le verre, d'autre part est observé, mais que nous n'attribuons pas à un effet de l'environnement diélectrique mais plutôt à un décalage systématique lié au changement régulier du réseau du spectromètre.

En ce qui concerne la phase monoclinique sur silicium et sur silice fondue [Figure III-32(c) et (d)], les allures de spectres sont assez similaires aussi, mais des variations plus intenses de degré de polarisation sont visibles. La tendance va plutôt dans une augmentation des DP des raies polarisées le long de l'axe c (raies π , DP > 0) en passant de la silice fondue au

² Il n'a pas été possible de couper les échantillons sur silice fondue sans les endommager pour les faire rentrer dans la platine régulatrice de température.

silicium. Inversement, les raies polarisées perpendiculairement à l'axe de l'alignement des bâtonnets (raies σ , $\text{DP} < 0$) ont une diminution de la valeur absolue de leur DP entre le substrat silice fondue et le substrat silicium. Ces variations sont de l'ordre de 10 %, et peuvent encore une fois être attribuées à des défauts d'alignement plus nombreux sur le substrat silice fondue que silicium.

Ce changement de substrat n'a donc pas montré d'effet particulier sur la polarisation. Une mesure de diffraction In-plane pourrait confirmer quantitativement la qualité d'alignement moins bonne sur silice fondue que sur silicium.

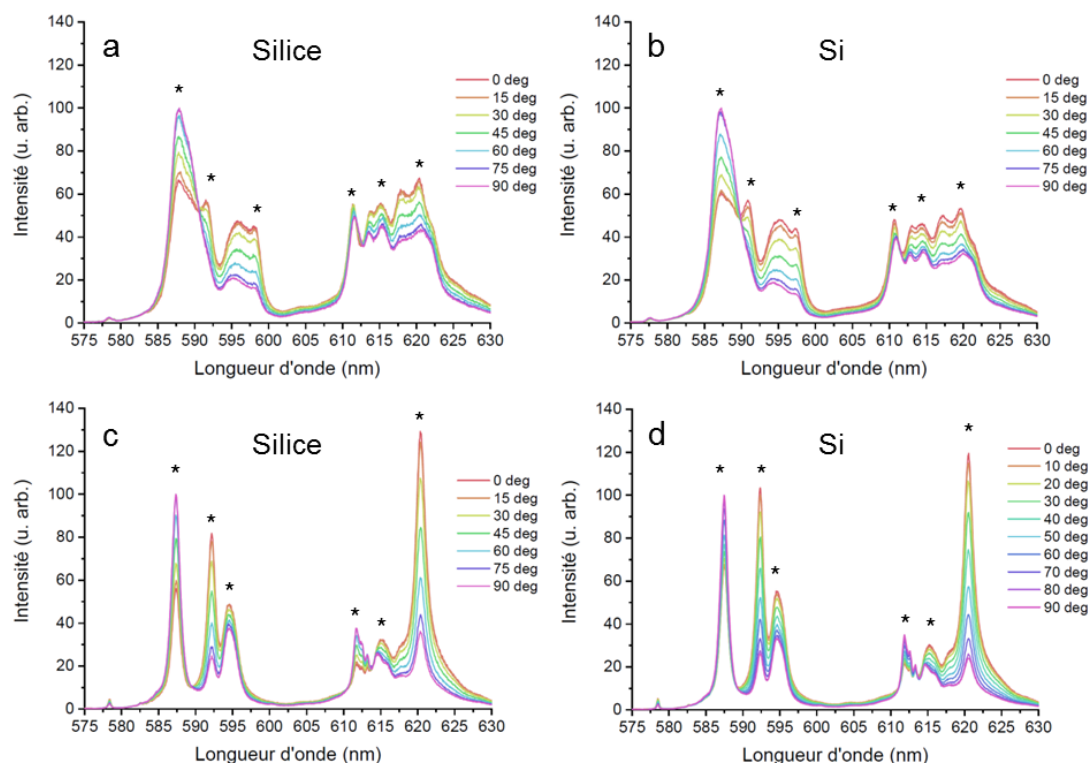


Figure III-32. Spectres d'émission polarisée de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) sur substrat de silice fondue en phase rhabdophane (a) et en phase monazite (c) ; et sur substrat de silicium en phase rhabdophane (b) et monazite (d) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5$ nm, température ambiante). Les DP sont calculés pour les raies épignées (*).

Tableau III-6. Degrés de polarisation des raies signalées (*) de la Figure III-32 pour le silicium et la silice fondue, et de la Figure III-33 pour le verre.

	Phase H Silice fondue (a)		Phase H Silicium (b)		Phase H Verre (a)		Phase M Silice fondue (c)		Phase M Silicium (d)	
	Longueur d'onde	DP	Longueur d'onde	DP	Longueur d'onde	DP	Longueur d'onde	DP	Longueur d'onde	DP
	nm	%	nm	%	nm	%	nm	%	nm	%
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	587,9	-20	587,3	-25	587,7	-25	587,3	-28	587,5	-19
	591,6	24	590,9	27	591,6	22	592,2	54	592,3	60
	598,2	47	597,3	53	598,1	39	594,5	13	594,7	25
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	611,5	4	610,7	11	611,7	2	611,7	-28	611,9	-23
	615,2	10	614,5	17	615,2	12	615,0	15	615	18
	620,4	21	619,7	24	620,2	18	620,4	56	620,6	66

Etude de l'impact d'un changement d'indice de réfraction du milieu autour des nanobâtonnets

Après avoir changé l'indice optique du substrat, l'indice de réfraction du milieu environnant a été modifié, afin de voir si le milieu diélectrique entourant les bâtonnets modifiait la polarisation.

Pour cela, nous avons recouvert des films déposés sur silicium et silice fondue avec de l'huile d'immersion transparente aux UV (pour microscopie optique) et nous avons comparé les spectres polarisés des films avec et sans huile. Les indices optiques des milieux en jeu dans ces expériences sont donnés ci-dessous [Tableau III-7].

Tableau III-7. Indices de réfraction des substrats et des liquides utilisés dans ce paragraphe, aux longueurs d'onde de la luminescence de l' Eu^{3+} . Les valeurs (1) proviennent du site internet [<https://refractiveindex.info>], (2) de la fiche de sécurité de l'huile [annexe p. 201], (3) est extraite de [104] et de [[http://webmineral.com/data/Rhabdophane-\(La\).shtml#.Wz-AEdgzZTY](http://webmineral.com/data/Rhabdophane-(La).shtml#.Wz-AEdgzZTY)] ; et (4) de [178].

	Silicium (1)	Silice fondue (1)	Verre BK7 (1)	Huile d'immersion (2)	LaPO_4 , phase H (3)	LaPO_4 , phase M (4)
587 nm	3,978	1,459	1.5168	1,517	Nanobâtonnets ~ 1,7 (1,654 et 1,703)	Monocristal ~ 1,8 (633 nm)
595 nm	3,959	1,458	1.5167			
620 nm	3,906	1,457	1.5155			

Pour chaque phase, les spectres ont dans un premier temps ont été enregistrés dans l'air $n = 1$, puis, une goutte d'huile d'indice $n = 1,517$ a été déposée sur la zone de l'échantillon préalablement sondée sans huile, pour voir l'effet de ce changement de milieu sur les spectres. En revanche, il faut noter que les zones sondées en phase rhabdophane et en phase monoclinique ne correspondent pas.

- Comparaison des spectres polarisés sous plusieurs milieux diélectriques

- Sur verre

Une première expérience de dépôt d'huile sur un film déposé sur verre, donc en phase rhabdophane, ne montre aucune influence de la présence de l'huile sur les taux de polarisation [Figure III-33].

- Sur silicium

Les spectres sur silicium de la phase rhabdophane ne montrent qu'une baisse des degrés de polarisation du massif $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ une fois l'huile ajoutée sur les nanobâtonnets, au point d'avoir une polarisation quasi nulle pour la raie à 614,5 nm ; ou dont la direction s'inverse, comme les raies à 610,7 et 614,5 nm [Figure III-34 et Tableau III-8]. Le massif de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ est lui quasi invariant avec l'huile.

En revanche, la phase monoclinique est plus sensible à la variation de milieu environnant. Les raies polarisées parallèlement à l'axe c maximales à 0 °, ont leur DP qui augmente, avec une augmentation maximale de 22 % pour la raie à 590,9 nm. Il semble que plus le DP initial est élevé, plus l'augmentation est importante (raies à 590,9 nm et 619,7 nm). En ce qui concerne les variations des raies polarisées selon la direction perpendiculaire à l'axe c ($\text{DP} < 0$), la tendance est moins claire, l'une des transitions ne changeant pas de DP, la seconde l'augmentant. Globalement, l'ensemble des DP augmente, avec une variation plus prononcée pour les raies polarisées π que σ .

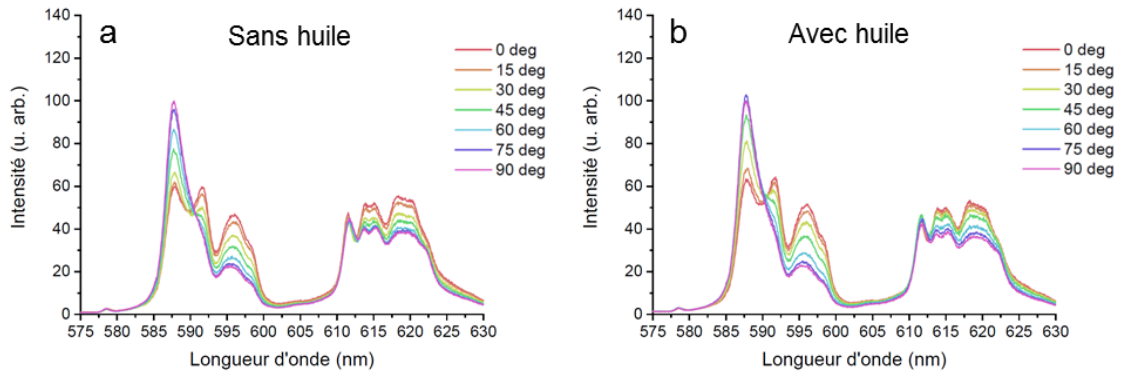


Figure III-33. Spectres d'émission polarisée de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) sur lamelle de verre en phase rhabdophane sans huile (a) et avec dépôt d'huile d'immersion (b) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5$ nm, température ambiante).

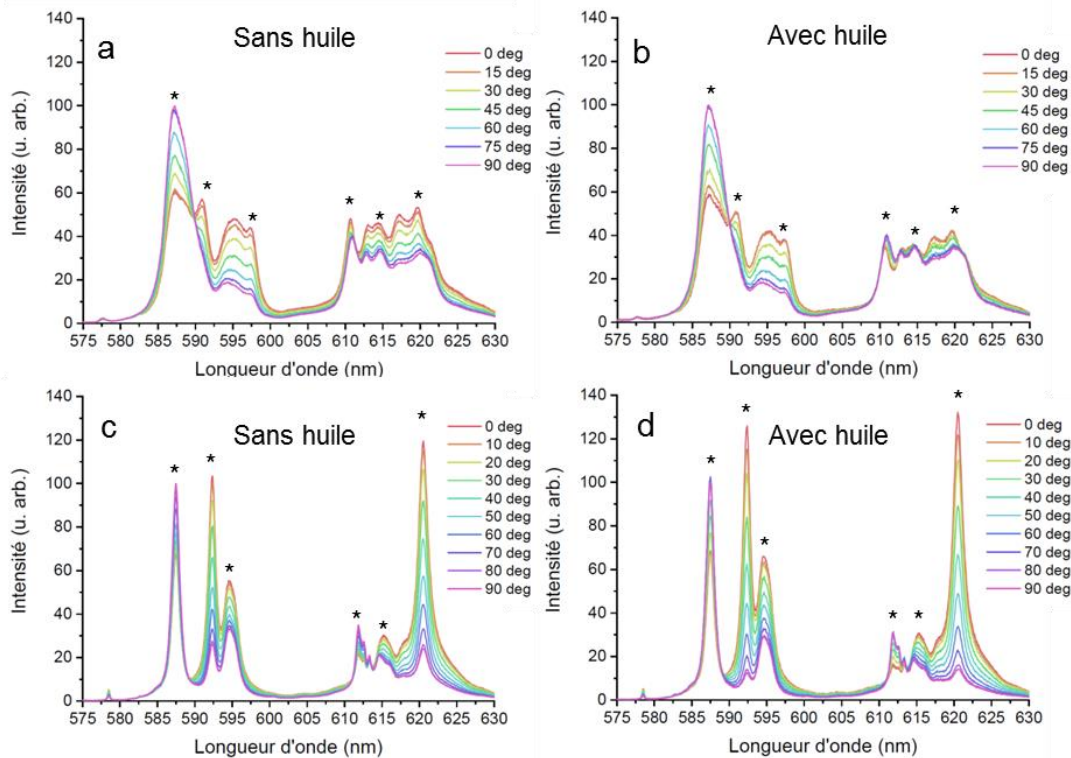


Figure III-34. Spectres d'émission polarisée de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) sur silicium en phase rhabdophane sans huile (a) et avec dépôt d'huile (b) ; et en phase monazite sans huile (c) et avec huile (d) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5$ nm, température ambiante).

Tableau III-8. Degrés de polarisation sur silicium, dans les deux phases cristallines, avec et sans huile d'immersion. DP calculés à partir des spectres de la Figure III-34.

	Phase H			Phase M		
	Longueur d'onde	DP <u>Sans huile</u>	DP <u>Avec huile</u>	Longueur d'onde	DP <u>Sans huile</u>	DP <u>Avec huile</u>
	nm	%	%	nm	%	%
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	587,3	-25	-26	587,5	-19	-19
	590,9	27	22	592,3	60	82
	597,3	53	47	594,7	25	39
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610,7	11	-9	611,9	-23	-31
	614,5	17	-1	615	18	29
	619,7	24	10	620,6	66	79

- Sur silice fondue

Les variations induites par le changement de milieu environnant sont différentes pour les échantillons déposés sur silice fondue [Figure III-35 et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**].

Les variations des spectres la phase rhabdophane sur silice fondue sont similaires à celles observées sur silicium, mais plus prononcées. Les polarisations de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ s'inversent toutes sauf une. Le massif $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ voit sa transition σ augmenter en DP, alors que les deux autres transitions π ont leur DP qui diminue. Globalement les polarisations des transitions σ augmentent au détriment des transitions π .

En phase monazite, les tendances sont les mêmes, mais les variations encore plus fortes. Les raies à 687,9 et 611,5 nm passent de DP de - 28 à - 43 %. Toutes les transitions π ont leur DP qui diminue voire qui change de signe (raie à 615,2 nm) ou qui devient quasi nul (raie à 598,2 nm).

Tableau III-9. Degrés de polarisation sur silice fondue, dans les deux phases cristallines, avec et sans huile d'immersion. DP calculés à partir des spectres de la Figure III-35.

	Phase H			Phase M		
	Longueur d'onde	DP <u>Sans huile</u>	DP <u>Avec huile</u>	Longueur d'onde	DP <u>Sans huile</u>	DP <u>Avec huile</u>
	nm	%	%	nm	%	%
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	587,9	-20	-28	587,3	-28	-43
	591,6	24	11	592,2	54	49
	598,2	47	39	594,5	13	-2
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	611,5	4	-7	611,7	-28	-43
	615,2	10	-7	615,0	15	-5
	620,4	21	-1	620,4	56	47

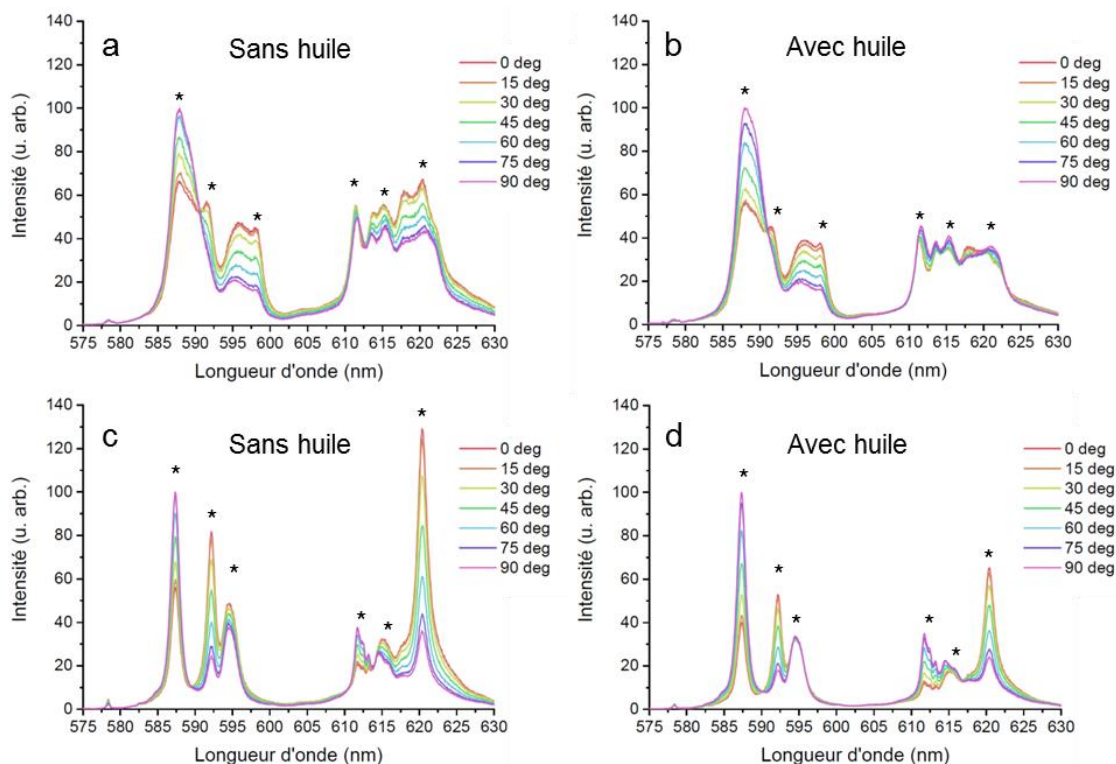


Figure III-35. Spectres d'émission polarisée de films de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) sur silice fondue en phase rhabdophane sans huile (a) et avec dépôt d'huile d'immersion (b) ; et en phase monazite sans huile (c) et avec huile (d) ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, température ambiante).

• Discussions

Toutes ces expériences montrent des variations de degré et direction de polarisation avec le changement de milieu, et ces variations dépendent du substrat. Les origines de ces variations sont à discuter.

- Les spectres de la phase rhabdophane déposée sur verre ne montrent aucun changement de polarisation avec l'huile, alors que les dépôts sur silice fondue et sur silicium montrent une chute de la polarisation de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Il ne s'agit pas simplement d'indice de réfraction, car les indices optiques de la silice fondue et du verre sont quasiment identiques aux longueurs d'onde d'émission de la luminescence.

- L'aspect blanchâtre des nanobâtonnets déposés sur les films montre qu'il y a de la diffusion de la lumière, peut-être due aux défauts des films, et qui pourrait entraîner une perte de polarisation. Pour estimer qualitativement la dépolarisation causée par la diffusion, des spectres de transmission d'un dépôt de nanobâtonnets alignés sur verre ont été enregistrés, entre polariseur et analyseur croisés et parallèles, et dans les deux directions de l'alignement. La comparaison des spectres entre polariseur et analyseur croisés avec et sans le film de nanobâtonnets sur le trajet optique montre que la dépolarisation observée n'est que de l'ordre de 0,1 % le long de l'alignement et de 0,15 % perpendiculairement à l'alignement [Figure III-36]. Ces valeurs sont

une indication que la dépolarisation liée à la diffusion le long et perpendiculairement aux nanobâtonnets n'est pas la cause prépondérante des pertes de polarisation observées lors du changement d'environnements diélectriques.

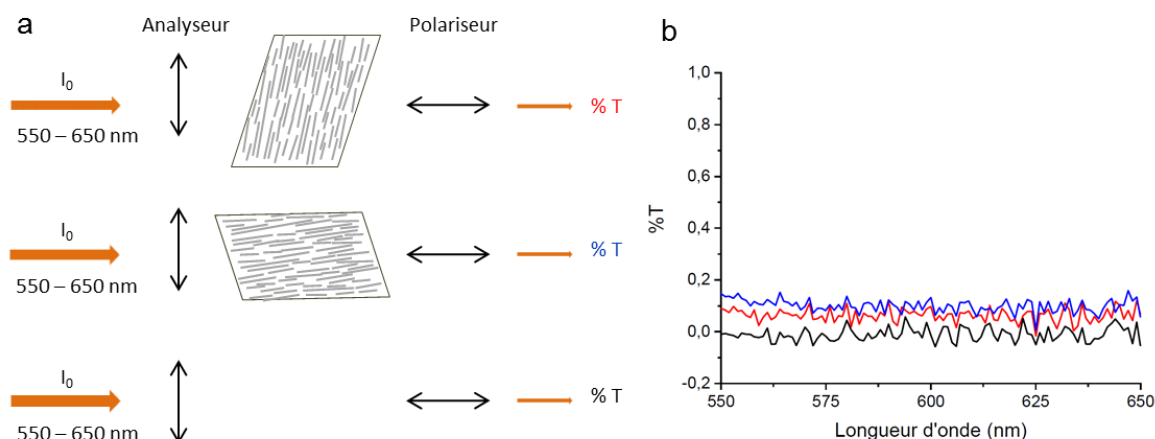


Figure III-36. (a) Schéma des mesures de diffusion d'un film aligné de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) déposé sur verre. (b) Transmission du film dans les configurations du schéma (a). La courbe noire correspond à la transmission de la lumière entre analyseur et polariseur croisés, les courbes en rouge et bleu correspondent respectivement à la transmission de la lumière polarisée le long du grand axe des nanobâtonnets et à la transmission de la lumière polarisée perpendiculairement au grand axe.

- Il est surprenant de voir que le type de substrat a un effet sur les degrés de polarisation lorsque l'huile est déposée, mais n'a pas d'effet particulier lorsque les nanobâtonnets sont entourés d'air. L'huile perturbe l'environnement des nanobâtonnets en surface de la couche, et non pas ceux qui sont situés à $1\ \mu\text{m}$ sous la surface. L'huile utilisée a peut-être des propriétés polarisantes ou dépolarisantes. Il faudrait caractériser son comportement entre polariseur et analyseur croisés pour éliminer sa contribution aux variations de degrés de polarisation.

- Les substrats de silice fondue et de silicium se distinguent par leur conductivité électrique, le silicium étant un semi-conducteur alors que la silice est isolante. Si des charges électriques se forment à l'interface huile – nanobâtonnets, ces charges ne seront pas évacuées par la silice fondue et peuvent perturber le champ électrique émis, et donc modifier les spectres.

- Le rôle de la biréfringence intrinsèque des nanobâtonnets reste encore à explorer. Il se pourrait que la luminescence polarisée des nanobâtonnets situés près du substrat soit modifiée lorsqu'elle traverse la couche de bâtonnets de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, à cause de la biréfringence entre l'axe c et la direction perpendiculaire à l'axe c . De plus, l'huile modifie la valeur de biréfringence de la couche. Cependant, les polarisations observées sur les spectres sont alignées suivant les axes de biréfringence, donc cette dernière devrait peu influencer les spectres.

- Enfin, nous envisageons que des interférences aient lieu entre la lumière incidente et celle réfléchiée à l'interface film-substrat. Ces interférences pourraient être à l'origine de variations d'intensités en fonction de la longueur d'onde. Mais il est peu probable qu'elles influent sur le taux de polarisation.

Les évolutions des DP sont donc différentes selon la phase cristalline et selon le substrat. Sur silice fondue, les DP diminuent pour les raies π et augmentent pour les raies σ , dans les deux phases cristallines. Pour la phase monazite sur silicium, la tendance va cette fois dans le sens d'une augmentation de l'ensemble des polarisations, avec une tendance plus marquée pour les raies π que pour les raies σ . Sur silicium et sur silice fondue, la phase monazite est plus sensible que la phase rhabdophane au changement d'indice du milieu.

Nous ne possédons à l'heure actuelle que des hypothèses quant à l'origine de ces variations de polarisation avec le milieu et l'indice, et peu d'indications sur les raisons pour lesquelles les variations sont différentes selon les directions de polarisation. Nous nous attendions à ce qu'un changement d'indice ou de substrat fasse varier l'ensemble du spectre et donc des DP, alors qu'expérimentalement les variations sont différentes selon les raies.

Ces observations, même si elles ne sont pas encore expliquées, sont encourageantes pour une utilisation de la polarisation des nanobâtonnets comme sondes d'orientation. La polarisation semble en effet robuste au changement de milieu et de substrat, ce qui permettra de conserver une forte polarisation de certaines raies lors d'un changement de milieu environnant, pour des applications en milieu biologique par exemple.

3.3.3. Conclusions

L'étude des spectres polarisés a permis de mettre en évidence des variations très distinctes selon la phase cristalline. S'il était attendu que la phase rhabdophane montre des raies polarisées, la forte polarisation de la phase monazite n'était pas prévisible puisque les règles de sélection pour une symétrie aussi basse que la symétrie C_1 ne prévoient pas de directions de polarisation particulières, même si elles peuvent exister. Ces directions de polarisation peuvent provenir d'une symétrie C_1 proche d'une symétrie C_s ou d'une orientation des sites telle que l'axe c devienne une direction de polarisation privilégiée. Les règles de sélection prédisent les directions de polarisation, mais n'expliquent pas les degrés de polarisations observés. Ceux de la phase monazite atteignent 70 %, alors qu'ils ne dépassent pas 40 % pour la phase rhabdophane. De plus, la transition DE $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de la phase monoclinique présente des raies dont les polarisations sont opposées, ce qui n'était pas le cas pour la phase rhabdophane, où toutes les raies de la $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sont polarisées dans la direction π . Pour des applications de mesures d'orientation basées sur des spectres polarisés, la phase monazite s'avère être un meilleur outil que la phase rhabdophane, d'autant plus que l'intensité de la luminescence est plus importante pour des conditions d'excitation identiques.

L'origine des fortes variations des DP selon la phase et la transition reste encore inconnue. Malgré cela, l'influence de différents facteurs environnants sur les DP a été étudiée. Si l'indice de substrat ne modifie pas la polarisation des films de nanobâtonnets "secs", le mouillage d'un film de nanobâtonnets par une huile d'adaptation d'indice a lui augmenté ou diminué les DP selon la phase et la transition. La phase monazite est donc plus sensible au changement de milieu diélectrique

que la phase rhabdophane, et ses DP peuvent varier de l'ordre de la dizaine de pourcents selon la présence d'huile ou pas et selon le substrat. Ces variations avec l'indice du milieu ne sont cependant pas encore expliquées.

3.4. Conclusions

Ce chapitre consacré à l'étude de la luminescence et de la luminescence polarisée a permis de montrer que la luminescence était un outil puissant pour suivre la transition de phase, car elle permet de sonder localement la symétrie autour des sites émetteurs alors que la diffraction des rayons X permet un suivi global de la phase cristalline. Ainsi, il a été mis en évidence que la transition de la phase rhabdophane à la phase monazite de la matrice LaPO_4 commençait à relativement basse température (200 °C), et évoluait continument jusqu'à atteindre une phase pure monoclinique vers 800 °C. L'élimination de l'eau de la structure rhabdophane peut avoir un rôle dans les modifications du signal de luminescence à 200 °C. Une expérience préliminaire de suivi de la transition par TEM in situ a permis de voir que le changement de phase de nanobâtonnets uniques ne se déclenchait pas à la même température qu'un changement de phase d'un agrégat de nanobâtonnets. Une expérience de luminescence devrait permettre le suivi du changement de phase d'un bâtonnet unique et de répondre à des questions fondamentales sur le rôle du frittage et de l'assemblage sur le changement de phase.

Les spectres de luminescence des deux phases cristallines de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) ont été observés et analysés en rapport avec les règles de sélection des transitions f-f attendues pour les symétries de chaque phase. Les spectres expérimentaux montrent des contributions supplémentaires pour les deux phases. Il a été montré que ces transitions inattendues ne provenaient pas de désexcitations depuis un niveau excité autre que le niveau $^5\text{D}_0$. En ce qui concerne la phase rhabdophane, la raie d'excitation $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ n'est pas symétrique, ce qui suppose soit une multiplicité soit une distribution continue de sites émetteurs, non prévues par la cristallographie de la structure rhabdophane. Cependant, cette structure hexagonale est actuellement remise en cause dans la littérature, et une nouvelle structure monoclinique est proposée, comportant deux sites pour les ions lanthanides. Une influence de l'échelle nanométrique est également possible, des études de monocristaux de cette phase étant manquantes. Les spectres de luminescence de la phase monoclinique sont identiques à ceux enregistrés pour des poudres « massives », ce qui élimine l'effet de taille comme élément à l'origine des raies supplémentaires. En revanche, des défauts locaux dus à l'insertion d'un ion Eu^{3+} plus petit que l'ion hôte La^{3+} ou à une inhomogénéité de répartition des dopants sont potentiellement à l'origine d'une distorsion des sites émetteurs initiaux.

Les études de luminescence polarisée ont montré que l'ensemble du spectre de la phase monazite est beaucoup plus polarisé que celui de la phase rhabdophane. Cette forte polarisation peut provenir de déformations locales qui modifient la symétrie des sites des ions Eu^{3+} de la phase monoclinique ou d'une orientation particulière des sites C_1 qui entraîne une polarisation le long de l'axe c. Pour les deux polymorphes, les taux et les directions de polarisation sont différents d'une raie à une autre. L'origine des valeurs des degrés de polarisation avec la sous-transition et la phase reste à identifier. Nous avons également noté que la nature du substrat et la modification du milieu diélectrique environnant des nanocristaux entraînent des variations modérées des degrés de polarisation. Ces variations dépendent une fois encore de la phase cristalline et de la raie considérée.

Même si les mécanismes à l'origine des valeurs mesurées de taux de polarisation et à l'origine des variations observées avec un changement de substrat et/ou de milieu environnant, sont encore à investiguer, ces observations sont encourageantes pour l'utilisation de la luminescence polarisée des nanobâtonnets. En effet, la phase monoclinique montre des taux de polarisation compris entre 20 et 80 % selon le milieu diélectrique environnant. Ainsi, des mesures de luminescence dans les directions parallèle ou perpendiculaire aux nanobâtonnets donnent une différence très contrastée, ce qui augmente la sensibilité d'une mesure d'orientation basée sur la polarisation d'une telle transition. Cependant, l'utilisation des nanobâtonnets de LaPO_4 dopés Eu^{3+} en phase monoclinique exige que ces nanocristaux soient synthétisables et dispersables en solution sans aggrégation, alors que dans cette étude ils sont obtenus sous forme de dépôt fritté. Un travail supplémentaire pour obtenir ces nanobâtonnets de taille contrôlée, stables et dispersés en solution s'avère donc nécessaire pour pouvoir profiter des propriétés exceptionnelles de la phase monazite.

Le prochain chapitre met en évidence un exemple d'application où des mesures d'orientation se font précisément à partir de la luminescence polarisée de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ en phase rhabdophane dispersés en solution.

4.4.5. Confrontation aux expériences	156
4.4.6. Conclusions	158
4.5. Conclusions	159

Dans les chapitres précédents nous avons présenté et discuté les propriétés de luminescence polarisée des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$. Dans ce chapitre, l'idée a été de se baser sur le lien entre spectres polarisés et direction des nanobâtonnets pour les utiliser comme sondes d'orientation. En partant de spectres de référence où les nanobâtonnets sont tous orientés dans la même direction, il est possible de déterminer précisément l'orientation inconnue de nanobâtonnets à partir de leur luminescence polarisée. Nous avons cherché à appliquer ce concept pour suivre l'orientation des nanobâtonnets dans des écoulements microfluidiques et cartographier le champ de cisaillement dans ces écoulements.

Pour cela, la méthode de détermination de l'orientation d'un nano-objet unique puis d'ensembles partiellement orientés de nanoparticules anisotropes est d'abord décrite. Pour pouvoir ensuite l'appliquer à un écoulement d'une suspension de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, un montage expérimental est mis en place et discuté, puis des mesures du paramètre d'ordre d'une suspension de nanobâtonnets sont réalisées. Ces mesures sont ensuite appliquées à la détermination du taux de cisaillement de l'écoulement, car les nanobâtonnets s'orientent dans l'écoulement à cause du cisaillement qu'ils subissent. Les cartographies obtenues expérimentalement diffèrent de celles attendues théoriquement pour les écoulements étudiés. Ces différences sont interprétées dans le cadre d'une description théorique qui prend en compte la dynamique d'orientation des nanobâtonnets. Cette analyse définit les limites d'utilisation de la technique pour mesurer localement le taux de cisaillement d'un écoulement, et ouvre aussi la voie vers les conditions dans lesquelles les nanobâtonnets peuvent être utilisés comme sondes pour mesurer le taux de cisaillement d'un écoulement.

4.1. Principe de la détermination de l'orientation de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ à partir de leur luminescence polarisée

4.1.1. Contexte de l'étude

Le contexte de cette étude est né de l'observation de la forte dépendance des propriétés de luminescence polarisée des nanocristaux anisotropes avec la direction cristalline observée. Il repose sur l'idée qu'à partir de spectres de référence obtenus sur un assemblage de nanobâtonnets alignés dans une direction connue, il devrait être possible de remonter à l'orientation d'objets individuels ou d'assemblées de nanobâtonnets d'orientation quelconque.

La polarisation de la lumière a été utilisée pour remonter à l'orientation de nanobâtonnets d'or [179] ou de nanobâtonnets de $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er}$ dans un piège optique, afin de caractériser le fonctionnement et l'efficacité du piège [99]. Des travaux ont appliqué la détermination de l'orientation d'objets individuels par l'analyse de leur luminescence polarisée. Par exemple, des nanofils individuels de CdSe/CdS ont été greffés sur des moteurs moléculaires (Myosin V) pour en suivre les mouvements rotatoires lors de leur déplacement le long du cytosquelette [70]. Les liens orientation – polarisation permettent de suivre la rotation de nanoémetteurs individuels, et

ouvrent de nouvelles voies pour le suivi d'objets à trois dimensions, en particulier pour la bioimagerie.

L'utilisation de la polarisation pour la détermination d'orientation est aussi applicable à des ensembles de nanoémetteurs partiellement alignés. Il est par exemple possible d'aligner des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ sous champ électrique dans des cellules électro-optiques, et d'étudier leur alignement avec la tension appliquée. La luminescence polarisée permet de calculer les variations du paramètre d'ordre des nanobâtonnets dans la cellule [146]. Il a aussi été montré que le paramètre d'ordre de nanobâtonnets d'or insérés dans une matrice polymère en extension pouvait être estimé par l'étude de l'absorption plasmonique polarisée des nanoparticules d'or [180].

Dans les cas décrits précédemment, la détection de l'orientation repose sur le suivi d'une seule raie polarisée. Les cristaux dopés par des ions lanthanides présentent la particularité d'émettre un spectre dont plusieurs raies peuvent être polarisées. Comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent, c'est le cas des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, qui présentent même des transitions de polarisations opposées [Figure IV-1]. Le spectre ci-dessous correspond à la luminescence polarisée d'un film enregistrée à température ambiante et permet de visualiser les degrés de polarisation attendus dans la suite de ce chapitre, où toutes les expériences sont faites à température ambiante.

Nous allons montrer que cette pluralité de raies polarisées est un atout pour la détection de l'orientation des nanoobjets, puisqu'elle permet d'obtenir des équations supplémentaires et donc de s'affranchir d'étapes de normalisation par la source excitatrice lors des calculs. Une raie polarisée du spectre se comporte un peu comme un étalon interne pour une seconde.

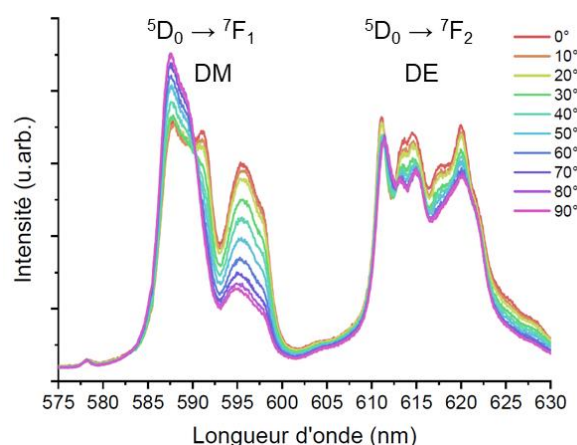


Figure IV-1. Spectre d'émission polarisée d'un film de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) à 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$). Reproduction de la figure II-14(a).

Dans la suite de cette partie 4.1, nous allons décrire les équations qui permettent de déterminer l'orientation 3D d'un nanobâtonnet individuel ainsi que de déterminer le paramètre d'ordre d'une assemblée de nanobâtonnets. Les deux méthodes sont décrites, celle qui se base sur une seule raie polarisée et qui peut être étendue à tout type d'émetteur polarisé ; et celle spécifique à la luminescence polarisée des ions lanthanides qui nécessite plusieurs raies polarisées.

4.1.2. Détermination de l'orientation de nanobâtonnets

Le contenu de cette section est le prolongement de travaux démarrés il y a plusieurs années au sein du laboratoire PMC au cours de la thèse de Jongwook Kim [146, 181].

Le cas d'un nanobâtonnet isolé est dans un premier temps traité, puis il est ensuite étendu à un assemblage de nanobâtonnets partiellement orientés.

Détermination 3D d'un nanobâtonnet individuel

On considère un nanobâtonnet individuel dans le référentiel du laboratoire (0xyz), repéré dans ce référentiel par ses coordonnées en notation polaire (θ, φ). On note I_π et I_σ les intensités d'émission du nanobâtonnet mesurées avec un analyseur orienté respectivement le long de son axe principal et perpendiculairement à son axe principal. On note I_{xz} et I_{xy} les composantes de l'intensité émise par le nanobâtonnet respectivement projetées le long des axes z et y ; la direction de propagation de la luminescence étant suivant x [Figure IV-2(b)]. Les projections dépendent du caractère de la transition, dipolaire électrique (DE) ou dipolaire magnétique (DM) [Figure IV-2(a)].

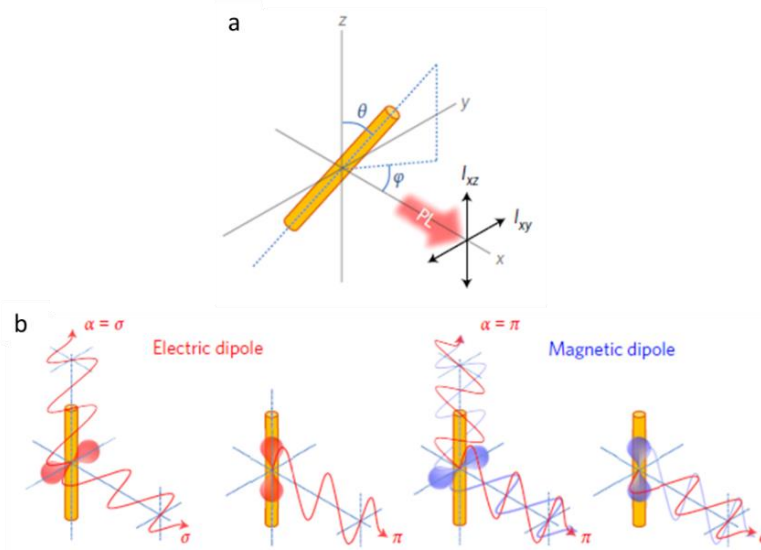


Figure IV-2. (a) Schéma d'un nanobâtonnet individuel d'orientation (θ, φ) dans le repère (0xyz). La polarisation est mesurée dans les directions (xy) et (xz) (b) Schéma des contributions des transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques dans les directions σ , π et α (le long de l'axe du bâtonnet). Figure extraite et adaptée de [181].

Les intensités $I_{xz}(\lambda)$ et $I_{xy}(\lambda)$ mesurées, pour une transition DE à une longueur d'onde λ donnée, sont :

$$I_{xy} = I_\pi \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + I_\sigma (\cos^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \quad (\text{IV.1})$$

$$I_{xz} = I_{\pi} \cos^2 \theta + I_{\sigma} \sin^2 \theta \quad (\text{IV.2})$$

Les intensités $I_{\pi}(\lambda)$ et $I_{\sigma}(\lambda)$ de ces équations sont intrinsèques au bâtonnet et sont mesurées à partir d'assemblages de nanobâtonnets parfaitement alignés d'orientation connue, comme un film orienté ou une cellule électro-optique où les nanobâtonnets sont parfaitement alignés sous champ électrique. $I_{\pi}(\lambda)$ correspond au spectre enregistré parallèlement à l'alignement des nanobâtonnets (0°) et $I_{\sigma}(\lambda)$ correspond au spectre enregistré perpendiculairement à l'alignement des nanobâtonnets (90°) [Figure IV-3].

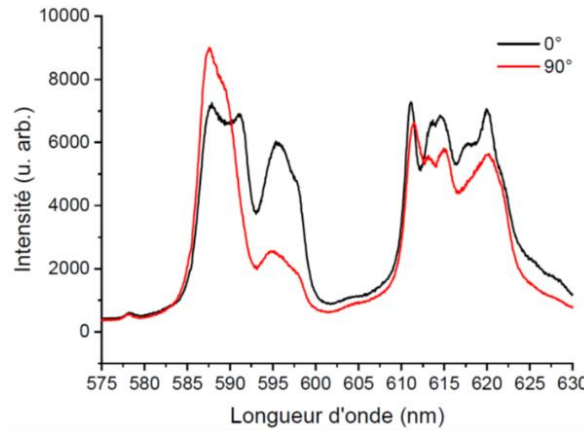


Figure IV-3. Spectres d'un film mince de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ en phase rhabdophane, dans les directions parallèle (0°) et perpendiculaire (90°) à la direction de l'alignement ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$).

Un système de deux équations à deux inconnues est obtenu, il est donc possible de déterminer $\cos^2 \theta$

$$\cos^2 \theta = \frac{I_{xz} - I_{\sigma}}{I_{\pi} - I_{\sigma}} \quad (\text{IV.3})$$

Puis $\cos^2 \varphi$ est déduit de l'équation (IV.1)

$$\cos^2 \varphi = 1 + \frac{I_{\sigma} - I_{xy}}{I_{\pi} - I_{xz}} \quad (\text{IV.4})$$

L'analyse ci-dessus peut être aussi être réalisée sur les transitions DM en changeant les indices y en z et σ en π dans les équations (IV.1) et (IV.2)

$$I_{xy} = I_{\sigma} \cos^2 \theta + I_{\pi} \sin^2 \theta \quad (\text{IV.5})$$

$$I_{xz} = I_{\sigma} \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + I_{\pi} (\cos^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \quad (\text{IV.6})$$

Ce qui donne,

$$\cos^2 \theta = \frac{I_{xy} - I_\pi}{I_\sigma - I_\pi} \quad (\text{IV.7})$$

$$\cos^2 \varphi = 1 + \frac{I_\pi - I_{xz}}{I_\sigma - I_{xy}} \quad (\text{IV.8})$$

Cependant, deux solutions d'orientations symétriques θ et $-\theta$ aboutissent aux mêmes valeurs de $\cos^2 \theta$, de même pour φ et $\cos^2 \varphi$ [Figure IV-4]. Il est donc nécessaire de lever l'indétermination entre θ et $-\theta$ puisque ces deux valeurs aboutissent à la même valeur de $\cos^2 \theta$. Pour cela, il faut un critère sur les intensités pour un angle d'analyse intermédiaire dans le plan de mesure (0yz), par exemple pour un angle de 45° , où $I_{x45} = I_\sigma \cos^2(\theta - \pi/4) + I_\pi \sin^2(\theta + \pi/4)$. En revanche, il n'est pas possible de lever l'indétermination entre φ et $-\varphi$ qui correspond aux solutions symétriques par rapport au plan de mesure. Il faudrait changer de plan de mesure et réaliser des mesures supplémentaires dans le plan (0xz) ou (0xy).

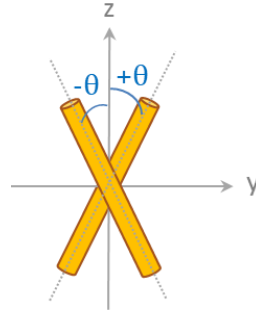


Figure IV-4. Schéma représentant les deux orientations possibles à l'issue du calcul de $\cos^2 \theta$.

Les expressions de $\cos^2 \theta$ et $\cos^2 \varphi$ ci-dessus font intervenir des différences d'intensités mesurées dans des configurations expérimentales distinctes. Par exemple dans l'équation (IV.7), I_{xz} et I_σ sont mesurées respectivement sur l'échantillon étudié et sur l'échantillon de référence. En l'état, cette méthode est insuffisante pour mesurer l'orientation du bâtonnet.

Pour pallier à cet obstacle, il est possible de mettre en œuvre une méthode alternative, dite ratiométrique, basée sur la mesure des rapports d'intensités mesurées simultanément à deux longueurs d'onde d'émission différentes. Cette méthode exploite les propriétés particulières d'émission des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ dont le spectre contient les contributions de différentes transitions présentant des taux de polarisation variables, comme discutés dans le chapitre III et rappelés sur la Figure IV-1. Pour l'appliquer, il faut connaître les intensités à deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 et une polarisation, I_{xz} ou I_{xy} , soit pour une transition DE soit pour une transition DM.

Pour une transition au caractère DE, en définissant le rapport $k_{xz} = I_{xz}(\lambda_1)/I_{xz}(\lambda_2)$, les équations précédentes conduisent à la détermination de $\cos^2 \theta$:

$$\cos^2 \theta = \frac{k_{xz} \cdot I_{2\sigma} - I_{1\sigma}}{k_{xz} \cdot (I_{2\sigma} - I_{2\pi}) - (I_{1\sigma} - I_{1\pi})} = \frac{k_{xz} \cdot I_{2\sigma}/I_{1\sigma} - 1}{k_{xz} \cdot (I_{2\sigma}/I_{1\sigma} - I_{2\pi}/I_{1\sigma}) - (1 - I_{1\pi}/I_{1\sigma})} \quad (\text{IV.9})$$

où $I_{n\pi}$ et $I_{n\sigma}$ sont les intensités de référence à la longueur d'onde λ_n pour les polarisations parallèle et perpendiculaire à la direction d'orientation des nanobâtonnets, mesurées avec un film orienté ou en cellule électro-optique.

Pour une transition DM, la définition du rapport $k_{xy} = I_{xy}(\lambda_1)/I_{xy}(\lambda_2)$ permet de la même façon de transformer les équations précédentes pour conduire à la détermination de $\cos^2 \theta$

$$\cos^2 \theta = \frac{k_{xy} \cdot I_{2\pi} - I_{1\pi}}{k_{xy} \cdot (I_{2\pi} - I_{2\sigma}) - (I_{1\pi} - I_{1\sigma})} \quad (\text{IV.10})$$

L'équation (IV.6) permet ensuite de déterminer $\cos^2 \varphi$:

$$\cos^2 \varphi = \frac{(k_{xy} \cdot I_{2\pi} - I_{1\pi})(k_{xz} \cdot I_{2\pi} - I_{1\pi}) - (k_{xy} \cdot I_{2\sigma} - I_{1\sigma})(k_{xz} \cdot I_{2\sigma} - I_{1\sigma})}{(k_{xy} \cdot I_{2\pi} - I_{1\pi})(k_{xz} \cdot I_{2\pi} - I_{1\pi}) - (k_{xy} \cdot I_{2\sigma} - I_{1\sigma})(k_{xz} \cdot I_{2\pi} - I_{1\pi})} \quad (\text{IV.11})$$

Comme précédemment, une dernière étape est nécessaire pour lever l'indétermination entre θ et $-\theta$, puisque ces deux valeurs conduisent au même $\cos^2 \theta$. Il faut enregistrer une mesure supplémentaire pour un angle d'analyse intermédiaire dans le plan de mesure (0yz), par exemple pour un angle de 45° et s'appuyer sur le suivant : si $I_{x45^\circ}(\lambda_1) / I_{x45^\circ}(\lambda_2) > k_{xz} = I_{xz}(\lambda_1) / I_{xz}(\lambda_2)$, alors $\theta > 0$.

Détermination du paramètre d'ordre d'une solution de nanobâtonnets

L'orientation d'une solution colloïdale de nanobâtonnets est caractérisée par son vecteur directeur $\vec{n}$ et par son paramètre d'ordre S défini par :

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (\text{IV.12})$$

S est compris entre 0 et 1. Une désorientation totale des nanobâtonnets correspond à $S = 0$ et un alignement parfait le long du vecteur $\vec{n}$ directeur donne $S = 1$.

Considérons un petit volume de solution, dans lequel les nanobâtonnets sont préférentiellement orientés le long de leur vecteur directeur $\vec{n}$, de coordonnées (θ', φ') dans le référentiel du laboratoire (0xyz). Les bâtonnets du volume considéré ont une distribution d'orientation en θ et φ par rapport à $\vec{n}$ [Figure IV-5]. Les intensités mesurées dans le référentiel du laboratoire I_{xz} et I_{xy} peuvent être exprimées en fonction des intensités $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$, des composantes parallèle et perpendiculaire au directeur $\vec{n}$, de façon similaire aux équations (IV.1) et (IV.2). Les intensités I_{xz} et I_{xy} sont mesurées dans le plan (0yz) du référentiel du laboratoire, comme pour le cas du nanobâtonnet individuel.

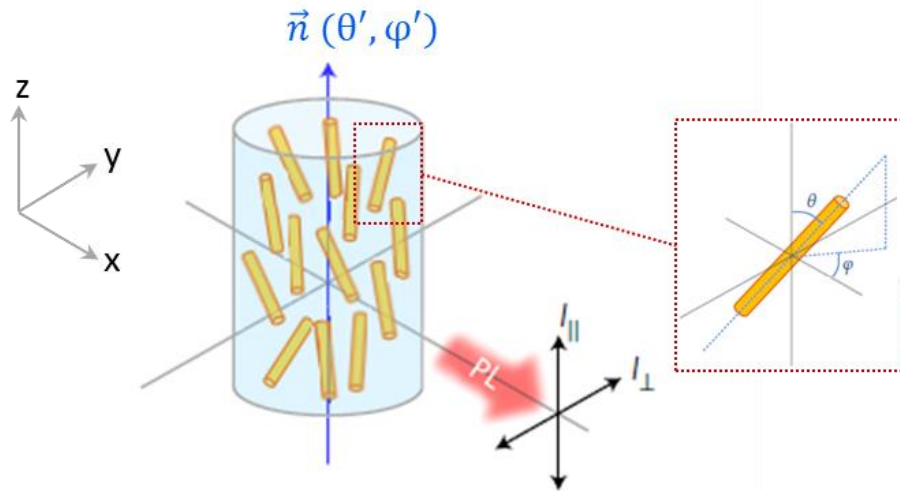


Figure IV-5. Schéma d'un assemblage partiellement orienté de nanobâtonnets de vecteur directeur $\vec{n}(\theta', \varphi')$ et directions des mesures de luminescence parallèles et perpendiculaires à $\vec{n}$. Sur cette figure, le vecteur directeur $\vec{n}$ est parallèle à l'axe z. *Figure extraite et adaptée de [181].*

On obtient, pour tout type de transition DM ou DE,

$$I_{xy} = I_{\parallel} \sin^2 \theta' \cdot \sin^2 \varphi' + I_{\perp} (\cos^2 \theta' \cdot \sin^2 \varphi' + \cos^2 \varphi') \quad (\text{IV.13})$$

$$I_{xz} = I_{\parallel} \cos^2 \theta' + I_{\perp} \sin^2 \theta' \quad (\text{IV.14})$$

$$I_{xz} + I_{xy} = I_{\parallel} + I_{\perp} \quad (\text{IV.15})$$

Sur la Figure IV-5, le vecteur directeur $\vec{n}$ est aligné selon l'axe z, soit $\theta' = 0^\circ$ et $\varphi' = 90^\circ$, ce qui implique $I_{xz} = I_{\parallel}$ et $I_{xy} = I_{\perp}$, c'est un cas particulier des équations ci-dessus.

Ce système est composé de trois équations (IV. 13-15) mais de quatre inconnues $I_{\parallel}$, $I_{\perp}$, θ' et φ' , il ne peut être résolu en l'état. Pour le résoudre, il faut soit connaître un des angles du vecteur directeur, soit faire des mesures dans un plan supplémentaire (0xy) ou (0xz) pour obtenir une équation supplémentaire.

Nous développons la suite des équations pour le cas où φ' est connu et est égal à 90° . Cette configuration correspond au cas où le vecteur directeur $\vec{n}$ est dans le plan de mesure (0yz), ce qui est la configuration de l'assemblage expérimental présenté et utilisé dans la suite du chapitre (parties 4.2 et 4.3) et c'est pourquoi c'est celui que nous détaillons. L'angle θ' qui repère $\vec{n}$ par rapport à l'axe z reste à déterminer.

Les équations (IV.13) et (IV.14) deviennent donc, dans cette configuration,

$$I_{xy} = I_{\parallel} \sin^2 \theta' + I_{\perp} \cos^2 \theta' \quad (\text{IV.13.bis})$$

$$I_{xz} = I_{\parallel} \cos^2 \theta' + I_{\perp} \sin^2 \theta' \quad (\text{IV.14})$$

Comme dans le cas du nanobâtonnet individuel, les intensités $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ peuvent être décrites en projetant les intensités I_{π} et I_{σ} , où I_{π} et I_{σ} correspondent cette fois encore aux intensités de référence émises parallèlement et perpendiculairement aux nanobâtonnets. I_{π} et I_{σ} sont déterminées à partir d'une orientation parfaite (film mince aligné ou cellule électro-optique d'une suspension en phase nématique ou colonnaire).

Les équations (IV.13bis) et (IV.14) donnant l'intensité des composantes de la lumière émises avec les polarisations parallèle et perpendiculaire se réécrivent de la façon suivante, pour une transition DE, de façon similaire aux équations (IV.1) et (IV.2)

$$I_{\perp} = \langle I_{\pi} \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + I_{\sigma} (\cos^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \rangle \quad (\text{IV.16})$$

$$I_{\parallel} = \langle I_{\pi} \cos^2 \theta + I_{\sigma} \sin^2 \theta \rangle \quad (\text{IV.17})$$

Les signes $\langle \rangle$ renvoient à la moyenne sur l'ensemble des nanobâtonnets dans le volume sondé. Nous supposons que la distribution d'orientation des nanobâtonnets autour de $\vec{n}$ est de symétrie cylindrique, car il n'y a pas de raison que l'angle φ ne soit pas distribué dans toutes les directions de l'espace autour du vecteur directeur, sauf déformation de la zone sondée qui empêcherait certaines valeurs de φ (à un bord par exemple). Cette hypothèse implique $\langle \sin^2 \varphi \rangle = \langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{1}{2}$. Les équations (IV.16) et (IV.17) pour une transition DE se simplifient alors en

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} [I_{\pi} (1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) + I_{\sigma} (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle)] \quad (\text{IV.18})$$

$$I_{\parallel} = \langle I_{\pi} \cos^2 \theta + I_{\sigma} \sin^2 \theta \rangle \quad (\text{IV.19})$$

Pour la transition DM, on obtient des équations similaires aux équations (IV.16) et (IV.17)

$$I_{\perp} = \langle I_{\sigma} \cos^2 \theta + I_{\pi} \sin^2 \theta \rangle \quad (\text{IV.20})$$

$$I_{\parallel} = \langle I_{\sigma} \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + I_{\pi} (\cos^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \rangle \quad (\text{IV.21})$$

Puis, avec le même raisonnement autour de la symétrie cylindrique du vecteur $\vec{n}$, on obtient,

$$I_{\perp} = \langle I_{\sigma} \cos^2 \theta + I_{\pi} \sin^2 \theta \rangle \quad (\text{IV.22})$$

$$I_{\parallel} = \frac{1}{2} [I_{\sigma}(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) + I_{\pi}(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle)] \quad (\text{IV.23})$$

Il est possible de déterminer $\cos \theta$ par une méthode ratiométrique et une méthode non-ratiométrique. Par ratiométrique, on entend que les mesures des intensités de l'échantillon d'orientation inconnue sont sous forme de rapports dans les calculs, comme dans le cas du bâtonnet unique. Le terme ratiométrique/non-ratiométrique ne concerne donc pas les intensités de l'échantillon de référence qui sont connues.

- Méthode non-ratiométrique

Cette méthode est la plus simple, car elle ne nécessite qu'une seule transition polarisée (DE ou DM) pour deux directions de polarisations orthogonales xy et xz pour obtenir $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\cos^2 \theta'$. Pour distinguer θ' et $-\theta'$, il faut ajouter une troisième direction de polarisation dans le plan de mesure (0yz).

En définissant le rapport $k_1 = I_{\perp}(\lambda_1)/I_{\parallel}(\lambda_1)$ pour une longueur d'onde donnée, $\langle \cos^2 \theta \rangle$ peut être calculé à partir des équations (IV.17) et (IV.18) pour une transition DE, ce qui donne,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{(I_{1\pi} + I_{1\sigma}) - 2k_1 \cdot I_{1\sigma}}{2 \cdot k_1(I_{1\pi} + I_{1\sigma}) + (I_{1\pi} + I_{1\sigma})} \quad (\text{IV.24})$$

De même, pour une transition DM, en utilisant le même rapport $k_1 = I_{\perp}(\lambda_1)/I_{\parallel}(\lambda_1)$ et les équations (IV.22) et (IV.23)

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{k_1 \cdot (I_{1\sigma} + I_{1\pi}) - 2I_{1\pi}}{(k_1 + 2)(I_{1\sigma} - I_{1\pi})} \quad (\text{IV.25})$$

La détermination de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ permet ensuite de connaître le paramètre d'ordre S à partir de l'équation (IV.12).

Contrairement aux rapports définis précédemment, les rapports $k_1 = I_{\perp}(\lambda_1)/I_{\parallel}(\lambda_1)$ ne sont pas ratiométriques puisque $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ ne sont pas les intensités mesurées. Elles s'obtiennent en calculant θ' , avec une équation supplémentaire, par exemple lorsque l'analyseur est à 45° dans le plan (0yz).

$$I_{x45^\circ} = I_{\parallel} \cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \theta'\right) + I_{\perp} \sin^2\left(\frac{\pi}{4} - \theta'\right)$$

$$I_{x45^\circ} = \frac{I_{\parallel}}{2}(1 + \sin 2\theta') + \frac{I_{\perp}}{2}(1 - \sin 2\theta')$$

$$I_{x45^\circ} = \frac{I_{\parallel} + I_{\perp}}{2} + \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{2} \sin 2\theta' \quad (\text{IV.26})$$

En combinant les équations (IV.13bis) ou (IV.14) et (IV.26), on obtient

$$\tan 2\theta' = \frac{2I_{x45^\circ} - I_{xz} - I_{xy}}{I_{xz} - I_{xy}} \quad (\text{IV.27})$$

En considérant θ' variant entre -90° et $+90^\circ$, son expression peut s'écrire

$$\theta' = \frac{1}{2} \left[\arctan(\Sigma) - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Sigma}{|\Sigma|} \left(\frac{\Gamma}{|\Gamma|} + 1 \right) \right] \quad (\text{IV.28})$$

Où

$$\Sigma = \frac{2I_{x45^\circ} - I_{xz} - I_{xy}}{I_{xz} - I_{xy}}$$

et

$$\Gamma = I_{xz} - I_{xy}$$

Une fois l'angle θ' déterminé, on peut donc calculer $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ via les équations (IV.13bis) et (IV.14), ce qui permet ensuite de déterminer $\langle \cos^2 \theta \rangle$ avec l'équation (IV.24) pour une transition DE et l'équation (IV.25) pour une transition DM.

Contrairement à la méthode ratiométrique, cette méthode classique ne permet pas de s'affranchir des étapes de normalisation par l'intensité excitatrice, puisque les intensités mesurées $I_{x45^\circ}, I_{xz}, I_{xy}$ interviennent comme des sommes ou différences et non pas comme des rapports dans l'équation (IV.27).

- Méthode ratiométrique

Cette partie décrit la méthode spécifique à l'émission des ions lanthanides en symétrie anisotrope car nécessitant le suivi de l'intensité de plusieurs raies polarisées.

Deux options expérimentales sont réalisables pour déterminer $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\cos^2 \theta'$. Il est possible soit de mesurer les intensités de deux longueurs d'onde dans la transition DM et deux longueurs d'onde DE pour 1 direction identique de polarisation ; soit de mesurer les intensités à

deux longueurs d'onde DM (ou deux longueurs d'onde DE) mais pour 2 directions de polarisation orthogonales.

Dans les deux cas, il faut donc 4 mesures.

→ *Méthode ratiométrique (1)*

On mesure l'intensité d'une direction de polarisation, par exemple I_{xz} , pour deux longueurs d'ondes dans une transition DM et deux longueurs d'onde dans une transition DE.

En injectant les équations (IV.18) et (IV.19) dans l'équation (IV.14), on obtient, pour une transition DE,

$$I_{xz} = \frac{I_\pi}{2} (1 - \langle \cos^2 \theta \rangle - \cos^2 \theta' + 3 \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \cos^2 \theta') + \frac{I_\sigma}{2} (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle + \cos^2 \theta' - 3 \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \cos^2 \theta') \quad (\text{IV.29})$$

De façon semblable à l'équation (IV.9) sur le nanobâtonnet individuel, on définit le rapport $k_{xz} = I_{xz}(\lambda_1)/I_{xz}(\lambda_2)$ pour deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 dans la transition DE, ce qui permet d'obtenir l'équation suivante reliant $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\cos^2 \theta'$ à partir de l'équation (IV.29), basée sur les mesures dans une seule direction de polarisation, la direction xz,

$$\cos^2 \theta' + \langle \cos^2 \theta \rangle - 3 \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \cos^2 \theta' = \frac{k_{xz}(I_{2\pi} + I_{2\sigma}) - (I_{1\pi} + I_{1\sigma})}{k_{xz}(I_{2\pi} - I_{2\sigma}) - (I_{1\pi} - I_{1\sigma})} \quad (\text{IV.30})$$

Pour les transitions DM, ce sont les équations (IV.22) et (IV.23) qui sont injectées dans l'équation (IV.14), ce qui donne, pour deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 de la transition DM,

$$I_{xz} = \frac{I_\sigma}{2} (2 \langle \cos^2 \theta \rangle + \cos^2 \theta' - 3 \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \cos^2 \theta') + \frac{I_\pi}{2} (2 - 2 \langle \cos^2 \theta \rangle - \cos^2 \theta' + 3 \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \cos^2 \theta') \quad (\text{IV.31})$$

Puis,

$$\cos^2 \theta' + 2 \langle \cos^2 \theta \rangle - 3 \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \cos^2 \theta' = \frac{-2k_{xz}I_{2\pi} + 2I_{1\pi}}{k_{xz}(I_{2\sigma} - I_{2\pi}) - (I_{1\sigma} - I_{1\pi})} \quad (\text{IV.32})$$

Ces équations décrivent l'intensité de la direction de polarisation I_{xz} , mais elles peuvent être écrites de façon similaire pour la direction orthogonale I_{xy} .

La combinaison des équations ratiométriques (IV.30) et (IV.32) permet de déterminer $\langle \cos^2 \theta \rangle$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{-2k_{xz(MD)}I_{2\pi(MD)} + 2I_{1\pi(MD)}}{k_{xz(MD)}(I_{2\sigma(MD)} - I_{2\pi(MD)}) - (I_{1\sigma(MD)} - I_{1\pi(MD)})} - \frac{k_{xz(ED)}(I_{2\pi(ED)} + I_{2\sigma(ED)}) - (I_{1\pi(ED)} + I_{1\sigma(ED)})}{k_{xz(ED)}(I_{2\pi(ED)} - I_{2\sigma(ED)}) - (I_{1\pi(ED)} - I_{1\sigma(ED)})} \quad (\text{IV.33})$$

En réinjectant l'expression de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ dans l'équation (IV.30) ou (IV.32), il est possible de déterminer $\langle \cos^2 \theta' \rangle$.

L'élimination des images miroirs de l'angle θ' se fait en enregistrant une image à un angle intermédiaire α dans le plan (0yz) et en définissant un critère sur le rapport des intensités $k_{x\alpha} = I_{x\alpha}(\lambda_1)/I_{x\alpha}(\lambda_2)$.

→ *Méthode ratiométrique (2).*

On mesure l'intensité pour deux longueurs d'onde dans une transition DE ou une transition DM, mais pour deux directions de polarisations orthogonales, c'est-à-dire I_{xz} et I_{xy} .

En partant des équations (IV.13bis) et (IV.14), et (IV.22) et (IV.23) pour une transition DM, on peut écrire

$$I_{xy} = [I_{\sigma} \langle \cos^2 \theta \rangle + I_{\pi}(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle)] - \frac{1}{2} \cos^2 \theta' * (I_{\sigma} - I_{\pi}) * (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (\text{IV.34})$$

De même pour la direction de polarisation orthogonale,

$$I_{xz} = \frac{1}{2} [I_{\sigma} \langle 1 - \cos^2 \theta \rangle + I_{\pi}(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle)] - \frac{1}{2} \cos^2 \theta' * (I_{\sigma} - I_{\pi}) * (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (\text{IV.35})$$

On définit les rapports $k_y = I_{xy}(\lambda_1) / I_{xy}(\lambda_2)$; $k_z = I_{xz}(\lambda_1) / I_{xz}(\lambda_2)$; $p_n = (I_{n\pi} - I_{n\sigma}) / (I_{n\pi} + I_{n\sigma})$ où $I_{n\pi}$ et $I_{n\sigma}$ sont les intensités de référence à la longueur d'onde λ_n pour les polarisations parallèle et

perpendiculaire à la direction d'orientation des nanobâtonnets ; et $r = (I_{1\pi} + I_{1\sigma}) / (I_{2\pi} + I_{2\sigma})$. Les rapports p_n et r sont des constantes, issues des mesures de référence sur des ensembles parfaitement orientés de nanobâtonnets.

Ces rapports permettent d'écrire deux équations reliant $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\cos^2 \theta'$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle + \frac{1}{2} \cos^2 \theta' * (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) = \frac{r * \frac{I_{1\pi}}{I_{1\pi} + I_{1\sigma}} - \frac{k_y * I_{2\pi}}{I_{2\pi} + I_{2\sigma}}}{r * p_1 - k_y * p_2} \quad (\text{IV.36})$$

et

$$\langle \cos^2 \theta \rangle + \cos^2 \theta' * (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) = \frac{k_z - r}{r * p_1 - k_z * p_2} \quad (\text{IV.37})$$

La combinaison de ces deux équations permet d'exprimer $\langle \cos^2 \theta \rangle$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = 2 * \frac{r * \frac{I_{1\pi}}{I_{1\pi} + I_{1\sigma}} - \frac{k_y * I_{2\pi}}{I_{2\pi} + I_{2\sigma}}}{r * p_1 - k_y * p_2} - \frac{k_z - r}{r * p_1 - k_z * p_2} \quad (\text{IV.38})$$

Toujours avec $k_y = I_{xy}(\lambda_1) / I_{xy}(\lambda_2)$; $k_z = I_{xz}(\lambda_1) / I_{xz}(\lambda_2)$; $p_n = (I_{n\pi} - I_{n\sigma}) / (I_{n\pi} + I_{n\sigma})$ et $r = (I_{1\pi} + I_{1\sigma}) / (I_{2\pi} + I_{2\sigma})$.

En utilisant ensuite une des deux équations (IV.36) ou (IV.37), il est possible finalement de déterminer $\cos^2 \theta'$.

Pour éliminer l'image miroir entre θ' et $-\theta'$, il faut un critère pour une intensité mesurée à un angle intermédiaire dans le plan de mesure, par exemple I_{x45° .

Des équations similaires peuvent être écrites pour une transition DE, à partir des équations (IV.13bis) et (IV.14) et (IV.18) et (IV.19). Elles aboutissent encore une fois à $\langle \cos^2 \theta \rangle$, puis à $\cos^2 \theta'$.

Conclusions

Les deux méthodes décrites ci-dessus permettent de déterminer le paramètre d'ordre par le calcul de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ via les mesures d'intensités d'une ou deux transitions pour une ou deux directions de polarisation, selon la méthode. Elles permettent aussi de connaître l'angle θ' à condition d'effectuer une mesure d'une direction de polarisation intermédiaire dans le plan de mesure. Un récapitulatif des mesures à faire pour chaque méthode est décrit dans le Tableau 10.

Tableau 10. Comparaison des différentes méthodes possibles pour le calcul du paramètre d'ordre d'un assemblage partiellement orienté de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$

	Nombre de mesures	$\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\cos^2 \theta'$	θ'	Référence
Méthode ratiométrique (1)	4	1 polarisation + 2 transitions DE <u>et</u> 2 transitions DM	1 polarisation supplémentaire dans le plan de mesure	4 mesures (2 longueurs d'onde et 2 polarisations)
Méthode ratiométrique (2)		2 polarisations orthogonales 2 transitions DE <u>ou</u> 2 transitions DM		
Méthode non-ratiométrique	2	1 polarisation DE <u>ou</u> 1 polarisation DM		2 mesures (1 longueur d'onde et 2 polarisations)

Une fois les équations des méthodes décrites et détaillées, nous avons voulu les appliquer à un cas réel pour déterminer expérimentalement le paramètre d'ordre d'une suspension de nanobâtonnets dans un canal microfluidique.

4.2. Réalisation de cartographies du paramètre d'ordre

Les équations permettant de déterminer le paramètre d'ordre ayant été décrites, l'objectif a ensuite été de mettre en place un montage expérimental pour réaliser des calculs de paramètres d'ordre d'écoulements de nanobâtonnets partiellement orientés à partir de leur luminescence polarisée. Nous nous plaçons dans le cas d'une solution de nanobâtonnets en écoulement dans un canal microfluidique, car l'idée est ensuite d'appliquer cette détermination du paramètre d'ordre à une détermination de constantes physiques de l'écoulement, qui est l'objet de la partie 4.3.

Nous discutons d'abord de la méthode de détermination du paramètre d'ordre choisie en adéquation avec les caractéristiques de la luminescence des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, puis le développement du montage mis en place est décrit. Pour cela, les éléments matériels nécessaires aux mesures sont discutés puis testés pour optimiser les conditions expérimentales et récupérer des images avec un signal suffisamment fort de luminescence. Enfin, la méthode de calcul choisie et décrite dans la partie 4.1.2. est appliquée à la détermination du paramètre d'ordre d'un écoulement de suspension de nanobâtonnets dans un canal microfluidique.

4.2.1. Identification des méthodes adaptées aux nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$

Dans la partie précédente, deux méthodes aboutissant à la détermination du paramètre d'ordre d'un assemblage partiellement aligné de nanobâtonnets ont été présentées.

La méthode ratiométrique repose sur la mesure de la polarisation de quatre raies de luminescence, soit (1) deux raies au caractère DE et deux raies au caractère DM pour une direction de polarisation ; soit (2) deux raies DM ou DE mais pour deux polarisations. Dans les deux cas, les équations ratiométriques permettent d'éliminer la normalisation par la source excitatrice si les deux images polarisées aux deux longueurs d'ondes différentes sont enregistrées simultanément dans la même direction de polarisation (0° , 90° , ...).

Comme déjà décrit précédemment, la méthode non-ratiométrique repose en revanche sur le suivi d'une seule raie pour deux directions de polarisations d'analyse orthogonales, c'est pourquoi elle peut être utilisée avec des systèmes polarisés qui n'émettent qu'une transition, comme des QD ou des nanoémetteurs SHG. Contrairement à la méthode ratiométrique, il faut cette fois prendre en compte les fluctuations de l'intensité excitatrice pendant l'enregistrement des images, et normaliser chaque image par cette dernière.

Comme montré et discuté dans le Chapitre III, les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ émettent de la luminescence polarisée différemment pour chaque transition, et qui dépend de la phase cristalline. Nous ne disposons des nanobâtonnets dispersés et stables en solution qu'en phase rhabdophane, nous devons donc considérer leurs degrés de polarisation pour déterminer quelle méthode utiliser pour une application expérimentale des calculs précédents. Plusieurs raies de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, au caractère DM présentent des DP qui atteignent 30-40 % [Figure IV-6]. De plus, ce massif comporte une raie polarisée dans la direction σ vers 587 nm, et les autres sont polarisées

dans la direction π . En revanche, les polarisations de la transition DE $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sont moins fortes, les DP ne dépassent pas 15 %, et les raies sont toutes polarisées dans la même direction, à savoir la direction π . Les nanobâtonnets en phase rhabdophane ne sont donc pas idéaux pour l'utilisation de la méthode ratiométrique (1), celle qui repose sur des mesures à deux longueurs d'onde par massif DE et DM. La méthode ratiométrique (2) ne requiert qu'un seul massif DE ou DM, à condition qu'il contienne deux sous-transitions polarisées dans les directions π et σ . Cette méthode est donc applicable avec les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ avec la transition DM, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, mais pas avec la transition DE, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Enfin, la méthode non-ratiométrique ne nécessitant qu'une seule raie, elle peut aussi être utilisée.

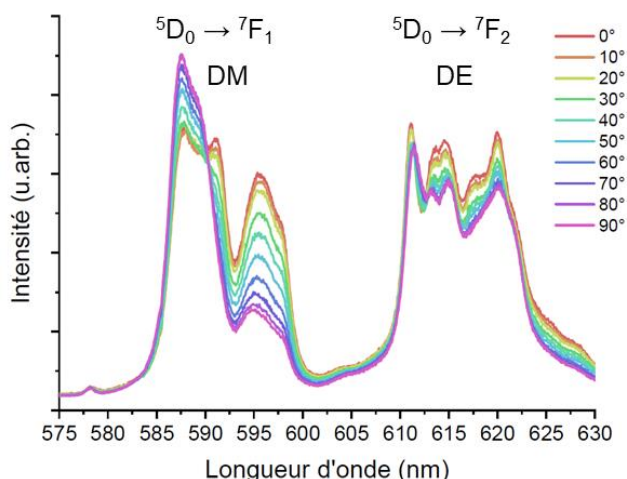


Figure IV-6. Spectre d'émission polarisée d'un film de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) à 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$). Reproduction de la figure II-14(a).

Le montage expérimental est ainsi développé de façon à pouvoir utiliser les deux techniques, ratiométrique sur deux sous-transitions de la transition DM et non-ratiométrique sur la sous-transition la plus intense à 587 nm.

4.2.2. Développement du montage expérimental

Pour réaliser ce montage permettant de mesurer la luminescence polarisée des nanobâtonnets dans différentes directions de polarisation lorsqu'ils sont injectés dans un écoulement microfluidique, les appareils et composants nécessaires ont dû être identifiés. Ensuite, l'idée a été de tester les conditions d'utilisation du montage pour optimiser et discuter la précision de la détermination du paramètre d'ordre à partir des images de luminescence.

Pour rappel, la méthode ratiométrique sur la transition DM implique de faire quatre mesures d'intensités pour deux longueurs d'onde dans les deux directions de polarisation orthogonales. En réalisant un montage permettant de faire ces quatre mesures, nous pourrions à partir des mêmes images appliquer la méthode non-ratiométrique.

Mise en place d'un montage expérimental permettant la mesure d'images polarisées

Les principaux éléments de l'instrumentation développée sont :

- une source d'excitation adaptée au matériau des nanobâtonnets
- un microscope confocal pour observer la luminescence
- un spectromètre
- un analyseur de polarisation linéaire et des filtres optiques bien choisis pour n'enregistrer la luminescence qu'aux longueurs d'onde d'intérêt.
- un système d'acquisition d'images de microscopie confocale.

A ces éléments doit s'ajouter la possibilité de monter un pousse-seringue et un canal microfluidique dont il faut pouvoir contrôler l'orientation par rapport à l'analyseur, et un moyen de mesurer l'intensité de l'excitation pour pouvoir normaliser les images. Le schéma global du montage est représenté sur la Figure IV-9.

- La source d'excitation est la même que celle utilisée dans le chapitre III. Elle est composée d'un laser Ti-Sa accordable entre 700 nm et 1080 nm suivi d'un dispositif doubleur-tripleur de fréquence. Il fonctionne en régime impulsif, ce qui permet d'atteindre des valeurs élevées de la puissance moyenne à la fréquence double (jusqu'à 300 mW à 395 nm), même si en pratique il a été observé que le PDMS (polydiméthylsiloxane) qui constitue les canaux microfluidiques se dégrade pour des puissances supérieures à 10 mW en sortie d'objectif.

- Le microscope utilisé pour observer les canaux est un microscope à balayage de faisceau d'excitation confocal C2Si+ Nikon dont les détails sont en annexe (p. 183). La microscopie confocale permet d'atteindre une résolution optique de l'ordre de quelques centaines de nanomètres grâce au sténopé, ce qui permet de sonder précisément les canaux de dimensions caractéristiques 50 μm ou 100 μm . Un autre avantage du microscope confocal est que des balayages en profondeur peuvent être effectués, il est ainsi possible de sonder l'écoulement à différentes profondeurs du canal.

- Le système de mesure retenu est un ensemble de trois photodétecteurs P1, P2 et P3 qui permettent d'enregistrer simultanément trois images. Les détecteurs P2 et P3 sont des photomultiplicateurs (PM) devant lesquels sont placés des filtres optiques pour ne faire les images que de certaines raies d'émission dans des gammes de longueurs d'onde fixées. Tout d'abord, un premier filtre 590/10, passe-bande de largeur 10 nm centré sur 590 nm, permet de sélectionner uniquement le massif $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Puis, devant le détecteur P2, un filtre 578/16 nm, sélectionne la raie vers 587 nm polarisée σ et, devant le détecteur P3, un filtre 600/14 nm, sélectionne les raies polarisées π à 592, 596 et 598 nm [Figure IV-7]. Les caractéristiques des PM sont données en annexe (p. 183). Avec ces filtres, la luminescence de deux ensembles de transitions polarisées orthogonalement est possible.

Les largeurs des bandes passantes des filtres utilisés sont plus élevées que celles des transitions dont on enregistre la polarisation [Figure IV-7], ce qui signifie que la polarisation de l'image enregistrée sera plus faible que la polarisation réelle de la raie sondée. Pour la raie polarisée π à

587 nm par exemple, le degré de polarisation calculé à partir des intensités au maximum de la raie est de - 17 %, alors que le même calcul avec les intensités intégrées sur l'ensemble de la bande passante, soit entre 580 et 590 nm, donne un degré de polarisation de - 11 %. Les filtres sélectionnés constituent un compromis entre une étroitesse des bandes passantes, qui assurent un degré de polarisation maximal mais transmettent peu de luminescence, et des bandes passantes plus larges, qui laissent passer un signal de luminescence plus élevé sur les photodétecteurs mais qui dépolarisent partiellement la luminescence.

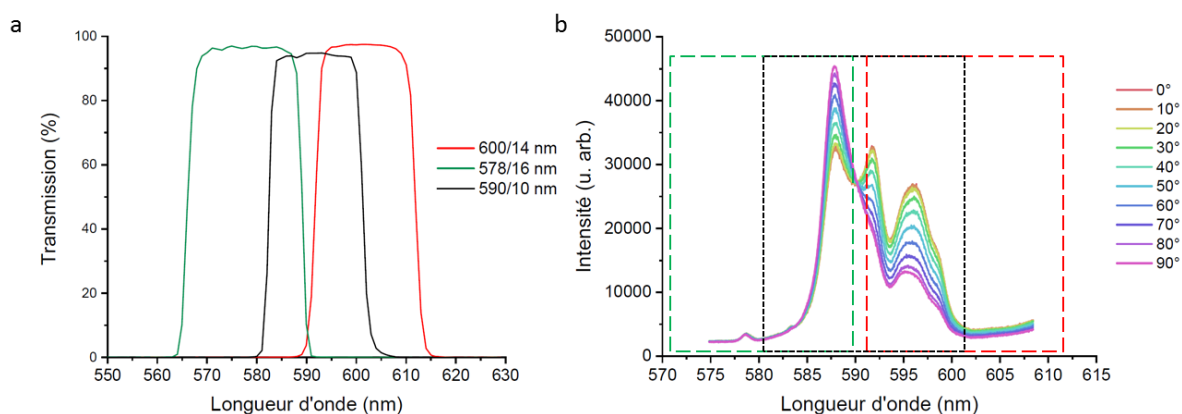


Figure IV-7. (a) Spectres de transmission des filtres optiques utilisés pour séparer les contributions π et σ de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (spectrophotomètre Cary50) et (b) Séparation de la luminescence polarisée avec les filtres optiques : (noir) filtre 590/10 nm; (vert) filtre 578/16 nm - P2; (rouge) filtre 610/14 nm - P3. Le spectre est d'un film aligné de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (20%) enregistré à température ambiante, $\lambda_{\text{exc}} = 396$ nm.

- Un analyseur doit être inséré en sortie d'objectif pour observer les différentes directions de polarisation par rapport à l'écoulement. L'analyseur est un analyseur à grille (Thorlabs) achromatique sur la gamme d'émission observée [Figure IV-8]. Les détails expérimentaux du spectrophotomètre utilisé sont décrits en annexe (p. 184).

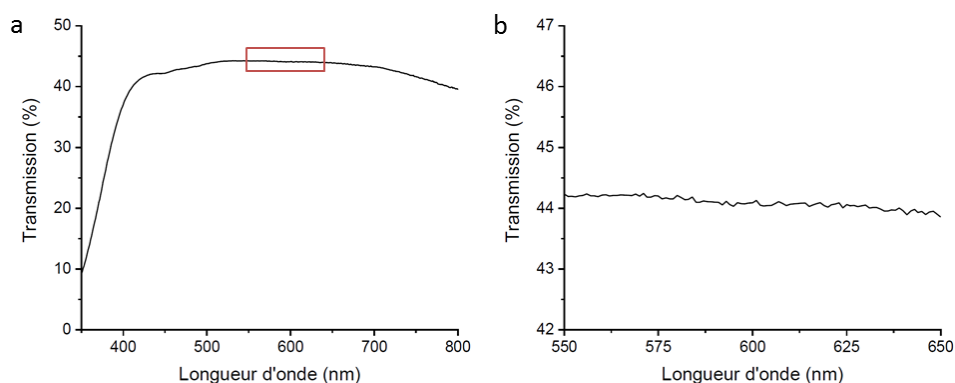


Figure IV-8. Spectres de transmission de l'analyseur monté sur le trajet optique pour les mesures de luminescence polarisée (spectrophotomètre Cary50).

L'idéal est que l'analyseur soit placé juste avant le système de détection filtres + PM. Dans la configuration du microscope confocal du laboratoire, il n'a pas été possible de monter un analyseur tournant seulement sur le trajet optique de l'émission. Il a été inséré dans la colonne du

microscope, et donc sur le trajet optique de l'excitation. Compte tenu de la puissance du laser, la réduction d'intensité de l'excitation par l'analyseur n'est pas un problème.

Cependant, l'insertion de l'analyseur sur le trajet de l'excitation entraîne un inconvénient technique mais aussi potentiellement un inconvénient lié à la nature des nanobâtonnets.

La lumière émise par le laser est polarisée linéairement, ce qui implique que sa projection sur l'analyseur dans la colonne du microscope est fortement modulée lorsqu'on change l'angle d'analyse. Une lame quart d'onde est introduite sur le trajet optique pour circulariser la polarisation de l'excitation, qui, après avoir traversé l'analyseur, aura la même intensité dans toutes les directions de l'analyseur. En pratique, la polarisation qui arrive sur l'échantillon n'est pas parfaitement circulaire mais légèrement elliptique, ce qui induit malgré tout des différences d'intensités d'excitation arrivant sur l'échantillon. Pour corriger ces écarts d'intensité d'excitation, le pourcentage de pertes induites par l'analyseur sur l'excitation est mesuré et pris en compte dans les calculs du paramètre d'ordre.

L'introduction de l'analyseur sur le trajet de l'excitation implique que la lumière arrivant sur l'échantillon est polarisée linéairement. A cause de leur anisotropie cristalline et de forme, il se peut que les nanobâtonnets présentent du dichroïsme d'absorption, c'est-à-dire qu'ils n'absorbent pas la même quantité de lumière si cette dernière est polarisée parallèlement ou perpendiculairement à leur axe cristallin principal. En tournant l'analyseur pour enregistrer la luminescence polarisée parallèlement ou perpendiculairement à l'écoulement, l'excitation qui arrive sur l'écoulement est aussi polarisée parallèlement ou perpendiculairement. Si les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ n'absorbent pas la même quantité de lumière dans les deux directions, les intensités émises dans les directions de polarisations observées ne pourront donc pas être comparées, et le montage ne sera plus adéquat.

Une expérience de mesure des spectres de luminescence non polarisée à l'émission mais dont l'excitation est polarisée parallèlement et perpendiculaire au grand axe et au petit axe des nanobâtonnets d'un film orienté a été réalisée. Les détails expérimentaux et les résultats sont présentés en annexe (p. 204). Cette expérience montre que les nanobâtonnets ne présentent pas de dichroïsme d'absorption, dans leurs deux phases cristallines, ce qui valide la position de l'analyseur sur le trajet de l'excitation.

- Avec la méthode non-ratiométrique, il est nécessaire de s'affranchir des fluctuations de l'excitation laser. Pour cela, une photodiode D1 est utilisée pour enregistrer l'intensité laser simultanément à l'enregistrement des images de luminescence polarisée. Ainsi, pour chaque mesure, une "image" de l'intensité laser est enregistrée, ce qui permet de normaliser les images de luminescence obtenues par l'intensité d'excitation réelle.

Cette normalisation n'est pas nécessaire avec la méthode ratiométrique. En revanche, il faut s'affranchir de la ligne de base pour faire les calculs ratiométriques. Cette dernière est composée de deux contributions, une instrumentale et une propre à l'échantillon. La contribution instrumentale peut être retirée des images de luminescence en soustrayant une image sans excitation. En revanche, retirer des images de luminescence la contribution propre à l'échantillon est plus compliqué. Cette contribution, une « ligne de base continue », peut provenir de la matrice LaPO_4 elle-même ou de la diffusion de l'excitation par le PDMS ou le verre par exemple. Elle est

d'autant plus visible sur les spectres de luminescence des nanobâtonnets que le taux de dopage en ions europium est faible (voir spectres en annexe p. 200). Pour pouvoir négliger cette contribution à la ligne de base, deux méthodes sont envisagées. La première consiste à travailler avec un taux de dopage suffisamment élevé pour que son intensité soit considérée comme petite devant les intensités de luminescence des ions europium. La seconde option vient de l'observation préliminaire des temps de vie des deux phénomènes lumineux. Le temps de vie de la luminescence de l'europium trivalent est de l'ordre de la milliseconde, alors que celui de la contribution continue est plus court, plutôt de la microseconde jusqu'à la dizaine de microsecondes (ces observations ont été faites au Laboratoire d'Optique et Biosciences). En excitant les nanobâtonnets avec un laser impulsionnel dont la durée des impulsions est de l'ordre de la microseconde, et en enregistrant le signal de luminescence une dizaine de microsecondes après la fin de l'excitation, il est possible de ne récupérer que la luminescence des ions europium, sans la contribution du fond continu.

Cette question expérimentale est encore à mettre en place, c'est pourquoi l'application des équations de la partie 4.1. sera limitée à la méthode non-ratiométrique, en attendant d'avoir résolu cette question.

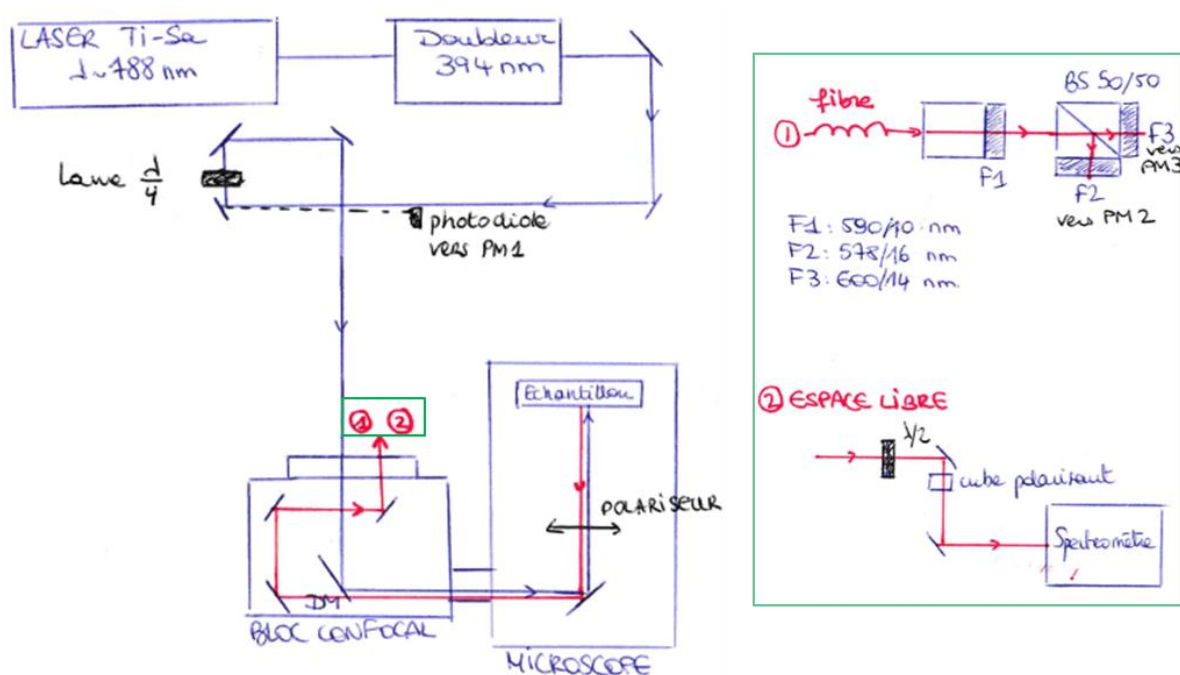


Figure IV-9. Schéma du montage pour l'enregistrement des images de luminescence polarisée. La lame $\lambda/4$ est achromatique entre 340 et 560 nm, la lame séparatrice (BS 50/50) n'est pas polarisante.

Description des dispositifs microfluidiques utilisés

Des canaux microfluidiques sont utilisés pour les mesures de paramètre d'ordre par luminescence polarisée. Ces canaux sont en PDMS, ils sont fabriqués dans la salle grise du LadHyx, le

protocole détaillé de la fabrication est donné en annexe (p. 189). La section transverse des canaux fait $50 \times 50 \mu\text{m}$, et ces derniers sont parsemés d'obstacles semi-circulaires de taille variable [Figure IV-10].

Un pousse seringue est installé à côté du microscope confocal pour permettre d'injecter une solution de nanobâtonnet dans le canal microfluidique. Le pousse seringue utilisé est un pousse-seringue KDS (Legato 200), la seringue est une seringue SGE 100 μL en verre, et les micro-tubes sont en PTFE (diamètre interne 0,56- diamètre externe 1,07 mm).

Le montage dans son ensemble est montré sur les photos de la Figure IV-11.

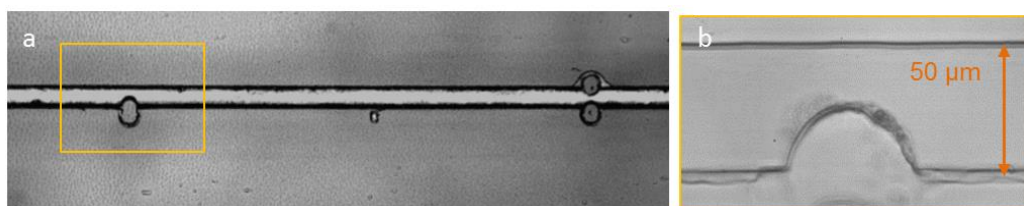


Figure IV-10. Canal microfluidique observé en lumière blanche au microscope optique, $50 \times 50 \mu\text{m}$ (a) 10x et (b) 60x. Obstacle semi-cylindrique de $25 \mu\text{m}$ de rayon.

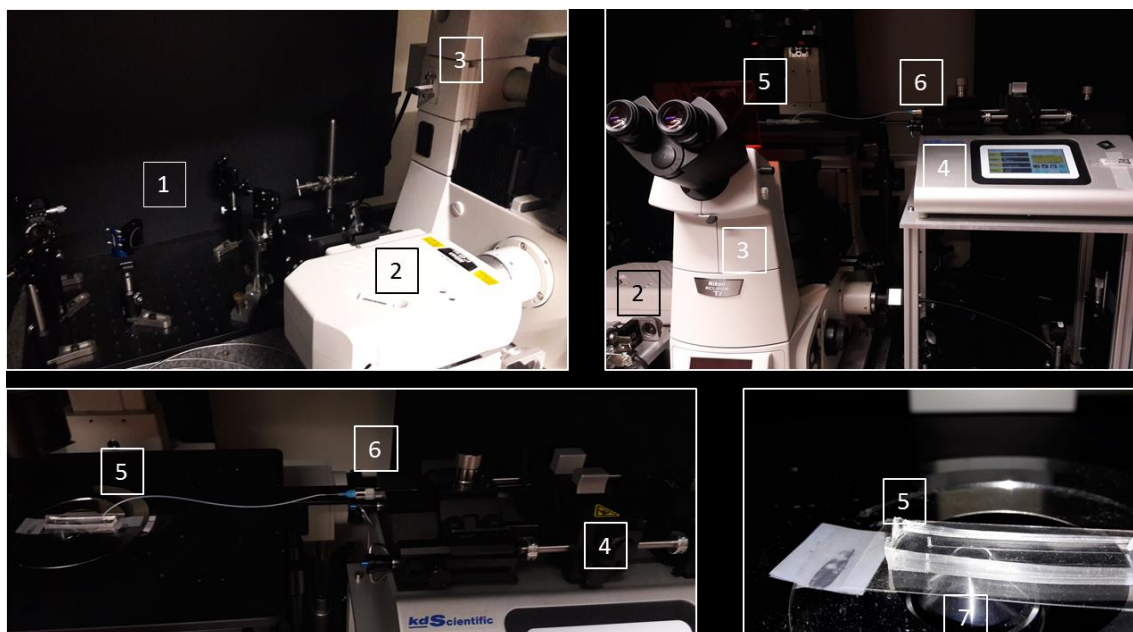


Figure IV-11. Photos du montage développé pour les mesures de luminescence polarisée dans un canal microfluidique. (1) espace libre, avec la lame quart-d'onde et des miroirs (2) boîtier Confocal Nikon C2Si (3) Microscope Nikon Ti (4) Pousse-seringue (5) Echantillon = canal microfluidique (6) Seringue remplie de solution de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (7) Objectif du microscope.

Discussions sur les conditions optimales pour les mesures des images

La qualité des images de luminescence est l'élément clef pour obtenir des cartographies de paramètre d'ordre. Le montage décrit ci-dessus a été testé pour optimiser les paramètres

d'enregistrement et d'observation, pour améliorer la qualité des images, ce qui passe par une diminution du bruit par rapport au signal.

- Le microscope confocal utilisé est un dispositif commercial assez fermé, donc une 'boîte noire' pour l'utilisateur. Tous les réglages passent par le logiciel fourni et ne peuvent être réglés que dans la gamme de fonctionnement prévu par le fabricant. Ainsi, nous nous sommes rendu compte que le temps de rémanence du faisceau sur chaque pixel lors du balayage était limité par l'interface à une gamme comprise entre 0,5 et 44,2 μs , alors que le temps caractéristique de désexcitation de l'ion Eu^{3+} est plutôt de l'ordre de la milliseconde. Cette limitation implique que nous n'enregistrons au maximum que $\sim 5\%$ de la luminescence (loi de décroissance exponentielle).

Pour pallier à cette contrainte technique, les images de luminescence sont enregistrées plusieurs fois puis moyennées, pour réduire le bruit. En moyennant N images, le signal est multiplié par N mais le bruit par $\sqrt{N}$. Le nombre d'images qui peut être moyenné va de 2 à 32. Avec une moyenne sur 32 acquisitions, les images obtenues ont un rapport signal/bruit maximisé. Pour acquérir 32 images de taille 1024×512 pixels avec la vitesse de scan la plus faible de 0,06 image/s, il faut ~ 10 min. Enregistrer des images moyennes est donc coûteux en temps, plus que si nous avions pu directement augmenter le temps de rémanence sur chaque pixel.

- Effet de l'objectif

Le choix de l'objectif a une influence sur la qualité des images et en particulier sur la résolution spatiale et donc la netteté des bordures. Il s'est avéré que travailler avec l'objectif 60x permettait d'enregistrer des images avec des bordures plus nettes qu'avec l'objectif 20x [Figure IV-12]. L'objectif 60x est à adaptation d'indice. De l'huile d'immersion est introduite entre la lame de l'échantillon et la sortie de l'objectif. Cette huile augmente l'ouverture numérique de l'objectif, ce qui permet de collecter un maximum de la luminescence et de gagner en résolution spatiale.

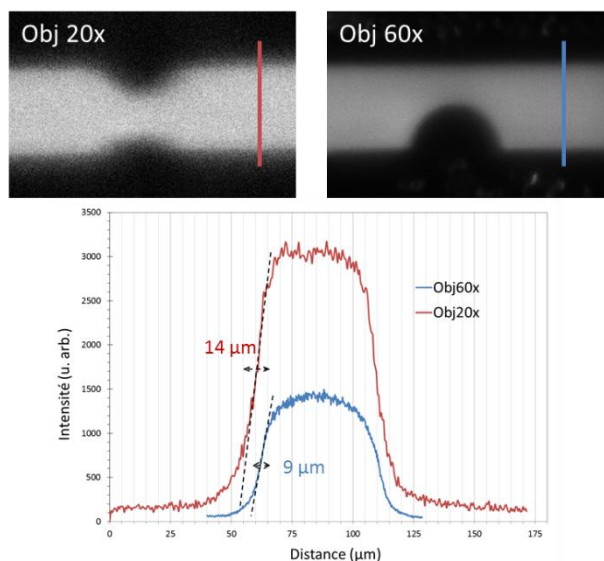


Figure IV-12. Images de luminescence polarisées (0deg) et profils d'un canal 50*50 μm en écoulement avec deux objectifs, 20x et 60x. Images moyennées 32 fois.

- Diamètre du sténopé

Le principe de la microscopie confocale repose sur la présence d'un sténopé ou 'pinhole' sur le trajet optique. Avec une excitation laser, ce sténopé est placé après l'échantillon, devant la détection, et permet de ne récupérer l'émission que d'un petit volume de l'échantillon. Le diamètre de ce sténopé est réglable et, plus le sténopé est petit, meilleure est la résolution de l'image mais plus faible est l'intensité de l'excitation. Le réglage du diamètre du sténopé est donc un compromis entre résolution et intensité du signal.

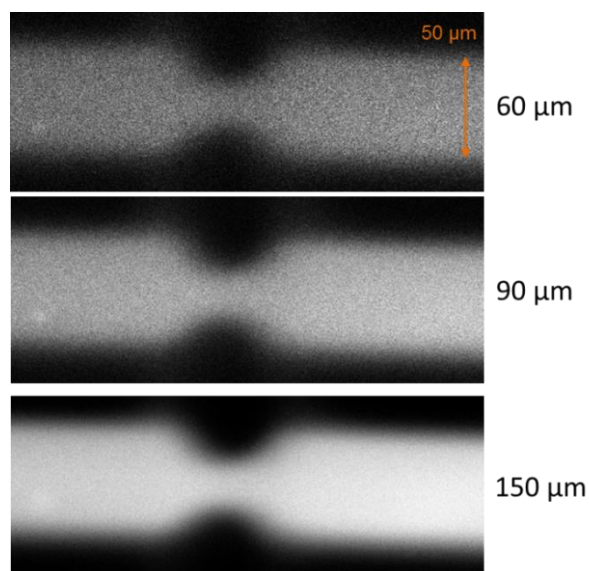


Figure IV-13. Images de luminescence avec différents diamètres de sténopé (canal 50*50 μm, 0,010 μL/min, obstacle double, objectif 20x, moyenne sur 32 images).

La meilleure résolution possible sur les images est définie par le critère de Rayleigh, et le rayon attendu de la tâche d'Airy se calcule à partir de $R = 1.22 \cdot \lambda / (2 \cdot \text{ON})$. Dans notre système, l'ouverture numérique (ON) est de 1.4 (objectif 60x à immersion d'huile), et $\lambda = [400-600]$ nm. On obtient alors une résolution maximale de $[170-260]$ nm. L'introduction d'un sténopé dans notre dispositif entraîne une perte de résolution par rapport à la limite de résolution issue du critère de Rayleigh. Le diamètre du sténopé peut varier entre 150 et 20 μm , ce qui permet d'obtenir au mieux une résolution latérale entre 2,6 et 0,3 μm (objectif 60x – données constructeur). Pour le plus petit sténopé, on retrouve la résolution telle que définie par le critère de Rayleigh.

Pour travailler avec un bon compromis résolution – quantité de lumière collectée, le choix d'un sténopé intermédiaire de diamètre de 90 μm a été fait, soit une limite de résolution maximale de 1 μm pour l'objectif 60 x.

- Discussion sur la résolution des images et des bordures du canal

Les images et les profils de luminescence ci-dessus montrent des bords de canal encore « flous », même avec l'objectif 60x. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette perte de résolution.

Les bords du canal en PDMS ont eux-mêmes une certaine épaisseur comme on peut le voir sur les images en lumière blanche [Figure IV-10]. Si cette épaisseur dépasse la résolution théorique atteignable avec l'objectif 60x de 1 μm , on ne pourra jamais atteindre cette valeur. L'épaisseur de l'échantillon, 50 μm pour le canal, est grande devant la profondeur de champ (0,87 μm avec l'objectif 60x et le sténopé de 90 μm), ce qui peut réduire la résolution, la luminescence provenant des zones au-dessus et en-dessous du plan focal étant aussi collectée.

Une autre origine possible provient de l'objectif 60x utilisé. Cet objectif Plan Apochromat λ 60x de chez Nikon est corrigé pour les aberrations chromatiques entre 435 et 850 nm. L'excitation des ions Eu^{3+} se fait dans l'UV à 395 nm, hors de la gamme spectrale corrigée de l'objectif. Des aberrations chromatiques sur la lumière excitatrice existent donc, et peuvent entraîner une baisse de la résolution de nos images.

Finalement, la résolution spatiale sur les images de luminescence polarisée est de $\sim 9\mu\text{m}$, alors qu'en théorie elle peut descendre à 1 μm dans la configuration dans laquelle est utilisée le microscope confocal.

Il y a donc encore un gros travail à faire pour réduire la limite de la résolution de nos images. Les principales causes de cette perte de résolution sont certainement liées à l'épaisseur du canal et à l'objectif, via des aberrations chromatiques entre l'excitation à 394 nm et l'émission à ~ 600 nm. Une façon de vérifier si les aberrations sont effectivement responsables de la faible résolution est d'enregistrer l'image d'un canal à la même longueur d'onde que celle de l'excitation. La résolution de l'image à 600 nm devrait être meilleure que celle à 394 nm puisque les aberrations chromatiques sont corrigées. Si c'est avéré, il pourra être possible de trouver un nouvel objectif à grande ouverture numérique et dont les aberrations chromatiques sont corrigées à 394 nm et 600 nm.

Une fois le montage expérimental décrit et discuté, l'idée a été de le tester et d'appliquer la méthode théorique du paragraphe 4.1 pour déterminer le paramètre d'ordre des nanobâtonnets dans ces canaux microfluidiques.

4.2.3. Cartographie du paramètre d'ordre dans un canal microfluidique

Les calculs nécessaires à la détermination du paramètre d'ordre dans un écoulement microfluidique étant décrits, il faut maintenant s'intéresser à l'utilisation pratique de ces équations. La partie qui suit se concentre donc sur la description de la méthode concrète pour réaliser des cartographies du paramètre d'ordre.

Comme discuté plus haut, la suite de cette étude se fera avec la méthode non-ratiométrique. Nous nous plaçons dans le cas de mesures de luminescence centrées sur la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, qui a un caractère dipolaire magnétique DM. La méthode est la même pour une transition DE, seules les équations doivent être changées, comme décrit plus haut.

Choix et préparation du matériel

Une solution de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (20 %) dilués dans l'éthylène glycol est utilisée (dilution 1,25 %, proche de la transition phase nématique – isotrope). Le choix du taux de dopage en europium est un compromis qui permet d'obtenir un signal de luminescence relativement fort, comme le rendement quantique de l'ion Eu^{3+} augmente avec le taux de dopage jusqu'à un maximum puis décline à cause de la réabsorption de la luminescence par les ions Eu^{3+} eux-mêmes. Cet optimum pour la matrice $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ n'est pas connu mais travailler avec un dopage de 20% devrait nous assurer une luminescence intense.

Le canal utilisé est un canal de section carrée $50 \times 50 \mu\text{m}$, parsemé d'obstacles semi-circulaires de taille variable. L'étude de ce paragraphe va se focaliser sur un obstacle de $25 \mu\text{m}$ de rayon [Figure IV-10].

L'écoulement de la solution de nanobâtonnets a un débit de $0,010 \mu\text{L}/\text{min}$, et les images sont enregistrées dans une section horizontale du canal, au milieu de l'épaisseur [Figure IV-14]. Les conditions d'enregistrement des images sont les suivantes : taille de l'image 1024×512 pixels, vitesse d'enregistrement $0,06 \text{ image/s}$, moyenne sur 32 images. La luminescence est obtenue avec une excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$.

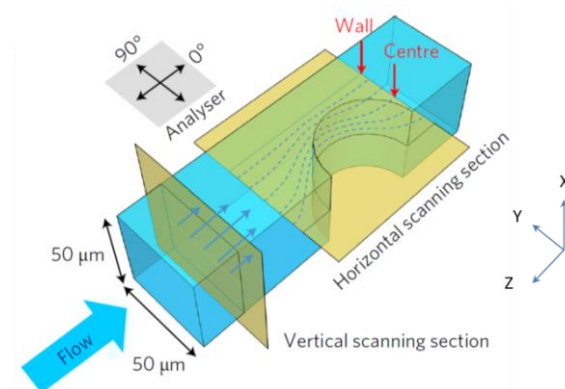


Figure IV-14. Schéma du canal microfluidique 50*50 µm. Figure extraite et adaptée de [181].

Choix de la méthode utilisée

Comme discuté au début de cette partie, deux méthodes, une ratiométrique et une non-ratiométrique, sont applicables avec la luminescence polarisée des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$. Le montage expérimental décrit ci-dessus permet d'enregistrer les images de luminescence à deux longueurs d'onde de polarisations opposées.

Le montage est globalement adapté aux deux méthodes à condition de le modifier légèrement pour la mesure du film orienté de référence par la méthode ratiométrique qui impose une mesure simultanée de $I_{n\pi}$ et $I_{n\sigma}$ à la longueur d'onde λ_n via l'équation (IV.38), ce qui est impossible actuellement puisqu'il n'y a qu'un seul analyseur. De plus, les deux photomultiplicateurs utilisés n'ont pas la même sensibilité (même lorsqu'ils ont les mêmes paramètres de tension HV et d'offset) ce qui va se traduire par une étape supplémentaire de calibration des photomultiplicateurs pour s'assurer que les rapports d'intensités mesurés aux deux longueurs d'onde sont les mêmes que ceux attendus sur les spectres.

Cependant, à la rédaction de ce manuscrit, aucune solution technique n'a été trouvée pour retirer la contribution de la ligne de base due à la diffusion de l'échantillon discutée précédemment. La méthode ratiométrique reposant sur des rapports des images polarisées, le retrait de cette contribution est indispensable pour obtenir des calculs justes. Cette correction est la dernière étape pour pouvoir appliquer la méthode ratiométrique.

La suite du manuscrit décrit donc l'application de la méthode non-ratiométrique. Avec cette méthode, les intensités enregistrées sont soustraites les unes aux autres, ce qui limite l'erreur commise par le non retrait de la ligne de base continue.

Détermination du paramètre d'ordre par la méthode non-ratiométrique

Pour rappel, le paramètre d'ordre se définit comme suit :

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (\text{IV.12})$$

Afin d'automatiser le traitement des images de luminescence polarisée et d'utiliser l'ensemble comme outil de routine, les calculs de la partie 4.1.2 ont été intégrés dans un programme informatique. Pour cela, l'environnement Matlab a été choisi. Le script du programme Matlab utilisé est détaillé en annexe (p. 189).

Le script Matlab a été écrit avec l'aide de de Pierre-Luc Piveteau, élève polytechnicien (X2015) en projet de 3^{ème} année au laboratoire.

- Etape 1 : enregistrement, normalisation et lissage des images

Les images sont enregistrées dans les directions à 0, 45 et 90 degré du canal [Figure IV-15(a)]. Le traitement de ces trois images se fait avec le script Matlab : elles sont normalisées par l'intensité d'excitation et par les pertes d'intensités liées à l'analyseur, mesurées en sortie d'objectif en lisant la puissance transmise avec un puissance-mètre pour les différentes directions de l'analyseur. Elles sont ensuite lissées pour réduire le bruit. Le lissage se fait par une fonction gaussienne de largeur $p = 10$ pixels, sachant que 1 pixel = 207 nm, le lissage se fait donc sur 2 μm , ce qui réduit nécessairement la résolution de nos images. La valeur du paramètre de lissage p est donc un compromis à trouver entre un lissage efficace et une dégradation de la résolution de l'image.

Les intensités des images obtenues à la fin de cette étape correspondent aux intensités I_{xz} , I_{xy} et I_{x45° normalisées, comme définies dans les équations (IV.13.bis), (IV.14) et (IV.26).

$$I_{xy} = I_{\parallel} \sin^2 \theta' + I_{\perp} \cos^2 \theta' \quad (\text{IV.13.bis})$$

$$I_{xz} = I_{\parallel} \cos^2 \theta' + I_{\perp} \sin^2 \theta' \quad (\text{IV.14})$$

$$I_{x45^\circ} = \frac{I_{\parallel} + I_{\perp}}{2} + \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{2} \sin 2\theta' \quad (\text{IV.26})$$

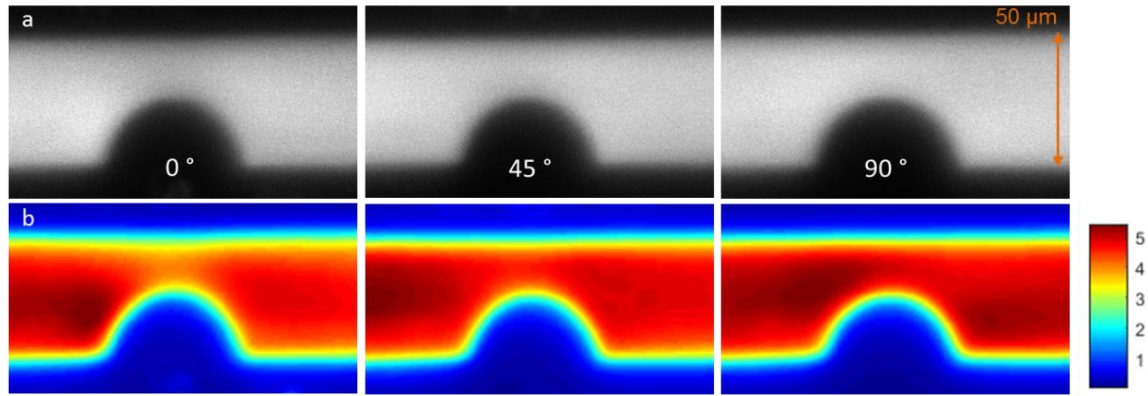


Figure IV-15. (a) Images de luminescence polarisée pour trois polarisations (1024*512 pixels, 0,06 image/s, moyenne sur 32 images) et (b) les mêmes images après lissage (p=10) et normalisation. Conditions expérimentales : détecteurs P2 (raie polarisée σ à ~ 587 nm), solution de nanobâtonnets de fraction volumique 1,25 % - E1.

- Etape 2 : calcul de l'angle θ' du vecteur directeur de l'écoulement dans le plan de mesure

La deuxième étape consiste à calculer l'angle θ' à partir de ces images, pour connaître l'orientation du vecteur directeur de la zone de l'écoulement sondée. Pour cela, il suffit d'appliquer l'équation (IV.28) avec les trois images précédentes. On obtient ainsi une image contenant les valeurs de θ' .

$$\theta' = \frac{1}{2} \left[\arctan(\Sigma) - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Sigma}{|\Sigma|} \left(\frac{\Gamma}{|\Gamma|} + 1 \right) \right] \quad (\text{IV.28})$$

Où

$$\Sigma = \frac{2I_{x45^\circ} - I_{xz} - I_{xy}}{I_{xz} - I_{xy}}$$

et

$$\Gamma = I_{xz} - I_{xy}$$

Dans le script Matlab, une fonction a été ajoutée afin de tracer sur les images des flèches correspondant aux vecteurs directeurs de chaque « zone sondée ». L'angle θ' est repéré par rapport à la direction de l'écoulement avec des flèches [Figure IV-16(d)].

- Etape 3 : calcul de $I_{\perp}$ et $I_{\parallel}$

La troisième étape consiste à calculer les intensités $I_{\perp}$ et $I_{\parallel}$. Pour cela, on utilise les équations (IV.13.bis) et (IV.14) qui donnent

$$I_{\parallel} = \frac{I_{xz} - (I_{xz} + I_{xy})(1 - \cos^2 \theta')}{2\cos^2 \theta' - 1} \quad (\text{IV.39})$$

Et

$$I_{\perp} = I_{xz} + I_{xy} - I_{\parallel} \quad (\text{IV.40})$$

Deux images sont obtenues à la fin de cette étape contenant soit la valeur de $I_{\perp}$ soit celle de $I_{\parallel}$.

- Etape 4 : mesures des intensités de référence

Pour finaliser le calcul, la connaissance des intensités polarisées I_{π} et I_{σ} d'un échantillon de référence de paramètre d'ordre $S \sim 1$ est requise. Cet échantillon dont l'orientation est connue peut être obtenu à partir d'un film de nanobâtonnets alignés par application d'un cisaillement mécanique ou à partir de nanobâtonnets alignés en solution colloïdale par application d'un champ électrique dans une cellule électro-optique, si les nanobâtonnets sont en phase colonnaire ou nématique. Ces mesures de luminescence dans la direction parallèle à l'alignement et dans la direction perpendiculaire vont donner les intensités I_{π} et I_{σ} .

Dans notre étude, ces intensités références sont enregistrées à partir d'un film de nanobâtonnets alignés sur lamelle en verre par la méthode de blade-coating présentée dans le chapitre II. Les images obtenues dans les mêmes conditions expérimentales que celles pour les images du canal sont chargées dans le programme, puis normalisées par l'intensité de l'excitation et lissées à leur tour. Les valeurs I_{π} et I_{σ} utilisées comme référence sont prises comme l'intensité moyenne des images du film aligné, ce qui donne $I_{\pi} = 3,2$ et $I_{\sigma} = 7,1$ pour des images enregistrées, normalisées et lissées dans les mêmes conditions que pour les images de la Figure IV-15(b).

Idéalement, il faudrait enregistrer les intensités de référence sur un échantillon de nanobâtonnets alignés dont l'environnement diélectrique est identique à celui des nanobâtonnets dans le canal, c'est-à-dire lorsque les nanobâtonnets sont en suspension dans l'éthylène glycol. Cependant, les expériences sur l'influence de l'environnement diélectrique sur des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ en phase rhabdophane n'ont pas montré d'influence particulière du milieu diélectrique sur les degrés de polarisation de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. De plus, aucune différence de polarisation sur la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ n'a été observée entre des spectres de nanobâtonnets alignés en film et des

spectres de nanobâtonnets en suspension dans l'éthylène glycol alignés par champ électrique [181].

- Etape 5 : calcul de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et du paramètre d'ordre S

L'application de l'équation (IV.25) aboutit à la connaissance de $\langle \cos^2 \theta \rangle$, puis du paramètre d'ordre de l'équation (IV.12) [Figure IV-16(c)].

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{k_1 \cdot (I_{1\sigma} + I_{1\pi}) - 2I_{1\pi}}{(k_1 + 2)(I_{1\sigma} - I_{1\pi})} \quad \text{où } k_1 = I_{\perp}(\lambda_1)/I_{\parallel}(\lambda_1) \quad (\text{IV.25})$$

- Etape supplémentaire : application d'un masque

Pour éviter de calculer le paramètre hors du canal, ce qui n'a pas de sens physique, un masque est créé. Ce masque est une image du canal où les valeurs de chaque pixel sont remplacées par un 1 si le pixel est dans le canal et un 0 si le pixel est hors du canal. Ce masque est défini à partir d'une des images expérimentales, par une fonction de seuillage disponible dans le logiciel de traitement d'image Fiji-ImageJ appelé dans le programme Matlab [Figure IV-16(b)].

La détermination du bord du canal et donc des bords du masque est cependant une question épineuse, puisque la résolution sur les images de luminescence ne permet pas d'identifier clairement les limites du canal. Une solution future pour affiner la position du masque sera d'enregistrer une image en lumière blanche du canal enregistré, et de se servir de cette image pour repérer avec précision les bordures du canal.

La cartographie du paramètre d'ordre avec l'application du masque sur l'image de la Figure IV-16(c) aboutit à l'image finale de la [Figure IV-16(d)]. Le calcul aboutit à une saturation des valeurs de S hors du canal, dans des zones qui apparaissent en blanc sur la figure [Figure IV-16(c)]. Ces défauts, visibles sur la Figure IV-16(a) proviennent d'un endommagement du PDMS par le laser. On peut noter à cette étape que ces défauts ne devraient pas entraîner de saturation sur l'image de S avec la méthode ratiométrique, puisque ces saturations sont causées par les calculs de sommes et différences de la méthode non-ratiométrique.

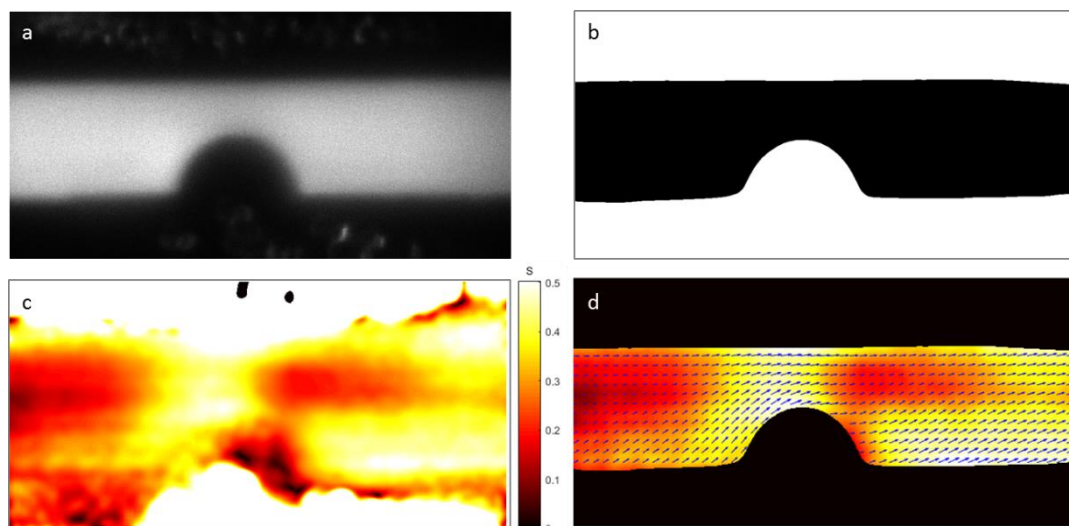


Figure IV-16. (a) Image de luminescence d'une solution de nanobâtonnets dans un canal $50 \times 50 \mu\text{m}$, polarisation 0° et (b) le masque délimité dans le programme Matlab par Fiji-ImageJ. (c) Calcul du paramètre d'ordre S sur toute l'image, même hors canal et (d) Calcul du paramètre d'ordre S, avec le masque. Les flèches bleues représentent les directions du vecteur directeur $\vec{n}$ le long de l'écoulement, et leur norme est proportionnelle à la valeur de S.

Cette détermination du paramètre d'ordre d'une solution de nanobâtonnets luminescents est mise à profit pour caractériser le taux de cisaillement de l'écoulement microfluidique étudié.

4.3. Application à la cartographie du taux de cisaillement autour d'un obstacle d'un canal microfluidique

Les équations de la partie 4.1 peuvent être appliquées expérimentalement pour déterminer le paramètre d'ordre d'une solution de nanobâtonnets luminescents polarisés. Dans la suite du projet nous avons choisi d'exploiter la connaissance du paramètre d'ordre de la suspension dans l'écoulement pour sonder le taux de cisaillement de l'écoulement.

Pour réaliser cela, le lien entre paramètre d'ordre et taux de cisaillement d'une suspension d'objets anisotropes est dans un temps décrit par la littérature, puis appliqué aux cartographies de paramètre d'ordre de la partie précédente, via la réalisation d'une courbe de calibration. Les résultats obtenus sont comparés à des résultats préliminaires obtenus précédemment au laboratoire.

4.3.1. Motivation du projet

L'idée de ce projet est d'appliquer la détermination du paramètre d'ordre décrite plus haut sur des ensembles partiellement orientés de nano-objets anisotropes pour mesurer le taux de cisaillement dans un écoulement.

La loi connue sous le nom de 'stress-optical law' décrit la corrélation entre le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la biréfringence Δn d'une solution [182] [183] [184]. Mesurer la biréfringence d'une solution en écoulement permet donc de remonter au taux de cisaillement dans cet écoulement, ce qui a permis de caractériser la rhéologie de certains liquides [185]. Les propriétés de l'écoulement d'une solution non biréfringente peuvent être caractérisées en y injectant des nanoparticules biréfringentes. Cependant, les mesures de biréfringence sont intégrées sur l'épaisseur de la solution observée, par exemple l'épaisseur d'un canal, ce qui permet de connaître le cisaillement moyen sur l'épaisseur de l'écoulement, mais pas de le déterminer localement, comme par exemple autour d'une constriction ou de points de stagnation dans l'écoulement.

Dans le même temps, les scientifiques spécialisés dans la microfluidique ont développé plusieurs techniques pour connaître le taux de cisaillement dans des écoulements à l'échelle micrométrique. La plus répandue est la technique de PIV, pour 'Particle Imaging Velocimetry'. Cette technique consiste à injecter dans la solution dont on veut caractériser l'écoulement des billes de $\sim 1 \mu\text{m}$ de diamètre, et à suivre leurs trajectoires et vitesses par camera ultra rapide. Cette technique est utilisée en routine grâce à des applications développées dans des environnements comme Matlab ou Fiji, ce qui permet d'obtenir facilement une cartographie du taux de cisaillement. Toutefois, cette technique repose sur le suivi des billes dans une épaisseur égale à la profondeur de champ, ce qui entraîne pour un montage classique des mesures de taux de cisaillement moyenné sur l'épaisseur du canal, comme pour les mesures de biréfringence. Des mesures de PIV avec des illuminations à incidence rasante commencent à être développées pour réduire la profondeur de champ [186].

C'est pourquoi l'utilisation de la luminescence polarisée pourrait être utile dans le domaine de la caractérisation d'écoulements. En réalisant des mesures de luminescence polarisée dans des écoulements par microscopie confocale, il devient possible de réaliser directement des mesures locales du taux de cisaillement, à une altitude de l'écoulement donnée.

4.3.2. Description du lien entre paramètre d'ordre et taux de cisaillement d'un écoulement

La relation entre le taux de cisaillement et le paramètre d'ordre de solutions biréfringentes contenant des molécules ou des particules colloïdales qui sont anisotropes a été établie dans la littérature à plusieurs reprises [187] [188]. Les particules asymétriques en écoulement dans des solutions sont soumises au gradient de la vitesse, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, qui tend à les aligner ; mais elles subissent dans le même temps le mouvement brownien qui entraîne des fluctuations dans leur orientation, cette désorganisation étant caractérisée par le coefficient de diffusion rotationnelle Ω . Ce coefficient est donné par la formule (IV.39).

$$\Omega = \frac{3k_b T}{16\pi\eta_0 a^3} \left(-1 + 2\ln \frac{2a}{b} \right) \quad (\text{IV.41})$$

Dans cette équation, a et b sont respectivement le demi-grand axe et b le demi-petit axe des particules anisotropes, η_0 la viscosité dynamique de la solution, et T la température.

Nous rediscuterons de la signification physique de ce coefficient dans la partie 4.4 du même chapitre.

Les auteurs de ces études évaluent numériquement l'évolution du paramètre d'ordre (qu'ils appellent f sur la Figure IV-17(a)) comme fonction du paramètre $\alpha = \dot{\gamma}/\Omega$. Cette évolution est dépendante du rapport d'aspect des objets anisotropes de la solution, $p = a/b$. Il y a donc une courbe $S = f(\dot{\gamma}/\Omega)$ pour chaque solution, de paramètres p et Ω différents [Figure IV-17].

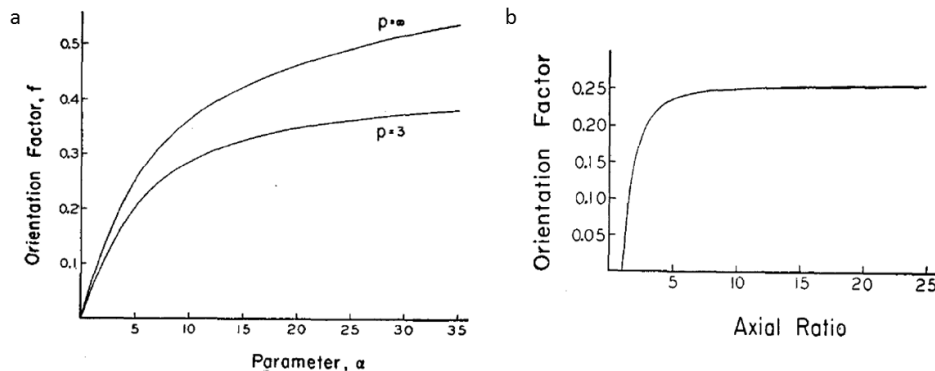


Figure IV-17. (a) Variations du paramètre d'ordre en fonction de α , rapport $\dot{\gamma}/\Omega$, pour des rapports d'aspect $p = 3$ et $p = \infty$ et (b) Dépendance du paramètre d'ordre en fonction du rapport d'aspect p , pour $\dot{\gamma}/\Omega = 5$. Figures extraites de [187].

Chaque solution de nanobâtonnets va donc avoir des variations de paramètre d'ordre avec le taux de cisaillement propre à la taille des nanobâtonnets ou à la viscosité. Ces études supposent que les solutions sont infiniment diluées en particules, ce qui n'est pas le cas expérimentalement, on s'attend donc à ce que la concentration en nanoparticules ait aussi une influence sur l'évolution du paramètre d'ordre en fonction du taux de cisaillement (ce point est rediscuté avec plus de détails dans la partie 4.4.3). Ainsi, il faut réaliser une courbe de calibration pour connaître le lien entre le paramètre d'ordre déterminé par les mesures de luminescence polarisée et le taux de cisaillement que nous voulons déterminer.

4.3.3. Réalisation de la courbe de calibration $S=f(\dot{\gamma})$

Le canal microfluidique et la solution de nanobâtonnets utilisés dans cette section sont identiques à ceux utilisés dans la partie précédente 4.2.

Méthode expérimentale

Nous avons voulu réaliser la courbe de calibration in situ, c'est-à-dire avec le même montage que celui permettant les mesures de paramètre d'ordre dans les canaux microfluidiques décrit dans la partie précédente. Cela permet de réaliser dans la foulée la courbe de calibration puis dans la continuité les images de paramètre d'ordre permettant d'estimer le taux de cisaillement.

Pour cela, d'une part, des mesures de paramètre d'ordre sont réalisées et, d'autre part, les valeurs théoriques du taux de cisaillement attendu d'une section droite sont calculées. La moyenne du taux de cisaillement sur l'épaisseur d'un canal de section carrée est [189].

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{WH^2} \times 1,19 \quad (\text{IV.42})$$

où Q est le débit de l'écoulement (m^3/s), W la largeur (m) et H la hauteur du canal (m).

Il faut ensuite calculer le paramètre d'ordre moyen dans une section du canal lors de l'écoulement à un débit donné. Nous avons dans ce but choisi d'utiliser une méthode basée sur des mesures de luminescence polarisée dans une section verticale du canal.

Pour cela, un balayage suivant l'épaisseur (axe X) est réalisé en enregistrant la luminescence le long d'une ligne suivant Y [Figure IV-14]. On obtient ainsi une image de luminescence de la section transverse en enregistrant la luminescence tous les $1\mu\text{m}$ selon l'axe X [Figure IV-18]. Les bords du canal ne sont pas abrupts et le PDMS est légèrement diffusant (comme discuté plus haut), l'image de luminescence de la section transverse définit donc un contour flou sur le haut et le bas du canal.

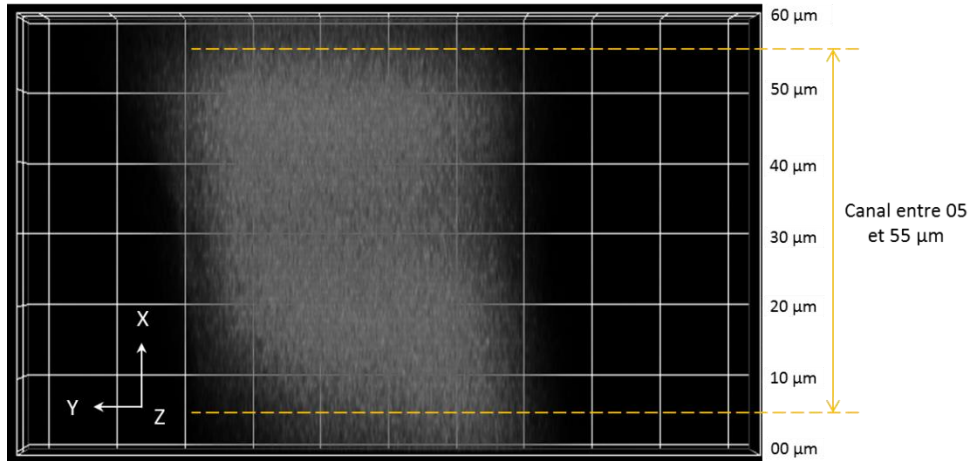


Figure IV-18. Image de luminescence d'une section transverse d'un canal 50*50 µm, polarisation parallèle à l'écoulement, de débit 0.030 µL/min (1024*64 pixels, 0,5 image/s, moyenne sur 8 images, 1 pixel = 104 nm) Les bordures du canal n'apparaissent pas de façon nette, ce qui entraîne des erreurs dans le calcul du paramètre d'ordre.

La section verticale obtenue est ensuite introduite dans le script Matlab pour calculer le paramètre d'ordre, comme dans la partie précédente, par la méthode non-ratiométrique. Un paramètre d'ordre moyen sur la section transverse entière peut ainsi être estimé.

Réalisation de la courbe

Le paramètre d'ordre est enregistré pour des débits entre 0,001 µL/min et 0,300 µL/min, donc des taux de cisaillement moyens sur la section entre $0,95 \text{ s}^{-1}$ et 283 s^{-1} pour une section de canal 50*50 µm (Eq. (IV.42)). Les données sont tracées sur la Figure IV-19(a).

Pour pouvoir utiliser cette courbe de calibration pour déterminer le taux de cisaillement à partir des images de luminescence polarisée, il faut avoir une équation de la fonction de $\dot{\gamma} = f(S)$, puisque c'est le paramètre d'ordre qui est mesuré expérimentalement et le taux de cisaillement qui est recherché. Pour cela, les points expérimentaux sont ajustés par une équation explicite, choisie telle que R^2 soit le plus élevé possible [Figure IV-19(b)]. L'équation obtenue nous donne la relation suivante

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} = & -5.07886 + 3.62754 * 10^{-13} * \exp\left(\frac{S}{0.02024}\right) + 2.05575 * \exp\left(\frac{S}{0.13761}\right) + 0.33628 \\ & * \exp\left(\frac{S}{0.13725}\right) \\ \dot{\gamma} = & -5.1 + 3.6 * 10^{-13} * \exp\left(\frac{S}{0.020}\right) + 2.1 * \exp\left(\frac{S}{0.14}\right) + 0.34 * \exp\left(\frac{S}{0.14}\right) \end{aligned} \quad (\text{IV.43})$$

Le terme en 10^{-13} est à conserver car il influence la forme de la courbe pour des paramètres d'ordre supérieurs à 0,6, en revanche le nombre de chiffres significatifs peut être réduit à 2 car la forme de la fonction est identique avec 2 ou 4 chiffres significatifs. Cette équation est finalement intégrée dans le script Matlab et permet de tracer la cartographie du taux de cisaillement à partir de celle du paramètre d'ordre.

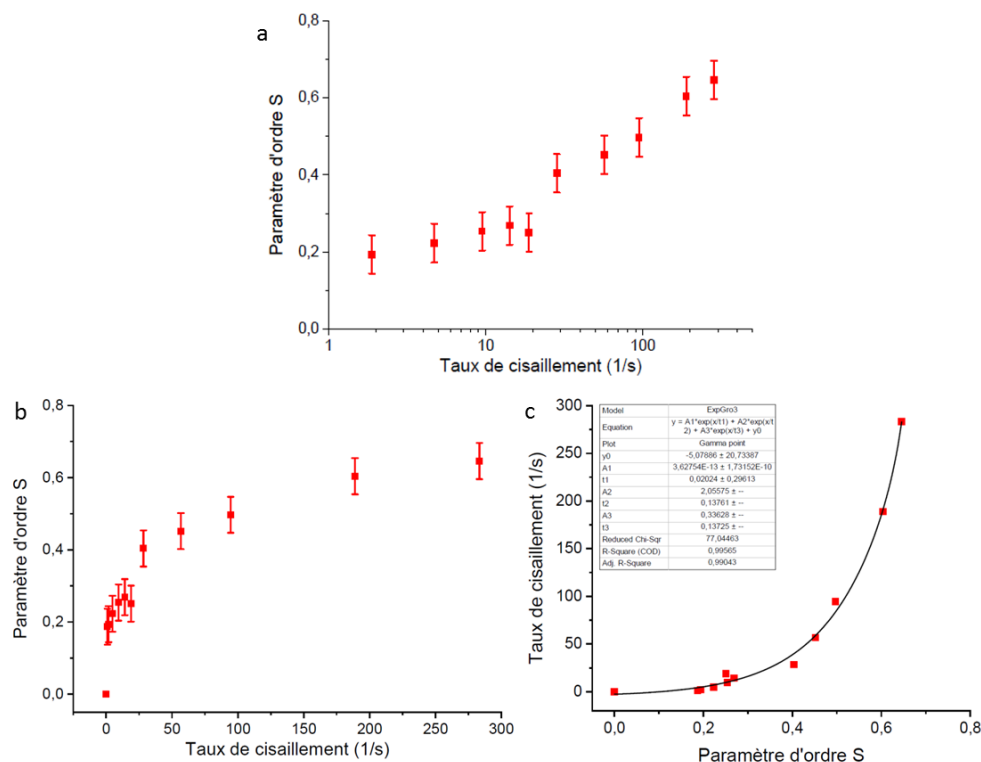


Figure IV-19. (a) Points expérimentaux du paramètre d'ordre en fonction du taux de cisaillement et (b) Courbe ajustée pour obtenir une équation du taux de cisaillement en fonction du paramètre d'ordre.

Les erreurs sur les mesures de S dans les sections transverses (contours flous) entraînent des erreurs sur l'ajustement de la courbe expérimentale, l'équation explicite obtenue après ajustement ne colle pas parfaitement aux valeurs expérimentales.

Discussions sur la précision de la méthode

Les résultats mettent en évidence les imprécisions liées à la réalisation de la courbe de calibration. La technique choisie, d'enregistrer la luminescence de sections transverses de l'écoulement pour des débits variables présente l'avantage d'être réalisée sur exactement le même montage que celui qui permet de cartographier le paramètre d'ordre. En revanche, la non netteté des bords du canal, discutée précédemment, entraîne des imprécisions sur les mesures de S , et donc sur la courbe de calibration. Ces imprécisions se transmettent aux valeurs du taux de cisaillement finalement calculé via l'ajustement de l'équation expérimentale.

D'autres méthodes pourraient être utilisées pour réaliser la courbe de calibration, chacune présentant des avantages mais aussi des inconvénients.

- La courbe de calibration pourrait être réalisée par des mesures de biréfringence de la solution de nanobâtonnets, comme déjà réalisé au laboratoire [181]. Cette méthode repose sur la mesure du retard optique Δn pour différents débits, qui est directement proportionnel à S . En travaillant avec un champ large, il est possible de sonder la biréfringence sur l'épaisseur du canal, et d'obtenir un paramètre d'ordre moyen sur la section transverse. L'équation (IV.43) est utilisée pour associer les couples $(\dot{\gamma}, S)$. Cette méthode présente l'inconvénient de devoir être réalisée sur un montage différent de celui nécessaire aux mesures de luminescence polarisée, c'est pourquoi nous n'avons pas choisi de l'utiliser.
- Une autre méthode peut être imaginée à partir du même montage de luminescence polarisée, à ceci près qu'au lieu de sonder la section transverse, on enregistrerait une section horizontale à mi-hauteur du canal. A cette hauteur et à condition de se situer loin des obstacles qui perturbent l'écoulement, le profil de vitesse et donc du taux de cisaillement sont connus théoriquement, puisque l'écoulement est dans une configuration dite de Poiseuille. En enregistrant la luminescence polarisée de la solution et en calculant S comme dans la partie 4.2, il devrait être possible de remonter aux couples $(\dot{\gamma}, S)$. Cette méthode est bien « in-situ », mais elle présente l'inconvénient de devoir connaître avec précision l'altitude du scan et de calculer le profil linéaire attendu pour $\dot{\gamma}$.

L'investigation de la précision de ces méthodes devra faire partie de la continuité du projet pour améliorer la précision sur les calculs du taux de cisaillement.

4.3.4. Cartographie du taux de cisaillement autour d'un obstacle

Une fois les équations et la valeur du coefficient de diffusion rotationnelle obtenues pour la solution de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (20%) à une fraction volumique en nanobâtonnets de 1,25%, une cartographie du taux de cisaillement de $\dot{\gamma}$ peut être réalisée [Figure IV-20].

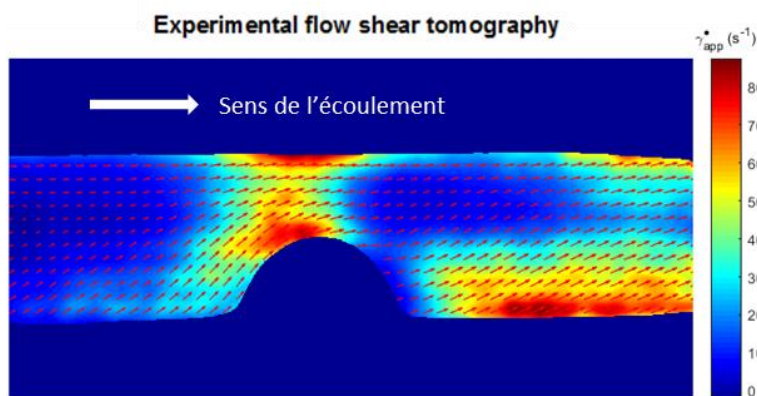


Figure IV-20. Cartographie du taux de cisaillement dans un écoulement à 0,010 µL/min dans un canal 50*50 µm, autour d'un obstacle de rayon 25 µm (solution de nanobâtonnets frac. vol. 1,25 % - E1). Le masque utilisé est celui de la Figure IV-16(b).

L'image finale obtenue met en évidence une asymétrie de l'écoulement autour de l'obstacle, déjà visible sur la cartographie du paramètre d'ordre [Figure IV-16(d)]. A la fois les valeurs de $\dot{\gamma}$ ainsi

que les directions des vecteurs directeurs $\vec{n}$ sondés (flèches rouges) sont asymétriques par rapport à la constriction. On observe également des orientations de nanobâtonnets en aval de l'obstacle, le long des parois.

4.3.5. Comparaison aux résultats précédents et discussion

Les résultats expérimentaux montrés ici [181] ont été réalisés par mesures de luminescence polarisée sur un montage de microscopie confocale à l'institut Van't Hoff, de l'université d'Amsterdam, en collaboration avec le groupe de Fred Brouwer. Les canaux microfluidiques ont été réalisés en collaboration avec le groupe de Charles Baroud du laboratoire d'hydrodynamique (LadHyx) de l'Ecole polytechnique.

Ce profil asymétrique du taux de cisaillement obtenu avait déjà été observé expérimentalement pour une solution de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ dans l'éthylène glycol (frac. vol. 1 %) en écoulement dans un canal microfluidique identique [Figure IV-21]. La courbe de calibration et le coefficient de diffusion rotationnelle Ω de cette solution ont été déterminés par analyse de la biréfringence.

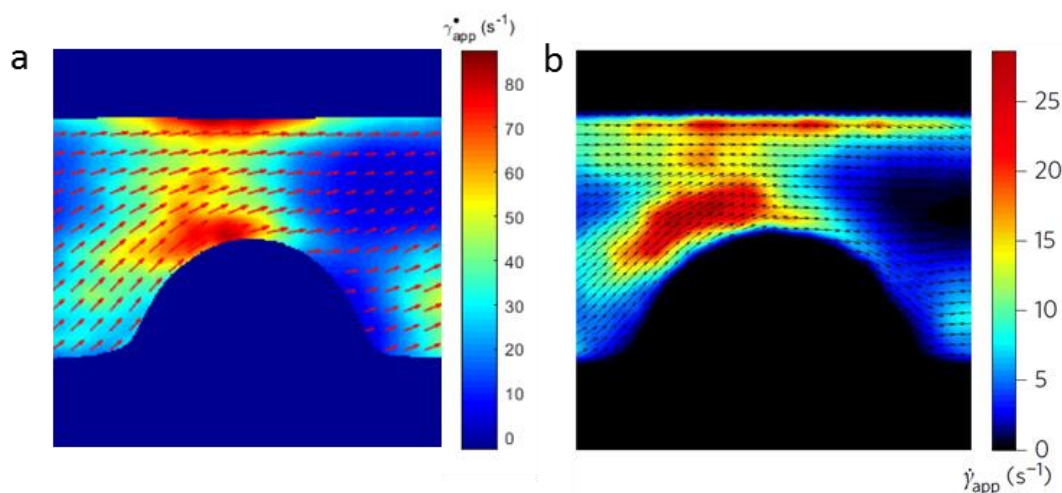


Figure IV-21. Cartographies du taux de cisaillement obtenues (a) au laboratoire et (b) à l'Institut Van't Hoff pour des écoulements de 0,010 $\mu\text{L}/\text{min}$, dans un canal de 50*50 μm . Figure (b) extraite de [181].

Les deux profils sont similaires, on retrouve une augmentation du taux de cisaillement en amont de l'obstacle, et un taux de cisaillement quasi nul juste après l'obstacle. De même, les orientations des nanobâtonnets, indiquées par des flèches sur la figure, sont globalement semblables autour de l'obstacle. Sur la Figure IV-21(b) les flèches du bord supérieur indiquent que les nanobâtonnets ne sont pas alignés avec le bord supérieur mais légèrement orientés vers l'intérieur du canal, alors que sur la Figure IV-21(a) la tendance est plutôt opposée. La densité du réseau de flèches est plus faible sur la Figure IV-21(a) que la Figure IV-21(b). Le choix du masque et la faible densité du réseau de flèches représentées sur la Figure IV-21(a) peuvent être à l'origine de ces différences d'orientation. Cette question devra être éclaircie dans la suite du projet.

Les valeurs du taux de cisaillement sont trois fois plus élevées dans la mesure réalisée au laboratoire que celles obtenues précédemment à ce travail.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces variations de taux de cisaillement.

- Le premier est lié aux erreurs de mesures sur la courbe de calibration, qui se répercutent sur les valeurs de taux de cisaillement. Le principal axe d'amélioration de ce montage expérimental consiste à augmenter la précision de la courbe de calibration, comme discuté plus haut.
- Les solutions utilisées pour ces deux images n'ont pas strictement les mêmes concentrations en nanobâtonnets. La solution utilisée à l'Institut Van't Hoff a une fraction volumique en nanobâtonnets de $\sim 1\%$, alors que celle utilisée pour reproduire les expériences au laboratoire sont plus concentrées, la fraction volumique étant de $1,25\%$. Cette solution a plus de chance de contenir des petits amas de nanobâtonnets en phase nématique qui interagissent entre eux, ce qui peut induire des variations sur leur comportement dans l'écoulement.
- Enfin, dans les deux expériences, les mesures ont été effectuées dans le plan à mi-hauteur du canal, pour s'assurer que les bâtonnets étaient dans le plan de mesure ($\varphi' = 90^\circ$). Un écart à cette position peut être à l'origine de variations sur le paramètre d'ordre mesuré et donc sur les valeurs du taux de cisaillement.

Enfin, comme présenté et discuté dans les parties précédentes de ce chapitre, le calcul du paramètre d'ordre pour la méthode non-ratiométrique repose sur des différences d'intensités de luminescence polarisée via l'équation (IV.28). Si la raie sondée a un degré de polarisation faible, et que les images enregistrées dans les directions orthogonales ont des intensités proches, le calcul de leur différence entraînera une intensité résultante très faible, et sur laquelle le bruit sera plus impactant. Pour éviter ce biais, il est donc recommandé de sonder des raies dont la luminescence présente un fort taux de polarisation. La limite du DP à partir duquel les calculs entraînent une image bruitée n'est cependant pas identifiée à ce stade de l'étude.

Indépendamment des précisions sur les valeurs de taux de cisaillement obtenues, les profils enregistrés pour des courbes de calibrations obtenues par deux méthodes différentes sont tous les deux asymétriques par rapport à l'obstacle [Figure IV-21]. La discussion autour de cette asymétrie est l'objet de la partie qui suit.

4.4. Interprétation hydrodynamique des cartographies d'écoulements

Cette section a été réalisée en collaboration avec Gabriel Amselem, Sébastien Michelin et Charles Baroud du laboratoire d'hydrodynamique de l'Ecole polytechnique (LadHyx).

Une fois les cartographies obtenues, nous avons cherché à comprendre la forme du profil observé autour de l'obstacle. Dans un canal microfluidique aussi petit et des débits d'écoulement aussi faibles que $0,010 \mu\text{L}/\text{min}$, l'écoulement devrait être symétrique par rapport à l'obstacle, ce qui n'est pas observé.

Pour comprendre nos observations, l'idée a d'abord été de vérifier, théoriquement puis expérimentalement que l'écoulement attendu était symétrique par rapport à l'obstacle. Ensuite, il a fallu identifier l'origine de l'asymétrie sur les cartographies obtenues par luminescence polarisée.

4.4.1. Mise en évidence des différences entre cartographie expérimentale et taux de cisaillement attendu dans l'écoulement

Compte tenu de la géométrie du canal et des paramètres de l'écoulement, ce dernier est théoriquement dans un régime laminaire puisque le nombre de Reynolds $\text{Re} = \rho V L / \eta \sim 2 \cdot 10^{-7}$ est très inférieur à 1, où V est la vitesse caractéristique de l'écoulement ($V \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ pour un débit de $0,010 \mu\text{L}/\text{min}$), L la longueur caractéristique ($L \sim 50 \mu\text{m}$), η la viscosité dynamique de la solution ($\eta \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa.s}$ pour de l'éthylène glycol pur) et ρ la masse volumique de la solution ($\rho \sim 1 \text{ g/mL}$, calculée en faisant sécher la solution de nanobâtonnets). Dans un régime laminaire, l'écoulement est non turbulent et stationnaire et doit être symétrique par rapport à une perturbation telle qu'un obstacle. Le profil de vitesse dans ce type d'écoulement - dit de Poiseuille - est parabolique, ce qui entraîne que le taux de cisaillement, défini comme le gradient de la vitesse, est linéaire entre le centre du canal où il est nul et les bords, où il est maximal [Figure IV-22].



Figure IV-22. Profils de la vitesse et du taux de cisaillement dans un écoulement de Poiseuille à 2D. Figure extraite de [181].

Les profils du taux de cisaillement de part et d'autre d'un obstacle obtenus expérimentalement par luminescence polarisée [Figure IV-21] montrent une asymétrie qui ne correspond donc pas à priori au profil attendu pour ce type d'écoulement. Plusieurs effets pourraient être à l'origine de cette asymétrie.

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier que l'écoulement était bien en régime laminaire, et donc que le profil asymétrique mesuré expérimentalement n'était pas le profil attendu théoriquement. Pour cela, nous avons vérifié les profils du taux de cisaillement par Particle Imaging Velocimetry (PIV) et des trajectoires de particules par Particle Tracking Velocimetry (PTV). Nous avons ensuite discuté des différents mécanismes qui pouvant désorganiser les nanobâtonnets lorsqu'ils franchissent l'obstacle. En particulier nous avons sondé le rôle de la viscosité et nous avons pris en compte la diffusion rotationnelle des bâtonnets, qui tend à désorganiser les nanobâtonnets quand le taux de cisaillement lui favorise leur alignement sur les lignes de courant.

4.4.2. Caractérisations expérimentales de l'écoulement

Les travaux de cette sous-partie ont été réalisés au LadHyx avec Gabriel Amselem.

Pour vérifier que l'écoulement est bien dans un régime laminaire, des caractérisations expérimentales de l'écoulement ont été réalisées, par des techniques de PIV et PTV.

Détermination expérimentale du cisaillement et vitesse dans l'écoulement

Une première caractérisation de l'écoulement a été faite par une technique de PIV. Cette technique consiste à injecter des objets dans un écoulement pour suivre leur déplacement par caméra ultra rapide.

Des billes de polystyrènes de $0,5\ \mu\text{m}$ de diamètre sont ajoutées dans la solution de nanobâtonnets utilisée pour les expériences de luminescence polarisée à Amsterdam (solution J35, frac. vol. 1 %). L'utilisation d'un programme de traitement de PIV sur le logiciel Matlab (voir en annexe p. 183 pour les détails) permet de tracer le profil des taux de cisaillement et des directions de l'écoulement de la solution des nanobâtonnets. Les notations sont telles que U est la vitesse horizontale selon x ($\mu\text{m/s}$) et V la vitesse verticale selon y ($\mu\text{m/s}$). L'écoulement va de haut en bas (selon y) [Figure IV-23(a)].

Les profils de cisaillements obtenus par PIV ne présentent quasiment pas d'asymétrie par rapport à l'obstacle contrairement aux profils obtenus par luminescence polarisée. [Figure IV-23(b)]. De même, les lignes de vitesse repérées par des flèches sur la Figure IV-23(c) suivent l'obstacle en aval, alors que les flèches issues du calcul par luminescence polarisée sont désorganisées en aval de l'obstacle. Pour confirmer ces observations, des suivis de trajectoires de billes ont aussi été réalisés.

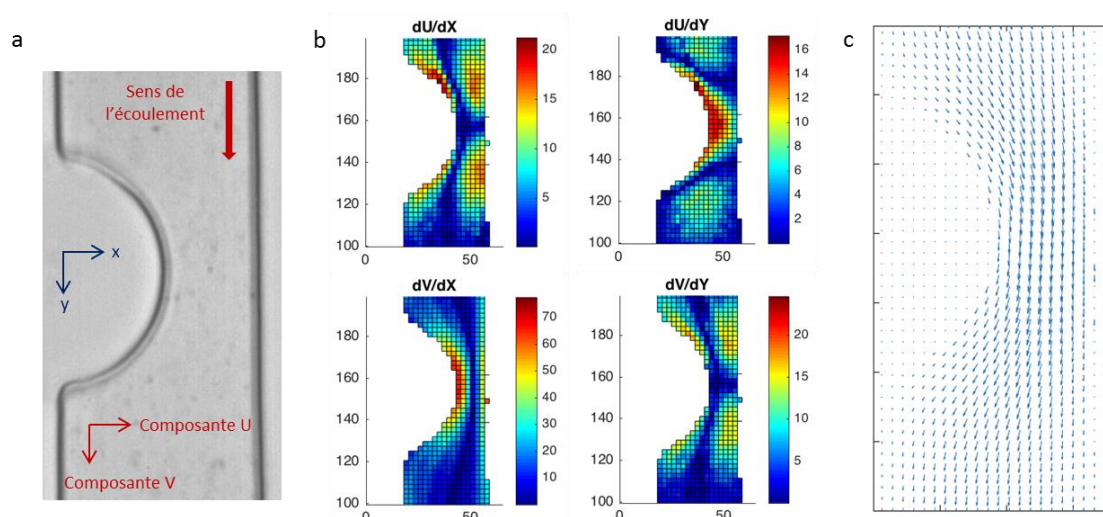


Figure IV-23. (a) Image de l'écoulement dans un canal $50 \times 50 \mu\text{m}$ d'une solution de nanobâtonnets de LaPO_4 dans l'éthylène glycol (frac. vol. 1 %) avec des billes (frac. vol. 0,05% - J35). Débit de $0,010 \mu\text{L/min}$, objectif 60x. (b) Résultats par analyse PIV des profils de taux de cisaillement et (c) des lignes de vitesse.

Détermination expérimentale des trajectoires de billes dans l'écoulement

Pour vérifier le caractère laminaire ou turbulent de l'écoulement, la technique de PTV (Particle Tracking Velocity) est également utilisée, dans les mêmes canaux que précédemment. Cette fois encore, des billes de polystyrène de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre sont introduites dans la solution de nanobâtonnets utilisées pour la cartographie de la Figure IV-21(b) et pour la PIV, avec une fraction volumique en bâtonnets de 1 % et une fraction volumique en billes de 0,001 %, pour suivre les billes individuellement dans le canal.

La PTV consiste ensuite à filmer les billes dans l'écoulement, puis grâce à des logiciels dédiés, à tracer les trajectoires des billes par autocorrélation des images.

Le tracé des trajectoires des billes se fait avec le logiciel Fiji-ImageJ (accès libre). Un film de plusieurs milliers d'images est moyenné et soustrait à sa moyenne, puis le contraste est ajusté pour que les billes ou amas de billes apparaissent en blanc [Figure IV-24(a) et (b)]. Le module « Trackmate » [190] est ensuite utilisé pour suivre les trajectoires des billes d'une image à une autre. L'analyse sur l'ensemble des images du film permet de tracer les trajectoires des billes dans le canal [Figure IV-24(c)].

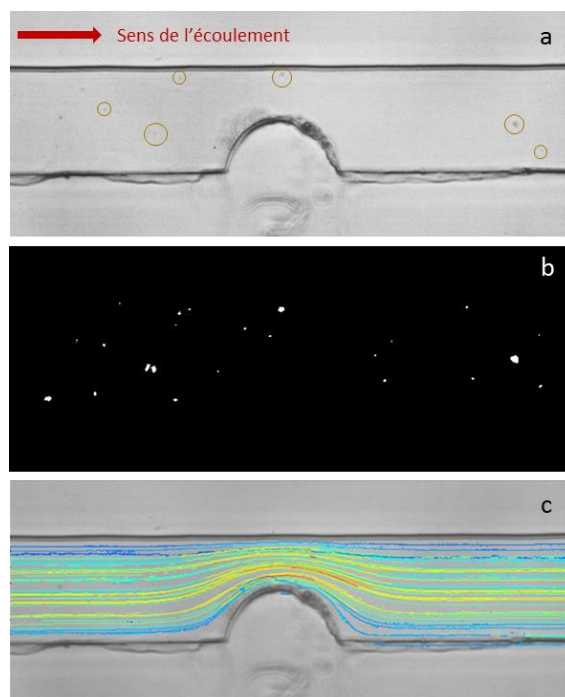


Figure IV-24. Etapes de la technique PTV sur un canal microfluidique $50 \times 50 \mu\text{m}$, avec une solution de nanobâtonnets de LaPO_4 dans l'éthylène glycol (frac. vol. 1 % - J35) avec des billes (frac. vol. 0,001%). Débit de $0,010 \mu\text{L}/\text{min}$. Les trajectoires obtenues avec le plugin "TrackMate" [190], elles ne sont pas toutes tracées pour conserver la clarté de la figure.

Les trajectoires obtenues sur plusieurs films de plusieurs milliers d'images chacun sont toutes identiques. Les couleurs représentent une estimation de la vitesse des particules, les trajectoires bleues correspondent à des vitesses moins élevées que les trajectoires rouges. On retrouve ainsi que les billes au bord du canal ont des vitesses plus faibles que celles au centre, puisqu'elles sont freinées par le cisaillement sur les parois ; et qu'au passage de l'obstacle, les vitesses des billes augmentent puisque le débit de l'écoulement est constant mais la section du canal se réduit. Ces trajectoires, typiques d'un flux parfaitement laminaire, montrent que l'écoulement est tel que prédit théoriquement, et ne présente pas l'asymétrie observée sur les profils issus des mesures de luminescence polarisée.

Conclusions

Les expériences de PIV et de PTV dans les conditions identiques (même solution, même canal, débit de $0,010 \mu\text{L}/\text{min}$) à l'exception de l'insertion des billes montrent que le profil de l'écoulement est totalement symétrique par rapport à l'obstacle, et ne correspond pas au profil obtenu à partir des mesures de luminescence polarisée.

L'asymétrie observée du taux de cisaillement provient donc de la mesure basée sur la luminescence des nanobâtonnets et non pas de l'écoulement.

4.4.3. Identification de l'origine de l'asymétrie

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de l'asymétrie observée sur les profils des taux de cisaillement et des directions des nanobâtonnets. Cette dernière ne provenant pas de l'écoulement, on peut imaginer qu'elle trouve son origine dans

- La technique de calculs à partir de la luminescence polarisée, qui comporte des erreurs,
- Les nanobâtonnets qui ne suivent pas l'écoulement

Validité de la technique par mesures de luminescence polarisée

Une observation du même écoulement que celui des cartographies de la Figure IV-21 mais en lumière blanche et entre polariseur et analyseur croisés permet de suivre l'orientation des nanobâtonnets de LaPO_4 autour de l'obstacle. Ces derniers sont anisotropes donc leur orientation par cisaillement introduit une biréfringence de la solution détectée entre polariseur et analyseur croisés. La suspension de bâtonnets orientés à 45 degrés de l'analyseur et du polariseur va transmettre la lumière, alors que s'ils sont alignés avec l'axe du polariseur ou de l'analyseur (ou s'ils sont désorientés) aucune lumière n'est transmise.

Le suivi de la lumière transmise entre polariseur et analyseur croisés pour des écoulements à différents débits autour des obstacles montre que des nanobâtonnets sont alignés à 45 degrés du canal lors de leur approche sur l'obstacle, puisque le polariseur et l'analyseur sont placés parallèlement et perpendiculairement au canal [Figure IV-25]. Cet alignement à l'amont de l'obstacle est d'autant plus fort que le débit est élevé. En revanche, après l'obstacle, l'intensité transmise est plus faible ce qui signifie que les nanobâtonnets ne sont plus orientés à 45 degrés des axes des polariseurs et analyseurs.. Ainsi, on retrouve une asymétrie dans l'orientation des nanobâtonnets avant et après l'obstacle similaire à celle mise en évidence par les images de luminescence polarisée de la Figure IV-21.

Les deux méthodes montrent le même comportement des bâtonnets, qui se désorganisent plus en aval de la constriction qu'en amont. La technique de détermination du paramètre d'ordre par des mesures de luminescence polarisée n'est donc pas en cause dans l'asymétrie du profil observée. Ce sont les nanobâtonnets qui ne suivent pas les lignes de courant après l'obstacle.

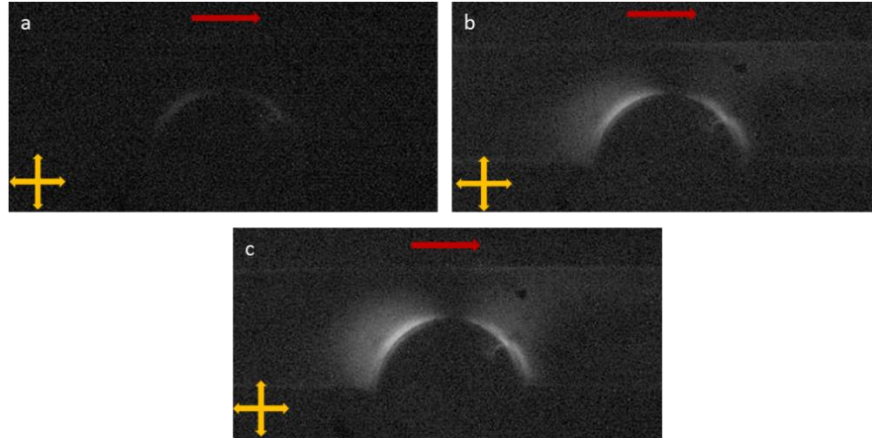


Figure IV-25. Images entre polariseurs croisés d'un canal microfluidique $50 \times 50 \mu\text{m}$, autour d'un obstacle de demi-sphère de $25 \mu\text{m}$ de rayon, pour des écoulements de débits (a) $0 \mu\text{L}/\text{min}$, (b) $0,010 \mu\text{L}/\text{min}$ et (c) $0,150 \mu\text{L}/\text{min}$ (c). La solution de nanobâtonnets est celle des expériences de luminescence polarisées (frac. vol. 1 % - J35).

Mise en évidence du rôle de la diffusion rotationnelle des nanobâtonnets

Pour comprendre l'origine de la non-réorganisation des bâtonnets après l'obstacle et le rôle de la viscosité de la solution, il faut s'intéresser aux forces mises en jeu dans l'écoulement et aux temps caractéristiques impliqués.

Les nanobâtonnets sont soumis à la fois au cisaillement qui tend à les aligner aux lignes de champ, et à la diffusion, qui tend à les désordonner. Cette diffusion est caractérisée par le coefficient de diffusion rotationnelle Ω présenté dans la partie précédente.

- Valeur de Ω théorique

Pour rappel, la définition théorique du coefficient de diffusion rotationnelle d'une suspension d'objets anisotropes est [187]

$$\Omega_{th} = \frac{3k_bT}{16\pi\eta_0 a^3} \left(-1 + 2 \ln \frac{2a}{b} \right) \quad (\text{IV.44})$$

L'application de cette équation avec $\eta_0 \sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa.s}$ (solution de nanobâtonnets de fraction volumique $\sim 1\%$ dans l'éthylène glycol) [181], $a = 75 \text{ nm}$ et $a/b = 15$ estimés sur les images MEB du chapitre II [Figure II-1] donne $\Omega_{th} = 57 \text{ s}^{-1}$.

- Valeur de Ω expérimental

Cette valeur issue du calcul peut être comparée à celle extraite des mesures expérimentales de la partie 4.3. Dans la littérature [187] [188], l'évolution de $\dot{\gamma}/\Omega = f(S)$ a été calculée numériquement pour un rapport d'aspect $p = 16$, proche du rapport d'aspect expérimental des nanobâtonnets. Cette courbe est représentée par les points verts sur la Figure IV-26. Or la courbe obtenue expérimentalement est $\dot{\gamma} = f(S)$ et non pas $\dot{\gamma}/\Omega = f(S)$. En comparant donc nos points expérimentaux à la courbe numérique pour le rapport d'aspect correspondant, nous pouvons estimer une valeur expérimentale du coefficient Ω [Figure IV-26].

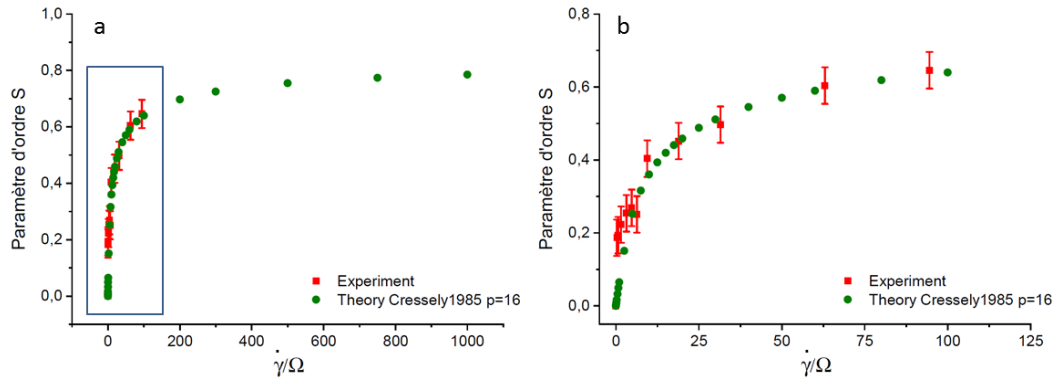


Figure IV-26. (a) Courbes de calibration du paramètre d'ordre en fonction de $\dot{\gamma}/\Omega$, expérimentale (rouge) et théorique (vert), pour un rapport d'aspect de nanobâtonnets de $p = 16$. (b) Courbes à bas $\dot{\gamma}/\Omega$. Les valeurs expérimentales coïncident à la courbe théorique pour $\Omega = 3,0 \text{ s}^{-1}$.

Les courbes expérimentales et numériques de la (a) Courbes de calibration du paramètre d'ordre en fonction de $\dot{\gamma}/\Omega$, expérimentale (rouge) et théorique (vert), pour un rapport d'aspect de nanobâtonnets de $p = 16$. (b) Courbes à bas $\dot{\gamma}/\Omega$. Les valeurs expérimentales coïncident à la courbe théorique pour $\Omega = 3,0 \text{ s}^{-1}$. Figure IV-26 coïncident pour un $\Omega_{\text{exp}} \sim 3 \text{ s}^{-1}$. Cependant, les barres d'erreurs sur les déterminations du paramètre d'ordre se propagent sur la détermination du Ω expérimental. Le tracé des points expérimentaux pour des valeurs variables de Ω_{exp} est réalisé sur la Figure IV-27, et permet d'estimer l'erreur sur $\Omega_{\text{exp}} = 3,0 \pm 1,2 \text{ s}^{-1}$. On peut aussi noter que la valeur calculée de $\Omega_{\text{th}} \sim 57 \text{ s}^{-1}$ ne coïncide pas du tout avec les valeurs attendues.

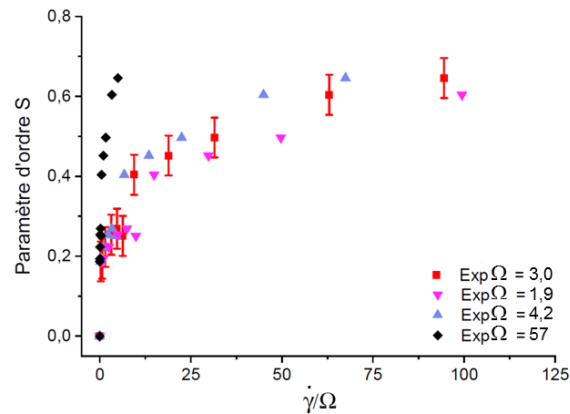


Figure IV-27. Courbes de calibration à bas $\dot{\gamma}/\Omega$ pour différentes valeurs de Ω_{exp} . $\Omega = 57$ correspond au Ω_{th} calculé à partir de la définition.

Il y a donc une différence d'un ordre de grandeur entre le $\Omega_{\text{th}} \sim 57 \text{ s}^{-1}$ et le $\Omega_{\text{exp}} \sim 3 \text{ s}^{-1}$. Cet écart peut être attribué à plusieurs effets

- La polydispersité des tailles des nanobâtonnets observée dans le chapitre II entraîne une erreur sur l'estimation du demi grand axe a et du rapport d'aspect a/b . Les valeurs utilisées pour calculer le Ω_{th} sont les valeurs moyennes des distributions. Or la dépendance de Ω_{th} au paramètre a étant au cube, une faible variation sur la valeur de a entrainera une large erreur sur Ω_{th} . La distribution de longueurs des nanobâtonnets entraîne donc une distribution sur les valeurs de Ω_{th} ($\Omega_{\text{th}} \sim 165 \text{ s}^{-1}$ pour des bâtonnets de 100 nm de long, et $\Omega_{\text{th}} \sim 9 \text{ s}^{-1}$ pour une longueur $2a = 300 \text{ nm}$).
- L'expression théorique de Ω est valable pour des particules en régime infiniment dilué, qui n'interagissent pas entre elles. Nos solutions de nanobâtonnets dans l'éthylène glycol ne sont pas en régime dilué (frac. vol. $\sim 1\%$) et se comportent même comme des cristaux liquides en phase nématique ou colonnaire, selon la concentration et la force ionique de la solution [123]. Ce comportement s'accompagne donc d'interactions entre particules, qui ne sont pas prises en compte dans le calcul de Ω_{th} .
- La viscosité de la suspension de nanobâtonnets étudiée intervient également dans l'expression du coefficient Ω_{th} , sous la forme d'une constante indépendante du cisaillement, la solution étant supposée newtonienne. Or, expérimentalement, il peut être observé qu'une suspension de nanobâtonnets dans l'éthylène glycol en phase gel ou nématique devient moins visqueuse lorsqu'elle est secouée à la main.

Une étude quantitative du comportement rhéologique d'une suspension de nanobâtonnets dans l'éthylène glycol (frac. vol. 1%) a été réalisée en mesurant la valeur de la viscosité pour des taux de cisaillement croissants.

Les mesures de la Figure IV-28 ont été réalisées par Heonjoo Ha et Christopher J. Ellison au « McKetta Department of Chemical Engineering » de l'Université du Texas à Austin.

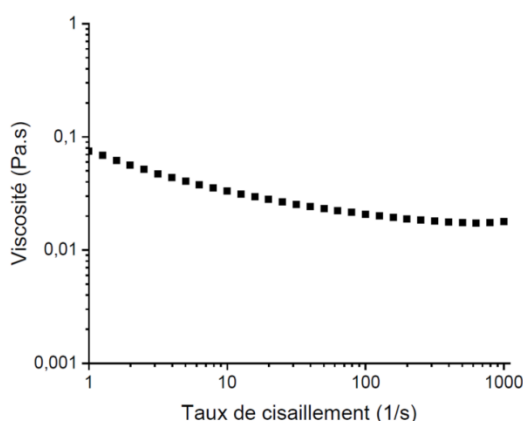


Figure IV-28. Dépendance de la viscosité d'une suspension de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ dans l'éthylène glycol (frac. vol. 1,0 %) avec le taux de cisaillement (température ambiante).

La décroissance de la viscosité de la suspension de nanobâtonnets avec l'augmentation du taux de cisaillement est synonyme d'un comportement de fluide rhéofluidifiant. La viscosité initiale est divisée par un facteur 3 à 4 lorsque le taux de cisaillement atteint les valeurs mesurées dans les

canaux microfluidiques de la Figure IV-21(a) et (b), ce qui augmente encore la valeur du Ω_{th} ($\Omega_{\text{th}} \sim 100$ pour une viscosité de 0,03 Pa.s ce qui correspond à un taux de cisaillement de 10 s^{-1}).

Le fait que le comportement rhéofluidifiant ne soit pas pris en compte dans l'expression théorique de Ω est une raison supplémentaire pour expliquer l'écart entre la valeur déterminée expérimentalement et celle issue de l'équation (IV.44).

- Rôle de Ω dans l'orientation des nanobâtonnets

Maintenant que nous avons estimé une valeur expérimentale pour Ω autour de 3 s^{-1} , nous pouvons revenir aux forces mises en jeu dans l'écoulement et comparer leurs effets.

A un débit de $0,010 \text{ }\mu\text{L/min}$, les nanobâtonnets passent au-dessus de l'écoulement en 1 seconde environ. Or $\Omega_{\text{exp}} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ en ordre de grandeur, donc le temps caractéristique sur lequel les nanobâtonnets subissent la diffusion qui tend à les faire tourner est aussi de l'ordre de 1 seconde. Le taux de cisaillement et la diffusion rotationnelle rentrent donc en compétition dans l'orientation des nanobâtonnets dans le canal.

Pour connaître le régime dans lequel sont les nanobâtonnets, et donc pour savoir s'ils vont s'aligner (advection $>$ diffusion) ou s'ils vont avoir tendance à se désorienter (advection $<$ diffusion), il faut calculer le rapport des temps caractéristiques du problème. On définit le nombre de Péclet comme le rapport du temps caractéristique de la diffusion rotationnelle $\tau_d = \Omega^{-1}$, et du temps caractéristique du cisaillement local $\tau_c = H/V$, où H est l'épaisseur du canal et V la vitesse de l'écoulement. Le nombre de Péclet s'écrit donc $\text{Pe} = V/(H\Omega)$, et compare les phénomènes d'advection et de diffusion que subissent les nanobâtonnets.

À petit nombre de Péclet, les nanobâtonnets s'alignent instantanément dans le courant et ne sont pas désorganisés. Pour des grands nombres de Péclet en revanche, la diffusion prend le pas sur l'advection, et l'orientation des bâtonnets n'est pas instantanée, et les particules réagissent moins rapidement à un changement d'orientation. Pour les écoulements étudiés jusqu'à présent, on avait $V = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} = 130 \text{ }\mu\text{m/s}$ (débit de $0,010 \text{ }\mu\text{L/min}$ dans une section $25 \times 50 \text{ }\mu\text{m}$), $H = 50 \text{ }\mu\text{m}$ et $\Omega_{\text{exp}} \sim 3 \text{ s}^{-1}$, soit un $\text{Pe} \sim 1$. Dans ce régime, la diffusion rotationnelle impacte donc l'orientation des bâtonnets, qui n'ont pas le temps de se-réorienter après avoir franchi l'obstacle.

4.4.4. Confirmation de l'origine de la dissymétrie par la simulation

Les travaux de simulation ont été réalisés au sein du LadHyx par Sébastien Michelin (Figure IV-29).

Une étude par simulation numérique en tenant compte du nombre de Péclet et de la désorientation des particules a été réalisée. La réorganisation des nanobâtonnets dans l'écoulement en solution diluée est mise en équation, en prenant en compte l'advection et la diffusion rotationnelle [181]. Le taux de cisaillement a été calculé pour des nombres de Péclet de 0,5 et de 5, et comparé à la cartographique théorique attendue pour l'écoulement en régime laminaire ainsi qu'à la

cartographie expérimentale de la Figure IV-21 (b). Les cartographies simulées numériquement reproduisent la cartographie expérimentale, ce qui confirme le rôle de la compétition entre l'advection et la diffusion rotationnelle dans l'orientation des nanobâtonnets.

Ces travaux de simulation mettent en évidence les limites à l'utilisation de la luminescence polarisée comme outil de mesure locale du taux de cisaillement. La simulation [Figure IV-29(a) et (b)] montre qu'il faut travailler dans un régime avec des nombres de Péclet inférieur à 1 pour obtenir une cartographie fiable du taux de cisaillement de l'écoulement.

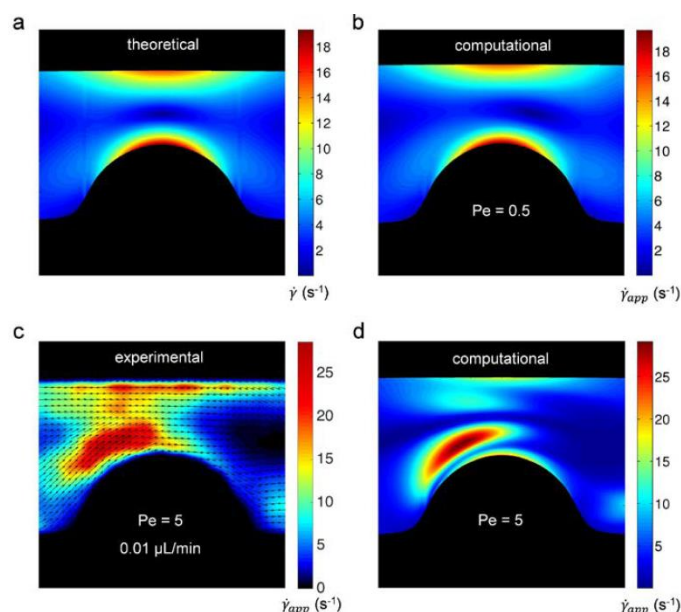


Figure IV-29. (a) Taux de cisaillement théorique (b) et (d) taux de cisaillement apparents obtenus après simulation de la dynamique d'orientation des nanobâtonnets, pour des nombres de Péclet (b) $Pe = 0,5$ et (d) $Pe = 5$ et (c) taux de cisaillement apparent expérimental, pour un nombre de $Pe \sim 5$. L'ensemble de ces cartographies correspond à un écoulement de $0,010 \mu\text{L/min}$ et une hauteur $H = 50 \mu\text{m}$. *Figure extraite de [181].*

4.4.5. Confrontation aux expériences

Nous avons voulu tester expérimentalement l'origine de la désorganisation des nanobâtonnets. Pour cela, un canal homothétique au canal précédent a été fabriqué, de dimensions $H = 100 \mu\text{m}$ et $W = 100 \mu\text{m}$. Il comporte les mêmes obstacles semi-circulaires.

En utilisant ce nouveau canal, et avec la solution précédente et le même débit de $0,010 \mu\text{L/min}$, la vitesse (débit/section) sera divisée par 4 et le nombre de Péclet sera divisé par 8. On espère ainsi passer dans le régime où la dynamique des nanobâtonnets est suffisante pour qu'ils suivent les lignes de courant, et que le taux de cisaillement apparent calculé à partir des images polarisées corresponde au taux de cisaillement réel de l'écoulement.

Pour vérifier rapidement si les nanobâtonnets sont moins désorganisés dans la canal homothétique, ce dernier est observé par biréfringence, entre polariseur et analyseur croisés, autour de plusieurs obstacles de tailles variables et sous plusieurs débits [Figure IV-30]. La solution observée est une solution de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (20 %) de fraction volumique

en nanobâtonnets dans l'éthylène glycol de 1,25 %. Les images sont obtenues après soustraction de l'image à vitesse nulle, pour exacerber le signal de biréfringence.

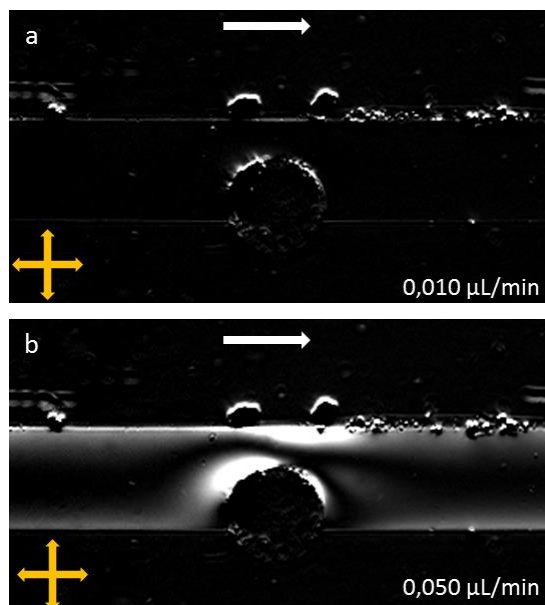


Figure IV-30. Images entre polariseurs croisés d'un canal microfluidique $100*100\ \mu\text{m}$, rempli d'une solution de nanobâtonnets dans de l'éthylène glycol (frac. vol. $\sim 1,25\%$ - E1) pour des écoulements de débits (a) $0,010\ \mu\text{L}/\text{min}$ et (b) $0,050\ \mu\text{L}/\text{min}$. L'obstacle de la figure fait $60\ \mu\text{m}$ de diamètre. Images obtenues après soustraction de l'image à vitesse nulle.

Les images pour le débit de $0,010\ \mu\text{L}/\text{min}$ ne montrent plus d'asymétrie autour des obstacles alors qu'elle est encore visible pour un débit de $0,050\ \mu\text{L}/\text{min}$, ce qui était attendu puisque le nombre de Péclet est multiplié par 5 par rapport au débit de $0,010\ \mu\text{L}/\text{min}$.

Ces expériences montrent qu'en augmentant les dimensions du canal, la dynamique de l'écoulement est modifiée et permet aux nanobâtonnets de mieux s'aligner sur les lignes de vitesses, contrairement au canal $50*50\ \mu\text{m}$. Avec la vitesse de $0,010\ \mu\text{L}/\text{min}$, on a $Pe \sim 0,1$, ce qui semble être la valeur à atteindre pour une cartographie réelle de l'écoulement. Sur la Figure IV-26(b), le nombre de Péclet est de $\sim 0,6$, et l'asymétrie est nettement visible, alors que la simulation prévoyait un profil symétrique pour $Pe \sim 0,5$. Les erreurs sur la détermination de Ω_{exp} et les hypothèses sur les équations issues de la simulation peuvent être à l'origine de cette non-conformité. Ces mesures de biréfringence montrent qu'expérimentalement, il faut travailler avec un nombre de $Pe \sim 0,1$ pour obtenir une image réelle de l'écoulement en utilisant les nanobâtonnets.

Sachant cela, la suite du travail consistera à tester ce canal $100*100\ \mu\text{m}$ sur le montage de luminescence polarisée, pour confirmer l'étude par biréfringence. Le nombre de Péclet limite en dessous duquel nous devons travailler pour obtenir une cartographie réelle du cisaillement pourra être ainsi raffiné.

4.4.6. Conclusions

L'origine de l'asymétrie observée sur les profils de taux de cisaillement et des lignes de vitesse lors de l'injection de solutions de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ dans des canaux microfluidiques de $50 \times 50 \mu\text{m}$ provient de la dynamique de réorientation des bâtonnets après une perturbation. Lors du passage de l'obstacle, ils se désorganisent du fait de la compétition entre l'advection, qui tend à les aligner sur les lignes de courant, et la diffusion rotationnelle, qui tend à relaxer cet alignement. La compétition entre ces deux phénomènes est quantifiée par un nombre adimensionné, le nombre de Péclet, défini comme le rapport de la vitesse de l'écoulement sur le produit de la hauteur du canal par le coefficient de diffusion rotationnelle de la solution. Si ce nombre est grand devant 1, la diffusion l'emporte sur l'advection, et l'orientation des bâtonnets est lente devant le temps nécessaire au franchissement de l'obstacle, ils ne suivent donc pas les lignes de courant. En revanche, si le nombre de Péclet est petit devant 1, leur dynamique de réorientation est plus rapide car dominée par l'advection ce qui leur permet de se réorienter suivant l'écoulement une fois la constriction franchie.

Cette interprétation est confortée par des simulations numériques qui, en tenant compte de cette compétition, reproduisent les cartographies des expériences dans les mêmes conditions d'écoulement. Les premiers tests expérimentaux sur un canal homothétique $100 \times 100 \mu\text{m}$ montrent une réduction de l'asymétrie, comme attendu.

Les calculs et les expériences ci-dessus mettent en évidence les limites à l'utilisation de la luminescence polarisée comme sondes du taux de cisaillement. D'après les expériences réalisées, il faut $Pe \sim 0,1$ pour se placer dans un régime où les nanobâtonnets suivent l'écoulement et donc pour mesurer le taux de cisaillement réel de l'écoulement. Ce régime peut être atteint en diminuant la longueur des bâtonnets ou en travaillant à régime dilué en particules, ce qui a pour effet de diminuer la viscosité mais aussi de réduire les interactions entre particules. Des études supplémentaires seront nécessaires pour identifier la fraction volumique en nanobâtonnets correspondant au régime dilué, pour ne pas non plus trop diluer la suspension au risque de ne plus observer un signal de luminescence suffisamment fort pour les mesures.

4.5. Conclusions

Une méthode a été développée au laboratoire PMC pour déterminer l'orientation à 3 dimensions d'un nano-objet individuel dopé par des ions lanthanides ou pour déterminer le paramètre d'ordre d'un ensemble de nanobâtonnets en solution à partir de mesures de luminescence polarisée de ces nanobâtonnets.

A cette fin, un montage expérimental de luminescence polarisée dans un canal microfluidique et un programme informatique pour automatiser les traitements d'images ont été développés. Les conditions d'utilisation du montage ont été discutées. Si les premières expériences réalisées en collaboration avec l'Institut Van't Hoff ont été reproduites qualitativement sur l'instrumentation du laboratoire, les valeurs du taux de cisaillement final obtenues sont différentes d'un facteur de quelques unités. La précision sur la détermination de la courbe de calibration doit être améliorée, car elle entraîne des erreurs sur le taux de cisaillement calculé. Pour cela, nous pourrions calculer le paramètre d'ordre sur des sections horizontales plutôt que verticales. De même, la résolution latérale des images de luminescence devrait pouvoir être optimisée et atteindre le micromètre. Pour l'améliorer, il faudra en premier lieu tester et changer l'objectif si ce dernier n'est pas corrigé pour travailler à 395 nm.

Indépendamment des performances de l'instrumentation, une asymétrie dans le taux de cisaillement apparent autour d'un obstacle a été observée, en contraste avec les prédictions théoriques. L'origine de cette asymétrie, obtenue par les mesures de luminescence polarisée, a été discutée. Dans les conditions des expériences, l'écoulement est en régime laminaire, et les lignes de courant sont symétriques par rapport aux obstacles. Ce sont les nanobâtonnets qui ne suivent pas ces lignes de courant une fois qu'ils ont passé le sommet de l'obstacle. Leur désorganisation est attribuée à une compétition entre l'advection causée par le cisaillement qui tend à aligner les bâtonnets et à la diffusion qui au contraire les désorganise. Cette compétition est mesurée par le nombre de Péclet, définit comme le rapport de la vitesse de l'écoulement sur le produit de la hauteur du canal par le coefficient de diffusion rotationnel Ω . Dans les écoulements étudiés par luminescence polarisée, ce nombre de Péclet est de l'ordre de ou supérieur à 1, c'est alors la diffusion rotationnelle qui domine. Cette explication est confirmée par des simulations numériques réalisées au sein du LadHyx, qui prennent en compte l'advection et la diffusion que subissent les nanobâtonnets et reproduisent parfaitement les profils obtenus expérimentalement par luminescence polarisée. Ces simulations et des expériences dans un canal de plus grandes dimensions montrent que pour obtenir le taux de cisaillement réel de l'écoulement, le système doit être en condition de bas Péclet, c'est-à-dire avec des nombres de Péclet de l'ordre de 0,1.

L'utilisation de la méthode de mesure du paramètre d'ordre et du taux de cisaillement par luminescence polarisée est donc limitée aux régimes bas Péclet pour obtenir une cartographie du cisaillement réel de l'écoulement. Pour travailler dans ces régimes, la solution la plus réaliste consiste à réduire le coefficient de diffusion rotationnelle des nanobâtonnets en diminuant leur taille, leur rapport d'aspect ou encore en diminuant la viscosité de la solution, en travaillant à de faibles fractions volumiques en nanobâtonnets, le « faible » restant encore à quantifier. A noter que ces changements de viscosité ou de concentrations en nanobâtonnets entraîneront le besoin de

faire une courbe de calibration de la nouvelle suspension, et que le risque à trop diluer la suspension sera de ne plus pouvoir distinguer le signal de luminescence du bruit.

Conclusions et perspectives

Dans cette étude consacrée à la luminescence polarisée de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, des aspects fondamentaux et appliqués se sont côtoyés. D'une part, l'étude s'est concentrée sur l'investigation de l'origine des spectres de luminescence et de luminescence polarisée ; et d'autre part, un exemple d'application de la luminescence polarisée de ces nanoobjets comme outil de mesure d'orientation a été mis en place et discuté.

Dans un premier temps, les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ en phase rhabdophane ont été synthétisés par voie hydrothermale, puis alignés par une méthode de blade-coating permettant de former des films compacts de nanobâtonnets orientés.

Ensuite, la transition de phase de la matrice hôte LaPO_4 a été déclenchée par traitement thermique des films, ce qui a permis d'observer la luminescence de la phase rhabdophane mais aussi de la phase monazite. Le suivi de la transition de phase par la luminescence et diffraction des rayons X (DRX) a montré que la luminescence se révèle être une sonde plus adaptée au suivi des modifications locales des sites émetteurs que la DRX qui suit la phase cristalline globale. Les suivis de transition de phase de nanobâtonnets individuels et agrégés par microscopie électronique à transmission ont mis en évidence une influence du frittage sur la transition.

Les spectres de luminescence des deux phases cristallines ont été comparés aux règles de sélection des transitions f-f attendues pour les symétries de chaque phase, et des raies satellites non prédites par la théorie sont observées. Pour la phase rhabdophane, ces raies satellites proviennent probablement d'une multiplicité des sites émetteurs, pouvant être issue de défauts cristallographiques ou de la déformation de la structure cristallographique par les molécules d'eau, qui transformeraient le réseau hexagonal en réseau monoclinique avec deux sites optiquement non équivalents. Pour la phase monoclinique des nanobâtonnets traités à haute température, les spectres de luminescence correspondent aux spectres enregistrés pour des poudres « massives » obtenues par synthèse par voie solide. L'origine des raies satellites n'est donc pas liée à la taille ou à la surface, ni même au mode de préparation par chimie douce. Des défauts locaux dus à l'insertion des ions Eu^{3+} ou une inhomogénéité de répartition des dopants pourraient être à l'origine d'une distorsion des sites émetteurs initiaux conduisant à des émissions distribuées ou supplémentaires.

Les spectres polarisés des deux polymorphes ont été observés, et les raies de la phase monazite sont nettement plus polarisées que celles de la phase rhabdophane. Pour les deux phases, les taux et les directions de polarisation sont différents d'une raie à une autre. Ces derniers sont également sensibles à leur environnement diélectrique, particulièrement pour la phase monazite, sans que cet effet ne soit encore compris.

Enfin, l'étude s'est tournée vers un aspect plus appliqué, en utilisant l'émission polarisée des nanobâtonnets en phase rhabdophane pour des mesures d'orientation. Les méthodes permettant de déterminer le paramètre d'ordre d'un ensemble de nanobâtonnets en solution à partir de leur luminescence polarisée ont été décrites. Puis, un montage expérimental dans un canal microfluidique et un programme informatique pour automatiser les traitements d'images ont été

développés. Les conditions d'utilisation du montage et sa résolution ont été discutées. Une image du paramètre d'ordre de la suspension de nanobâtonnets dans l'écoulement est obtenue puis étendue à la mesure du taux de cisaillement dans l'écoulement, grâce à une courbe de calibration reliant le paramètre d'ordre et le taux de cisaillement. La cartographie finale du taux de cisaillement montre une asymétrie dans l'écoulement, non prévue par la théorie hydrodynamique.

L'origine de cette asymétrie a été discutée et attribuée aux nanobâtonnets qui ne suivent pas les lignes de courant de l'écoulement une fois qu'ils ont franchi l'obstacle. Leur désorientation est imputée à une compétition entre l'advection causée par le cisaillement qui tend à aligner les bâtonnets et à la diffusion, qui au contraire les désorganise. Cette compétition est mesurée par le nombre de Péclet $= V/(H\Omega)$. Dans les écoulements cartographiés par luminescence polarisée, ce nombre de Péclet est de l'ordre de 1, et c'est la diffusion rotationnelle qui domine. Des simulations numériques et des expériences dans un canal de plus grandes dimensions montrent que pour obtenir le taux de cisaillement réel de l'écoulement, le système doit être dans un régime dont le nombre de Péclet est de l'ordre de 0,1. Pour travailler dans ce régime, il est possible de réduire le coefficient de diffusion rotationnelle des nanobâtonnets en diminuant leur taille ou en travaillant à de faibles fractions volumiques en nanobâtonnets pour tendre vers un comportement newtonien des suspensions. Le terme « faible » reste encore à quantifier car les interactions entre bâtonnets jouent aussi un rôle dans la valeur du coefficient de diffusion rotationnelle mesurée expérimentalement.

Certaines questions restent encore à résoudre après cette étude. D'un point de vue fondamental, l'effet du frittage sur la transition de phase est encore à explorer, puisque les expériences de microscopie électronique à transmission ont montré que la température de transition différait pour un bâtonnet unique ou pour des bâtonnets agrégés. Pour étudier cet effet, des mesures de luminescence de nanobâtonnets individuels sous traitement thermique seraient intéressantes, et permettraient de suivre l'évolution des symétries des sites émetteurs avec précision. Les origines des variations de degrés de polarisation avec la phase cristalline et au sein même d'une même transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sont encore à préciser, de même que les mécanismes à l'origine des effets diélectriques sur ces polarisations.

En ce qui concerne l'utilisation des nanobâtonnets pour la mesure d'orientation en canal microfluidique, le montage actuel présente encore des limites techniques. La résolution spatiale est limitée et doit être améliorée (correction d'aberrations chromatiques de l'objectif) de même que le montage qui doit encore être adapté pour utiliser les méthodes de calcul ratiométriques (suppression de la luminescence parasite). Ces améliorations techniques permettront de réduire les erreurs sur le calcul du taux de cisaillement. Des mesures de luminescence polarisée dans le canal $100 \times 100 \mu\text{m}$ ainsi que dans le canal $50 \times 50 \mu\text{m}$ mais avec une solution diluée pourront être réalisées, pour confirmer les interprétations hydrodynamiques et les régimes d'utilisation de la technique.

Les études de luminescence polarisée des deux polymorphes de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ ont mis en évidence que les taux de polarisation de la phase monoclinique étaient plus élevés que ceux de la phase rhabdophane. Les raies de luminescence sont aussi plus fines, et les épaulements moins présents. L'ensemble de ces caractéristiques font de la phase monoclinique un système prometteur pour les mesures d'orientation basées sur la luminescence polarisée. Cependant, l'utilisation microfluidique des nanobâtonnets de LaPO_4 dopés Eu^{3+} en phase monoclinique exige que ces nanocristaux soient synthétisables et dispersés en suspension sans agrégation, alors que dans cette étude ils n'ont été obtenus que sous forme de dépôt fritté. Un travail supplémentaire de synthèse est donc nécessaire. L'étude hydrodynamique des écoulements implique que le contrôle de la taille de ces nanobâtonnets en phase monazite devra être maîtrisé pour pouvoir travailler dans un régime hydrodynamique tel que $\text{Pe} < 1$.

En parallèle de ces observations sur la phase monoclinique, des spectres polarisés de la phase rhabdophane sur l'ensemble de la gamme d'émission de l' Eu^{3+} montrent que la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, au caractère DE présente des sous-transitions aux taux de polarisation plus élevés que ceux des raies des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$ [Figure Conclusion-1]. La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ n'a pas été étudiée dans cette étude car le nombre de sous-transitions attendues ($2J+1 = 9$) aurait compliqué les interprétations sur l'origine des raies de luminescence. Si des filtres optiques permettent de séparer les différentes raies de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, il devrait être possible d'utiliser cette transition combinée à la transition DM $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pour les mesures de luminescence polarisée par la méthode ratiométrique.

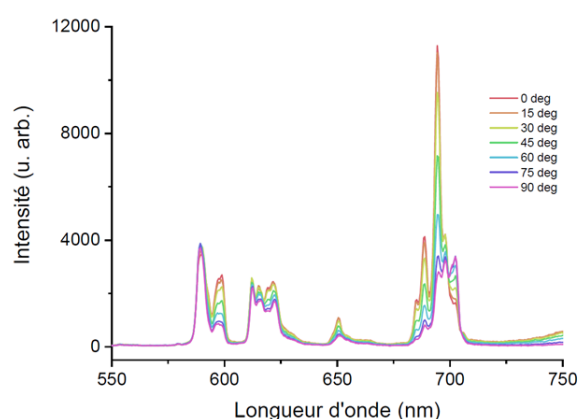


Figure Conclusion-1. Spectres d'émission polarisée d'un film de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%) avec un réseau de 150 l/mm ($\lambda_{\text{exc}} = 394,5 \text{ nm}$, 77K).

Cette étude fait partie d'un projet dont la réflexion a débuté il y a plusieurs années au laboratoire PMC. L'objectif à long terme est d'utiliser les mesures d'orientation pour la bioimagerie, pour suivre le mouvement de rotation d'objets ou pour caractériser localement des écoulements, pour lesquels peu de techniques sont disponibles dans la littérature. Ces travaux de thèse sont une première étape à cette finalité, mais encore beaucoup de points sont à étudier pour passer à une application en milieu biologique. Les prochaines grandes étapes du projet seront de stabiliser et disperser les nanobâtonnets dans un solvant identique au milieu biologique observé, donc de l'eau à pH contrôlé et avec des ions à forte concentration. Les ions europium devront être

remplacés par des ions lanthanides dont ni l'excitation ni l'émission ne sont dans le domaine UV, qui endommage les tissus. Les couples d'ions émettant par up-conversion seront à privilégier dans ce but. Enfin, des études de toxicité seront aussi à prévoir, pour s'assurer que les nanobâtonnets de nuisent pas au milieu sondé.

Références

- [1] S.H. Tolbert, A.P. Alivisatos, High-Pressure Structural Transformations in Semiconductor Nanocrystals, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46 (1995) 595-625.
- [2] A.P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271 (1996) 933-937.
- [3] V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, J.G. Tobin, Valence-Band Photoemission from a Quantum-Dot System, *Phys. Rev. Lett.*, 66 (1991) 2786-2789.
- [4] A.M. Smith, H.W. Duan, A.M. Mohs, S.M. Nie, Bioconjugated quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging, *Adv Drug Deliver Rev*, 60 (2008) 1226-1240.
- [5] B.O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi, (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 9463-9475.
- [6] X.H. Zhong, Y.Y. Feng, W. Knoll, M.Y. Han, Alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 13559-13563.
- [7] J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, in: P.H. Hänninen, H (Ed.) *Lanthanide Luminescence : Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer Berlin Heidelberg 2011, pp. 1-45.
- [8] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmuller, Factors governing the quality of aqueous CdTe nanocrystals: Calculations and experiment, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 19280-19284.
- [9] J.C. Boyer, F.C.J.M. van Veggel, Absolute quantum yield measurements of colloidal $NaYF_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$ upconverting nanoparticles, *Nanoscale*, 2 (2010) 1417-1419.
- [10] F. Auzel, Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids, *Chem Rev*, 104 (2004) 139-173.
- [11] F. Wang, X.G. Liu, Upconversion multicolor fine-tuning: Visible to near-infrared emission from lanthanide-doped $NaYF_4$ nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 5642-+.
- [12] D.E. Achatz, R.J. Meier, L.H. Fischer, O.S. Wolfbeis, Luminescent Sensing of Oxygen Using a Quenchable Probe and Upconverting Nanoparticles, *Angew Chem Int Edit*, 50 (2011) 260-263.
- [13] P.A. Franken, J.F. Ward, Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena, *Rev Mod Phys*, 35 (1963) 23-&.
- [14] B.E. Cohen, Biological Imaging Beyond Fluorescence, *Nature*, 467 (2010) 407-408.
- [15] D.N. Nikogosyan, *Nonlinear optical crystals : a complete survey*, Springer-Verlag New York, 2005.
- [16] C. Graf, W. Scharlt, K. Fischer, N. Hugenberg, M. Schmidt, Dye-labeled poly(organosiloxane) microgels with core-shell architecture, *Langmuir*, 15 (1999) 6170-6180.
- [17] H. Ow, D.R. Larson, M. Srivastava, B.A. Baird, W.W. Webb, U. Wiesner, Bright and Stable Core-Shell Fluorescent Silica Nanoparticles, *Nano Letters*, 5 (2005) 113-117.
- [18] A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. vonBorcyskowski, Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers, *Science*, 276 (1997) 2012-2014.

- [19] S.J. Yu, M.W. Kang, H.C. Chang, K.M. Chen, Y.C. Yu, Bright fluorescent nanodiamonds: No photobleaching and low cytotoxicity, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 17604-17605.
- [20] C.C. Fu, H.Y. Lee, K. Chen, T.S. Lim, H.Y. Wu, P.K. Lin, P.K. Wei, P.H. Tsao, H.C. Chang, W. Fann, Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers, *P Natl Acad Sci USA*, 104 (2007) 727-732.
- [21] O. Faklaris, V. Joshi, T. Irinopoulou, P. Tauc, M. Sennour, H. Girard, C. Gesset, J.C. Arnault, A. Thorel, J.P. Boudou, P.A. Curmi, F. Treussart, Photoluminescent Diamond Nanoparticles for Cell Labeling: Study of the Uptake Mechanism in Mammalian Cells, *Acs Nano*, 3 (2009) 3955-3962.
- [22] S.K. Sarkar, A. Bumb, X.F. Wu, K.A. Sochacki, P. Kellman, M.W. Brechbiel, K.C. Neuman, Wide-field in vivo background free imaging by selective magnetic modulation of nanodiamond fluorescence, *Biomed Opt Express*, 5 (2014) 1190-1202.
- [23] A. Kojima, M. Ikegami, K. Teshima, T. Miyasaka, Highly Luminescent Lead Bromide Perovskite Nanoparticles Synthesized with Porous Alumina Media, *Chem Lett*, 41 (2012) 397-399.
- [24] L.C. Schmidt, A. Pertegas, S. Gonzalez-Carrero, O. Malinkiewicz, S. Agouram, G.M. Espallargas, H.J. Bolink, R.E. Galian, J. Perez-Prieto, Nontemplate Synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 850-853.
- [25] S. Gonzalez-Carrero, R.E. Galian, J. Perez-Prieto, Maximizing the emissive properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles, *J Mater Chem A*, 3 (2015) 9187-9193.
- [26] M.D. Mason, G.M. Credo, K.D. Weston, S.K. Buratto, Luminescence of individual porous Si chromophores, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 5405-5408.
- [27] Y. Kanemitsu, Y. Fukunishi, T. Kushida, Decay dynamics of visible luminescence in amorphous silicon nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 211-213.
- [28] R.M. Sankaran, D. Holunga, R.C. Flagan, K.P. Giapis, Synthesis of blue luminescent Si nanoparticles using atmospheric-pressure microdischarges, *Nano Letters*, 5 (2005) 537-541.
- [29] D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwungi, S. Passemard, C. Kasparian, G. Clarke, M. Gerrmann, R. Le Dantec, Y. Mugnier, D. Rytz, D. Ciepielewski, C. Galez, S. Gerber-Lemaire, L. Juillerat-Jeanneret, L. Bonacina, J.P. Wolf, Harmonic Nanocrystals for Biolabeling: A Survey of Optical Properties and Biocompatibility, *Acs Nano*, 6 (2012) 2542-2549.
- [30] W.K. Bae, K. Char, H. Hur, S. Lee, Single-step synthesis of quantum dots with chemical composition gradients, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 531-539.
- [31] M.A. El-Sayed, Small is different: Shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals, *Accounts Chem Res*, 37 (2004) 326-333.
- [32] C.Z. Zhao, X.G. Kong, X.M. Liu, L.P. Tu, F. Wu, Y.L. Zhang, K. Liu, Q.H. Zeng, H. Zhang, Li⁺ ion doping: an approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanoparticles, *Nanoscale*, 5 (2013) 8084-8089.
- [33] Y. Shirasaki, G.J. Supran, M.G. Bawendi, V. Bulovic, Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies, *Nat Photonics*, 7 (2013) 13-23.
- [34] F. Zhang, H.Z. Zhong, C. Chen, X.G. Wu, X.M. Hu, H.L. Huang, J.B. Han, B.S. Zou, Y.P. Dong, Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology, *Acs Nano*, 9 (2015) 4533-4542.
- [35] K.E. Sapsford, T. Pons, I.L. Medintz, H. Mattoussi, Biosensing with luminescent semiconductor quantum dots, *Sensors-Basel*, 6 (2006) 925-953.

- [36] W.C.W. Chan, S.M. Nie, Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, *Science*, 281 (1998) 2016-2018.
- [37] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, 281 (1998) 2013-2016.
- [38] X. Brokmann, J.P. Hermier, G. Messin, P. Desbailles, J.P. Bouchaud, M. Dahan, Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals, *Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003).
- [39] A.M. Derfus, W.C.W. Chan, S.N. Bhatia, Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots, *Nano Letters*, 4 (2004) 11-18.
- [40] M. Green, E. Howman, Semiconductor quantum dots and free radical induced DNA nicking, *Chemical Communications*, (2005) 121-123.
- [41] J.K. Jaiswal, S.M. Simon, Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging, *Trends Cell Biol*, 14 (2004) 497-504.
- [42] X.H. Gao, Y.Y. Cui, R.M. Levenson, L.W.K. Chung, S.M. Nie, In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat Biotechnol*, 22 (2004) 969-976.
- [43] W.H. Di, J. Li, N. Shirahata, Y. Sakka, M.G. Willinger, N. Pinna, Photoluminescence, cytotoxicity and in vitro imaging of hexagonal terbium phosphate nanoparticles doped with europium, *Nanoscale*, 3 (2011) 1263-1269.
- [44] S. Lechevallier, P. Lecante, R. Mauricot, H. Dexpert, J. Dexpert-Ghys, H.K. Kong, G.L. Law, K.L. Wong, Gadolinium-Europium Carbonate Particles: Controlled Precipitation for Luminescent Biolabeling, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 6153-6161.
- [45] R. Weissleder, A clearer vision for in vivo imaging, *Nat Biotechnol*, 19 (2001) 316-317.
- [46] S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H.U. Gudel, Blue, green, and red upconversion emission from lanthanide-doped LuPO₄ and YbPO₄ nanocrystals in a transparent colloidal solution, *Angew Chem Int Edit*, 42 (2003) 3179-3182.
- [47] S.F. Lim, R. Riehn, W.S. Ryu, N. Khanarian, C.K. Tung, D. Tank, R.H. Austin, In vivo and scanning electron microscopy imaging of upconverting nanophosphors in *Caenorhabditis elegans*, *Nano Letters*, 6 (2006) 169-174.
- [48] D.K. Chatterjee, M.K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, Small Upconverting Fluorescent Nanoparticles for Biomedical Applications, *Small*, 6 (2010) 2781-2795.
- [49] S.W. Wu, G. Han, D.J. Milliron, S. Aloni, V. Altoe, D.V. Talapin, B.E. Cohen, P.J. Schuck, Non-blinking and photostable upconverted luminescence from single lanthanide-doped nanocrystals, *P Natl Acad Sci USA*, 106 (2009) 10917-10921.
- [50] J. Jung, M.A. Kim, J.H. Cho, S.J. Lee, I. Yang, J. Cho, S.K. Kim, C. Lee, J.K. Park, Europium-doped gadolinium sulfide nanoparticles as a dual-mode imaging agent for T-1-weighted MR and photoluminescence imaging, *Biomaterials*, 33 (2012) 5865-5874.
- [51] G. Goglio, G. Kaur, S.L.C. Pinho, N. Penin, A. Blandino, C.F.G.C. Geraldes, A. Garcia, M.H. Delville, Glycine-Nitrate Process for the Elaboration of Eu³⁺-Doped Gd₂O₃ Bimodal Nanoparticles for Biomedical Applications, *Eur J Inorg Chem*, (2015) 1243-1253.
- [52] A.V. Kachynski, A.N. Kuzmin, M. Nyk, I. Roy, P.N. Prasad, Zinc oxide nanocrystals for nonresonant nonlinear optical microscopy in biology and medicine, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 10721-10724.
- [53] L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, P. Villeval, J.F. Roch, Photostable second-harmonic generation from a single KTiOPO₄ nanocrystal for nonlinear microscopy, *Small*, 4 (2008) 1332-1336.
- [54] P. Pantazis, J. Maloney, D. Wu, S.E. Fraser, Second harmonic generating (SHG) nanoprobe for in vivo imaging, *P Natl Acad Sci USA*, 107 (2010) 14535-14540.

- [55] W.P. Dempsey, S.E. Fraser, P. Pantazis, SHG nanoprobe: Advancing harmonic imaging in biology, *Bioessays*, 34 (2012) 351-360.
- [56] E. Beaurepaire, V. Buisette, M.P. Sauviat, D. Giaume, K. Lahlil, A. Mercuri, D. Casanova, A. Huignard, J.L. Martin, T. Gacoin, J.P. Boilot, A. Alexandrou, Functionalized fluorescent oxide nanoparticles: Artificial toxins for sodium channel targeting and Imaging at the single-molecule level, *Nano Letters*, 4 (2004) 2079-2083.
- [57] T. Magouroux, J. Extermann, P. Hoffmann, Y. Mugnier, R. Le Dantec, M.E. Jaconi, C. Kasparian, D. Ciepielewski, L. Bonacina, J.P. Wolf, High-Speed Tracking of Murine Cardiac Stem Cells by Harmonic Nanodoublers, *Small*, 8 (2012) 2752-2756.
- [58] A. Doat, M. Fanjul, F. Pelle, E. Hollande, A. Lebugle, Europium-doped bioapatite: a new photostable biological probe, internalizable by human cells, *Biomaterials*, 24 (2003) 3365-3371.
- [59] D. Dosev, M. Nichkova, M.Z. Liu, B. Guo, G.Y. Liu, B.D. Hammock, I.M. Kennedy, Application of luminescent Eu : Gd₂O₃ nanoparticles to the visualization of protein micropatterns, *J Biomed Opt*, 10 (2005).
- [60] R. Freeman, R. Gill, I. Shweky, M. Kotler, U. Banin, I. Willner, Biosensing and Probing of Intracellular Metabolic Pathways by NADH-Sensitive Quantum Dots, *Angew Chem Int Edit*, 48 (2009) 309-313.
- [61] B. Ballou, B.C. Lagerholm, L.A. Ernst, M.P. Bruchez, A.S. Waggoner, Noninvasive imaging of quantum dots in mice, *Bioconjugate Chem*, 15 (2004) 79-86.
- [62] S. Kim, Y.T. Lim, E.G. Soltesz, A.M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J.A. Parker, T. Mihaljevic, R.G. Laurence, D.M. Dor, L.H. Cohn, M.G. Bawendi, J.V. Frangioni, Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping, *Nat Biotechnol*, 22 (2004) 93-97.
- [63] D.K. Chatterjee, A.J. Ruffalo, Y. Zhang, Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals, *Biomaterials*, 29 (2008) 937-943.
- [64] C.L. Hsieh, R. Grange, Y. Pu, D. Psaltis, Bioconjugation of barium titanate nanocrystals with immunoglobulin G antibody for second harmonic radiation imaging probes, *Biomaterials*, 31 (2010) 2272-2277.
- [65] R. Grange, T. Lanvin, C.L. Hsieh, Y. Pu, D. Psaltis, Imaging with second-harmonic radiation probes in living tissue, *Biomed Opt Express*, 2 (2011) 2532-2539.
- [66] B. Liu, B. Hu, Z. Du, Hydrothermal synthesis and magnetic properties of single-crystalline BiFeO₃ nanowires, *Chem Commun (Camb)*, 47 (2011) 8166-8168.
- [67] E.B. Voura, J.K. Jaiswal, H. Mattoussi, S.M. Simon, Tracking metastatic tumor cell extravasation with quantum dot nanocrystals and fluorescence emission-scanning microscopy, *Nat Med*, 10 (2004) 993-998.
- [68] D.R. Larson, W.R. Zipfel, R.M. Williams, S.W. Clark, M.P. Bruchez, F.W. Wise, W.W. Webb, Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo, *Science*, 300 (2003) 1434-1436.
- [69] N.M. Idris, Z.Q. Li, L. Ye, E.K.W. Sim, R. Mahendran, P.C.L. Ho, Y. Zhang, Tracking transplanted cells in live animal using upconversion fluorescent nanoparticles, *Biomaterials*, 30 (2009) 5104-5113.
- [70] M. Ohmachi, Y. Komori, A.H. Iwane, F. Fujii, T. Jin, T. Yanagida, Fluorescence microscopy for simultaneous observation of 3D orientation and movement and its application to quantum rod-tagged myosin V, *P Natl Acad Sci USA*, 109 (2012) 5294-5298.
- [71] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, Rationalization of crystal-field parametrization, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 23, Elsevier, 1996, pp. 121-283.

- [72] R.D. Peacock, Polarized Absorption and Emission-Spectra of Europium(III) Doped in Gadolinium Aluminum Borate, *Chemical Physics Letters*, 35 (1975) 420-422.
- [73] C. Gorllerwaland, I. Hendrickx, L. Fluyt, J.C.G. Bunzli, E. Moret, The Polarized Luminescence Spectrum of Europium Double Nitrate, *Chemical Physics Letters*, 170 (1990) 223-230.
- [74] R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M. Sobczyk, P. Cerny, J. Sulc, H. Jelinkova, Y. Urata, M. Higuchi, Comparative optical study of thulium-doped YVO₄, GdVO₄, and LuVO₄ single crystals, *Physical Review B*, 74 (2006).
- [75] J. Blanc, D.L. Ross, Polarized Absorption and Emission in an Octacoordinate Chelate of Eu³⁺, *J Chem Phys*, 43 (1965) 1286-&.
- [76] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of Eu³⁺ in YVO₄, *Physical Review*, 155 (1967) 178-&.
- [77] E. Moret, F. Nicolo, J.C.G. Bunzli, G. Chapuis, Structural and Luminescence Study of Europium and Terbium Tris(Bromate) Nonahydrates, *J Less-Common Met*, 171 (1991) 273-300.
- [78] L. Mayer, A. Slablab, G. Dantelle, V. Jacques, A.M. Lepagnol-Bestel, S. Perruchas, P. Spinicelli, A. Thomas, D. Chauvat, M. Simonneau, T. Gacoin, J.F. Roch, Single KTP nanocrystals as second-harmonic generation biolabels in cortical neurons, *Nanoscale*, 5 (2013) 8466-8471.
- [79] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, J.P. Wolf, Polar Fe(IO₃)(3) nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy, *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 87 (2007) 399-403.
- [80] R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta, L. Bonacina, J. Extermann, L. Badie, C. Joulaud, M. Germann, D. Rytz, J.P. Wolf, C. Galez, Ensemble and Individual Characterization of the Nonlinear Optical Properties of ZnO and BaTiO₃ Nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15140-15146.
- [81] C.L. Hsieh, R. Grange, Y. Pu, D. Psaltis, Three-dimensional harmonic holographic microscopy using nanoparticles as probes for cell imaging, *Optics Express*, 17 (2009) 2880-2891.
- [82] F. Dutto, C. Raillon, K. Schenk, A. Radenovic, Nonlinear Optical Response in Single Alkaline Niobate Nanowires, *Nano Letters*, 11 (2011) 2517-2521.
- [83] R. Grange, J.-W. Choi, C.-L. Hsieh, Y. Pu, A. Magrez, R. Smajda, L.s. Forró, D. Psaltis, Lithium niobate nanowires synthesis, optical properties, and manipulation, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 143105.
- [84] E. Matioli, S. Brinkley, K.M. Kelchner, Y.L. Hu, S. Nakamura, S. DenBaars, J. Speck, C. Weisbuch, High-brightness polarized light-emitting diodes, *Light-Sci Appl*, 1 (2012).
- [85] R.V. Pisarev, Second harmonic generation spectroscopy in magnetic and multiferroic materials, *J. Lumines.*, 133 (2013) 169-174.
- [86] J.P. Long, B.S. Simpkins, D.J. Rowenhorst, P.E. Pehrsson, Far-field imaging of optical second-harmonic generation in single GaN nanowires, *Nano Letters*, 7 (2007) 831-836.
- [87] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, Photoluminescence polarization of semiconductor nanocrystals, *J. Lumines.*, 70 (1996) 222-237.
- [88] J. Wang, M.S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, C.M. Lieber, Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires, *Science*, 293 (2001) 1455-1457.
- [89] J. Hu, L.-s. Li, W. Yang, L. Manna, L.-w. Wang, A.P. Alivisatos, Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods, *Science*, 292 (2001) 2060-2063.
- [90] S. Kan, T. Mokari, E. Rothenberg, U. Banin, Synthesis and size-dependent properties of zinc-blende semiconductor quantum rods, *Nat Mater*, 2 (2003) 155-158.
- [91] R. Venugopal, P.I. Lin, C.C. Liu, Y.T. Chen, Surface-enhanced Raman scattering and polarized photoluminescence from catalytically grown CdSe nanobelts and sheets, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 11262-11268.

- [92] N.E. Hsu, W.K. Hung, Y.F. Chen, Origin of defect emission identified by polarized luminescence from aligned ZnO nanorods, *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 4671-4673.
- [93] C. Nobile, L. Carbone, A. Fiore, R. Cingolani, L. Manna, R. Krahne, Self-assembly of highly fluorescent semiconductor nanorods into large scale smectic liquid crystal structures by coffee stain evaporation dynamics, *J. Phys.-Condes. Matter*, 21 (2009).
- [94] J.F. Qi, A.M. Belcher, J.M. White, Spectroscopy of individual silicon nanowires, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 2616-2618.
- [95] H.E. Ruda, A. Shik, Polarization-sensitive optical phenomena in semiconducting and metallic nanowires, *Physical Review B*, 72 (2005).
- [96] M. Califano, A. Zunger, Anisotropy of interband transitions in InAs quantum wires: An atomistic theory, *Physical Review B*, 70 (2004).
- [97] A. Sitt, A. Salant, G. Menagen, U. Banin, Highly Emissive Nano Rod-in-Rod Heterostructures with Strong Linear Polarization, *Nano Letters*, 11 (2011) 2054-2060.
- [98] P. Chen, M. Song, E. Wu, B. Wu, J. Zhou, H. Zeng, X. Liu, J. Qiu, Polarization modulated upconversion luminescence: single particle vs. few-particle aggregates, *Nanoscale*, 7 (2015) 6462-6466.
- [99] P. Rodriguez-Sevilla, L. Labrador-Paez, D. Wawrzynczyk, M. Nyk, M. Samoc, A.K. Kar, M.D. Mackenzie, L. Paterson, D. Jaque, P. Haro-Gonzalez, Determining the 3D orientation of optically trapped upconverting nanorods by in situ single-particle polarized spectroscopy, *Nanoscale*, 8 (2016) 300-308.
- [100] J. Zhou, G. Chen, E. Wu, G. Bi, B. Wu, Y. Teng, S. Zhou, J. Qiu, Ultrasensitive polarized up-conversion of Tm(3+)-Yb3+ doped beta-NaYF4 single nanorod, *Nano Lett*, 13 (2013) 2241-2246.
- [101] G.P. Dong, H.L. He, Q.W. Pan, G.X. Chen, J.H. Xie, Z.J. Ma, M.Y. Peng, Controllable Synthesis and Peculiar Optical Properties of Lanthanide-Doped Fluoride Nanocrystals, *Chempluschem*, 79 (2014) 601-609.
- [102] R. Grange, J.-W. Choi, C.-L. Hsieh, Y. Pu, D. Psaltis, Optofluidic applications with lithium niobate nanowires, 7756 (2010) 77560H-77560H-77567.
- [103] X. Chen, A. Nazzal, D. Goorskey, M. Xiao, Z.A. Peng, X.G. Peng, Polarization spectroscopy of single CdSe quantum rods, *Physical Review B*, 64 (2001).
- [104] J. Kim, Elaboration, optical properties, and applications of colloidal suspensions of LaPO₄ nanorods, *Ecole polytechnique*, 2013, pp. 130.
- [105] S.L. Gai, C.X. Li, P.P. Yang, J. Lin, Recent Progress in Rare Earth Micro/Nanocrystals: Soft Chemical Synthesis, Luminescent Properties, and Biomedical Applications, *Chem Rev*, 114 (2014) 2343-2389.
- [106] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (1993) 8706-8715.
- [107] Z.A. Peng, X.G. Peng, Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 1389-1395.
- [108] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F.D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I.R. Franchini, M. Nadasan, A.F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach, *Nano Letters*, 7 (2007) 2942-2950.
- [109] M. Lin, Y. Zhao, S.Q. Wang, M. Liu, Z.F. Duan, Y.M. Chen, F. Li, F. Xu, T.J. Lu, Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications, *Biotechnol Adv*, 30 (2012) 1551-1561.

- [110] S.H. Huang, J. Xu, Z.G. Zhang, X. Zhang, L.Z. Wang, S.L. Gai, F. He, N. Niu, M.L. Zhang, P.P. Yang, Rapid, morphologically controllable, large-scale synthesis of uniform $\text{Y}(\text{OH})(3)$ and tunable luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$ and Ho), *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 16136-16144.
- [111] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang, Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers, *Science*, 292 (2001) 1897-1899.
- [112] P.X. Gao, Y. Ding, I.L. Wang, Crystallographic orientation-aligned ZnO nanorods grown by a tin catalyst, *Nano Letters*, 3 (2003) 1315-1320.
- [113] S. Nah, Y.H. Kuo, F. Chen, J. Park, R. Sinclair, A.M. Lindenberg, Ultrafast Polarization Response of an Optically Trapped Single Ferroelectric Nanowire, *Nano Letters*, 14 (2014) 4322-4327.
- [114] P.A. Smith, C.D. Nordquist, T.N. Jackson, T.S. Mayer, B.R. Martin, J. Mbindyo, T.E. Mallouk, Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 1399-1401.
- [115] M. Thiriet, Nanobâtonnets de NaYF_4 à upconversion : synthèse, dispersion colloïdale et propriétés électro-optiques, Ecole polytechnique, 2016.
- [116] M. Tanase, L.A. Bauer, A. Hultgren, D.M. Silevitch, L. Sun, D.H. Reich, P.C. Searson, G.J. Meyer, Magnetic alignment of fluorescent nanowires, *Nano Letters*, 1 (2001) 155-158.
- [117] B. Sun, H. Sirringhaus, Solution-processed zinc oxide field-effect transistors based on self-assembly of colloidal nanorods, *Nano Letters*, 5 (2005) 2408-2413.
- [118] Q. Hu, H. Wu, J. Sun, D.H. Yan, Y.L. Gao, J.L. Yang, Large-area perovskite nanowire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro-gravure printing and doctor blading, *Nanoscale*, 8 (2016) 5350-5357.
- [119] J.S. Owen, J. Park, P.E. Trudeau, A.P. Alivisatos, Reaction chemistry and ligand exchange at cadmium-selenide nanocrystal surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 12279-+.
- [120] Z.G. Chen, H.L. Chen, H. Hu, M.X. Yu, F.Y. Li, Q. Zhang, Z.G. Zhou, T. Yi, C.H. Huang, Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 3023-3029.
- [121] R. Kikkeri, P. Laurino, A. Odedra, P.H. Seeberger, Synthesis of Carbohydrate-Functionalized Quantum Dots in Microreactors, *Angew Chem Int Edit*, 49 (2010) 2054-2057.
- [122] A. Nag, M.V. Kovalenko, J.S. Lee, W.Y. Liu, B. Spokoyny, D.V. Talapin, Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S^{2-} , HS^- , Se^{2-} , HSe^- , Te^{2-} , HTe^- , TeS_3^{2-} , OH^- , and NH_2^- as Surface Ligands, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 10612-10620.
- [123] J. Kim, A. de la Cotte, R. Deloncle, S. Archambeau, C. Biver, J.-P. Cano, K. Lahlil, J.-P. Boilot, E. Grelet, T. Gacoin, LaPO_4 Mineral Liquid Crystalline Suspensions with Outstanding Colloidal Stability for Electro-Optical Applications, *Adv Funct Mater*, 22 (2012) 4949-4956.
- [124] S. Li, R. Nechache, C. Harnagea, L. Nikolova, F. Rosei, Single-crystalline BiFeO_3 nanowires and their ferroelectric behavior, *Applied Physics Letters*, 101 (2012).
- [125] X. An, Y. Wang, J. Deng, J. Chen, X. Xing, Large scale and fast synthesis of multiferroic TbMn_2O_5 single-crystalline nanorods, *Materials Research Bulletin*, 51 (2014) 74-79.
- [126] Y.P. Fang, A.W. Xu, R.Q. Song, H.X. Zhang, L.P. You, J.C. Yu, H.Q. Liu, Systematic synthesis and characterization of single-crystal lanthanide orthophosphate nanowires, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 16025-16034.

- [127] X.Y. Wang, X. Wang, X.D. Zheng, L. Zhang, Experimental and theoretical study on structural and electronic properties of $\text{LaPO}_4\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ and Tb), *Journal of Alloys and Compounds*, 632 (2015) 269-273.
- [128] C.R. Patra, G. Alexandra, S. Patra, D.S. Jacob, A. Gedanken, A. Landau, Y. Gofer, Microwave approach for the synthesis of rhabdophane-type lanthanide orthophosphate ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb) nanorods under solvothermal conditions, *New J. Chem.*, 29 (2005) 733-739.
- [129] D.T. Lien, D.T.M. Huong, L. Van Vu, N.N. Long, Structure and photoluminescence characterization of Tb^{3+} -doped LaPO_4 nanorods prepared via the microwave-assisted method, *J. Lumines.*, 161 (2015) 389-394.
- [130] D. Wang, Q. Shun, Y.H. Wang, Z.Y. Zhang, Synthesis and VUV luminescent properties of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanowires, *Materials Chemistry and Physics*, 147 (2014) 831-835.
- [131] X. Wang, M. Gao, A facile route for preparing rhabdophane rare earth phosphate nanorods, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 1360.
- [132] R.C.L. Mooney, X-Ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals .1. Hexagonal Modification, *Acta Crystallogr*, 3 (1950) 337-340.
- [133] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant, F. Audubert, Rare earth phosphate powders $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}$ or Y) - Part I. Synthesis and characterization, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 1302-1311.
- [134] S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assollant, G. Leroy, Rare earth phosphate powders $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}$ or Y) II. Thermal behavior, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 1312-1320.
- [135] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr A*, 32 (1976) 751-767.
- [136] Y.J. Zhang, H.M. Guan, Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal and monoclinic CePO_4 single-crystal nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 256 (2003) 156-161.
- [137] P. Ghosh, A. Patra, Crystal Phase, Shape and Luminescence Properties of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ Nanocrystals, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008) 3458-3464.
- [138] Q. Zheng, X. Wang, J. Tian, R. Kang, Y. Yin, Synthesis and characterization of LaPO_4 powder heat treated at various temperatures, *Materials Chemistry and Physics*, 122 (2010) 49-52.
- [139] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.
- [140] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, 295 (2015) 1-45.
- [141] L.X. Yu, H.W. Song, S.Z. Lu, Z.X. Liu, L.M. Yang, X.G. Kong, Luminescent properties of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ nanoparticles and nanowires, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 16697-16702.
- [142] R. Reisfeld, Optical Properties of Lanthanides in Condensed Phase, *Theory and Applications*, *Aims Mater Sci*, 2 (2015) 37-60.
- [143] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, Hydrothermal synthesis and photoluminescence of the monophosphate $\text{LaPO}_4\text{:Eu}(5\%)$, *J. Lumines.*, 2008, pp. 1777-1782.
- [144] J. Li, X. Xu, Y. Fan, Y. Li, L. Hu, C. Tang, Controllable synthesis and photoluminescence of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanomaterials, *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) 1172-1176.
- [145] M.T. Cole, V. Ciantanni, W.I. Milne, Horizontal carbon nanotube alignment, *Nanoscale*, 8 (2016) 15836-15844.
- [146] J. Kim, J. Peretti, K. Lahlil, J.P. Boilot, T. Gacoin, Optically anisotropic thin films by shear-oriented assembly of colloidal nanorods, *Adv Mater*, 25 (2013) 3295-3300.

- [147] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating, Thin Solid Films, 201 (1991) 97-108.
- [148] M. Ikeno, Spin coating method, Kaisha, M. D. K., Japan, 1993.
- [149] H.T. Yang, P. Jiang, Large-Scale Colloidal Self-Assembly by Doctor Blade Coating, Langmuir, 26 (2010) 13173-13182.
- [150] M.E. Spotnitz, D. Ryan, H.A. Stone, Dip coating for the alignment of carbon nanotubes on curved surfaces, Journal of Materials Chemistry, 14 (2004) 1299-1302.
- [151] J.X. Huang, R. Fan, S. Connor, P.D. Yang, One-step patterning of aligned nanowire arrays by programmed dip coating, Angew Chem Int Edit, 46 (2007) 2414-2417.
- [152] N.L. Liu, Y. Zhou, L. Wang, J.B. Peng, J.A. Wang, J.A. Pei, Y. Cao, In Situ Growing and Patterning of Aligned Organic Nanowire Arrays via Dip Coating, Langmuir, 25 (2009) 665-671.
- [153] J. DexpertGhys, R. Mauricot, M.D. Faucher, Spectroscopy of Eu^{3+} ions in monazite type lanthanide orthophosphates LnPO_4 , $\text{Ln}=\text{La}$ or Eu , J. Lumines., 69 (1996) 203-215.
- [154] B. Glorieux, M. Matecki, F. Fayon, J.P. Coutures, S. Palau, A. Douy, G. Peraudeau, Study of lanthanum orthophosphates polymorphism, in view of actinide conditioning, Journal of Nuclear Materials, 326 (2004) 156-162.
- [155] M.T. Colomer, J. Mosa, Thermal evolution, second phases, and sintering behavior of $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanorods prepared by two different chemical synthesis routes, Ceram. Int., 41 (2015) 8080-8092.
- [156] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, S. Szenknect, N. Dacheux, In pursuit of the rhabdophane crystal structure: from the hydrated monoclinic $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ to the hexagonal LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}$ and Dy), Journal of Solid State Chemistry, 249 (2017) 221-227.
- [157] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, Physical Review, 127 (1962) 750-&.
- [158] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, J Chem Phys, 37 (1962) 511-&.
- [159] B.K. Görrler-Walrand Christiane, Spectral intensities of f-f transitions, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 25, Elsevier, 1998, pp. 101-264.
- [160] C.K. Jorgensen, B.R. Judd, Hypersensitive Pseudoquadrupole Transitions in Lanthanides, Mol Phys, 8 (1964) 281-&.
- [161] O.L. Malta, Lanthanide F^{--}JF Transitions Hypersensitive to the Environment, Mol Phys, 42 (1981) 65-72.
- [162] L.J.F. Broer, C.J. Gorter, J. Hoogschagen, On the Intensities and the Multipole Character in the Spectra of the Rare Earth Ions, Physica, 11 (1945) 231-250.
- [163] D.F. Mullica, W.O. Milligan, D.A. Grossie, G.W. Beall, L.A. Boatner, Ninefold Coordination in LaPO_4 - Pentagonal Interpenetrating Tetrahedral Polyhedron, Inorg Chim a-F-Block, 95 (1984) 231-236.
- [164] K.S. Holliday, C. Babelot, C. Walther, S. Neumeier, D. Bosbach, T. Stumpf, Site-selective time resolved laser fluorescence spectroscopy of Eu and Cm doped LaPO_4 , Radiochimica Acta, 100 (2012) 189-195.
- [165] O. Lehmann, K. Kömpe, M. Haase, Synthesis of Eu^{3+} -Doped Core and Core/Shell Nanoparticles and Direct Spectroscopic Identification of Dopant Sites at the Surface and in the Interior of the Particles, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 14935-14942.
- [166] R.B. Hunt, R.G. Pappalardo, Fast Excited-State Relaxation of Eu-Eu Pairs in Commercial $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}^{3+}$ Phosphors, J. Lumines., 34 (1985) 133-146.
- [167] U. Kobler, Optical Spectra of Eu^{3+} Ion Pairs in Y_2O_3 , Z Phys, 247 (1971) 289-&.

- [168] A.L.N. Stevels, A.D.M. Schramadepauw, Eu^{2+} Luminescence in Hexagonal Aluminates Containing Large Divalent or Trivalent Cations, *J Electrochem Soc*, 123 (1976) 691-697.
- [169] A. Diaz, D.A. Keszler, Eu^{2+} luminescence in the borates $\text{X}(2)\text{Z}(\text{BO}_3)(2)$ ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{Z} = \text{Mg}, \text{Ca}$), *Chemistry of Materials*, 9 (1997) 2071-2077.
- [170] N. Kunkel, R. Bottcher, T. Pilling, H. Kohlmann, A. Poppl, Eu^{2+} -Containing Luminescent Perovskite-Type Hydrides Studied by Electron Paramagnetic Resonance, *Z Phys Chem*, 230 (2016) 931-942.
- [171] D. Bregiroux, F. Audubert, T. Charpentier, D. Sakellariou, D. Bernache-Assollant, Solid-state synthesis of monazite-type compounds LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ to Gd), *Solid State Sci*, 9 (2007) 432-439.
- [172] M.J. Lochhead, K.L. Bray, Rare-Earth Clustering and Aluminum Codoping in Sol-Gel Silica - Investigation Using Europium(III) Fluorescence Spectroscopy, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 572-577.
- [173] K.H. Hellwege, P. Hill, S. Hufner, Temperature Dependence of Wavenumber and Linewidth of $7f_0 - 5d_0$ Transition in Eu^{3+} , *Solid State Communications*, 5 (1967) 687-&.
- [174] G. Blasse, Vibronic Transitions in Rare-Earth Spectroscopy, *Int Rev Phys Chem*, 11 (1992) 71-100.
- [175] G. Blasse, The Intensity of Vibronic Transitions in the Spectra of the Trivalent Europium Ion, *Inorg Chim Acta*, 167 (1990) 33-37.
- [176] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, C. Gausse, I. Ben Kacem, S. Szenknect, N. Dacheux, Monoclinic Form of the Rhabdophane Compounds: $\text{REEPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 5090-5098.
- [177] E.V. Sayre, K.M. Sancier, S. Freed, Absorption Spectrum and Quantum States of the Praseodymium Ion .1. Single Crystals of Praseodymium Chloride, *J Chem Phys*, 23 (1955) 2060-2065.
- [178] M.J. Weber, *Handbook of optical materials*, CRC Press, 2003.
- [179] J.W. Ha, W. Sun, G.F. Wang, N. Fang, Differential interference contrast polarization anisotropy for tracking rotational dynamics of gold nanorods, *Chemical Communications*, 47 (2011) 7743-7745.
- [180] H. Pletsch, M. Tebbe, M. Dulle, B. Forster, A. Fery, S. Forster, A. Greiner, S. Agarwal, Reversible gold nanorod alignment in mechano-responsive elastomers, *Polymer*, 66 (2015) 167-172.
- [181] J. Kim, S. Michelin, M. Hilbers, L. Martinelli, E. Chaudan, G. Amselem, E. Fradet, J.P. Boilot, A.M. Brouwer, C.N. Baroud, J. Peretti, T. Gacoin, Monitoring the orientation of rare-earth-doped nanorods for flow shear tomography (vol 12, pg 914, 2017), *Nat Nanotechnol*, 12 (2017) 1015-1015.
- [182] A.S. Lodge, Variation of Flow Birefringence with Stress, *Nature*, 176 (1955) 838.
- [183] W. Philippoff, Stress-optical analysis of fluids, *Rheologica Acta*, 1 (1961) 371-375.
- [184] W. Philippoff, Flow-Birefringence and Stress, *Nature*, 178 (1956) 811.
- [185] S.P.W. Sutra, H., Quantitative Analysis of Two-Dimensional Flow by Means of Streaming Birefringence, *Journal of Applied Physics*, 32 (1961) 721-730.
- [186] V. Zickus, J.M. Taylor, 3D+time blood flow mapping using SPIM-microPIV in the developing zebrafish heart, *Biomed Opt Express*, 9 (2018) 2418-2435.
- [187] H.A. Scheraga, J.T. Edsall, J.O. Gadd, Double Refraction of Flow - Numerical Evaluation of Extinction Angle and Birefringence as a Function of Velocity Gradient, *J Chem Phys*, 19 (1951) 1101-1108.

- [188] R. Cressely, R. Hocquart, T. Wydro, J.P. Decruppe, Numerical Evaluation of Extinction Angle and Birefringence in Various Directions as a Function of Velocity-Gradient, *Rheologica Acta*, 24 (1985) 419-426.
- [189] Y. Son, Determination of shear viscosity and shear rate from pressure drop and flow rate relationship in a rectangular channel, *Polymer*, 48 (2007) 632-637.
- [190] J.Y. Tinevez, N. Perry, J. Schindelin, G.M. Hoopes, G.D. Reynolds, E. Laplantine, S.Y. Bednarek, S.L. Shorte, K.W. Eliceiri, TrackMate: An open and extensible platform for single-particle tracking, *Methods*, 115 (2017) 80-90.
- [191] L.M. Lutterotti, S.; Wenk, H. -R.; , MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more, Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), 1999, pp. 1599.
- [192] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, 2012.
- [193] F.I.T. Izumi, Implementation of the Williamson–Hall and Halder–Wagner Methods into RIETAN-FP, Advanced ceramic research center Nagoya Institute of Technology - Annual report, Nagoya Institute of Technology, 2014, pp. 33-38.
- [194] J.I. Langford, Rapid Method for Analyzing Breadths of Diffraction and Spectral-Lines Using Voigt Function, *J Appl Crystallogr*, 11 (1978) 10-14.
- [195] N.C. Halder, C.N.J. Wagner, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Crystallogr*, 20 (1966) 312-313.
- [196] P.W. Atkins, M.S. Child, C.S.G. Phillips, Tables for Group Theory, Oxford Higher Education, 1970.
- [197] I. Maurin, G. Dantelle, J.P. Boilot, T. Gacoin, A protected annealing process for the production of high quality colloidal oxide nanoparticles with optimized physical properties, *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (2013) 13-22.

Annexes

Sommaire

I. Annexe expérimentale	180
1.1. Instruments	180
1. Diffraction des rayons X.....	180
2. Microscopie Electronique à Balayage	180
3. Microscopie Electronique à Transmission.....	181
4. Appareil de dépôt Blade-coating	182
5. Excitation de la luminescence : laser Ti-Sa + doubleur	182
6. Enregistrement de la luminescence	182
7. Platine régulatrice de température	182
8. Fluorimètre	183
9. Recuits des films alignés	183
10. Mesures de PIV/PTV	183
11. Mesures de luminescence dans les canaux microfluidiques.....	183
12. Mesures de luminescence à l'Institut de Recherche de Chimie Paris.....	184
13. Mesures d'absorption et de transmission.....	184
1.2. Protocoles.....	185
1. Synthèse détaillée de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (Chap. II. + cahier de labo 2, p. 41)	185
2. Utilisation de l'appareil de blade-coating (Chap. II, cahier de labo 1, p. 148).....	187
3. Préparation des échantillons MEB et MET (Chap. II et III.).....	188
4. Fabrication des canaux microfluidiques au LadHyx (Chap. IV. + cahier de labo 1, p. 121) .	189
5. Déconvolution des raies de luminescence (figure II.15)	190
6. Analyse de la microstructure par DRX (Chap II, p. 32).	191
1.3. Programme Matlab	195
II. Données théoriques	201
2.1. Fiches cristallographiques des groupes d'espace 180 et 14, tirées des tables cristallographiques internationales (Chap. III)	201
2.2. Données fournisseurs huile d'immersion (Chap. III).....	202
2.3. Règles de sélection pour les symétries D_2 , C_2 , C_s et C_1 (Chap. III).....	203
III. Expériences supplémentaires.....	204
3.1. Dichroïsme d'absorption de films orientés des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ dans les deux phases cristallines	204
3.2. Spectres taux de dopage variables et ligne de base	205
3.3. Spectres avec excitation sélective dans l'équipe de Philippe Goldner à ChimieParis. ..	206
3.4. Expérience de recuit protégé des nanobâtonnets (cahier labo 2, p. 62 et p. 142).....	208

I. Annexe expérimentale

1.1. Instruments

1. Diffraction des rayons X

- Les diagrammes de diffraction par rayons X sont obtenus via un diffractomètre Philips X'Pert à la raie $K_{\alpha 1,2}$ du cuivre ($\lambda = 1.5409-1.5444 \text{ \AA}$). Le système est équipé d'un détecteur linéaire X'Celerator. Les identifications de phase sont issues de la base de données ICDD PDF-2. Les diagrammes sont enregistrés pour $2\theta = 10 - 80^\circ$, avec un échantillon en rotation à 1 tour/s.
- La diffraction In-Plane est réalisée sur un diffractomètre monté au sein du laboratoire PMC par Robert Cortès. Les rayons X sont produits par une anode de cuivre ($K_{\alpha 1,2}$, $\lambda = 1.5409-1.5444 \text{ \AA}$), un monochromateur double cristal LiF(200) sépare les radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Le système de détection est composé d'un détecteur à scintillation NaI(Tl), associé à un discriminateur de hauteur d'impulsion. Les impulsions à la sortie de la détection sont comptées à l'aide d'une carte située dans l'ordinateur, sous un pilotage contrôlé par le logiciel Labview. L'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon est de l'ordre du degré.
- Le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [191] est utilisé pour estimer les paramètres de maille des deux phases cristallines du phosphate de lanthane.
- Le logiciel Winplotr de Fullprof est utilisé pour ajuster les différentes raies des diagrammes. Ces ajustements permettent de connaître précisément les positions et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies utilisées dans la formule de Scherrer.

2. Microscopie Electronique à Balayage

L'imagerie MEB (Microscopie Electronique à Balayage) est réalisée sur un microscope Hitachi S4800 équipé d'un canon à électrons à effet de champ. La tension est accordable (sur les images réalisées dans ce manuscrit, elle est comprise entre 1kV et 10 kV selon les échantillons et les substrats), le détecteur utilisé enregistre les électrons secondaires.

3. Microscopie Electronique à Transmission

- Les images de microscopie électronique à transmission (MET) sont réalisées sur un microscope JEOL JEM-2010F, équipé d'un canon électronique à effet de champ, opérant à une tension de 200 kV.

- L'expérience de changement de phase *in-situ* a été réalisée sur le microscope électronique à transmission NanoMAX, dernière génération de type TITAN-FEI ETEM (Environmental Transmission Electron Microscope) travaillant à des tensions d'accélération de 60, 80 et 300 kV. Il est équipé d'un canon FEG (Field Emission Gun) de type Schottky avec une pointe en ZrO-W, et d'une lentille-objectif Super-Twin (entrefer de 5.4 mm) associée à un correcteur d'aberrations sphériques permettant d'atteindre une résolution de 100 pm en mode d'imagerie conventionnelle. La caméra utilisée est une caméra 16 Megapixels One View GATAN 1095, pouvant enregistrer des images 4k*4k à la cadence de 25 images/s.

Un porte-objet (PO) chauffant double tilt commercialisé par Protochips (<http://www.protochips.com/products/>) a été utilisé pour contrôler la température *in situ*, la température pouvant atteindre 1200 °C en quelques secondes avec une dérive négligeable de l'échantillon. Une puce chauffante composée d'une fine membrane de carbone trouée recouvrant 9 trous a été utilisée (épaisseur membrane 18 nm). Une microgoutte de solution de nanobâtonnets a été déposée sur la puce avant de la monter sur le PO et de l'introduire dans le microscope.

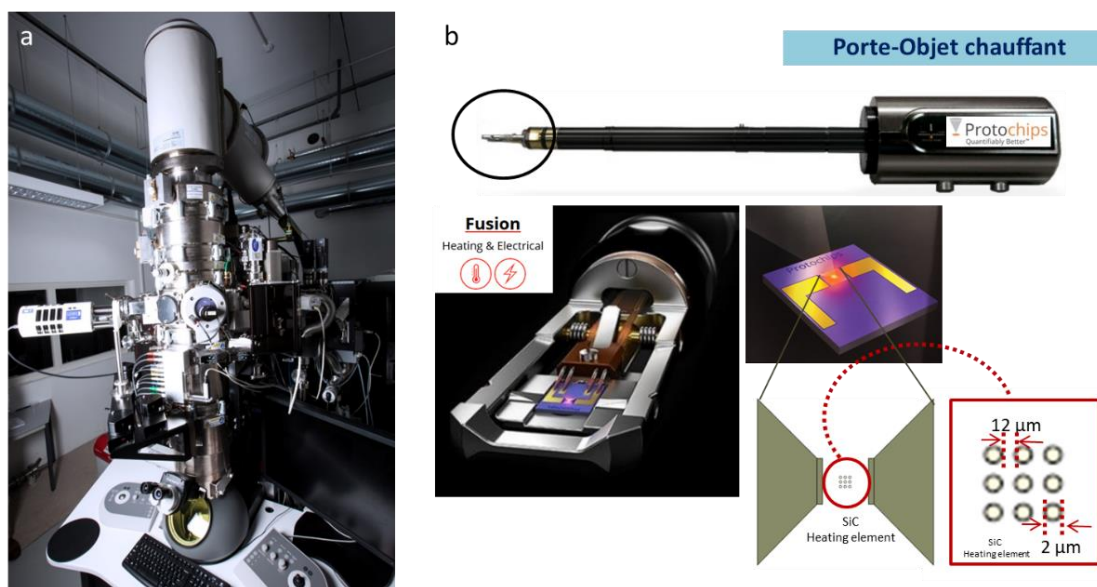


Figure Annexe-1. (a) MET NanoMAX (b) PO Protochips et la puce chauffante avec les 9 trous recouverts d'une membrane de carbone, sur laquelle est déposée la solution.

4. Appareil de dépôt Blade-coating

L'appareil de dépôt de films de nanobâtonnets alignés par blade coating a été développé au laboratoire. Il est composé d'un support motorisé qui avance sous une lame métallique puis une lampe IR branchée sur une alimentation et un ventilateur branché sur secteur. Le moteur est relié via une carte d'acquisition à un ordinateur, la carte est commandée par des programmes Labview (voir protocole détaillé p. 187).

5. Excitation de la luminescence : laser Ti-Sa + doubleur

Un LASER titane saphir femtoseconde pulsé Tsunami Spectra-Physics combiné à un appareil doubleur de fréquence HarmonicXX est utilisé comme source excitatrice sur le niveau 5L_6 des ions europium trivalent à 394 ou 394,5 nm. La largeur à mi-hauteur en sortie de doubleur est d'environ ~ 10 nm (doubleur en passage simple). Une fibre multimode est utilisée pour envoyer l'excitation sur l'échantillon, en la dépolarisant. Les intensités obtenues en sortie de doubleur peuvent atteindre 300 mW pour des faisceaux de ~ 2 mm de diamètre.

6. Enregistrement de la luminescence

Les spectres de luminescence sont enregistrés via un microscope optique Olympus BX51 combiné à un spectromètre Princeton SpectraPro-300i équipé d'une caméra LN/CCD-1100-PP. La caméra est refroidie à l'azote liquide. Le spectromètre est équipé de deux réseaux, un réseau de 1200 l/mm (blazer 500 nm) et un réseau de 150 l/mm (blazer 501 nm). Les spectres sont enregistrés avec le logiciel Winspec/32.

Pour les mesures de luminescence polarisée, un polariseur achromatique dans le domaine du visible est monté devant une fibre optique multimode qui dépolarise la lumière avant de l'envoyer sur le réseau du spectromètre.

7. Platine régulatrice de température

Une platine contrôleuse de température Linkam THMS 600 est utilisée pour enregistrer des spectres à la température de l'azote liquide. La platine est utilisable dans des gammes de températures allant de -196 °C à 600 °C, avec des rampes maximales de 100 °C/min.

8. Fluorimètre

Les spectres d'excitation de luminescence sont enregistrés par un spectrofluorimètre Fluoromax-4 Horiba Jobin Yvon, équipé d'une lampe excitatrice néon (450 W). Les spectres enregistrés sont corrigés du comportement de la lampe et du détecteur.

9. Recuits des films alignés

Les films sont recuits dans un four Nabertherm, avec une rampe de 4 °C/min. Chaque température est maintenue 1 h avant de passer à la température suivante. L'échantillon recuit à 1000 °C a donc subi les plateaux de 1 h aux autres températures.

10. Mesures de PIV/PTV

Les films pour les analyses par PIV et PTV sont enregistrés sur un microscope Blake inversé, avec un objectif 60x et avec une camera Photron Fastcam 1024 PCI à la cadence de 250 image/s.

La PIV est réalisée sous le logiciel Matlab, avec le code open source 'Prana', et en utilisant des carrés d'interrogation de 16 pixels de côté (1 pixel = 0.28 µm).

La PTV est réalisée sous le logiciel Fiji-ImageJ avec le plugging open source 'Trackmate', avec des tailles de carrés variables (pour afficher plus ou moins de trajectoires).

11. Mesures de luminescence dans les canaux microfluidiques

Le microscope confocal utilisé est un microscope inversé Nikon C2Si+, équipé de photomultiplicateurs R928 Hamamatsu. Des objectifs Plan Apo λ 60X Oil (ON 1,40), Plan Apo VC 20X (ON 0,75) et Plan Fluor 10X (ON 0,3) sont montés. Un spectromètre est aussi monté sur le microscope confocal (Isoplan SCT 320 Princeton équipé d'une caméra Pixis 400B eXcelon).

Un polariseur tournant, achromatique dans le visible, est monté pour les analyses de polarisation.

Le pousse seringue utilisé est un pousse seringue KDS Legato200, la seringue est une seringue SGE en verre (volume 100 µL). Les tubes sont en PTFE, de diamètre interne 0,56 mm et de diamètre externe 1,07 mm.

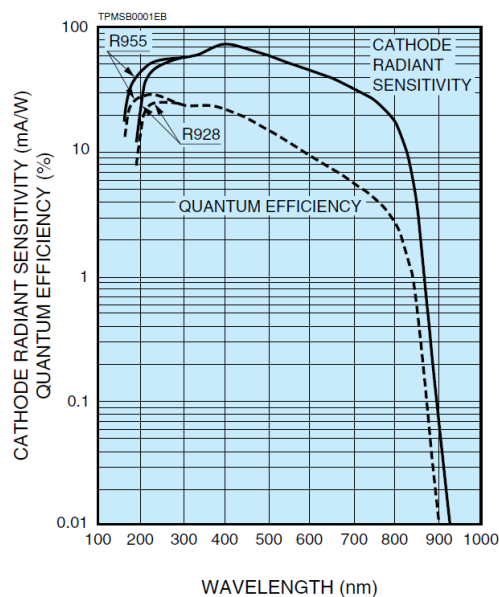


Figure Annexe-2. Réponse spectrale des photomultiplicateurs R928 Hamamatsu.

12. Mesures de luminescence à l'Institut de Recherche de Chimie Paris

Les mesures de luminescence réalisées dans l'équipe MPOE à l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech ont été excités par un laser Nd:YAG Q-switched, de pulses 6 ns (Ekspla NT342B-SH) et équipé d'un oscillateur paramétrique optique pour une excitation sur le niveau 5D_0 vers 580 nm. La luminescence a été enregistrée avec un monochromateur Jobin-Yvon HR250 et une caméra ICCD (PI-Max). Un système de cryogénie fermée est utilisé pour enregistrer les spectres à basse température 10 K.

13. Mesures d'absorption et de transmission

Les spectres d'absorption et de transmission d'un film aligné de nanobâtonnets (Chap. III) et des filtres optiques et de l'analyseur du montage confocal (Chap IV) ont été réalisés avec le spectrophotomètre Cary50 de chez Agilent. Une baseline à 0 % et 100 % de transmission est réalisée avant chaque spectre.

1.2. Protocoles

1. Synthèse détaillée de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (Chap. II. + cahier de labo 2, p. 41)

Jour J-1

- Remplir un seau avec 2 L d'eau distillée et y plonger deux membranes de dialyse (Spectra Pro/4, MWCO 12-14 kDa) préalablement ouvertes et rincées à l'eau distillée.
- Laver l'ensemble de la verrerie nécessaire à la synthèse, avec, dans l'ordre, de l'eau courante, de l'eau distillée, de l'éthanol et de nouveau de l'eau distillée. Sécher la verrerie à N_2 gaz.
- Préparer les précurseurs

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $M = 433,01 \text{ g/mol}$ (pureté 99.999 %, métaux à l'état de trace)

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $M = 428,06 \text{ g/mol}$ (pureté 99.9 %, métaux à l'état de trace)

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $M = 132,06 \text{ g/mol}$ (pureté 99.99 %, métaux à l'état de trace)

À des concentrations de 0,05 M ou 0,1 M dans un volume de solution finale de 200 mL d'eau milliQ ($R=18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 25 °C).

Par exemple pour un dopage à 1%mol en Eu^{3+} avec des concentrations en précurseurs de 0,1 M, il faut

$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 1,321 \text{ g}$ dans 100 mL d'eau milliQ

$m(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 4,286 \text{ g}$ dans 99 mL d'eau milliQ

$m(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,043 \text{ g}$ dans 1 mL d'eau milliQ

Les trois flacons contenant chacun des précurseurs sont conservés à 4 °C jusqu'au lendemain.

Jour J

- Remplir un cristalliseur et une carafe métallique d'un mélange glace et eau et y placer le flacon réacteur (500 mL) où se fera le mélange et le tube en verre qui ira dans l'étuve. Le tube en verre est fabriqué par l'artisan verrier de l'Ecole polytechnique.
- Vider et remplir à nouveau le seau d'eau distillée où se trouvent les membranes. Ces étapes ont pour but de rincer les membranes.
- Allumer l'étuve à 170 °C.

- Verser la solution contenant les ions Eu^{3+} dans le flacon de la solution des ions La^{3+} et agiter vigoureusement.
- Verser dans le flacon réacteur la solution des ions PO_4^{3-} puis y ajouter la solution avec les ions lanthanides. Un précipité blanc apparaît, signe de la formation de germes de LaPO_4 . Agiter vigoureusement.
- Verser ~160 mL dans le tube, et replonger le tube dans le bain de glace. Les 40 mL restant resteront sur la paillasse à température ambiante.
- Faire sceller le tube par le verrier puis enfourner le tube dans la carafe vidée du bain de glace, et laisser dans l'étuve à 170 °C pendant 3 h.
- Après 3 h, couper l'étuve et ouvrir la porte sans toucher à la carafe. Laisser refroidir 10-15 min la porte ouverte (risques d'explosion, l'eau dans le tube scellé est sous pression). Après ce temps, sortir la carafe et le tube, et les laisser encore 15 min à refroidir sans les manipuler.
- Lorsque le tube est redescendu à une température ~ 50 °C (manipulable sans gants anti-chaleur), finir de faire redescendre la température sous un filet d'eau froide, jusqu'à ce qu'il soit à température ambiante. La solution est limpide sur quelques cm en haut du tube, le reste est blanchâtre, signe de l'agglomération des bâtonnets.
- Agiter le tube toujours scellé pour désagréger les bâtonnets, jusqu'à obtenir une solution homogène.
- Ouvrir le tube et versé le contenu dans 6 tubes de centrifugation (lavés comme précédemment). Mettre en centrifugation pendant 1 h, à 11000 tr/min = 13 363 g (rotor 12150 H, Sigma 3K10), température 20 °C, ac/dec = 7.
- Pendant la centrifugation, préparer le bain de dialyse :

Enlever l'eau distillée du seau et la remplacer par 4 L d'eau osmosée ($R=14,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 25 °C). Régler le pH du bain à 2 avec de l'acide nitrique (2.5 mL dans 4L d'eau pour une solution d'acide à 69,5 %). Plonger les tubes de dialyse précédemment rincés dans l'eau distillée.
- En sortie de centrifugation, vider les tubes pour ne conserver que les culots qui contiennent les particules. Puis, tube par tube, décoller le culot et le disperser dans une solution d'eau distillée à pH 2, comme celle du bain de dialyse. Bien mélanger pour assurer une dispersion totale des culots.
- Verser dans une membrane de dialyse (fermée à l'autre extrémité) les solutions où sont dispersés les nanobâtonnets. Bien fermer les deux extrémités. Mettre le boudin dans le seau de dialyse, sous agitation légère.

Jour J+1

- Renouveler l'eau après 24 h, toujours de l'eau distillée à pH = 2.

- Remplir un petit flacon d'éthylène glycol pur et y plonger deux membranes de dialyse (Spectra Pro/4, MWCO 12-14 kDa) préalablement ouvertes et rincées à l'eau distillée puis l'éthylène glycol.

Jour J+3

- Arrêt de la dialyse après au moins 48 h.

A ce stade, les nanobâtonnets sont obtenus en solution aqueuse.

Pour changer de solvant, des étapes supplémentaires sont nécessaires :

- Verser le contenu de la membrane de dialyse dans un ballon préalablement lavé (même chose que précédemment + eau acide du bain + mélange Piranha + eau milli Q).
- Calculer la fraction volumique en nanobâtonnets dans l'eau. Ajouter un volume d'éthylène glycol calculé de façon à fixer la fraction volumique finale de nanobâtonnets dans l'éthylène glycol.
- Evaporer l'eau du ballon par évaporateur rotatif, pour transférer les nanobâtonnets dans l'éthylène glycol.
- Verser dans la membrane de dialyse rincée dans l'éthylène glycol (fermée à l'autre extrémité) la solution des nanobâtonnets dispersés dans l'éthylène glycol. Bien fermer les deux extrémités. Mettre le boudin dans une erlenmeyer de ~150 mL rempli d'éthylène glycol, sous agitation légère, pour 15 jours. Changer le bain de dialyse après une semaine.

2. Utilisation de l'appareil de blade-coating (Chap. II, cahier de labo 1, p. 148)

- Lavages des lames

Nettoyer à l'eau distillée + éthanol les lames, les frotter avec un papier et sécher grossièrement. Les placer à plat dans une boîte de pétri en verre ou sur un support dédié aux lames, immergé dans de l'acétone. Placer l'ensemble 10 min dans un bain à ultrasons. Répéter la procédure avec de l'isopropanol. Sécher les lames une par une à N₂ gaz puis les poser dans une boîte de pétri propre. Les passer à l'UV-ozone (15 min, 50 °C).

(REM : on pourrait essayer un traitement plasma sous oxygène 0.5 mbar – 2 min, qui pourrait être plus efficace que le traitement UV-ozone pour hydrophiler la surface)

- Allumer l'ordinateur (session maroun), brancher l'alimentation du moteur (le ventilateur démarre aussi).
- Bureau → solution trinomic → software → TMCL_IDE → TMCL IDE → Exécuter l'application. Puis File → Open → Aller-retour complet. Choisir la vitesse d'avancée du plateau (4160 = 0,5 mm/s, 2080 = 0,25 mm/s). Puis icône 'assemblage' (roues engrenages) puis icône 'charger sur la carte'. Cette étape permet de télécharger les paramètres du moteur sur la carte d'acquisition.

- Laver le couteau et le plateau avec de l'eau acide pH 2 (acide nitrique) puis de l'eau distillée. Essuyer au chiffon Kimtech le plateau et le couteau.
- Régler l'espace entre le couteau et une lame test avec la vis micrométrique (graduation de la vis 20 μm). Puis poser une lame propre sur le plateau.
- Allumer la multiprise pour faire chauffer la lampe IR (alimentation $\sim 60\%$ de sa puissance. Attention, à 90 %, le ventilateur fond). Attendre 5 min qu'elle chauffe. Avancer le plateau (bouton 'run') jusqu'à ce que la lame sur la platine soit avancée à 1 cm du couteau. Stopper le plateau (TMCL direct mode puis 3 : motor stop).
- Déposer le volume de solution voulu (typiquement 50 μL pour une lame de microscope classique) au bord de la lame côté couteau. Faire avancer le plateau pour lancer le dépôt.
- Lorsque la lame a dépassé la lampe IR : retirer la lame et éteindre la lampe (attention aux risques de brûlure, ne pas toucher la lampe). Remonter le couteau, la platine revient automatiquement en arrière, à sa position de départ. Pour refaire un dépôt, reprendre à l'étape de lavage de la platine et du couteau.

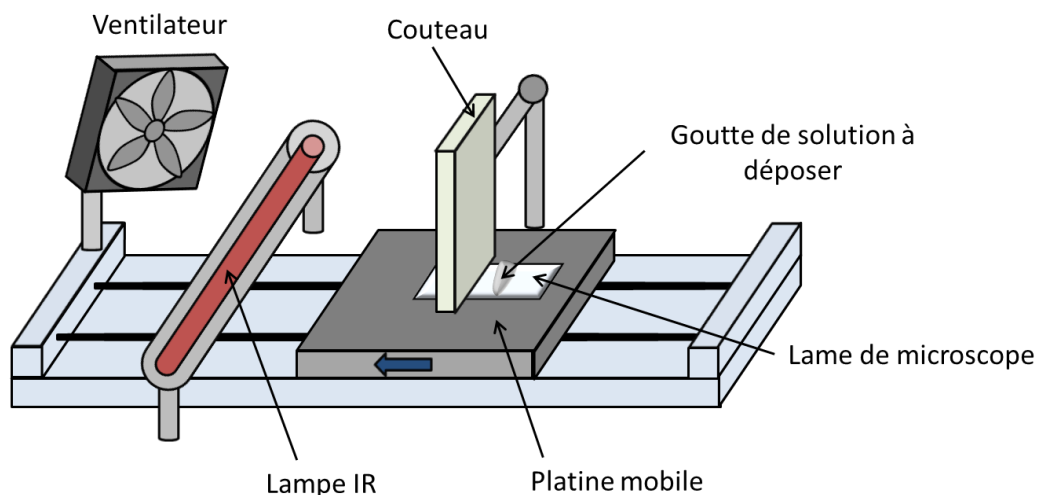


Figure Annexe-3. Schéma du blade-coater développé au laboratoire.

3. Préparation des échantillons MEB et MET (Chap. II et III.)

Echantillons MEB (cahier de labo 2, p. 113)

- Laver les substrats de Si à l'eau et à l'éthanol (pissette + séchage N_2 gaz). Les passer sous UV ozone (15 min, 50 $^{\circ}\text{C}$).
- Déposer 1 goutte de Pss (solution de polystyrène sulfonate de sodium à 30% en masse, diluée à 1% en volume dans l'eau distillée). Laisser 3 min. Rincer eau distillée + sécher N_2 gaz.

- Déposer 1 goutte de solution d'intérêt. Laisser 3 min. Rincer eau distillée + sécher N_2 gaz.
- Le choix du polymère (Pss, polymère chargé négativement ici) doit se faire selon les charges de surface des particules à déposer (positives pour les $LaPO_4$). Si les substrats sont identiques sur les deux faces, penser à marquer une des deux faces (stylo diamant).

Echantillons MET (cahier de labo 1, p. 34)

- Passer la grille de carbone à l'effluveur (25 mA, 30 s, charge négative).
- Après 20 min de repos, déposer une goutte de 5 μ L de solution. Laisser 1 min.
- Avec un papier filtre, absorber le plus gros du liquide jusqu'à ne laisser qu'un film fin de solution sur la grille. Laisser sécher à l'air.

4. Fabrication des canaux microfluidiques au LadHyx (Chap. IV. + cahier de labo 1, p. 121)

- S'assurer de la propreté des moules métalliques (eau + isopropanol + séchage air comprimé + vérifier l'absence de poussière aux binoculaires). Mettre de l'aluminium autour du moule.
- Préparer le PMDS liquide

Verser dans une coupelle 10 mL de PDMS base pour 1 mL de réticulant. Pour un moule métallique, il faut 2* (10+1 mL). Bien mélanger pour que la base et le réticulant entrent en contact (faire des bulles).

- Verser le PDMS liquide dans le moule et mettre le moule sous la cloche à vide. Allumer la pompe et laisser pomper quelques minutes, le temps que les bulles remontent à la surface du PDMS. Arrêter la pompe. Laisser ~ 15 min sous vide.
- Casser le vide, et retirer si besoin les dernières bulles en soufflant. Mettre à cuire le PDMS en posant le moule sur une plaque chauffante (15 min à 150 °C).
- Une fois le PDMS durci, découper au cutter les zones d'intérêt (mettre de l'éthanol pour aider la découpe).
- Faire les trous d'entrée et de sortie pour chaque canal (avec les embouts dédiés, en vérifiant que le trou est fait perpendiculairement à la surface du canal).
- Rincer à l'éthanol les canaux troués, bien passer dans les trous. Sécher à l'air comprimé. Recouvrir de scotch le côté du canal qui sera collé sur le verre (le scotch permet de retirer d'éventuelles impuretés).
- Rincer à l'éthanol les lames ou lamelles, et les sécher à l'air comprimé. Recouvrir de scotch la face qui sera collée au PDMS.

- Collage des canaux sur les lames

Allumer la hotte 10 min avant utilisation. Retirer le scotch d'une lame et d'un canal, sous la hotte, et les poser dans l'appareil à plasma. Fermer la porte, et faire le vide (allumer la pompe) et allumer le plasma. Après ~1 min une lumière violette apparaît : le plasma est en route. Garder le plasma intense pendant 45 s, en rajoutant de l'air toutes les 10-15 s (en tournant légèrement la poignée d'entrée). Après 45 s, éteindre le plasma et arrêter la pompe. Casser le vide en douceur (sinon la lame ou le canal peut se retourner). Poser la face exposée au plasma de la lame avec la face exposée du PDMS et appuyer doucement pour coller les deux parties. Attention, des liaisons covalentes se forment entre la lame et le PDMS, le collage est irréversible.

- Pour finaliser le collage, mettre dans une étuve à 60 °C les canaux collés pendant une nuit complète.

5. Déconvolution des raies de luminescence (figure II.15)

Le logiciel utilisé pour déconvoluer les spectres de luminescence est un logiciel écrit par Jean-Noël Chazalviel, alors chercheur au laboratoire PMC.

Chaque contribution est ajustée par une fonction Pseudo-Voigt, c'est-à-dire la convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne. Les paramètres ajustables sont les bornes du spectre ajusté, le nombre de contributions, puis pour chacune des contributions, sa position en énergie, sa largeur, son intensité et sa forme, via le pourcentage de fonction lorentzienne/gaussienne. Plusieurs modèles sont disponibles pour ajuster la ligne de base (constante, linéaire ou courbée).

La figure II.15 est obtenue avec les paramètres suivants :

Bornes [580 603 nm]

Nombre de raies : 3

Ligne de base : constante

Pour chaque contribution à une polarisation (par exemple 0 deg), la position, l'intensité et la largeur sont laissées libres. Lorsque l'erreur donnée par le logiciel (« standard deviation ») est minimale, la forme de chaque raie est ajustée (% L/G). Ensuite, la forme, la position et la largeur de chaque raie sont fixées, et les spectres polarisés dans les autres directions sont ajustés en ne faisant plus varier que l'intensité.

6. Analyse de la microstructure par DRX (Chap II, p. 32).

L'idée ici a été de vérifier que la largeur des raies des diffractogrammes RX obtenus en montage Bragg-Brentano était principalement due aux effets de tailles des domaines cristallins, et que la contribution des microcontraintes à cet élargissement était négligeable.

Pour cela, il faut analyser le diagramme de Williamson-Hall et le diagramme d'Halder-Wagner, obtenus après avoir estimé les largeurs à mi-hauteur (FWHM) et les largeurs intégrales (IB) de chaque raie du diffractogramme de l'échantillon [192]. Les largeurs sont corrigées de la contribution instrumentale (qui est déterminée à partir du standard NIST LaB₆ référence 660B pour lequel l'élargissement des raies observé est uniquement dû à l'optique de l'instrument). Le tracé de ces diagrammes permet de caractériser la microstructure de l'échantillon et aboutit à une estimation de la taille des domaines cristallins L_c (nm) ainsi qu'à une estimation des microcontraintes dans l'échantillon (taux de microcontraintes ε en %).

L'équation suivante permet de tracer le diagramme de Williamson-Hall:

$$\beta \cos \theta / \lambda = C \varepsilon \sin \theta / \lambda + K / L_c$$

Où β est la largeur à mi-hauteur de la raie (FWHM) ou la largeur intégrale IB, θ le demi-angle de la position angulaire de la raie sondée, λ la longueur d'onde des rayons X, et C et K des constantes, prises telles que $C = 2$ et $K = 4/3$ par [193].

Cette équation montre que la pente est proportionnelle au taux de microcontraintes. Une pente nulle indique donc que l'élargissement des raies est dû à un effet de tailles de domaines cristallins uniquement. Cette approche est valable pour des raies ayant un profil lorentzien.

Pour des raies de type pseudo-voigt dont le facteur de forme [194] est compris entre 0,66 (limite lorentzienne) et 0,94 (limite gaussienne) [194] ; c'est le tracé de Halder-Wagner qui est recommandé [195]. Les auteurs proposent une équation équivalente à l'équation de Williamson-Hall mais dans le réseau réciproque, où ils définissent $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$ avec β la largeur intégrale cette fois (IB) et $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$, la distance interréticulaire dans le réseau réciproque. Cette équation s'écrit, avec les mêmes constantes que pour le tracé de Williamson-Hall :

$$(\beta^* / d^*)^2 = K / L_c \cdot \beta^* / (d^*)^2 + (2\varepsilon)^2$$

Etape 1 : ajustement des diffractogrammes expérimentaux.

Le tracé de Halder-Wagner présente de plus l'avantage de donner plus de poids aux raies observées à bas angles ou à des valeurs intermédiaires, raies les plus intenses sur un diffractogramme et donc pour lesquelles nous avons le plus de précision.

Les diffractogrammes d'une poudre de nanobâtonnets en phase rhabdophane (séchés après une synthèse) et en phase monazite (poudre rhabdophane recuite à 1000 °C) sont ajustés avec le logiciel Fullprof [Figure Annexe-4 et Figure Annexe-5]. Un modèle anisotrope est utilisé (modèle d'aiguille), et chaque raie expérimentale est ajustée, afin de récupérer son intensité, sa largeur à mi-hauteur et sa largeur intégrale.

Les ajustements ont été réalisés à l'aide d'une fonction pseudo-voigt modifiée, appelée fonction de Thomson-Cox-Hasting de manière à obtenir un fichier .MIC avec Fullprof. Il est alors possible de tracer les droites de Williamson-Hall et Halder-Wagner à l'aide de l'interface WinplotR.

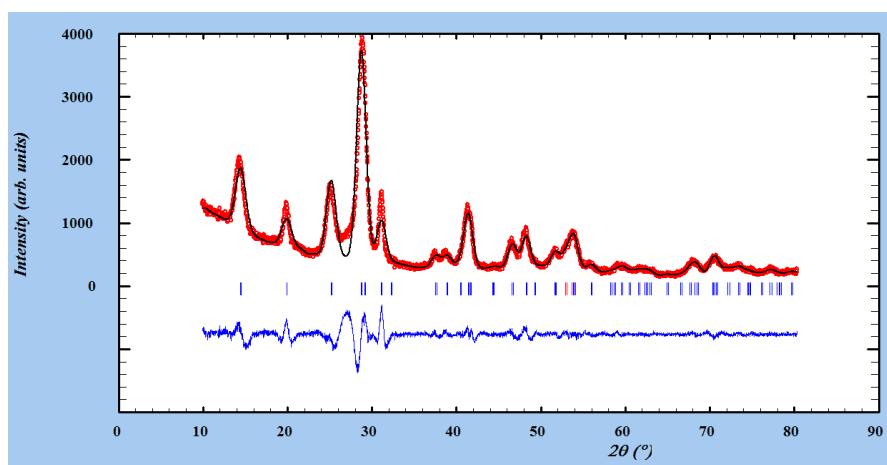


Figure Annexe-4. Diagramme RX d'une poudre de nanobâtonnets en phase rhabdophane, ajusté avec le modèle anisotrope "aiguilles" de Fullprof.

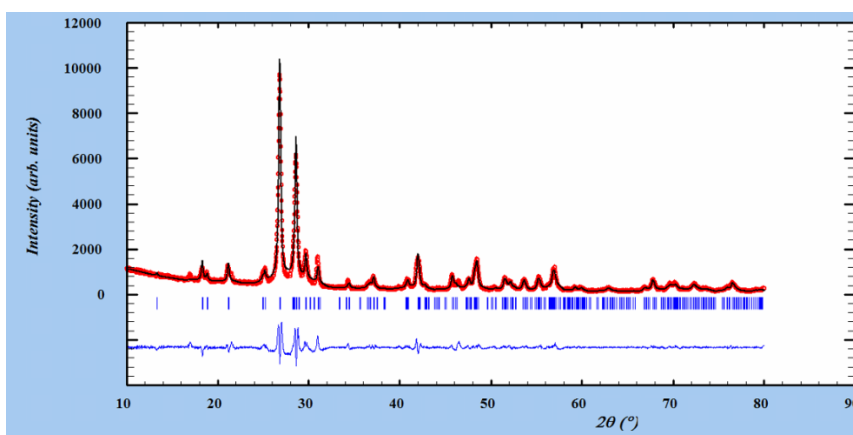


Figure Annexe-5. Diagramme RX d'une poudre de nanobâtonnets en phase monazite, ajusté avec le modèle anisotrope "aiguilles" de Fullprof.

Etape 2 : Tracé des courbes de Williamson-Hall et des courbes d'Halder-Wagner [Figure Annexe-6 et Figure Annexe-7].

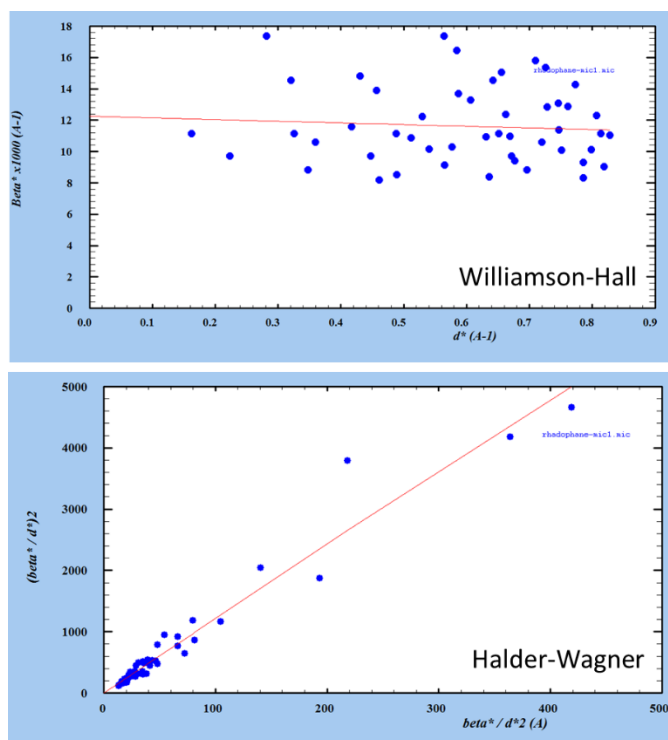


Figure Annexe-6. Tracés de Williamson-Hall et d'Halder-Wagner pour le diagramme RX de la poudre en phase rhabdophane.

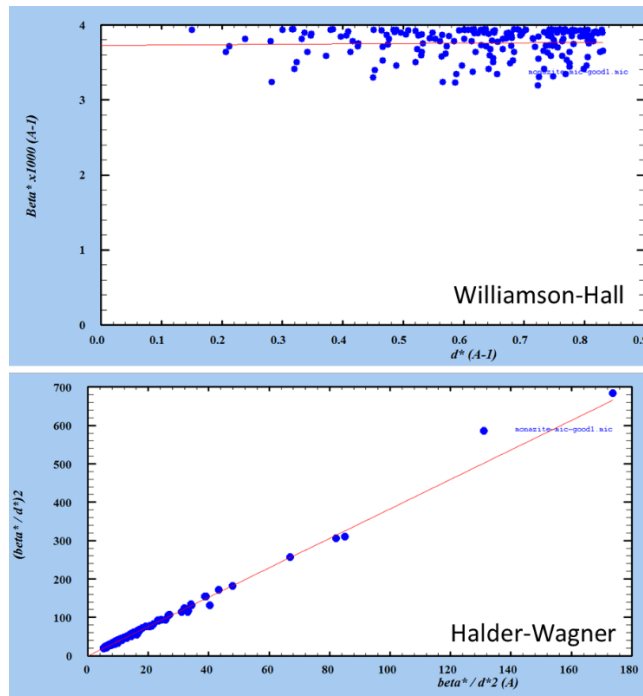


Figure Annexe-7. Tracés de Williamson-Hall et d'Halder-Wagner pour le diagramme RX de la poudre en phase monazite.

Conclusions

Les tracés de Williamson-Hall et d'Halder-Wagner pour les deux phases montrent que la contribution des microcontraintes est négligeable par rapport à la contribution liée à l'effet de taille cristalline (ou domaine de cohérence) dans l'élargissement des raies des diffractogrammes. Nous pouvons donc appliquer la formule de Scherrer pour calculer les tailles de domaines cristallins, en négligeant l'effet des microcontraintes.

1.3. Programme Matlab

```
%% Flow-shear tomography

function main(varargin)

% mean_ref_intensity : boolean, BY DEFAULT set to True(i.e : we use the
% mean value of referenced intensity images)
% If set to False, we do pixel-by-pixel normalization.
% To set it to False, call: "main('mean_ref_intensity', false);"

% arrow: boolean, by default set to True. If set to True, arrows for local
% N director vectors are displayed. If set to False, arrows aren't
% displayed.

% step: step for arrow display (by default, p = 10)

par = inputParser;
par.addParameter('mean_ref_intensity', true, @islogical);
par.addParameter('arrow', true, @islogical);
par.addOptional('p', 20, @isscalar);
    par.parse(varargin{:});
    global INorm_pol_00 INorm_pol_45 INorm_pol_90;
    global path_to_images_folder;

%%% MAIN FUNCTION %%%

[pol_00_norm, pol_45_norm,
pol_90_norm,mask]=download(par.Results.mean_ref_intensity);

[S, gamma, Theta_prime] = image_processing(pol_00_norm, pol_45_norm,
pol_90_norm, mask, par.Results.mean_ref_intensity);

display_image(gamma, S, Theta_prime, mask, par.Results.p,
par.Results.arrow)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%% Download of images

%Parser for mean-ref-intensity boolean

function [pol_00_norm, pol_45_norm, pol_90_norm, mask] =
download(mean_ref_int)

% The function reads the set of images. The images must be located in the
% same folder
%
% Names for the images files :
%   for the original images:
%       pol_00.tif
%       pol_45.tif
%       pol_90.tif
%   for the laser reference images:
%       pol_00_laser.tif
%       pol_45_laser.tif
%       pol_90_laser.tif
%   for the reference intensities (I_sigma & I_pi):
```

```
% oriented_00.tif
% oriented_00_laser.tif
% oriented_90.tif
% orietend_90_laser.tif

path_to_images_folder = uigetdir('D:\ELC\Docs
ordi\Documents\MATLAB\LumPola','Selection of images_set Folder');
matlab_folder = cd(path_to_images_folder); cd;

% Polarized images - Loadinf the input images

pol_00 = double(imread('pol_00.tif')); assignin('base','pol_00',
pol_00);
pol_45 = double(imread('pol_45.tif')); assignin('base','pol_45',
pol_45);
pol_90 = double(imread('pol_90.tif')); assignin('base','pol_90',
pol_90);

% Referenced intensity for polarized images

pol_00_laser = double(imread('pol_00_laser.tif')); assignin('base',
'laser_pol_00', pol_00_laser);
pol_45_laser = double(imread('pol_45_laser.tif')); assignin('base',
'laser_pol_00', pol_00_laser);
pol_90_laser = double(imread('pol_90_laser.tif')); assignin('base',
'laser_pol_00', pol_00_laser);

path_to_images_folder = cd(strcat('D:\ELC\Docs
ordi\Documents\MATLAB\LumPola')); cd;

% Normalization factors for polarized images

prompt = {'Normalization factor for pol_00:', 'Normalization factor
for pol_45:', 'Normalization_factor for pol_90:'};
dlg_title = ('Polarized normalization factors');
num_lines=1;
defaultans = {'0.39', '0.44', '0.35'};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,defaultans);

[INorm_pol_00, INorm_pol_45, INorm_pol_90] = answer{:};
INorm_pol_00 = str2double(INorm_pol_00);
INorm_pol_45 = str2double(INorm_pol_45);
INorm_pol_90 = str2double(INorm_pol_90);

% Final normalization with all factor + smoothing Gaussian, sigma = 10
% imgaussfilt() applies a gaussian filtering on the image, with a
% specified standard deviation value (here: set to 10).
%
% For Matlab R2014 and previous, the imgaussfilt function is not valid.
% Change it to fspecial('gaussian',hsize,sigma).

pol_00_norm = imgaussfilt((pol_00./(pol_00_laser.*INorm_pol_00)),10);
assignin('base','pol_00_norm', pol_00_norm);
pol_45_norm = imgaussfilt((pol_45./(pol_45_laser.*INorm_pol_45)),10);
assignin('base','pol_45_norm', pol_45_norm);
pol_90_norm = imgaussfilt((pol_90./(pol_90_laser.*INorm_pol_90)),10);
assignin('base','pol_90_norm', pol_90_norm);
```

```
% Selection of the mask
% The mask is constructed based on the 'no_pol.tif' image, that must be
  located in the 'images_set' directory.

    mask = mask_function; assignin('base', 'mask', mask);

% Affichage des images

    subplot(3,4,1); imshow(pol_00, [], 'Colormap', jet); title('Filter
Pol00');
    subplot(3,4,2); imshow(pol_45, [], 'Colormap', jet); title('Filter
Pol45');
    subplot(3,4,3); imshow(pol_90, [], 'Colormap', jet); title('Filter
Pol90'); colorbar;

    subplot(3,4,5); imshow(pol_00_laser, [], 'Colormap', jet);
title('Laser intensity Pol00');
    subplot(3,4,6); imshow(pol_45_laser, [], 'Colormap', jet);
title('Laser intensity Pol45');
    subplot(3,4,7); imshow(pol_90_laser, [], 'Colormap', jet);
title('Laser intensity Pol90'); colorbar;

    subplot(3,4,9); imshow(pol_00_norm, [], 'Colormap', jet);
title('Normalized Pol00');
    subplot(3,4,10); imshow(pol_45_norm, [], 'Colormap', jet);
title('Normalized Pol45');
    subplot(3,4,11); imshow(pol_90_norm, [], 'Colormap', jet);
title('Normalized Pol90'); colorbar;

    subplot(3,4,8); imshow(mask); title('Mask');

    hold on;

    end

%% Mask

% Ordi bureau Elodie
%     javaaddpath 'C:\Math_Softs\MATLAB_R2017b\java\mij.jar';
%     javaaddpath 'C:\Math_Softs\MATLAB_R2017b\java\ij.jar';

function result = mask_function
    MIJ.start(); %Open ImageJ

    path=strcat('path=[', path_to_images_folder, '\no_pol.tif', ']');
    MIJ.run('Open...', path); %Pre-loaded image of the setup
    (named "no_pol.tif").
    uiwait(msgbox({'1°)Process >> Filters >> Gaussian Blur'
'2°) Choose blur radius (e.g : 4)' '3°)Image >> Adjust >> Threshold'
'3°)Choose threshold and click "Apply"'}, 'Creating mask'));
    result=MIJ.getCurrentImage();
    MIJ.closeAllWindows;
    MIJ.exit();
    result=logical(result);

    end
```

```

%% Image processing: calculation of S

function [S, gamma, Theta_prime] = image_processing(image1, image2,
    image3, mask, mean_ref_intensity)

% image1, image2, image3 = pol_00, pol_45, pol_90

bin_folder = cd(path_to_images_folder); cd;

    oriented_00 = double(imread('oriented_00.tif'));
    oriented_90 = double(imread('oriented_90.tif'));

oriented_00_laser = double(imread('oriented_00_laser.tif'));
oriented_90_laser = double(imread('oriented_90_laser.tif'));

    oriented_00_norm =
    oriented_00./ (oriented_00_laser.*INorm_pol_00);
    oriented_90_norm =
    oriented_90./ (oriented_90_laser.*INorm_pol_90);

I_pi = mean(oriented_00_norm(:)); assignin('base', 'I_pi', I_pi);
I_sigma = mean(oriented_90_norm(:)); assignin('base', 'I_sigma',
I_sigma);

path_to_images_folder = cd(strcat('D:\ELC\Docs
ordi\Documents\MATLAB\LumPola')); cd;

%Calculation of the Order Parameter S - Non-ratiometric method

S = ((2.*image2-image1-image3)./(image1-image3)); %value of Sigma
Majuscule
S = 0.5.*(atan(S)-((pi./2).*(S./abs(S)).*(((image1-
image3)./abs(image1-image3))+1))); %value of theta'.

Theta_prime=S; assignin('base', 'Theta_prime', S.*mask);

S = (cos(S)).*(cos(S));
S = (image1-((image1+image3).*(1-S)))./((2.*S)-1); %value of I_para
S = (image1+image3-S)./S; %value of k' = I_perp / I_para
S = (((I_sigma+I_pi).*S)-(2.*I_pi))./((S+2).*(I_sigma-I_pi)); %value
of cos^2(theta)
S = ((3.*S-1)./2); %final value of S

S=S.*mask; assignin('base', 'Order_parameter', S);
gamma=shear_rate(S); assignin('base', 'shear_rate', gamma);

end

%% Image processing: calculation of shear rate

function gamma = shear_rate(matrix)
    [r,c]=size(matrix);
    M=zeros(size(matrix)); %New matrix for hosted values
    for i = 1:r
        for j = 1:c
            m=matrix(i,j);

```

```

        M(i,j)= -5.07886 + 3.62754.*(10^(-
13)).*exp(m./0.02024)+2.05575.*exp(m./0.13761)+0.33628*exp(m./0.13
725)
        end
    end

gamma = M;

    end

%% Display

function display_arrow(p,theta,mask,S)

    r_extract = 1:p:length(theta(1,:));
    c_extract = 1:p:length(theta(:,1));
    [X,Y]=meshgrid(r_extract,c_extract);

    function [u_fit,v_fit] = fit_arrow(u,v,p)
        u_fit=zeros(length(c_extract(1,:)),length(r_extract(1,:)));
        v_fit=zeros(length(c_extract(1,:)),length(r_extract(1,:)));
        for j=X(1,:)
            for i=Y(:,1)
                u_fit((floor(i/p)+1),(floor(j/p)+1))=u(i,j);
                v_fit((floor(i/p)+1),(floor(j/p)+1))=v(i,j);
            end
        end
    end

    [u,v]=fit_arrow((cos(theta).*mask.*S),(-sin(theta).*mask.*S),p);

    q=quiver(X,Y,u,v);%plot the arrows
    q.Color='red'; %set color of the arrows to 'red'

end

function display_image(gamma, S, theta, mask, p, disp_arrow)

    figure;% open a Matlab Figure window
    subplot(1,2,1);
    imshow(S,'Colormap', hot);
    caxis([min(S(:)),max(S(:))]);
    hcb=colorbar;
    title(hcb,'S');
    title('Order parameter tomography');

    hold on;

    if disp_arrow == true
        display_arrow(p,theta,mask,S);
    end

    set(gca,'XAxisLocation','top','YAxisLocation','left','ydir','reverse');
    %Put the origin of the graphic on the top left

    subplot(1,2,2);imshow(gamma,'Colormap', jet);
    caxis([min(gamma(:)),max(gamma(:))]);%set colormap to min/max
values

```

```
hca=colorbar;
title(hca, '\gamma^{\bullet}_{app} (s^{-1})');

hold on;

    if disp_arrow == true
        display_arrow(p,theta,mask,S);
    end

set(gca, 'XAxisLocation', 'top', 'YAxisLocation', 'left', 'ydir', 'reverse');
%Put the origin of the graphic on the top left

    title('Experimental flow shear tomography'); %set title

end

end
```

II. Données théoriques

2.1. Fiches cristallographiques des groupes d'espace 180 et 14, tirées des tables cristallographiques internationales (Chap. III)

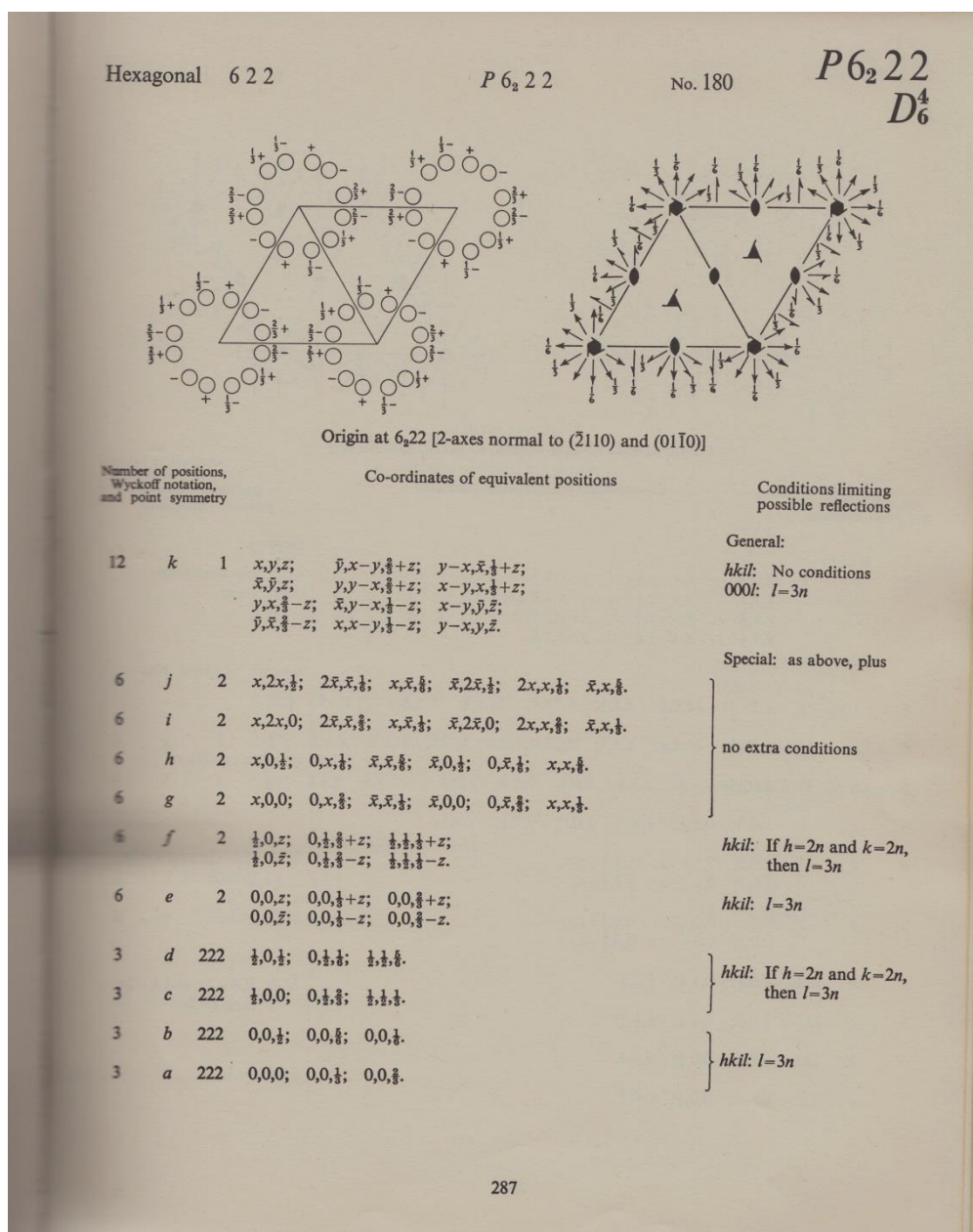


Figure Annexe-8. Fiche cristallographique du groupe d'espace $P\ 6222$, groupe n° 180 (phase rhabdophane)

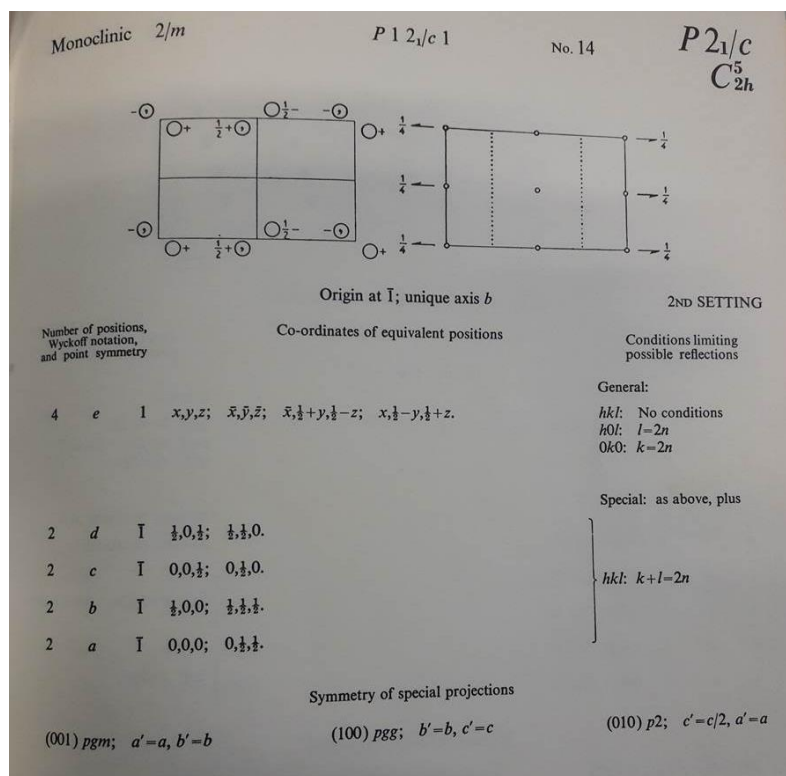


Figure Annexe -9. Fiche cristallographique du groupe d'espace $P 2_1/c$, groupe n° 14 (phase monazite)

2.2. Données fournisseurs huile d'immersion (Chap. III)

56822 SIGMA

Immersion oil

for microscopy

⚡ FDS SIMILAR PRODUCTS

MDL number MFC000131369

Commander Sécurité & Documentation Documentation référencée

Propriétés

Related Categories	Analytical Reagents, Analytical/Chromatography, Cell Biology, Hematology and Histology, Immersion Oils, Plus...
grade	for microscopy
refractive index	$n_{20/D} 1.516$
viscosity	100-120 mPa.s(20 °C)
density	1.025 g/mL at 20 °C

Figure Annexe-10. Caractéristiques physiques de l'huile d'immersion (données Sigma Aldrich).

2.3. Règles de sélection pour les symétries D_2 , C_2 , C_s et C_1 (Chap. III)

Tableau Annexe-1. Règles de sélection des transitions électromagnétique dans l' Eu^{3+} depuis le niveau 5D_0 vers les niveaux 7F_J ($J=0-4$) dans des symétries de site D_2 , C_2 , C_s et C_1 . Adapté des références [71] [196].

Règles sur la symétrie du site	Etat initial	Etat final				
		J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
		ED MD	ED MD	ED MD	ED MD	ED MD
D_2 $z, R_z \rightarrow B_1$ $y, R_y \rightarrow B_2$ $x, R_x \rightarrow B_3$	A	A - -	B_1 + + B_2 + + B_3 + +	$2A$ - - B_1 + + B_2 + + B_3 + +	A - - $2B_1$ + + $2B_2$ + + $2B_3$ + +	$3A$ - - $2B_1$ + + $2B_2$ + + $2B_3$ + +
C_2 $z, R \rightarrow A$ $x, y, R_x, R_y \rightarrow B$	A	A + +	A + + $2B$ + +	$3A$ + + $2B$ + +	$3A$ + + $4B$ + +	$5A$ + + $4B$ + +
C_s $x, y, R_z \rightarrow A'$ $z, R_y, R_x \rightarrow A''$	A'	A' + +	A' + + $2A''$ + +	$3A'$ + + $2A''$ + +	$3A'$ + + $4A''$ + +	$5A'$ + + $4A''$ + +
C_1 $x, y, z, R_x, R_y, R_z \rightarrow A$	A	A + +	$3A$ + +	$5A$ + +	$7A$ + +	$9A$ + +
Règles de Laporte/ Judd-Ofelt		ED Interdit MD Interdit	ED Interdit MD Autorisé	ED Autorisé MD Interdit	ED Interdit MD Interdit	ED Autorisé MD Interdit

C_2	
J	Irreducible representations
0	Γ_1
1	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2$
2	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2$
3	$3\Gamma_1 + 4\Gamma_2$
4	$5\Gamma_1 + 4\Gamma_2$
5	$5\Gamma_1 + 6\Gamma_2$
6	$7\Gamma_1 + 6\Gamma_2$
7	$7\Gamma_1 + 8\Gamma_2$
8	$9\Gamma_1 + 8\Gamma_2$

C_s	
J	Irreducible representations
0	Γ_1
1	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2$
2	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2$
3	$3\Gamma_1 + 4\Gamma_2$
4	$5\Gamma_1 + 4\Gamma_2$
5	$5\Gamma_1 + 6\Gamma_2$
6	$7\Gamma_1 + 6\Gamma_2$
7	$7\Gamma_1 + 8\Gamma_2$
8	$9\Gamma_1 + 8\Gamma_2$

C_2	ED		MD	
	Γ_1	Γ_2	Γ_1	Γ_2
Γ_1	z	x, y	R_z	R_x, R_y
Γ_2	x, y	z	R_x, R_y	R_z

C_s	ED		MD	
	Γ_1	Γ_2	Γ_1	Γ_2
Γ_1	x, y	z	R_x, R_y	R_z
Γ_2	z	x, y	R_z	R_x, R_y

Figure Annexe-11. Tables des règles de sélection des transitions f-f pour les symétries C_2 et C_s . Figures extraites de [71].

III. Expériences supplémentaires

3.1. Dichroïsme d'absorption de films orientés des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ dans les deux phases cristallines

Détails expérimentaux (cahier de labo 3, p. 69)

La luminescence de films orientés de nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) en phase rhabdophane et en phase monazite (recuit 1000 °C 1h) est observée. Un analyseur est placé sur l'excitation pour obtenir une source polarisée linéairement, mais aucun analyseur n'est placé sur l'émission. L'angle entre l'axe de l'analyseur et la direction d'alignement des batonnets est varié.

L'excitation provient d'une LED (centre 394 nm) à intensité constante, pour s'assurer que des variations d'intensité observées ne proviennent que d'un dichroïsme d'absorption.

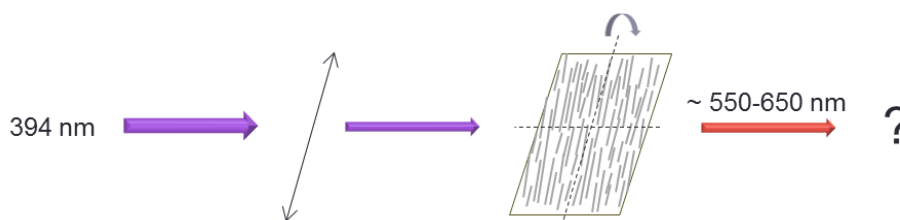


Figure Annexe-12. Schéma expérimental de la mesure du dichroïsme d'absorption.

L'angle entre l'axe de l'analyseur et la direction d'alignement des nanobâtonnets est fixé à 0°, 90°, 45° et -45°. Les deux réseaux permettent d'observer l'ensemble du spectre (150 l/mm) puis de sonder avec une meilleure résolution les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (1200 l/mm).

Résultats

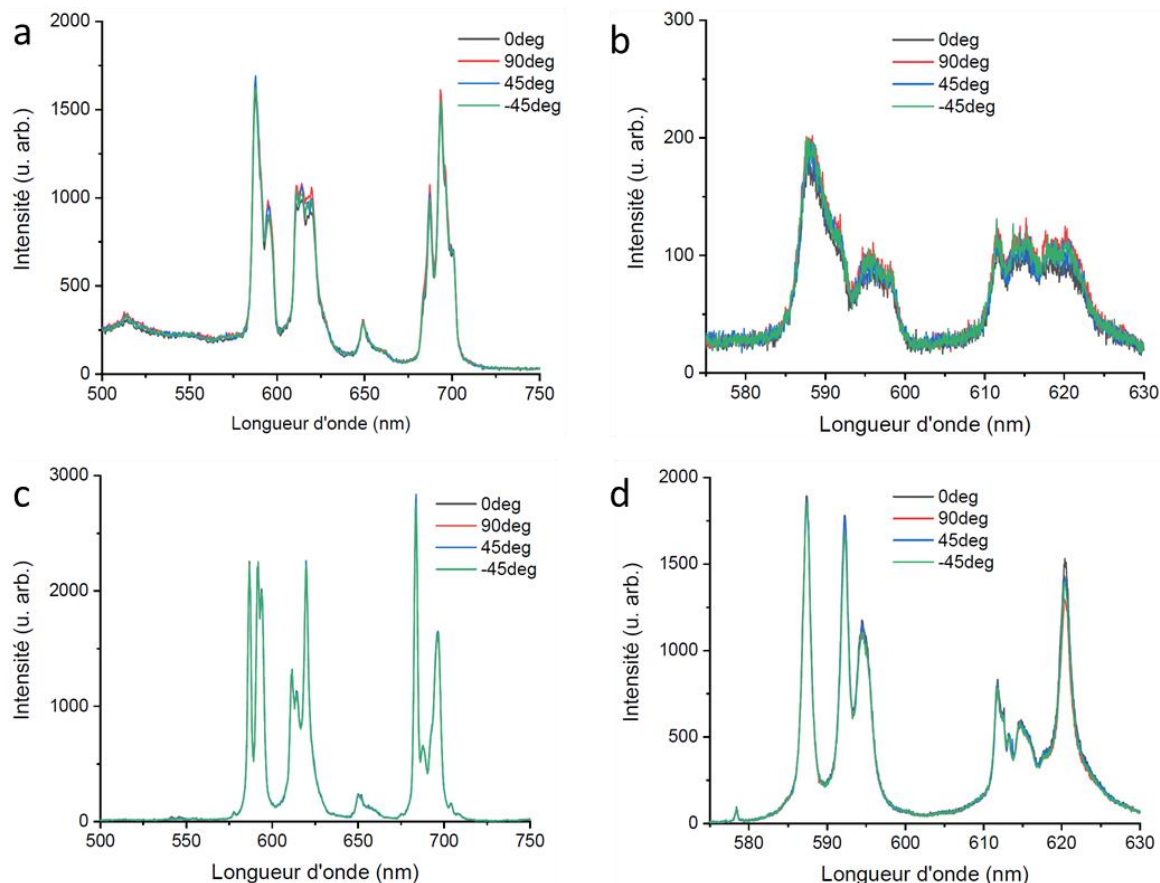


Figure Annexe -13 (a-b) Spectres d'émission du film de nanobâtonnets en phase rhabdophane et (c-d) en phase monazite ($\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$ LED, temp. ambiante).

Ces mesures ne montrent pas de variation d'intensité globale des spectres selon les différents angles d'analyse, que ce soit pour la phase rhabdophane ou la phase monazite.

On peut donc conclure ici qu'il n'y a pas de différence d'absorption des nanobâtonnets selon que la lumière excitatrice est polarisée selon l'axe des batonnets ou perpendiculairement.

3.2. Spectres taux de dopage variables et ligne de base

Détails expérimentaux

Des spectres de gouttes séchées de solutions de nanobâtonnets de LaPO_4 dopés apr des ions Eu^{3+} avec des taux de dopage de 20 mol%, 5 mol%, 1 mol% et 0.1 mol% sont enregistrés. L'excitation se fait par le laser Ti-Sa et les mesures sont réalisées dans la platine controleuse de température.

Le réseau 150 l/mm est utilisé ici pour observer l'évolution du fond continu = de la contribution de la ligne de base due à la matrice avec le taux de dopage.

Résultats

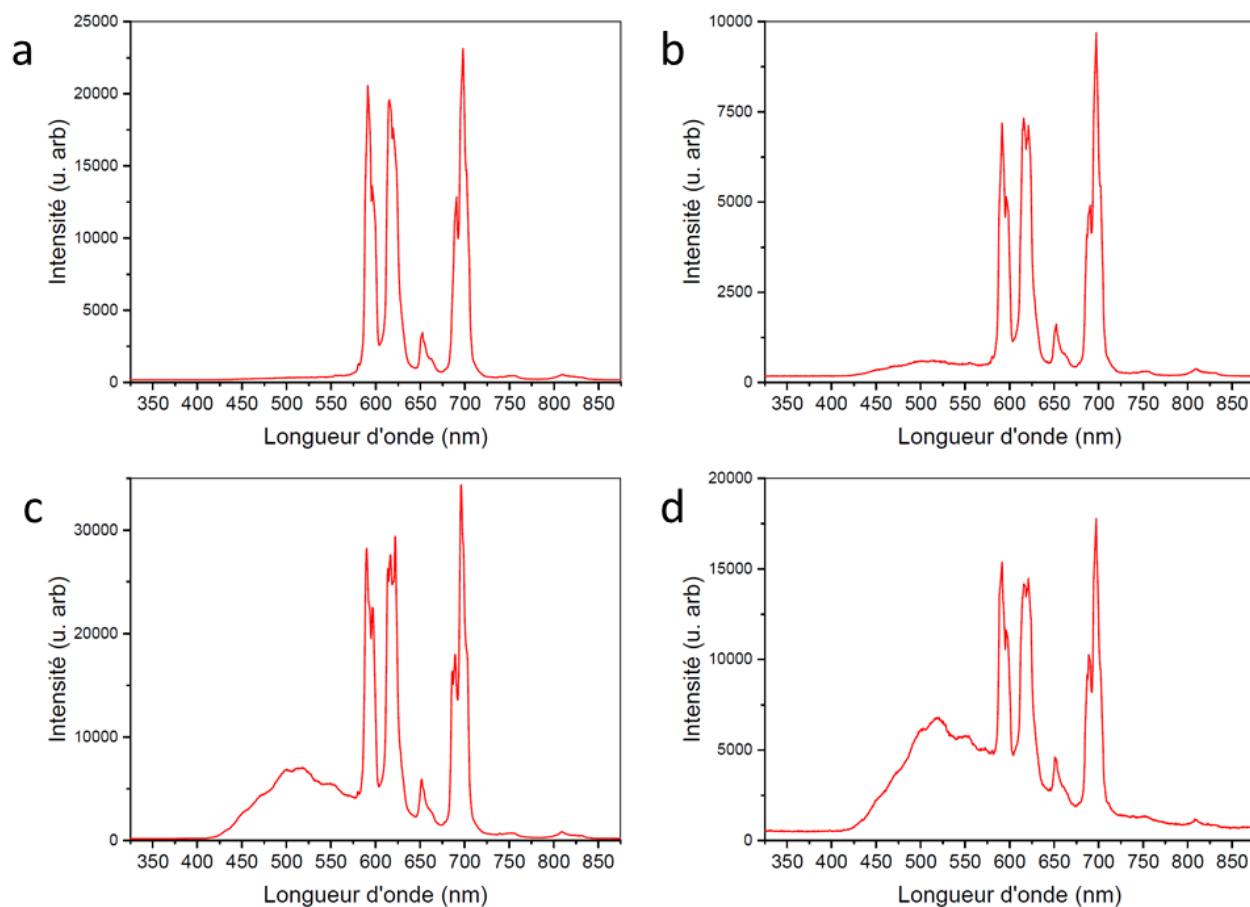


Figure Annexe -14. Spectres d'émission du film de nanobâtonnets en phase rhabdophane, de taux de dopage de (a) 20mol%, (b) 5mol%, (c) 1mol% et (d) 0.1 mol% ($\lambda_{\text{ex}} = 394,5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$).

Ces spectres font apparaître la contribution du fond continu, dont l'intensité augmente lorsque le taux de dopage diminue. Cette contribution est probablement contate avec le taux de dopage, mais l'intensité de la luminescence des ions auropium diminue lorsque le taux de dopage diminue, et la contribution continue apparait donc sur les spectres.

3.3. Spectres avec excitation sélective dans l'équipe de Philippe Goldner à ChimieParis.

Spectres supplémentaires enregistrés dans le groupe de P. Goldner à l'IRCP. La luminescence a été sondée autour des transitions $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ et $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$.

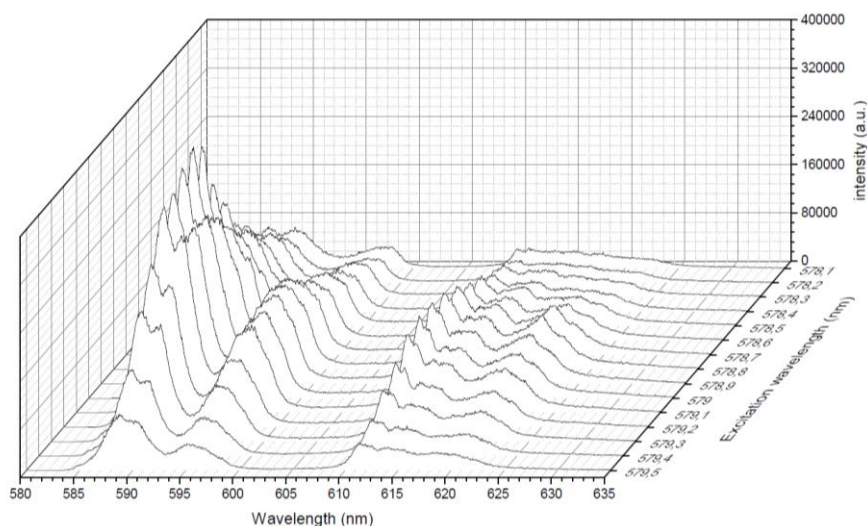


Figure Annexe -15. Spectres de luminescence d'une goutte de nanobâtonnets en phase rhabdophane, pour une excitation autour du niveau 5D_0 et un taux de dopage de 1 mol%. Excitation variable, T = 10 K.

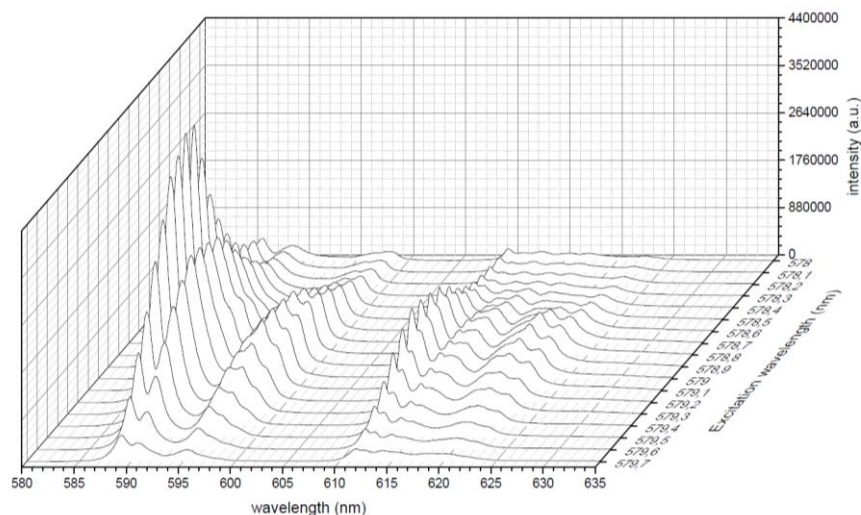


Figure Annexe-16. Spectres de luminescence d'une goutte de nanobâtonnets en phase rhabdophane, pour une excitation autour du niveau 5D_0 et un taux de dopage de 5 mol%. Excitation variable, T = 10 K.

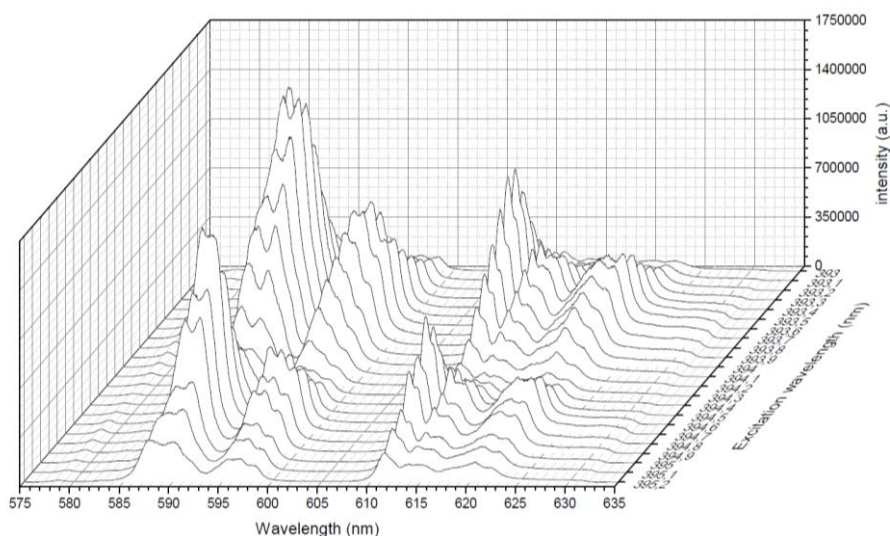


Figure Annexe-17. Spectres de luminescence d'une goutte de nanobâtonnets en phase rhabdophane, pour une excitation autour du niveau 5L_6 et un taux de dopage de 5 mol%. Excitation variable, T = 10 K.

3.4. Expérience de recuit protégé des nanobatonnets (cahier labo 2, p. 62 et p. 142)

Un test d'une expérience de recuit protégé avec les nanobatonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ en phase rhabdophane a été mené, pour essayer d'obtenir des nanobatonnets en phase monazite mais sans qu'ils frittent entre eux. Ce recuit protégé où les batonnets sont dispersés dans une amtrice de silice s'appuie sur des travaux développés dans le groupe [197].

Le protocole d'incorporation des particules dans un gel de silice a été adapté, et est décrit comme suit :

- Mélanger sous agitation (barreau aimanté) dans un petit pilulier en verre :
 - 2 mL de nanobatonnets (5% dopage, dans l'eau pH = 2 – solution E2, shots NRods)
 - 100 μL d'acide acétique (pur, $\sim 17\text{ M}$)
- Ajouter 2 mL de SiO^- , NH_4^+ (TMA). Le mélange devient opaque car les nanobâtonnets précipitent. Le mélange est encore liquide.
- Arrêter l'agitation. Après 20/30 min, la solution passe à l'état de gel (mais reste fragile, il se détruit si on secoue le pilulier).
- Introduire de l'acétone dans le pilulier, pour échanger l'eau et l'acétone. Boucher le flacon pour la nuit. Éviter le séchage de la solution à l'air pour que la silice ne se condense pas.
- Retirer le maximum du surnageant, puis laisser sécher le gel (pailasse ou plaque chauffante $60\text{ }^\circ\text{C}$). Une poudre blanche (silice + NB) est obtenue. De la DRX confirme le caractère amorphe de la silice.

La poudre doit aussi être caractérisée par luminescence (et retrouver les spectres caractéristiques de la phase rhabdophane).

La poudre peut être recuite pour déclencher le changement de phase de la matrice LaPO_4 . Attention à ne pas dépasser $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ pour ne pas faire cristalliser la silice (impossible à dissoudre une fois qu'elle a cristallisé).

Après traitement thermique, caractériser de nouveau la luminescence (et retrouver les spectres de la phase monazite) et faire une mesure par DRX (vérifier que la silice est restée amorphe).

- L'étape délicate est celle de la dissolution de la silice amorphe.

Pour cela, une solution de HF à 5 % est préparée (2 mL de HF 50 % + 18 mL eau distillée), dans un flacon en téflon. Dans un autre flacon en téflon sous agitation (barreau magnétique), la poudre (ou une partie seulement) est versée puis 4 mL de la solution HF diluée sont ajoutés. Agitation pendant 2h45. La solution est ensuite mise dans 4 petits tubes de centri, pour 5 min de centrifugation à 13000 tr/min.

Les bâtonnets se sont agglomérés au fond des tubes : le surnageant (HF) est retiré, et de l'eau distillée est ajoutée dans un 1^{er} tube qui est passé au vortex pour passer le gel des NB dans l'eau. L'eau est ensuite versée dans un second tube, et on répète l'opération jusqu'au dernier tube

Le tube qui contient tous les bâtonnets est remis à centrifuger, pendant 10 min à 13000 tr/min. Le surnageant est retiré, puis 1 mL d'eau distillée est ajouté, puis de nouveau, le tube est vortexé puis centrifugé, pendant 10 min à 13000 tr/min. Enfin, après un dernier surnageant, 1,5 mL d'eau distillée à pH = 2 (HNO₃) est utilisée pour disperser les bâtonnets. L'aspect de la solution est trouble (aggrégation ?). Le tube est sonifié par la sonde (petite sonde, 50% amplitude, 1 min), et la solution redevient limpide.

MAIS

Les images TEM de cette solution finalement obtenue après l'étape avec le HF montrent que les nanobâtonnets ont eux aussi subi le HF. Sur les clichés, on peut voir une masse de « particules » cristallines, mais la morphologie anisotrope a complètement disparue, comme si les bâtonnets s'étaient détruits/désolidarisés avec le traitement HF.

Conclusions:

Les étapes de dispersion/recuit semblent être prometteuses puisque la DRX confirme que la silice est restée amorphe après le recuit, et la luminescence avant/après recuit ressemble à la luminescence attendue pour les phases rhabdophane et monazite, ce qui suggère que le changement de phase cristalline de la matrice a eu lieu.

En revanche, l'étape de dissolution par HF de la silice amorphe endommage les bâtonnets de façon irréversible, ce qui ne permet pas d'obtenir à la fin du processus des nanobâtonnets en phase monazite.

Pour continuer les études à partir de ce procédé, il faudra donc adapter l'étape de dissolution de la silice, pourquoi pas avec un solvant moins « violent » pour disperser la silice sans abîmer les bâtonnets, par exemple de la potasse.

Titre : Développement de nanoémetteurs polarisés pour leur application comme sondes d'orientation

Mots clés : phosphate de lanthane, lanthanides, polarisation, luminescence, anisotropie, orientation

Les nanoparticules luminescentes sont particulièrement étudiées pour leurs applications dans les systèmes d'éclairages ou comme sondes en bioimagerie. Parmi elles, les nanoparticules anisotropes de matrices cristallines dopées par des ions lanthanides présentent une émission polarisée, qui dépend de la symétrie des sites des ions émetteurs. Le lien entre direction de polarisation et axes cristallins des nanocristaux permet de déterminer leur orientation, et peut donc être exploité pour suivre l'orientation d'objets ou pour caractériser la déformation de milieux hôtes.

Les objectifs de ce doctorat ont été de s'intéresser aux origines fondamentales de l'émission polarisée de nanobâtonnets de phosphate de lanthane dopés par des ions europium trivalents ($\text{LaPO}_4\text{:Eu}$) et d'utiliser la luminescence polarisée pour des mesures d'orientation.

Dans une première partie, les nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ ont été synthétisés puis alignés sous forme de films orientés. La luminescence de ces films a permis de suivre avec précision la transition de phase de la matrice hôte, de sa structure hexagonale à une structure monoclinique ; et de mettre en évidence la présence de défauts structuraux. La polarisation des spectres de luminescence a ensuite été étudiée. Les taux de polarisation mesurés sont plus élevés pour la phase monoclinique que pour la phase hexagonale. La sensibilité du spectre de polarisation au milieu diélectrique qui les entoure a été mise en évidence.

La seconde partie de cette étude porte sur l'utilisation de la polarisation des nanobâtonnets de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ pour déterminer leur orientation. La connaissance des spectres polarisés des films parfaitement alignés a permis de déterminer le paramètre d'ordre d'une suspension de nanobâtonnets désordonnés en écoulement dans un canal microfluidique puis d'estimer le taux de cisaillement de cet écoulement. Notre étude a permis de préciser quantitativement les conditions dans lesquelles l'utilisation de la luminescence polarisée comme sonde locale du taux de cisaillement d'un écoulement est valide.

Title : Development of polarized nanoemitters as probes for orientation measurements

Keywords : lanthanum phosphate, lanthanides, polarization, luminescence, anisotropy, orientation

Luminescent nanoparticles have been studied for their applications in lighting devices or as probes in biology. Among these nanoparticles, the anisotropic crystals doped with lanthanides ions emit linearly polarized light. The relation between the polarized directions and the crystallographic axis of the nanocrystals allow determining their 3D orientation, which could be an asset to track objects or to characterize flows.

The purposes of this thesis were to investigate the origin of the polarized light of nanorods of lanthanum phosphate doped with europium ions ($\text{LaPO}_4\text{:Eu}$) and to apply this polarized light to determine their orientation.

First, nanorods of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ are synthesized and aligned to prepare oriented films. The phase transition of the LaPO_4 matrix is investigated, from the hexagonal to the monoclinic structure. The luminescence is used to track precisely the transition and shows the presence of structural defects. Then the polarized spectra are observed. The polarization degrees of the monoclinic phase are higher than those of the hexagonal one. The sensitivity of the polarization with the dielectric medium is also shown.

Then, the polarized light is used to determine the orientation of the nanorods. The knowledge of the polarized spectra along the nanorods main axis and perpendicularly to it is used to calculate the order parameter of disoriented nanorods in a microfluidic channel and then to estimate the shear rate of the flow. Our study allows quantifying the conditions in which the nanorods can be used as probes to measure the local shear rate.